

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

**ELEKTRO CURUF ERGİTME (ESR) YÖNTEMİYLE ÇELİK HURDALARINDAN
KALİTELİ ÇELİK ÜRETİMİ VE CURUF ÖZELLİKLERİNİN MODELLENMESİ**

BURAK BİROL

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

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MUHLİS NEZİHİ SARİDEDE**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO CURUF ERGİTME (ESR) YÖNTEMİYLE ÇELİK HURDALARINDAN
KALİTELİ ÇELİK ÜRETİMİ VE CURUF ÖZELLİKLERİNİN MODELLENMESİ**

Burak BİROL tarafından hazırlanan tez çalışması 10.07.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Muhlis N. SARİDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Muhlis N. SARİDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU
İstanbul Ticaret Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayhan MERGEN
Marmara Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 29-07-02-03 ve 2012-07-02-DOP04 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamın her aşamasında her zaman yanımda olan ve beni destekleyen ve sadece bilimsel değil her türlü konuda da bana örnek olan danışmanım Doç. Dr. Muhlis N. SARIDEDE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bölümümüz laboratuvarlarına kazandırdıkları cihazlardan çalışmalarımda yoğun olarak faydalandığım için Prof. Dr. Ahmet EKERİM' e teşekkürü borç bilirim.

Diğer tüm konularda danışmanım kadar bana destek olan mesai arkadaşlarım ve dostlarım Nilüfer DUYGULU, Aylin BEKEM, Gökhan POLAT ve Begüm Balım BAŞ'a çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmaların çoğunluğunun yürütüldüğü Balkan İleri Döküm Teknolojileri Merkezine ve tüm çalışanları ile bana projelerle bana destek sağlayan Bilimsel Araştırmalar ve Projeler Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Bana bu çalışma sırasında öncelikle ailem olmak üzere sonsuz anlayış gösteren eşim Seçil BİROL ile neşe kaynağım kızım Buse BİROL'a çok teşekkür ederim.

Haziran, 2013

Burak BİROL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
ELEKTROCURUF ERGİTME (ESR).....	4
2.1 Elektrocuruf Ergitme Yönteminin Tanımı	4
2.2 Elektrocuruf Ergitme Yönteminin Kullanım Alanları	6
2.3 ESR Curufları	7
BÖLÜM 3	
CURUF ÖZELLİKLERİ.....	15
3.1 Curuflarda Baziklik Oranı ve Optik Baziklik (B, Λ)	15
3.1.1 Baziklik Oranı	17
3.1.2 Optik Baziklik	19
3.2 Sıvı Curuflarda Yoğunluk (ρ).....	21
3.2.1 Sıvı Curufların Yoğunluk Ölçüm Yöntemleri	21

3.2.1.1	Maksimum Gaz Kabarcığı Basıncı (Maximum Bubble Pressure) Yöntemi	22
3.2.1.2	Durağan Damla (Sessile Drop) Yöntemi	22
3.2.1.3	Arşimed Yöntemi	22
3.2.1.4	Curuf Yoğunluğu Modelleri	23
3.3	Curufların Viskozitesi (η)	24
3.3.1	Sıvı Curufların Viskozite Ölçüm Yöntemleri	25
3.3.1.1	İnce Boru Yöntemi	25
3.3.1.2	Düşen Parça Yöntemi	26
3.3.1.3	Eş merkezli Silindir Yöntemi	26
3.3.1.4	Herty Viskozimetresi	27
3.3.2	Curuf Viskozitesi Modelleri	27
3.3.2.1	Urbain Modeli (Weymann-Frenkel)	30
3.3.2.2	Riboud Modeli (Weymann-Frenkel)	31
3.3.2.3	NPL Modeli (Optik Baziklik ve Arrhenius)	32
3.3.2.4	İida Modeli (Baziklik İndeksi ve Arrhenius)	33
3.3.2.5	KTH Modeli (Errying)	35
3.4	Curufların Elektriksel İletkenliği	36
3.4.1	Sıvı Curufların Elektriksel İletkenlik Ölçüm Yöntemleri	37
3.4.2	Curuf Elektriksel İletkenlik Modelleri	38
3.5	Curufların Yüzey Gerilimi	41
3.6	Curufların Kükürt Kapasitesi (C_s)	41
3.6.1	Curuflarda Kükürt Kapasitesi Ölçüm Yöntemleri	46
3.6.2	Curuflarda Kükürt Kapasitesi Modelleri	46
3.7	Curufların Fosfat Kapasitesi (C_p)	47
3.7.1	Curuflarda Fosfat Kapasitesi Modelleri	49
3.8	Curuflarda Karbon Kapasitesi	50
BÖLÜM 4		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		53
4.1	Curuf Özelliklerinin İncelenmesi	53
4.2	Elektro Curuf Deneyleri	58
BÖLÜM 5		
DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME		63
5.1	Curufların Sıvı Yoğunluklarının İncelenmesi	63
5.2	Curufların Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi	65
5.3	ESR Prosesinde Curufların Çelikteki Alaşım Elementleri Değişimine Etkisinin İncelenmesi	66
5.3.1	Çeliklerde Kükürt Değişimi	66
5.3.2	Çeliklerde Fosfor Değişimi	71
5.3.3	Çeliklerde Karbon Değişimi	75
5.3.4	Çeliklerde Diğer Alaşım Elementlerinin Değişimi	80
5.4	Çeşitli Curuf Özelliklerinin ve Curufların Çelik Bileşimi Üzerine Etkilerinin Modellenmesi	86

5.4.1	Sıvı Curufların Yoğunluğunun Modellenmesi	87
5.4.2	Sıvı Curuf Elektriksel İletkenliğinin Modellenmesi	87
5.4.3	Curuf Viskozitesinin Modellenmesi	90
5.4.4	Çeliklerde Kükürt Değişiminin Modellenmesi	91
5.4.5	Çeliklerde Fosfor Değişiminin Modellenmesi.....	93
5.4.6	Çeliklerde Karbon Değişiminin Modellenmesi	94
5.4.7	Çeliklerde Diğer Elementlerin Değişiminin Modellenmesi.....	96

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER	97
-------------------------	----

KAYNAKLAR.....	100
----------------	-----

EK-A

CURUF BİLEŞİMİ VE CURUF ÖZELLİKLERİ	107
---	-----

EK-B

ESR ÜRÜN ÇELİK ANALİZLERİ	110
---------------------------------	-----

ÖZGEÇMİŞ.....	115
---------------	-----

SİMGE LİSTESİ

ΔG^*	Aktivasyon Gibbs enerjisi
B	Baziklik indeksi
B^{xs}	Baz fazlalığı
C_S	Kükürt kapasitesi
f_Λ	Optik baziklik için düzeltme katsayısı
g	Yerçekimi sabiti
h	Daldırma derinliği (cm)
H	Planck sabiti
m	Ağırlık (gr.)
M_i	i bileşeninin mol ağırlığı (gr/mol)
N_A	Avogadro sayısı
P_{maz}	Maksimum kabarcık basıncı
R	Gaz sabiti
R_x	Direnç (Ω)
T	Sıcaklık
V	Hacim (cm^3)
X	Mol oranı
η	Viskozite
Λ	Optik baziklik
ρ	Yoğunluk (gr/cm^3)
σ	Yüzey gerilimi
χ	Elektronegativite
κ	Özgül elektrik iletkenliği ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
$\bar{V}_i$	i bileşeninin kısmi molar hacmi(cm^3/mol)
f_U	Urbain viskozite modeli için düzeltme katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

ESR	Electroslag Remelting (Elektrocuruf Ergitme)
<i>NBO</i>	Non-bridging oxygen (köprü yapmayan oksijen)
<i>T</i>	Tetragonal bağlı oksijen
NPL	National Physics Laboratory (Ulusal Fizik Laboratuvarı)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	ESR işleminin gerçekleştirildiği (a) fırın ve (b) curuf havuzunda meydana gelen reaksiyonlar [5]..... 5
Şekil 2.2	Wacker firmasına ait ESR curuflarının $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramında yer aldığı bölgeler [11] 11
Şekil 3.1	(a) Tetrahedral silika, (b) Oktahedral alüminanın yapısı [17] 16
Şekil 3.2	(a) kristalin silika, (b) ergiyik silika, (c) sodyum ve kalsiyum içeren silikatlı curufun yapısı [18] 16
Şekil 3.3	İnce boru yönteminin şematik çizimi [14] 26
Şekil 3.4	Eş merkezli silindir yönteminin şematik çizimi [14] 27
Şekil 3.5	Herty Viskozimetresinin şematik çizimi [14]..... 27
Şekil 3.6	Curufların elektriksel iletkenliklerini belirlemede kullanılan (a) merkez elektrot hücresi, (b) çift tel elektrotlu hücre, (c) çift dairesel plaka elektrotlu hücre, (d) silindir elektrotlu hücre, (e) dört elektrotlu hücre şematik gösterimi [14], [65] 37
Şekil 3.7	CaO-CaF_2 curuflarında değişen $P_{\text{S}_2}/P_{\text{O}_2}$ ve % CaO oranlarına göre a) 1550 °C ve b) 1500 °C'deki kükürt oranı değişimi [76]..... 43
Şekil 3.8	$\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ üçlü sisteminde 1500 °C'de bileşim değişiminin kükürt kapasitesine etkisi ($C_s = 10^{-3}$) [14]..... 44
Şekil 3.9	$\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde ve 1600 °C'de farklı $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ oranlarında süreye bağlı olarak curuf bileşen değişimleri [75] 45
Şekil 3.10	$\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde 1600 °C'deki CaO miktarı ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ oranına göre kükürt kapasitesi değişimi [75] 46
Şekil 3.11	$\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ üçlü sisteminde 1550 °C'de FeO miktarının (a) fosfor dağılımı ve (b) fosfor kapasitesine etkisi [14] 48
Şekil 3.12	$\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde 1400 °C'de (a) Al_2O_3 miktarının fosfor ve krom dağılımına etkisi ve (b) optik bazikliğin fosfor dağılımına etkisi [86] 49
Şekil 3.13	(a) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde 1500 °C'de $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının ve (b) CaO-CaF_2 ve $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde 1500 °C'de CaF_2 miktarının karbon kapasitesine etkisi [88] 51
Şekil 3.14	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ sisteminde 1500 °C'de $\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının karbon kapasitesine etkisi [88]..... 52
Şekil 4.1	Çalışmalarda kullanılan sentetik curufların (a) $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ üçlü faz diyagramı, (b) 1600 °C'deki izotermal üzerindeki yerleri 56

Şekil 4.2	Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılan indüksiyon fırını ve LCR metre sistemi.....	57
Şekil 4.3	Sıvı curuf yoğunluğunun belirlenmesi deneylerinde kullanılan tüp fırın.....	57
Şekil 4.4	Curuf yoğunluğunun tayini için 2 no'lu curufun 1500 °C'de(a) çekilmiş fotoğrafı ve (b) AutoCAD programında boyutlarının belirlenmesi	58
Şekil 4.5	ESR deneylerinde kullanılan çelik elektrotları.....	59
Şekil 4.6	ESR deneylerinde kullanılan laboratuvar çaplı su soğutmalı grafit pota ve asansör sistemi.....	60
Şekil 4.7	ESR deneylerinde kullanılan 2 no'lu curufun (a) ön ergitilmiş ve (b) kırılmış hali ile bu curufla ergitilen AISI 304 çeliğinin (c) üst, (d) yan yüzey ve (e) optik emisyon analizi sonrası fotoğrafları.....	61
Şekil 5.1	Sıvı curufların 1500 °C'deki yoğunluklarının optik bazıklığa göre değişimi .	64
Şekil 5.2	1500 °C'de sıvı curufların elektriksel iletkenliğine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO 'in, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO 'in, (d) MnO 'in, (e) MgO 'in, (f) optik bazıklığın etkisi.....	65
Şekil 5.3	ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki kükürt değişimine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO 'in, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO 'in, (d) MnO 'in, (e) MgO 'in, (f) optik bazıklığın etkisi	67
Şekil 5.4	HSC Chemistry programıyla elde edilen ve 1600°C'deki S_2 ve O_2 kısmi basınçlarına bağlı (a) Ca-O-S , (b) Fe-O-S , (c) Mn-O-S , (d) Mg-O-S , (e) Ca-F-S , (f) Al-O-S ve (g) Si-O-S sistemlerinin faz kararlılığı diyagramları	69
Şekil 5.5	Deneyisel çalışmalarda kullanılan curuf bileşenlerinin 1500-2000 °C arasındaki kükürtlü bileşik oluşturma reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri	70
Şekil 5.6	ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki fosfor değişimine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO 'in, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO 'in, (d) MnO 'in, (e) MgO 'in, (f) optik bazıklığın etkisi	72
Şekil 5.7	HSC Chemistry programıyla elde edilen ve 1600°C'deki P_2 ve O_2 kısmi basınçlarına göre (a) Ca-O-P , (b) Fe-O-P , (c) Mn-O-P , (d) Mg-O-P , (e) Ca-F-P , (f) Al-O-P ve (g) Si-O-P sistemlerinin faz kararlılığı diyagramları	74
Şekil 5.8	Deneyisel çalışmalarda kullanılan curuf bileşenlerinin 1500-2000 °C arasındaki fosforlu veya fosfatlı bileşik oluşturma reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri.....	75
Şekil 5.9	ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki karbon değişimine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO 'in, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO 'in, (d) MnO 'in, (e) MgO 'in, (f) optik bazıklığın etkisi	76
Şekil 5.10	HSC Chemistry programıyla elde edilen ve 1600°C'deki C_2 ve O_2 kısmi basınçlarına bağlı (a) Ca-O-C , (b) Fe-O-C , (c) Mn-O-C , (d) Mg-O-C , (e) Ca-F-C , (f) Al-O-C ve (g) Si-O-C sistemlerinin faz kararlılığı diyagramları	78
Şekil 5.11	Deneyisel çalışmalarda kullanılan curuf bileşenlerinin 1500-2000 °C arasındaki karbürlü ve karbonatlı bileşik oluşturma reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri.....	79

Şekil 5.12	Deneysel çalışmalarda kullanılan çeliklerdeki (a) alaşım elementlerinin (b) karbür olarak bulunan alaşım elementlerinin 1500-2000 °C arasındaki oksidasyon reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri	81
Şekil 5.13	ESR prosesi sonrası çeliklerdeki (a) Si, (b) V, (c) Mn, (d) Cr, (e) Mo, (f) W, (g) Co, (h) Pb ve (i) Ni alaşım elementlerinin curufların optik bazikliklerine göre değişimi	84
Şekil 5.14	Deneysel olarak elde edilen yoğunluk değerleri ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması	87
Şekil 5.15	1500 °C'deki sıvı curuf elektriksel iletkenliğinin optik baziklikle değişimi ...	88
Şekil 5.16	Sıvı curufların elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak 1400-1500 °C aralığında değişimi ve bağıntıları	89
Şekil 5.17	1600 °C sıcaklıkta AlgoNess programıyla elde edilen ve literatürde var olan modellerin karşılaştırılması	90
Şekil 5.18	Literatürde bulunan kükürt kapasitesi modelleri ile bu çalışmadan elde edilen kükürt dağılımı değerlerinin optik bazikliğe göre değişimi	91
Şekil 5.19	ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki kükürt değişimine curuf bileşimindeki optik bazikliğın etkisi.....	92
Şekil 5.20	Deneysel olarak elde edilen kükürt değişimi değerleriyle, oluşturulan modelden elde edilen değerlerin karşılaştırılması.....	93
Şekil 5.21	ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki fosfor değişimine curuf bileşimindeki optik bazikliğın etkisi.....	93
Şekil 5.22	Deneysel olarak elde edilen fosfor değişimi değerleriyle, oluşturulan modelden elde edilen değerlerin karşılaştırılması.....	94
Şekil 5.23	ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki karbon değişimine curuf bileşimindeki optik bazikliğın etkisi.....	95
Şekil 5.24	Deneysel olarak elde edilen karbon değişimi değerleriyle, oluşturulan modelden elde edilen değerlerin karşılaştırılması.....	95

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 ESR prosesinin uygulama alanları ve etkileri [5].....	7
Çizelge 2.2 Wacker firmasına ait ESR curuflarının ticari isimleri ve % ağırlıkça kompozisyonları [11]	12
Çizelge 2.3 Sanayide kullanılan High-Tech Materials firmasına ait bazı curuf kompozisyonları özellikleri ve kullanım alanları [12]	13
Çizelge 3.1 Bazı oksitlerin iyon-oksijen afinitesine bağlı “b _i ” katsayıları [14].....	18
Çizelge 3.2 Bazı oksitlerin Pauling elektronegativite ve optik baziklik değerleri [24], [25].....	20
Çizelge 3.3 Curuf içerisinde bulunabilecek bazı bileşenlerin 1500 °C sıcaklıktaki molar hacimleri [14].....	24
Çizelge 3.4 Curuf viskozitelerinin belirlenmesinde kullanılan modeller ve özellikleri [46].....	28
Çizelge 3.5 Urbain Modelinin <i>B</i> parametreleri [46]	31
Çizelge 3.6 Curufta bileşenlerinin T _m , ergime sıcaklığı ile bu sıcaklıktaki yoğunluk (ρ_m), mol ağırlıkları (M _i), molar hacimleri (V _m), tahmini viskoziteleri (η_{0l}) ile spesifik katsayıları [60].....	34
Çizelge 4.1 Deneylerde kullanılan curuf bileşimleri ve optik baziklik değerleri	54
Çizelge 4.2 ESR deneylerinde kullanılan çelik türleri ve bileşimleri.....	59
Çizelge 5.1 Çalışmada kullanılan curuf bileşimleri ve deneysel yoğunlukları	63
Çizelge A.1 Deneylerde kullanılan curufların % ağırlıkça ve molar bileşimleri ile baziklik ve optik baziklik değerleri	108
Çizelge A.2 Deneylerde kullanılan curufların optik baziklik ve yoğunluk, viskozite ve elektriksel iletkenlik değerleri	109
Çizelge B.1 ESR prosesi sonrası 316L çeliğinin analizi	114
Çizelge B.2 ESR prosesi sonrası otomat çeliğinin analizi.....	111
Çizelge B.3 ESR prosesi sonrası AISI M2 çeliğinin analizi	112
Çizelge B.4 ESR prosesi sonrası AISI 304 çeliğinin analizi.....	113

**ELEKTRO CURUF ERGİTME (ESR) YÖNTEMİYLE ÇELİK HURDALARINDAN
KALİTELİ ÇELİK ÜRETİMİ VE CURUF ÖZELLİKLERİNİN MODELLENMESİ**

Burak BİROL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE

Hurda çeliklerin değerlendirilmesi, elektrik ark fırınlarında ergitme ve ardından farklı yöntemlerle arıtma işlemlerini kapsamaktadır. Kaliteli çelik üretiminde kullanılan bir arıtma yöntemi olan elektrocuruf altında ergitme (ESR) prosesi, çeliğin ingot halinde dökülerek curuf altı ergitme işlemiyle arıtılmasıdır. Kaliteli çelik hurdaları elektrik ark veya indüksiyon ocaklarında ergitilerek değerlendirildiğinde kimyasal kompozisyonlarında bulunan birçok değerli alaşım elementi kaybedilmektedir.

Bu çalışma, bazı kaliteli çelik hurdalarının ergitme ve pota metalurjisi basamakları atlanıp, doğrudan ESR prosesinde harcanabilir elektrot olarak kullanılması ve böylece kaliteli çelik haline getirilmesi işlemlerini kapsamaktadır. Bu amaçla yüksek kükürt içeriğine sahip AISI 12L14 (DIN 11SMnPb37) otomat çeliği, yüksek Cr ve Ni içeren AISI 304 (DIN X5CrNi18-10) paslanmaz çelik ve Mo, V ve W gibi yüksek oranda karbür yapıcı içeren AISI M2 (DIN HS6-5-2C) yüksek hız çeliği ESR prosesine uygun elektrod haline getirildikten sonra farklı bileşimlerde curuflar kullanılarak hem ergitilmiş hem de arıtılmıştır. Temel olarak S ve P gibi kaliteyi kötü yönde etkileyici elementler uzaklaştırılmaya çalışılırken, diğer yandan değerli alaşım elementlerinin mümkün olduğunca korunmasına çalışılmıştır.

ESR prosesinde en önemli parametre olan curufun öncelikle elektriksel iletkenliği olmak üzere çeşitli değişkenleri incelenerek, curuf bileşiminin prosese ve özelliklerinin

üründeki alaşım elementlerine etkileri belirlenmiştir. Element kayıpları çoğunlukla oksidasyon yoluyla olduğu için o elementin oksitlerinin ΔG° oluşum serbest enerjileri ile doğru orantılı olarak çelikten uzaklaştığı görölmüştür.

Curuf bazikliğinde nispeten yeni bir kavram olan optik baziklik kavramı ele alınarak, curuf özellikleri ve alaşım elementlerine etkileri de incelenmiştir. Bunun sonucunda curufun optik bazikliğinin aynı zamanda curuf içerisindeki serbest oksijen iyonlarının bir ölçüsü olduğu ve optik bazikliğın artışıyla element kayıplarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber curuf özellikleri ile alaşım elementlerine etkileri arasında var olan modeller tavsiye edilmiş veya yeni modeller oluşturulmuştur. Oluşturulan modeller temel olarak optik baziklik (Λ) kavramıyla bağlantılı olup, bazı durumlarda sıcaklığın etkisi de modele eklenmiştir.

Optik bazikliğın yalnızca elik içerisindeki element kaybı değil, aynı zamanda curufun elektriksel iletkenlik, viskozite gibi özelliklerini de etkilediği belirlenmiştir. Curufun içerisindeki bazik oksitlerin artışı, diğer bir değişle, optik bazikliğının artışıyla birlikte curuf içerisindeki ağ yapıları kırılmakta ve bunun sonucunda curufun elektriksel iletkenliği artmakta ve viskozitesi düşmektedir.

Anahtar Kelimeler: Elektrocuruf Ergitme (ESR), curuf, elektriksel iletkenlik, optik baziklik, alaşım elementi kaybı, hurda

**THE PRODUCTION OF HIGH QUALITY STEELS FROM STEEL SCRAPS BY
ELECTROSLAG REMELTING (ESR) AND MODELLING THE PROPERTIES OF
SLAGS**

Burak BİROL

Department of Metallurgical and Materials Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr.Muhlis Nezihi SARIDEDE

The recycling of scrap steels includes the melting of steels in electric arc furnaces (EAF) and following the refining of steels by various processes. The electroslag remelting (ESR) process, which is one of the techniques used in the production of high quality steels, is the refining of steel by melting a precast ingot under a slag. When high quality steel scraps are recycled by melting in an EAF or induction furnace, a considerable amount of valuable alloying elements in the chemical composition of steels are lost.

This study contains utilization of high quality steel scraps as a consumable electrode in ESR process and the production of high quality steels by skipping the melting and ladle furnace route. For this purpose, high sulfur containing AISI 12L14 (DIN 11SMnPb37) free-cutting steel, AISI 304 (DIN X5CrNi18-10) stainless steel containing high amounts of chrome and nickel and AISI M2 (DIN HS6-5-2C) high speed steel containing considerable amounts of carburizing element like Mo, V and W were melted and refined by using various synthetic slags. By this process, it was attempted to remove the elements which reduces the quality, as S and P, while keeping the valuable alloying elements as possible.

The slag parameters, primarily the electrical conductivity, which is the most important one in ESR process, were investigated and the effects of slag composition on the process and the alloying elements of steels were determined. It was observed that,

due to the fact that the elements are generally lost by oxidation, their losses are a function of free Gibbs energies (ΔG°) of their oxides.

A relatively new concept of basicity of slags, the optical basicity, was investigated and its effects on the slag properties and the alloying elements of steels were determined. Consequently, it was observed that optical basicity of slag was a measure of free oxygen anions in slags and an increase of the optical basicity results with higher alloying element losses. Additionally the existing models that involve the relations between the slag properties and alloying element losses of steels were compared with the experimental data and as a result some models were advised or new ones were generated.

Moreover it was determined that, the optical basicity of slags not only affects the alloying elements in steels, but also the slag properties like electrical conductivity or viscosity. The increase of the basic oxides slags, in other words, the optical basicity of slags, the web structures in slags were destroyed and consequently the electrical conductivity increases while the viscosity decreases.

Keywords: Electroslag Remelting (ESR), slag, electrical conductivity, optical basicity, alloying element losses, scrap

1.1 Literatür Özeti

Curufaltı ergitme yöntemi (ESR) yaklaşık olarak 1930'lu yıllardan beri bilinmektedir. Ancak, 1980'li yıllarda yüksek nitelikli ingotların toptan üretimi için tanınan bir işlem haline gelmiştir. ESR teknolojisi yalnızca küçük hacimli takım çelikleri ve süper alaşımlar için değil ayrıca yaklaşık 165 tona kadar işlenmiş ingotlarda da uygulanabilmektedir. Bu yöntem, arıtma ve katılaştırmanın beraberce kontrol altında yapılabildiği bir prosestir. Yöntem; metalurjik curufun düşük elektrik iletkenliğinden ve iyi arıtma özelliğinden faydalanır. Proseste ergitilecek malzeme önce üretimi planlanan curufaltı ingot çapına uygun boyutta elektrod haline getirilir. Elektrod ile su soğutmalı bakır taban arasında curuf, direnç oluşturur [1].

ESR yönteminde kullanılan curuf, elektrodun ergimesine yardımcı olacak sıcaklığı yaymak, arındırmak, sıvı metali korumak ve dökme kalıp çizgilerini belirlemek için kullanılır. Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında görülmektedir ki elde edilen ürün özelliklerini birinci derecede etkileyen faktör curuf özellikleridir. Curufun fiziksel ve kimyasal özellikleri ürün kalitesini olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilmektedir [1].

Mattar [2], yaptığı çalışmada AISI M41 yüksek hız çeliği hurdaları kullanarak tek aşamalı ESR prosesi ile yaptığı geri dönüşüm uygulamaları sonucu, çelik kompozisyonundan Co'nun yanarak uzaklaştığını ve ürün olarak da AISI M2 kalite soğuk iş takım çeliği elde edildiğini belirtmiştir.

Mattar vd. [3], çalışmalarında takım çeliklerinde alaşım element kayıplarını EAF ve ESR prosesleri için incelemiş ve şu sonuçları elde etmişlerdir;

- ESR prosesinde oksijene afinitesi yüksek olan elementlerin (Si, V vb.) elektrot ucundan damla haline gelir gelmez atmosferdeki oksijenle oksitlenerek uzaklaştığını ve ergitme hızının artırılmasıyla bu kayıpların daha yüksek oranda gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.
- Oksijene afinitesi daha düşük olan Mn, Cr gibi elementlerin ise daha çok curuf içerisinde çözülmüş oksijenle oksitlendiklerini ve bu elementlerin en çok düşük viskozite ve yüksek ara yüzey gerilimine sahip curuflarda gerçekleştiğini belirtmişlerdir.
- Çelik içerisinde oksijene afinitesi en düşük olan Mo ve W gibi elementlerin varlığında ise diğer elementlerin daha çok oksitlendiğini öne sürmüşlerdir.

Mattar vd.'nin ESR prosesinde kükürt giderimi ile ilgili yaptıkları farklı bir çalışmada ise şu sonuçları elde etmişlerdir [4];

- Ürün içerisindeki kükürt miktarı elektrottaki kükürt miktarına bağlı olarak değişmektedir,
- Uygun curuf bileşimiyle %86'ya kadar yükselen bir oranda kükürt giderimi yapılabilmektedir.
- ESR prosesinde kükürdün % 80 kadarı metal-gaz ve gaz-curuf reaksiyonlarıyla gaz halinde uzaklaştırılmaktadır.
- Kükürt giderimi için en uygun curuf, ana bileşeni CaF_2 olan ve ağırlıkça %25-30 Al_2O_3 , % 14-16 CaO içeren ve $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0,5 ile 0,6 arasında değişen curuftur.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, kaliteli çelik hurdalarının yeniden değerlendirilmesi için uygulanan elektrik ark ergitme ve rafinasyon işlemleri yerine sadece ESR arıtma prosesi kullanılarak tek kademede kaliteli çelik üretimi amaçlanmıştır. Ayrıca bu proses boyunca işlemi büyük ölçüde etkileyecek olan curuf özellikleri ve karakteristiğinin elde edilecek çelik kalitesi üzerine etkileri de araştırılmıştır.

Özellikle yüksek oranda CaF_2 (>%30 Ağırlık) içeren ESR curuflarının özellikleri ile ilgili literatürde model bulunmaması, bu curuflarla ilgili tahmin modellerinin geliştirilmesini önemli kılmaktadır. Buna ek olarak ESR prosesinde kullanılan curufların prosese tabi tutulan çelik bileşimini nasıl etkilediği de, endüstriyel uygulamalarda ürün kalitesini belirlemektedir. Bu sebeple, curufların belirli özelliklerinden yararlanarak, hem curufların diğer özellikleri hem de ESR prosesi esnasında çelikte bulunan alaşım elementlerine etkisini gösterecek modellerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Optik bazıklık kavramı görece olarak yeni bir kavram olup curuf özelliklerini belirleyici bir rol oynamaktadır. Özellikle ESR prosesinde curuf özellikleri, ürün kalitesine doğrudan etki etmektedir. Diğer bir deyişle fosfor, kükürt gibi kaliteli çelikler içerisinde istenmeyen elementlerin uzaklaştırılması ile değerli alaşım elementlerinin çelik içerisinde korunması, curuf bileşimi ve özelliklerine bağlıdır. Bu sebeple optik bazıklık çeliğin kompozisyonuna doğrudan etki edebilir. Bundan yararlanılarak sabit proses koşulları altında optik bazıklık ve çelik içerisindeki elementlerin davranışına bağlı modeller oluşturulabilir.

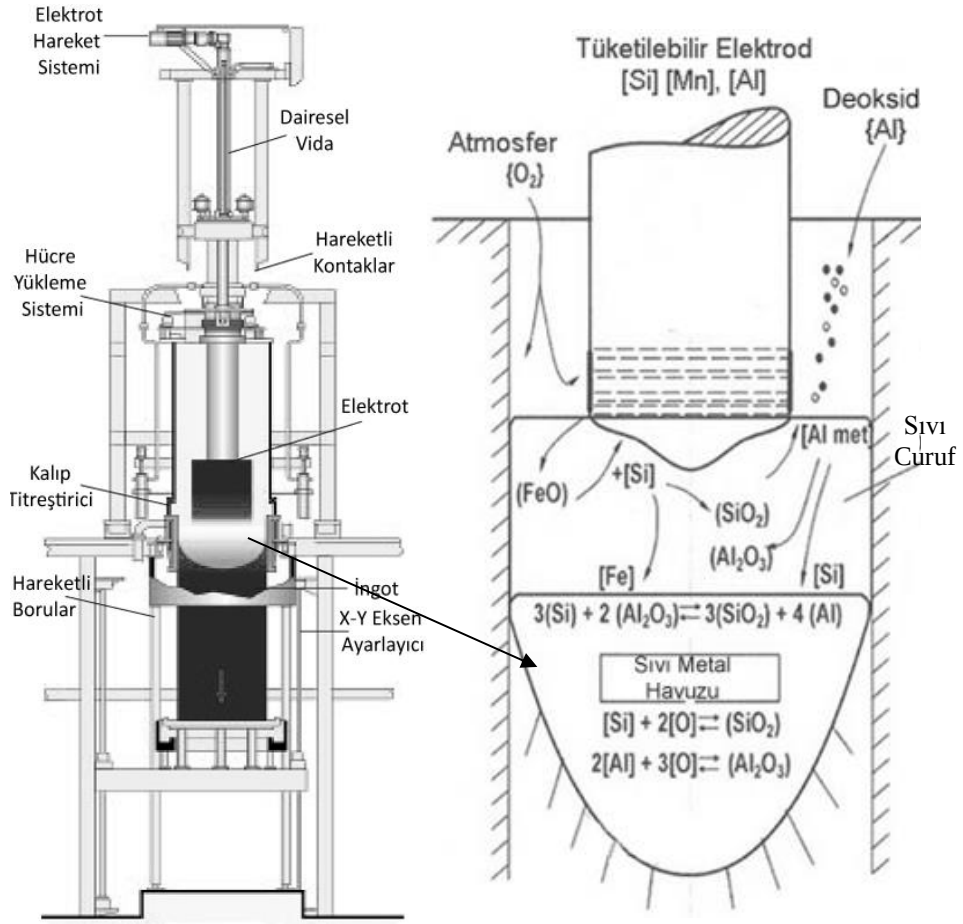
ELEKTROCURUF ERGİTME (ESR)

2.1 Elektrocuruf Ergitme Yönteminin Tanımı

Her geçen gün artan yüksek performanslı mühendislik malzemelerine olan talebi karşılamak için yaşanan rekabet ortamında, düşük maliyetli yüksek kaliteli çelikleri üretmek için çalışmalar yapılmaktadır. Çeliğin üretim ve dökümü esnasında oluşan ve istenmeyen sıvı veya katı olarak metalik olmayan bileşikler çeliğe karışabilmektedir. İnküzyon olarak adlandırılan metalik olmayan bileşikler çelik ürünün 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 ergitme yöntemi bulunmaktadır. ESR 1930’lu yıllarda yüksek saflıkta külçeler üretmek amacı ile bulunmuş bir yöntemdir. Bu metod, öncelikle 1954 yılında U.S.S.R’ de Paton Elektrik Kaynak kurumu tarafından geliştirilmiş ve daha sonra endüstriyellemiştir [1].

ESR yöntemiyle yüksek kaliteye sahip ürün elde edilebilmektedir. Kontrollü katılaşma yapısal bütünlüğü arttırmaktadır. Bu yüzden ESR yöntemi uzay ve nükleer endüstride kullanılan yüksek performanslı süper alaşımların üretiminde tercih edilen bir yöntem olmaktadır [1].

ESR yönteminin şematik görünümü Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1 ESR işleminin gerçekleştirildiği (a) fırın ve (b) curuf havuzunda meydana gelen reaksiyonlar [5]

Bu yöntem, rafinasyon ve katılaştırmanın beraberce ve kontrollü olarak yapılabilirdiği bir prosestir. Yöntem; metalurjik curufun düşük elektrik iletkenliğinden ve iyi arıtma özelliğinden faydalanmaktadır. Proseste ergitilecek ingot halindeki malzeme, harcanabilir elektrot olarak bağlanır. Elektrod ile su soğutmalı bakır taban arasında potansiyel uygulanarak ark oluşturması sağlanmaktadır. Ark esnasında curufun direnç oluşturması sayesinde elektrik enerjisi ısı enerjisine dönüşür. Isı enerjisi yardımıyla elektrot yüzeyinden metal damlalar halinde ergiyip ayrılarak curuf içerisinden geçer [1], [6].

Bu metal damlalar, ergiyik curuf kompozisyonuna ve curufun fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak curufu kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirerek rafine olmaktadır. Metal damlası, curufun içerisinden geçtikten sonra katılmış ingot ile ergiyik curuf arasında bulunan sıvı metal havuzuna düşer. Su soğutmalı bakır kalıp

ergiyik metali hızlı bir şekilde katılaştırarak başlangıç ingotundan daha geniş çaplı bir rafine ingot elde edilmiş olmaktadır [1], [6].

Rafine ingot malzeme kalıbın alt kısmından yavaş yavaş çıkartılır. Ürün homojen, yönlü katılaşmış haldedir. Dıştan içe doğru katılaşma esnasında genellikle döküm ingotlarda meydana gelen gerilmelere bağlı çatlama görülmemektedir [1], [6].

Curufaltı ergitme yönteminin bir diğer özelliği ise segregasyon oluşumunun önüne geçmesidir. Su soğutmalı bakır kalıp sayesinde ingot alttan katılaşmaya başlar, böylece malzemenin segregasyona uğramadan katılaşarak ingot haline dönüşmesini sağlar. ESR yönteminde potalar genellikle bakırdan yapılmaktadır ancak alüminyum ve çelik gibi malzemelerde kullanılmaktadır. Çoğu kalıp daire şeklindedir fakat proseste kare şeklinde kalıplar da kullanılmaktadır [7].

2.2 Elektrocuruf Ergitme Yönteminin Kullanım Alanları

Curuf altı ergitme yönteminde ingot yüzeyinin kalitesi ergitme işlemi süresince dökme kalıp duvarı ile külçe arasında katılaştırılan ince curuf yüzeyi ile geliştirilmektedir. Bu yüzden ESR ağır dövme gibi, nükleer ve uzay mühendisliği gibi endüstri alanlarında kullanılan yüksek performanslı süper maden alaşımları için tercih edilen üretim yöntemidir. ESR yöntemi;

- Süper alaşımlar(Yüksek dayanım, sürünme direnci, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon dayanımına sahip nikel bazlı alaşımlar),
- Takım Çelikleri,
- Paslanmaz Çelikler,
- Kalıp Çelikleri,
- Büyük çapta dövme ingotlar (Büyük çapta ingotların üretimi oldukça zordur. Yüksek saflık ve düşük makrosegregasyona sahip çelik üretimi için teknolojik uygulamalar gereklidir. ESR yöntemi bu talepleri karşılaması sebebiyle kullanılmaktadır. 200 tona kadar ingot üretilmektedir.),
- Miller,

- Türbin, şaft, jeneratör şaftları gibi büyük yapı parçaları,
- Uzay uygulamaları için kullanılan titanyum alaşımları gibi malzemelerin üretilmesinde kullanılır [5].

Çizelge 2.1’de ESR prosesinin kullanım alanları ve prosesinin sağladığı etkiler gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 ESR prosesinin uygulama alanları ve etkileri [5]

Ürün	Tipik Özellik	Geleneksel Prosesler Sonrası Yaşanan Problemler	ESR Prosesinin Etkileri
Soğuk Rulolar	80CrMo7	Metal olmayan kalıntılar ve yüzey kalıntıları.	Yüksek sertlik, Uzun kullanım süresi, Tam kontrollü üretim.
Bilyeli Yatak	100Cr6 100CrMo85	Garantilenmemiş temiz yüzey.	İyileştirilmiş karbür ayrımı, Katılama sırasındaki çatlakları engelleme.
Pervaneler	26NiCrMoV145	Metal olmayan kalıntılar.	Yüksek dayanıklılık.
Türbinve Jeneratör Milleri	30NiCrMoV511 X20CrMoV121	Merkezde tane büyümesi, Sınırında tane çökmesi.	Kontrollü tane büyümesi, Kalıntılarda azalma.
Türbin Bıçakları	34CrNiMo6	Metal dışı kalıntılar, Yüksek sıcaklıkta deformasyon.	Kalıntıda kayda değer azalma, Önemli mekanik özellikler, Yüksek süneklilik.
Yüksek Sıcaklık Çelikleri	X40CrMoV51	Yüksek sıcaklıkta deformasyon ve istenmeyen reaksiyonlar	Uzun kullanım süresi, Sıcaklık altında yüksek mukavemet.
Yüksek Hız Çelikleri	S6-5-2	Zayıf düzenlilik, Düzensiz şekil değiştirme.	Yüksek karbon içeriği, Düzenli karbürler.
Paslanmaz Çelikler	X2CrNi189	Düşük yüzey kalitesi, Düşük derecede temizlik.	Yüksek korozyon direnci, Gelişmiş nitrür temizliği
Isıya Dayanıklı Çelikler	X17CrMoVNb121	Yetersiz temizlik oranı, Yüksek ferrit içeriği, Yapı düzensizliği.	İyileştirilmiş dayanıklılık, mikroyapıda yüksek kararlılık.

2.3 ESR Curufları

Curufaltı ergitme yöntemi su soğutmalı bakır kalıp içerisinde bulunan curuf havuzuna elektrod formundaki ingotun daldırılması suretiyle ergitilmesi işlemidir. Ingotun ergitilmesi için gereken ısı, curuf banyosuna gönderilen elektrik akımı vasıtasıyla

meydana gelmektedir. Bu sebeple prosese gereken ısıнын oluşmasında, kullanılan curufun elektrik iletkenliği çok önemlidir. Proseste curuf olarak kullanılan kalsiyum florürün (CaF_2) elektrik iletkenliği çok yüksektir. Böylece curuf havuzuna gönderilen elektrik akımından ısı oluşmasını sağlar [8].

Curuflar; demir- çelik üretimi ve sürekli döküm gibi metalurjik işlemlerde çok önemli rol oynamaktadır. Curufların kimyasal, termal ve fiziksel özellikleri performanslarına büyük etki etmektedirler. Curuf kompozisyonu olarak kullanılan CaF_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 bünyedeki inklüzyonlara ve alaşım elementlerinin miktarlarına etki etmektedirler. Kaliteli ve temiz ürün yapımında bünyede bulunan kükürt, metalik veya metalik olmayan empüritelerin çok düşük olması gerekir. Bu empüriteler malzemenin mekanik davranışını kötü yönde etkiledikleri için bünyeden uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Çelik ingotlarda kükürt miktarı VIM, VOD, VD gibi geleneksel yöntemlerle ağırlıkça %0,02 oranına kadar azaltılırken curufaltı ergitme yöntemi (ESR) ile ağırlıkça %0,004 oranına kadar azaltılabilmektedir. Bu yüzden bu metod çelik rafinasyonunda en çok bilinen yöntemdir [9].

Curufaltı ergitme prosesinde; meydana gelen reaksiyonlar ile ergimiş curuf içindeki inklüzyonların yüzdürülmesi, sülfür gibi alaşım içinde bulunan empüritelerin yer değiştirmesi sonucunda empürite miktarı azalırken bu düşüş alaşımın özelliklerinin artmasını sağlar.

Elektrocuruf ergitme prosesi, sentetik bir curuf altında ergitme işlemidir ve sentetik curuflar da CaF_2 ile buna eklenen Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 gibi oksitlerden oluşmaktadır. Curufun temel olarak üç görevi yerine getirmesi gerekmektedir. Bunlar;

1. Elektrik akımının geçmesi sırasında yeterince direnç oluşturarak ortama ısı sağlamak,
2. Sıvı metal ile sıvı curuf ara yüzeyinde madde transferi, inklüzyonları çözmesi ve partiküllerin sıvı metalden sıvı curufa geçmesiyle sıvı metaldeki inklüzyonları azaltmak,
3. Saflaştırılmış ürünün ortam ve su soğutmalı kalıp arasında doğrudan teması engellemek.

