

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR CEVHERİ NUMUNELERİNDE X-IŞINI FLORESANS
YÖNTEMİYLE MOLİBDEN VE KALAY TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Sacit ASİL**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimyagerlik**

HAZİRAN 2007

**DEMİR CEVHERİ NUMUNELERİNDE X-IŞINI FLORESANS
YÖNTEMİYLE MOLİBDEN VE KALAY TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Sacit ASİL
509031232

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Doç.Dr. İsmail YILMAZ
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ali CİHAN (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Mehmet KANDAZ (S.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında değerli fikirleriyle beni yönlendiren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. İsmail YILMAZ'a;

Sağladığı proje olanağıyla tez çalışmamda büyük katkısı olan Sayın Dr. Salih DABAK'a ve onun nezdinde Ereğli Demir Çelik Fab. T.A.Ş.'ye;

Deneysel çalışmalarım esnasında benden yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Recep SARI ve Orhan ORUÇ'a;

Tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve beni maddi manevi her konuda destekleyen sevgili aileme;

Tez yazım aşamasında göstermiş olduğu sabır ve gayret nedeniyle sevgili eşim Hilal ASİL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2007

Sacit ASİL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x

1. GİRİŞ	1
2. ÇELİK ALAŞIMI VE ALAŞIMIN KALİTESİNİ ETKİLEYEN ELEMENTLER	3
2.1. Demir Cevheri Türleri ve Kimyasal Bileşimleri	3
2.1.1. Hematit	3
2.1.2. Manyetit	4
2.1.3. Sulu demir oksitler	4
2.1.4. Siderit	4
2.2. Alaşım Elementleri ve Çeliğe Etkileri	5
2.2.1. Temel Alaşım Elementleri	5
2.2.1.1. C (Karbon)	5
2.2.1.2. Mn (Mangan)	5
2.2.1.3. Si (Silisyum)	6
2.2.2. İkincil Alaşım Elementleri	6
2.2.2.1. Cu (Bakır)	6
2.2.2.2. Ni (Nikel)	7
2.2.2.3. Cr (Krom)	7
2.2.2.4. Mo (Molibden)	7
2.2.2.5. V (Vanadyum)	8
2.2.2.6. Nb (Niyobyum)	8
2.2.2.7. Al (Alüminyum)	8
2.2.2.8. B (Bor)	8
2.2.2.9. Co (Kobalt)	8
2.2.2.10. W (Tungsten)	9
2.2.2.11. Ti (Titanyum)	9
2.2.3. Kalıntı Elementler	9
2.2.3.1. S (Kükürt)	10
2.2.3.2. P (Fosfor)	10
2.2.3.3. Sn (Kalay)	10
2.2.3.4. Pb (Kurşun)	11
2.2.3.5. Zn (Çinko)	11
2.2.3.6. Sb (Antimon)	12
2.2.3.7. Cd (Kadmiyum)	12
2.2.3.8. Hg (Civa)	12
2.2.3.9. O (Oksijen)	12
2.2.3.10. N (Azot)	13
2.2.3.11. H (Hidrojen)	13

3. SIVI ÇELİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ	14
3.1. Yüksek Fırımlar	14
3.1.1. Parça Cevher	15
3.1.2. Sinter	15
3.1.3. Pelet	16
3.2. Bazik Oksijen Yöntemi ile Sıvı Çelik Üretimi	17
3.3. Siemens-Martin (OHF) Yöntemi ile Sıvı Çelik Üretimi	19
3.4. Elektrik Ark Ocağı ile Sıvı Çelik Üretimi	19
4. TÜRKİYE’DE DEMİR VE ÇELİK SANAYİSİNİN GELİŞİMİ	21
4.1. Türkiye’de Faaliyet Gösteren Entegre Demir Çelik Fabrikaları	23
4.1.1. Karabük Demir Çelik Fabrikaları	23
4.1.2. İskenderun Demir Çelik Fabrikaları	24
4.1.3. Ereğli Demir Çelik Fabrikaları	26
5. X-IŞINI YÖNTEMİYLE NİCEL ANALİZ	28
5.1. X-IŞINLARI	28
5.2. X-ışını floresans yöntemi	30
5.3. X-ışını floresans spektrometreleri (XRFS)	33
5.3.1. XRF Cihazında Analiz İçin Numune Hazırlama Metotları	34
5.3.1.1. Pres Yöntemi	34
5.3.1.2. Ergitiş Yöntemi	34
5.3.1.2.1. Lityum tetra borat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	34
5.3.1.2.2. Sodyum tetra borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	35
5.3.1.2.3. Lityum meta borat (LiBO_2)	35
5.3.1.2.4. Oksitleyiciler	35
5.3.1.2.5. Akışkanlaştırıcılar	35
5.3.1.2.6. Islatma Engelleyici	36
5.3.2. Numune Hazırlarken Karşılaşılabilecek Problemler	36
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
6.1. Numune Hazırlama	37
6.2. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizdirilmesi	39
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
KAYNAKLAR	44
EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ	47

KISALTMALAR

ICP : Inductively Coupled Plasma
XRF : X-ray Floresans
KİT : Kamu İktisadi Teşebbüsleri
GJ : Giga Joule
AB : Avrupa Birliği
DPT : Devlet Planlama Teşkilatı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1 : Elementlerin yerkabuğunda bulunma oranları.....	1
Tablo 3.1 : Sıvı maden ve cürufun kimyasal kompozisyonu.....	17
Tablo 4.1 : Demir çelik sektörünün kronolojisi.....	22
Tablo 5.1 : Kronolojik olarak x-ışınlarının gelişimi.....	29
Tablo 5.2 : Elementlerin enerji geçiş değerleri.....	32
Tablo 6.1 : a) 7 gr $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 1 gr LiCO_3 b) 7 gr $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 1 gr LiCO_3 + 0,351gr çelik standardı.....	37
Tablo 6.2 : Kızdırma sonrası oluşan moleküller ve miktarları.....	37
Tablo 6.3 : Numune kompozisyonları A-) Çelik standardı B-) Cevher standardı..	39
Tablo 6.4 : Hazırlanan numunelerin içerdikleri Mo ve Sn miktarları.....	39
Tablo 7.1 : Molibden ve Kalay değerleri için konsantrasyon kıyaslama tablosu...	41
Tablo 7.2 : ICP cihazından ve XRF cihazından alınan sonuçlar.....	43

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 : Yüksek fırın.....	15
Şekil 3.2 : Bazık Oksijen fırını.....	18
Şekil 3.3 : Siemens-Martin fırını.....	19
Şekil 3.4 : Elektrik ark fırını.....	20
Şekil 4.1 : Türkiye çelik haritası.....	22
Şekil 5.1 : Metalurjik pirincin x-ışını spektrumu.....	29
Şekil 5.2 : K orbitalindeki elektronun uyarılması.....	30
Şekil 5.3 : $K\alpha$ ve $K\beta$ geçişleri.....	31
Şekil 5.4 : $L\alpha$ ve $L\beta$ geçişleri.....	31
Şekil 5.5 : XRF Spektrometre Cihazı.....	33
Şekil 6.1 : Ergitiş numuneleri.....	38
Şekil 6.2 : Molibden kalibrasyon eğrisi.....	40
Şekil 6.3 : Kalay kalibrasyon eğrisi.....	40
Şekil 7.1 : Molibden için konsantrasyon eğrisi.....	42
Şekil 7.2 : Kalay için konsantrasyon eğrisi.....	42

SEMBOL LİSTESİ

Al₂O₃	: Alümina
SiO₂	: Silisyum dioksit
MgO	: Magnezyum oksit
FeO	: Demir (II) oksit
Fe₂O₃	: Demir (III) oksit
Fe₃O₄	: Demir (IV) oksit
Fe₃C	: Demir karbür
FeS	: Demir sülfür
MnS	: Mangan sülfür
CaCO₃	: Kalsiyum karbonat
CaO	: Kalsiyum oksit
CO	: Karbon monoksit
CO₂	: Karbon dioksit
P₂O₅	: Fosfor penta oksit
LiBr	: Lityum bromür
NaBr	: Sodyum bromür
KI	: Potasyum iyodür
NH₄I	: Amonyum iyodür
LiI	: Lityum iyodür
LiNO₃	: Lityum nitrat
NaNO₃	: Sodyum nitrat
KNO₃	: Potasyum nitrat
LiF	: Lityum florür
Li₂CO₃	: Lityum karbonat
K₂O	: Potasyum oksit
TiO₂	: Titanyum dioksit
MnO	: Mangan oksit

DEMİR CEVHERİ NUMUNELERİNDE X-İŞİNİ FLORESANS YÖNTEMİYLE MOLİBDEN VE KALAY TAYİNİ

ÖZET

Çelik üretiminde kullanılan hammaddeler üretilen çeliğin kalitesini doğrudan etkiler. Üretimde kullanılan en önemli hammadde demir cevheridir. Demir cevherleri yüksek oranda demir oksit içerirler. Demir cevherleri içerdikleri demir oksit çeşitlerine göre farklı isimlerle adlandırılırlar. Doğada sık rastlanılan demir cevherleri hematit, manyetit, gotit, limonit ve siderittir. Bu cevherler sadece demir ve oksijenden ibaret değildir. Demir ve oksijen haricinde pek çok elemente rastlamak da mümkündür. Bu elementler temel alaşım elementleri, ikincil alaşım elementleri ve kalıntı elementler olmak üzere üç farklı grupta toplanır.

Demir cevherinin kimyasal kompozisyonu üretilen çeliğin kalitesini doğrudan etkilediği için üretime geçilmeden önce kullanılan cevherin kimyasal kompozisyonunun muhakkak tespit edilmiş olması gerekir. Erdemir bu amaçla kendi laboratuvarını kurmuştur. Bu laboratuvarlarda demir cevheri analizleri XRF cihazında ya da ICP cihazında yapılabilmektedir. ICP cihazında çalışmalar zahmetli ve uzun sürerken XRF cihazında analiz şekli kolay, analiz süreleri de oldukça kısadır.

Erdemir'in imzaladığı şartnamelere göre satın alınan cevherlerdeki Mo ve Sn elementlerinin miktarı maksimum % 0,005 olmalıdır. Bu miktarın tespit edilmesi için ICP cihazı kullanılmaktadır. XRF cihazında bu tayinin yapılabilmesi için konsantrasyonu bilinen numunelere ihtiyaç vardır. Bu çalışma ile sertifikalı SRM 152a çelik standardından yola çıkılarak, konsantrasyonu bilinen numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler ile oluşturulan programlar sayesinde demir cevheri içerisindeki Mo ve Sn elementlerinin tayininde XRF cihazının da kullanılabilirliği sağlanmıştır.

DETERMINATION OF MOLYBDENUM AND TIN IN IRON ORES WITH X-RAY FLUORESCENCE METHOD

SUMMARY

Raw materials used during steel making process directly affect the quality of steel. Iron ore is the most important raw material used during the production of steel. Iron ores include high quantity of iron oxide. Iron ores are called with different names according to iron oxide formation. Most found iron ores in nature are hematite, magnetite, goethite, limonite and siderite. These iron ores include not only iron and oxygen but also they include some other elements. These elements are gathered in three different groups; basic alloy elements, secondary alloy elements and tramp elements.