Curufaltı ergitme prosesinde kullanılacak curuflar, proste metal rafinasyonunu sağlaması için belirli kompozisyonlara sahip olmalıdır. Curuf üzerinde yapılan araştırmalarda, curufun fiziksel ve kimyasal özellikleri curufaltı ergitme prosesinin başarılı olabilmesi için birincil öncelik taşımaktadır. Curufaltı ergitme prosesinde kullanılacak curufun aşağıdaki özellikleri taşınması istenmektedir;

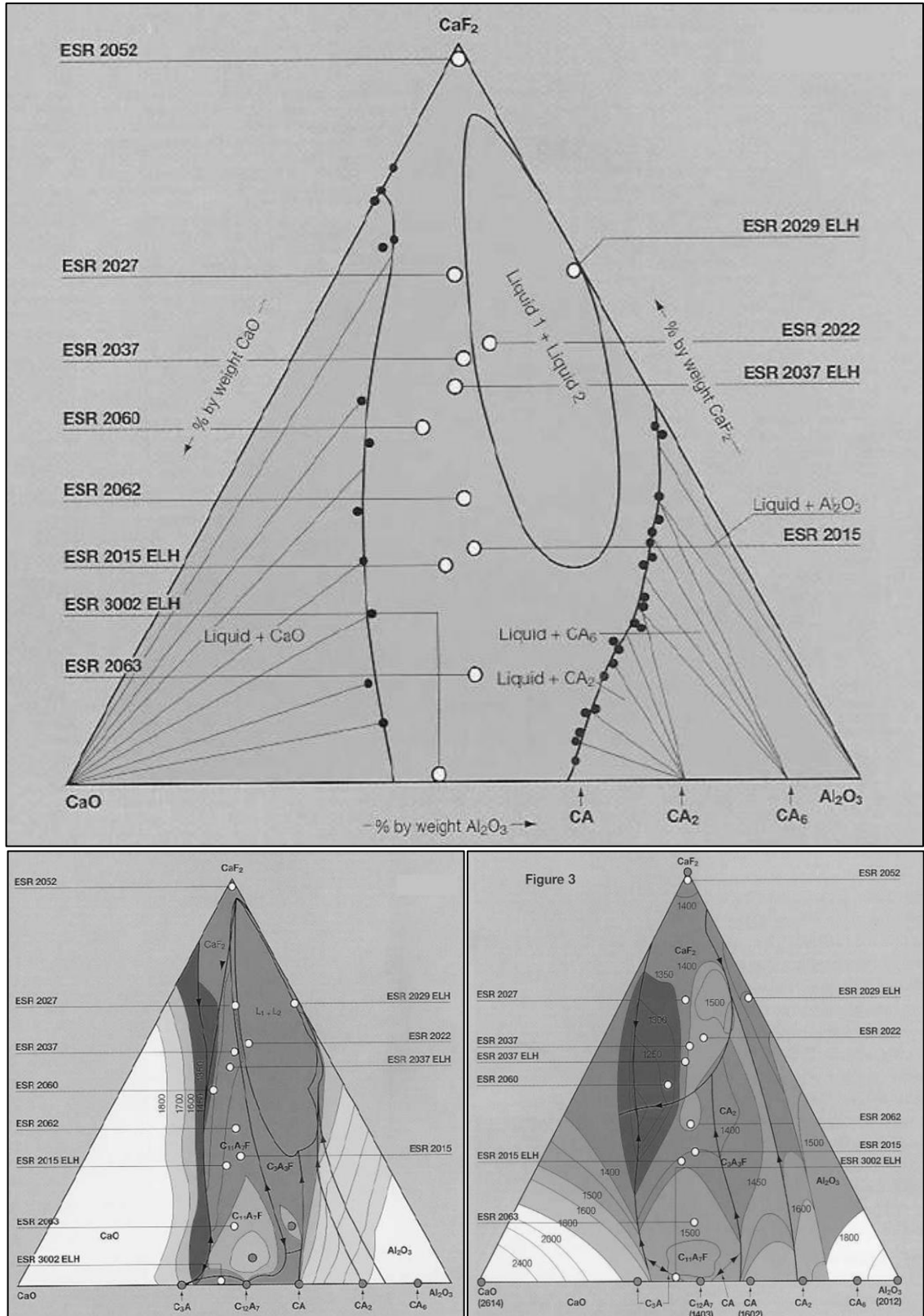
- Sıvı curufun sıcaklık derecesi, ergitilmek istenen metalden düşük olmalıdır. ESR prosesinde curufun ergime sıcaklığı, metalin ergime sıcaklığından 100-200°C daha düşük olmalıdır. Çelik rafinasyonu için en uygun curuf ergime sıcaklığı 1350 - 1450°C arasındadır.
- Metalin ergime sıcaklığında, curufun yoğunluğu metalin yoğunluğundan düşük olmalıdır.
- Prosesin ekonomik olabilmesi için curufun elektrik iletkenliği düşük olmalıdır.
- Curufun ergimesi esnasında oluşan sıcaklık, curufu kolayca ergitecek kadar olmalıdır.
- Curufun termal iletkenliği, metal ingotun üzerini izole edecek kadar düşük olmalıdır.
- Curuf, proses sıcaklığında düşük buhar basıncına sahip olmalıdır.
- Curuf, yüksek yüzey gerilimine sahip olmalıdır.
- Curuf, metalin yüzeyini kaplayacak kadar katılaşabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- Curuf, yüksek sıcaklıklarda istikrarlı ve yüksek sıcaklıklarda ergiyen metal ile uyumlu olmalıdır.
- Curufun viskozitesi proses sırasında gaz çıkışını sağlayacak kadar düşük, proses sırasında meydana gelen metal damlacıklarının akmasını sağlayacak kadar yüksek olmalıdır.

Curuf, metal ile arasında reaksiyonlar meydana getirerek, bünyede istenmeyen elemanların uzaklaştırılmasını ve metal rafinasyonunu sağlar. Karbürler ve nitrürler, curufaltı ergitme yönteminde curuf bileşeni olarak kullanılamamaktadır. Bunun sebebi, ergime sıcaklıklarının çok yüksek olmasıdır. Ayrıca curufların ayrışma sıcaklıkları 1000 °C'den yüksektir. Alkaliler de pratikte kısmi buhar basınçları yüksek olduğundan curuf olarak kullanılmaya uygun değillerdir ve proses şartlarının öngördüğü sıcaklık ve

basınçta sürekli değişkenlik gösterirler. Bu yüzden kullanılan malzemeler toprak alkaliler ve florürler ile sınırlanmıştır [6].

Curufun proses sıcaklığında mümkün olduğunca kimyasal olarak stabil olması istenir. Çünkü belirli bir reaksiyon veya bir bileşğin parçalanması ergiyiğın fizikokimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Esasında CaF_2 içeren curuflar ESR prosesi sırasında bir çok oksit ile reaksiyona girerek CaO ve HF , AlF_3 , MgF_2 , TiF_4 gibi uçucu florürler oluşturmakta ve proses süresince CaF_2 miktarı azalırken CaO miktarı artmaktadır. Bu da sürekli değişen bir curuf kompozisyonu anlamına gelmektedir. Ancak kompozisyon değişimleri nispeten düşük miktarlarda olduğu için curuf özelliklerinde büyük değişimler yaşanmamaktadır [10].

Şekil 2.2’de ise Wacker firmasında kullanılan bazı ticari ESR curuflarının $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramında yer aldığı bölgeler gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 2.2’de bu curufların ticari isimleri ve kompozisyonları, Çizelge 2.3’te ise High-Tech firmasında kullanılan bazı ticari ESR curuflarının ticari isimleri, kompozisyonları, bazı özellikleri ve kullanım alanları verilmektedir.



Şekil 2.2 Wacker firmasına ait ESR curuflarının $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramında yer aldığı bölgeler [11]

Çizelge 2.2 Wacker firmasına ait ESR curuflarının ticari isimleri ve % ağırlıkça kompozisyonları [11]

Bileşen Ürün Kodu	CaF ₂ (%)	CaO + MgO (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	FeO (%)	H ₂ O (650°C) (%)	C (%)	P (%)	S (%)
ESR 2015	31,5 ± 2,5	-	29,5 ± 2,5	3,0 ± 1,0	33,5 ± 2,5	1,5 ± 0,5	≤0,20	≤0,20	≤0,06	≤0,06	≤0,005	≤0,04
ESR 2022	58,0 ± 3,0	-	15,0 ± 2,0	2,0 ± 1,0	23,0 ± 2,0	1,5 ± 0,5	-	≤0,20	≤0,06	≤0,06	≤0,005	≤0,04
ESR 2027	67,0 ± 3,0	17,0 ± 2,0	-	≤1,5	15,0 ± 1,5	≤0,5	≤0,20	≤0,15	≤0,06	≤0,025	≤0,005	≤0,025
ESR 2037	58,0 ± 3,0	20,0 ± 2,0	-	≤2,0	20,5 ± 1,5	≤0,6	-	≤0,15	≤0,06	≤0,025	≤0,005	≤0,03
ESR 2052	97	-	≤0,20	-	≤1,5	≤0,5	-	≤0,20	≤0,005	≤0,03	≤0,005	≤0,03
ESR 2059	48,0 ± 3,0	-	20,0 ± 2,0	5,0 ± 0,8	22,0 ± 2,0	≤0,6	3,0 ± 0,6	≤0,15	≤0,06	≤0,03	≤0,005	≤0,03
ESR 2060	48,0 ± 3,0	-	27,0 ± 2,0	3,0 ± 1,0	20,0 ± 2,0	≤0,6	-	≤0,20	≤0,07	≤0,06	≤0,005	≤0,04
ESR 2062	38,0 ± 3,0	-	28,0 ± 2,5	2,5 ± 0,5	30,0 ± 2,0	≤0,6	-	≤0,15	≤0,06	≤0,06	≤0,005	≤0,03
ESR 2063	14,5 ± 1,5	41,5 ± 2,5	-	4,0 ± 0,6	41,5 ± 2,5	1,5 ± 0,5	≤0,20	≤0,20	≤0,06	≤0,06	≤0,005	≤0,04
ESR 2065	38,5 ± 3,5	30,0 ± 2,0	-	≤1,0	30,0 ± 2,0	≤0,8	≤0,80	≤0,30	≤0,15	≤0,03	≤0,01	≤0,03
ESR 2072	44,0 ± 3,0	-	21,0 ± 2,0	12,0 ± 1,5	≤0,5	22,0 ± 2,0	≤0,20	≤0,50	≤0,06	≤0,06	≤0,005	≤0,03

Çizelge 2.3 Sanayide kullanılan High-Tech Materials firmasına ait bazı curuf kompozisyonları özellikleri ve kullanım alanları [12]

Bileşen veya Özellik	%CaF ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	FeO (%)	H ₂ O (650°C) (%)	C (%)	P (%)	S (%)	Elektriksel iletkenlik (1600°C)/Ω.cm	Ergime Sıcaklığı (°C)	Özellikleri ve Kullanım Alanları
Curuf Kodu														
HT-ESR 25	33±3	33±3	1-5	33±3	-	≤0,20	≤0,20	≤0,06	≤0,05	≤0,005	≤0,03	2,2	1400- 1410	■ Yüksek Elektriksel Direnç ■ Genel Amaçlı Curuf ■ Takım Çelikleri ve Paslanmaz Çelikler (316L gibi)
HT-ESR 65	40±2	30±3	-	30±3	≤3,0	-	≤0,20	≤0,06	-	≤0,005	≤0,03	2,7	1120- 1230	■ Genel Amaçlı Curuf
HT-ESR 29	70±3	≤2,0	-	30±3	≤3,0	≤0,30	≤0,30	≤0,06	-	≤0,005	≤0,03	3,3	1445- 1455	■ Genel Amaçlı Curuf ■ Yüksek Elektriksel İletkenlik
HT-ESR 27	70±1,5	15±2,5	≤1,5	15±2	≤3,0	≤0,20	≤0,15	≤0,06	≤0,025	≤0,005	≤0,025	4,4	1325- 1335	■ Çok Amaçlı Curuf, Orta Elektriksel Direnç ■ Nikel/Kobalt Esaslı Alaşımlar İçin (HASTELLOYS Alaşım Serisi) ve Yüksek Hız Çelikleri
HT-ESR 37	60±2	20±2	≤2,0	20±2	≤3,0	≤0,20	≤0,15	≤0,06	≤0,025	≤0,005	≤0,03	3,8	1285- 1295	■ Genel Amaçlı Curuf ■ Nikel/Kobalt Esaslı Alaşımlar İçin
HT-ESR 52	97-100	≤2	-	≤2,0	-		≤0,15	≤0,06	≤0,03	≤0,005	≤0,03	6,6	1375- 1385	■ Yüksek Elektriksel İletkenlik ■ Oksitlere İzin Verilmeyen Durumlarda
HT-ESR 20	50±2	30±1	3±2	20±2	≤3,0	değişken	≤0,20	≤0,07	≤0,05	≤0,005	≤0,03	3,6	~1100	■ Düşük Ergime Sıcaklığı ■ Titanyum İçeren Nikel Esaslı Alaşımlar İçin (TiO ₂ miktarı bileşime göre ayarlanabilir)
HT-ESR 23	15±1	40±3	3±2	40±3	2	≤0,20	≤0,20	≤0,06	≤0,05	≤0,005	≤0,03	1,3	1325- 1335	■ Rulman Çelikleri İçin ■ Yüksek Elektriksel Direnç ■ Yüksek Alüminalı

Şekil 2.2 ile Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'ten görüldüğü üzere ticari olarak kullanılan bir çok çeşit curuf bulunmaktadır. Bu curuflar, ergitilecek çeliğin kompozisyonuna ve özelliğine göre çeşitlilik göstermektedir. Bu curufların kullanım alanları karşılaştırıldıklarında bileşenlerinin seçimi, elektriksel iletkenlik, ergime sıcaklığı, oksidasyona müsaade edilip edilmeyeceği ve ergitilecek çelikte alaşım elementi ve miktarı gibi özelliklere bakılarak yapılmaktadır.

CURUF ÖZELLİKLERİ

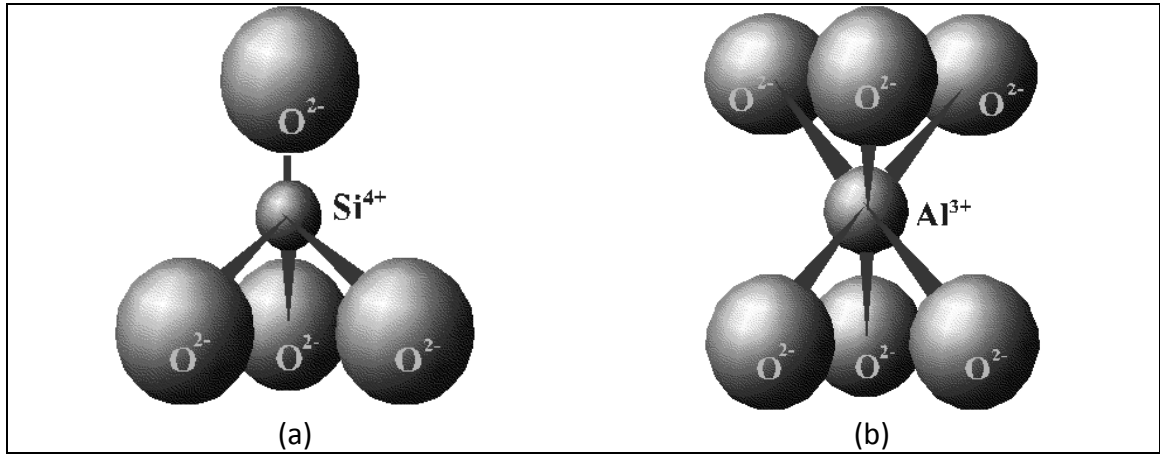
Kaliteli çeliklerin üretimi ve rafinasyonu esnasında, daha iyi bir proses kontrolü için proses sırasında gerçekleşen olayların daha iyi anlaşılması gerekmektedir. Özellikle curuf – metal reaksiyonlarını etkileyen curuf özellikleri hakkında iyi bir bilgiye sahip olmak proses simülasyonu ve kontrolü için çok önemli bir yere sahiptir [13].

Curufların ergime noktası, ısı iletkenliği, elektriksel iletkenliği, viskozitesi vb. fiziksel özelliklerinin yanında, aynı zamanda ergitilen metal ve ortamla olan ilişkilerini belirleyen baziklik ve curufun çeşitli elementleri içermesi kapasiteleri (kükürt kapasitesi, karbon kapasitesi vb.) de proses kontrolü ve metal kompozisyonu bakımından büyük önem taşımaktadır [13].

3.1 Curuflarda Baziklik Oranı ve Optik Baziklik (B , Λ)

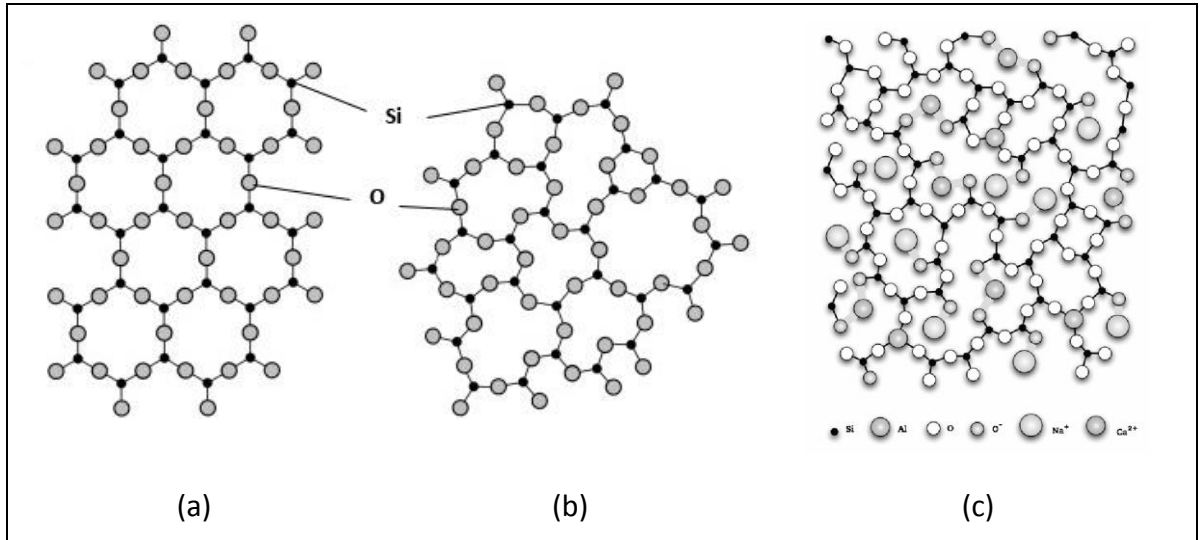
Genellikle kükürt ve fosfor giderme gibi reaksiyonlar, ergiyikteki serbest oksijen aktivitesine bağlı olarak gelişirler. Ancak bu saflaştırma reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve etkisinin artırılması daha bazik curufların kullanımıyla sağlanmaktadır. Genel anlamda baziklik, bazik oksitlerin asidik oksitlere oranıdır [14].

Bir oksidin bazik veya asidik olması, o oksidi oluşturan elementlerin yaptıkları bağlarla alakalıdır. Bu elementler eğer oksijen atomlarıyla kovalent bağ yaparak zincir oluşturuyorsa bunlara asidik oksitler (SiO_2 vs.), eğer iyonik bağlarla bağlı ve asidik oksitlerin zincirlerini kırarak iyonlar veriyorsa bazik oksitler (CaO , FeO vs.) olarak adlandırılırlar [15], [16]. Şekil 3.1 (a)'da tetrahedral silika ve (b)'de oktahedral alüminanın yapısı verilmektedir.



Şekil 3.1 (a) Tetrahedral silika, (b) Oktahedral alüminanın yapısı [17]

Şekil 3.2’de ise silikanın oluşturduğu zincirler ve bazik oksitlerin bu zincirlere etkisi görülmektedir.



Şekil 3.2 (a) kristalin silika, (b) ergiyik silika, (c) sodyum ve kalsiyum içeren silikatlı curufun yapısı [18]

Şekil 3.2 (a)’da belirtildiği üzere kristalin silika, zincirli bir yapı oluşturmaktadır. Ergimeyle beraber ağ yapısı düzenini kaybetmekte (Şekil 3.2 (b)) ve Na_2O , CaO gibi ağ kırıcıların yardımıyla bu zincirler kırılarak çeşitli iyonların serbestleşmesi gerçekleşmektedir (Şekil 3.2 (c)).

3.1.1 Baziklik Oranı

Curufların bazikliğı pratikte, temel olarak, V oranı adı da verilen ağırlıkça %CaO/%SiO₂ oranıyla belirlenmektedir. Diğer yandan bu oran, MgO, Al₂O₃, FeO vs. gibi curuftaki serbest oksijen aktivitesini hesaba katmamakta ve curuf özelliklerini tam olarak yansıtmamaktadır. Bu sebeple zaman içerisinde birçok araştırmacı tarafından diğer oksitler de hesaba katılarak çeşitli baziklik oranı eşitlikleri ortaya konmuştur. Bu eşitlikler, B; baziklik indeksi ve X; mol oranı olmak üzere şöyle verilmektedir [14];

$$B = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} \quad (3.1)$$

$$B = \frac{X (\text{CaO}) + X (\text{MgO})}{X (\text{SiO}_2)} \quad (3.2)$$

$$B = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3.3)$$

$$B = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{P}_2\text{O}_5} \quad (3.4)$$

$$B = \frac{X (\text{MeO}) - 3X (\text{P}_2\text{O}_5)}{X (\text{SiO}_2)} \quad (3.5)$$

$$B = \frac{\% \text{CaO} + 1,4 \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + 0,84 \% \text{P}_2\text{O}_5} \quad (3.6)$$

$$B = \frac{X (\text{MeO})}{X (\text{SiO}_2) + 2X (\text{P}_2\text{O}_5) + 0,5X (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,5X (\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (3.7)$$

$$B = \frac{X (\text{CaO}) - 4X (\text{P}_2\text{O}_5)}{X (\text{SiO}_2)} \quad (3.8)$$

$$B = \% \text{CaO} - 1,86 \% \text{SiO}_2 - 1,19 \% (\text{P}_2\text{O}_5) \quad (3.9)$$

$$B = X (\text{MeO}) - 2 X (\text{SiO}_2) - 4x (\text{P}_2\text{O}_5) - 2x (\text{Al}_2\text{O}_3) - x (\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (3.10)$$

$$B = \frac{X (\text{CaO}) + \frac{2}{3}X (\text{MgO})}{X (\text{SiO}_2) + X (\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (3.11)$$

$$B = \frac{X(\text{CaO}) + 0,5X(\text{MgO})}{X(\text{SiO}_2) + 0,33X(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (3.12)$$

Diğer yandan bazikliği açıklamak için baz fazlalığı (B^{XS}) tanımı da kullanılmaktadır;

$$B^{XS} = \sum X_1 b_1 + X_2 b_2 + X_3 b_3 + \dots \quad (3.13)$$

Burada X, mol oranı, b ise her bir bileşen için iyon-oksijen afinitesine bağlı bir sabittir. Bazı oksitlerin b_i katsayıları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Bazı oksitlerin iyon-oksijen afinitesine bağlı “ b_i ” katsayıları [14]

Oksit	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	FeO
b_i	6,05	-6,31	-4,97	-0,2	4,8	4,0	3,4

Bu yaklaşımlardan farklı olarak Wagner [19], baziklik kavramını curufların karbonat kapasitelerinden yola çıkarak açıklamıştır. Ancak bu metod, curufların karbonat kapasiteleri hakkında yeterli veri bulunmadığı için sınırlı sayıda sistemde kullanılabilmektedir.

Başka bir baziklik ölçüsü de köprü yapmayan oksijenlerin tetragonal olarak bağlı oksijenlere oranı olarak hesaplanmaktadır. Curufun depolimerizasyon katsayısı olarak da adlandırılan bu oran, NBO/T olarak tanımlanmaktadır. Na^+ veya Ca^+ gibi katyonlar, oksitler arasındaki ağ kırıdıkları için ağ kırıcılar olarak adlandırılmaktadırlar. Ancak zincir içerisine Al^{+3} gibi bir katyon girerse, yük dengesini korumak için Al^{+3} iyonunun yanına Na^+ gibi bir iyon ihtiyacı bulunmaktadır. Yük dengesini koruma görevi olan bir katyon ağ kırıcı olarak kullanılamadığından curufun depolimerizasyonu için düzeltilmiş NBO/T_{Corr} şöyle hesaplanmaktadır;

$$NBO/T_{\text{Corr}} = \frac{2[X_{\text{MO}} + X_{\text{TiO}_2} + X_{\text{M}_2\text{O}} + 3fX_{\text{M}_2\text{O}_3} - X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (1-f)X_{\text{M}_2\text{O}_3}]}{X_{\text{SiO}_2} + 2X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2(1-f)X_{\text{M}_2\text{O}_3}} \quad (3.14)$$

Burada X, mol oranı; f , M_2O_3 ’ün ağ bozucu olarak davranma oranıdır ve çoklu curuf sistemlerinde 0,55 olarak alınabilir. $\text{MO} = \text{CaO}, \text{FeO}, \text{MgO}$ vb., $\text{M}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O}$, vb., $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MO}_2 = \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$, vb. olmaktadır. Ayrıca curuflarda TiO_2 ve MgO %7’ye

kadar, MnO ise %4'e kadar bulunduğunda bazik, bu değerlerin üzerinde ise asidik etki yaptığı için ya paya ya da paydaya yazılır [14], [15], [16], [20].

CaF₂ içeren curuflarda ise Dey [21], pota flakslarının viskozitesini incelediği çalışmasında NBO/T oranında CaF₂'ün CaO ile aynı etkiyi gösterdiğini belirtmiştir. Dolayısıyla eşitlik (3.15)'in pay kısmına CaF₂ de eklenmelidir.

Bazı durumlarda ise depolimerizasyon katsayısı (NBO/T) yerine polimerizasyon katsayısı (Q) kullanılmaktadır;

$$Q = 4 - (NBO/T_{corr}) \quad (3.15)$$

(3.1)'den (3.13)'e kadar olan eşitliklere bakıldığında baziklik oranı formülleri, belirli oranlarda belirli bileşiklere sahip curuflara uygulanabilmektedirler. Buna ek olarak baz fazlalığı veya polimerizasyon/depolimerizasyon katsayıları ise belirli bileşimlerle sınırlı kalmamaktadır. Hemen hemen tüm curuflara uygulanabilecek bu yöntemlerin tek hatalı yanı her bir bileşenin baziklik üzerindeki etkisini aynı almasıdır. Örneğin CaO ve MgO'nin her ikisi de bazik oksit olmalarına rağmen, baziklik oranına etkileri farklı oranda olmaktadır. Bu sebeple zaman içerisinde araştırmacılar baziklik veya polimerizasyon/depolimerizasyon katsayıları yerine ilk olarak Duffy ve Ingram'ın [22] öne sürdüğü curufun optik baziklik (Λ) özelliğini kullanmaya başlamışlardır.

3.1.2 Optik Baziklik

Optik baziklik kavramı ilk olarak Duffy ve Ingram [22] tarafından öne sürülmüş olup, önceki baziklik kavramlarının her bileşim için uygun olarak kullanılamamasından yola çıkılarak elde edilmiştir. Optik baziklik, temel olarak katyonların Pauling elektronegativitesine, diğer bir deyişle katyonların bağ yapma isteklerine göre belirlenen bir özelliktir. Pauling elektronegativitesi (χ_i) belirli olan bir katyonun oluşturduğu bileşiğin optik bazikliği (Λ_i) şu formülle hesaplanır [23], [24];

$$\Lambda_i = \frac{0,74}{\chi_i - 0,26} \quad (3.16)$$

Çizelge 3.2'de bazı oksitlerin Pauling elektronegativite (χ_i) değerleri ve (3.17) no'lu eşitlikten hesaplanan optik baziklik değerleri (Λ_i) verilmektedir[24], [25].

Çizelge 3.2 Bazı oksitlerin Pauling elektronegativite ve optik baziklik değerleri [24], [25]

Oksit	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	Li ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
χ_i	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0	2,1
Λ_i	1,4	1,15	1,15	1,0	1,0	0,78	0,61	0,48	0,42	0,4

Saf oksitlerin optik baziklikleri Pauling elektronegativitesinden hesaplanıp hemen hemen tüm çalışmalarda aynı değerlerden bahsedilirken bir florür olan CaF₂'de tüm çalışmalarda farklılık bulunmaktadır. Literatürde kimi çalışmalarda CaF₂'ün optik bazikliği 0,43 [26], 0,67 [27], [28] alınmaktadır. Mills ve Sridhar [29] ise CaF₂'ün optik bazikliğini çeşitli curuf kompozisyonları için 1,0 ile 1,5 arasında değiştiğini belirleyerek optimum değer olarak 1,2 alınabileceğini belirtmiştir.

Birden çok bileşik içeren curufların ise baziklik aktiviteleri, her bir bileşen için elde edilen optik baziklik değerleri (Λ_i) ile bu bileşenlerin mol oranları (x_i) ve her bir moleküldeki oksijen atom sayısı (n_i) değişkenleri ile şöyle hesaplanır [23],[25], [30];

$$\Lambda = \frac{\sum_i \Lambda_i x_i n_i}{\sum_i x_i n_i} \quad (3.17)$$

Fakat curuf içerisinde Al₂O₃ bulunuyorsa, var olan bazik karakterli katyon, Al⁺³ iyonunun yük dengesini korumak için ağ bozucu olarak görev yapamayacaktır [29]. Bu durumu göz ardı etmemek için tüm bazik oksitlerin mol oranları (x_i^B) bir düzeltme katsayısıyla (f_Λ) çarpılmalıdır. Bu katsayıyı hesaplamak için şöyle bir formül kullanılabilir;

$$f_\Lambda = \frac{x_i^B - x_{Al_2O_3}}{x_i^B} \quad (3.18)$$

Bu düzeltme katsayısıyla çarpılan bazik oksit molar katsayıları hesaba katılıp düzeltilmiş Λ_{Corr} değeri hesaplanarak daha gerçekçi bir optik baziklik değeri elde edilir [14], [15], [16], [29].

Shankar vd. [31] ise yüksek fırın curuf viskozitesini belirlemek için farklı bir optik baziklik formülü kullanmışlardır. Bu formül genel olarak kullanılan optik baziklik terimini bazik (Λ_{Bi}) ve asidik (Λ_{Ai}) olarak ikiye ayırmış ve birbirine oranlamıştır. Buna göre Λ_{Sh} şöyle hesaplanmaktadır;

$$\Lambda_{Sh} = \frac{\frac{\sum_i \Lambda_{Bi} x_{Bi} n_{Bi}}{\sum_i x_{Bi} n_{Bi}}}{\frac{\sum_i \Lambda_{Ai} x_{Ai} n_{Ai}}{\sum_i x_{Ai} n_{Ai}}} \quad (3.19)$$

3.2 Sıvı Curuflarda Yoğunluk (ρ)

Yoğunluk temel olarak birim hacimdeki (V) ağırlık (m) olarak alınmaktadır [32];

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.20)$$

Yoğunluk hakkında bilgi edinmek, sıvı-sıvı ve sıvı-katı faz ayrımı, viskozite, yüzey gerilimi veya ısı genleşme gibi özelliklerin analiz edilebilmesini sağlamaktadır [32].

ESR sisteminde ise curuf yoğunluğu ile ergiyik metal yoğunluğu arasındaki fark ($\Delta\rho$) büyüdükçe metal damlalarının curuf içerisinden geçmesi kolaylaşmakta ve daha küçük damlalar halini almaktadır, bu da belirli bir değerden sonra sürekli bir akış haline gelmektedir. Aksi durumda ise daha büyük damlalar oluşmakta ve bu damlalar curuf içerisinden daha yavaş akmaktadır. He ne kadar büyük damlalar daha az metal-curuf ara yüzeyi anlamına gelse de yavaş akış bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır [33], [34].

3.2.1 Sıvı Curufların Yoğunluk Ölçüm Yöntemleri

Literatürde yoğunluk ölçümü ile ilgili birçok yöntem bulunmaktadır. Ancak sıvı curufların yoğunluk ölçümü için yüksek sıcaklık gerektirmesi dolayısıyla, birçok yöntem uygulamada hatalar vermektedir. Bunun yanında bazı yöntemler yüksek sıcaklık uygulamalarına daha kolay entegre edilerek uygun sonuçlar vermektedirler. Bu yöntemler ise maksimum gaz kabarcığı basıncı yöntemi, durağan damla yöntemi ve Arşimed yöntemidir [14].

3.2.1.1 Maksimum Gaz Kabarcığı Basıncı (Maximum Bubble Pressure) Yöntemi

Bu yöntem ile ergiyik curufların yoğunluk ve yüzey gerilimleri ölçülebilmektedir. Yoğunluk ölçümü için farklı derinliklerde daldırılmış iki adet kılcal üfleç kullanılmaktadır. Her ikisinden de inert bir gaz, örn. Ar, üfleçten ayrılacak bir baloncuk oluşturana kadar artırılan bir basınçla üflenmekte ve basınç değerleri belirlenmektedir. Üfleçler, farklı daldırma derinliklerinde oldukları için ikisinde de farklı basınç değerleri elde edilmektedir [14], [32], [35], [36]. Yüzeye yakın olan üflecın daldırma derinliği ve bu üfleçten elde edilen basınç ile diğer üflecın daldırma derinliği ve bu üfleçten elde edilen basınç değer sırasıyla h_1 , P_{max1} , h_2 , P_{max2} , g , yerçekimi sabiti olmak üzere yoğunluk şöyle hesaplanır [14], [36], [37];

$$\rho = \frac{P_{max2} - P_{max1}}{g(h_2 - h_1)} \quad (3.21)$$

Aynı zamanda bu metotla curufların yüzey gerilimleri (σ) de kılcal üfleç çapı, r olmak üzere belirlenebilmektedir [36];

$$\sigma = \frac{r}{2}(P_{max} - gh\rho) \quad (3.22)$$

3.2.1.2 Durağan Damla (Sessile Drop) Yöntemi

Bu metotta curufla reaksiyona girmeyecek ve mümkün olduğunca düşük ıslatılabilme kabiliyetine sahip bir altlık kullanılmaktadır. Bu altlık üzerinde ergitilen curuf, bir damla halinde bulunmakta ve bir CCR kamera veya X-ışını fotoğrafisi kullanılarak artan sıcaklıkla kaydedilmektedir. Buna göre hem sıcaklığa bağlı olarak damlanın hacmi belirlenir, hem de damlanın altlıkla yaptığı açı sayesinde curufun yüzey gerilimi belirlenmiş olmaktadır [14], [35], [38].

3.2.1.3 Arşimed Yöntemi

Bu yöntem, curufla reaksiyona girmeyecek bir probun, örn. Platin veya platin rodyum alaşımı ve genelde şakul şeklinde, havada ve ergiyik curuf içerisindeki ağırlık ve batma derinliğine göre yoğunluk belirleme yöntemidir [39], [40], [41], [42] ve şu şekilde hesaplanır;

$$\rho = \frac{W_{\text{argon}} - W_{\text{curuf}}}{V_0(1 + (L_T/L_{273})^3)} \quad (3.23)$$

Burada W_{argon} ve W_{curuf} probun argon atmosferindeki ve curuf içerisindeki ağırlığı, V_0 , yer değiştiren curuf hacmi, L_T/L_{273} ise probu tutan telin oda sıcaklığından ölçüm sıcaklığına uzama oranı olarak verilmektedir [39].

3.2.1.4 Curuf Yoğunluğu Modelleri

Literatürde çeşitli curuflar için birçok deneysel veri elde edilmiş ve modeller belirlenmiştir. Kalsiyum ferritik curuflar için Vadász vd. [36], 1573 K sıcaklıkta CaO, FeO, SiO₂ ve Fe₂O₃'e bağlı bir model vermiştir. Muhmood [39] ise yine aynı tür curuflar için 1823 ve 1873 sıcaklıklarında bazı sonuçlar elde etmiştir. Persson [40], [41] ise çalışmalarında çeşitli kompozisyonlarda curuflar kullanmış ve kompozisyonları ikili ve üçlü dengeler halinde incelemiştir. Aune vd. [43] Al₂O₃-SiO₂-CaO üçlü dengesinden oluşan curufun yoğunluğunu termodinamiksel olarak inceleyerek, bu bağlantıyı ortaya koymuştur. Firoz ve diğerleri floroalüminasilikat curuflarda CaF₂'ün yoğunluğa etkisini incelemişlerdir. Hara [42] ise CaF₂-CaO-Al₂O₃ üçlü dengesinde çeşitli yoğunluk ölçümleri gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalar genellikle en fazla üçlü dengede ve belirli sıcaklık aralıklarında oldukları için, farklı bir sıcaklık veya kompozisyonlar hata oranını yükselteceklerdir. Bu sebeple kullanım alanları çok kısıtlıdır.

Bu çalışmalara ek olarak Mills ve Keene [38], literatürdeki çalışmaları toplayarak genel bir formül ortaya koymuşlardır. Bu formül, (3.20)'deki eşitlik temel alınarak çok bileşenli bir yapı için şu şekilde tanımlanabilir;

$$\rho = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i \bar{V}_i} \quad (3.24)$$

Burada x_i , M_i ve $\bar{V}_i$ sırasıyla i bileşeninin molar oranı, mol ağırlığı ve molar kısmi hacmi olarak verilmektedir. Bu modelde kullanılan sabit sıcaklıktaki molar kısmi hacim değerleri ($\bar{V}_i$), basit bileşenler için genellikle saf bileşenin o sıcaklıktaki hacmine eşit olmaktadır. Ancak içerisinde SiO₂, Al₂O₃ gibi zincir, halka yapan ve içerisinde bazik davranış gösterebilecek iyonlar içeren yapılar için yüksek hatalar vermektedir [15], [16], [44].

Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için Mills vd. [16] SiO₂ ve Al₂O₃'in molar kısmi hacmini 1500 °C sıcaklıkta şu şekilde belirlemişlerdir;

$$V_{SiO_2} = 19,55 + 7,966X_{SiO_2} \quad (3.25)$$

$$V_{Al_2O_3} = 28,31 + 32X_{Al_2O_3} - 31,45X_{Al_2O_3}^2 \quad (3.26)$$

Buna ek olarak curuf içerisinde bulunabilecek diğer bazı bileşenlerin 1500 °C sıcaklıktaki molar hacimleri Çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3 Curuf içerisinde bulunabilecek bazı bileşenlerin 1500 °C sıcaklıktaki molar hacimleri [14]

Bileşen	CaF ₂	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
$\bar{V}_i$ (cm ³ /mol)	31,3	20,7	15,8	38,4	51,8	16,1	15,6	33,0	65,7	24,0

Yoğunluk, hacme ve dolayısıyla sıcaklığa bağlı bir parametre olduğundan farklı sıcaklıklardaki sıvı curuf yoğunluğu curufun ısı genleşme katsayısına bağlı olmaktadır. Bu değer Mills vd. [16] tarafından $dV/dT = 0,01 \text{ K}^{-1}$ olarak alınmakta ve bir T_0 sıcaklığında belirlenen ρ_0 yoğunluğu kullanılarak farklı bir T sıcaklığındaki sıvı curuf yoğunluğu şu formülle tahmin edilebilmektedir;

$$\rho = \rho_0 + \rho_0 * 10^{-4} * (T - T_0) \quad (3.27)$$

(3.25), (3.26), (3.27) ve (3.28) eşitlikleri kullanılarak $\pm\%2$ hata payıyla sıvı curuf yoğunluğu tahmin edilebilmektedir [14], [15], [16].

3.3 Curufların Viskozitesi (η)

Viskozite, bir molekül tabakasının, diğer bir molekül tabakası üzerinden hareket etmesine gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Curufların yoğunluğu, sıcaklık ve curuf kompozisyonu ile doğrudan ilgilidir. Curuf içerisinde halka zincir gibi karmaşık bağlar yapan moleküllerin artmasıyla viskozite artmaktadır. CaF₂ içeren curuflarda ise sistemde serbest F⁻ iyonu bulunacağından bu iyon karmaşık molekülleri parçalayarak viskozitenin düşmesini sağlayacaktır [14], [34]. Sıcaklık artışında ise bu bağların zayıflaması nedeniyle bir Arrhenius eşitliğine uygun olarak viskozite azalmaktadır [14];

$$\eta = A_A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.28)$$

Burada η , viskozite, A_A , sabit, E_A , aktivasyon enerjisi, R , gaz sabiti, T ise K cinsinden sıcaklık olmaktadır.

ESR prosesinde ise yüksek viskozite, metal damlasının curuf içerisinde kalma süresini artıracğından metal ile curuf arasında daha çok kimyasal reaksiyonlar gerçekleşecektir. Ancak proses kinetiğinin kontrolünü zorlaştıracaktır. Düşük viskoziteli curuf ise katılan metal üzerinden gazların kaçışını kolaylaştıracak ve ingot üzerinde ince bir curuf tabakasına neden olacaktır [33], [34].

3.3.1 Sıvı Curufların Viskozite Ölçüm Yöntemleri

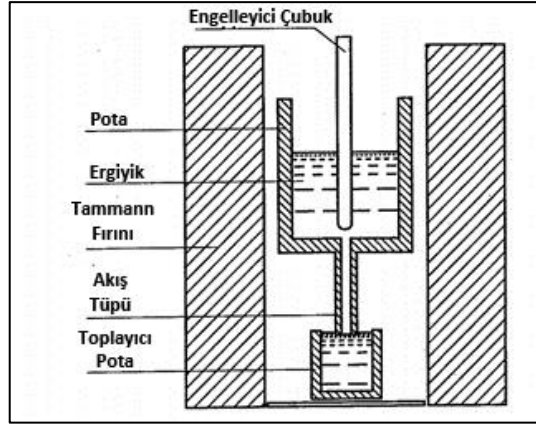
Viskozite ölçümü için birçok yöntem geliştirilmesine rağmen literatürde üç tanesi laboratuvar ölçekli (İnce Boru Yöntemi, Düşen Damla Yöntemi ve Eşmerkezli Silindir Yöntemi) ile bir tanesi endüstriyel ölçekli (Herty Viskozimetresi) en çok kullanılan yöntemlerdir [14]. Bunların dışında son zamanlarda denenmekte olan Ultrasonik dalga yöntemi de bulunmakta ve denendiğı çok bileşimli curuflarda kesin sonuçlar vermektedir. Ancak uygulaması henüz çok yeni olduğı için çeşitli curuflarla denenerek ve DTA analizleriyle bu yöntem daha da geliştirilmelidir [45].

3.3.1.1 İnce Boru Yöntemi

Bu yöntemde Şekil 3.3'te görüldüğü gibi fırın içerisinde belirli bir sıcaklıkta ince bir borudan curufun akması sağlanır. Belirli bir miktarın akması için geçen süre belirlenerek şu formülle viskozite hesaplanmaktadır;

$$\eta = \left(\frac{r^4 p t}{8 v L}\right) - \left(\frac{v \rho}{8 \pi L t}\right) \quad (3.29)$$

Burada r , boru çapı, L , boru uzunluğu, p , borunun iki ucundaki sabit basınç farkı, v , aktarılan sıvı hacmi, t ise zaman olarak belirtilmektedir [14].



Şekil 3.3 İnce boru yönteminin şematik çizimi [14]

3.3.1.2 Düşen ParçaYöntemi

Düşen parça yönteminde bir parça (genellikle küresel), ergiyik içerisinde serbest düşmeye bırakılır ve g , yerçekimi sabiti, r , kürenin çapı, S , kürenin hızı ile ρ_K ve ρ_l , parça ile sıvının yoğunlukları olmak üzere Stokes kanunuyla şöyle hesaplanır;

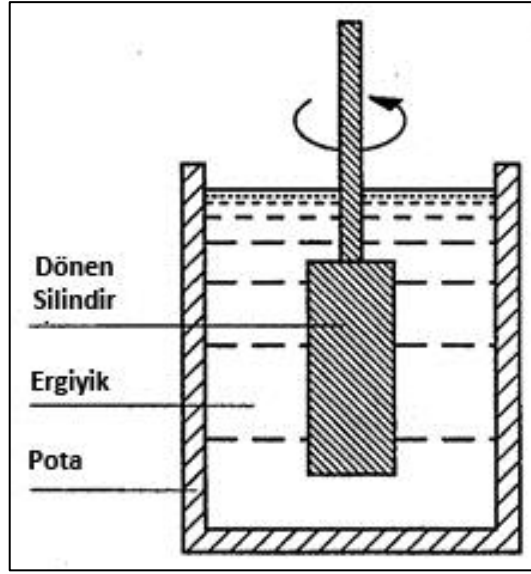
$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_K - \rho_l)}{9S} \quad (3.30)$$

3.3.1.3 Eş merkezliSilindir Yöntemi

Literatürde en çok kullanılan viskozite belirleme metodu olup, dairesel bir pota içerisindeki ergiyik curufa daldırılan dairesel bir probun (Pt veya Pt-Rh alaşımı) döndürülmesi ile belirlenmektedir (Şekil 3.4). Bazı durumlarda prob sabit tutularak pota da döndürülebilir. Döndürme esnasında oluşan torka göre de viskozite tayini şöyle yapılır;

$$\eta = \frac{M}{8\pi^2nh} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) \quad (3.31)$$

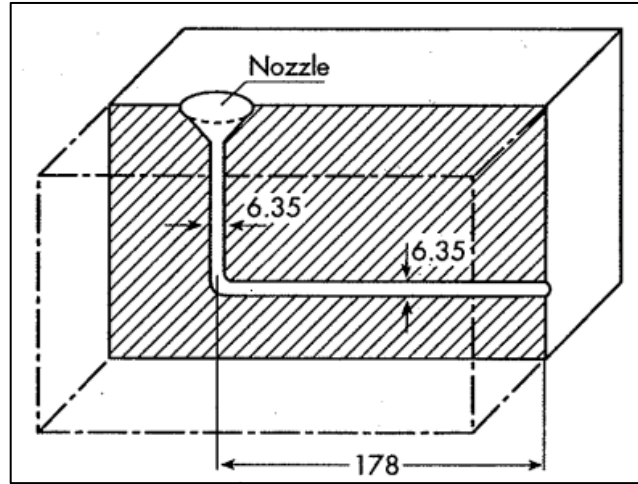
Burada M , tork, n saniyede dönüş sayısı, h ile R_i , içteki silindirin yüksekliği ile çapı r_o ise potanın iç çapı olarak verilmektedir. Genellikle prob bir viskozimetreye bağlanarak doğrudan curufun viskozitesi elde edilmektedir [14].



Şekil 3.4 Eş merkezli silindir yönteminin şematik çizimi [14]

3.3.1.4 Herty Viskozimetresi

Endüstriyel olarak en çok kullanılan yöntemdir. Burada viskozite, Şekil 3.5'teki gibi L şeklindeki bir borudan oluşan kalıba dökülen sıvı curufun kat ettiği yola göre bir viskozite tayini yapılır [14].



Şekil 3.5 Herty Viskozimetresinin şematik çizimi [14]

3.3.2 Curuf Viskozitesi Modelleri

Curuf viskozitesi, sıcaklık, curuf bileşimi ve sistemin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişmektedir. Curuf viskozitelerinin belirlenmesi için Kontradiev vd. [46] literatürde bulunan çeşitli modelleri özellikleriyle birlikte Çizelge 3.4'teki gibi belirlemiştir.

Çizelge 3.4 Curuf viskozitelerinin belirlenmesinde kullanılan modeller ve özellikleri [46]

Model Türü				
Sıcaklık	Kompozisyon	İsim	Kimyasal Sistemler	Geçerlilik Şartları
Deneysel	Deneysel	Sage-Mellroy	Kömür külü curufları	Sadece sınırlı kompozisyon-sıcaklık aralıkları için geçerli
		Utigard-Warczok	Fayalitli curuflar	
		Watt-Fereday	Kömür külü curufları	
		Gupta	Endüstriyel kalıp flaksları	
		Saxen	Yüksek fırın curufları	
Deneysel	Deneysel: Doğrusal (Başlıca Bileşenler)	Bottinga-Weill	İkili ve üçlü alkali ve toprak alkali-SiO ₂ sistemleri	1200-1800 °C ve % 35-81 mol 470 kat sayılı SiO ₂ için
Arrhenius	Deneysel	Shaw	İkili ve üçlü alkali ve toprak alkali- SiO ₂ sistemleri	Deneysel olarak kullanılan curuf setleri ve belirli sıcaklıklar için geçerlidir. Optik baziklik verilerinin kullanılması gereklidir.
Arrhenius	Deneysel	S	Na ₂ O-K ₂ O-CaO-MgO-FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
Arrhenius	Optik baziklik	NPL	Geniş aralık endüstriyel curuf ve kalıp flaksları (Na ₂ O-K ₂ O-CaO-MgO-FeO- MnO-CaF ₂ -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	
Weymann-Frenkel	Urbain	Urbain	(Mg,Ca,Mn)O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ve ilgili ikililer + (Ba,Pb,Fe,Sr)O-SiO ₂	Her üçlü sistem için farklı katsayı setleri
Weymann-Frenkel	Urbain	Riboadd	Endüstriyel kalıp flaksları (Na ₂ O-CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	Sadece sınırlı kompozisyon-sıcaklık aralıkları için geçerli
Weymann-Frenkel	Urbain	Senior-Srimivasachar	Kömür külü curufları (Na ₂ O-K ₂ O-CaO-MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂)	Geniş veri setlerinde optimize edilmiştir, fakat tüm kompozisyon aralıkları için geçerli değildir
Weymann-Frenkel	Urbain (+ düzeltme faktörü)	Streeter	Belirli kömür külü curuf setleri (Na ₂ O-K ₂ O-CaO-MgO-FeO- TiO ₂ - Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SO ₃)	Sadece sınırlı kompozisyon-sıcaklık aralıkları için geçerli
Weymann-Frenkel	Urbain (+ değiştirilmiş)	Kondratiev-Jak	Metalik demir doygunluğunda CaO-FeO- Al ₂ O ₃ - SiO ₂	Dört bileşenli sistemlerde tüm kompozisyon aralıklarında geçerlidir

Çizelge 3.4 Curuf viskozitelerinin belirlenmesinde kullanılan modeller ve özellikleri [46]
(devamı)

Weymann-Frenkel	Yarı Yapısal: Hücre modeli	Zhang-Jahanshahi	CaO-MgO-MnO-FeO- Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	TD hücre model parametreleri kullanımının gerektirmektedir
Bockris-Reddy	Yarı Yapısal: Atomic çift model	Reddy	(Ca,Mg,Ba,Sr)O-SiO ₂ + (Na,K)O-B ₂ O ₃ , Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	O köprü konsantrasyonlarını hesaplamak için Yokokawa TD atomik çift modeli gerekmektedir
Yarı Yapısal: Ağ parametresi + baziklik indeksi		lida	Kalıp flaksları ve metalurjik curuflar	Baziklik indeksi kullanımını gerektirmektedir
Eyring	TD: Karışım Gibbs serbest enerjisi	KTH	Metalurjik curuflar	Katsayılar yayınlanmamıştır
TD: Adam-Gibbs teorisi	TD: Konfigürasyonel entropi	Konfigürasyonel entropi	Silikat sistemleri için genel model	Gerekli curufun konfigürasyonel entropisi
TD:Clausius-Clapeyron	Deneyssel	McCauley-Apelian	Endüstriyel curuflar(Na ₂ O-K ₂ O—CaO-MgO-FeO-MnO-ZrO ₂ -CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂)	Sadece sınırlı kompozisyon-sıcaklık aralıkları için geçerli

Viskozitenin belirlenmesi ilk başlarda yalnızca belirli aralıklarda yapılan deneyssel verilere dayanılarak modeller oluşturulmuştur. Ancak bu çok dar bir yelpazedeki bileşimler ve parametreler için geçerli olmuştur. Bazı modeller, yalnızca Arrhenius eşitliğine (3.29) bağlı olarak verilmiştir. Ancak bunlar yalnızca sıcaklığa bağlı modeller olmakta ve bileşim hakkında bir yorum yapmamaktadırlar. Daha gelişmiş modeller viskozite tanımını fizikokimyasal temellere bağlamışlardır. Örneğin NPL modelinde viskozitenin sıcaklık değişimi Arrhenius eşitliği ile değişmekle birlikte kompozisyon değişimini optik bazikliğe bağlanmaktadır. Temel olarak Weymann-Frenkel kinetik teorisine bağlı modeller ise Urbain tarafından belirlenmiş olup, çeşitli araştırmacılar farklı sistemlere göre geliştirmişlerdir. Bu teorinin önceki Arrhenius temelli modellere göre daha kesin sonuç verdiği birçok araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir. Yarı yapısal modeller ise curufun kompleks iç yapısını hesaba katmak için geliştirilmişlerdir. Son yıllarda geliştirilen termodinamik yazılımları ise curuf yapısını ve özelliklerini ortaya koymak için kullanılmaya başlamış ve termodinamiksel olarak hesaplanan curuf viskozitesi modelleri geliştirilmiştir [14], [16], [41], [46], [47].

3.3.2.1 Urbain Modeli (Weymann-Frenkel)

Urbain modeli curuf viskozite tahmini için en çok kullanılan modellerden bir tanesidir. Model temel olarak $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemleri için geliştirilmiştir ve curuf bileşenleri cam yapıcılar (X_G), modifikatörler (X_M) ile Amfoterler (X_A) üç kategoriye ayrılmaktadır [14], [38];

$$X_G = X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (3.32)$$

$$X_M = X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} + X_{\text{FeO}} + X_{\text{MnO}} + X_{\text{CrO}} + X_{\text{NiO}} + X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{K}_2\text{O}} + X_{\text{Li}_2\text{O}} \\ + 2X_{\text{TiO}_2} + 2X_{\text{ZrO}_2} + 3X_{\text{CaF}_2} \quad (3.33)$$

$$X_A = X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + X_{\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (3.34)$$

Urbain modeli M_xO temeline dayandığı için ortaya fazladan iyon çıkaracaktır. Bunu düzeltilmesi için ise X_G , X_M , X_A değerleri (3.35) eşitliğindeki f_U düzeltme faktörüne bölünerek X_G^* , X_M^* , X_A^* değerleri elde edilmektedir.

$$f_U = 1 + X_{\text{CaF}_2} + X_{\text{TiO}_2} + X_{\text{ZrO}_2} \quad (3.35)$$

Model, viskoziteyi poise (P) cinsinden Weyman-Frenkel eşitliği ile şöyle açıklanmaktadır;

$$\eta = AT \exp\left(\frac{1000B}{T}\right) \quad (3.36)$$

Ayrıca Urbain A ve B katsayılarının bağıntısını şöyle bulmuştur;

$$-\ln A = 0,29B + 11,57 \quad (3.37)$$

B katsayısı şu formüllerle hesaplanmaktadır;

$$B = B_0 + B_1X_G^* + B_2(X_G^*)^2 + B_3(X_G^*)^3 \quad (3.38)$$

$$B_i = a_i + b_i\alpha + c_i\alpha^2 \quad (3.39)$$

$$\alpha = \frac{X_M^*}{X_M^* + X_A^*} \quad (3.40)$$

Urbain tarafından belirlenen a_i , b_i , c_i değerleri Çizelge 3.5'te verilmektedir. Sonradan CaO, MgO ve MnO için Çizelge 3.5'te verilen yeni değerler belirlemiş ve genel bir B_{gen} değeri bulmuştur;

$$B_{gen} = \frac{X_{CaO}B_{CaO} + X_{MgO}B_{MgO} + X_{MnO}B_{MnO}}{X_{CaO} + X_{MgO} + X_{MnO}} \quad (3.41)$$

Çizelge 3.5 Urbain Modelinin B parametreleri [46]

B Katsayı Formülü	i	a_i	b_i			c_i		
		Hepsi	Mg	Ca	Mn	Mg	Ca	Mn
$B_0 = 13,8 + 39,9355\alpha - 44,049\alpha^2$	0	13,2	15,9	41,5	20	-18,6	-45	-25,6
$B_1 = 30,481 - 117,1505\alpha + 139,9978\alpha^2$	1	30,5	-54,1	-117,2	26	33	130	-56
$B_2 = -40,9429 + 234,0486\alpha - 300,04\alpha^2$	2	-40,4	138	232,1	-110,3	-112	-298,6	186,2
$B_3 = 60,7619 - 153,9276\alpha + 211,1616\alpha^2$	3	60,8	-99,8	-156,4	64,3	97,6	213,6	-104,6

Kondratiev ve Jak[48], bu modeli $SiO_2-Al_2O_3-CaO-FeO$ curufları için değiştirmiştir. Forsbacka [49] ise $SiO_2-Al_2O_3-CaO-FeO$ için olan modeli, MgO, CrO ve Cr_2O_3 içeren curuflar için özelleştirmiştir.

3.3.2.2 Riboud Modeli (Weymann-Frenkel)

Riboud vd. [50], curuf bileşenlerini zincir oluşturma veya kırma özelliklerine göre beş farklı kategoriye ayırmıştır;

$$X_S = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} \quad (3.42)$$

$$X_C = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + X_{MnO} + X_{CrO} + X_{NiO} + X_{ZnO} + X_{Cr_2O_3} \quad (3.43)$$

$$X_A = X_{Al_2O_3} + X_{B_2O_3} \quad (3.44)$$

$$X_{Cf} = X_{CaF_2} \quad (3.45)$$

$$X_{Alk} = X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{Li_2O} \quad (3.46)$$

Bu kategorileri ilk başta $SiO_2-CaO-Al_2O_3-CaF_2-Na_2O$ sistemi için geliştirilmiş olup [50], bazı bileşenler, Mills vd. [16] tarafından eklenerek formülün kullanım alanı

geniştirilmiştir. Bu modelin temel aldığı Weyman-Frenkel eşitliği ise dPa-s cinsinden şu şekildedir;

$$\eta = AT \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (3.47)$$

Buradaki A ve B sabitleri ise şöyle hesaplanmıştır;

$$A = \exp(-19,81 + 1,73X_C + 5,82X_{Cf} + 7,02X_{Alk} - 35,76X_A) \quad (3.48)$$

$$B = 31140 - 23896X_C - 46356X_{Cf} + 39159X_{Alk} - 68833X_A \quad (3.49)$$

Bu model, geniş aralıktaki curuflar için geliştirilmiş olmasına rağmen tek negatif yanı farklı katyonların etkisinin aynı sayılmasıdır.

Riboud modeli, CaF_2 içeren curuflar için düşük değerler verdiği için birçok araştırmacı CaF_2 içeren kalıp curufları için çalışmalar yapmışlardır [51], [52], [53], [54], [55]. Ancak ESR curufları yüksek miktarda CaF_2 içermesi ve çok düşük miktarlarda veya hiç SiO_2 içermemesi nedeniyle bu modeller ESR curufları için hatalı sonuçlar vermektedir. Riboud modelini temel alarak ESR curuflarına en yakın modeli Shu ve Zhang [56]kurarak A ve B katsayılarını şu şekilde belirlemişlerdir;

$$A = \exp[-19,418706 - 9,643012X_{Al_2O_3} + 2,420617(X_{CaO} + X_{MgO}) + 6,118927X_{FeO} + 8,910487X_{CaF_2} - 7,839103(X_{Na_2O} + X_{K_2O})] \quad (3.50)$$

$$B = 24618,020027 + 33535,099820X_{Al_2O_3} - 15953,174341(X_{CaO} + X_{MgO}) - 23983,371742X_{FeO} - 35314,149875X_{CaF_2} - 3123,996491(X_{Na_2O} + X_{K_2O}) \quad (3.51)$$

3.3.2.3 NPL Modeli (Optik Baziklik ve Arrhenius)

NPL (Ulusal Fizik Laboratuvarı) Modeli, Arrhenius eşitliğine (3.29) ve optik bazikliğe (Λ_{Corr}) dayanmaktadır. Mills ve Sridhar [29] tarafından geliştirilen bu yöntemde viskozite Pa-s cinsinden şu formülle belirlenmektedir;

$$\eta = Ae^{\left(\frac{B}{T}\right)} \quad (3.52)$$

Bu modeldeki A ve B katsayıları ise şöyle verilmiştir;

$$\ln\left(\frac{B}{1000}\right) = -1,77 + \frac{2,88}{\Lambda_{Corr}} \quad (3.53)$$

$$\ln A = -232,69(\Lambda_{Corr})^2 + 357,32\Lambda_{Corr} - 144,17 \quad (3.54)$$

Ray ve Pal ise [57] ergiyik camlar için viskoziteyi bu modelin aksine Arrhenius yerine Weymann-Frenkel ile birleştirmiş ve curuflar için pek kesin sonuçlar vermese de standart camlar için uygulanabilecek bir model geliştirmiştir. Ayrıca Choudry vd. [58] SiO₂-PbO-K₂O(Na₂O) sistemleri için de viskoziteye bağlı modeller elde etmişlerdir. Shu vd. [59] CaO-FeO-MgO-MnO-SiO₂ sistemi için optik bazikliğe bağlı Mills ve Sridhar'ın modelini geliştirerek karşılaştırmıştır.

Shankar vd. ise [31] yeni bir baziklik modeli ile (Λ_{Sh}), (3.20) farklı A ve B katsayıları hesaplamış ve buna göre yüksek fırın curufları için daha az sapma değerine sahip bir model elde etmiştir. Bu A ve B katsayıları ise şöyle verilmiştir;

$$\ln A = -0,3068B - 6,7374 \quad (3.55)$$

$$B = -9,897\Lambda_{Sh} + 31,347 \quad (3.56)$$

3.3.2.4 İida Modeli (Baziklik İndeksi ve Arrhenius)

İida viskozite modeli, Arrhenius tipi bir eşitliğe ve curufun ağ yapısını hesaba katan bir B_i baziklik indeksine bağlı bir modeldir. Bu model, E, aktivasyon enerjisi, η_0 , tahmini viskozite ve viskozite birimi Pa.s olmak üzere şöyle tanımlanabilir [60];

$$\eta = A\eta_0 \exp\left(\frac{E}{B_i}\right) \quad (3.57)$$

Burada A ve E değerleri ile η_0 T sıcaklığına bağlı değişkenler olmak üzere şöyle belirlenmektedir;

$$A = 1,029 - 2,078 \cdot 10^{-3}T + 1,05 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (3.58)$$

$$E = 28,46 - 2,884 \cdot 10^{-2}T + 4 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (3.59)$$

$$\eta_0 = \sum \eta_{0i}X_i \quad (3.60)$$

$$\eta_{0i} = 1,8 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{(M_i \cdot T_{mi})^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{H_i}{RT}\right)}{(V_{mi})^{2/3} \cdot \exp\left(\frac{H_i}{RT_{mi}}\right)} \quad (3.61)$$

Burada X_i , M_i , T_{mi} ve V_{mi} , bir i bileşeninin sırasıyla mol oranı, mol ağırlığı, ergime sıcaklığı ve molar hacmi olarak verilmektedir. H_i ise bir i bileşeninin ergime entalpisidir ve şu basitleştirilmiş formülden hesaplanabilir [60];

$$H_i = 1,8 \cdot (T_{mi})^{1/2} \quad (3.62)$$

lida baziklik indekisini (B_i) de şu formülle hesaplamıştır;

$$B_i = \frac{\sum(\alpha_i \cdot W_i)_B + (\alpha_i^* \cdot W_i)_{Fe_2O_3} + (\alpha_i^* \cdot W_i)_{Cr_2O_3}}{\sum(\alpha_i \cdot W_i)_A + (\alpha_i^* \cdot W_i)_{Al_2O_3}} \quad (3.63)$$

Bu formülde α_i ve W_i , sırasıyla bir i bileşeninin spesifik katsayısı ve ağırlıkça yüzdesi olarak alınmaktadır. B indisi bazik oksit ve florürleri (CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Li_2O , FeO , MnO , CrO , CaF_2 , vs.), A indisi ise asidik oksitleri (SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2) tanımlamaktadır. α_i^* ise amfoterik oksitlerin spesifik katsayısını vermektedir. α katsayısının sıcaklık ve kompozisyonla değişmediği varsayılırsa $\alpha_i^* = \alpha_i$ olarak alınabilir. Buna göre genel bir curuf için tanımlanan bileşenler ve bunların T_m , ergime sıcaklığı ile bu sıcaklıktaki yoğunluk (ρ_m), mol ağırlıkları (M_i), molar hacimleri (V_m), tahmini viskoziteleri (η_{0i}) ile spesifik katsayıları Çizelge 3.6'da verilmektedir [60].

Çizelge 3.6 Curufta bileşenlerinin T_m , ergime sıcaklığı ile bu sıcaklıktaki yoğunluk (ρ_m), mol ağırlıkları (M_i), molar hacimleri (V_m), tahmini viskoziteleri (η_{0i}) ile spesifik katsayıları [60]

Bileşen		(T _m) _i (K)	(ρ _m) _i (gr/cm ³)	M _i (gr/mol)	(V _m) _i (cm ³ /mol)	η _{0i} (mPa.s)	α _i
Asidik Oksit	SiO ₂	2001	2.20	60.08	27.29	0.13170 exp(5613.5/T)	1.48
	ZrO ₂	2950	5.68	123.22	21.69	0.21281 exp(8943.8/T)	0.08
	MoO ₃	1068	3.25	143.94	44.29	0.15016 exp(2642.5/T)	0.96
	B ₂ O ₃	723	1.67	69.62	41.69	0.10772 exp(1654.6/T)	1.12
	P ₂ O ₅	845	2.30	141.94	61.71	0.11907 exp(1995.1/T)	1.23
	GeO ₂	1389	3.39	104.61	30.86	0.16253exp(3622.2/T)	0.56
	V ₂ O ₅	943	2.32	181.88	78.40	0.11518 exp(2275.9/T)	0.53
Amfoterik oksit	Al ₂ O ₃	2313	3.04	101.96	33.58	0.14792 exp(6679.5/T)	0.10
	Fe ₂ O ₃	1838	4.24	159.69	37.66	0.17405 exp(5069.3/T)	0.08
	TiO ₂	2108	3.65	79.87	21.88	0.17536 exp(5975.6/T)	0.36

Çizelge 3.6 Curufta bileşenlerinin T_m , ergime sıcaklığı ile bu sıcaklıktaki yoğunluk (ρ_m), mol ağırlıkları (M_i), molar hacimleri (V_m), tahmini viskoziteleri (η_{oi}) ile spesifik katsayıları [60] (devamı)

Bazik Oksit	BaO	2190	4.82	153.33	31.79	$0.18891 \exp(6255.6/T)$	0.67
	CaO	2873	2.39	56.08	23.49	$0.13651 \exp(8664.4/T)$	1.53
	MgO	3073	2.49	40.30	16.16	$0.14743 \exp(9393.1/T)$	1.51
	K₂O	980	2.30	94.20	40.96	$0.12787 \exp(2383.4/T)$	1.37
	Na₂O	1193	2.27	61.98	27.25	$0.13621 \exp(3017.9/T)$	1.94
	LiO	2000	1.49	29.88	20.07	$0.11400 \exp(5610.1/T)$	3.55
	MnO	2053	4.18	70.94	16.97	$0.19612 \exp(5789.0/T)$	1.03
	FeO	1642	4.62	71.84	15.55	$0.21163 \exp(4427.7/T)$	0.96
	Cr₂O₃	2538	5.22	151.99	29.12	$0.19708 \exp(7466.6/T)$	0.13
	PbO	1159	8.52	223.20	26.20	$0.26535 \exp(2915.0/T)$	0.43
	CaF₂	1691	2.55	78.07	30.62	$0.14025 \exp(4586.8/T)$	1.53

Kalicka vd. [26] CaF₂ içeren curuflar için B_i değeri için şöyle bir düzeltme faktörü belirlemiştir;

$$B_{iCorr} = B_i[0,33(\%CaF_2)^2 + 0,17(\%CaF_2) + 1] \quad (3.64)$$

3.3.2.5 KTH Modeli (Errying)

Errying eşitliğine dayanan KTH modeli, İsveç Kraliyet Teknoloji Enstitüsü tarafından geliştirilmiş ve bugün çeşitli termodinamik programlarında kullanılan bir tahmin modelidir. Temel olarak Pa.s birimindeki viskozite şöyle tanımlanır [61];

$$\eta = \frac{hN_A\rho}{M} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (3.65)$$

Burada h , Plank sabiti, N_A , Avogadro sayısı, ρ ve M , ergiyiğin yoğunluğu ve moleküler ağırlığı, R , gaz sabiti, T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. ΔG^* , sıcaklık ile kompozisyonun bir fonksiyonu olan aktivasyon Gibbs enerjisidir ve şöyle hesaplanır;

$$\Delta G^* = \sum X_i \Delta G_i^* + \Delta G_{mix}^* \quad (3.66)$$

ΔG_i^* , her bir bileşenin sıvı haldeki Gibbs aktivasyon enerjisini vermektedir ve sıcaklığa bağlı ΔG_{mix}^* ise bileşenlerin birbirleriyle etkileşimine bağlıdır. Oksitlerin bulunduğu bir sistemde, oksijen ortak anyon olduğu için katyonlar hesaba katılmalıdır [43], [61], [13].

Kondratiev ve Jak [62], Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ sistemi için, katyonların birbirleriyle olan aktivasyon enerjisini hesaba katan bir model belirlemiştir.

3.4 Curufların Elektriksel İletkenliği

Curuflar, ergiyik hale geçtiklerinde serbest dolaşan birçok anyon ve katyon oluşturarak elektriksel iletkenlik kazanmaktadırlar. Curuflarda elektrik iletimi yüksek oranda iyonik olarak gerçekleşmektedir. Oksitli curuflarda anyonların genellikle (SiO_4^- gibi) büyük iyonlar olduğu ve hareket kabiliyetinin düşük olduğu varsayılırsa katyonlar tarafından elektrik iletiminin gerçekleşmesi muhtemeldir. Curufların elektrik iletkenliği, curuf içerisindeki katyonlara, dolayısıyla kompozisyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir [14], [15], [16], [63], [64].

Ergiyik curuf, elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüştüren bir direnç ortamıdır. ESR prosesinde genellikle 20-50 V arasında değişen bir potansiyel enerji için curufun elektriksel iletkenliği, ergiyik curufun sıcaklığını ve dolayısıyla metalin ergime hızını etkileyecektir. Ergime hızının yüksek olması her ne kadar üretim hızının da artması anlamına gelse de elektrot ucundan ergiyen metalin damla damla akması yerine sabit bir akış sergilemesi ve yeterli metal-curuf ara yüzeyinin oluşamaması ve katılaşma esnasında yüksek ısı gradyanının dikey katılaşma yerine dairesel katılaşması yüksek sıcaklığın dezavantajlarıdır. Bunun aksine curuf sıcaklığının düşük olması ise curufun tam ergiyememesi ve curuf içerisinde katı partiküllerin bulunması, dolayısıyla da kötü yüzey kalitesine sahip olma gibi dezavantajlara sahiptir [33], [34].

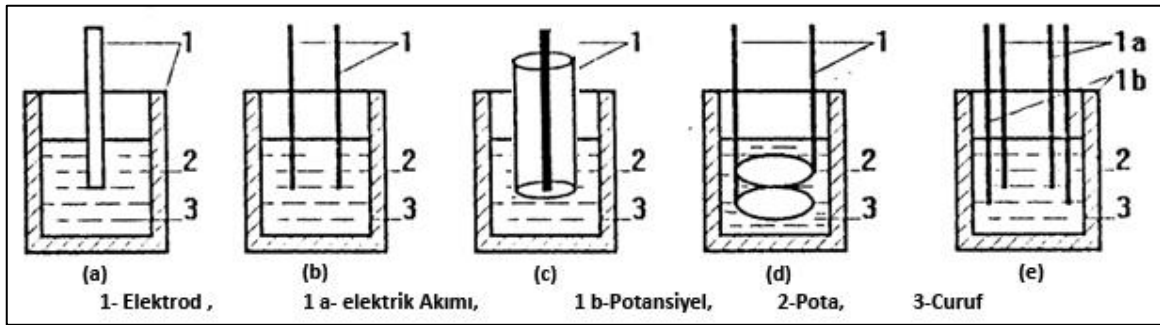
Ana bileşen olarak CaF_2 içeren curuflar, iyonik olarak tanımlanmaktadırlar. Sabit bir sıcaklıktaki iyonik ergiyiğin elektriksel iletkenliği katyonların hareket kabiliyeti ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Katyonların hareket kabiliyeti ise curuf içerisinde bulunan anyon ile katyonların birbirlerine bağlanma derecelerine, iyonların boyutlarına ve ergiyik viskozitesine bağlıdır. Saf CaF_2 elektriği, Ca^{+2} ve F^- iyonlarının hareketleri ile iletmektedir. Saf CaF_2 'e bir oksit eklendiğinde, her ne kadar F^- ile O^{2-} iyonlarının boyutları birbirine yakın olsa da oksijenin -2 yükünden dolayı daha kararlı bir bileşik yapması nedeniyle, elektriksel iletkenlik düşüş gösterir. Al_2O_3 , TiO_2 gibi kısmi polar bağlı oksitler, saf iyonik bağlı oksitlere göre iletkenliği daha fazla düşüreceklerdir. Bunun sebebi ise kısmi polar bağlı oksitlerin kompleks ve büyük boyutlara sahip iyonlar oluşturmalarıdır. Örneğin, AlO_3^- , AlOF_2^- gibi. Ayrıca ergiyiğin ergime sıcaklığının altına

inildiğinde oluşacak katı partiküller sebebiyle elektriksel iletkenlik hızlı bir düşüş gösterir [34].

3.4.1 Sıvı Curufların Elektriksel İletkenlik Ölçüm Yöntemleri

Sıvı curuflarda elektriksel iletkenlik ölçümü için temel işlem iki veya daha fazla elektrot arasında bir akım geçirerek curufun direnci ölçülmekte ve buradan curuf iletkenliği hesaplanmaktadır.

İletkenlik ölçümü için merkez elektrot hücresi, çift tel elektrotlu hücre, çift dairesel plaka elektrotlu hücre, silindir elektrotlu hücre ve dört elektrotlu hücre kullanılmaktadır.



Şekil 3.6 Curufların elektriksel iletkenliklerini belirlemede kullanılan (a) merkez elektrot hücresi, (b) çift tel elektrotlu hücre, (c) çift dairesel plaka elektrotlu hücre, (d) silindir elektrotlu hücre, (e) dört elektrotlu hücre şematik gösterimi [14], [65]

Merkez elektrot yönteminde (Şekil 3.6 (a)) yüksek saflıkta Pt veya Pt-R alaşımından oluşan bir çubuk ergiyiğe daldırılmakta ve aynı bileşimdeki pota ikinci elektrot olarak davranmaktadır. Bu yöntemin olumlu yanı elektrot ara yüzeylerinin geniş olması nedeniyle daha kolay ölçüm alınabilmesidir. Olumsuz yanı ise daldırılan elektrotun çok dikkatli yerleştirilmesi gerekliliği ve ölçülen direnç değerlerinin düşük olmasıdır [14], [65], [66].

Çift elektrotlu yöntemlerde çeşitli şekillerde elektrotlar kullanılmaktadır. Birbirine paralel ve eşit derinliğe daldırılan tel veya dikdörtgen plaka elektrotlar ile birbirileri arasındaki curufun direnci ölçülmektedir (Şekil 3.6 (b)). Metalden veya grafitten oluşan iletken potanın kısa devre yapmaması için elektrotlar arası mesafe, elektrotların pota duvarları ve tabanı arasındaki mesafesinden daha kısa olmalıdır [14], [65].

Bir başka çift elektrotlu yöntemde ise (Şekil 3.6 (c)) bir dairesel içi boş silindir elektrot ile ortasına yerleştirilen tel veya çubuk elektrottan oluşmaktadır. Bu yöntem ile pota ile olacak herhangi bir kısa devre engellenmiş olmaktadır [14], [65]. Aynı şekilde alt alta birbirine paralel olarak yerleştirilen iki dairesel kesitli elektrot (Şekil 3.6 (d)) ile de bu problem engellenmektedir [65].

Dört elektrot kullanılan yöntemde (Şekil 3.6 (e)) ise iki adet dış elektrot, iki adet de iç elektrot kullanılmaktadır. Dış elektrotlar akım, iç elektrotlar ise voltaj kaynağı durumundadırlar. Bu yöntemle hücrede bulunabilecek hata payları minimuma indirilmektedir [14], [65].

Bu yöntemler ile elde edilen direnç değerleri, curuf kompozisyonu ve ölçüm sıcaklığı ile elektrotların sıvı curuf içerisine daldırma derinlikleri, geometrileri ve birbirilerinden uzaklıklarına bağlıdır. Bileşimi belirli bir curufun, belirli bir sıcaklıktaki özgül elektrik iletkenliği değerleri (κ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) şöyle hesaplanmaktadır [67], [68];

$$\kappa = C/R_x \quad (3.67)$$

Burada C, bir sabit sayı, R_x ise ölçülen direnç değerleridir. Buradaki C sabit sayısı, direnç ölçümü yapılan hücreye bağlı bir sabittir. Eğer kullanılan elektrotlar dairesel kesitli tellerse l , iki prob arasındaki mesafe, h , daldırma derinliği, A , sıvı içerisindeki prob yüzey alanı ve r , tel çapı olmak üzere [48];

$$C = \frac{l}{A} = \frac{l}{\pi r^2 + 2\pi r h} = \frac{l}{\pi r(r + 2h)} \quad (3.68)$$

olmaktadır. Dolayısıyla özgül elektrik iletkenliği formülü şu şekilde tanımlanabilir;

$$\kappa = \frac{1}{R_x} \cdot \left[\frac{l}{\pi r(r + 2h)} \right] \quad (3.69)$$

Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla Arrhenius eşitliğine bağlı olarak değişmektedir.

3.4.2 Curuf Elektriksel İletkenlik Modelleri

Elektriksel iletkenlik daha önce de belirtildiği gibi serbest iyonların hareketi ile sağlanmaktadır. Bundan yola çıkarak literatürde bulunan curufların elektriksel

iletkenlik modelleri de bu serbest iyonların bir ölçüsü gibi olan baziklik veya optik bazikliğe dayanmaktadır.

Segers vd. [69] de yine Arrhenius eşitliğine bağlı bir elektriksel iletkenlik değişiminden bahsetmişler ve $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-CaO-MgO}$ sisteminin 1500°C 'deki değişen kompozisyona karşı elektriksel iletkenliğin değişimini incelemişlerdir. Ancak, bu çalışmada elektriksel iletkenliğin değişimini bileşenler için ayrı ayrı incelemişler ve belirli bir modele oturtmamışlardır. Ancak elektriksel iletkenliğin değişimi hakkında önemli bilgiler vermişlerdir. Bunlar;

- $\text{SiO}_2\text{-MnO-CaO}$ curuflarında CaO yerine MgO eklenmesinin elektriksel iletkenliği belirgin olarak etkilemediği,
- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-CaO-MgO}$ sisteminde ise Al_2O_3 yerine SiO_2 eklendiğinde ise elektriksel iletkenliğin düştüğüdür.

Sarkar [63], Eşitlik (3.13)'e benzeyen bir baziklik oranına bağlı olarak $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sistemi için 1505, 1550 ve 1595°C 'de her bir sıcaklık için ayrı ayrı birer eşitlik belirlemiştir.

Zhang ve Chou yaptıkları çalışmalarda [64], [70], $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ve $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemlerinin elektriksel iletkenliğini modellemek için Arrhenius eşitliğine bağlı genel bir formül kullanmışlardır;

$$\ln \kappa = \ln A - \frac{B}{RT} \quad (3.70)$$

Ve B de optik bazikliğe bağlı aktivasyon enerjisi olmak üzere;

$$B = m \cdot \Lambda_{\text{Corr}} + n \quad (3.71)$$

Burada A, m ve n birer sabit, R evrensel gaz sabiti ve T mutlak sıcaklık olmaktadır. Araştırmacıların ortaya koyduğu model, yalnızca yukarıda belirtilen sistemler için özel A, m ve n sabit sayıları belirtilen, optik bazikliğin 0,58 ile 0,67 arasında olduğu, sistemlerin her bir bileşeninin belirli miktarlarda bulunduğu şartlarda ve $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında geçerli olmaktadır [70].

Hara vd. [68] ise bazı ESR curufları kullanarak elektriksel iletkenlik ölçümü yaptıkları çalışmada, $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ikili sistemleri ile $\text{CaF}_2\text{-CaO-(CaS, Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ üçlü sistemlerini ve bunların 4'lü çok bileşenli sistemlerini incelemişlerdir. Bunun sonucunda ise ESR curuflarının elektriksel iletkenliği için hata payı %10'u geçmeyen şu formülleri ortaya koymuşlardır;

$$\kappa = \exp(1,911 - 1,38X_x - 5,69X_x^2) + 0,0039(T - 1700) \quad (3.72)$$

$$X_x = X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,75 \cdot X_{\text{SiO}_2} + 0,5(X_{\text{TiO}_2} + X_{\text{ZrO}_2}) + 0,2(X_{\text{CaO}} + 2X_{\text{CaS}}) \quad (3.73)$$

Belirtilen hata payı içerisinde kalabilmek için modeldeki temel kısıtlamalar ise, $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0 - 0,38$, $X_{\text{SiO}_2} = 0 - 0,17$, $X_{\text{TiO}_2} = 0 - 0,18$, $X_{\text{ZrO}_2} = 0 - 0,15$, $X_{\text{CaO}} = 0 - 0,65$, $X_{\text{CaS}} = 0 - 0,17$, $T = 1550 - 1780^\circ\text{C}$ arasında olmalıdır.

Chiho ve Shunhua [8], ESR curufları için yaptıkları çalışmada, $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ sistemlerine çeşitli oranlarda FeO , SiO_2 , MnO , MgO , TiO_2 ve Cr_2O_3 eklemiş ve her bir bileşenin elektriksel iletkenliğe etkilerini inceleyerek her birinin ayrı ayrı etkisini sabit sıcaklıktaki eşitliklerle belirtmiştir.

Araştırmacılara göre bahsedilen sistemlere ilave edilen FeO ve MnO hemen hemen aynı oranda curufun elektriksel iletkenliğini artırmaktadırlar. MgO (<% 15) ve düşük miktarlarda eklenen (<% 1,5) TiO_2 ve Cr_2O_3 katkısı ise bir maksimum noktasına kadar elektriksel iletkenliği artırmakta ve ardından düşmesine neden olmaktadır. Buna ek olarak % 1,5'tan daha düşük miktarlarda eklenen SiO_2 'nin ise iletkenliği etkilemediğini belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmacılara göre $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde Al_2O_3 , kompleks Al-O-F iyonları oluşturmakta ve F^- iyonlarının hareket kabiliyetini kısıtlayarak elektriksel iletkenliği düşürmektedir. Ancak bir miktar CaO eklenmesi ile sisteme serbest O^{2-} eklenmekte ve oluşan kompleks Al-O-F iyonları parçalanarak ortama F^- iyonlar vermektedirler. Bu da bariz bir elektriksel iletkenlik artışı ile sonuçlanmaktadır [8].

Presoly vd. [71] ise $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$ sistemini saf CaF_2 ile karşılaştırma yapmıştır. Ayrı ayrı % 15 oranlarında CaO ve MgO katkısının elektriksel iletkenliği düşürdüğünü ve CaO 'in iletkenlik azalmasındaki etkisinin MgO 'ten daha fazla olduğunu gözlemlemiştir.

3.5 Curufların Yüzey Gerilimi

Curufların yüzey özellikleri, sıvı curuf ve metalin ara yüzeyinden empüritelerin uzaklaştırılması bakımından önemli bir faktördür. Özellikle curuf ile metalin ara yüzey gerilimi (γ_{ms}) kütle transferi için belirleyici bir rol oynamaktadır. Bu değer hem curufun yüzey gerilimi (γ_s), hem de metalin yüzey gerilimine (γ_m) bağlı olarak değişmektedir. Düşük ara yüzey gerilim değeri, inklüzyonların metalden curufa olan hareketini kolaylaştırmakla beraber metalin daha küçük damlacıklar oluşturmalarını sağlayacaktır. Bu da reaksiyon ara yüzeyini artıracığından daha iyi bir inklüzyon giderimine sebep olacaktır. Ancak ara yüzey geriliminin düşük olması sıvı curuf ve metal fazlarının birbirlerinden ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Bunun sonucunda ise metal fazında curuf, curuf fazında ise metal kalmasına sebep olabilir. Hatta ESR prosesinde metal-curuf ara yüzeyine uygulanan potansiyel ise ara yüzey gerilimini etkileyerek elektrokapılar etkisiyle işlemi daha karmaşıklştırmaktadır [34].

Ara yüzeyden gerçekleşen iyonik transferle inklüzyon uzaklaştırılmasının yanında metalik olmayan inklüzyonların uzaklaştırılabilmesi için de ara yüzey gerilimi önemli bir rol oynamaktadır. Metalik olmayan inklüzyonların uzaklaştırılabilmesi için şöyle bir durum gereklidir;

$$\gamma_{mi} > \gamma_{si} + \gamma_{ms} \quad (3.74)$$

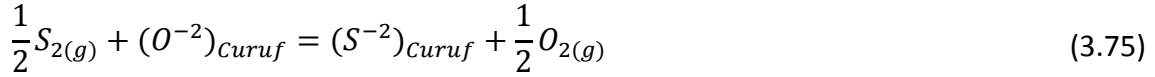
Burada γ_{mi} , inklüzyon ve sıvı metal ara yüzey gerilimi, γ_{ms} , curuf ile metalin ara yüzey gerilimi γ_{si} , inklüzyon ve sıvı curuf ara yüzey gerilimidir.

3.6 Curufların Kükürt Kapasitesi (C_s)

Genellikle çelik kalitesini belirleyen en önemli unsurlardan bir tanesi de çeliklerin kükürt içeriğidir. Kükürt, çelik içerisinde FeS oluşturarak kırılganlığa neden olmaktadır. Bu sebeple genellikle çelik içerisinde en fazla % 0,05 oranında müsaade edilen kükürt, bazı özel uygulamalar (örneğin otomat çelikleri) için %0,35'e kadar çelik içerisinde bulundurulabilmektedir.

Çelik üretimi ve saflaştırma işlemlerinde curuf yapısı ve bileşimi önemli bir rol oynamaktadır. İlk olarak Fincham ve Richardson [72] ergiyik bir curufun kükürt giderme

kabiliyetini kükürt kapasitesi (C_s) olarak açıklamış ve çeşitli curufların kükürt giderme özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için kullanılabileceğini belirtmiştir. Buna göre curufta S çözünmesi temel olarak şu reaksiyona göre gerçekleşmektedir;

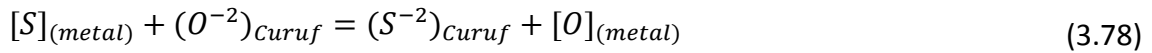


$$K = \frac{a_{S^{-2}} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{O^{-2}} \cdot P_{S_2}^{1/2}} \quad (3.76)$$

Bu formüle göre de C_s değeri, K, reaksiyonun denge sabiti, $a_{O^{-2}}$, metal içerisindeki oksijenin aktivite katsayısı ve $f_{S^{-2}}$, metal içerisindeki kükürdün Henry aktivite katsayısı olmak üzere şu eşitlikle bulunabilir;

$$C_s = (\%S_{Ağ.}) \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{K \cdot a_{O^{-2}}}{f_{S^{-2}}} \quad (3.77)$$

Fincham ve Richardson'dan sonraki tüm araştırmacılar temel reaksiyonu şu şekilde geliştirmişlerdir [24], [73], [74], [75];

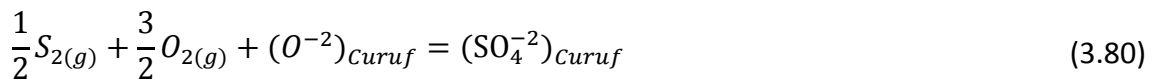


Bu reaksiyona göre C_s değeri ise şöyle hesaplanmaktadır;

$$a_{M_xO} = \frac{\gamma_{M_xS}}{K} \cdot \sum \frac{X_i M_i}{100 M_s} \cdot C_s \quad (3.79)$$

Bu eşitliklere göre bir curufun kükürt kapasitesi, curuf içerisindeki bileşenlerin kükürtlü bileşik oluşturma aktiviteleri ile ortamdaki oksijen ve kükürt aktivitelerine bağlı olmaktadır.

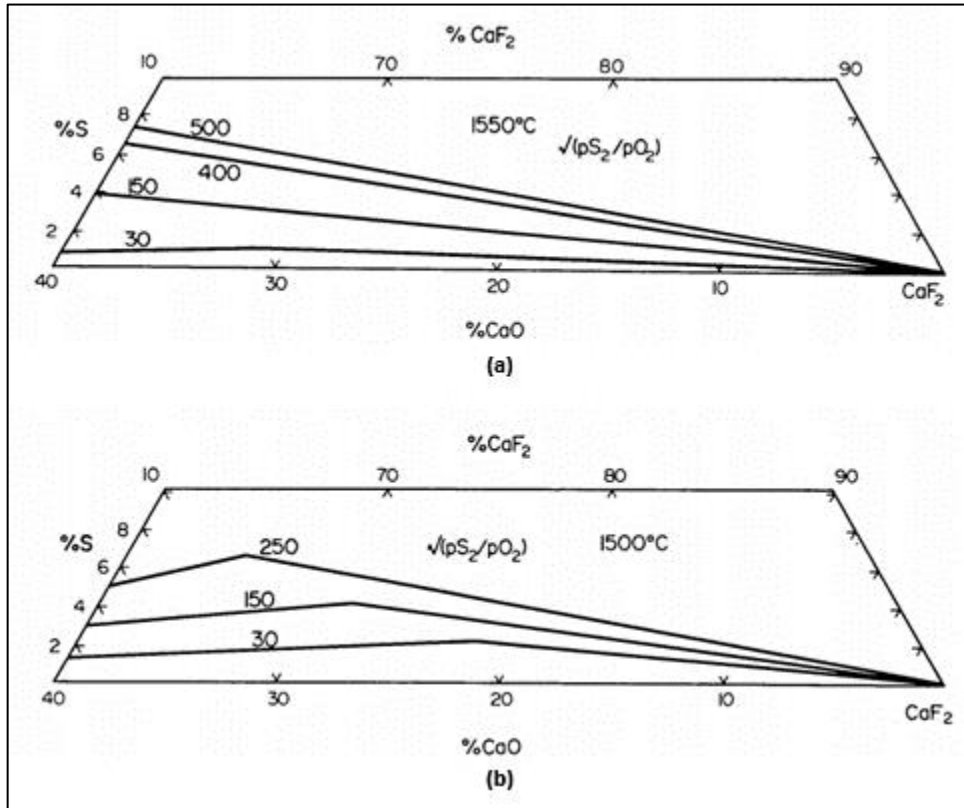
Buna ek olarak curuf içerisinde kükürt, sülfat iyonu (SO_4^{-2}) olarak da bulunabilir. Bunun oluşum reaksiyonu şöyle belirtilebilir [14];



$$K = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{O^{2-}} \cdot P_{S_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{3/2}} \quad (3.81)$$

Buna göre oksijen kısmi basıncı (P_{O_2}) 10^{-5} atm'den büyük olduğu durumlarda kükürt curuf içerisinde sülfat olarak bulunmaktadır.