Because the chemical composition of iron ore directly affects quality of steel it is essential to know the chemical composition of iron ore before the production. For this purpose, Erdemir has established its own laboratories where iron ore analyses are done by XRF or ICP instrument. Doing analyses with ICP instrument is difficult and takes so much time but doing analyses with XRF instrument is easy and quick.

According to the assignments that Erdemir signed Mo and Sn ratios must be under 0,005 % in the purchased iron ores. The amount of Mo and Sn are determined by ICP instrument. We need samples with known concentrations for determining the amount of Mo and Sn at XRF instrument. At this study, samples with known concentrations are prepared from the certificated SRM 152a steel standard. Programs made up by prepared samples showed that XRF instrument can also be used for determining the amount of Mo and Sn in iron ore.

1. GİRİŞ

Latince ismi *ferrum* ve atom numarası 26 olan demir, yer kabuğunu oluşturan elementlerin başında gelir. Demirin yer kabuğundaki oranı yaklaşık olarak ağırlıkça % 5'tir. (Tablo 1.1) Bir bütün olarak düşünüldüğünde dünyanın % 35'i demir elementinden meydana gelmiştir. Bu yüksek oran dünyanın çekirdeğinden kaynaklanmaktadır. Dünyanın merkezindeki sıvı çekirdeğin demirden ya da demir-nikel alaşımından meydana geldiği tahmin edilmektedir. Merkezde bulunan bu kadar yoğun miktardaki demirin dünyanın manyetik özelliklerini etkilediği de düşünülmektedir.

Tablo 1.1: Elementlerin yer kabuğunda bulunma oranları

OKSİJEN	SİLİSYUM	ALÜMİNYUM	DEMİR	KALSİYUM	SODYUM	POTASYUM	MAGNEZYUM
46,6	27,7	8,1	5	3,6	2,8	2,6	2,1

Doğada metalik demire rastlamak pek mümkün değildir. Demir elementi yeryüzünde demir cevheri minerallerinde bulunur. Çok nadir olarak bulunan metalik demirin ise meteorlar sayesinde dünyaya ulaştığı tahmin edilmektedir.

Demir cevheri mineralleri demirle beraber pek çok metal ve metal oksitleri içerir. Cevherin kalitesini sahip olduğu demir tenörü ve içerdiği safsızlıkların oranı belli eder. Demir çelik üretiminde cevherin kimyasal bileşimi oldukça önemlidir zira istenilen kalitede üretim yapılabilmesi için cevherin içerdiği demir ve safsızlıklar saptanmalı ve hesaplamalar bu değerlere göre yapılmalıdır. Bu yüzden Erdemir satın alacağı cevherlerde belli başlı özellikler istemekte ve firmalarla karşılıklı görüşmeler neticesinde cevherin kimyasal ve fiziksel kompozisyonuna dair şartnameler imzalanmaktadır. İmzalanan bu şartnamelere göre cevher içerisinde bulunabilecek maksimum molibden oranı yüzde beş, maksimum kalay oranı da yüzde beş olmalıdır.

Bu oranın aşılması durumunda firmalara çeşitli yaptırımlar uygulanmaktadır. Bu yaptırımlar kimi zaman para cezası kimi zaman ise geri iade şeklinde olmaktadır.

Erdemir laboratuvarlarında demir cevheri analizleri, ICP cihazında veya XRF cihazında yapılmaktadır. ICP cihazında yapılacak analizlerde yaş yöntemle numune hazırlanmakta ve XRF yöntemine kıyasla analiz süreleri daha uzun sürmektedir. Ayrıca yaş yöntemde analiz metodu uygulanırken asit ve asit buharı etkilerine maruz kalma riski mevcuttur. Diğer taraftan ICP cihazında hemen hemen bütün elementlerin tayini yapılabilirken XRF cihazıyla analizi yapılabilecek elementlerin sayısı kısıtlıdır. İki yöntemde de sertifikalandırılmış standart malzemeler kullanılarak programlar oluşturulur. ICP cihazında bir element için tek bir standart yeterli olurken XRF cihazında bir elementin analizini yapabilmek için en az dört adet standarda ihtiyaç vardır.

Demir cevheri analizlerinde Mo ve Sn elementlerinin analiz sonuçları ICP cihazıyla verilebilirken, XRF cihazında bu elementlerin analizi standart yetersizliğinden dolayı yapılamamaktadır. Çelik numuneler arasında Mo ve Sn değerleri verilen standartlar mevcutken, demir cevheri standartlarında Mo ve Sn değerleri belirtilmemiştir.

Bu çalışmada demir cevheri analizlerinde ICP cihazıyla analiz sonuçları verilen Mo ve Sn elementlerinin XRF cihazıyla da analizinin yapılabilmesi için Mo ve Sn içeren demir cevheri standardı oluşturmak amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarla çelik standardı oksitlendirilerek farklı kompozisyonlarda demir cevheriyle karıştırılmıştır. Bu karışımlar daha sonra yardımcı malzemeler kullanılarak ergitilmiş ve XRF cihazında analize uygun disk biçiminde numuneler elde edilmiştir. Bu numunelerin içerdikleri Mo ve Sn miktarları matematiksel yöntemle hesaplanmış ve bu hesaplamalar doğrultusunda teorik olarak programlar oluşturulmuştur. Hazırlanan programda farklı kompozisyona sahip cevherlerin analizleri yapılmıştır. Aynı numuneler ICP cihazında da analiz ettirilmiş ve XRF cihazından elde edilen ve ICP cihazından elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

2. ÇELİK ALAŞIMI VE ALAŞIMIN KALİTESİNİ ETKİLEYEN ELEMENTLER

Çelik, demir cevherinden ya da hurdadan üretilen bir çeşit demir ve karbon alaşımıdır. Demir ve karbon alaşımının çelik olarak adlandırılabilmesi için, içerdiği karbon oranı maksimum yüzde 2,1 olmalıdır. Alaşımdaki karbon miktarına göre çeliğin sertliği, sünekliği, esnekliği ve gerilme gücü değişir [1].

Doğada çelik üretimi için ideal farklı türde demir cevherlerine rastlamak mümkündür. Üretimde genellikle demir oranı yüksek olan demir cevherleri kullanılır. Kullanılan demir cevherleri demir haricinde pek çok farklı element de içerebilir. Demir cevherinin içerdiği demir ve diğer elementlerin oranı üretilen çeliğin kalitesini doğrudan etkiler. Çelik alaşımında doğrudan demir cevherinden gelen alaşım elementlerinin yanı sıra üretim esnasında eklenen farklı alaşım elementleri de mevcuttur.

2.1. Demir Cevheri Türleri ve Kimyasal Bileşimleri

Demir çelik üretimi için elverişli, demir oksit oranı yüksek kayaç ve minerallere demir cevheri denir. Demir cevherinin içerdiği elementler ve oksitler cevherin zenginliğini belirler. SiO_2 , Al_2O_3 ve MgO gibi ilave maddeler iyi cüruf elde etmeye yararken üretilen çeliğin kalitesini de etkiler. Mn, Cr, Ni, V, W, Mo gibi elementler sıcak madene ve oradan da belli oranda çeliğe geçerek çeliğin kalitesini belli oranda iyileştirirler. S, Zn, P, As gibi elementler ise çeliğin kalitesini düşürürler. Tabiatta sık rastlanılan demir cevheri türleri; hematit, manyetit, sulu demir oksitler ve siderittir [2].

2.1.1. Hematit

Kimyasal formülü Fe_2O_3 'tür. Doğada en sık rastlanılan demir cevheridir. Yüksek oranda Fe içerir. Yapıda % 70 oranında demir ve % 30 oranında oksijen bulunur. Dünyada üretilen hematitin büyük bölümü Kuzey Amerika'da Superior gölü civarındaki yataktan sağlanır. Türkiye'de çıkarıldığı yer Divriği bölgesidir [1].

2.1.2. Manyetit

% 72 demir, % 28 oksijen içeren bu cevher manyetik özellikleri ile diğer demir cevherlerinden ayrılır. 570 °C civarında bu manyetik özelliği kaybolur. Kimyasal formülü Fe_3O_4 'tür. $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ olarak da gösterilebilir. Yüksek oranda demir içermesi ve indirgeme işleminin kolay olması en önemli özellikleridir. Manyetit nem ve oksijen sayesinde kolayca oksitlenir [1].



Bu reaksiyon sonucunda hematit, manyetit karışımı oluşur. Manyetit cevherine Türkiye'de Kepman, Divriği ve Cüreğir ilçelerinde rastlanılır [1].

2.1.3. Sulu demir oksitler

Genel formülleri, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dur. "n" değerine göre farklı isimlerle adlandırılırlar.

- n = 0,1 hidro hematit
- n = 1,0 gotit
- n = 1,5 limonit

Limonit bu cevherler arasında en sık rastlanılanıdır. Sulu demir oksitler gözenekli bir yapıya sahiptirler ve oldukça kolay indirgenirler [1].

2.1.4. Siderit

Karbonatlı bir demir cevheri olup kimyasal formülü, FeCO_3 'tür. Demir tenörü % 48'dir. Diğer cevherlere göre siderit cevherine tabiatta daha az rastlanır. Yüksek indirgenme özelliğine sahiptir. Nem ve oksijen ile kolayca limonite dönüşür. Bu nedenle demir yataklarının üst kısımlarında limonite rastlanılırken, siderite alt kısımlarda rastlanılır [1,11].

2.2. Alaşım Elementleri ve çeliğe Etkileri

elik üretim prosesinde elik içinde bulunan elementler; temel alaşım elementleri, ikincil alaşım elementleri ve kalıntı alaşım elementleri olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir.

2.2.1. Temel Alaşım Elementleri

Bu grupta, çeliğe belirli metalürjik özellikler kazandırmak için proses esnasında pota ya da diğer sistemlere ilave edilen C, Si, ve Mn elementleri bulunur.

2.2.1.1. C (Karbon)

elik içerisinde demir karbür (Fe_3C) şeklinde bulunur. eliğe sertliğini veren temel element karbondur. Karbon eliğin çekme mukavemetini azaltırken, çeliğin kırılganlığını artıran ve şekillendirilebilirliğini azaltan bir elementtir. Bu olumsuz etki çoğu zaman uygun ısıl işlemlerle giderilebilmektedir [3].

elik içerisindeki karbonun ağırlıkça yüzdesinin artması çeliğin kaynaklanabilirlik özelliğini düşürür. Metalürjik olarak istenilen özellikleri sağlayabilmede “Karbon Eşdeğeri” önem taşımaktadır. Tipik karbon eşdeğeri hesabı aşağıda verilmiştir [3].

$$\text{Karbon Eşdeğeri} = \% C + 0,25 * \% Mn + \% V + \% Nb \quad (2.2)$$

2.2.1.2. Mn (Mangan)

elik mikro yapısında karbür bileşiklerinin özellikle de demir karbür (Fe_3C) oluşumu çeliğin yüksek metalürjik performansını sağlamada anahtar rolü üstlenir. Mangan, çelikte karbür oluşturucu olarak rol alır. % 0,3 mangan içeren çelikler pek çok ısıl işlem altında Fe_3C 'nin Fe ve grafitte bozunmasını engeller; bu miktardaki bir mangan, Si'nin grafitleşmeyi artırma eğilimini Si içeriği % 2 gibi yüksek değerlerde olsa da dengeler. Çelikte mangan kükürtten kaynaklanan sıcak yırtılmayı önlemede etkilidir. Manganın yokluğunda kükürt demirle bir araya gelerek FeS bileşiğini oluşturur. Bu bileşik düşük erime sıcaklığına sahip olduğundan katılaşmış elik içerisinde kırılgan yapı oluşturarak çeliği zayıflatır. Kükürt içeren çeliklerde manganın varlığıyla FeS yerine MnS oluşur. MnS bileşiği elik içerisinde rastgele dağılmış küreler şeklindedir ve sıcak haddeleme esnasında deforme olacak kadar da

yumuşaktır. Mn:S oranının 8:1'den büyük olduğu durumlarda FeS oluşumundan kaynaklanan sıcak yırtılma genellikle yaşanmaz. Mangan çeliğin sertleşme derinliği, tokluk ve çekme mukavemetini iyileştirmede kullanılmakla birlikte şekillendirilebilirlik ve kaynaklanabilirlik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir [4].

2.2.1.3. Si (Silisyum)

Çelik üretim prosesinin oksijen üfleme aşamasında Si yanarak SiO_2 şeklinde cürufa geçer. Bu reaksiyon ekzotermik olup çelik üretiminde sistemin sıcaklığını arttırmada etkilidir. SiO_2 cüruf sisteminde CaO'nun ergime sıcaklığını düşürmede etkili olmakla beraber çelik üretim şartlarındaki cürufun CaO/ SiO_2 olarak da tanımlanabilen baziklik oranının 2,5 – 1 aralığında tutulmasını da sağlar. Si önemli bir oksijen giderme elementidir. Oksijen giderme amaçlı olarak kullanılan elementler temelde Si ve Al olmakla birlikte Ca ve Ti de bu grupta değerlendirilebilir. Si temel oksijen giderici olarak uzun ürünlerde ve yapı çeliklerinde kullanılmaktadır [5].

Si tane küçültücü özelliğe sahip değildir. Çekme mukavemetini artırır ancak silikat bileşikleri oluşumundan dolayı çeliğin işlenebilirliğini olumsuz yönde etkiler. Silisyum, geçirgenlik özelliğini ve elektriksel direnci artırıp manyetik özellikleri iyileştirdiğinden transformatör ve jeneratörlerde kullanılan elektrik çeliklerinde temel alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [2,11].

2.2.2. İkincil Alaşım Elementleri

Çeliğin özelliklerini ve performansını geliştirmek amacıyla, temel alaşım elementleriyle beraber pota veya benzeri sistemlere ilave edilen; Cu, Ni, Cr, Mo, Al, V, Nb, B, Co ve W elementleri bu grupta yer alır.

2.2.2.1. Cu (Bakır)

Çelik içerisinde tamamen çözünen bakır çelikte herhangi bir oksit, sülfür ya da karbür fazı oluşturmaz. Dolayısıyla, çeliğin Cu içeriği ekonomik olarak sadece seyreltme metoduyla azaltılabilir. Düşük sayılabilecek konsantrasyonlarda dahi (% 0,2'den yüksek) haddeleme sırasında sıcak yırtılmaya neden olabilmektedir. Sıcak yırtılma gerçekleşmese bile Cu düşük yüzey kalitesine sebebiyet vermektedir. Cu'dan dolayı sıcak yırtılma riski, çeliğin Sn ve C içeriğinin, hadde fırını ısıtma süresi ve

sıcaklığının ve ısıtma atmosferinin oksitleyiciliğinin artmasıyla artmaktadır. Sıcak yırtılmaya yol açma riski Ni elementince dengelenmektedir. Katı çözeltili içerisindeki bakır çeliği sertleştirir dolayısıyla şekillendirilebilirliği azaltır. Bakır, atmosferik korozyon direncini artırmada kullanılmaktadır. Oksitlerin yüzeye yapışmasını artırdığından asitleme sürecini olumsuz yönde etkilemektedir [6].

2.2.2.2. Ni (Nikel)

Nikel sertleşme derinliği özelliğini iyileştirmektedir. Katı çözeltili içerisindeki nikel çeliği sertleştirir ve dolayısıyla şekillendirilebilirliği azaltır. Isıl işlem sırasındaki şekilsel bozulmayı azaltan nikel, daha yumuşak su verme şekillerine imkan tanımakta, düşük karbon kompozisyonlarında mukavemet ve tokluk değerlerine ulaşılabilirliği sağlamaktadır. Özellikle düşük sıcaklıklarda tokluk özelliğini artıran nikel, kaynaklanabilirlik, plastik deformasyon ve yorulma özelliğini geliştirmektedir. Bakır için söz konusu olduğu gibi nikel de sıvı çelikten uzaklaştırılmaz sadece seyreltilebilir. Yüzey sertleştirilebilirliğini artıran nikel korozyon direncini de geliştirir [2].

2.2.2.3. Cr (Krom)

Güçlü bir karbür oluşturunca olan krom, çeliğin aşınma direncini artırmaktadır. Katı çözeltili içerisindeki krom, ferrit fazını sertleştirir ve dolayısıyla şekillendirilebilirliği azaltır. Sertleştirme derinliğini artırır. Krom içeren çeliklerin karbürleme ısıl işleminin etkilerini göstermesinde krom etkilidir. Çelikteki Cr miktarı % 4'ten fazla olduğunda korozyon direnci önemli ölçüde artmaktadır. Paslanmaz çeliklerdeki korozyon direncinin kaynağı da budur. Oksitlenip çelikten uzaklaştırılması yüksek sıcaklık, uzun işlem süresi ve yüksek cüruf hacmi gerektirmektedir [2].

2.2.2.4. Mo (Molibden)

Güçlü bir karbür oluşturunca olan molibdenin sertleşme derinliği üzerindeki etkisi büyüktür. Katı çözeltili içerisindeki molibden, ferrit fazını sertleştirir ve dolayısıyla şekillendirilebilirliği azaltır. Sert kararlı Mo_2C ve çift karbürler oluşturur. Mikro yapıların oluşmasını önleyerek ısıl işlem kontrolünü iyileştirir. Yüksek sıcaklık korozyon direncini, tokluk ve yorulma özelliklerini geliştirebilmektedir. Oksitlenip

sıvı çelik fazından giderilmesi mümkün değildir. Asitleme prosesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. En pahalı alaşım elementlerinden birisidir [4].

2.2.2.5. V (Vanadyum)

Etkili bir tane küçültücü olan vanadyum, güçlü bir karbür ve nitrür oluşturunur. Akma mukavemetini, tokluğu ve yüksek sıcaklıkta malzemenin sertliğini iyileştiren vanadyum, azotla bir araya gelerek uzama yaşlanması özelliğini zayıflatır. Pahalı alaşım elementlerinden biridir [4].

2.2.2.6. Nb (Niyobyum)

Vanadyum gibi etkili bir tane küçültücü olan niyobyum güçlü bir karbür oluşturunur. Akma-çekme mukavemetini ve yüksek sıcaklıkta malzemenin sertliğini iyileştiren niyobyum, azotla bir araya gelerek uzama yaşlanması özelliğini zayıflatır. Pahalı bir alaşım elementidir [4].

2.2.2.7. Al (Alüminyum)

Güçlü bir oksijen giderici ve nitrür oluşturunur. Çelikte az miktarlarda olduğunda güçlü ve de pahalı olmayan bir tane küçültücü olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle düşük sıcaklıklarda çeliğin tokluk özelliğini iyileştirmektedir. Özellikle nitrür çeliklerine ilave edildiğinde yüksek yüzey sertliği ve aşınma direnci sağlamaktadır [4].

2.2.2.8. B (Bor)

Sertleşme derinliğini önemli ölçüde artıran bor, çok az miktarlarda (30 ppm'in altında) kullanıldığında etkilidir. Oksijen ve azot ile kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Bu nedenle ark fırını ve bazik oksijen fırını tipi çelik üretim proseslerinde kullanılması güçtür. Çelikte yüksek miktarda bor içyapıda çatlak oluşumuna neden olmaktadır [4].

2.2.2.9. Co (Kobalt)

Bakır gibi katı çözelti sertleşmesiyle ferrit fazını sertleştiren kobalt, yüksek sıcaklık sertliğini artırmaktadır. Ni elementinde olduğu gibi, sıvı çelikten uzaklaştırılmaz. Çeşitli tip hurdalarda radyoaktif izotopları bulunabilmektedir ve bu tip kobaltın sıvı

elik banyosuna karışması durumunda elikhanenin ciddi problemler yaşaması kesindir. Çok pahalı bir alaşım elementidir [4].

2.2.2.10. W (Tungsten)

Oldukça sert ve kararlı karbürler oluşturan tungsten, bu özelliğiyle yüksek hız ve diğerk takım çeliklerinde kullanılmaktadır. Aşırı pahalı olduğu için yüksek hız takım çeliklerinin üretimi dışında hemen hemen hiçbir şekilde kullanılmamaktadır [4].

2.2.2.11. Ti (Titanyum)

Titanyum çok güçlü bir karbür oluşturunudur. Aynı zamanda güçlü bir oksit gidericidir. Sülfatları yuvarlaklaştırarak kalıntı özelliklerini iyileştirir ve böylelikle dövölme kabiliyetini de artırmış olur. Aynı amaç için zirkonyum ve nadir toprak elementleri de kullanılabilir. Ayrıca orta karbonlu çeliklerde karbonu çelikten alarak sertliğı düşürür [4].

2.2.3. Kalıntı Elementler

Bu kapsamda değeriendirilen elementler elik üretim şartlarında tamamen sıvı elik banyosunda kalırlar. Herhangi bir kalite için çelikte olması gereken minimum değerieleri söz konusu olmamakla birlikte, elik spesifikasyonuna göre maksimum değeri sınırlaması olabilmektedir. Kalite spesifikasyonları çerçevesinde tanımlansın ya da tanımlanmasın kalıntı elementler çeliğinin özelliklerini ve performansını iyi ya da kötü yönde etkileyebilirler. elik üretim prosesinde kalıntı elementlerden söz edildiğinde genellikle Cu, Ni, Cr ve Mo kastedilmektedir. Kalıntı elementlerin dışında elik üretim terminolojisinde kalıntı elementlerle hemen hemen aynı anlamda kullanılan ve İngilizce olarak “Tramp elements” şeklinde ifade edilen elementler grubu da S, P, Pb, Sn, Sb, Zn, Cd ve Hg şeklinde ifade edilebilir. Bu grubun temel özelliğı fırın şarjında elik üretim prosesi açısından herhangi bir fayda sunmamasıdır. Sözü edilen elementlerden bir kısmı çelikte kalmakta ve/veya cüruf fazına geçmekte ya da fırın atmosferini gaz olarak terk etmektedir. Bu grupta yer alan elementlerden sıvı çelikte kalanlar elik üretim prosesini maliyet ve nihai ürün kalitesi açılarından olumsuz yönde etkilemekte ve evre için de tehlike arz etmektedir [4].

2.2.3.1. S (Kükürt)

Sıvı çeliğe bir alaşım malzemesi olarak ilave edilen kükürdün en önemli rolü çekme mukavemeti ve diğer özelliklerin kritik olmadığı uygulamalarda çeliğin işlenebilirlik özelliğini geliştirmektir. Bu amaçla eklenen kükürt katılaşmış çelikte FeS formunda ve diğer sülfid bileşikler şeklinde bulunur ve işleme sırasında talaş kaldırma özelliği ön plana çıkar. Bunun dışındaki uygulamalarda kükürt kalıntı elementi olarak değerlendirilir [6].