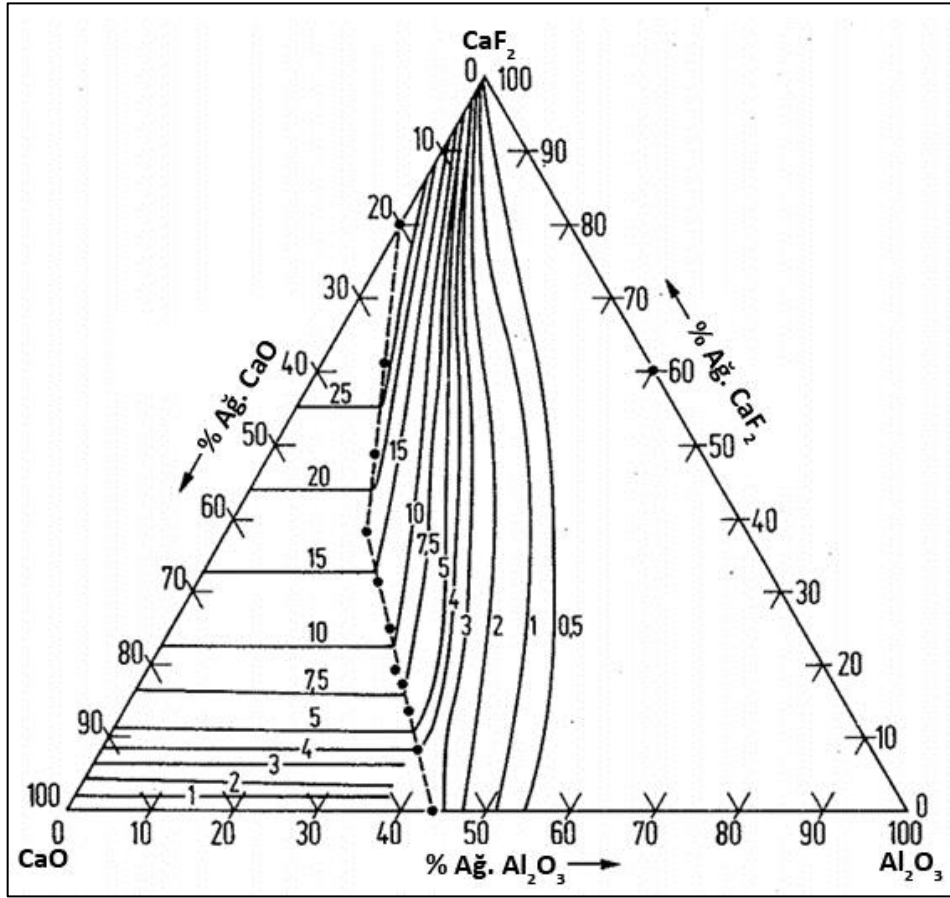
Saflaştırma işlemlerinde de curufun oksijen potansiyelinin yüksek olması metaldeki kükürdün curufa geçmesini sağlamaktadır. Curufun yüksek oksijen potansiyeli de içerdiği bazik oksitlerle sağlanmaktadır (CaO, FeO, MgO, MnO vs.) [76]. Literatürde CaF_2 -CaO curufları için 1500 ve 1550 °C'deki deney sonuçları Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7 CaO - CaF_2 curuflarında değişen P_{S_2}/P_{O_2} ve % CaO oranlarına göre a) 1550 °C ve b) 1500 °C'deki kükürt oranı değişimi [76]

Şekil 3.7'de belirtildiği üzere 1550°C'de %40 oranına kadar artan CaO miktarının ve P_{S_2}/P_{O_2} oranının kükürt kapasitesini artırdığı, 1500 °C'de ise kükürt kapasitesinin P_{S_2}/P_{O_2} oranının artmasıyla birlikte belirli CaO değerleri sonrası düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu da 1500 °C'de CaO artışı ile birlikte sıvı curufun içerisinde yüksek ergime sıcaklığına

sahip CaO'in katı partiküller oluşturmaya ve kükürt çözündürme kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır [76].



Şekil 3.8 CaO-CaF₂-Al₂O₃ üçlü sisteminde 1500 °C'de bileşim değişiminin kükürt kapasitesine etkisi ($C_s \times 10^{-3}$) [14]

Şekil 3.8'de belirtildiği üzere CaO ve CaF₂ artışıyla kükürt kapasitesi artmakta, Al₂O₃ artışıyla da azalmaktadır. Literatürde CaF₂'ün kükürt kapasitesini kimi yayınlarda artırdığı [14], [76], kimilerinde azalttığı veya etkilemediği [75], [77] belirtilmektedir. Esasında CaO, Al₂O₃ ve CaF₂'ün çeşitli element kapasitelerine etkisi kısmi optik baziklikleriyle doğru orantılı olmaktadır. Bu sebeple literatürde geçen çoğu çalışmada kapasitenin belirlenmesi için CaO, Al₂O₃ ve CaF₂'ün optik baziklik değerleri sırasıyla 1,00; 0,61 ve 0,43 olarak alınmaktadır. Dolayısıyla CaF₂, eğer CaO yerine katılıyorsa optik bazikliği düşüreceğinden kapasite değerlerini düşürecek, Al₂O₃ yerine konuyorsa yükseltecektir [28].

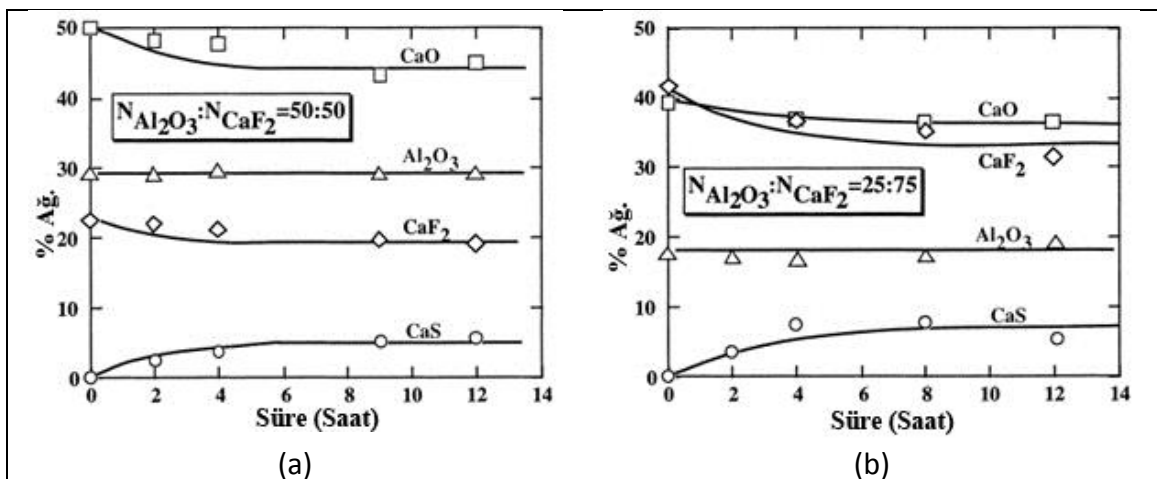
Her ne kadar ergiyik durumdaki MgO'ten, MgS oluşum serbest enerjisi (ΔG°) değeri CaO'ten yüksek olsa da yani curuftaki MgO artışı kükürt kapasitesinde bir düşüş

göstermesi gerekse de, tam aksine kükürt kapasitesinde ufak bir artış oluşturmaktadır. Bunun nedeni MgO 'ın, CaO 'ten daha düşük molekül ağırlığına sahip olması ve ergiyiğin ergime sıcaklığını düşürmesidir. Hatta sabit sıcaklıktaki CaF_2 - MgO sisteminin kükürt kapasitesinin CaF_2 - CaO sisteminden daha yüksek olduğu bilinmektedir [76].

CaO - SiO_2 ve MnO - SiO_2 curuflarında ise MnO içeren curufların sabit sıcaklıktaki kükürt kapasitesi daha yüksek olmaktadır. Oksitlerinden MnS ile CaS 'ün oluşumunun serbest enerjileri birbirilerine çok yakın olsa da MnS 'ün aktivitesinin CaS 'den daha düşük ve MnO 'ın aktivitesinin CaO 'ten daha yüksek olması bu farkı açıklamaktadır [73],[76].

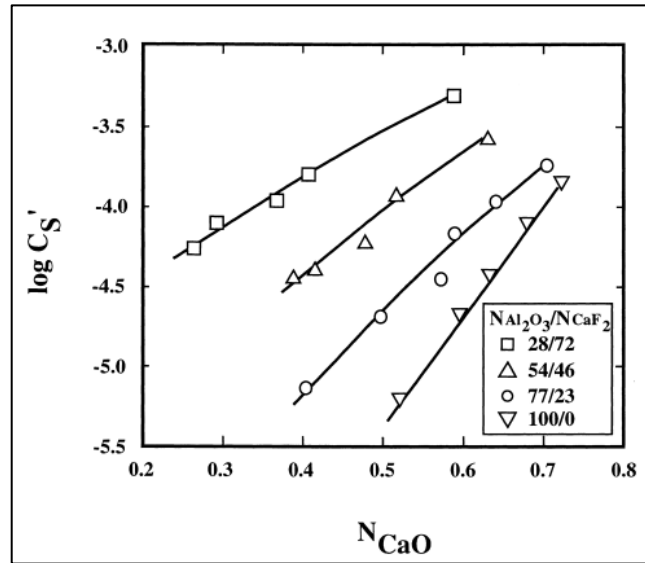
FeS ile CaS 'ün de ΔG° değerleri birbirine çok yakın olmaları sebebiyle curuf içerisine CaO yerine FeO eklenmesi kükürt kapasitesinde bir değişiklik yapmamaktadır. Ancak yüksek miktarda O_2 içeren ($P_{O_2} > 10^{-5}$) durumlarda ise sülfat oluşumu gerçekleşeceği ve $CaSO_4$ 'ün kararlılığı $FeSO_4$ 'tan daha yüksek olduğu için FeO 'ın kükürt kapasitesini düşürmesi beklenmektedir [76].

CaF_2 'den CaS oluşumu için ΔG° değerleri çok yüksek mertebededir, yani CaF_2 'ün curuflardaki kükürt kapasitesine etkisi göz ardı edilecek kadar düşük olmakla beraber ESR curufları gibi nispeten yüksek bazikliğe sahip curuflarda kükürt kapasitesini düşürmektedir [75], [77]. Ban-Ya vd. [75] Şekil 3.7'de görüldüğü gibi CaF_2 - CaO - Al_2O_3 sisteminde CaO miktarının azalarak CaS 'e dönüştüğünü ve CaF_2 azalışının da buharlaşma nedeniyle olduğunu öne sürmüşlerdir.



Şekil 3.9 CaO - CaF_2 - Al_2O_3 sisteminde ve $1600^\circ C$ 'de farklı Al_2O_3/CaF_2 oranlarında süreye bağlı olarak curuf bileşen değişimleri [75]

Diğer yandan aynı araştırmacılar, curuf içerisindeki CaO miktarının artışı ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ miktarının azalışıyla kükürt kapasitesinin artışı göstermişlerdir (Şekil 3.10) [75].



Şekil 3.10 CaO-CaF₂-Al₂O₃ sisteminde 1600 °C'deki CaO miktarı ve Al₂O₃/CaF₂ oranına göre kükürt kapasitesi değişimi [75]

3.6.1 Curuflarda Kükürt Kapasitesi Ölçüm Yöntemleri

Bir curufun kükürt kapasitesinin ölçümü, sıvı haldeki curuf ile bilinen bir oksijen ve kükürt kısmi basıncına sahip bir gaz karışımının denge halinde gerçekleştirilmektedir. Bunun için de nispeten düşük kısmi basınçlara sahip kükürt ve oksijen (genellikle 10^{-5} atm'den düşük) gaz karışımı gerekmektedir ve yalnızca oksijen ve kükürt gazlarının kullanımı mümkün olmadığı için CO-CO₂-SO₂, H₂-CO₂-SO₂, CO-CO₂-H₂S gaz karışımları kullanılmaktadır [76].

3.6.2 Curuflarda Kükürt Kapasitesi Modelleri

Sossinsky ve Sommerville [24], çeşitli oksit içerikli curuflarla 1400 ile 1700 °C arasında yaptıkları çalışmanın sonuçları ile literatürdeki diğer sonuçları, optik bazıklığa ve sıcaklığa bağlı bir kükürt kapasitesi formülünde birleştirmiştir;

$$\log C_S = \frac{22690 - 54640\Lambda}{T} + 43,6\Lambda - 25,2 \quad (3.82)$$

Taniguchi vd. [78], daha önce yapılan optik bazikliğe bağlı modelleri göz önünde bulundurarak CaO-Al₂O₃-SiO₂ curuflarında yine optik bazikliğe bağlı ancak bileşenlerinin özel etkilerini de hesaba katarak şöyle bir model ortaya çıkarmışlardır;

$$\log C_S = 8,709 + 109,3 \log \Lambda - \frac{11,889}{T} + 0,2729(\%SiO_2) + 0,1654(\%Al_2O_3) \quad (3.83)$$

Young vd. [79], Sossinsky ve Sommerville'in optik bazikliğe bağlı kükürt kapasitesi formülünü geliştirerek şu eşitlikleri vermiştir;

$\Lambda < 0,8$ için

$$\log C_S = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223(\%SiO_2) - 0,02275(\%Al_2O_3) \quad (3.84)$$

$\Lambda \geq 0,8$ için

$$\log C_S = -0,6261 + 0,4828\Lambda + 0,7197\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144(\%FeO) \quad (3.85)$$

Zhang ve Toguri [80] de oksitli bazik curuflarda optik baziklikle artan ve CaO, FeO, MnO, MgO ve SiO₂'ye bağlı bir kükürt kapasitesi ve L_s kükürt dağılımı modeli ortaya çıkarmıştır.

Shankar vd. [81], yüksek oranda SiO₂ içeren (%SiO₂=30-40) curuflar için optik baziklikle artan ve %Al₂O₃ miktarına bağlı bir model geliştirmişlerdir;

$$C_S = 9,852 * 10^{-6}(\%Al_2O_3) + 0,01547\Lambda - \frac{16,2933}{T} + 0,002401 \quad (3.86)$$

Simeonov vd. [82] ise CaO-CaF₂-SiO₂-Al₂O₃ sisteminde yalnızca sıcaklığa bağlı bir kükürt dağılım (L_s) modeli ortaya koymuşlardır.-

3.7 Curufların Fosfat Kapasitesi (C_p)

Curuflarda fosfor, fosfat halinde bulunmakta ve fosfor giderme reaksiyonu ise genel olarak şöyle yazılmaktadır [28];

$$[P] + \frac{5}{2}[O] + \frac{3}{2}(O^{-2})_{Curuf} = (PO_4^{-3})_{Curuf} \quad (3.87)$$

Buradan hareketle temel reaksiyon şu şekilde belirtilebilmektedir;

$$\frac{1}{2}P_{2(g)} + \frac{5}{4}O_{2(g)} + \frac{3}{2}(O^{-2}) = (PO_4^{-3}) \quad (3.88)$$

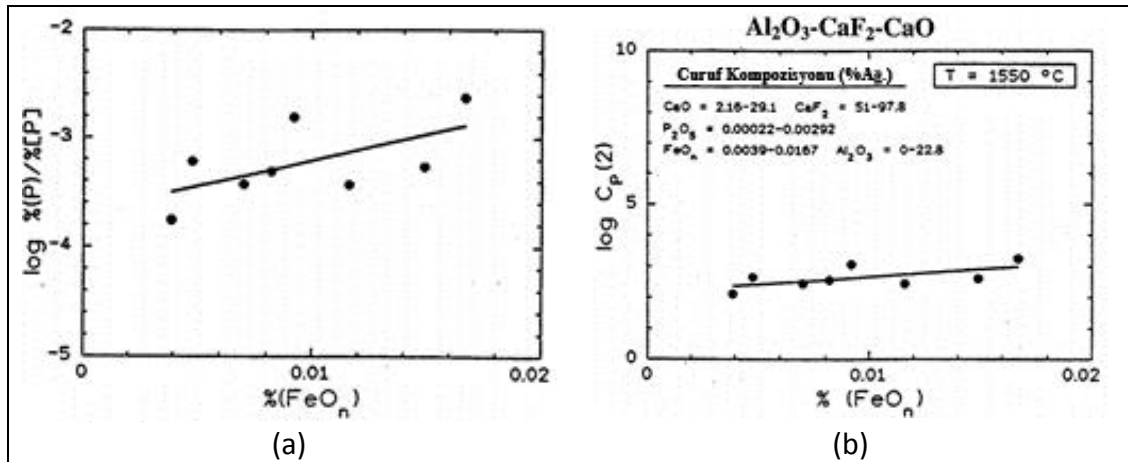
$$K = \frac{a_{PO_4^{-3}}}{(a_{O^{-2}})^{3/2} \cdot P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} \quad (3.89)$$

Ve fosfat kapasitesi de şu eşitlikle belirlenmektedir;

$$C_{PO_4^{-3}} = \left(\%PO_4^{-3} \right)_{Ağ.} \cdot \frac{1}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K \cdot (a_{O^{-2}})^{3/2}}{f_{PO_4^{-3}}} \quad (3.90)$$

Reaksiyonlara göre metalden fosfor giderimi ancak curufun yüksek oksijen potansiyeline sahip olduğu durumlarda gerçekleşmektedir [83]. Ancak belirli bir oksijen potansiyelinin üzerinde ise $(a_{O^{-2}} > 4 \cdot 10^{-3})$ oksijen potansiyel artışının, fosfor giderimine etkisi azalmaktadır [84].

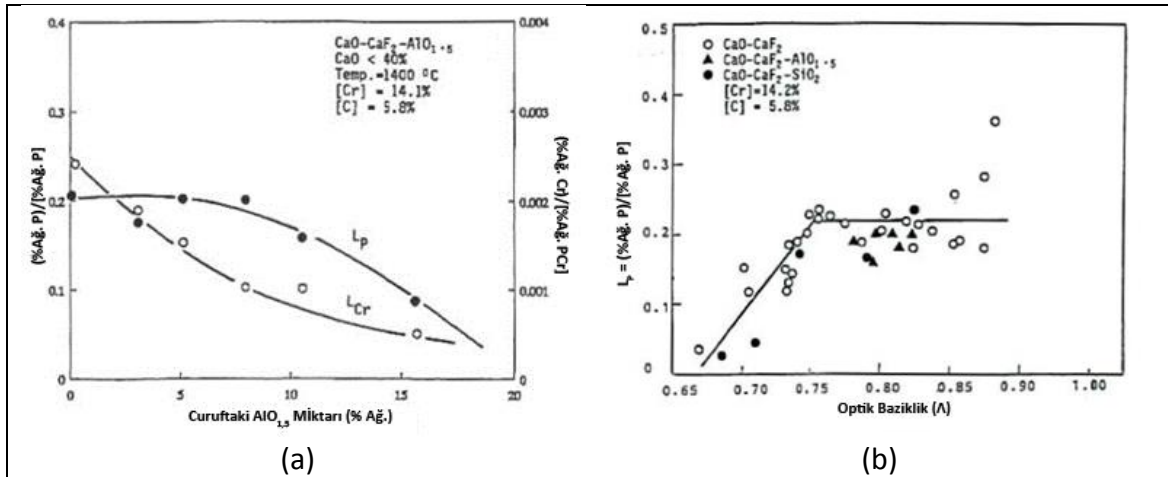
Oksijen kısmi basıncının (P_{O_2}) 10^{-18} atm'den düşük olduğu durumlarda fosfor curufta fosfat yerine fosfor bileşiği halinde bulunabilmektedir. Ancak pratikte metalurjik işlemler için fosfat halinde bulunduğu varsayılmaktadır [85].



Şekil 3.11 CaO-CaF₂-Al₂O₃ üçlü sisteminde 1550 °C'de FeO miktarının (a) fosfor dağılımı ve (b) fosfor kapasitesine etkisi [14]

Şekil 3.11'den görüldüğü üzere nispeten yüksek CaF_2 içeren curuflarda düşük miktarda FeO artışı fosfor kapasitesi ve dağılımını artırmaktadır [14].

Yang ve Edstrom [86], ferrokrom üretiminde kullanılabilecek CaF_2 - CaO sistemine Al_2O_3 ekleyerek fosfor ve krom dağılımını incelemiştir. Bu değişim Şekil 3.12 (a)'da verilmektedir. Ayrıca fosfor dağılımını optik bazıklıkla ilgisini Şekil 3.12 (b)'de göstermiştir.



Şekil 3.12 CaF_2 - CaO - Al_2O_3 sisteminde 1400 °C'de (a) Al_2O_3 miktarının fosfor ve krom dağılımına etkisi ve (b) optik bazıklığın fosfor dağılımına etkisi [86]

CaF_2 - CaO sistemine Al_2O_3 eklenmesi curuf içerisindeki oksijen potansiyelini düşürdüğünden curuf içerisinde oksitlenerek çözünecek olan fosfor ve krom miktarını azaltmaktadır. Aynı zamanda optik bazıklıkla artan fosfor dağılımı yaklaşık 0,76 değerine sahip optik bazıklıktan sonra sabit kalmaktadır.

3.7.1 Curuflarda Fosfat Kapasitesi Modelleri

Literatürde özellikle CaF_2 içeren curuflar için pek model bulunmamasına rağmen, florür ve alkali oksitleri içermeyen curuflar için Young vd. [79], sıcaklığa ve optik bazıklığa bağlı şöyle bir model ortaya koymuşlardır;

$$\log C_P = -18,184 + 35,84\Lambda - 22,35\Lambda^2 + \frac{22,930\Lambda}{T} - 0,06257(\%FeO) - 0,04256(\%MnO) + 0,359(\%P_2O_5)^{0,3} \quad (3.91)$$

Liu vd [87] ise ferromangan üretiminde kullanılan curuflarda geniş spektrumlu ve optik baziklik ile sıcaklığa bağlı bir fosfat kapasitesi modeli belirlemiştir;

$$\begin{aligned} \log C_{PO_4^{-3}} &= 6,26\Lambda - 13,05 + \frac{53617}{T} - 0,063X'_{SiO_4^{-4}} - 1,06X'_{AlO_3^{-3}} + 1,02X'_{F^{-}} \\ &+ 1,80X'_{Ba^{+2}} + 0,94X'_{Na^{+}} - 3,40X'_{Fe^{+2}} - 2,91X'_{Mg^{+2}} + 2,77X'_{Mn^{+2}} \end{aligned} \quad (3.92)$$

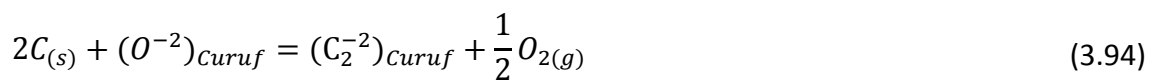
Aynı zamanda Liu vd [87] ise ferromangan üretiminde kullanılan curuflarda geniş spektrumlu ve optik baziklik ile sıcaklığa bağlı bir mangan kapasitesi modeli çıkarmıştır;

$$\begin{aligned} \log C_{Mn^{-2}} &= -0,25\Lambda - 3,64 + \frac{22511}{T} + 0,15X'_{SiO_4^{-4}} + 0,8X'_{AlO_3^{-3}} - 0,96X'_{Cl^{-}} \\ &- 1,58X'_{F^{-}} + 0,62X'_{Mn^{+2}} \end{aligned} \quad (3.93)$$

Burada X' , iyonların eşdeğer iyon oranlarıdır.

3.8 Curuflarda Karbon Kapasitesi

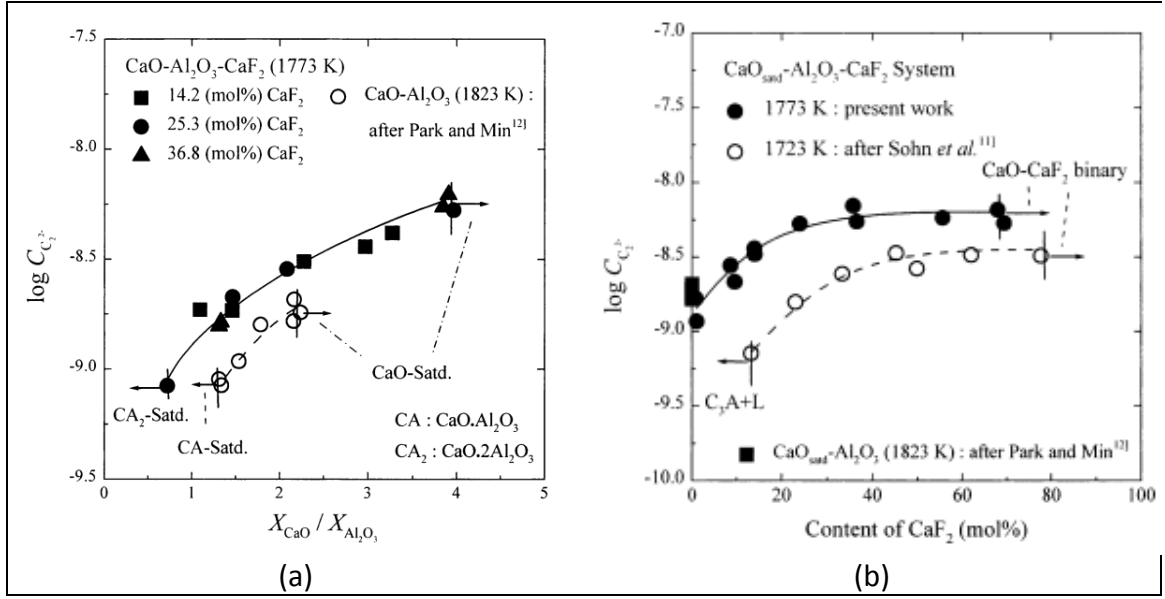
Karbon curuflarda oksitleyici atmosferde karbonat (CO_3^{-2}) veya redükleyici atmosferde karbür (C_2^{-2}) iyonu olarak bulunmaktadır. Buna göre karbür oluşum reaksiyonu şu şekilde olmaktadır;



$$C_{C_2^{-2}} = \left(\%C_2^{-2} \text{ Ağ.} \right) \cdot \frac{P_{O_2}^{1/2}}{a_C^2} = \frac{K \cdot a_{O^{-2}}}{f_{C_2^{-2}}} \quad (3.95)$$

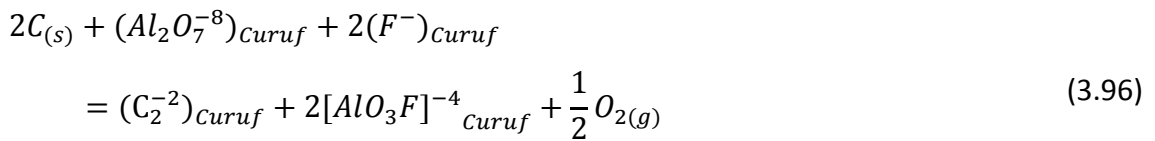
Buna göre temel olarak curufun oksijen potansiyeli arttıkça çözündürebileceği karbon miktarı diğer bir deyişle kapasitesi artacaktır [88].

CaO-Al₂O₃ ve CaO-Al₂O₃-CaF₂ curuflarının 1500 °C'deki karbon kapasiteleri Şekil 3.13'te verilmektedir.



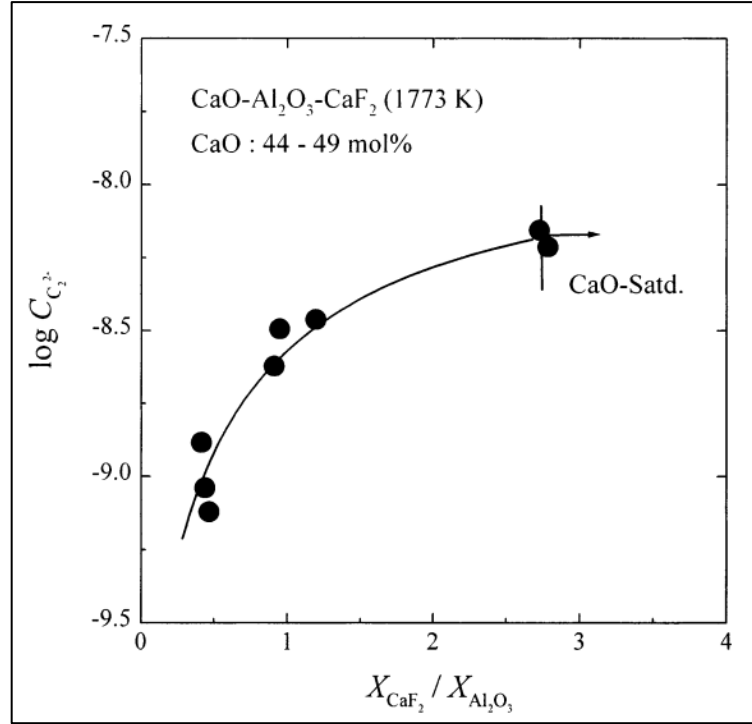
Şekil 3.13 (a) $CaO-Al_2O_3$ ve $CaF_2-CaO-Al_2O_3$ sisteminde 1500 °C’de CaO/Al_2O_3 oranının ve (b) $CaO-CaF_2$ ve $CaF_2-CaO-Al_2O_3$ sisteminde 1500 °C’de CaF_2 miktarının karbon kapasitesine etkisi [88]

Burada kalsiyum oksit miktarının artışıyla karbon kapasitesinin de arttığı görülmektedir. CaO , ortamdaki C ile reaksiyona girerek CaC_2 oluşturmakta ve curufta toplanmaktadır. $CaO-Al_2O_3$ sistemiyle karşılaştırıldığında CaF_2 katkısının karbon kapasitesini artırdığı görülmektedir. Buna ek olarak $CaO-CaF_2$ sistemi ele alındığında ise sistemde Al_2O_3 bulunması sonucunda karbon kapasitesi değerleri daha yüksek olmaktadır. Bu da CaF_2 ’ün Al_2O_3 ile reaksiyona girerek ortamın oksijen potansiyelini artırdığı söylenebilir [88];



$$K = \frac{f_{C_2^{-2}} \cdot (\%C_2^{-2} Agg.) \cdot a_{[AlO_3F]^{-4}}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{Al_2O_7^{-8}} \cdot a_{F^{-}}^2} \quad (3.97)$$

Bunun yanında bu üçlü sistem için CaF_2 ’ün molar olarak yaklaşık % 25’in üzerinde kullanılan CaF_2 ’ün karbon kapasitesini etkilemediği görülmektedir. Aynı zamanda Şekil 3.14’te CaF_2/Al_2O_3 molar oran değişiminin karbon kapasitesine etkisi görülmektedir.



Şekil 3.14 CaO-Al₂O₃-CaF₂ sisteminde 1500 °C’de CaF₂/ Al₂O₃ oranının karbon kapasitesine etkisi [88]

Şekle göre CaF₂/Al₂O₃ arttıkça karbon kapasitesi hızlı bir şekilde artarken yaklaşık 1 değerinden sonra artış hızı azalmaktadır. Bu da eşitlik (3.97)’de belirtilen reaksiyonun Al₂O₃’ün azalması ile azalarak durduğunu göstermektedir. Sonuç olarak curufun oksijen potansiyelinin artması için yeteri miktarda CaF₂’ün aynı miktardaki Al₂O₃ ile oksiflorür iyonu oluşturması gerekmektedir [88].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar temel olarak iki bölümde gerçekleştirilmiştir. İlk bölümde ESR prosesinde kullanılacak curuf kompozisyonları belirlenerek, bu curufların çeşitli özellikleri incelenmiştir. İkinci bölümde ise curuflar ESR prosesinde denenmiş ve curuf özelliklerinin farklı çeliklerin kompozisyonlarına etkileri incelenmiştir.

4.1 Curuf Özelliklerinin İncelenmesi

Curuf özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli ESR prosesinde kullanılabilecek curuflar, literatürden karşılaştırılarak kimyasal kompozisyonlarına göre belirlenmiştir. Curufların kimyasal kompozisyonları, CaF_2 ana bileşen olmak üzere çeşitli oranlarda Al_2O_3 ve CaO ilaveleriyle oluşturulmuştur.

Bu curufların CaF_2 - Al_2O_3 - CaO üçlü faz diyagramında yerleri belirlenmiş ve CaF_2 : Al_2O_3 : CaO oranı 50:30:20 olan ötektik nokta ($T_{\text{erg}} = 1352\text{ }^\circ\text{C}$) sabit tutulmuş ve çeşitli miktarlarda FeO , MgO , MnO ve SiO_2 eklenerek curuf özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ticari olarak kullanılan bir ESR curufu (ESR 2015, Curuf No: 21), karşılaştırma yapılabilmesi için ayrıca kullanılmıştır.

Curuf bileşenlerinden SiO_2 , % 1,5'un üzerinde kullanıldığında özellikle düşük Si içeren çeliklerdeki Si miktarını artırdığı için yalnızca % 1,5 oranında ve FeO 'in etkisinin incelendiği seride kullanılmıştır.

Curuf bileşenlerinin etkilerinin görülebilmesi için CaF_2 : Al_2O_3 ve CaF_2 : Al_2O_3 : CaO oranları sabit tutularak diğer bileşenler % 0,1'den % 4'e kadar eklenmiştir.

Ayrıca curufların optik baziklikleri Çizelge 3.2 ve Eşitlik (3.18)'deki formül kullanılarak belirlenmiş ve curuf özellikleriyle çelik bileşimindeki % element kayıpları bu özelliğe göre modellenmiştir.

Literatürde curuf özelliklerinin belirlenmesinde CaF_2 'ün kısmi optik bazikliği olarak 1,2 değeri alınmaktadır. Bu değer, CaO ve FeO gibi yüksek bazikliğe sahip curuflarda değer olarak 1,0 alınmaktadır. Bu da CaF_2 'ün CaO 'ten daha yüksek baziklik ve dolayısıyla daha yüksek ağ bozuculuğa sahip olması anlamına gelmektedir. Ancak curuf özelliklerinin belirlendiği durumlarda optik baziklikten farklı olarak CaF_2 'ün kısmi optik bazikliği, asidik bir bileşenmiş gibi 0,43 alınmaktadır. Bunun sebebi ise CaF_2 'ün ortama serbest oksijen değil de serbest florür iyonu yaymasıdır. Curuf bileşimleri ve iki farklı CaF_2 kısmi optik baziklik değeri kullanıldığında elde edilen optik baziklik değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

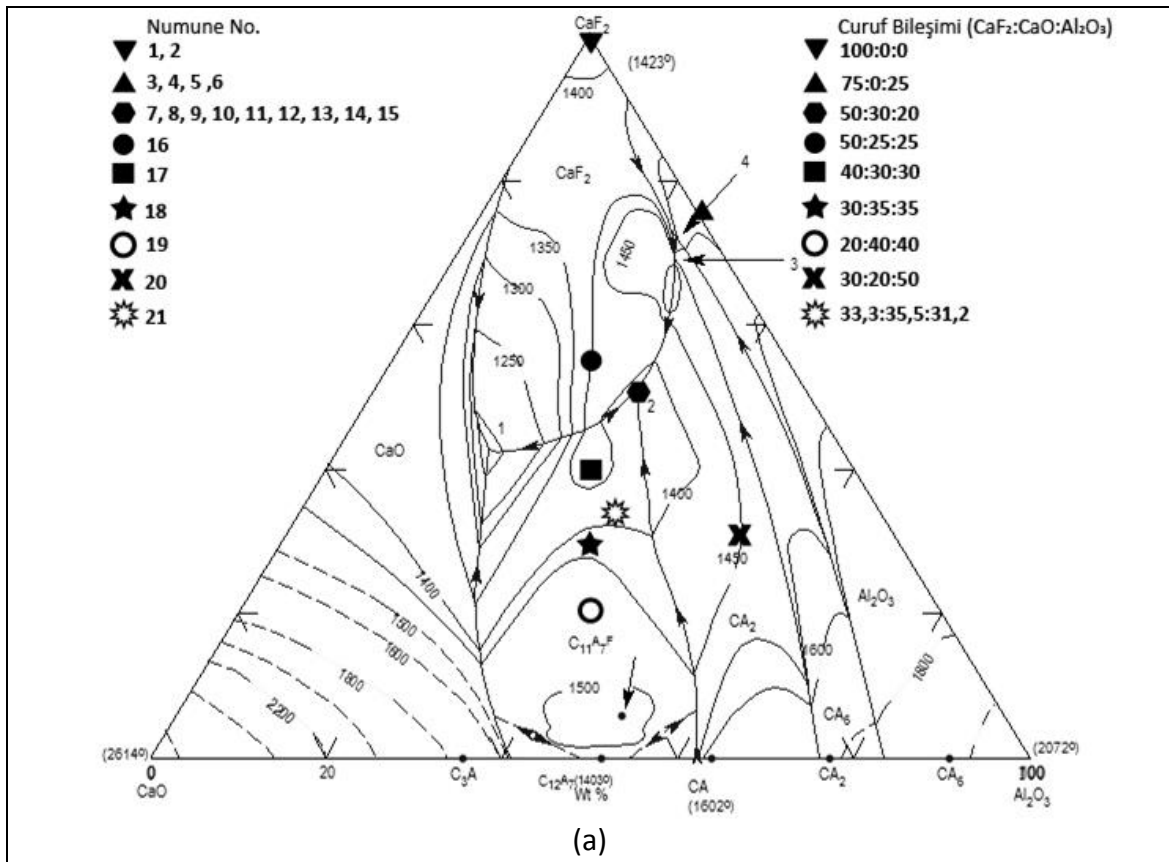
Çizelge 4.1 Deneylerde kullanılan curuf bileşimleri ve optik baziklik değerleri

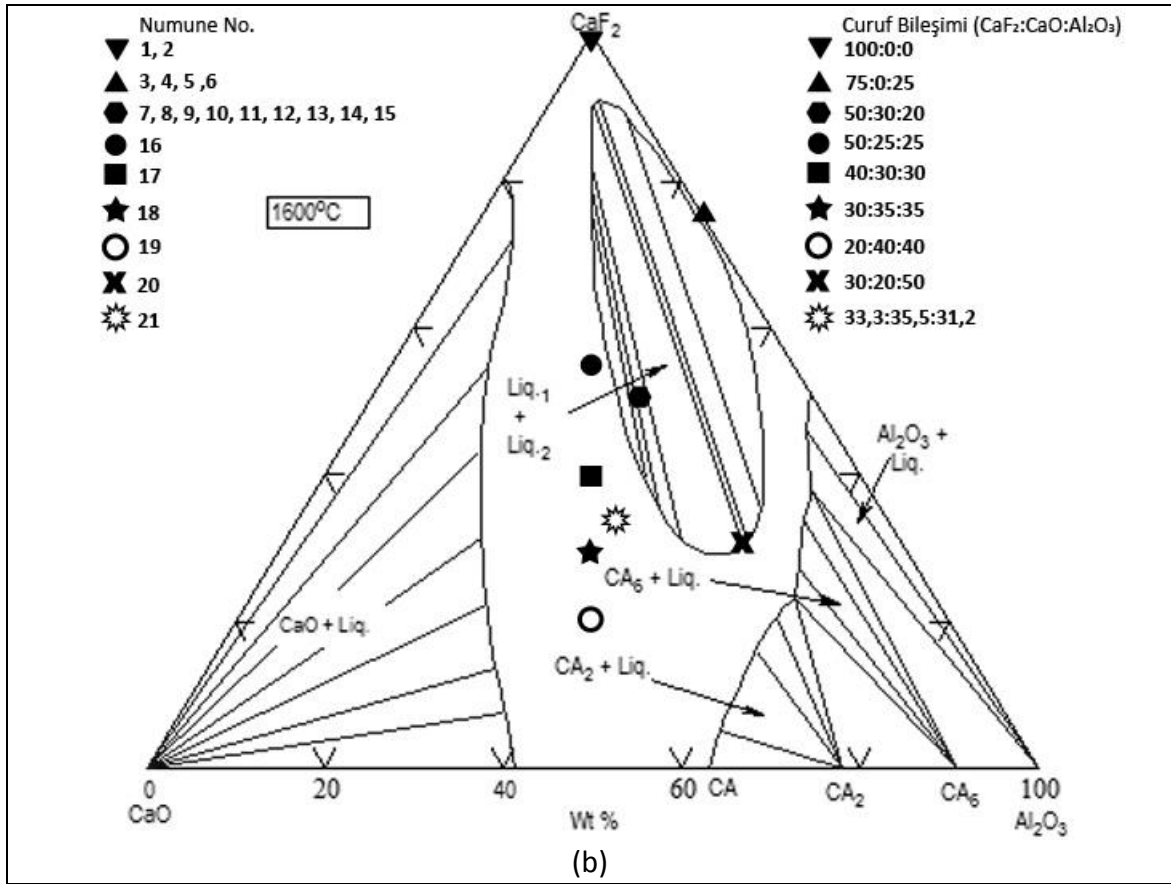
Bileşen Curuf No.	CaF_2 (% Ağ.)	Al_2O_3 (% Ağ.)	CaO (% Ağ.)	FeO (% Ağ.)	MnO (% Ağ.)	SiO_2 (% Ağ.)	MgO (% Ağ.)	Λ ($\text{CaF}_2=1,2$)	Λ ($\text{CaF}_2=0,43$)
1	99,9	-	-	0,1	-	-	-	1,200	0,430
2	100	-	-	-	-	-	-	1,200	0,430
3	75	25	-	0,1	-	-	-	1,037	0,480
4	75	25	-	1	-	-	-	1,037	0,482
5	75	25	-	2	-	-	-	0,964	0,573
6	75	25	-	4	-	-	-	0,963	0,573
7	50	30	20	0,1	0,5	-	-	0,956	0,572
8	50	30	20	0,1	1	-	-	0,956	0,573
9	50	30	20	0,1	4	-	-	0,956	0,574
10	50	30	20	0,2	-	1,5	-	0,892	0,637
11	50	30	20	0,5	-	1,5	-	1,036	0,485
12	50	30	20	1	-	1,5	-	1,036	0,490
13	50	30	20	-	-	-	0,5	0,956	0,573
14	50	30	20	-	-	-	1	0,988	0,586
15	50	30	20	-	-	-	4	0,943	0,619
16	50	25	25	-	-	-	-	0,898	0,653
17	40	30	30	-	-	-	-	0,852	0,687
18	30	35	35	-	-	-	-	0,966	0,703
19	20	40	40	-	-	-	-	0,964	0,574
20	30	20	50	-	-	-	-	0,963	0,575
21	31,5	33,5	29,5	0,2	-	1,5	3	0,958	0,581

Curufların tümü sentetik olarak hazırlanmış olup, Merck kalitesindeki 250 μm 'nin altında tane boyutuna sahip reaktifler kullanılmıştır. Reaktifler ilk olarak 100 °C'de 4 saat kurutulduktan sonra bileşimleri belirlenen curuflardan 500'er gram olacak şekilde hassas terazide tartılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımlar mekanik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırılmıştır.

Çalışmada kullanılan sentetik curuf bileşimleri üçlü faz diyagramı üzerinde Şekil 4.1 (a)'daki gibi gösterilmektedir. Curuf özelliklerinin belirlenmesi ve ESR prosesinde yaklaşık 1600 °C'de tamamen ergiyik durumda olması istendiğinden genellikle 1400-1450 °C civarında ergime noktasına sahip olan curuflar kullanılmaya çalışılmıştır.

Şekil 4.1 (b)'de verilen üçlü faz diyagramı 1600 °C sıcaklıkta izotermal şartlarda curufların bileşimlerinin hangi fazlardan oluştuğunu göstermektedir. Bu diyagram kullanılarak yapılan curuf seçimlerinde mümkün olduğunca ergime sıcaklığı yüksek ve curufta çözünmemiş (katı partikül halinde) CaO veya Al_2O_3 veya bunların $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ve CaAl_4O_7 gibi bileşiklerini içermeyecek bölgeler dikkate alınmıştır.

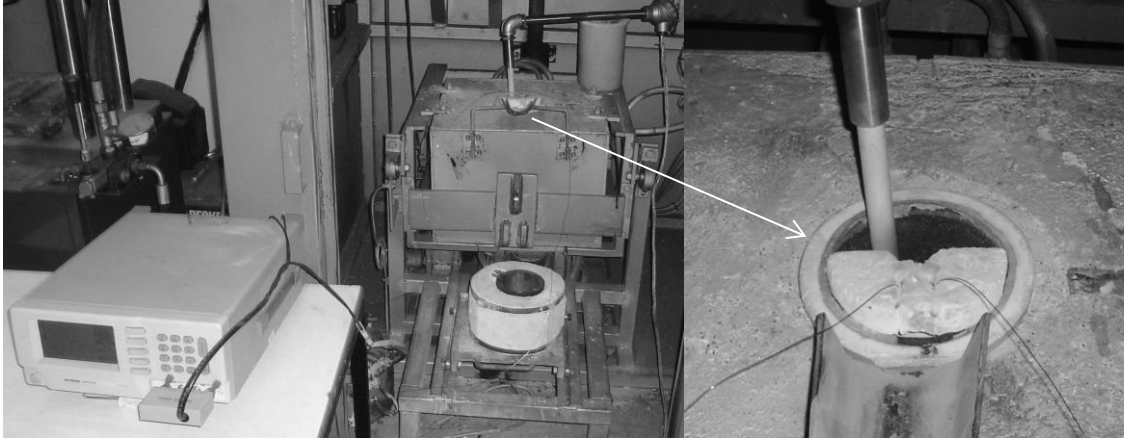




Şekil 4.1 Çalışmalarda kullanılan sentetik curufların (a) CaF₂-Al₂O₃-CaO üçlü faz diyagramı, (b) 1600 °C'deki izotermal üzerindeki yerleri

Elde edilen sentetik curuflar, Şekil 4.2'de verilen indüksiyon fırınına yerleştirilmiştir. Curufun elektriksel iletkenliğinin ölçümü için, Goodwill LCR 821 marka direnç ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda prob olarak yüksek sıcaklıklarda dayanıklı ve elektriksel stabiliteye sahip 0,5 mm. çapında Pt tel kullanılmıştır.

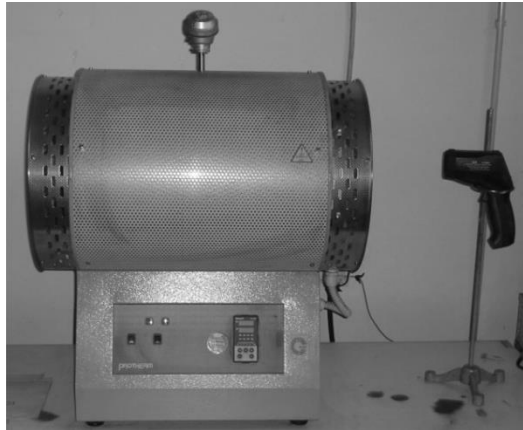
Oluşturulan sistemde, 50'şer cm. uzunluğundaki 2 adet Pt tel, curufun içerisine 20 ± 1 mm. uzaklıkta ve 20 ± 1 mm. ergiyik curuf içerisinde kalabilecek derinlikte potanın orta bölgesine yerleştirilmiştir. Bir adet seramik kılıflı ve dirsekli S tipi ısılıçift (Pt-Pt10Rh) elektriksel iletkenlik ölçümünü bozmayacak ve pota duvarına temas etmeyecek şekilde yerleştirilmiştir.



Şekil 4.2 Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılan indüksiyon fırını ve LCR metre sistemi

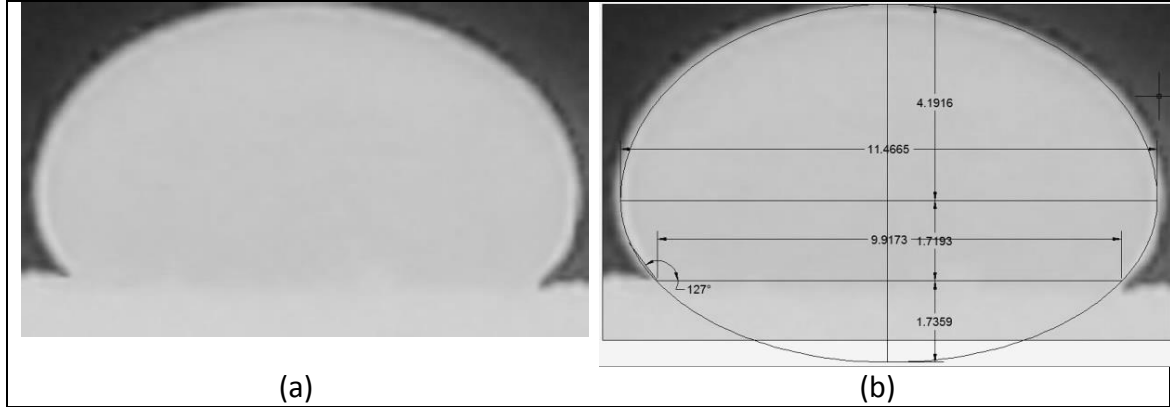
Şekilde gösterilen indüksiyon fırınına 30 A güç verilerek 1550 °C'ye kadar ısınması sağlanmıştır. Yaklaşık 30 dk. sonunda curuf tamamen ergiyik hale geldikten sonra indüksiyon fırının gücü kesilerek 1 V potansiyel ve 1 kHz frekansa ayarlanmış LCR metre ile soğuma rejiminde 1000 °C'ye kadar direnç ölçümü alınmıştır. Sıcaklığa karşı kaydedilen direnç değerleri Eşitlik (3.70)'te yerine konularak elektriksel iletkenlikleri hesaplanmıştır.

Curufların yüksek sıcaklıktaki yoğunluk ölçümleri için durağan damla yöntemi seçilmiştir. Bunun için, 0,5 ile 1 gr. arası tartılan numuneler, yüzeyi parlatılmış grafit taban üzerine yerleştirilmiştir. 1500 °C'de tüp fırına beslenen numuneler 10 dakika boyunca ısıtılmış ve infrared sıcaklık ölçer ile sıcaklığı ölçülerek fotoğrafı çekilmiştir. İşlem sonrasında numunenin ağırlığı tartılarak numunenin son ağırlığı belirlenmiştir. Şekil 4.3'te deneylerde kullanılan tüp fırın görülmektedir.



Şekil 4.3 Sıvı curuf yoğunluğunun belirlenmesi deneylerinde kullanılan tüp fırın

Elde edilen fotoğraflar, AutoCAD programıyla geometrik şekillere benzetme yöntemiyle hacimleri belirlenmiştir. Son ağırlıkları ve hacimleri elde edilen curuflar, $\rho=m/V$ formülünde yerine konularak yoğunlukları belirlenmiştir. Şekil 4.4'te 2 no.lu curuf numunesinin hacmini belirlemek için çekilmiş fotoğrafı ve AutoCAD programında boyutları belirlenmiş hali görülmektedir.



Şekil 4.4 Curuf yoğunluğunun tayini için 2 no'lu curufun 1500 °C'de (a) çekilmiş fotoğrafı ve (b) AutoCAD programında boyutlarının belirlenmesi

1500 °C fırın sıcaklığında fotoğraflanan damlalar, damlanın en geniş bölgesinden iki yarı elipsoid olarak bölünmüş, üst yarı elipsoid hacmi olduğu gibi alınmıştır. Alttaki yarı elipsoid ise, tabana kadar ve tabandan sonra olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Hacim belirlenirken tabana kadar olan bölüm hesaba katılacağı için, alt yarı elipsoid hacminden, tabandan sonraki elipsoid hacmi çıkarılarak damlanın geriye kalan hacmi de hesaplanarak üst bölümle toplanmış ve damlanın hacmi elde edilmiştir. Yarı elipsoid hacimleri ise şu formülle hesaplanmıştır,

$$V = \frac{2}{3}\pi r^2 h \quad (4.1)$$

Burada V, hacim, r, yarı elipsoidin taban yarıçapı, h ise yarı elipsoidin yüksekliğidir.

4.2 Elektro Curuf Deneyleri

Elektrocuruf deneylerini gerçekleştirmek için AISI 12L14 otomat çeliği, AISI 304 (DIN X5CrNi18-10) paslanmaz çelik ve AISI M2 (DIN HS6-5-2C) yüksek hız çeliği elektrot olarak kullanılmıştır. Buna ek olarak hurdalardan tek kademedede ESR yöntemiyle yapılacak geri kazanımın incelenmesi için AISI 304 paslanmaz çelik ise iki bölgesinden

kaynaklanarak elektrot oluşturulmuş ve kaynaklı elektrotlarla seçilen 3 sentetik curufta ergitilerek karşılaştırılmıştır. Ancak ne ESR proses parametrelerinde ne de ürün kompozisyonlarında bir değişiklik görülmediği için tüm AISI 304 elektrotları kaynaklanarak hazırlanmıştır. Ayrıca ön deneyleri gerçekleştirmek için 25 mm. dış ve 20 mm. iç çapında, 600 mm. boyunda 316L paslanmaz çelik boru elektrot olarak kullanılmış ve belirlenen bazı curuflarla ESR prosesine tabi tutulmuştur. Ancak bu boru şeklindeki elektrodun ince cidarı nedeniyle kaynaklanamaması ve ESR prosesi esnasındaki parametrelerinin (100 gr./dk ergitme hızı ve 600 A akım vb.) içi dolu çubuk şeklindeki elektrotlardan farklı olması nedeniyle ESR prosesi sonrası bileşim değişimi gibi parametrelerinin karşılaştırılması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle ÇizelgeEK-B.1’de proses ham bileşimi ve ESR prosesi sonrası bileşimi verilen 316L paslanmaz çeliğin alaşım elementi değişimleri karşılaştırmaya alınmamıştır.

ESR prosesinde kullanılan AISI 12L14 otomat, AISI M2 ve AISI 304 çelik elektrotlarının fotoğrafı, Şekil 4.5’te verilmektedir.



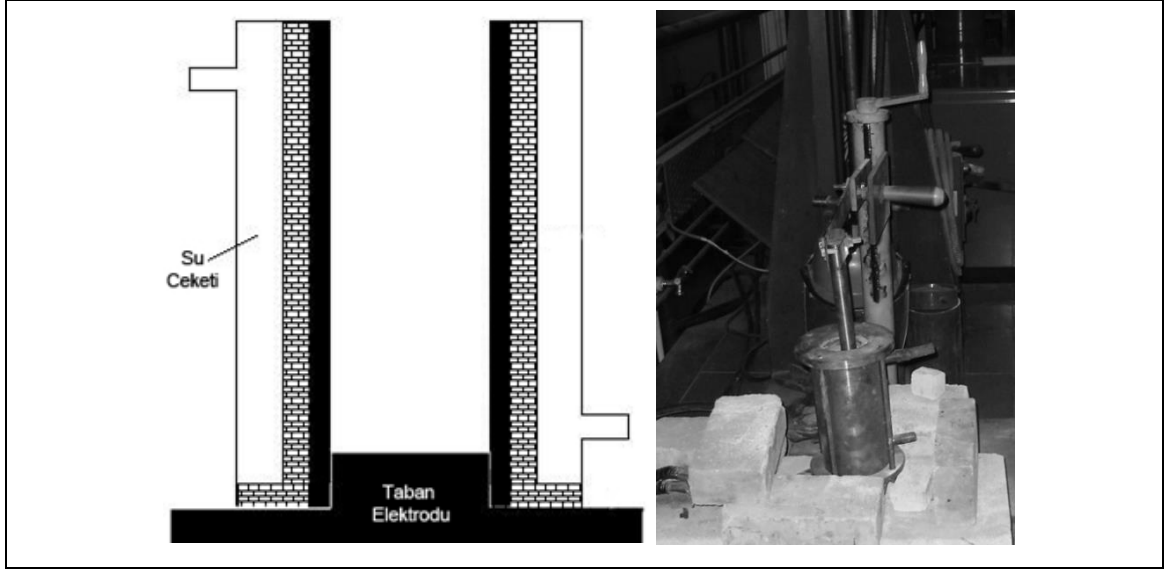
Şekil 4.5 ESR deneylerinde kullanılan çelik elektrotları

Elektrot olarak kullanılan bu üç çelik çeşidinin bileşimleri Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2 ESR deneylerinde kullanılan çelik türleri ve bileşimleri

Bileşen Çelik	C % Ağ.	Si % Ağ.	Mn % Ağ.	P % Ağ.	S % Ağ.	Cr % Ağ.	Mo % Ağ.	Ni % Ağ.	Cu % Ağ.	Pb % Ağ.	Co % Ağ.	V % Ağ.	W % Ağ.
AISI 12L14 (Otomat Çeliği)	0.085	0.093	1.340	0.055	0.373	0.084	0.013	0.079	0.263	0.241	-	-	0.061
AISI M2 (Yüksek Hız Çeliği)	0.917	0.365	0.445	0.015	0.019	4.090	4.540	0.093	-	-	1.940	1.920	5.830
AISI 304 (Paslanmaz Çelik)	0.025	0.325	1.750	0.022	0.098	17.400	0.452	8.000	-	-	0.153	0.073	0.118

25 mm. çaplı ve 500 mm. boyunda çubuk halindeki bu çelikler, Şekil 4.6’da verilen laboratuvar çaplı ve boyutları 40 mm. iç ve 60 mm. dış çapında, 200 mm. boyunda su ceketli grafit pota içerisinde ergitilmiştir.



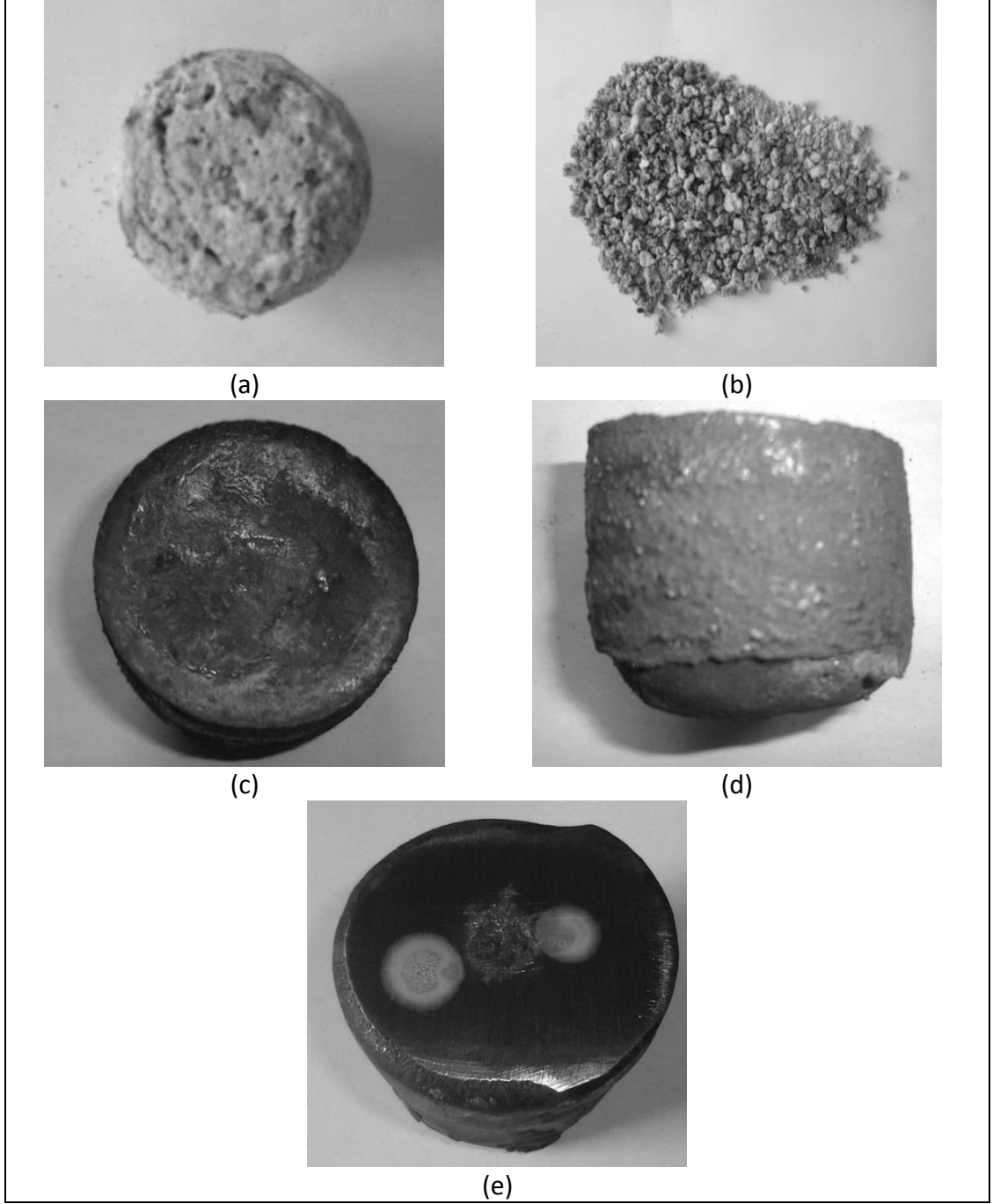
Şekil 4.6 ESR deneylerinde kullanılan laboratuvar çaplı su soğutmalı grafit pota ve asansör sistemi

ESR prosesinde kullanılacak curuflar karıştırıldıktan sonra toz halindeki karışım, 1000 °C'de topaklaşması için ön ısıtılmaktadır. Ön ısıtılmış curuflar daha sonra kırılarak yaklaşık 10 mm. boyutlarına küçültülerek proste kullanılmaktadır. ESR prosesi esnasında 30 V potansiyel sabit tutulmuş ve curuf içerisinde homojen bir akım geçmesi sağlanana kadar ark oluşturularak curuf ertilmiştir. Homojen akım oluşana kadar ortalama 50 gr.'lık bir kısım ertilmektedir. Stabil bir arkın oluşumundan sonra 10 dakika boyunca çeliğin ertiyik curuf içerisinde geçmesi sağlanarak ürün elde edilmiştir. Stabil bir ark oluşturmak için en uygun akım değerinin 800 A olduğu belirlenmiştir. Daha fazla akımla çalışıldığında curuf içerisinde arkta patlamalar olmakta ve ark stabilitesi kaybolmaktadır. Bu değer altında hem arkta kesilmeler yaşanmakta hem de curufun sıvı halde kalması sağlanamamaktadır.

Proses esnasında curuf üzerinden infrared sıcaklık ölçer ile curuf sıcaklığı proses boyunca ölçülmüştür. Genellikle stabil ark oluşumu sonrası curuf sıcaklığı 1600 ± 30 °C olarak ölçülmüştür. Her bir deneyde 150 gr. sentetik curuf kullanılmıştır. Kullanılan elektrotlar deney öncesi ve sonrası tartılarak ne kadar hammadde kullanılıp ne kadar ürün elde edildiği belirlenmiştir. Ortalama olarak 500 gr. hammadde kullanıldığında ürün olarak yaklaşık 490 gr. ağırlığında rafine edilmiş çelik elde edilmektedir. Ağırlıkça % 2 civarında olan bu kaybın ilk curuf ertitme esnasında düzensiz arkın oluşturduğu

patlamalar esnasında sıçrayarak uzaklaşmasından meydana geldiği tahmin edilmektedir.

Şekil 4.7’de (a) ön ısıtılmış ve (b) kırılmış curuf ile 2 no’lu curuf ile ergitilmiş AISI 304 çeliğinin ürün fotoğrafı ve analiz yüzeyinin fotoğrafı sırasıyla verilmektedir (Şekil 4.7 (c), (d) ve (e)).



Şekil 4.7 ESR deneylerinde kullanılan 2 no’lu curufun (a) ön ergitilmiş ve (b) kırılmış hali ile bu curuf ile ergitilen AISI 304 çeliğinin (c) üst, (d) yan yüzey ve (e) optik emisyon analizi sonrası fotoğrafları

Elde edilen ürün kompozisyonlarının karşılaştırılabilmesi açısından 10 dakikalık ergitme sonucunda curufla en son temas eden üst kısımları taşlanıp zımparalanarak optik emisyon spektrometresinde analizleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Hem curuf özellikleri hem de ESR prosesinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve olası sebepleri tartışılmıştır.

5.1 Curufların Sıvı Yoğunluklarının İncelenmesi

Curufların sıvı haldeki yoğunluklarının belirlenebilmesi için öncelikle 1500 °C fırın sıcaklığında grafit taban üzerinde ergitilerek fotoğrafları çekilmiştir. Ardından bu fotoğraflar, AutoCAD programına aktararak geometrik şekillere benzetilmiş ve hacimleri belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 5.1’de verilmektedir.

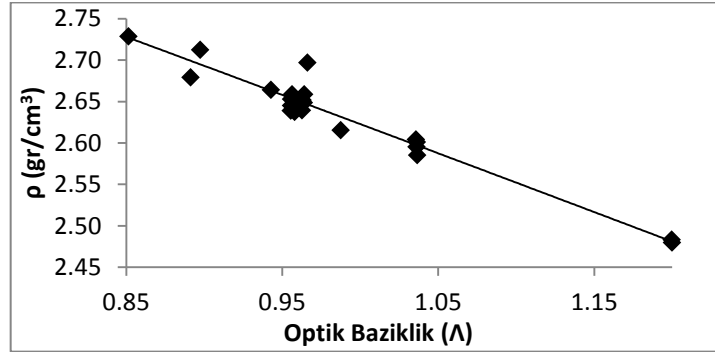
Çizelge 5.1 Çalışmada kullanılan curuf bileşimleri ve deneysel yoğunlukları

Bileşen Curuf No.	CaF ₂ (% Ağ.)	Al ₂ O ₃ (% Ağ.)	CaO (% Ağ.)	FeO (% Ağ.)	MnO (% Ağ.)	SiO ₂ (% Ağ.)	MgO (% Ağ.)	Deneysel Yoğunluk (gr/cm ³)
1	99,9			0,1				2,479
2	100							2,483
3	75	25		0,1				2,585
4	75	25		1				2,601
5	75	25		2				2,595
6	75	25		4				2,604
7	50	30	20	0,1	0,5			2,649
8	50	30	20	0,1	1			2,652
9	50	30	20	0,1	4			2,659
10	50	30	20	0,2		1,5		2,639
11	50	30	20	0,5		1,5		2,645
12	50	30	20	1		1,5		2,653

Çizelge 5.1 Çalışmada kullanılan curuf bileşimleri ve deneysel yoğunlukları (devamı)

13	50	30	20				0,5	2,658
14	50	30	20				1	2,652
15	50	30	20				4	2,637
16	50	25	25					2,615
17	40	30	30					2,664
18	30	35	35					2,712
19	20	40	40					2,729
20	30	20	50					2,697
21	31,5	33,5	29,5	0,2		1,5	3	2,679

Elde edilen yoğunluk değerlerine göre, MgO ve CaF₂ artışı yoğunluğu düşürürken, FeO ve MnO da yoğunluk değerlerini artırmaktadır. Bu değişim genel olarak curuf bileşenlerinin molar yoğunluklarıyla doğru orantılıdır. Diğer yandan optik baziklik de benzer bir bağıntı oluşturmaktadır. Şekil 5.1’de optik bazikliğe bağlı olarak sıvı curufların 1500 °C’deki yoğunluk ilişkisi verilmektedir.

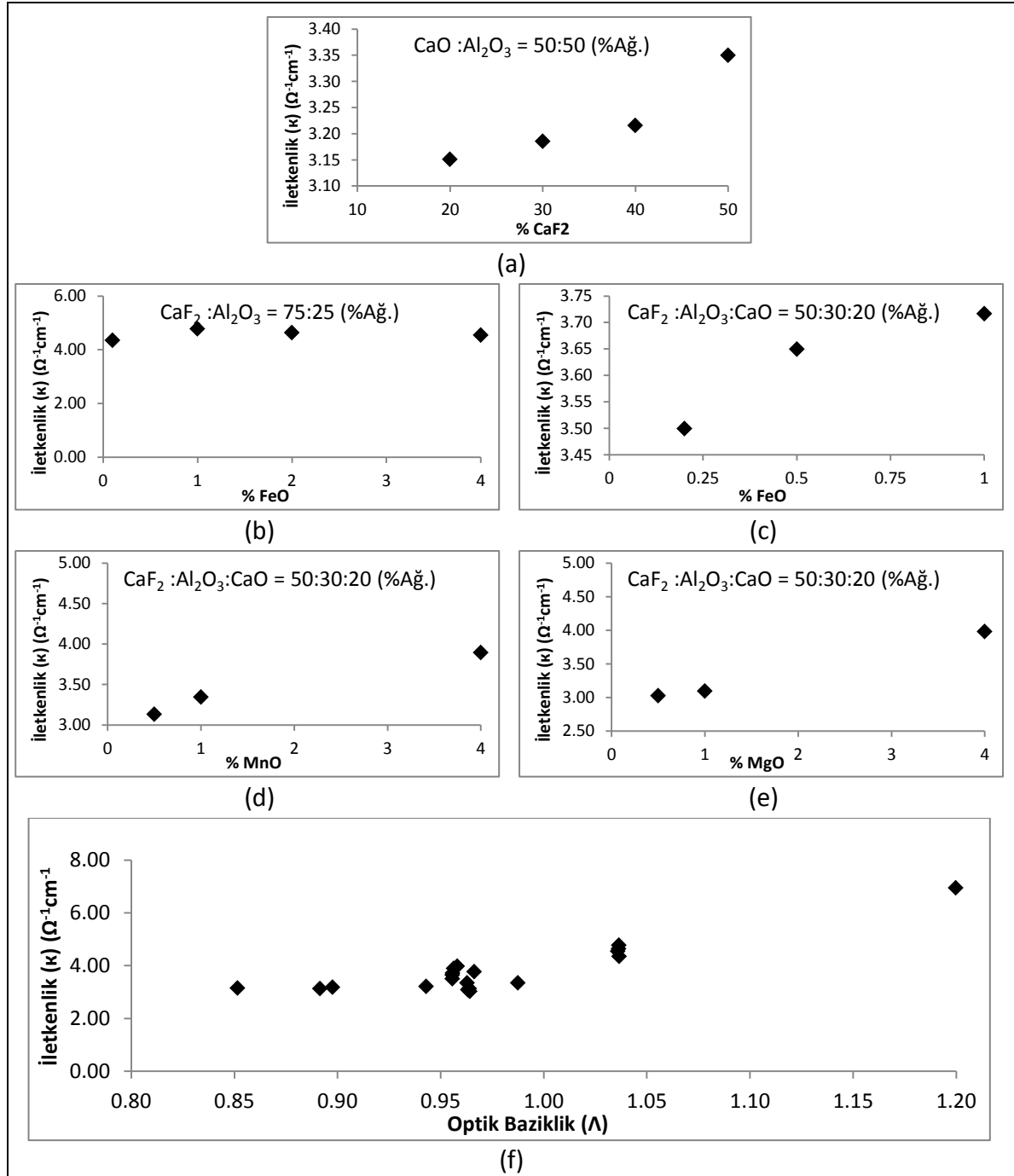


Şekil 5.1 Sıvı curufların 1500 °C’deki yoğunluklarının optik bazikliğe göre değişimi

Her ne kadar sıvı curuf yoğunluğu optik bazikliğe bağlı olarak değişen bir kavram olarak görünse de burada temel korelasyonu CaF₂ oluşturmaktadır. Çünkü düşük miktarlarda eklenen MnO, MgO ve FeO gibi bileşenlerin tümü optik bazikliği yükseltici etken olarak davranarak yoğunluğu düşürmesi beklenirken, FeO ve MnO yoğunluğu yükseltmektedir. Buna ek olarak curuflar içerisinde yüksek oranda değişen CaF₂’ün hem düşük yoğunluklu olması hem de ağ bozucu özelliğinden dolayı, CaF₂ artışıyla yoğunluğun düştüğü görülmektedir.

5.2 Curufların Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

Sıvı haldeki curufların elektriksel iletkenlikleri, bir LCR metre tarafından 1550 °C'den soğuma rejiminde direnç değerleri ölçülerek hesaplanmıştır. 1500 °C'den itibaren hesaplanan curuf iletkenlikleri ve curuf bileşenlerinin etkileri Şekil 5.2'de verilmektedir.



Şekil 5.2 1500 °C'de sıvı curufların elektriksel iletkenliğine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO'nin, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO'nin, (d) MnO'nin, (e) MgO'nin, (f) optik bazıklığın etkisi

Şekil 5.2 (a)'dan görüldüğü üzere sabit $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında CaF_2 artışıyla elektriksel iletkenliğin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi artan CaF_2 oranıyla beraber azalan Al_2O_3 miktarı curufu daha iyonik hale getirmekte ve iletkenlik artışı görülmektedir.

CaO içermeyen curuflarda % FeO artışının elektriksel iletkenliği çok etkilemediği, CaO 'li curuflarda ise daha yüksek oranda artırdığı gözlenmiştir (Şekil 5.2 (b) ve (c)). Şekil 5.2 (d) ve (e) sırasıyla curuf içerisindeki MnO ve MgO miktarının elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisini göstermektedir. % MnO ve % MgO artışı, curufların elektriksel iletkenliğini hemen hemen aynı oranda artırmaktadır.

Curufun optik bazıklık artışının elektriksel iletkenliğini düzenli olarak artırdığı söylenebilir (Şekil 5.2 (f)). Optik bazıklığın bu etkisinden bahsetmek için CaF_2 'ün kısmi optik bazıklığı 1,2 olarak alınması gerekmektedir. Bazık bir bileşen olan CaF_2 , curuf içerisindeki ağ yapıyı parçalayarak daha iyonik bir yapı oluşturmaktadır. Curuflarda elektriksel iletkenlik iyonlar vasıtasıyla gerçekleştiği için CaF_2 miktarı elektriksel iletkenliği pozitif yönde etkilemektedir.

5.3 ESR Prosesinde Curufların Çelikteki Alaşım Elementleri Değişimine Etkisinin İncelenmesi

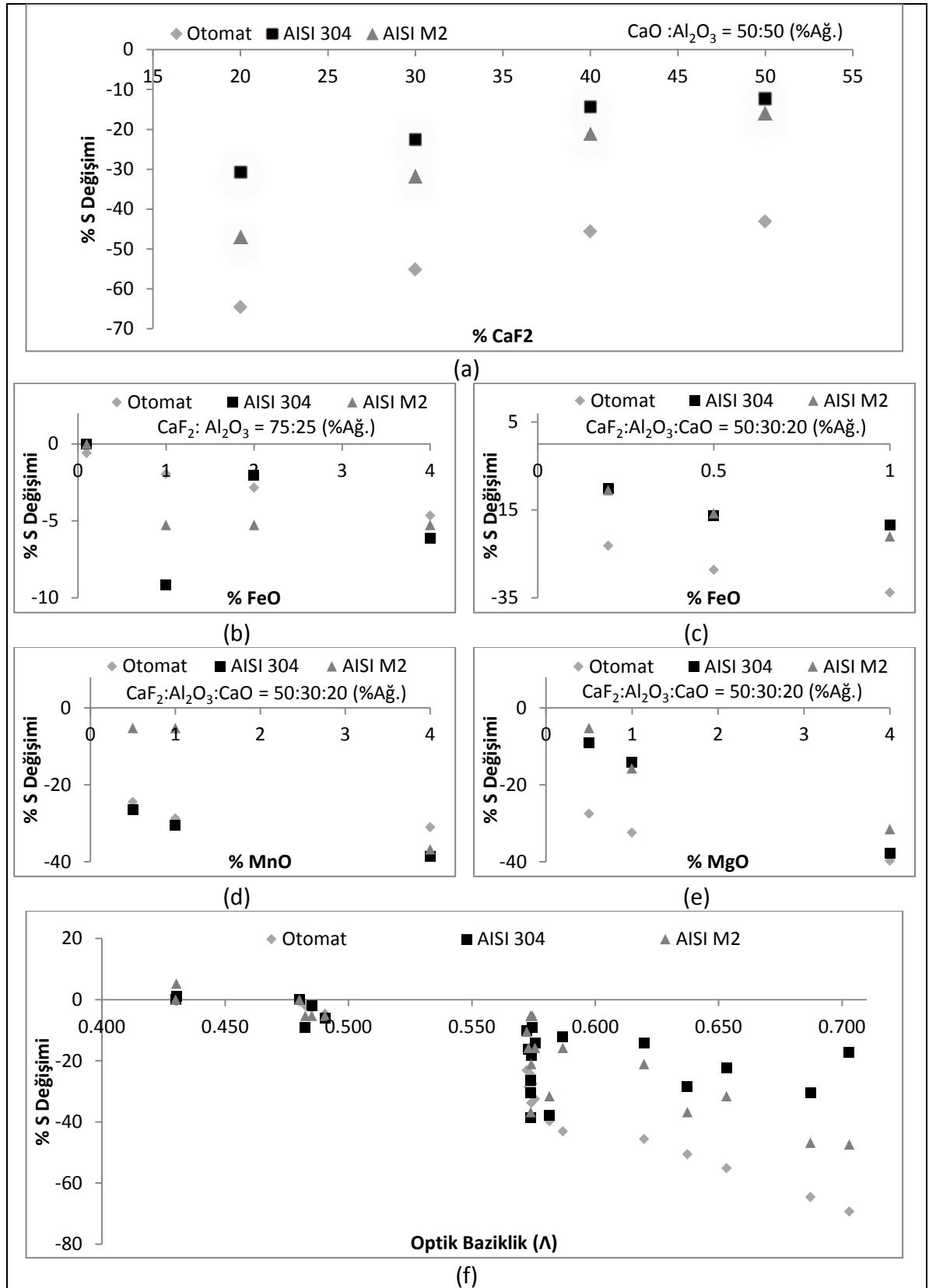
ESR prosesi sonrası çelikten element kaybı/artışı miktarı şöyle hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Element Değişimi} = \frac{(\% \text{ Ağ. } X_s) - (\% \text{ Ağ. } X_i)}{(\% \text{ Ağ. } X_i)} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Burada X_i ve X_s , X elementinin yüzde ağırlıkça ilk ve son bileşimi olmaktadır.

5.3.1 Çeliklerde Kükürt Değişimi

Aynı şartlarda ve sabit $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında elektrocuruf ergitme prosesine tabi tutulan AISI M2 yüksek hız çeliği (%S=0,019), AISI 304 paslanmaz çelik (%S=0,098) ve yüksek miktarda kükürt içeren AISI 12L14 otomat çeliğinin (%S=0,019) ESR prosesi sonrası yüzde kükürt değişimi Şekil 5.3'te verilmektedir.



Şekil 5.3 ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki kükürt değişimine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO'nin, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO'nin, (d) MnO'nin, (e) MgO'nin, (f) optik bazıklığın etkisi

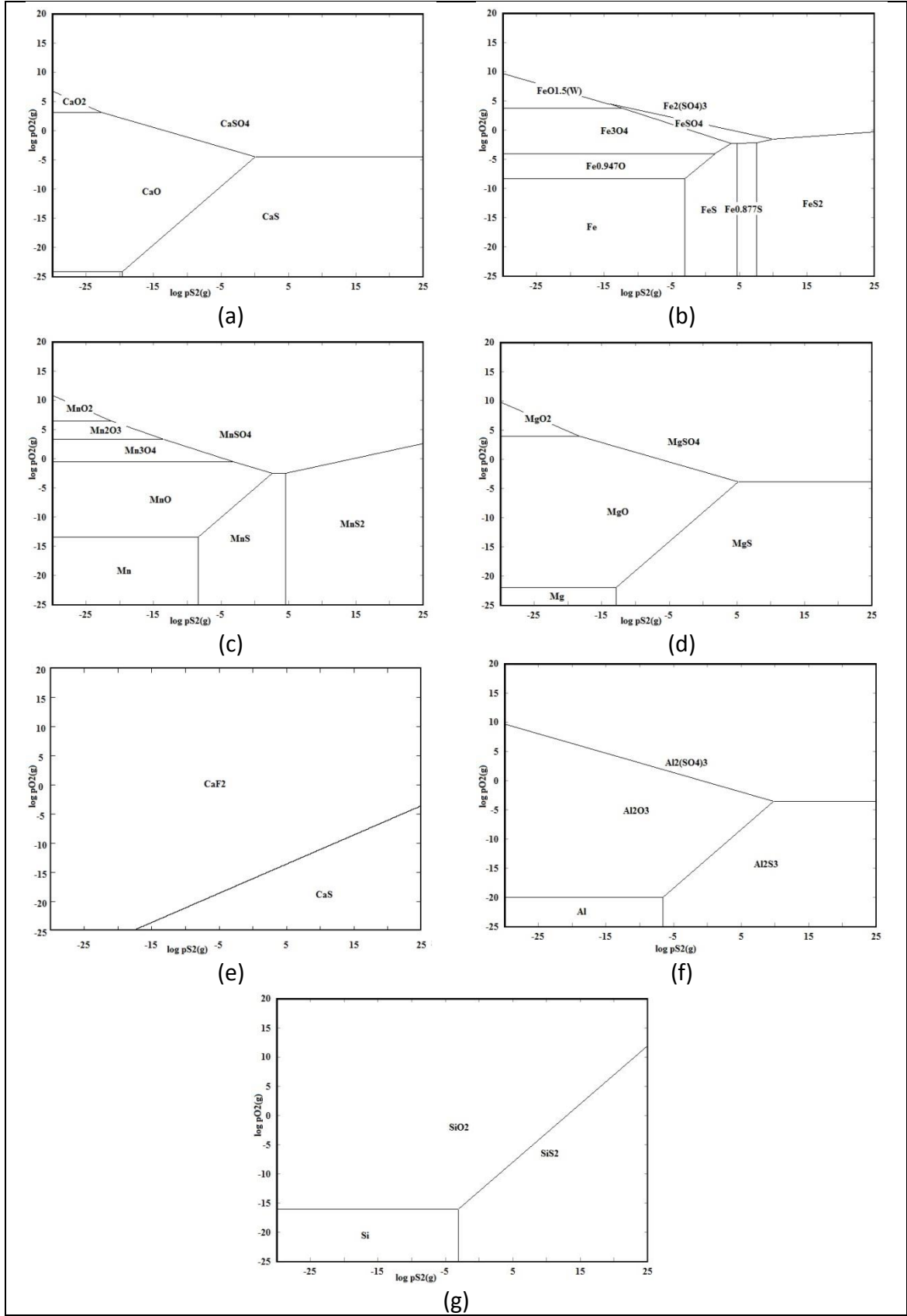
ESR işlemi sonrası $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarı sabit tutulduğunda curuf içerisindeki CaF_2 artışı metaldeki kükürt oranını düşürmektedir. Otomat çeliği bileşiminde bulunan yüksek orandaki kükürt daha yüksek oranda kükürt giderimine neden olmaktadır. ESR prosesine tabi tutulacak çelik içerisindeki kükürt miktarı azaldıkça da curufa geçen kükürt miktarı da azalmaktadır (Şekil 5.3 (a)).

Şekil 5.3 (b) ve (c)'den görüldüğü üzere nispeten yüksek kükürt giderme kapasitesine sahip olan yani CaO içeren curuflarda, düşük miktarlarda da olsa FeO 'in etkisi kükürt kaybını artırıcı yönde olmaktadır. CaF_2 'de olduğu gibi otomat çeliğinden kayıp daha yüksek oranlarda olması içerisindeki S miktarıyla ilgilidir. CaO içermeyen curuflarda ise kükürt miktarının değişimi otomat çeliklerinde nispeten belirgin bir artış gösterirken, diğer çeliklerde düşük kükürt içerikleri ve düşük kükürt kayıplarından dolayı sonuçlar değişkenlik göstermektedir.

MnO ve MgO 'in kükürt giderimine etkisi ise FeO ile hemen hemen aynı durumdadır (Şekil 5.3 (d) ve (e)).

Bölüm 3.1.2'de ayrıntılı olarak anlatılan optik baziklik, temel olarak curufların serbest oksijen aktivitesine bağlı bir kavramdır. ESR prosesinde metalden element kayıpları oksidasyon vasıtasıyla gerçekleştiğinden optik baziklikle element kayıpları bir ilişki içerisinde. Kükürt giderimi için curuf içerisinde bulunan bileşenler, metal içerisinde bulunan kükürt ile reaksiyona girerek o bileşenin kükürtlü bileşimini oluşturmaktadırlar (Şekil 5.3 (f)).

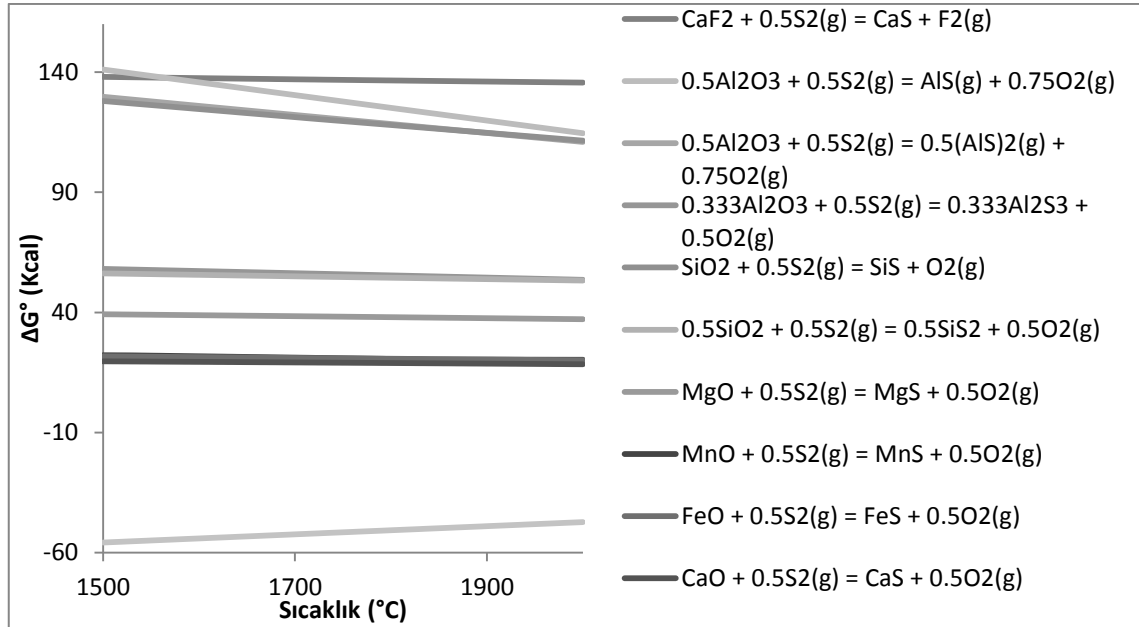
Şekil 5.4'te Outokumpu HSC Chemistry v.5.1 programıyla curuf bileşenlerinin saf halleri ile kükürtlü bileşiklerinin faz kararlılığı diyagramları verilmektedir. Bu şekilde 1600°C sıcaklıkta oksijen ve kükürt kısmi basınçlarına göre kararlı olan fazlar görülmektedir. Bu programla belirtilen tüm kısmi basınçlar bar cinsinden verilmektedir.



Şekil 5.4 HSC Chemistry programıyla elde edilen ve 1600°C'deki S_2 ve O_2 kısmi basınçlarına bağlı (a) Ca-O-S, (b) Fe-O-S, (c) Mn-O-S, (d) Mg-O-S, (e) Ca-F-S, (f) Al-O-S ve (g) Si-O-S sistemlerinin faz kararlılığı diyagramları

Şekil 5.4 (a)'da belirtildiği üzere CaS'ün kararlı olduğu bölge diğerlerine nazaran çok daha büyüktür. Buna göre CaO, diğerlerinden düşük kükürt ve oksijen kısmi basınçlarında CaS'e dönüşebilmektedir. CaF₂, çok düşük flor ve yüksek kükürt kısmi basınçlarında dönüşüm gerçekleştirebilmektedir (Şekil 5.4 (e)). MnO ve FeO'in kükürtlü alanları birbirlerine yakındır ve bu nedenle kükürt giderimleri birbirlerine yakındır (Şekil 5.4 (b) ve (c)). Al₂O₃ ve SiO₂ ise ancak yüksek oksijen ve kükürt kısmi basınçlarında kükürtlü bileşik oluşturmaktadır (Şekil 5.4 (f) ve (g)). Bu sebeple kükürt giderimine de etkisi düşüktür.

Kükürtlü bileşik oluşum reaksiyonları ve bu reaksiyonların 1500-2000°C arasında ΔG° oluşum serbest enerjileri Şekil 5.5'te verilmektedir. Burada reaksiyonlar, yukarıdan aşağıya doğru ΔG° çizgileri ile aynı sırayla verilmiştir.