Kükürt çeliğin çarpma dayanımını, enine şekillendirilebilirliğini, kaynaklanabilirliğini azaltır ve bu sebeple söz konusu özelliklerin önemli olduğu uygulamalarda en istenmeyen elementlerdendir. Yüzey kalitesini olumsuz yönde etkileyen kükürt, düşük manganlı çeliklerde FeS bileşiği oluşturarak sıcak yırtılmaya yol açabilir [6].

2.2.3.2. P (Fosfor)

Çeliğin sertleştirilebilirlik ve korozyon dayanımını artıran fosfor, kükürtlü çeliklerin işlenebilirliğini artırmada da kullanılabilir. Şekillendirilebilirlik ve darbe dayanımını olumsuz yönde etkilediği için fosfor genel olarak kalıntı elementi olarak değerlendirilmektedir. Normal şartlar altında çelik üretiminde kükürt ve fosforun sıvı çelikten uzaklaştırılması amaçlanır. Fosfor oksijen üflemesiyle birlikte oksitlenir ve cüruf fazına geçer. Fosforun cüruf fazına geçişi konvertör cürufunun deoksidasyon öncesi sistemden alınması ve banyo sıcaklığının yüksek olmamasına bağlıdır. Zira temel deoksidasyon malzemeleri olan Al, FeSi ve SiMn konvertör cürufundaki P_2O_5 'i indirger ve fosforun çelik banyosuna geri dönmesine neden olur. Benzer şekilde yüksek sıcaklıklarda sıvı Fe, P_2O_5 'i indirgeyerek fosforun çeliğe dönmesine yol açar. Fırın şarjındaki aşırı fosfor iki döküm arasındaki süreyi, kireç tüketimini, cüruf hacmini ve enerji tüketimini artırmakta ve fırın verimini düşürmektedir [6].

2.2.3.3. Sn (Kalay)

Çeliği kaplama amacıyla kullanılan kalay alaşım elementi değildir. Sıvı çelik içerisinde sınırsız çözünürlüğü varken katı çelikteki çözünürlüğü son derece sınırlıdır. Oksitlenmesi çelik üretim şartlarında mümkün olmayan kalay, ancak seyreltme metoduyla azaltılabilir. Katılaşma sırasında tane sınırları ve yüzeyde

segregasyon oluşturan kalay sıcak yırtılmaya ve yüzey kusurlarına neden olmaktadır. Düşük karbonlu çeliklerde tavlama sırasında tane sınırı kırılabilirliğine sebebiyet vermektedir. Bakırın çelikte katı hal çözünürlüğünü azaltan kalayın % 0,01'lik miktarı, % 0,10 Cu içeren çeliğin gösterdiği etkiyi göstermektedir. Bakır ve kalay arasındaki bu sinerji sıcak yırtılma riskini de artırmaktadır. Bu risk çeliğin karbon içeriğinin artmasıyla daha da artmaktadır. Kalay genel olarak çeliğin birçok özelliklerini olumsuz yönde etkilemesiyle çelikte kesinlikle istenmeyen elementlerdendir [4].

2.2.3.4. Pb (Kurşun)

Çelikteki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Çelik üretim sıcaklıklarında hurdadaki kurşun ve kaplama malzemeleri içindeki PbO gaz fazına geçmektedir. PbO ve Pb içeren diğer bileşikler fırın gaz çıkış sisteminde taşınarak gaz toplama sisteminde toplanmaktadır. Gaz toplama sisteminde toplanan toz, temelde Pb nedeniyle tehlikeli atık olarak değerlendirilmektedir. Fırın şarjında belli bir miktarda kurşun bulunduğunda, yüksek yoğunluktaki kurşun sıvı halde fırının taban bölgesine çökmekte ve fırın refrakter tuğlasının içine işleyerek tuğla ömrünü azaltmaktadır. Belli bir miktarda hasara yol açması durumunda sıvı çelik fırın astarını delerek sistemi terk etmekte; bu da iş güvenliği açısından ciddi tehlike yaratmakta ve fırın ekipmanında tamiri büyük maliyet gerektiren ciddi hasarlara neden olmaktadır [4].

2.2.3.5. Zn (Çinko)

Çelik içerisinde hemen hemen çözünmemektedir. Çelik üretim sıcaklıklarında büyük ölçüde buhar fazına geçen çinko, ZnO formunda fırın gaz çıkış sisteminde taşınarak gaz toplama sisteminde toplanır. Sürekli dökümün başlamasıyla çelikten ayrılarak sürekli döküm kalıplarının üzerinde birikir ve kalıpların ısı çıkarımı karakteristiklerini olumsuz yönde etkiler. Isı çıkarım hızının belli bir oranda değişmesi durumunda katılaşmakta olan çeliğin üzerindeki kabuk açılarak sıvı çelik sürekli döküm ekipmanının üzerine akar. Bu olay işleyişte meydana gelen duruşa ek olarak, pahalı ekipman tamirine neden olabilmekte ve sürekli döküm makinesinin çıkarılıp yeniden kurulmasını gerektirebilmektedir. Çinko sıcak yırtılmaya neden olabilmektedir. Galvanizleme proseslerinde temel bileşen olarak kullanılmaktadır[6].

2.2.3.6. Sb (Antimon)

Çelik üretim prosesinde kullanılan bir alaşım malzemesi değildir. Kurşun içerisinde temel olarak sertleşme özelliği sağlamakta olan bir alaşım elementidir. Çelik içerisinde antimon elementinin tespiti, fırın şarjında kurşun dolum pillerinin varlığına işaret eder. Lehimlerde ve yarı iletkenlerde kullanılır. Kurşun ve kromla birlikte gaz toplama sistemindeki tozun tehlikeli atık olmasına yol açar [6].

2.2.3.7. Cd (Kadmiyum)

Çelik üretim prosesinde kullanılan bir alaşım malzemesi değildir. Elektro kaplama metoduyla kadmiyum korozyon dayancısı sağlamak amacıyla çelik üzerine kaplanmaktadır. Ni kaplamadan önce ön kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Galvanizli kaplama malzemelerinde yer alabilmektedir. Ayrıca Ni-Cd pillerde ve boya pigmentlerinde kullanılır. Antimon gibi kurşun ve kromla birlikte gaz toplama sistemindeki tozun tehlikeli atık olmasına yol açar [4].

2.2.3.8. Hg (Civa)

Demir metalürjisinde kullanımı söz konusu değildir. Fırın şarjında yer alması durumunda çelik üretim sıcaklığında buharlaşır ve fırın gaz çıkışından sistemi terk eder. İnsan organizmasına yerleşen civa ciddi bir çevresel problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrik ark fırını şarjında civa içeren kaynaklar hurdada yer alan ve otomotiv sektöründe kullanılan elektrikli anahtarlar, çeşitli aletler ve diğer imalat ekipmanları olarak sıralanabilir [4].

2.2.3.9. O (Oksijen)

Çelik üretiminin oksidasyon kademesinde oksijen üflenmesi sebebiyle çeliğin yapısında demir oksit (FeO) şeklinde oksijen bulunmaktadır. Demir sülfür (FeS) ile beraber kolay ergiyen ve kızıl çatlamalara yol açan cüruflar teşkil eder. Bu nedenle oksijen miktarı % 0,07'nin altında tutulmalıdır. Oksijenin etkisini azaltan maddeler, manganez, alüminyum ve kalsiyumdur [7].

2.2.3.10. N (Azot)

Azot çeliğin yaşlanmasına sebep olur. Ergitilmiş çeliğin yaşlanarak zamanla özelliklerinin değişmesine yaşlanma denir. Azotun önemli bir rol oynadığı ayrışma olayları sonucu oluşur. Şekillendirilebilirliği güçleştirir. Büzülme gerilimini artırır ve bu sebeple kaynaklanma esnasında çelikte kırılmalar meydana gelir [7,10].

2.2.3.11. H (Hidrojen)

Hidrojen nemli katkı maddelerinin şarjı sırasında veya yanma gazları ile çeliğin içerisine girerek büyük miktarlarda çözünür. Ancak katı çeliğin hidrojen çözündürme kabiliyeti düşüktür. Bu nedenle katılaşma sırasında, kısmen yüzeye çıkan kısmen de sünekleşen sıvı içerisinde hapsolan gaz kabarcıkları oluşur. Hidrojen atomunun küçüklüğü nedeni ile hidrojen çözelti haline geçer; ancak kristal kafesindeki boşluklarda moleküller halinde birleşirler. Gaz basıncı bölgesel olarak yapıyı yırtar. Küçük boşluklar oluşur. Yapı içinde oluşan bu iç çentikler nedeni ile darbe mukavemeti azalır. Bölgesel yırtılmalara elverişli çelikler büyük kesitli, nikel ve manganez alaşımlı çeliklerdir. Bu tip çelikler hidrojenin difüzyonu yolu ile ayrılabilmesi için çok yavaş soğutulmalıdır [7,10].

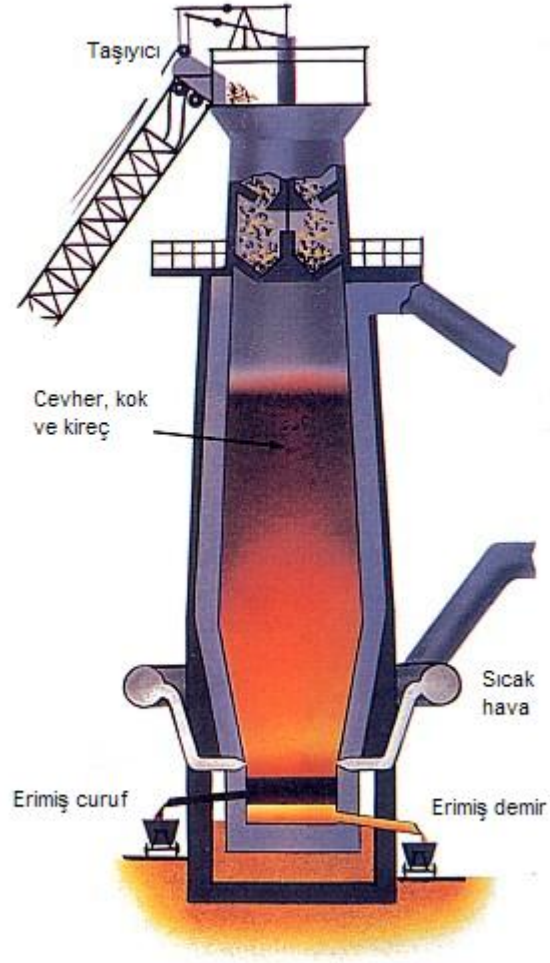
3. SIVI ÇELİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Dünyada son yıllarda çeliğe olan ihtiyacın artmasıyla, demir çelik üretimi de hız kazanmıştır. Demir çelik üretiminde demir cevheri ya da hurda demir çelikten yola çıkarak farklı yöntemlerle üretim gerçekleştirilir. Temel olarak çelik üretimi üç farklı yöntemle gerçekleştirilir. Bu yöntemler elektrik ark ocağı yöntemi, bazik oksijen yöntemi ve Siemens-Martin yöntemidir. Siemens-Martin ve bazik oksijen yöntemlerinde öncelikle demir cevherinden sıvı maden elde edilir. Bunun için de entegre tesislerde demir çelik üretiminin ana tesisi olan yüksek fırına ihtiyaç duyulur. Elektrik ark ocağı yönteminde ise doğrudan hurdadan üretim yapıldığı için yüksek fırına ihtiyaç duyulmaz [8].