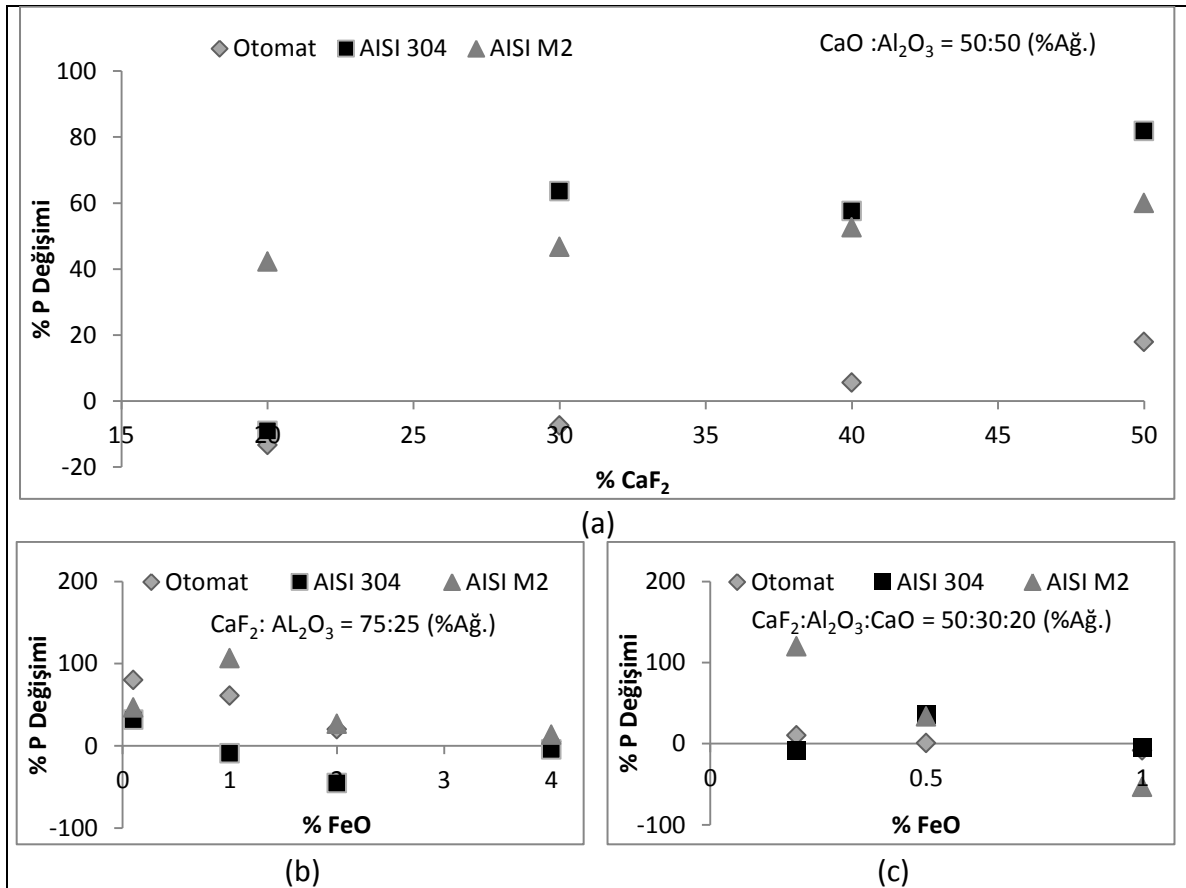
Şekil 5.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan curuf bileşenlerinin 1500-2000 °C arasındaki kükürtlü bileşik oluşturma reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri

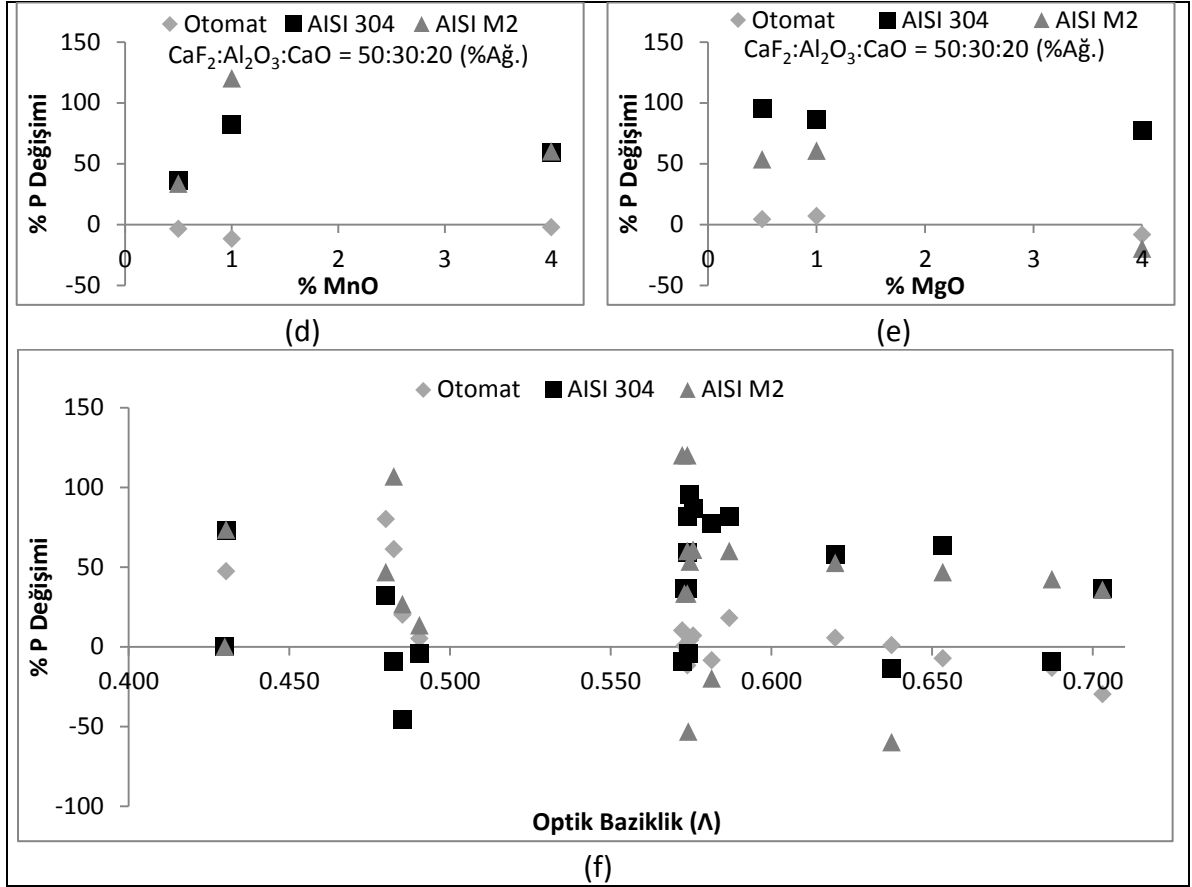
Şekil 5.5'e göre en negatif bölgede bulunduğu için kükürtlü bileşiğe en çok dönüşmek isteyen bileşen CaO'tir ve ardından FeO ve MnO gelmektedir. 4. sırada ise MgO yer almaktadır. Diğer bileşenlerin ise oluşum enerjileri çok yüksek olduğundan oluşma ihtimalleri çok düşüktür. Diğer bir deyişle ilk 4 bileşen metalden kükürt giderme oranını artırırken diğer bileşenler metaldeki kükürt bileşimini çok düşük oranda etkilemektedir.

Deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında (Şekil 5.3) metaldeki kükürt kaybı miktarlarının curuf bileşiminde bulunan bileşiklerin, kükürtlü bileşikler oluşturma serbest enerjileri (Şekil 5.5) ve bu kükürtlü bileşiklerin kararlı oldukları şartlarla uyumluluk gösterdiği gözlemlenmektedir. Yalnızca MgO, daha yüksek ΔG° değerine sahip olmasına rağmen kükürt kaybına etkisi FeO ve MnO ile yakındır. Bunun sebebi ise Bölüm 3.6.1’de anlatılmaktadır.

5.3.2 Çeliklerde Fosfor Değişimi

Nispeten düşük fosfor içeren otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerinin (Otomat: %0,0553 P, AISI 304: % 0,022 P, AISI M2: %0,015 P), ESR prosesi sonrası yüzde fosfor değişimi Şekil 5.6’da verilmektedir.





Şekil 5.6 ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki fosfor değişimine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO'nin, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO'nin, (d) MnO'nin, (e) MgO'nin, (f) optik bazıklığın etkisi

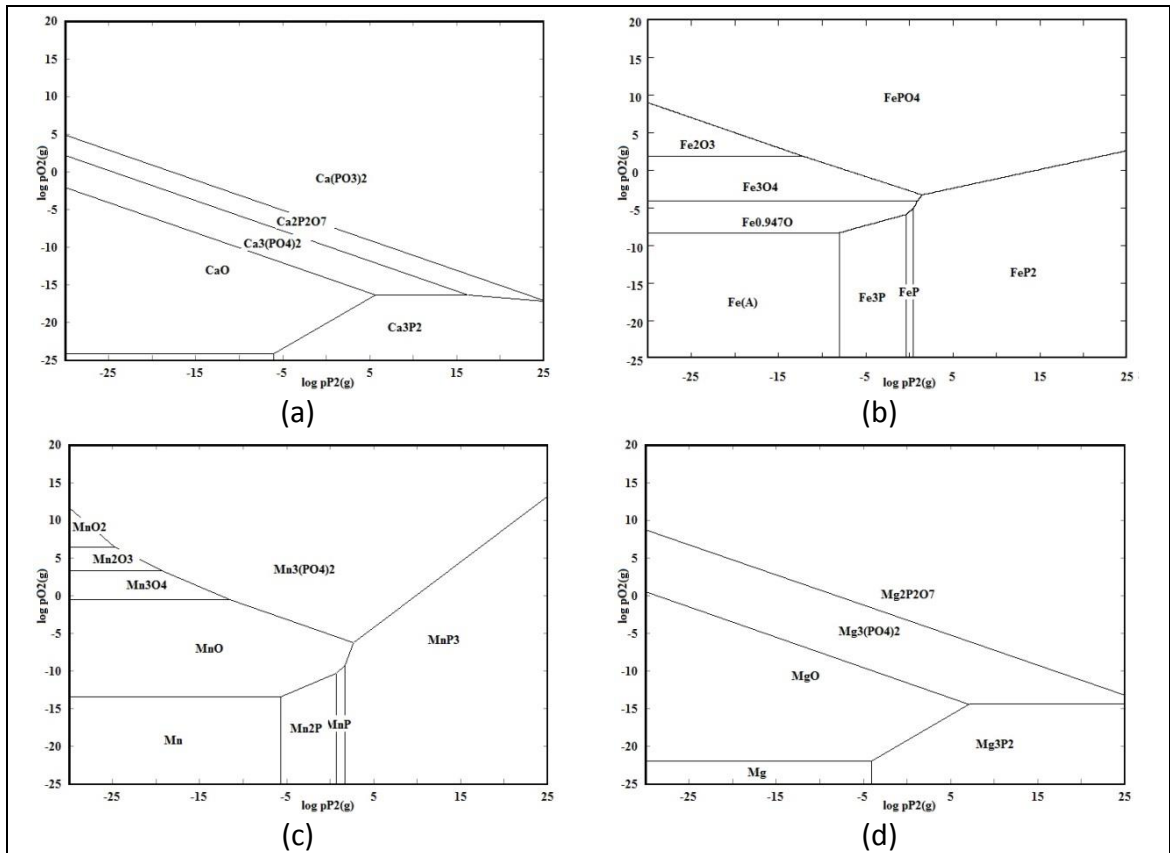
Şekil 5.6'da belirtilen fosfor değişimlerinde genellikle pozitif yönde yani metal içerisindeki fosforun artışı yönünde olduğu gözlemlenmektedir. Grafit pota veya Merck kalite reaktiflerden metale fosfor kaçağı beklenmemektedir. Diğer yandan seçilen çelik elektrotlar içerisinde çok düşük miktarda fosfor bulunmaktadır. Bu sebeple diğer bileşimlerdeki nispeten yüksek bir değişim fosforun görünen % miktarını artırmakta ve esas kaybı maskeleyiş olabilir. Ancak buna rağmen curuf içerisindeki bileşenlerin veya optik bazıklığın farklı davranışlar göstermesi fosfor değişimi hakkında fikir oluşturabilmektedir.

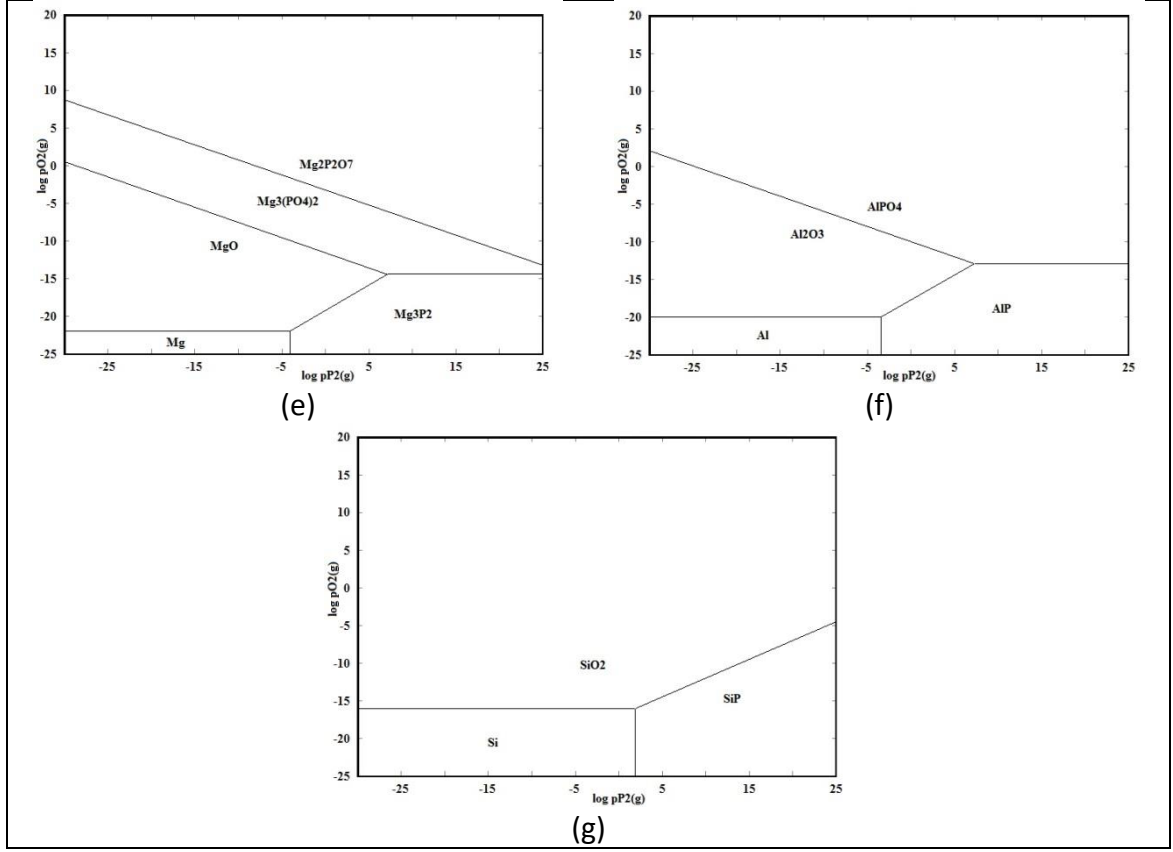
CaF_2 miktarı arttıkça, CaO ve Al_2O_3 miktarı azaldığından kükürt değişimi artış yönünde davranmaktadır (Şekil 5.6 (a)). CaO içermeyen curuflarda FeO miktarının artışı bir miktar fosfor giderimini artırırken, CaO içeren curuflarda AISI M2 çeliği dışında hemen hemen hiç etki yapmamaktadır (Şekil 5.6 (b) ve (c)). MnO ise AISI M2 ve AISI 304

Çelikleri kullanıldığında pozitif değer skalasında çok küçük bir d stermekle birlikte otomat çeliği için negatif değerlerde hemen hemen sabit kalmaktadır (ekil 5.6 (d)). MgO miktarı artırıldıkça AISI M2 ve otomat çeliklerinde fosfor miktarında negatif değerlere ulaşılmaktadır. AISI 304'te ise pozitif değerlerde küçük bir d gözlemlenmiştir(ekil 5.6 (e)).

Şekil 5.6 (f)'den görüldüğü üzere optik baziklik genel anlamda metal içerisindeki fosforu azaltmaktadır. Bu d, ham elektrotlar olarak çok dk fosfor içeren AISI M2 ve AISI 304 eliklerinde negatif-pozitif değerler arasında dağınık bir davranış sergilerken, nispeten daha yüksek fosfor içeren otomat çeliklerinde pozitiften negatife doğra daha düzgün bir d göstermektedir.

Şekil 5.7'de Outokumpu HSC Chemistry v.5.1 programıyla curuf bileşenlerinin saf halleri ile fosfor içeren bileşiklerinin faz kararlılığı diyagramları verilmektedir. Bu şekilde 1600°C sıcaklıkta oksijen ve fosfor kısmi basınçlarına göre kararlı olan fazlar görülmektedir.





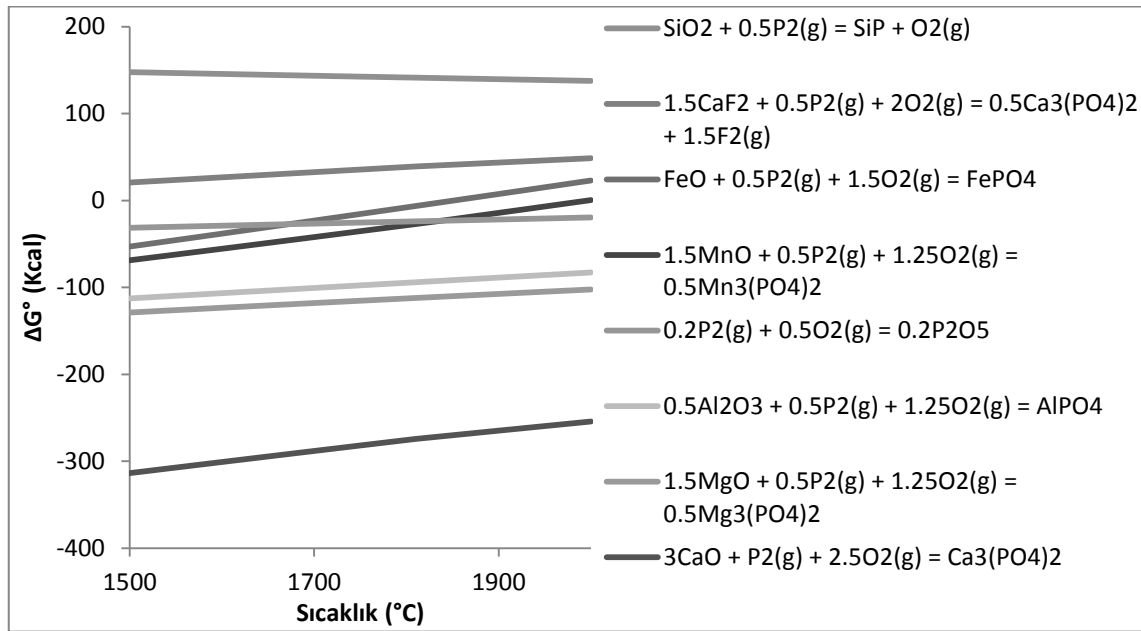
Şekil 5.7 HSC Chemistry programıyla elde edilen ve 1600°C'deki P_2 ve O_2 kısmi basınçlarına göre (a) Ca-O-P, (b) Fe-O-P, (c) Mn-O-P, (d) Mg-O-P, (e) Ca-F-P, (f) Al-O-P ve (g) Si-O-P sistemlerinin faz kararlılığı diyagramları

Şekil 5.7'de belirtildiği ve Bölüm 3.7'de anlatıldığı üzere proses şartlarında bileşenler fosforlu bileşik yerine fosfatlı bileşikler oluşturmaktadır. Bu da metaldeki fosfor kaybının belirli bir fosfat bileşiği haline dönüşerek curufa geçmesiyle gerçekleşmektedir. Fosfatların kararlı olduğu alanlar ele alındığında CaO, en yüksek fosfat alanına sahip olup proses şartlarında en iyi fosfor giderici olarak görülmektedir (Şekil 5.7 (a)). Aynı şekilde Şekil 5.7 (d) ve (f)'de verildiği üzere MgO'nun ve Al_2O_3 'ün de fosfat alanları fosfor giderimini sağlayabilecek genişliktedir.

FeO ve MnO'nun fosfat oluşturabilmesi için nispeten yüksek fosfor kısmi basıncına ihtiyacı vardır (Şekil 5.7 (b) ve (c)). Çelikten fosfor giderimi düşünüldüğünde bu da çelik içerisindeki fosfor miktarının nispeten yüksek olduğu durumlarda etkili olabileceğini göstermektedir.

CaF_2 'ün, doğrudan CaS 'e dönüşebilmesi için çok düşük flor kısmi basıncına ve yüksek fosfor basıncına ihtiyacı olduğu için fosfor giderimine etkisi bulunmamaktadır (Şekil 5.7 (e)).

Şekil 5.7 (g)'de belirtildiği üzere SiO_2 'nin ise fosfata dönüşümü mümkün olmadığından fosfor gideriminde rol oynamamaktadır. Şekil 5.8'de fosfat bileşiklerinin oluşum reaksiyonları ve oluşum serbest enerjileri verilmektedir. Burada reaksiyonlar, yukarıdan aşağıya doğru ΔG° çizgileri ile aynı sırayla verilmiştir.

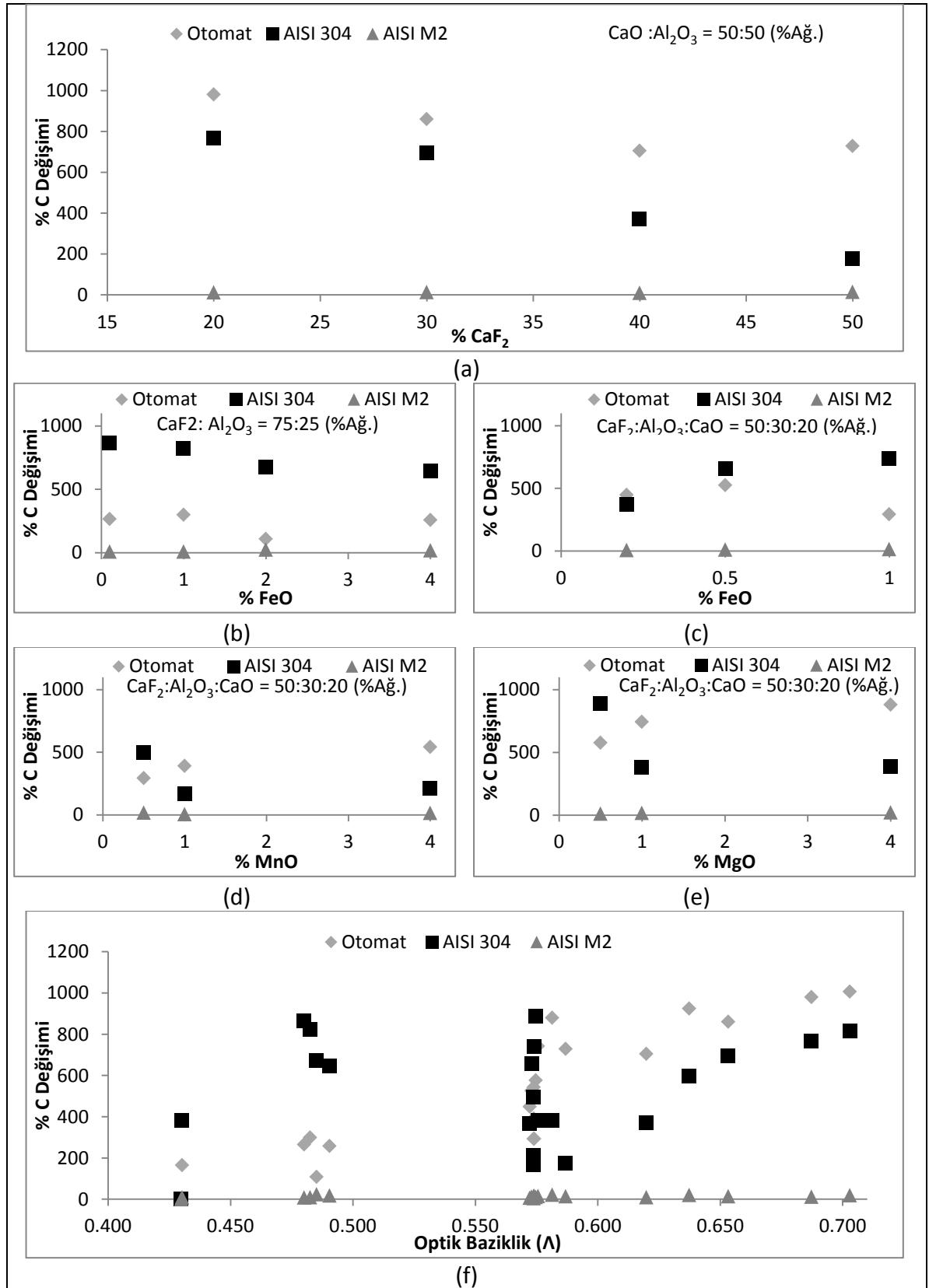


Şekil 5.8 Deneysel çalışmalarda kullanılan curuf bileşenlerinin 1500-2000 °C arasındaki fosforlu veya fosfatlı bileşik oluşturma reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri

Şekil 5.8'de verildiği üzere fosfat oluşum enerjileri sıcaklıkla beraber pozitif doğru artmaktadır. Bu nedenle fosfat giderimi nispeten düşük sıcaklıkta daha kolay gerçekleştirilmektedir. Bunun yanında CaO 'in fosfata dönüşümü en düşük ΔG° değerine sahiptir ve bunu MgO ve Al_2O_3 takip etmektedir. Şekil 5.6'dan elde edilen değerler, Şekil 5.7'de verilen faz kararlılığı diyagramları ile aynı sonucu vermektedir.

5.3.3 Çeliklerde Karbon Değişimi

Çeşitli curuflar kullanılarak ESR prosesine tabi tutulan otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerinin proses sonrası C miktarlarına bazı curuf bileşenlerinin ve optik bazikliğin etkisi Şekil 5.9'da verilmiştir.

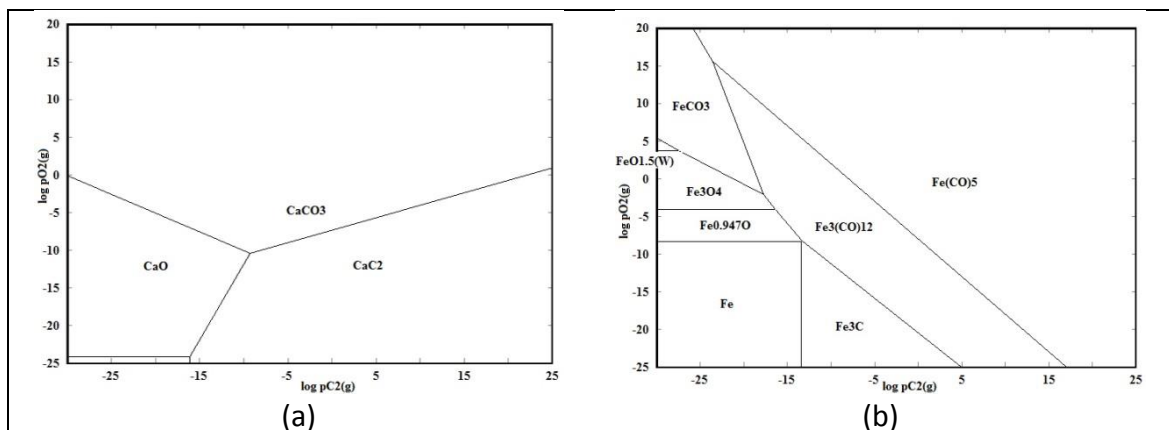


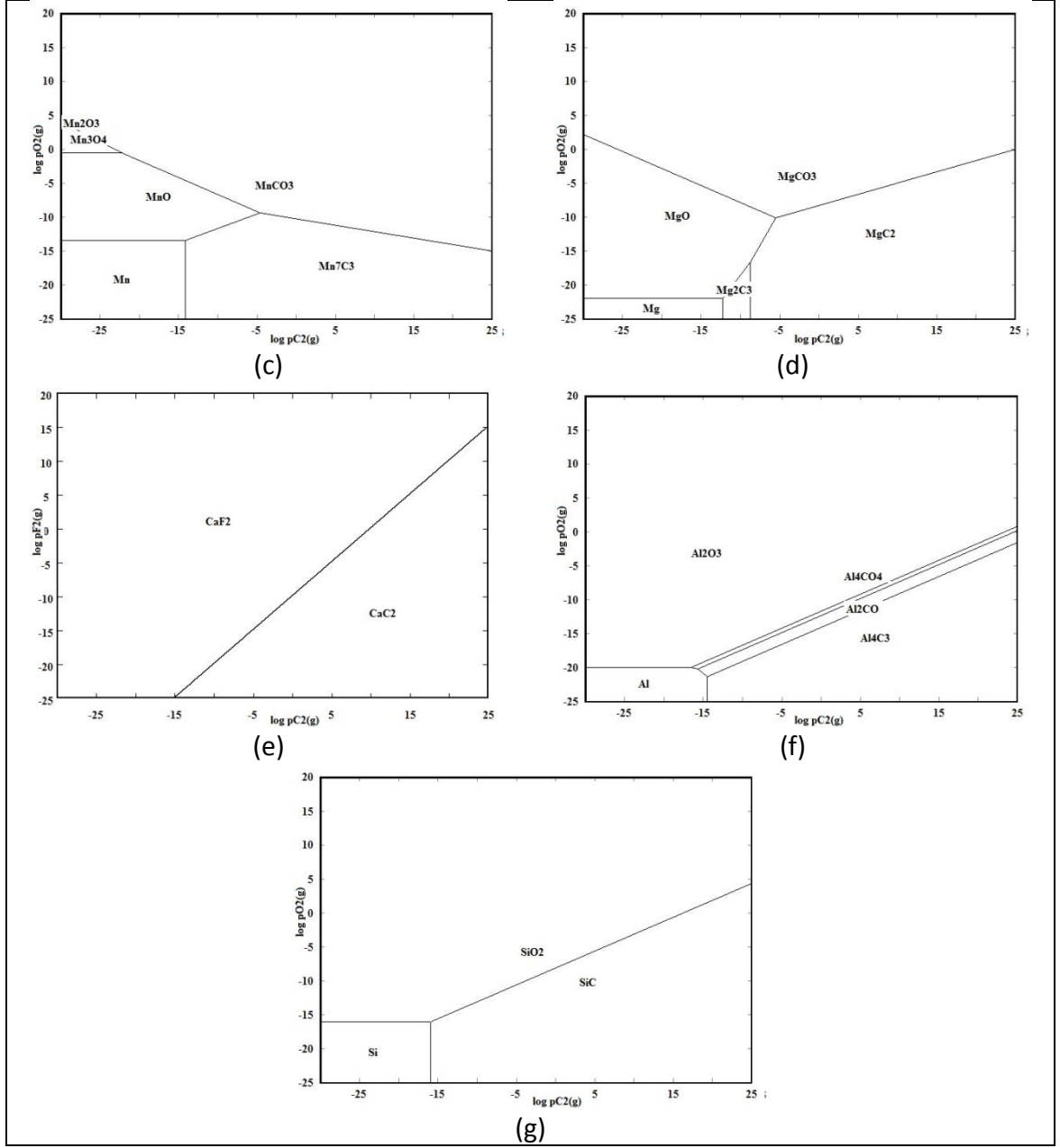
Şekil 5.9 ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki karbon değişimine curuf bileşimindeki (a) CaF_2 'ün, (b) CaO içermeyen curuf bileşimindeki FeO'nin, (c) CaO içeren curuf bileşimindeki FeO'nin, (d) MnO'nin, (e) MgO'nin, (f) optik bazıklığın etkisi

Şekil 5.9'da verildiği üzere çeliklerdeki C değişimi büyük oranda pozitif yöndedir. Hatta AISI M2 dışındaki çeliklerin karbon miktarlarının 10 katına kadar çıktığı belirlenmiştir. AISI 304 ve otomat çeliklerinin başlangıç C yüzdeleri % 0,025 ve % 0,085 oranlarındadır. AISI M2 çeliğinde ise bu oran % 0,917'dir. Yüksek oranda karbon içeren AISI M2 çeliğinin ise diğerleriyle karşılaştırıldığında, düşük gözüксе bile % 25 oranına kadar karbon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Bu sebeple çelik içerisindeki karbon miktarı artışının grafit potadan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

CaO:Al₂O₃ oranı sabit tutulduğunda CaF₂ oranının artışı çelik içerisindeki pozitif değerlerdeki karbon miktarını düşürücü yöndedir (Şekil 5.9 (a)). FeO, CaO'siz curuflarda çok etkilememekle beraber CaO'li curuflarda karbonu artırıcı yönde davranmaktadır (Şekil 5.9 (b) ve (c)). Şekil 5.9 (d) ve (e)'deki grafiklere göre MnO ve MgO, otomat çeliklerinde karbon miktarını artırırken, AISI 304 çeliklerinde azaltmaktadır. Aynı zamanda MgO'nin etkisi MnO'inkinden daha yüksek değerlerdedir.

Tüm çelik tiplerinde optik bazıklığın artışıyla karbon miktarında artış görülmektedir (Şekil 5.9 (f)). Literatürde ise bunun tam tersi yorumlanmakta ve dolayısıyla çelik içerisindeki karbonun azalması beklenmektedir. Şekil 5.10'da Outokumpu HSC Chemistry v.5.1 programıyla curuf bileşenlerinin saf halleri ile karbon ve karbonatlı bileşiklerinin faz kararlılığı diyagramları verilmektedir. Bu şekilde 1600°C sıcaklıkta oksijen ve karbon (C₂) kısmi basınçlarına göre kararlı olan fazlar görülmektedir.



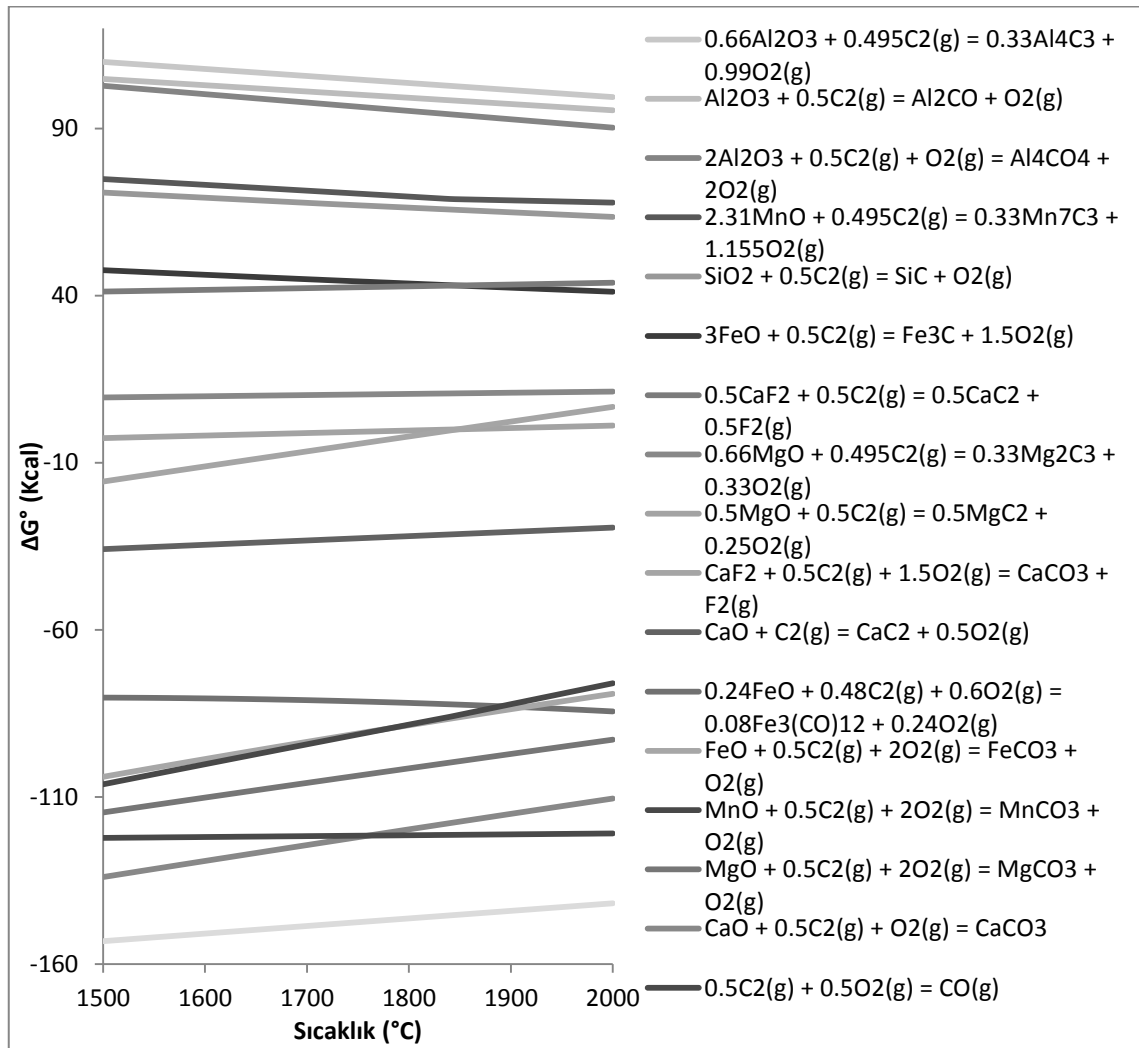


Şekil 5.10 HSC Chemistry programıyla elde edilen ve 1600°C'deki C_2 ve O_2 kısmi basınçlarına bağlı (a) Ca-O-C, (b) Fe-O-C, (c) Mn-O-C, (d) Mg-O-C, (e) Ca-F-C, (f) Al-O-C ve (g) Si-O-C sistemlerinin faz kararlılığı diyagramları

Şekil 5.10'da verildiği üzere ESR prosesi şartlarında yani nispeten oksitleyici bir curuf içerisinde karbon, karbonat olarak bulunabilmektedir. Karbonat bölgesi en geniş ve birbirine yakın olan CaO ve MgO'nin karbonat bölgeleridir (Şekil 5.10 (a) ve (d)). FeO ve MnO'nin ise bir miktar daha düşüktür (Şekil 5.10 (b) ve (c)). Şekil 5.10 (f)'deki diyagrama göre Al_2O_3 'ün küçük karbonat yüzeyi, curuflarda karbonat oluşturmasını engellemektedir. Kalsiyum florürün karpit oluşturması için çok düşük flor kısmi basıncına ve nispeten yüksek karbon kısmi basıncına ihtiyacı bulunmaktadır (Şekil 5.10

(e)). Bu sebeple CaF_2 'ün doğrudan karbon giderme rolü bulunmamaktadır. Aynı durum SiO_2 için de geçerlidir. SiO_2 , verilen şartlarda karbonat oluşturamayıp ancak yüksek karbon kısmi basıncı ve düşük oksijen kısmi basıncında karbür oluşturabilmektedir (Şekil 5.10 (g)).

Şekil 5.11'de sentetik curuf bileşenlerinin karbür ve karbonat oluşum serbest enerji değişimleri 1500-2000 °C aralığında verilmektedir. Burada reaksiyonlar, yukarıdan aşağıya doğru ΔG° çizgileri ile aynı sırayla verilmiştir.



Şekil 5.11 Deneyisel çalışmalarda kullanılan curuf bileşenlerinin 1500-2000 °C arasındaki karbürü ve karbonatlı bileşik oluşturma reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri

Burada elde edilen en negatif ΔG° oluşum serbest enerjisi, CaCO_3 'a aittir. Ardından MgCO_3 gelmektedir. Pozitif doğru ilerledikçe FeO 'ün çeşitli karbonatları oluşmaktadır. Daha da yukarıda karbür oluşumları başlamaktadır. En üstte ise Al_2O_3 'ün karbonatları ve karbonat oluşturmadığı için karbür olarak kalan SiC bulunmaktadır.

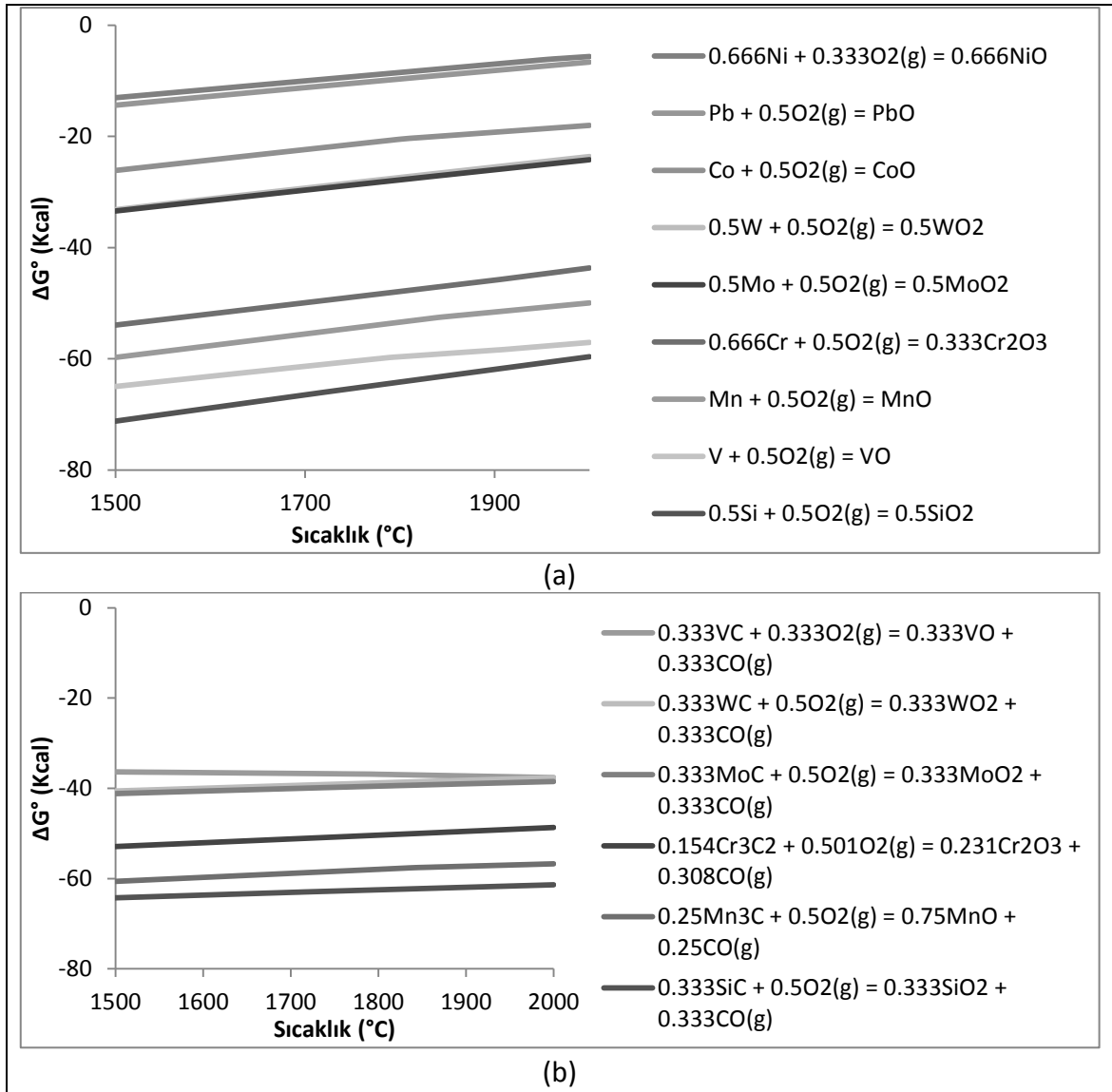
Sonuç olarak teorik olması beklenenin tam zıttı bir durumla karşılaşılmaktadır. Teoriye ve literatürde belirtilen durumlara (Bölüm 3.8) göre curufun karbon uzaklaştırma miktarı oksit aktivitesiyle doğru oranda artması gerekmektedir. Hatta optik baziklikle doğru orantılı olarak arttığı önceki çalışmalarda verilmiştir.

Bu nedenle bu farklı durumun metalin karbonu potadan değil de curuftan kaparak çözündürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Su soğutmalı potada ergitilen metalin yüzeyi hızla katılaşarak potadan karbon alma miktarını düşürmektedir. Ancak sürekli temas halinde bulunan sıvı curuf ile grafit pota cidarı arasında curuf potadan karbon çözündürerek karbonca zengin bir curuf oluşmasına ve metal damlaları bu curuf içerisinden geçerken içerilerinde karbon çözündürerek sıvı metal havuzuna gitmektedirler. Aynı zamanda kenarlardan daha yavaş katılaşan bir sıvı metal havuzu curuf ile temas halindeyken bu sırada da karbon alış verişinde bulunabilmektedir.

Bu durumda, karbonun önce curufta çözünüp ardından metale karbon sağlaması mekanizmasıyla, curufun içerisinde çözünen karbon miktarı arttıkça metale de artan miktarda karbon beslemesi beklenmektedir. Diğer bir deyişle metalde çözünen karbon oranı doğrudan curuf içerisinde çözünen karbon oranını verdiğinden metalin davranışı doğrudan curufun davranışı olarak ele alınabilir ve elde edilen sonuçların teorik açıklamalarla birebir örtüştüğü söylenebilir.