Dünyada 2005 yılında gerçekleştirilen 1 milyar 129 milyon tonluk ham çelik üretiminin 738 milyon tonu (% 65,4) temel oksijen fırını yöntemiyle, 385 milyon tonu (% 31,7) elektrik ark ocağı yöntemiyle, 33 milyon tonu (% 2,9) Siemens-Martin yöntemiyle üretilmiştir. Türkiye’de ise 2005 yılında üretilen toplam 20,9 milyon tonluk çeliğin 14,8 milyon tonluk kısmı (% 70,8) elektrik ark ocağı yöntemiyle, geriye kalan 6,1 milyon tonluk kısmı (% 29,2) bazik oksijen yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Türkiye’de Siemens-Martin yöntemi ile üretim yapılmamaktadır.

3.1. Yüksek Fırımlar

Yüksek fırınlar demir ve çelik üretiminde ana tesis konumundadırlar. Dışarıdan görünümü çelik bir baca şeklindedir. (Şekil 3.1.) Yüksek fırının iç kısmı yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter malzemelerle kaplıdır. Yüksek fırına şarj edilecek malzemeler ilk olarak harman sahasında harmanlanır. Harman sahasında iki çeşit harman yığını oluşturulur. Bu yığınlardan birisi sinter üretimi için gerekli malzemelerden diğeri ise yüksek fırına şarj edilecek malzemelerden oluşur. Yüksek fırına şarj edilecek demirli malzemeler; parça cevher, pelet ve sinter şeklinde üç ana grupta toplanabilir [9].



Şekil 3.1: Yüksek fırın

3.1.1. Parça Cevher

Demir cevheri madeninden alındıktan sonra kırma, eleme ve zenginleştirme işlemlerinden geçmiş ve 12,7 ila 38 mm arasında ebatlandırılmış cevherdir. Kimyasal olarak hematit (Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4) faz yapısındadır, % 50 ila % 70 oranında demir içerir [1].

3.1.2. Sinter

Toz demir cevheri, kok tozu, öğütülmüş kireçtaşı ve demir içeren atıkların harmanlanmasıyla oluşur. Hazırlanan karışım sinter tesislerinde makine üzerine serilir. Ateşleme fırınında gaz yakıt ateşlenir ve demirli malzemelerde erime oluşur. Eriyen malzemeler birbirine bağlanarak sinter parçalarını meydana getirir. Bu

parçaların tane boyutu 12,7 ila 50 mm arasındadır. Bu proses sayesinde toz demir cevheri ve demirli atıklar değerlendirilirken aynı zamanda cevher içindeki zararlı gazlar yakılarak yüksek fırınların verimli çalışması sağlanır [1].

3.1.3. Pelet

Çok ince toz demir cevherinin bağlayıcı malzeme ve su kullanılarak döner eleklerde 1200-1350 °C sıcaklıkta kireçle karıştırılıp pişirilerek mukavemet kazandırılmış 10 mm -25 mm arasında değişen, ortalama 12 mm çapa sahip küçük bilyelerdir [9].

Demirli malzemelerle beraber yüksek fırına metalürjik kok ve cüruf yapıcılar, üstten şarj edilir, alttan da tüyer denen hava kanallarından ön ısıtmaya tabi tutulmuş sıcak hava üflenir. Şarj edilen malzemeler alttan üflenerek sıcak hava yardımıyla askıda tutulur. Bu esnada üflenerek sıcak hava ve kok reaksiyona girer;



Daha sonra karbondioksit, karbonu indirgeyerek karbon monoksit'e dönüştürür,



Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan karbon monoksit demirli malzemeleri proses boyunca indirger. İlk olarak 455 °C'de;



reaksiyonu başlar. Daha sonra 594 °C'de;



reaksiyonu başlar ve son olarak 705 °C'de;



reaksiyonu ile metalik demir oluşmaya başlar. Proses esnasında oluşan sadece metalik demir değildir. 870 °C'de;



reaksiyonu başlar bu reaksiyon sonucunda oluşan CaO demirdeki kükürdü uzaklaştırmaya yarar. Sıvı maden hazneye inerken CaO ile reaksiyona girerek kükürtten kurtulur [1].



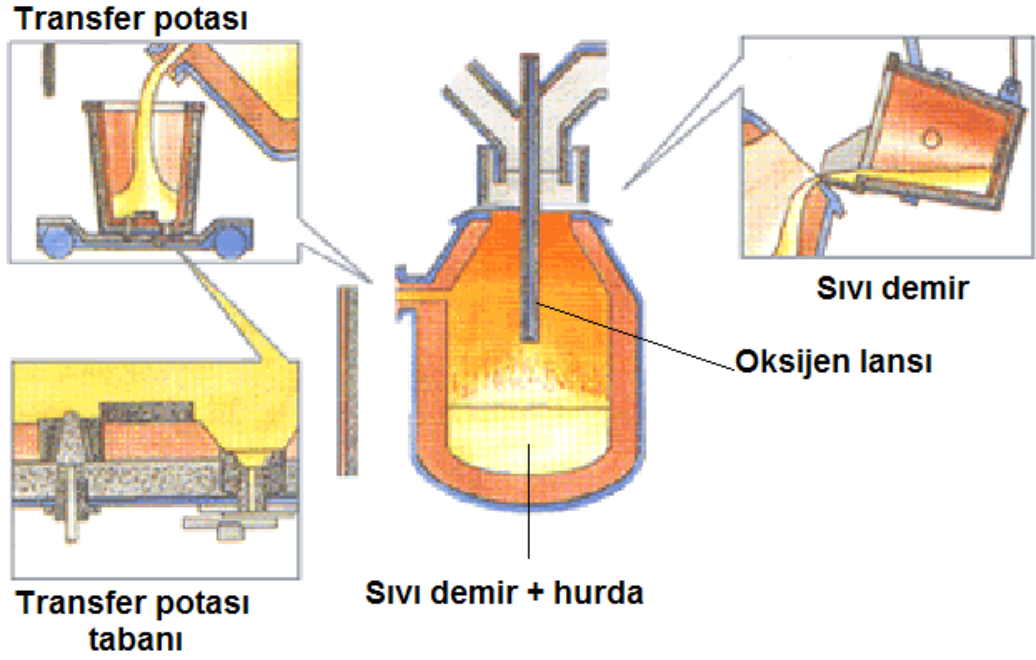
Görüldüğü gibi gerçekleşen seri reaksiyonlar sonucunda demir oksit, oksijenden kurtulmasıyla metalik sıvı demir oluşur. Oluşan sıvı demir ve cüruf damlalar halinde kok yatakları arasından süzülerek hazneye iner. Cüruf yoğunluk farkından dolayı haznede demirin üzerinde toplanır ve farklı yükseklikteki kanallardan sıvı cüruf ve sıvı maden ayrı ayrı akarak birbirlerinden ayrılırlar. Proses sonucunda elde edilen maden ve cürufun kimyasal bileşimi yaklaşık olarak Tablo 3.1’de gösterilmiştir [1].

Tablo 3.1 :Sıvı maden ve cürufun kimyasal kompozisyonu

Sıcak Maden	Yüzde miktarı (%)	Cüruf	Yüzde miktarı (%)
Fe	93,5 - 95,0	FeO	0,29
Si	0,30 - 0,90	SiO ₂	36,87
S	0,025 - 0,050	MnO	1,29
Mn	0,55 - 0,75	Al ₂ O ₃	16,27
P	0,03 - 0,09	CaO	37,61
Ti	0,02 - 0,06	MgO	5,62
C	4,1 - 4,4	S	0,96
		Na ₂ O	0,29
		K ₂ O	0,74
		TiO ₂	0,64

3.2. Bazık Oksijen Yöntemi ile Sıvı Çelik Üretimi

Üretimde kullanılan konvertörlerin bazık çalışma astarıyla örülü olması sebebiyle bazık oksijen yöntemi olarak adlandırılır. Astar malzemesi olarak MgO kullanılır. Dünyada çelik üretiminin yaklaşık % 60’ı bu yöntemle yapılmaktadır (Şekil 3.2). Proses için gerekli enerji, konvertöre oksijen üflenilerek elde edilir. Oksijen üflenmesi neticesinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, ihtiyaç duyulan enerjiyi açığa çıkarır [8].



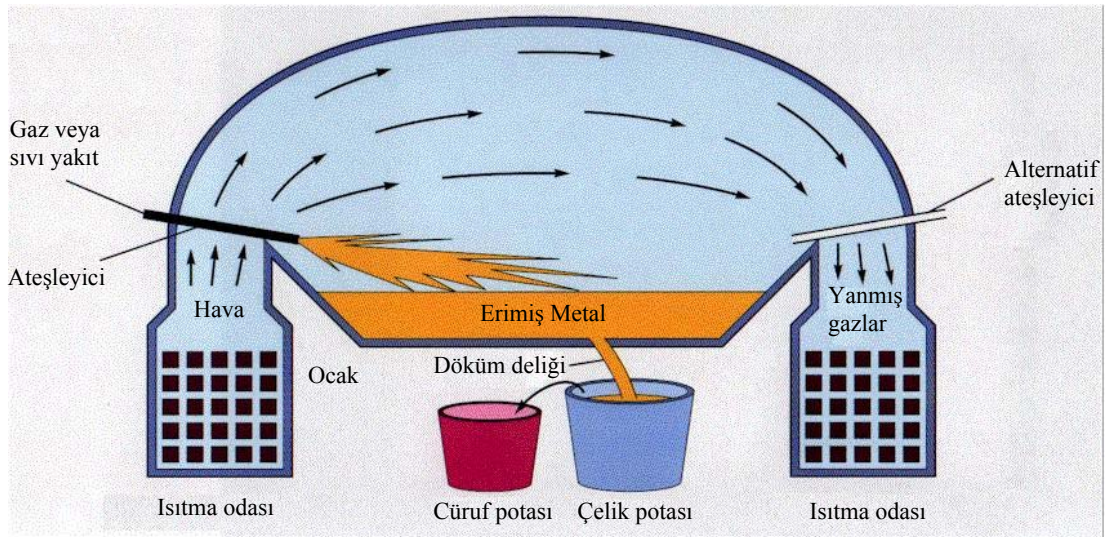
Şekil 3.2: Bazik oksijen fırını

Bu proses için temel hammaddeler sıcak maden ve hurdadır. Şarj edilecek miktarın yaklaşık olarak % 70-80'ini sıcak maden oluştururken geri kalan kısım kadar hurda kullanılır. Konvertör yaklaşık 45° yatırılarak hurda şarjı yapılır. Daha sonra transfer potası yardımıyla sıcak maden konvertör içerisine boşaltılır. Toplam şarj süresi 5-6 dakikadır. Şarj bittikten sonra konvertör dik duruma getirilerek, lans olarak adlandırılan yüksek sıcaklığa dayanıklı bakır uçlu borular yardımıyla konvertörün içerisine oksijen üflenir. Oksijen lansı hurda ve sıcak madenden oluşan banyoya % 99,5 oranında saf oksijen üfler. Bu üfleme işlemi 16 ila 18 dakika arasında sürer. Başlangıçta 1450°C civarında olan karışım sıcaklığı, üflenene oksijen vasıtasıyla meydana gelen ekzotermik reaksiyonlar sonucu 1600°C 'yi geçer. Böylelikle hurda da erimiş olur. Bu erimeden sonra yoğunluk farkından dolayı çelik aşağıda birikirken, cüruf çeliğin üstünde toplanır. Daha sonra cüruf ve çelik birbirlerinden ayrılarak üretime devam edilir. Bazik oksijen fırınlarında cüruf yapıcı olarak CaO kullanılır. CaO sıvı çelik içerisinde istenmeyen fosfor ve kükürt gibi elementleri sıvı çelik banyosundan uzaklaştırmada etkilidir [8].

Ortalama üretim süresi 40 dakika gibi kısa bir zamandır. Bu zamanın yarısı oksijen üflemele geçer. Bu hızlı üretim süreci nedeniyle dünyada Siemens-Martin yönteminin yerini almıştır .

3.3. Siemens-Martin (OHF) Yöntemi ile Sıvı Çelik Üretimi

Isıtılmış hava ve gazlarla hurda, pik demir ya da demir cevherinin eritilmesi prosesidir. Çay tabağı şeklinde bir ocağa sahiptir (Şekil 3.3). Şarj edilen hurda, pik demir ya da demir cevheri ocağın iki yanında bulunan odalarda ısıtılan hava ve yakılan gazlar yardımıyla eritilir. Erimiş maden ocağın alt kısmında bulunan döküm deliği sayesinde alt tarafta bulunan potaya alınır. Bu aşamada cüruf ve maden birbirinden ayrılarak istenilen sıvı çelik elde edilmiş olur [8].



Şekil 3.3: Siemens-Martin fırını

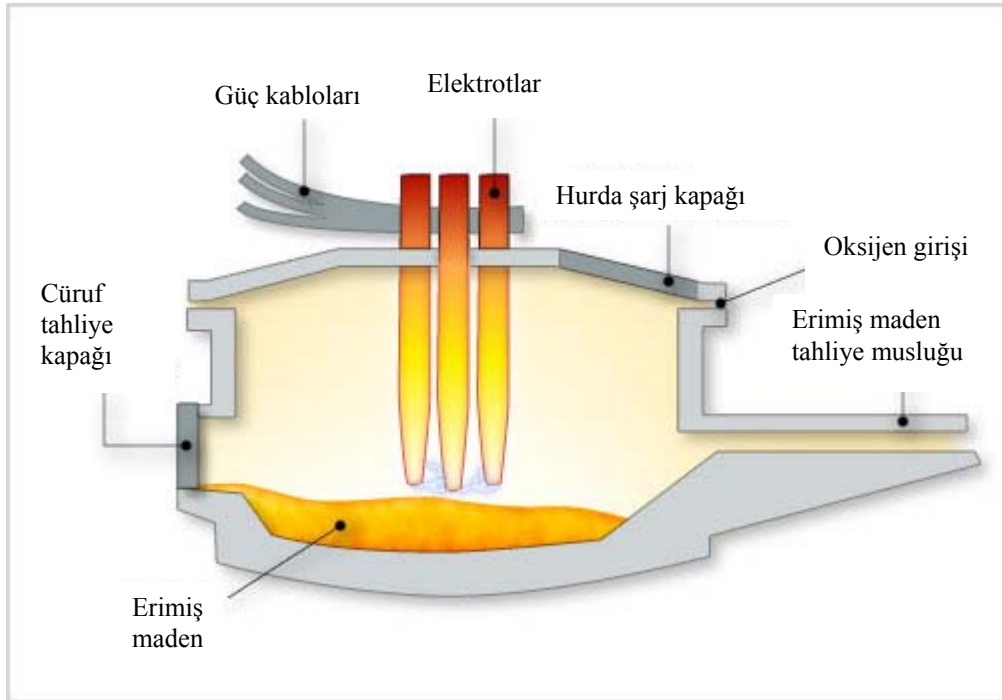
Alternatif yöntemlere göre verimsiz olması sebebiyle günümüzde geçerliliğini yitirmiş bir yöntemdir. Yakıt olarak kullanılan fuel-oil ve gazlar maliyeti yüksek tutmaktadır. Ayrıca konvertörlerin manevra kabiliyetinin az olması sebebiyle bazik oksijen yöntemiyle yapılan üretime yenik düşmüştür. Zira bu yöntemle iki döküm alınabilen sürede bazik oksijen yöntemiyle 12 döküm alınabilmektedir [8].

3.4. Elektrik Ark Ocağı ile Sıvı Çelik Üretimi

Diğer yönteme göre daha ekonomik ve yaygın olan bu yöntemde genellikle hurda çelikten elektrik enerjisi yardımıyla sıvı çelik elde edilir (Şekil 3.4). Elektrik ark ocağına vinç yardımıyla hurda çelik doldurulur, ardından ocağın kapağı örtülür. Bu

kapak üç adet elektrot taşımaktadır. Elektrotlardan geçen elektrik bir ark oluşturur ve açığa çıkan ısı hurdayı eritir. Bu proses esnasında kullanılan elektrik yaklaşık 100.000 nüfuslu bir şehrin bir günlük ihtiyacını karşılayabilecek miktardadır [8].

Eritme esnasında çeliği saf hale getirebilmek için ayrıca oksijen de üflenir. İstenilen kimyasal kompozisyonu ayarlayabilmek içinse gerekli metal alaşımları kullanılır. Çelik ve cüruf yoğunluk farklarından dolayı birbirinden ayrılır. Kimyasal kompozisyonun belirlenmesi için gerekli örnekler alındıktan sonra ark ocağı yan yatırılarak çeliğin üzerinde yüzen cüruf dökülür. Bu işlem biter bitmez ocak diğer tarafa yatırılarak, erimiş çelik diğer potaya aktarılır. Burada yine istenilen kimyasal kompozisyona göre gerekli malzemeler katılarak istenilen kalitede sıvı çelik elde edilir [8].



Şekil 3.4: Elektrik ark fırını

Modern bir ark ocağı yaklaşık 90 dakikada 150 ton kadar hurda eritebilir. Üretilen bir ton için 7,4 GJ enerji tüketilir. Diğer metodun enerji tüketimi ise 16,2 GJ'dir. Buradan da elektrik ark ocağıyla demir çelik üretiminin daha ekonomik olduğu açıkça görülmektedir. Türkiye'de elektrik ark ocağı yöntemiyle üretilen yıllık ham çelik miktarı yaklaşık olarak 15 milyon tondur.

4. TÜRKİYE’DE DEMİR VE ÇELİK SANAYİSİNİN GELİŞİMİ

Türkiye’de modern anlamda demir çelik sanayisinin temelleri 1930 yılında atıldı. İlk üretim Kırıkkale’de askeri fabrikalar müdürlüğüne bağlı olan küçük bir tesiste gerçekleştirildi. 1937 de ise Sümerbank’a bağlı ilk entegre demir çelik fabrikası Karabük Demir Çelik Fabrikaları kuruldu. Bu tesis 1939 yılında 150.000 ton ham çelik kapasitesiyle üretime başladı. 1960’lı yıllarda gözlenen hızlı kalkınma hamleleri sonucunda çeliğe olan talebi karşılayabilmek amacıyla sırasıyla 1965 yılında 470.000 ton yassı çelik üretim kapasiteli Ereğli Demir Çelik Fabrikaları ve 1977 yılında İskenderun Demir Çelik Fabrikaları kuruldu [12].

Entegre tesislere paralel olarak 1950’li yılların sonlarına doğru özel sektör de çelik piyasasında yer almaya başladı. Özel mülkiyetli ilk tesis olan Metaş, elektrik ark ocağı yöntemini kullanarak 20.000 ton kapasite ile İzmir’de 1960 yılında üretime geçmiştir. 1960 yılların sonlarına doğru kurulan Çolakoğlu tesisleri ve 1970’li yılların başında kurulan İstanbul Metalürji tesisleri demir çelik sektöründe ağırlıklarını hissettirmişlerdir [12].

Türkiye’de üretimi yapılan ana ürün grupları ‘uzun ürün’, ‘yassı ürün’ ve ‘vasıflı çelik’ olup, girdi alınan temel sektörler ise madencilik, enerji ve hurdadır. Dünyada tüm çelik üreticisi ülkeler ile AB ülkelerinde üretim dağılımı yassı ürünlerde yüzde 60, uzun ürünlerde yüzde 40 iken, ülkemizde tam tersi bir durum söz konusudur. Türk demir ve çelik sektöründe uzun ürünlerde kapasite fazlalığı varken, yassı mamuller ise yurtiçi ihtiyacını karşılayamamaktadır. Demir çelik sektöründeki uzun ve yassı ürün dengesizliğini ve yassı mamul arzındaki eksikliği giderebilmek amacı ile İsdemir 31 Ocak 2002’de özelleştirilerek Erdemir’e devredilmiştir [12].

Türkiye’de 2005 yılı itibariyle üç adet entegre tesis varken, on sekiz adet elektrik ark ocağıyla üretim yapan tesis vardır (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1: Türkiye çelik haritası

Ülkemizde demir çelik sanayisinin gelişimi kronolojik olarak Tablo 4.1’de gösterilmiştir [12].

Tablo 4.1: Demir çelik sektörünün kronolojisi

1930	Demir çelik sanayisinin temeli atıldı. Bu yıllarda modern anlamda üretim Kırıkkale’de askeri fabrikalar müdürlüğüne bağlı olarak başladı.
1937	Türkiye’nin ilk entegre demir çelik tesisi Kardemir kuruldu.
1939	Kardemir 150 bin ton çelik üretim kapasitesi ile üretime başladı.
1955	Kardemir “Türkiye Demir Çelik İşletmeleri” adını aldı.
1960	Özel mülkiyetli ilk ark ocaklı tesis olan Metaş, 20 bin ton kapasite ile İzmir’de üretime başladı.
1965	Erdemir 470 bin ton üretim kapasitesi ile yassı ürün üretimine başladı.
1977	Türkiye’nin ilk entegre tesisi olan İsdemir faaliyete geçti.
1980	Sektörün yıllık ham çelik üretim kapasitesi 4 milyon 200 bin tona ulaştı.
1996	Türkiye, Avrupa kömür ve çelik topluluğu ile çelik ticaretine uygulanan gümrük vergisi kaldırılması amacıyla serbest ticaret anlaşması imzaladı.
1999	Yıllık demir çelik üretimi 14 milyon tona çıktı.
2001	Üretim 15 milyon tona ulaştı.
2002	Türkiye, dünya çelik üretiminde 13’üncü sıraya yükselerek, büyük bir başarı sağladı.
2003	Ham çelik üretimi 18 milyon tonu aştı, ihracatta 3 milyar dolar sınırı zorlandı.

4.1. Türkiye’de Faaliyet Gösteren Entegre Demir Çelik Fabrikaları

4.1.1. Karabük Demir Çelik Fabrikaları

Türkiye’de Demir Çelik Sanayinin kurulması çalışmalarına 1932 yılında Rus heyetinin incelemeleri ile başlanmıştır. Heyetin verdiği raporda, 1929-1930 yılları gümrük istatistiklerine göre yılda 150.000 ton demire ihtiyaç duyulabileceği, gelecekteki ihtiyaç da düşünüldüğünde 300.000 ton/yıl üretim yapacak yüksek fırınlara gereksinim duyulacağı belirtilmiştir. Ayrıca raporda yüksek fırınların işletilmesi için kurulacak kok fabrikasından da kimya sanayi bakımından çok önemli yan ürünler elde edileceği, ağır sanayi merkezi çevresinde kurulacak sülfürik asit tesisleri ve diğer yan sanayi kuruluşlarının ekonomik olacağı saptanmıştır. Bu saptamalar neticesinde ağır demir sanayinin kuruluş yerinin tespiti ve diğer sorunların incelenmesi için, Sümerbank ve Genel Kurmaylık birlikte incelemelerde bulunarak Birinci Sanayi Planı’nda yer alan ağır demir sanayinin kesin olarak kurulmasına karar verilmiştir. Kuruluş yeri için Karabük yöresini uygun bulmuşlardır. Karabük’ün seçiliş nedenleri olarak şunlar gösterilmektedir [13].