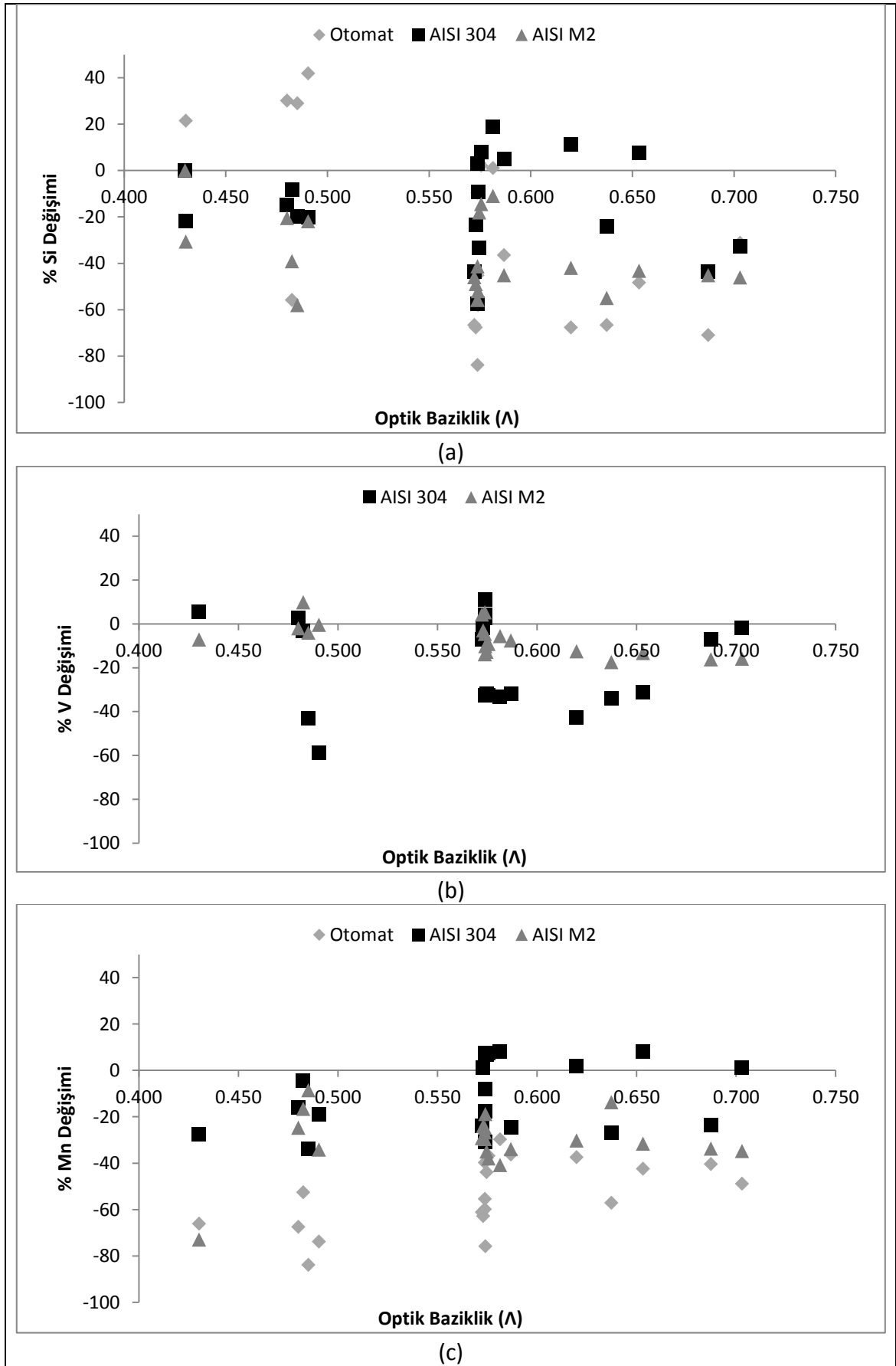
5.3.4 Çeliklerde Diğer Alaşım Elementlerinin Değişimi

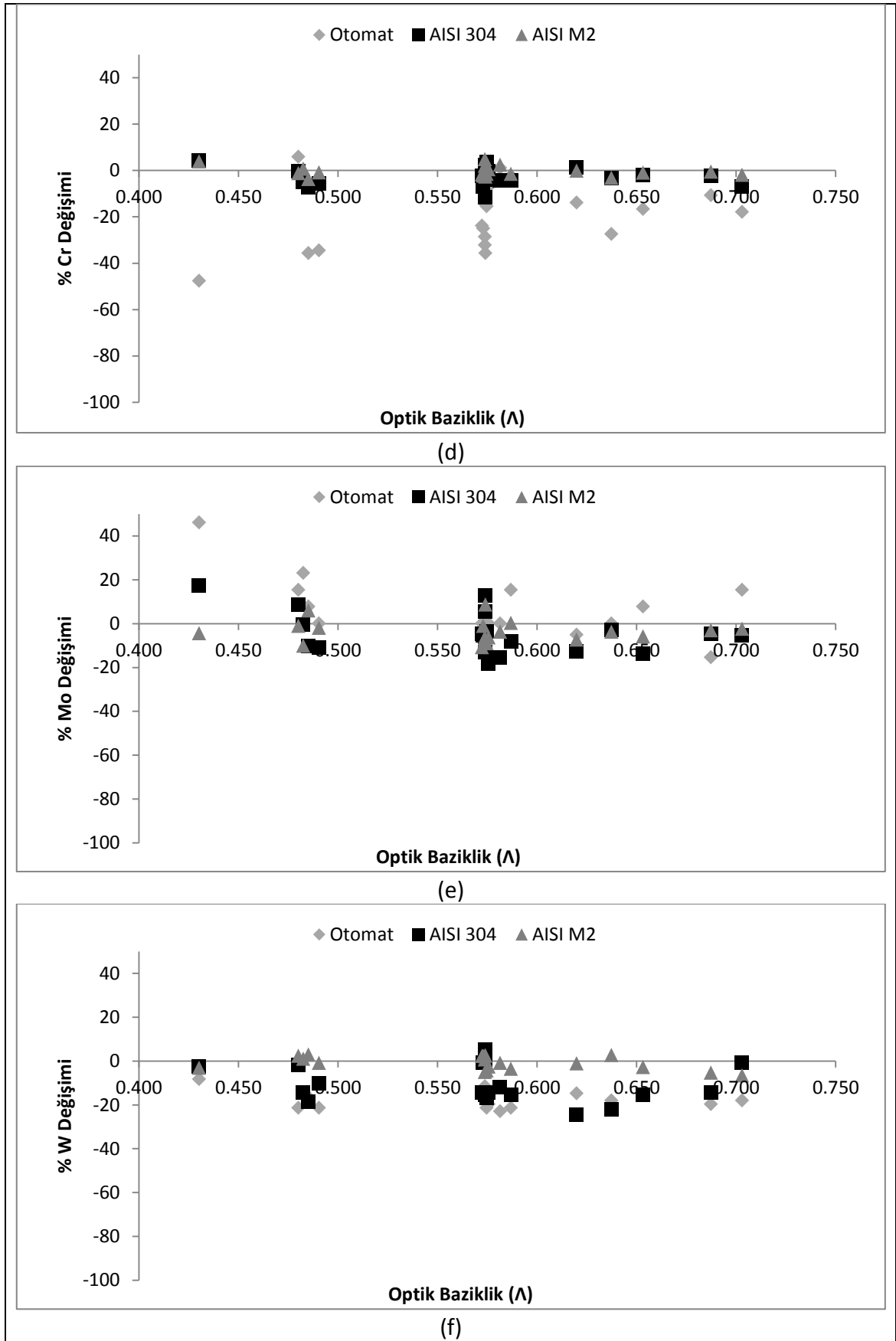
ESR prosesiyle elde edilen çeliklerde birçok değerli alaşım elementi bulunmaktadır. Bu alaşım elementlerinden bir kısmının daha önce bahsi geçen elementler gibi katyonlarla bileşik yaparak değil de doğrudan oksitlenerek curufa geçmesi beklenmektedir. Bu sebeple optik baziklikle doğrudan ilişkilidir. Şekil 5.12’de bu çalışmada kullanılan çeliklerde alaşım elementleri olarak Si, Mn, Cr, Mo, Ni, W, Co, V ve Pb oksitlerin 1500-2000 °C arasındaki oluşum reaksiyonları ve serbest enerjileri verilmektedir. Burada reaksiyonlar, yukarıdan aşağıya doğru ΔG° çizgileri ile aynı sırayla verilmiştir.

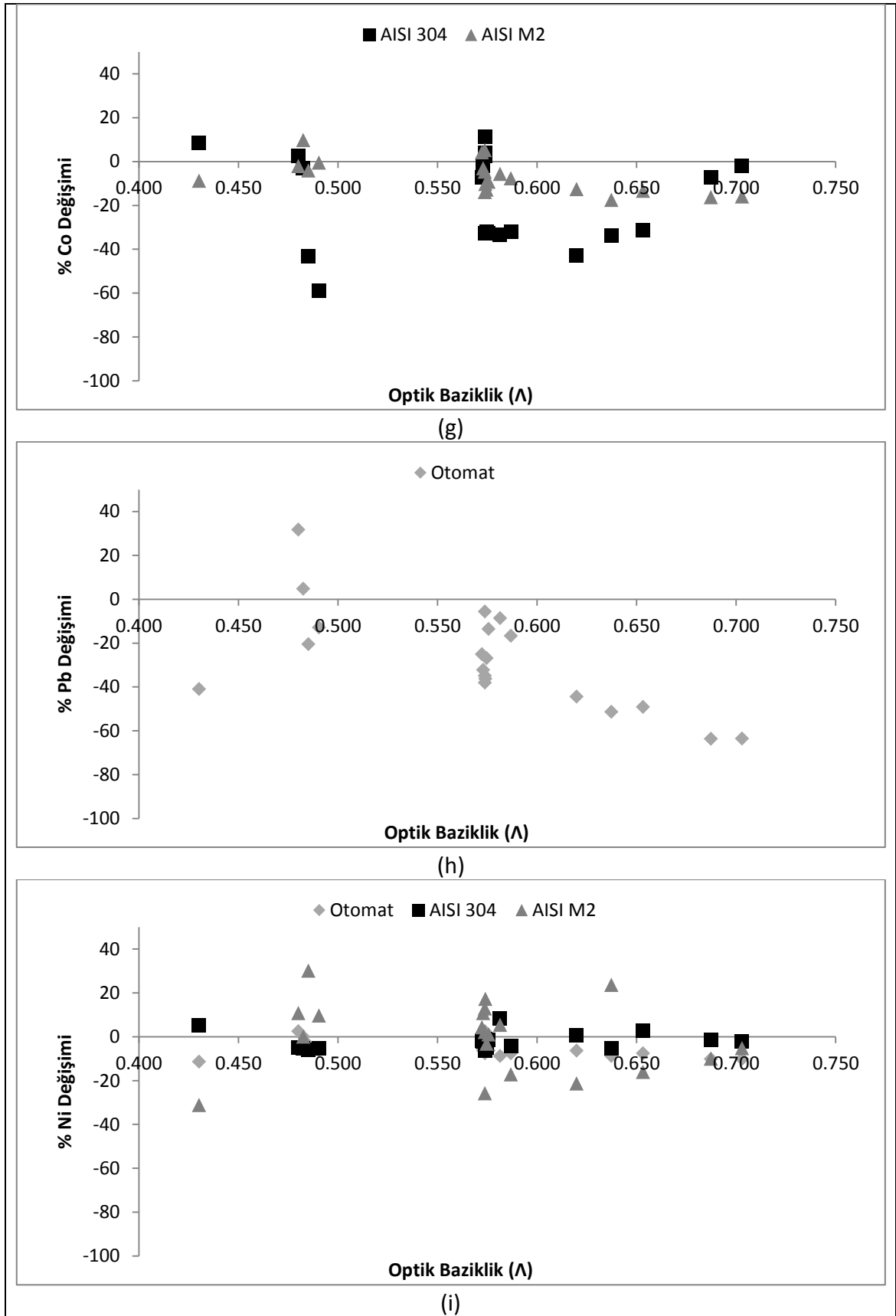


Şekil 5.12 Deneysel çalışmalarda kullanılan çeliklerdeki (a) alaşım elementlerinin (b) karbür olarak bulunan alaşım elementlerinin 1500-2000 °C arasındaki oksidasyon reaksiyonları ve ΔG° oluşum serbest enerjileri

Şekil 5.12'den görüldüğü üzere oksidasyon için en düşük oluşum serbest enerjisine sahip element Si'dur. Dolayısıyla prodesten sonra çelikten en yüksek miktardaki kayıp Si elementinde beklenmektedir. Ardından yükselen ΔG° değerleri ile sırasıyla V, Mn ve Cr olması tahmin edilmektedir. Mo ve W elementlerinin birbirine yakın miktarda, fakat öncekilerden daha düşük oranda uzaklaşması, Co'nın daha da düşük miktarda ve kurşun ve nikelin en az miktarda uzaklaşması beklenmektedir. Şekil 5.13'te çelikler içerisindeki bu elementlerin değişimleri optik bazikliklerine bağlı olarak verilmiştir.







Şekil 5.13 ESR prosesi sonrası çeliklerdeki (a) Si, (b) V, (c) Mn, (d) Cr, (e) Mo, (f) W, (g) Co, (h) Pb ve (i) Ni alaşım elementlerinin curufların optik bazikliklerine göre değişimi

Şekil 5.13 (a)'da verildiği üzere Si miktarında % 80'lere çıkan bir kayıp bulunmaktadır. Sırasıyla % 0,093, % 0,325 ve %0,365 Si içeren otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerinin tümünde optik baziklikle bir azalma söz konusudur. Oksidasyon serbest oluşum enerjilerinden en negatif değere sahip olan Si, beklendiği gibi diğer elementlere nazaran çok daha fazla kayba uğramıştır.

Sadece AISI 304 ve AISI M2 çeliklerinde bulunan V'un ikinci en çok kayıp veren element olması beklenirken (eğer içerisinde çok düşük miktarda vanadyum içeren (% 0,073V) AISI 304 dikkate alınmazsa) AISI M2 içerisinde karbür halinde bulunmasında dolayı ortalama %15 civarında ve optik baziklikle artan bir kayıp vermiştir (Şekil 5.13 (b)).

Curuf içerisinde üçüncü olarak en çok kaybedilmesi beklenen element olan Mn, otomat çeliklerinde en büyük kaybı vermektedir. Ancak otomat ve AISI 304 çeliklerinde optik baziklikle birlikte kayıplarda bir azalış yaşanması, optik baziklikle birlikte çelik içerisinde artan karbonun Mn'ı tutarak Mn_3C fazı oluşturması nedeniyle olabilir. AISI M2 çeliğinde ise Mn_3C fazında olan Mn kayıpları yine ufak miktarda da olsa artan C miktarı nedeniyle ufak bir artış göstermektedir. Aynı zamanda curuf içerisinde bulunan MnO miktarının artışı, çelik kompozisyonundaki Mn miktarının azalmasını engellemektedir. (Şekil 5.13 (c)).

Önceki elementlerden daha da düşük bir kayıp beklenen Cr oranlarında ise çok düşük miktarda Cr içeren (% 0,084) otomat çeliği göz ardı edildiği takdirde AISI M2 çeliğinde yine karbür olarak bulunan Cr'da en fazla % 3,697 oranında bir kayıp gözlenmiştir. Ancak AISI 304 çeliğinde optik baziklikle artan ve ortalama % 6 civarında bir kayıp gözlenmektedir (Şekil 5.13 (d)).

Çeliklerin Mo içerikleri optik baziklikle azalmakta ancak AISI 304 ve AISI M2 çeliğinde ortalama % 10 civarında bir düşüş görülmektedir (Şekil 5.13 (e)).

Şekil 5.13 (f) grafiğine göre W ise düşük miktarlarda bulunan AISI 304 ve otomat çeliklerinde bir miktar düşüş gösterse de düşük miktarlarda olduğu için dikkate alınmayabilir. AISI M2'te W, WC olarak bulunduğu için kayda değer bir düşüş göstermemiştir.

Co da AISI 304 çeliğinde düşük oranlarda bulunmakta ve AISI M2 çeliğinde ise optik baziklikle artan ufak bir düşüş görülmektedir (Şekil 5.13 (g)).

Pb, sadece otomat çeliğinde bulunan bir bileşen olup, kükürt tutucu olarak görev yapmaktadır. Optik baziklikle artan kükürt giderimiyle beraber Pb da doğru orantılı olarak uzaklaşmaktadır (Şekil 5.13 (h)).

Çok düşük miktarlarda Ni içeren otomat ve AISI M2 çelikleri Ni kaybı bakımından göz ardı edilebilir derecededir. %8 oranında Ni içeren AISI 304 çeliğinde ise Ni kaybı en fazla % 6 oranında olmuştur (Şekil 5.13 (i)).

Teorik olarak en yüksek ΔG° oluşum serbest enerjisine sahip NiO oluşumu minimum oranda gerçekleşmiş ve en fazla kayıplara ise en düşük ΔG° oranında rastlanmıştır. Diğer elementler ise genellikle oksitlerinin ΔG° değerleri ile doğru orantılı olarak kayıp vermişlerdir. AISI M2 çeliğinde elementler genellikle karbür halinde bulundukları için beklenenden çok daha düşük kayıplar vermişlerdir. Diğer bir istisna ise kurşun oranında yaşanmış ve metal içerisinde PbS halinde bulunan kurşun, kükürt giderimi ile serbestleşerek sistemden uzaklaşmıştır.

Her bir çelik ve curuf çeşidi için ESR prosesi sonrası çelik kompozisyonları ele alındığında, AISI 304 ve AISI M2 çelikleri için en yüksek fosfor ve kükürt kaybı ile en düşük alaşım elementi kayıpları, % 30 CaF_2 , % 20 Al_2O_3 ve % 50 CaO içeren 20 no'lu curufta gerçekleşmiştir. Diğer yandan otomat çeliğinde kükürt uzaklaştırılmak istenen element değil de alaşım elementi sayıldığı için, en yüksek fosfor ve en düşük alaşım elementleri kaybı % 50 CaF_2 , % 30 Al_2O_3 , % 20 CaO, % 0,1 FeO ve % 4 MnO içeren 9 no'lu curufta gerçekleşmiştir.

Hemen hemen tüm çeliklerdeki tüm elementlerde optik bazikliğin artışıyla birlikte daha çok kayıp yaşanmıştır. Bu sebeple hem çelik kompozisyonunda istenmeyen elementlerin yüksek oranda uzaklaştırılması, hem de değerli alaşım elementlerinin korunabilmesi açısından ortalama bir optik bazikliğe sahip ve nispeten yüksek CaO içeren bir curuf kompozisyonu optimum koşulları sağlayabilecektir.

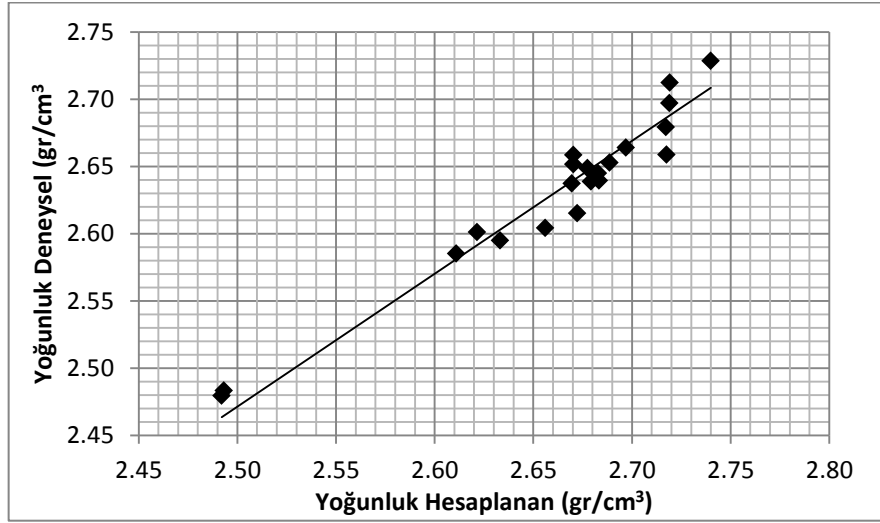
5.4 Çeşitli Curuf Özelliklerinin ve Curufların Çelik Bileşimi Üzerine Etkilerinin Modellenmesi

Bir prosesin hammaddesiyle ürünü arasındaki ilişkiyi kurmak ve önceden tahmin etmek, ürün kalitesi, zaman ve maliyet açısından büyük önem taşımaktadır. Bu

çalışmada deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ve literatürde hali hazırda bulunan modellerin karşılaştırılarak ESR curuflarında kullanılabilecek en uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

5.4.1 Sıvı Curufların Yoğunluğunun Modellenmesi

1500 °C sıcaklıkta deneysel olarak elde edilen verilerle (3.25), (3.26) ve (3.27) eşitlikleri ile Çizelge 3.3'teki değerler kullanılarak hesaplanan yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.14'te verilmektedir.

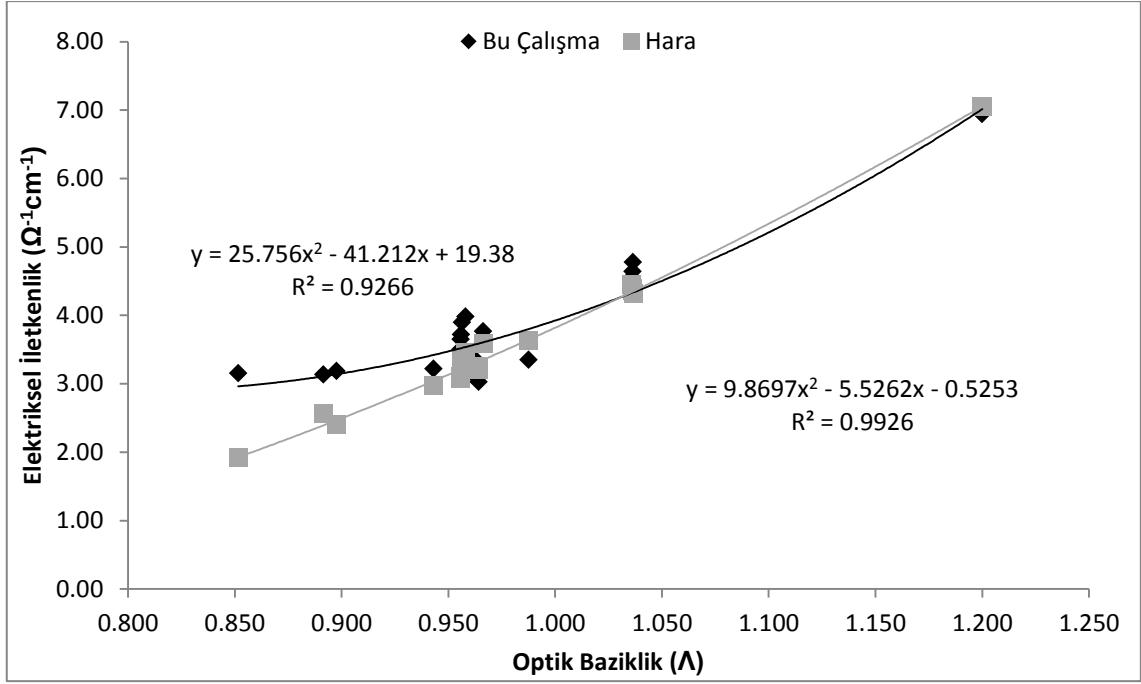


Şekil 5.14 Deneysel olarak elde edilen yoğunluk değerleri ile hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

Şekil 5.14'te verildiği üzere hesaplanan ve deneysel yoğunluk değerleri birbirileri ile uygunluk sağlamaktadır. Bu sebeple (3.25), (3.26), (3.27) eşitlikleri 1500 °C sıcaklıktaki sıvı curuf yoğunluğunun tahmini için kullanılabilir. Ayrıca farklı sıcaklıklardaki yoğunluklar ise bu eşitliklerle elde edilen değerlerin (3.28) eşitliğinde yerine konmasıyla elde edilebilir.

5.4.2 Sıvı Curuf Elektriksel İletkenliğinin Modellenmesi

Curuf elektriksel iletkenlikleri, 1550 °C'den düşüşü esnasında LCR metre ile elde edilmiştir. 1500 °C'de deneysel olarak elde edilen değerlerle Hara vd. [68]'nin modelinden hesaplanan (Eşitlik (3.73) ve (3.74)) değerlerin optik bazıklığa göre değişimi Şekil 5.15'te verilmektedir.

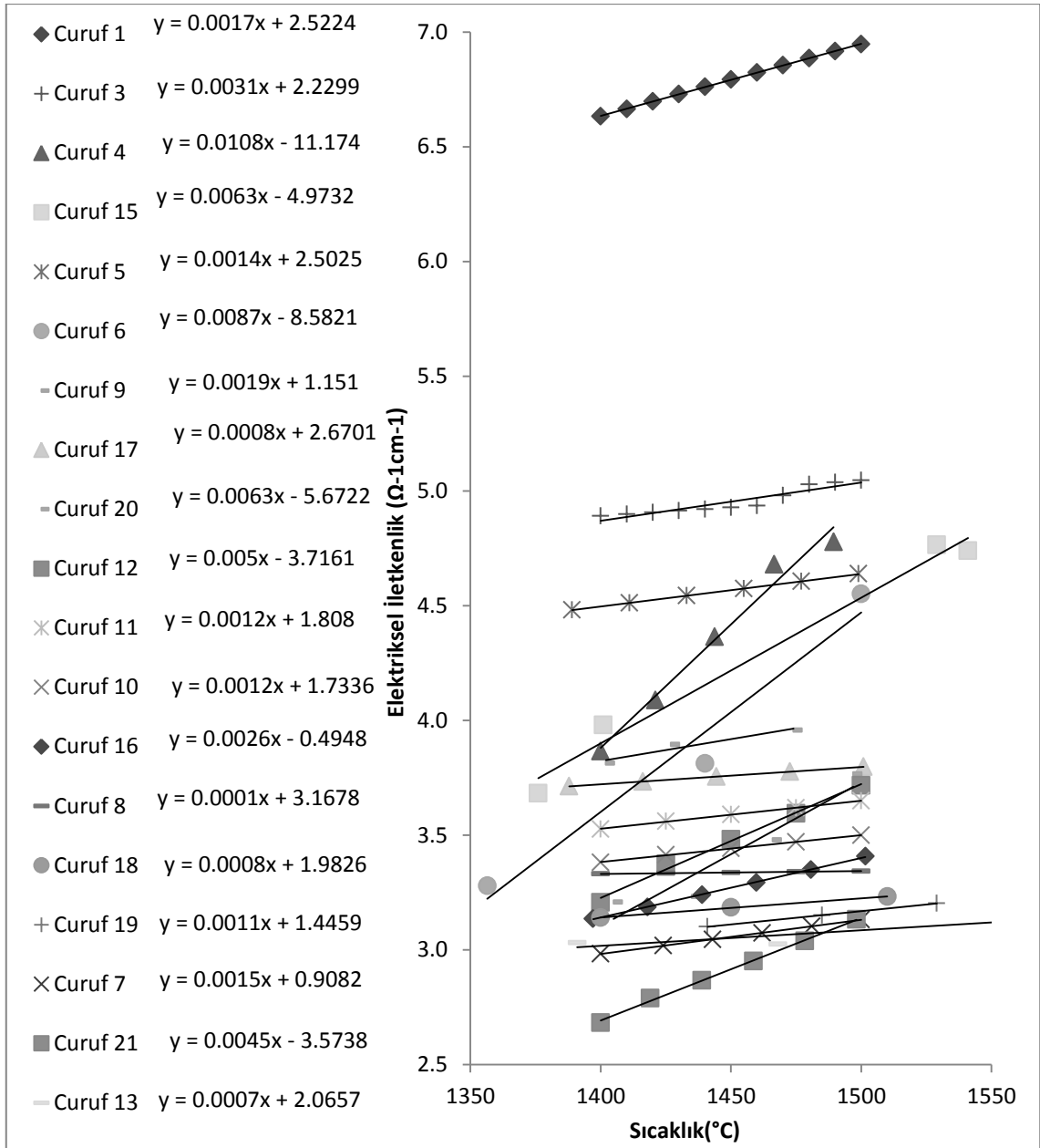


Şekil 5.15 1500 °C'deki sıvı curuf elektriksel iletkenliğinin optik bazıklıkla değişimi

Şekil 5.15'e göre elektriksel iletkenlik optik bazıklığın artışıyla birlikte düzgün bir artış göstermektedir. Literatürden elde edilen modellerle karşılaştırıldığında ise optik bazıklığın 0,95'in üzerindeki değerlerde uygunluk sağladığı gözlemlenmektedir. Ancak hem bu değerlerin altında deneysel olarak elde edilen elektriksel iletkenlik değerlerinde kullanılamayacağı hem de deneysel verilerle elde edilen eğrinin geniş optik bazıklık aralığındaki uygun bir dağılım verdiği için yeni bir elektriksel iletkenlik modeli belirlenmiştir;

$$\kappa = 25,756\Lambda^2 - 41,212\Lambda + 19,38 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \quad (5.2)$$

Aynı zamanda Şekil 5.16'da deneyde kullanılan curufların 1400 ile 1500°C arasındaki elektriksel iletkenlik-sıcaklık bağıntıları, 1500°C'deki en yüksek elektriksel iletkenlikten düşüğe doğru sırasıyla verilmektedir.



Şekil 5.16 Sıvı curufların elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak 1400-1500 °C aralığında değişimi ve bağıntıları

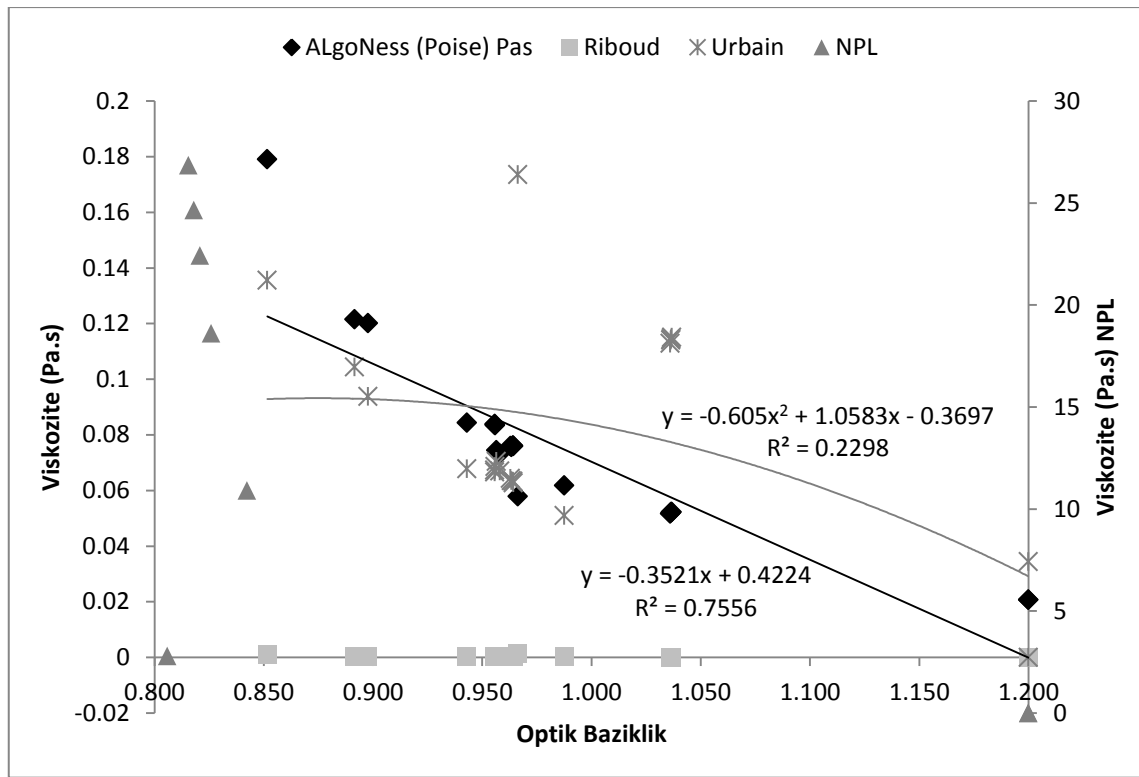
Her bir curufun sıcaklık artışıyla beraber farklı eğimlerde artması nedeniyle eğimlerinin ortalaması alınmıştır. Bu ortalama eğim sayesinde sıcaklık değişimi, 1500 °C’de baziklik oranına göre belirlenmiş modele ise şöyle yansıtılmıştır;

$$\kappa = 25,756\Lambda^2 - 41,212\Lambda + 19,38 + 0,0314(T - 1500) \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \quad (5.3)$$

Burada T, sıcaklığı ifade etmekte olup °C cinsindendir. Böylece elektriksel iletkenlik değişim modeli hem 1400 ile 1500°C arasında sıcaklığa hem de optik bazıklığa bağlı olarak belirlenmiştir.

5.4.3 Curuf Viskozitesinin Modellenmesi

Bu çalışmada curuf viskozitesinin modellenmesi için, AlgoNess programıyla elde edilen değerlerin literatürde var olan modellerle karşılaştırılması ve uygun modelin seçilmesi amacıyla yapılmıştır. Şekil 5.17’de 1600 °C sıcaklık için AlgoNess programıyla elde edilen ve literatürde var olan modellerin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 5.17 1600 °C sıcaklıkta AlgoNess programıyla elde edilen ve literatürde var olan modellerin karşılaştırılması

Şekil 5.17’de verilen değerlere göre ESR curufları için programa en yakın değeri Urbain modeli vermektedir. Ancak optik bazıklığa dayalı olan bu özelliğin program ile daha uygun değerler verdiği görülmektedir. Bu sebeple viskozite için optik bazıklığa bağlı şöyle bir model yazılabilir;

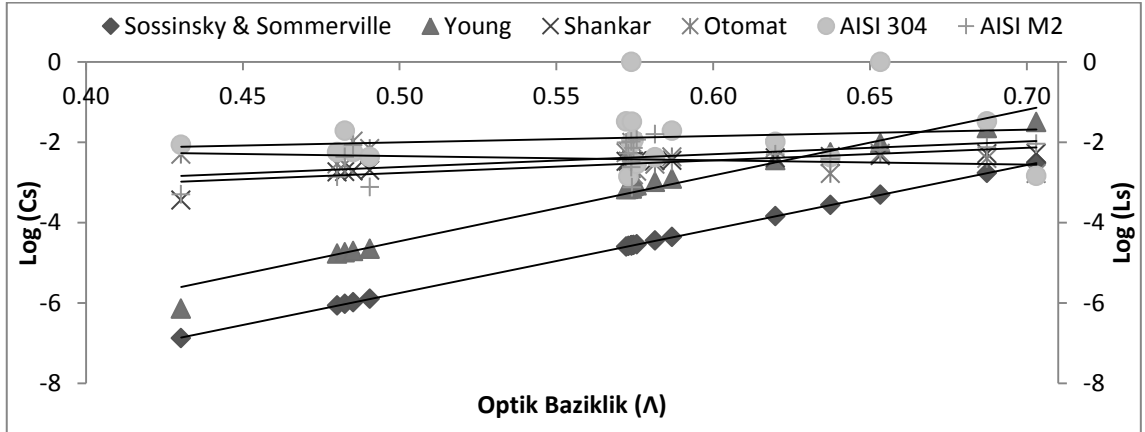
$$\eta = -0,3521\lambda + 0,4224 \text{ Pa.s} \quad (5.4)$$

5.4.4 Çeliklerde Kükürt Değişiminin Modellenmesi

Literatürde curufların kükürt kapasitesi (C_s), diğer bir değişle bünyesine alabileceği maksimum kükürt miktarı ile ilgili birçok model bulunmaktadır [24], [78], [79], [80], [81]. Curufların kükürt kapasitelerinin belirlenebilmesi için çok düşük oksijen içeren kontrollü atmosfer ile denge şartlarının sağlanabilmesi gerekmektedir. Ancak bu çalışmada ESR prosesi sonrası yalnızca belirli bir sürede metaldeki kükürt değişimi değerleri ele edildiği için kükürt dağılımı (L_s) ile kükürt kapasitesi modeli karşılaştırılmış ve çalışmada kullanılan ESR curufları için en uygun kükürt kapasitesi modeli belirlenmiştir. Curuflarda kükürt dağılım değerleri şu şekilde belirlenmiştir;

$$L_s = \frac{\%S_{Curuf}}{\%S_{Metal}} = \frac{\%S_{iMetal} - \%S_{sMetal}}{\%S_{sMetal}} \quad (5.5)$$

Burada $\%S_{iMetal}$, metaldeki proses öncesi kükürt yüzdesini, $\%S_{sMetal}$ ise prostesten sonraki kükürt yüzdesini vermektedir. Şekil 5.18’de çeşitli çalışmalardan elde edilen modellerin bu çalışmada kullanılan curuf bileşimleri için tahmini C_s değerleri ile bu çalışmadan elde edilen L_s değerlerinin karşılaştırılması verilmektedir.

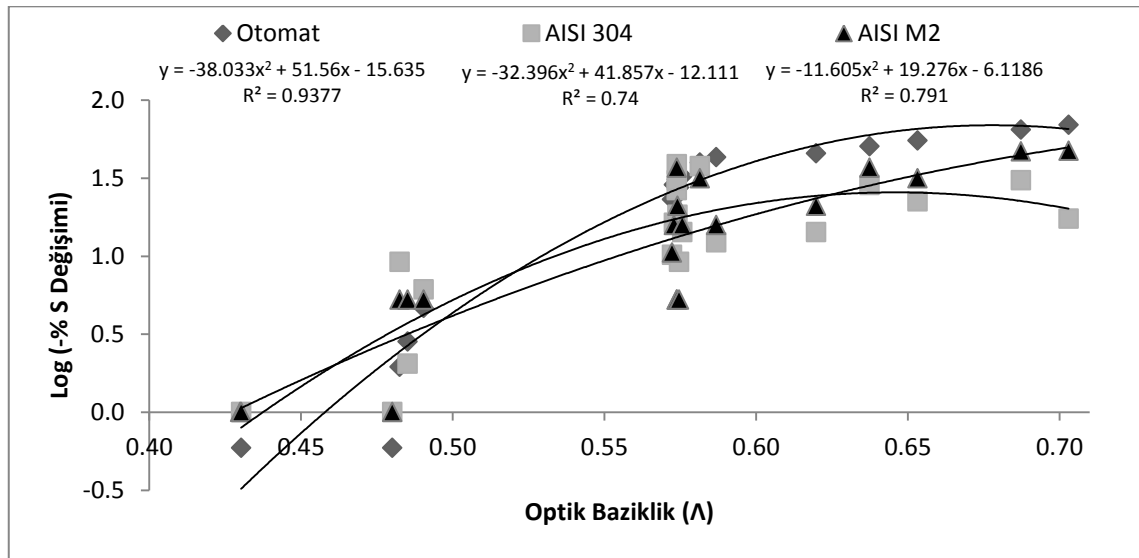


Şekil 5.18 Literatürde bulunan kükürt kapasitesi modelleri ile bu çalışmadan elde edilen kükürt dağılımı değerlerinin optik bazıklığa göre değişimi

Şekil 5.18’de yazarlarının adıyla isimlendirilen kükürt kapasitesi modelleri ile otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerinin ESR sonrası L_s değerleri bulunmaktadır. Bölüm 3.6.3’te verilen modellerden Taniguchi modeli (Eşitlik 3.96) bu çalışmada kullanılan curuflar için çok değişken değerler verdiği için karşılaştırmaya alınmamıştır. Sossinsky ve Sommerville (Eşitlik 3.95) ile Young’ın (Eşitlik 3.97 ve 3.98) modelleri optik bazıklık

arttıkça yüksek eğimle artmaktadır. Deneysel olarak elde edilen L_s değerleri ile Shankar modelinin (Eşitlik 3.99) benzer eğimlere sahip olması nedeniyle ESR curufları için en uygun kükürt kapasitesi modeli olarak ele alınabilir.

Bunun yanında pratikte ESR prosesi sırasında bazı uygulamalar dışında atmosferik şartlarda ve dengeye erişilemeyecek durumlarda çalışılmaktadır. Bu nedenle ESR şartlarında metaldeki kükürt değişiminin optik bazıklığa göre davranışı için farklı bir model oluşturulmuştur. Bu modelde metaldeki kükürt değişimini ve farklı curufları daha iyi temsil etmesi açısından optik bazıklığa karşı Log (% S Değişimi) kullanılmıştır. İlk aşamada kullanılan her bir çelik için bir kükürt giderim modeli oluşturulmuştur. Bu modeller, Şekil 5.19’da verilmektedir.

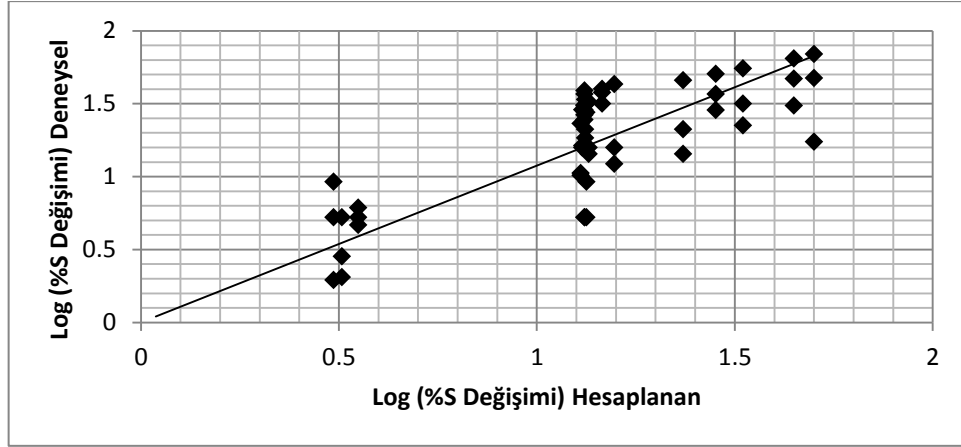


Şekil 5.19 ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki kükürt değişimine curuf bileşimindeki optik bazıklığın etkisi

Elde edilen bu üç modelin ortalama değeri alınarak elde edilen aşağıdaki formül kullanılmıştır. Buna göre;

$$\text{Log}(-\%S\text{Değişimi}) = -11,605\Lambda^2 + 41,857\Lambda - 12,111 \quad (5.6)$$

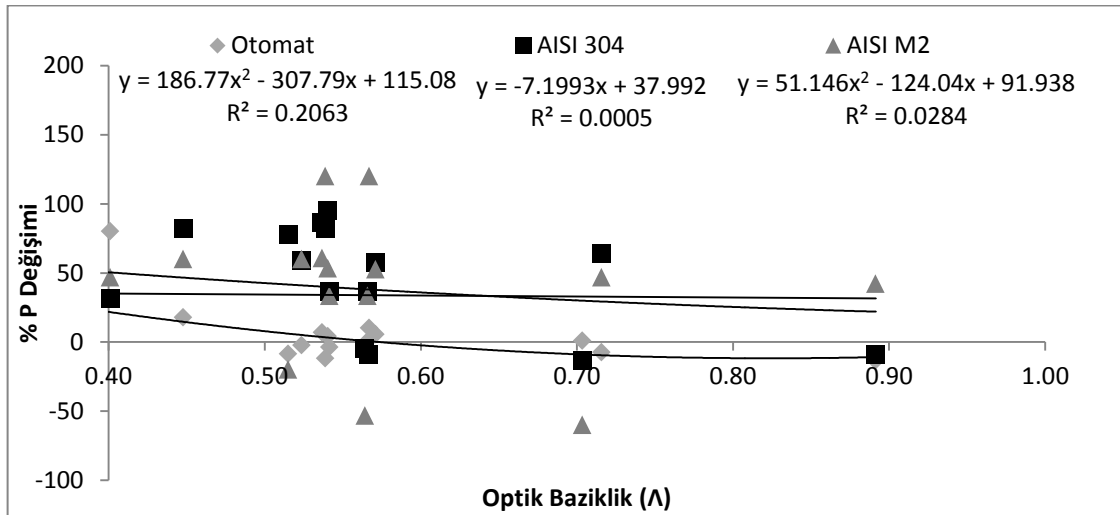
Elde edilen model ile deneysel olarak bulunmuş değerler Şekil 5.20’de verilmektedir.



Şekil 5.20 Deneysel olarak elde edilen kükürt değişimi değerleriyle, oluşturulan modelden elde edilen değerlerin karşılaştırılması

5.4.5 Çeliklerde Fosfor Değişiminin Modellenmesi

Literatürde fosfat kapasitesiyle ilgili az miktarda model bulunmaktadır. Var olanlar da temel olarak optik bazıklığa bağlı ve bazı curuf bileşen miktarlarına bağlı modellerdir. Fosfor kapasitesinden bahseden ve optik bazıklığa bağlı iki model bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi Young vd.'nin geliştirdiği model, deneylerde kullanılan curuflarla uyum sağlamamakta ve çok yüksek fosfor kapasitesi değerleri vermektedir. Şekil 5.21'de optik bazıklığa karşı fosfor değişimi ile her metal için ayrı ayrı fosfor-optik bazıklık denklemleri verilmektedir.



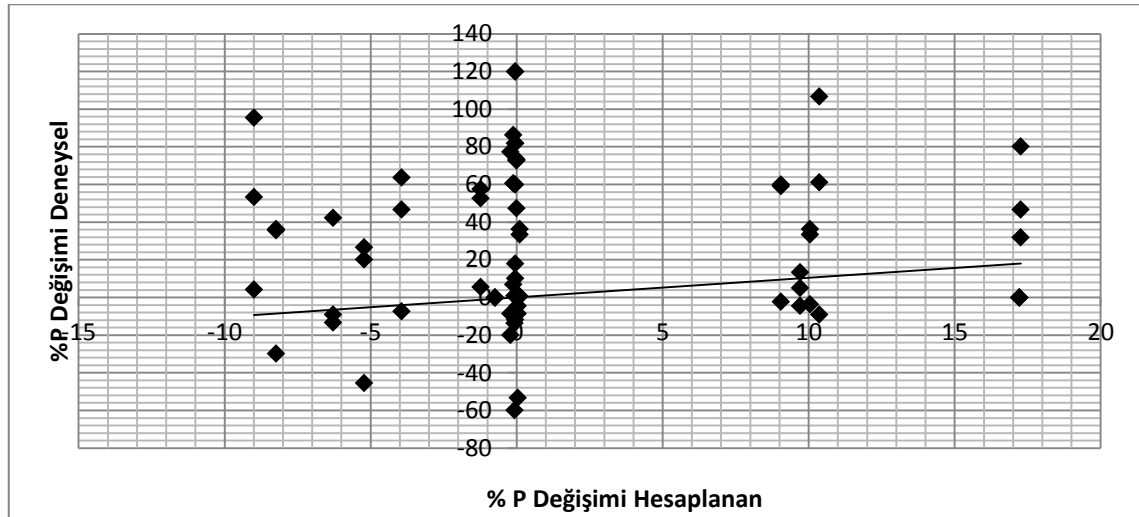
Şekil 5.21 ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki fosfor değişimine curuf bileşimindeki optik bazıklığın etkisi

Şekil 5.21'de verildiği üzere metal içeriğinde başlangıçtan daha yüksek oranda fosfor olduğu görülmektedir. Yalnızca otomat çeliğindeki fosfor daha stabil ve negatif

değerlerde bulunmaktadır. Bu sebeple fosfor giderimi için otomat çeliğinin formülü model olarak alınmıştır ve şöyledir;

$$\%PDeğişimi = 186,77\Lambda^2 - 307,79\Lambda + 115,08 \quad (5.7)$$

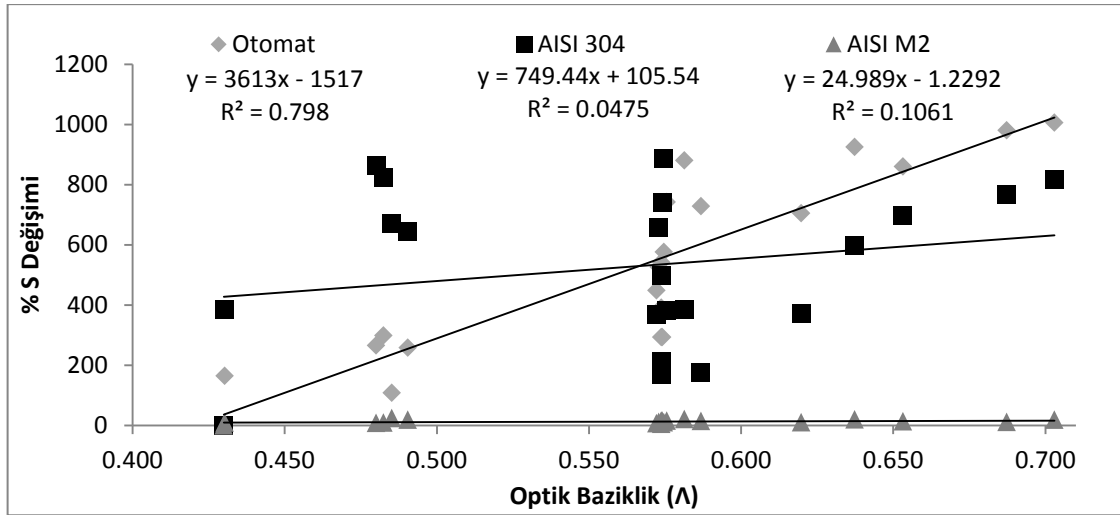
Bu modelden elde edilen değerlerle deneysel olarak elde edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 5.22’de verilmektedir.



Şekil 5.22 Deneysel olarak elde edilen fosfor değişimi değerleriyle, oluşturulan modelden elde edilen değerlerin karşılaştırılması

5.4.6 Çeliklerde Karbon Değişiminin Modellenmesi

ESR prosesi sonrası çelik bünyesine yüksek oranda karbon geçtiği gözlemlenmiştir. Bu karbon geçişinin sebebinin de curufların potadan karbon alarak çeliğin bünyesine verdiği tahmin edilmektedir. Buna ek olarak başlangıçtaki çelik elektrodunda bulunan karbon miktarı arttıkça çeliğe karbon geçişi azalmaktadır. Buna bağlı olarak çeliğin bünyesine geçen karbonu curufun karbon kapasitesi olarak hesaba katılabilir. Diğer bir deyişle sisteme çelik dışında hiçi bir karbon beslemesi olmadığı takdirde curuf bu miktarlarda karbon giderecektir. Şekil 5.23’te çeliklerde % C değişimi grafiği optik bazıklığa bağlı olarak verilmektedir.

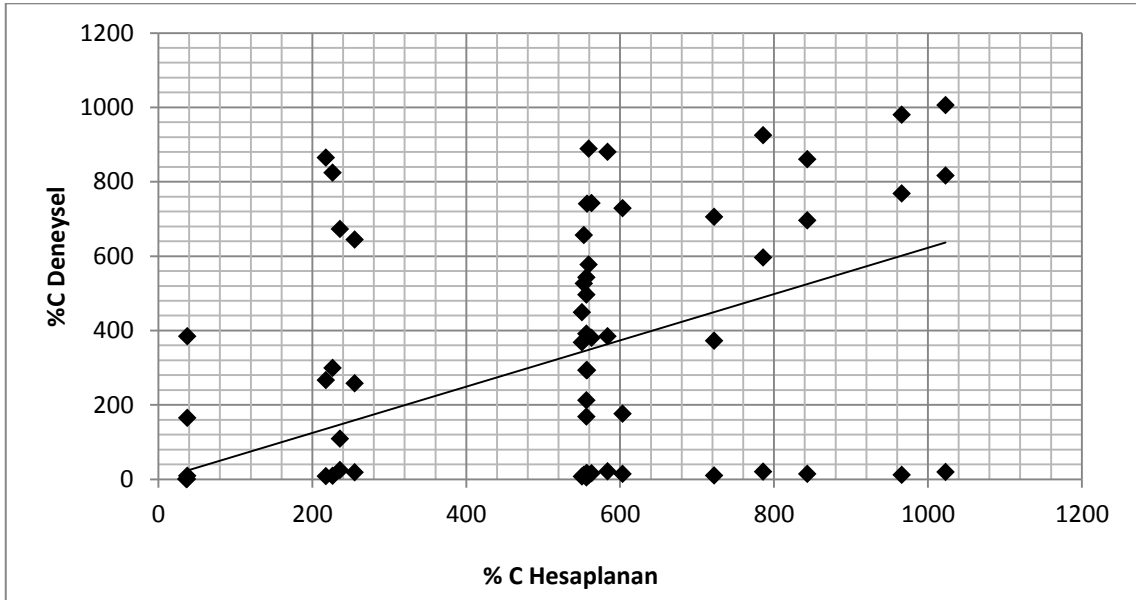


Şekil 5.23 ESR işlemi sonrasında otomat, AISI 304 ve AISI M2 çeliklerindeki karbon değişimine curuf bileşimindeki optik bazıklığın etkisi

Buna göre çelikteki karbon değişimini, kayıp olarak hesaba katıp ortalama bir denklem şöyle yazılabilir;

$$\%CKaybı = 3613\Lambda - 1517 \quad (5.8)$$

Bu modelden elde edilen değerlerle deneysel olarak elde edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 5.24'te verilmektedir.



Şekil 5.24 Deneysel olarak elde edilen karbon değişimi değerleriyle, oluşturulan modelden elde edilen değerlerin karşılaştırılması

5.4.7 Çeliklerde Diğer Elementlerin Değişiminin Modellenmesi

ESR prosesi sonrasında diğer alaşım elementlerinin optik bazikliğe göre % element değişimi grafikleri Şekil 5.13'te daha önceden verilmiştir. Bu grafikere göre her bir element için doğrudan % değişim modelleri verilmiştir.

$$\%SiDeğişimi = -387,12\Lambda^2 + 529,14\Lambda - 135,6 \quad (5.9)$$

$$\%MnDeğişimi = -119,8\Lambda + 122,07 \quad (5.10)$$

$$\%CrDeğişimi = -49,769\Lambda + 47,286 \quad (5.11)$$

$$\%MoDeğişimi = 103,64\Lambda - 63,969 \quad (5.12)$$

$$\%NiDeğişimi = 0,3236\Lambda + 2,5516 \quad (5.13)$$

$$\%WDeğişimi = 18,038\Lambda - 9,4819 \quad (5.14)$$

$$\%CoDeğişimi = 653,731\Lambda - 30,572 \quad (5.15)$$

$$\%VDeğişimi = 67,924\Lambda - 31,889 \quad (5.16)$$

$$\%PbDeğişimi = 220,41\Lambda - 98,485 \quad (5.17)$$

Eşitlik (5.9)'dan (5.17)'ye kadar olan modeller, çelikler içerisindeki element değişimlerinin optik bazikliğe göre ortalama davranışlarını vermektedir. Bu davranışlar, genellikle optik bazikliğin artmasıyla element kaybının artması yönündedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

ESR prosesi, kaliteli çelik üretiminde kullanılan önemli bir rafinasyon prosesidir. Rafinasyon esnasında istenmeyen elementlerin giderilmesine çalışılırken, değerli alaşım elementlerinin de korunması önem arz etmektedir. ESR prosesi sentetik bir curuf yardımıyla saflaştırma işlemlerini gerçekleştirdiği için curufun özellikleri ürün kalitesi bakımından çok önemlidir.

Bu çalışma, temel olarak curuf özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerin ESR prosesinde ürün kalitesine etkilerinin incelenmesi olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Curuf özellikleri olarak, elektriksel iletkenlik ve yoğunluk deneysel olarak incelenmiş, optik baziklik ve viskozite ise literatür ve deneysel verilerin modellenmesiyle elde edilmiş ve değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen genel değerlendirmeler aşağıdaki gibidir:

- Optik baziklik görece olarak yeni bir baziklik belirleme sistemi olup, curuf bileşenlerinin Pauling elektronegativitelerine göre belirlenmektedir. Bu değer, her bir bileşen için farklı sayısal değerler almakta ve curuf içerisindeki iyonizasyon ve ağ yapısı oluşturma ve dağıtma özelliklerini temsil etmektedir.
- Curufların elektriksel iletkenliğinin belirlendiği deney sonuçlarına göre, bazik curuflar, asidik oksitlerin oluşturduğu karmaşık ağ yapılarını bozduğu için elektriksel iletkenliği artırmaktadır. Elektriksel iletkenlik optik baziklikle birlikte değerlendirildiğinde; elektriksel iletkenliğin optik baziklikle düzgün bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu sayede optik bazikliğe bağlı bir model oluşturulmuştur.

- Sıvı curuf yoğunluğu, nispeten düşük boyutlara sahip katkıların yardımıyla düşmektedir. Literatürde bulunan ve bileşenlerin kısmi molar hacimlerine göre belirlenmiş yoğunluk değerleri, deneysel sonuçlarla uygunluk sağlamaktadır.
- Literatürden elde edilen viskozite değerleri ise optik baziklikle düzgün bir düşüş göstermektedir. Ancak literatürden elde edilen modeller, yüksek CaF_2 içeren ESR curufları için uygun değerler vermemektedir. Bu sebeple optik bazikliğe bağlı ESR curufları için yeni bir model oluşturulmuştur.

Çalışmanın ikinci bölümünde özellikleri belirlenen curuflar, otomat çeliği, AISI 304 paslanmaz çelik ve AISI M2 yüksek hız çelikleriyle sabit koşullarda ESR prosesine tabi tutularak curufların metaller içerisindeki alaşım elementlerine etkisi incelenmiştir. Buna ek olarak literatürden elde edilen bazı modellerle karşılaştırılmış ve sabit koşullar altında ESR prosesinden sonra her bir element değişimi için modeller oluşturulmuştur. Bu bölüm sonunda elde edilen sonuçlar şöyle sıralanabilir;

- Çeliklerden alaşım elementleri genellikle oksidasyon ile uzaklaşmaktadır. Bu elementlerin oksidasyonu için de hem elementin oksijene afinitesi nispeten yüksek olmalı, hem de ortamda yeterince oksijen bulunmalıdır. ESR prosesi sırasında metal damlası ile curuf reaksiyona girdiğinden curuf içerisindeki O_2 iyonu bu elementlerin oksidasyonu için önemli bir rol oynamaktadır.
- CaO , FeO , MgO ve MnO gibi bazik oksitler element kaybını artırmakta, Al_2O_3 , SiO_2 gibi asidik oksitler ise element kaybını azaltmaktadır.
- Optik bazikliğin artışı aynı zamanda bozunmuş ağ yapılarının artışı dolayısıyla da serbest iyon artışı anlamına gelmektedir. Bu sebeple optik baziklik arttıkça metalden alaşım elementi kaybı artmaktadır. Ancak curuf özelliklerinin belirlendiği optik baziklikten farklı olarak CaF_2 'ün kısmi optik bazikliği, asidik bir bileşenmiş gibi 0,43 alınmaktadır. Bunun sebebi ise CaF_2 'ün ortama serbest oksijen değil de serbest florür iyonu yaymasıdır.
- Metalden fosfor ve kükürt giderimi de, CaO , FeO , MgO ve MnO gibi bazik oksitlerin artmasıyla artmakta, Al_2O_3 , SiO_2 gibi asidik oksitler ile CaF_2 'ün artışıyla

azalmaktadır. Fosfor ve kükürt diğer alaşım elementleri gibi optik baziklığın artışıyla daha yüksek kayıp vermektedirler.

- Metalde bulunan karbonun değişimi ise optik baziklikle artan bir davranış sergilemektedir. Karbonun literatürdeki bilgilerden farklı davranışı, curufun grafit potadan karbon çözündürerek metale aktarması olabilir.
- İçerisinde karbür yapıcı elementler içeren çeliklerde bu elementlerin kaybı diğer çeliklere nazaran çok daha düşük olmaktadır.
- ESR prosesi sonrası elde edilen çelik kompozisyonlarına göre tüm çelik tiplerinde nispeten en yüksek kükürt ve fosfor kaybı ile en düşük element kayıpları % 30 CaF_2 , % 20 Al_2O_3 ve % 50 CaO içeren ve 0,517 optik baziklik değerine sahip curufta gerçekleşmiştir. Buna göre ortalama bir optik baziklik ile nispeten yüksek CaO içeriğine sahip curuflar, çelik içerisinde istenmeyen elementlerin giderilmesi ve değerli alaşım elementlerinin mümkün olduğunca korunabilmesi açısından optimum sonuçları verecektir.
- Hurdalardan ESR elektrodu oluşturmak ve tek kademede ergitme ve rafinasyon yapmak için AISI 304 paslanmaz çeliği kaynaklanarak ta kullanılmıştır. Bu çelik kaynaklı ve kaynaksız olarak ESR prosesine tabi tutulmuş ve ark stabilitesinde veya çelik bileşiminde bir farka rastlanmamıştır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen bilgilerin ışığında curuf özelliklerini belirlemek için ESR prosesine uygun daha çok curuf kullanılarak literatürde bulunanlara nazaran daha spesifik modeller elde edilmelidir ve curufların daha farklı özellikleri de incelenmelidir. Ayrıca ESR prosesi için gerçeğe daha yakın olması açısından daha büyük çaplı fırınlarda daha yüksek miktarda ergitme yapılarak gerçeğe daha yakın modeller çıkarılmalıdır. Bunun yanında ESR proses parametreleri de ayrı ayrı incelenerek bunların ve curufların çelik kalitesi üzerine etkileri birleştirilmelidir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Ahn, S., (2005). Modeling, estimation, and control of electroslag remelting process, Doktora Tezi, The University Of Texas At Austin, Austin, ABD.
 - [2] Mattar, T., (2002). "Electroslag Remelting of AISI M41 High Speed Tool Steel Scrap", 6th International Tooling Conference (TOOL), 10-13 Eylül 2002, Karlstadt, İsveç, 403–409.
 - [3] Mattar, T., El-Faramawy, H. ve Fathy, A., (2002). "Effect of EAF and ESR Technologies on The Yield of Alloying Elements in Tool Steels", 6th International Tooling Conference (TOOL), 10-13 Eylül 2002, Karlstadt, İsveç, 411–423.
 - [4] Mattar, T. M. T., Fathy, A. M. ve Eissa, M. M., (2001). "Optimization of Desulphurization of Tool Steels during EAF and ESR Processes", Metal 2001, Ostrava, Çek Cumhuriyeti, 15-17 Mayıs 2001, 1–6.
 - [5] ALD VacuumTechnologies, (2010). Electroslag remelting (ESR), <http://web.ald-vt.de/cms/?id=61>, 11 Nisan 2011.
 - [6] Nafziger, R., (1976). Electroslag Melting Process, Washington D.C., ABD.
 - [7] Tweten, D. J., (2004). Thermal and electrical model of the electrode of the electroslag remelting process, Doktora Tezi, The University Of Texas At Austin, Austin, ABD.
 - [8] 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 International, 33(2):239–244.
 - [9] Choudhury, A., (1992). "State of the Art of Superalloy Production for Aerospace and Other Application Using VIM/VAR or VIM/ESR.", ISIJ International, 32(5):563–574.
 - [10] Dong, Y., Jiang, Z., Xiao, Z. ve Li, Z., (2010). "Calcination of Slags for Electroslag Remelting", Journal of Iron and Steel Research, International, Central Iron and Steel Research Institute, 17(8):1–5.

- [11] "Wacker Firması Ürün Kataloğu", <http://www.wacker.de/productsheet.html>, 10 Mayıs 2010
- [12] "High-Tech Materials Ürün Kataloğu", <http://hightech-materials.com/electro-slag-en.htm>, 15 Haziran 2013.
- [13] Björkvall, J. ve Sichen, D., (2001). "A Model Description of The Thermochemical Properties of Multicomponent Slags and Its Application to Slag Viscosities", *Glass Physics and Chemistry*, 27(2):132–147.
- [14] Allibert, M., Gaye, H., Geiseler, J., Janke, D., Keene, B. J., Kirner, D., Kowalski, M., Lehmann, J., Mills, K. C., Neuschütz, D., Parra, R., Saint-Jours, C., Spencer, P. J., Susa, M., Tmar, M. ve Woermann, E., (1995). *Slag atlas*, 2nd Ed., Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, Almanya.
- [15] Mills, K., (2011). "The Estimation of Slag Properties", *Southern African Pyrometallurgy nternational Conference*, 6-9 March 2011, Johannesburg, 1–52.
- [16] Mills, K., Yuan, L. ve Jones, R., (2011). "Estimating The Physical Properties of Slags", *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111(10):649–658.
- [17] Cresser, M., Killham, K. ve Edwards, A., (1993). *Soil Chemistry and Its Applications*, <http://pubpages.unh.edu/~harter/soil702.html>, 5 Mayıs 2013.
- [18] Alexander, C. S., Chhabildas, L. C., Reinhart, W. D. ve Templeton, D. W., (2008). "Changes to The Shock Response of Fused Quartz Due to Glass Modification", *International Journal of Impact Engineering*, 35(12):1376–1385.
- [19] Wagner, C., (1975). "The Concept of The Basicity of Slags", *Metallurgical Transactions B*, 6(3):405–409.
- [20] Mills, K. C., Fox, A. B., Li, Z. ve Thackray, R. P., (2005). "Performance and Properties of Mould Fluxes", *Ironmaking & Steelmaking*, 32(1):26–34.
- [21] Dey, A., (2012). "Development of Viscosity Calculation Method for Mould Powders", *Ironmaking & Steelmaking*, (Baskıda).
- [22] Duffy, J. A. ve Ingram, M. D., (1971). "Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts, and Glasses", *Journal of the American Chemical Society*, 93(24):6448–6454.
- [23] Duffy, J. A. ve Ingram, M. D., (1975). "Optical basicity—IV: Influence of Electronegativity on The Lewis Basicity and Solvent Properties of Molten Oxyanion Salts and Glasses", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37(5):1203–1206.

- [24] Sosinsky, D. J. ve Sommerville, I. D., (1986). "The Composition and Temperature Dependence of The Sulfide Capacity of Metallurgical Slags", *Metallurgical Transactions B*, 17(2):331–337.
- [25] Duffy, J. A., (2004). "Relationship between Optical Basicity and Thermochemistry of Silicates", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23):7641–7645.
- [26] Kalicka, Z., Kawecka-Cebula, E. ve Pytel, K., (2009). "Application of The Iida Model for Estimation of Slag Viscosity for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ systems", *Archives of Metallurgy and Materials*, 54(1):79–187.
- [27] Akbari, F. ve Pickles, C., (2000). "Carbonate Capacities of $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ and $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO}$ Slags", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(3):255–268.
- [28] Yang, Y., McKague, A., Sommerville, I. ve McLean, A., (1997). "Phosphate and Sulphide Capacities of CaO-CaCl-CaF Slags", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 36(5):347–354.
- [29] Mills, K. C. ve Sridhar, S., (1999). "Viscosities of Ironmaking and Steelmaking Slags", *Ironmaking & Steelmaking*, 26(4):262–268.
- [30] Duffy, J. A. ve Baucke, F. G. K., (1995). "Redox Equilibria and Corrosion in Molten Silicates: Relationship with Electrode Potentials in Aqueous Solution", *The Journal of Physical Chemistry*, 99(22):9189–9193.
- [31] Shankar, A., Görnerup, M., Lahiri, A. K. ve Seetharaman, S., (2007). "Estimation of Viscosity for Blast Furnace Type Slags", *Ironmaking&Steelmaking*, 34(6):477–481.
- [32] Akbari, S. ve Friedrich, B., (2007). "Challenges in Measuring of Physical Properties of Liquid Phases for Material and Process Optimisation", *Advanced Engineering Materials*, 9(4):280–285.
- [33] Mitchell, a., (1981). "The Chemistry of ESR Slags", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 20(1):101–112.
- [34] Mills, K. ve Keene, B., (1981). "Physicochemical Properties of Molten CaF_2 -Based Slags", *International Metals Reviews*, 26(49):21–69.
- [35] Matsushita, T., Watanabe, T., Hayashi, M. ve Mukai, K., (2011). "Thermal, Optical and Surface/interfacial Properties of Molten Slag Systems", *International Materials Reviews*, 56(5):287–323.
- [36] Vadász, P., Havlík, M. ve Daněk, V., (2000). "Density and Surface Tension of Calcium-Ferritic Slags I. The Systems $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39(2):143–152.

- [37] Askari, M. ve Cameron, A. M., (1991). "Surface Tensions of Some CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ Slags", Canadian Metallurgical Quarterly, 30(4):207–212.
- [38] Mills, K. C. ve Keene, B. J., (1987). "Physical Properties of BOS Slags", International Materials Reviews, 32(1):1–120.
- [39] Muhmood, L., (2010). Investigations of Thermophysical Properties of Slags with Focus on Slag-Metal Interface, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Stockholm, İsveç.
- [40] Persson, M., (2006). Densities and Viscosities of Slags: Modeling and Experimental Investigations, Lisans Tezi, Royal Institute of Technology, Stockholm, İsveç.
- [41] Persson, M., (2007). Investigations of Slag Properties and Reactions, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Stockholm, İsveç.
- [42] Hara, S. ve Ogino, K., (1981). "Density of CaF₂-CaO-Al₂O₃ Melts for Electroslag Remelting", Canadian Metallurgical Quarterly, 20(1):113–116.
- [43] Aune, R. E., Hayashi, M. ve Sridhar, S., (2005). "Thermodynamic Approach to Physical Properties of Silicate Melts", Ironmaking & Steelmaking, 32(2):141–150.
- [44] Turkdogan, E., (1983). Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses, The Metals Society, Londra, İngiltere.
- [45] Pandey, J. C., Raj, M., Lenka, S. N., Suresh, P. ve Balasubramaniam, K., (2011). "Measurement of Viscosity and Melting Characteristics of Mould Powder Slags by Ultrasonics", Ironmaking & Steelmaking, 38(1):74–79.
- [46] Kondratiev, A., Jak, E. ve Hayes, P. C., (2002). "Predicting Slag Viscosities in Metallurgical Systems", Jom, 54(11):41–45.
- [47] Costa, A., (2012). "Estimating Viscosities in Iron and Steelmaking Slags in The CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-(TiO₂) System With Basis On A Thermodynamic Model", Journal of Materials Research and Technology, 1(3):154–160.
- [48] Kondratiev, A. ve Jak, E., (2001). "Review of Experimental Data and Modeling of the Viscosities of Fully Liquid Slags in The Al₂O₃-CaO-“FeO”-SiO₂System", Metallurgical and Materials Transactions B, 32(6):1015–1025.
- [49] Forsbacka, L., (2007). Experimental Study and Modelling of Viscosity of Chromium Containing Slags, Doktora Tezi, Helsinki University of Technology, Espoo, Finlandiya.
- [50] Riboud, P., Roux, Y., Lucas, L. ve Gaye, H., (1981). "Improvement of Continuous Casting Powders", Fachberichte Metallweiterverarbeitung, 19(8):859–869.

- [51] Shahbazian, F., Sichen, D. ve Seetharaman, S., (1999). "Viscosities of Some Fayalitic Slags Containing CaF_2 ", ISIJ international, 39(1999):687–696.
- [52] Shahbazian, F., Sichen, D., Mills, K. C. ve Seetharaman, S., (1999). "Experimental Studies of Viscosities of Some $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ Slags", Ironmaking & Steelmaking, 26(3):193–199.
- [53] Behera, R. C. ve Mohanty, U. K., (2001). "Viscosity of Molten $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ Slags at Various $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ Ratios.", ISIJ International, 41(8):834–843.
- [54] Shu, Q., Wang, Z. ve Chou, K., (2011). "Viscosity Estimations of Multi-Component Slags", Steel Research International, 82(7):779–785.
- [55] Park, J. H., Min, D. J. ve Song, H. S., (2002). "The Effect of CaF_2 on The Viscosities and Structures of $\text{CaO-SiO}_2\text{(-MgO)-CaF}_2$ Slags", Metallurgical and Materials Transactions B, 33(5):723–729.
- [56] Shu, Q. ve Zhang, J., (2005). "Viscosity Estimation for Slags Containing calcium Fluoride", Journal of University of Science and Technology Beijing, 12(3):1–5.
- [57] Ray, H. S. ve Pal, S., (2004). "Simple Method for Theoretical Estimation of Viscosity of Oxide Melts Using Optical Basicity", Ironmaking & Steelmaking, 31(2):125–130.
- [58] Choudhury, P., Pal, S. K. ve Ray, H. S., (2006). "On The Prediction of Viscosity of Glasses from Optical Basicity", Journal of Applied Physics, 100(11):113-122.
- [59] Shu, Q. F., Hu, X. J., Yan, B. J., Zhang, J. Y. ve Chou, K.-C., (2010). "New Method for Viscosity Estimation of Slags in the $\text{CaO-FeO-MgO-MnO-SiO}_2$ system Using Optical Basicity", Ironmaking & Steelmaking, 37(5):387–391.
- [60] Iida, T., Sakai, H., Kita, Y. ve Shigeno, K., (2000). "An Equation for Accurate Prediction of the Viscosities of Blast Furnace Type Slags from Chemical Composition", ISIJ International, 40(Suppl):110–114.
- [61] Seetharaman, S., Sichen, D. ve Ji, F.-Z., (2000). "Estimation of Viscosities of Ternary Silicate Melts Using the Excess Gibbs Energy of Mixing", Metallurgical and Materials Transactions B, 31(1):105–109.
- [62] Kondratiev, A. ve Jak, E., (2004). "Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO- "FeO" -SiO}_2$ System", VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, Cape Town, 141–150.
- [63] Sarkar, S. B., (1989). "Electrical Conductivity of Molten High-Alumina Blast Furnace Slags.", ISIJ International, 29(4):348–351.

- [64] Zhang, G.-H. ve Chou, K.-C., (2009). "Simple Method for Estimating the Electrical Conductivity of Oxide Melts with Optical Basicity", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(1):131–136.
- [65] Medved, J., Mrvar, P., Gontarev, V., KaviÄK.A, F. ve Zdovc, M., (2002). "Electrical Conductivity of Molten Slags Measured by The New Method", *metal* 2002, 14-16 Mayıs, Hradec nad Moravicí, Çek Cumhuriyeti, 1–8.
- [66] Fontana, A., Segers, L. ve Winand, R., (1981). "Electrochemical Measurements in Silicate Slags Containing Manganese Oxide", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 20(2):209–214.
- [67] Macdonald, C. ve Gao, H., (2000). Calibration-Free Electrical Conductivity Measurements for Highly Conductive Slags, *Teknik Rapor, Tenesse, ABD*.
- [68] Hara, S., Hashimoto, H. ve Ogino, K., (1983). "Electrical Conductivity of Molten Slags for Electro-slag Remelting", *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Journal@rchive*, 23(12):1053–1058.
- [69] Segers, L., Fontana, A. ve Winand, R., (1983). "Electrical Conductivity of Molten Slags of the System $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MnO--CaO--MgO}$ ", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 22(4):29–435.
- [70] Zhang, G.-H., Chou, K.-C. ve Li, F.-S., (2009). "A New Model for Evaluating The Electrical Conductivity of Nonferrous Slag", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, University of Science and Techonogy Beijing*, 16(5):500–504.
- [71] Presoly, P., Korp, J. ve Schneider, R., (2008). "Electrical Conductivity And Corresponding Specific Energy Consumption Of New MgO-Containing ESR-Slags", *Archives of Metallurgy and Materials*, 53(2):1–8.
- [72] Fincham, C. J. B. ve Richardson, F. D., (1954). "The Behaviour of Sulphur in Silicate and Aluminate Melts", *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 223(1152):40–62.
- [73] Park, G.-H., Kang, Y.-B. ve Park, J. H., (2011). "Sulfide Capacity of the $\text{CaO--SiO}_2\text{--MnO}$ Slag at 1873 K", *ISIJ International*, 51(9):1375–1382.
- [74] Hayashi, M., Sano, N. ve Fredriksson, P., (2004). "Evaluation of Thermodynamic Activity of a Metallic Oxide in a Ternary Slag from the Sulphide Capacity of the Slag", *ISIJ International*, 44(11):1783–1786.
- [75] Ban-Ya, S., Hobo, M., Kaji, T., Itoh, T. ve Hino, M., (2004). "Sulphide Capacity and Sulphur Solubility in $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$ Slags", *ISIJ International*, 44(11):1810–1816.

- [76] Bell, H., (1981). "Sulphur Solubility in Slags and Slag-Metal Sulphur Partition", Canadian Metallurgical Quarterly, 20(2):169–179.
- [77] Niekerk, W. H. Van ve Dippenaar, R. J., (1993). "Thermodynamic Aspects of Na₂O and CaF₂ Containing Lime-based Slags Used for the Desulphurization of Hot-metal.", ISIJ International, 33(1):59–65.
- [78] Taniguchi, Y., Wang, L., Sano, N. ve Seetharaman, S., (2012). "Sulfide Capacities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags in the Temperature Range 1673 K to 1773 K (1400 °C to 1500 °C)", Metallurgical and Materials Transactions B, 43(3):477–484.
- [79] Young, R., Duffy, J., Hassall, G. ve Xu, Z., (1992). "Use of Optical BASICITY Concept for Determining Phosphorus and Sulfur Slag-Metal Partitions", Ironmaking & steelmaking, 19(3):201–219.
- [80] Zhang, X. F. ve Toguri, J. M., (1987). "The Equilibrium Distribution of Sulphur between Basic Slags and Steel", Canadian Metallurgical Quar., 26(2):117–122.
- [81] Shankar, A., Görnerup, M., Seetharaman, S. ve Lahiri, A. K., (2006). "Sulfide Capacity of High Alumina Blast Furnace Slags", Metallurgical and Materials Transactions B, 37(6):941–947.
- [82] Simeonov, S. R., Ivanchev, I. N. ve Hainadjiev, A. V., (1991). "Sulphur Equilibrium Distribution between CaO-CaF₂-SiO₂-Al₂O₃ Slags and Carbon-saturated Iron.", ISIJ International, 31(12):1396–1399.
- [83] Dippenaar, R., (2005). "Industrial Uses of Slag (The Use And Re-Use of Iron and Steelmaking Slags)", Ironmaking & Steelmaking, 32(1):35–46.
- [84] Tian, Z., Jiang, J., Cai, K., Wang, X., Zhu, L., Yin, X. ve Shi, H., (2005). "Effects of Oxygen Potential and Flux Composition on Dephosphorization and Rephosphorization of Molten Steel", Journal of University of Science and Technology Beijing, 12(5): 6–11.
- [85] Momokawa, H. ve Sano, N., (1982). "The effect of Oxygen Potential on Phosphorus in The CaO-Al₂O₃System", Metallurgical Trans. B, 13(4):643–644.
- [86] Yin-Dong, Y. ve Edström, J. O., (1992). "Effect of Slag Additives on The Phosphorus and chromium Distributions Between CaO-CaF₂Slags and Fe-Cr-C-P Melts", Scandinavian journal of metallurgy, 21(5):202–210.
- [87] Liu, X., Wijk, O., Selin, R. ve Edström, O. J., (1998). "Effects of Additives in BaO - BaF₂-MnO Slag on Phosphate and Manganese Capacities", ISIJ international, 38(1):36–45.
- [88] Park, J. H., Min, D. J. ve Song, H. S., (2002). "Carbide Capacity of CaO-Al₂O₃-CaF₂ Slag at 1773 K.", ISIJ International, 42(2):127–131.

CURUF BİLEŞİMİ VE CURUF ÖZELLİKLERİ

Çizelge A.1’de deneylerde kullanılan curufların % ağırlıkça ve molar bileşimleri ile baziklik ve optik baziklik değerleri verilmektedir.

Çizelge A.2’de ise deneylerde kullanılan curufların optik baziklik ve bazı özelliklerinin deneysel ve hesaplanan değerleri verilmektedir.

ESR ÜRÜN ÇELİK ANALİZLERİ

Çizelge B.1, B.2, B.3 ve B.4’te sırasıyla AISI 304, otomat, AISI M2 ve AISI 316L çeliklerinin ESR prosesi sonrası elde edilen ürün analizleri verilmektedir.

Çizelge B.2 ESR prosesi sonrası AISI M2 çeliğinin analizi

Bileşen CurufNo	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co	V	W
Ham Çelik	79,49	0,917	0,365	0,445	0,015	0,019	4,09	4,54	0,093	1,94	1,92	5,83
2	79,45	1,00	0,253	0,120	0,026	0,020	4,25	4,34	0,064	1,77	1,78	5,65
3	79,60	0,99	0,290	0,335	0,022	0,019	4,04	4,49	0,103	1,90	1,90	5,97
4	79,83	1,00	0,222	0,371	0,031	0,018	4,12	4,08	0,093	2,13	1,87	5,89
5	78,83	1,14	0,153	0,407	0,019	0,018	3,94	4,81	0,121	1,86	2,06	6,00
6	79,43	1,09	0,285	0,293	0,017	0,018	4,05	4,45	0,102	1,93	1,64	5,78
7	80,32	1,06	0,162	0,326	0,020	0,018	4,00	4,19	0,105	1,85	1,64	5,97
8	79,68	0,959	0,161	0,335	0,033	0,018	4,29	4,25	0,095	2,04	1,89	5,87
9	79,75	1,04	0,214	0,313	0,024	0,012	4,17	4,21	0,069	1,67	1,63	5,54
10	80,27	0,981	0,197	0,315	0,033	0,017	4,02	4,05	0,097	2,02	1,70	5,96
11	79,91	1,02	0,186	0,338	0,020	0,016	4,00	4,49	0,103	1,88	1,79	5,97
12	79,55	1,06	0,175	0,361	0,007	0,015	3,98	4,93	0,109	1,74	1,88	5,98
13	80,06	1,01	0,299	0,289	0,023	0,018	4,03	4,13	0,090	1,69	1,68	5,58
14	80,41	1,06	0,312	0,276	0,024	0,016	4,11	4,25	0,094	1,76	1,67	5,68
15	80,76	1,11	0,325	0,263	0,012	0,013	4,19	4,37	0,098	1,83	1,66	5,78
16	79,76	1,05	0,200	0,294	0,024	0,016	4,03	4,55	0,077	1,79	1,72	5,62
17	79,88	1,01	0,212	0,310	0,023	0,015	4,08	4,20	0,073	1,69	1,63	5,76
18	80,00	1,04	0,207	0,304	0,022	0,013	4,05	4,27	0,078	1,68	1,63	5,67
19	80,08	1,02	0,200	0,295	0,021	0,010	4,07	4,40	0,084	1,62	1,66	5,52
20	80,21	1,09	0,197	0,290	0,020	0,010	4,01	4,43	0,088	1,63	1,64	5,45
21	79,19	1,10	0,164	0,384	0,006	0,012	3,96	4,37	0,115	1,60	1,97	5,99

Çizelge B.3 ESR prosesi sonrası AISI 304 çeliğinin analizi

Bileşen CurufNo	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co	V	W
Ham Çelik	70,9	0,025	0,325	1,75	0,022	0,098	17,40	0,452	8,000	0,153	0,073	0,118
2	70,3	0,121	0,254	1,27	0,038	0,099	18,18	0,532	8,41	0,166	0,077	0,115
3	71,3	0,241	0,276	1,47	0,029	0,098	17,37	0,490	7,59	0,157	0,075	0,116
4	72,3	0,231	0,298	1,67	0,020	0,089	16,56	0,450	7,57	0,148	0,073	0,101
5	70,5	0,193	0,261	1,16	0,012	0,096	16,12	0,405	7,52	0,087	0,090	0,096
6	70,6	0,186	0,259	1,42	0,021	0,092	16,44	0,403	7,58	0,063	0,095	0,106
7	71,6	0,149	0,138	1,44	0,030	0,072	17,19	0,477	7,91	0,159	0,074	0,119
8	70,9	0,067	0,138	1,21	0,040	0,068	17,82	0,510	7,48	0,170	0,075	0,124
9	71,6	0,078	0,335	1,88	0,035	0,060	16,73	0,393	7,77	0,103	0,067	0,100
10	73,3	0,117	0,183	1,33	0,020	0,088	16,97	0,431	7,87	0,142	0,064	0,101
11	71,0	0,189	0,249	1,77	0,030	0,082	16,19	0,427	7,84	0,150	0,072	0,117
12	68,7	0,210	0,295	1,61	0,021	0,080	15,41	0,424	7,69	0,157	0,080	0,119
13	71,7	0,247	0,216	1,87	0,043	0,089	18,05	0,436	7,62	0,104	0,072	0,098
14	70,7	0,120	0,351	1,88	0,041	0,084	17,35	0,369	7,89	0,103	0,070	0,101
15	71,2	0,121	0,386	1,89	0,039	0,061	16,65	0,382	8,66	0,102	0,068	0,104
16	72,3	0,069	0,341	1,32	0,040	0,086	16,65	0,415	7,67	0,104	0,066	0,100
17	71,6	0,118	0,362	1,78	0,035	0,08	17,61	0,395	8,04	0,087	0,063	0,089
18	70,9	0,199	0,350	1,89	0,036	0,076	17,06	0,390	8,23	0,105	0,067	0,100
19	73,2	0,217	0,183	1,33	0,020	0,068	16,97	0,431	7,88	0,142	0,064	0,101
20	71,0	0,229	0,219	1,77	0,030	0,081	16,19	0,427	7,84	0,150	0,072	0,117
21	71,2	0,174	0,247	1,28	0,019	0,070	16,83	0,439	7,56	0,101	0,083	0,092

Çizelge B.4 ESR prosesi sonrası AISI 316L çeliğinin analizi

CurufNo	Bileşen	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co	V	W
Ham Çelik		68,9	0,020	0,340	0,610	0,035	0,009	17,42	2,20	11,06	0,088	0,100	0,083
Curufsuz		70,2	0,020	0,342	0,469	0,029	0,008	16,03	2,14	10,12	0,088	0,092	0,079
3		68,7	0,058	0,192	0,578	0,032	0,011	16,51	2,18	11,04	0,088	0,101	0,082
4		70,3	0,185	0,312	0,581	0,032	0,010	16,58	2,17	9,08	0,085	0,100	0,071
7		69,1	0,228	0,349	0,630	0,280	0,007	16,52	2,05	10,31	0,086	0,098	0,074
11		69,0	0,151	0,261	0,618	0,033	0,013	16,21	2,08	10,84	0,086	0,099	0,082
21		69,1	0,181	0,324	0,612	0,030	0,011	15,95	2,03	11,02	0,086	0,096	0,081

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Burak BİROL
Doğum Tarihi ve Yeri	:07.02.1983 - İstanbul
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:burak.biol@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Metalurji ve Malzeme Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lisans	Metalurji ve Malzeme Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
Lise		Burak Bora Anadolu Lisesi	2000

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2007 -	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Birol B., Sarıdede M. N., The Effect of Reduction Parameters on Iron Nugget Production From Composite Pellets, Mineral Processing and Extractive

Metallurgy Review, Vol. 34, Issue 4, pp. 195-201, (2013)

2. Birol B., Sarıdede M.N., Yüksek Saflığa Sahip Metal Üretiminde Rafinasyon Prosesleri, Metal Dünyası, Issue 192, pp. 94-97, (2009)
3. Sarıdede M.N., Birol B., Demir Dışı Metal ve Atık Endüstrisinde Siklon Reaktörleri, Metalurji, Issue 151, pp. 10-16, (2008)
4. Birol B., Sarıdede M.N., Özel Alüminalar-2, Alüminyum Hidroksit ve Aktif Alüminalar, Metalurji, Issue 144, pp. 15-20, (2006)
5. Sarıdede M.N., Birol B., Özel Alüminalar-1, Kalsine Alüminalar, Metalurji, Issue 141, pp. 25-30, (2005)

Bildiri

1. Birol B., Sarıdede M.N., Reduction Properties of Iron Ore Composite Pellets Bearing Waste Plastics, TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition, pp. 1013-1019, (2011)
2. Birol B., Sarıdede M.N., Recycling of High Quality Steel Scraps Directly in Electroslag Remelting Process (ESR), TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition, pp. 959-965, (2011)
3. B. Birol, Y. E. Benkli, M. Boyrazlı, M. N. Sarıdede, Soğukta Sertleşen Kompozit Peletlerin Mukavemetine Bağlayıcı Türünün Etkisinin İncelenmesi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, (2009)
4. Birol, B. , Sarıdede, M.N. , Kompozit Peletlerden Demir Tanesi Üretiminde Bazı Etkilerin İncelenmesi, IV. Demir-Çelik Kongresi, pp. 173-181, (2007)
5. Sarıdede, M.N. , Birol, B. , Hurda Kullanan E.A.F. da Yeni Teknolojiler, 1. Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu, (2005)

Proje

1. Kompozit Peletlerden Demir Tanesi Üretiminde Redükleyici Olarak Plastik Atık Kullanımının Araştırılması, BAP
2. Elektro Curuf Ergitme (ESR) Yöntemiyle Çelik Hurdalarından Kaliteli Çelik Üretimi, BAP
3. Elektro Curuf Ergitme (ESR) Yöntemiyle Hurdaların Değerlendirilerek Tek Kademe Kaliteli Çelik Üretimi ve Curuf İletkenliğinin Etkisinin İncelenmesi, BAP