- Maden kömürü havzalarına yakınlık
- Demiryolu güzergahı üzerinde oluşu
- Yörenin işçi yerleşmesine uygun oluşu
- Jeolojik bakımdan ağır endüstri kurulmasına elverişli oluşu

10 Kasım 1936 tarihinde İngiliz Hükümeti ile imzalanan 2,5 milyon Sterlinlik bir kredi anlaşması üzerine H.A. Brassert firmasına ihale edilen tesislerin temeli; 3 Nisan 1937’de zamanın başbakanı İsmet İnönü tarafından atılmıştır. Yer olarak ise Zonguldak ilinin Karabük köyünde Filyos ırmağının kolları olan Soğanlı ve Araç çaylarının birleştiği alanda ki geniş çeltik tarlaları seçilmiştir. Böylece Karabük’te çeltik tarımından çelik sanayisine dönülerek Türkiye’nin ilk ağır sanayi hamlesi başlatılmış olmuştur [13].

1 Mart 1938’de teknolojik montaj çalışmalarına başlanılan ülkemizin ilk entegre demir çelik tesisleri, kurucu İngiliz firması uzmanları ile birlikte, Türk mühendis, teknisyen ve işçilerinin azami gayretli çalışmaları sayesinde 2 yıl gibi kısa bir sürede

tamamlanarak, 6 Haziran 1939'da kuvvet santralinin işletmeye alınmasına müteakip, diğer tesisler de peyderpey işletmeye alınmışlardır [13].

3 Nisan 1937'de temeli atılarak kurulan Demir Çelik Fabrikaları 13.05.1955 tarihine kadar Sümerbank'a bağlı "Demir Çelik Fabrikaları Müessese Müdürlüğü" adı altında çalışmıştır. Müessese, 13.05.1955 tarih ve 6559 sayılı kanunla bağımsız bir KİT durumuna gelmiş ve "Türkiye Demir ve Çelik İşletmeleri Genel Müdürlüğü" adını almıştır [13].

21.06.1955 tarihinde Etibank'ın bir işletmesi olan Divriği Demir Madenlerini de bünyesine alan ve Genel Müdürlük olarak faaliyet gösteren Karabük Demir Çelik Fabrikaları bünyesinde deneyimli montaj elemanları da yetiştirerek Türkiye'de ağır sanayinin, Erdemir ve İsdemir'in kurulmasına da öncülük etmiştir [13].

4.1.2. İskenderun Demir Çelik Fabrikaları

İskenderun Demir Çelik Fabrikaları Türkiye Demir ve Çelik İşletmeleri Genel Müdürlüğü bünyesinde kurulan ikinci, Türkiye'de ise üçüncü sırayı alan, gerek kuruluş kapasitesi gerekse nihai kapasite olarak ülkemizin en büyük demir çelik fabrikasıdır [14].

Tesisler Güney Anadolu Sanayi Bölgesinin merkezi yerinde, karayolu, demiryolu ve denizyolu ulaşım imkanlarının hepsine aynı anda sahip bir yer olan İskenderun'a 15 kilometre mesafede Payas civarında kurulmuştur. Sosyal tesisler ile birlikte fabrika 1750 hektar alanı kapsamaktadır. Fabrika tesisleri ise 400 hektarlık bir alanda kurulmuştur [14].

25 Mart 1967 Tarihinde Sovyetler Birliği ile yapılan Kredi ve Teknik İşbirliği anlaşması kapsamında Tiajpromexprot firmasına projeler yaptırılmış, aynı firma ile 10 Ekim 1969 tarihinde fabrika kuruluş anlaşması gerçekleştirilmiştir. 1.1 milyon/ton kapasiteli olarak kurulması planlanan tesisin temeli 3 Ekim 1970 tarihinde atılmıştır [14].

İlk tesis üniteleri planlandığı şekilde tamamlanmış ve 24 Aralık 1972 yılında Sovyetler Birliğiyle imzalanan anlaşma gereğince 1. tevsiat inşaatlarına krediler alındıktan sonra başlanmış, 1. tevsiat projesiyle ilgili her türlü çalışmalar tamamlanmış ve Proje Hizmetleri ve Teknolojik ekipmanla malzemelerin alımı için

22 Mayıs 1975 tarihinde ikinci anlaşma yapılmıştır. Bu anlaşmayı takiben 12 Aralık 1976 tarihinde imzalanan Ekonomik İşbirliği anlaşması sonucunda 2,2 milyon ton/yıl kapasiteye ulaştıracak 2. tevsiat proje çalışmalarına başlanılmıştır [14].

İlk tevsiat projesi kapsamında 1., 2. ve 3. turbo jeneratörlerinin devreye girişi, I.Turbo Körük Sistemlerini devreye alınması, I.Pik Makinesinin devreye alınması, Buhar Üretim Tesisleri I. Kazanın devreye alınması ve akabinde 21 Aralık 1975 tarihinde I.Yüksek Fırının kurulmasıyla İşletmeye geçiş gerçekleşmiştir [14].

I. Kademe Tevsiat yatırımının ve entegrasyonunun en önemli üniteleri olan Çelikhane Aralık 1984’de ve 3.Yüksek Fırın 5 Eylül 1985 tarihinde işletmeye alınmıştır. 1988 Yılında DPT’ce son kez fizibilite çalışmaları yapılmış ve Japon Nippon Steel ve Türk Prokon firmasının ortak çalışmalarıyla hazırlanan plan çerçevesinde kapasitenin 3.250.000 ton olarak gerçekleştirilmesi belirlenmiş ve sonucunda haddehane modernizasyonu, çelikhane kazanları modernizasyonu ve 3 No’lu Yüksek Fırın modernizasyonu gerçekleşmiştir [14].

İskenderun Demir ve Çelik Müessese Müdürlüğü ünvanı ile TDÇİ Genel Müdürlüğü’ne bağlı olarak faaliyetini sürdürmekte iken Yüksek Planlama Kurulu kararı ile 14 Ekim 1994 tarihinden itibaren İskenderun Demir ve Çelik A.Ş. (İsdemir) adı altında Türkiye Demir ve Çelik İşletmeleri Genel Müdürlüğü’nün bağlı ortaklığı haline dönüştürülmüştür. 2 Mart 1998 Yılında İsdemir özelleştirme kapsam ve programına alınmıştır. İsdemir hisselerinin tamamı, 31.01.2002 tarihli hisse devir sözleşmesi ile Özelleştirme İdaresi Başkanlığı tarafından İsdemir’de yassı üretimine geçilmesine yönelik yatırımların yapılması şartı ve 50 Milyon USD karşılığında Erdemir’e devredilmiştir. Erdemir hisse senetleri de Özelleştirme Yüksek Kurulu’nun 01.12.2005 tarih ve 2005/140 sayılı kararına istinaden hisselerinin tamamı OYAK’a ait olan ATAER Holding A.Ş.’ye 27.02.2006 tarihli hisse satış sözleşmesi ile devredilmiştir. İsdemir’in hisselerinin % 90.87’si Erdemir’e, % 9.13’ü ise İsdemir Çalışanları Yardım Sandığı Vakfı’na aittir. İsdemir’de, modernizasyon ve yassıya dönüşüm çalışmaları yoğun bir şekilde sürdürülmektedir [14].

4.1.3. Ereğli Demir Çelik Fabrikaları

Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. (Erdemir), Türkiye'nin ithalat yoluyla karşılanan yassı haddelenmiş demir çelik ihtiyacını yurt içinden karşılamak üzere, özel teşebbüs statüsünde bir şirket olarak 28 Şubat 1960 tarih ve 7.462 sayılı kanunla kurulmuştur. Haziran 1961'de temeli atılan tesisler 42 ay süren inşaat ve montaj çalışmalarından sonra, 15 Mayıs 1965 tarihinde fiilen işletmeye alınmıştır. Erdemir, kuruluşunda 470,000 ton olan yıllık ham çelik üretim kapasitesini, 1969-72 döneminde gerçekleştirilen "Ara Tevsiat", 1972-78 döneminde gerçekleştirilen "I. Kademe Tevsiat", 1978-83 döneminde gerçekleştirilen "II. Kademe Tevsiat" yatırımları ile 1,7 milyon ton/yıla çıkarmıştır. 1983-87 döneminde gerçekleştirilen "Tamamlama Yatırımları" ile üretimini 2,0 milyon ton/yıl seviyesine çıkartmıştır. Sürekli gelişme ilkesini esas alan Erdemir, 1990 yılında başlatılan ve ülkemizin en büyük yatırımlarından biri olan "Kapasite Artırma ve Modernizasyon (KAM) Projesi"ni tamamlamış bulunmaktadır. 1996 yılı ortalarında devreye giren ana üretim üniteleri ile birlikte, Erdemir'in ham çelik ve yassı çelik üretim kapasiteleri sırasıyla 3,0 milyon ve 3,5 milyon ton/yıl düzeyine çıkartılmıştır. KAM Projesi ile ulaşılan üretim hedeflerini korumak, ürün kalitesini geliştirmek, birim maliyetleri azaltmak ve katma değeri yüksek yeni ürünler üretmek amacıyla yürütülmekte olan yatırımların yanı sıra; yeni yatırım programı ile 5,0 milyon ton/yıl nihai mamul üretilecektir. Şirketin büyüme politikalarına bağlı olarak, entegre demir çelik üretimi yöntemiyle uzun ürünler üreten İsdemir, yassı çelik üreten modern bir şirket yapısına dönüştürülmesi koşuluyla, 50 milyon USD nakit karşılığında Özelleştirme İdaresi'nden 31.01.2002 tarihinde satın alınmış ve böylece, şirketin toplam ham çelik üretim kapasitesi 5,0 milyon ton/yılın üzerine çıkmıştır. Yurt dışında ise, demir çelik sektöründeki özelleştirme fırsatlarından yararlanmak amacıyla kurulan Erdemir-Romania SRL adlı Şirket vasıtasıyla, Romanya'da 108 bin ton üretim/yıl kapasiteli silisyumlu yassı çelik üreten Laminorul De Benzi Electrotehnice (LBE) tesisi satın alınmıştır. Bu tesiste üretilen ürünler ile Türkiye, Romanya ve üçüncü ülke talepleri karşılanmaktadır. Nihai tüketicilerin, özel ebat ve toleranslardaki siparişlerini daha hızlı karşılayabilmek ve etkili dağıtım kanalları oluşturmak amacıyla kurulan 150 bin ton/yıl kapasiteli Erdemir Gebze Çelik Servis Merkezi A.Ş., 2002 yılında faaliyete geçmiştir. Şirket, teknolojik ve entelektüel bilgi birikimini endüstriyel kuruluşlarla paylaşmak ve daha fazla katma değer yaratmak

amacıyla 2001 yılında Erdemir Mühendislik Yönetim ve Danışmanlık Hizmetleri A.Ş. adı altında bir mühendislik şirketi kurmuştur. Bu şirket, yurt içine ve yurt dışına başta demir ve çelik sanayi ile ilgili her türlü mühendislik, müşavir-mühendislik, danışmanlık, araştırma geliştirme hizmetleri vererek, Türk Sanayisi'nin gelişmesine önemli katkılarda bulunmaktadır. Özelleştirme İdaresi tarafından 31 Mayıs 2002 tarihinde imzalanan “Devir Sözleşmesi” ile Çelbor'un hisseleri Erdemir'e devredilmiştir. Çelbor'un ürettiği dikişsiz borular; buhar kazanları, petrokimya tesisleri, silah sanayisi, hidrolik sistemler gibi önemli endüstriyel alanlarda kullanılmakta olup, stratejik öneme sahiptir. Sürekli büyümeye devam eden şirket, yurt içi hammadde kaynaklarını daha verimli şekilde kullanmak için Divhan A.Ş.'yi 15.04.2004 tarihinde satın almış ve Erdemir Maden San. ve Tic. A.Ş. adı ile faaliyete geçirmiştir [15].

Uzun yıllar boyunca özelleştirme kapsamında tutulan Erdemir, Özelleştirme Yüksek Kurulu'nun 01.12.2005 tarih ve 2005/140 sayılı kararına istinaden hisselerinin tamamı OYAK'a ait olan ATAER Holding A.Ş.'ye 27.02.2006 tarihli hisse satış sözleşmesi ile devredilmiştir [15].

5. X-IŞINI YÖNTEMİYLE NİCEL ANALİZ

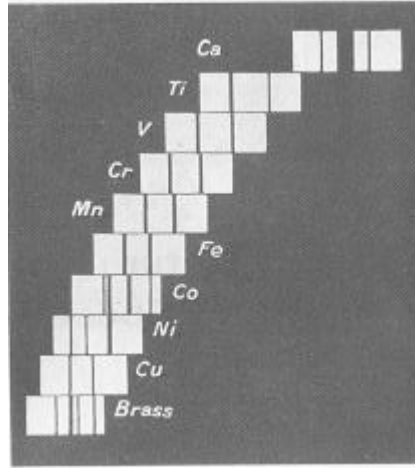
5.1. X-IŞINLARI

1800'lü yılların sonlarına doğru pek çok bilim adamı fiziksel dünyanın doğasının tamamen anlaşıldığını ve dünya üzerinde keşfedilecek çok fazla bir şey kalmadığını düşünüyorlardı. Bu düşüncelerin paramparça olması çok fazla zaman almadı. 20 senelik bir zaman diliminde birbirini takip eden buluşlar bilim adamlarının bu konuda ne kadar yanıldıklarının bir göstergesi oldu. Bu periyotta sırasıyla: radyo (Hertz, 1887); soygazlar (Ramsay, Rayleigh, ve Travers, 1895-98); x-ışınları (Roentgen, 1895); radyoaktivite (Becquerel, 1896; Curies, 1898); elektron (Thomson, 1897); kuantum teorisi (Planck, 1900; Einstein, 1901); rölativite teorisi (Einstein, 1905) ve kozmik ışınlar (Hess, 1910) bulundu [16,17].

Roentgen'in x-ışınlarını bulması paha biçilmez bir olay oldu. X-ışınlarının bilim, teknoloji ve tıp alanlarındaki kullanılabilirliğini keşfetmek çok fazla zaman almadı. X-ışınları bir sene içerisinde tıp ve endüstride kullanılmaya başlandı, yirmi sene içerisinde ise pek çok üniversite laboratuvarında yaygın olarak kullanılır hale geldi. Ticari anlamda yaygın olarak kullanılmaya başlanması ise 20 yy.'ın ikinci yarısında gerçekleşti. 1958 yılında yaklaşık 50 tane x-ışını spektrometresi bulunurken, 1971 yılında bu sayı 10.000 ler'e ulaştı [16,17].

X-ışınları dalga boyu 10^{-10} metre civarında olan bir tür elektromanyetik radyasyondur. Bu ışınlarla kalitatif ve kantitatif analiz yapmak mümkündür. X-ışını ile kalitatif ve kantitatif analiz yöntemlerinin temelini 1913 yılında Moseley atmıştır. Moseley metalürjik pirincin x-ışını spektrumunu çekerek, atom numarası ile x-ışını spektral çizgileri arasındaki ilişkiyi kanıtlamıştır [17,18] (Şekil 5.1.).

Moseley aynı zamanda her elementin kendine özgü bir x-ışını spektral dalga boyu olduğunu ve bilinmeyen bir numunenin spektrumundan, numune içerisindeki kimyasal elementlerin tahmin edilebileceğini de öngörmüştür [16,18].



Şekil 5.1: Metalurjik pirincin x-ışını spektrumu

X-ışını spektrometresinin tarihi gelişimi, kronolojik olarak tablo 5.1.'de gösterilmiştir [16].

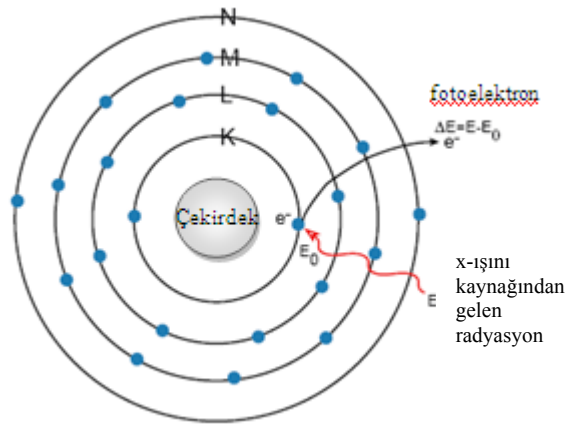
Tablo 5.1: Kronolojik olarak x-ışınlarının gelişimi

1895	W.C. Roentgen x-ışınlarını buldu.
1896	J. Perrin hava iyonlaştırma odasını kullanarak x-ışını şiddetini ölçtü
1909	C. G. Barkla absorpsiyon sınırlarını kanıtladı.
1911	C. G. Barkla K, L, M, N olarak adlandırdığı emisyon serilerini belirledi.
1912	M. Von Laue, W. Friedrich, ve E. P. Knipping x-ışınlarının kristaller tarafından ayrıldığını gösterdi.
1913	W. L. ve W. H. Bragg ilk x-ışını spektrometresini yaptı.
1913	H. G. J. Moseley bir elementin atom numarası ile x-ışını spektrumu dalga boyu arasındaki ilişkiyi kanıtladı.
1913	W. D. Coolidge sıcak filaman, yüksek vakumlu x-ışını tüpünü geliştirdi.
1913-1923	M. Siegbahn elementlerin x-ışını spektrumlarının dalga boylarını ölçtü.
1922	A. Hadding ilk olarak x-ışınları minerallerin kimyasal analizinde kullandı.
1923	D. Costner ve G. Von Hevesy x-ışını spektrumundan Hafniyum elementini buldular.
1923	G. Von Hevesy ikincil uyarılma ile kantitatif analizi gerçekleştirdi.
1923	R. Glocker ve W. Rohnmeyer x-ışını absorpsiyon sınırları spektrometresini geliştirdiler.
1924	W. Soller paralel yapraklı kollimatör(yön verici) kullanarak x-ışını spektrometresi inşa etti.
1928	R. Glocker ve H. Schreiber x-ışını ikincil emisyon (floresans) spektrometresini uygulamaya koydular.
1928	H. Geiger ve W. Muller yüksek güvenilirliğe sahip gaz dedektör tüp geliştirdiler.
1948	H. Friedman ve L. S. Birks ilk ticari x-ışını ikincil-emisyon spektrometresinin prototipini yaptılar.
1949	R. Castaing ve A. Guinier ilk elektron-prop x-ışını birincil emisyon spektrometresini yaptılar

5.2. X-ışını floresans yöntemi

X-ışını tüpünden bir numune üzerine gönderilen x-ışınları ya da fotonlar numuneyi oluşturan atomlar tarafından absorblanır. Fakat gönderilen ışınların enerjisi absorblama eşiğini aşıyorsa atomun iç orbitallerinden bir elektron kopartarak atomu iyonlaştırır. İyonlaşan atom kararsız hale gelir. Atomun yeniden kararlı hale dönebilmesi için koparılan elektronun meydana getirdiği boşluğu üst orbitallerden bir elektron doldurur. Bu geçiş esnasında karakteristik bir x-ışını yayılır. Her element için spesifik olan bu ışıma floresans denir. Bu geçişler titanyum (Ti = 22) atomu için verilen örnekle daha rahat anlaşılabilir [19,20].

- a) K orbitalindeki bir elektron, gönderilen x-ışını ile yörüngeden kopartılır (Şekil 5.2.).



Şekil 5.2: K orbitalindeki elektronun uyarılması

- b) L veya M orbitallerinden bir elektron K orbitalindeki boşluğu doldurur. Bu esnada elemente özgü karakteristik bir x-ışını yayılır. K yörüngesindeki boşluğu L yörüngesinden bir elektron dolduruyorsa yayılan ışının enerjisi

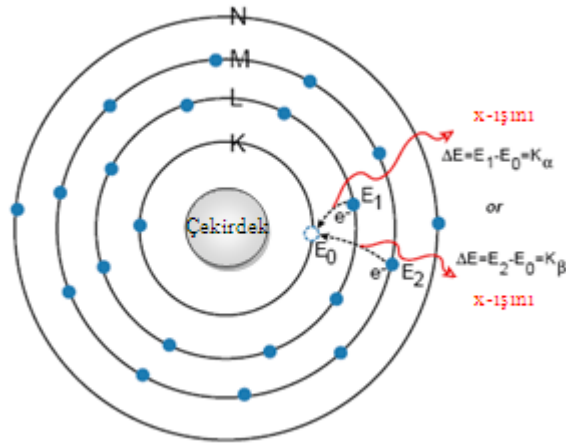
$$\Delta E = E_1 - E_0 = K_{\alpha} \quad (5.1)$$

M yörüngesinden bir elektron boşluğu dolduruyorsa

$$\Delta E = E_2 - E_0 = K_{\beta} \quad (5.2)$$

olur.

Bu geçiş sonrasında L veya M yörüngelerinde boşluk olur (Şekil 5.3.).



Şekil 5.3: K_α ve K_β geçişleri

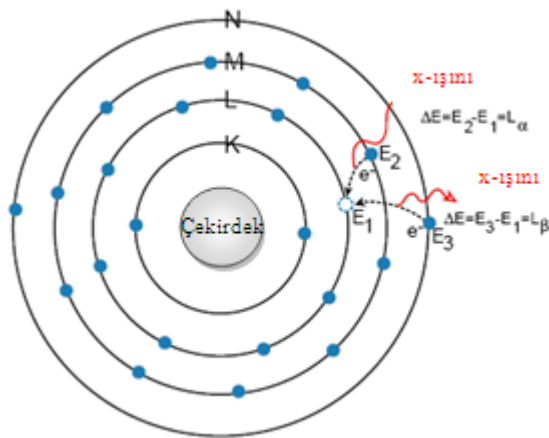
- c) L yörüngesinde oluşan boşluğu M veya N yörüngelerinden bir elektron doldurur. Oluşan boşluğu M yörüngesinden bir elektron dolduruyorsa yayılan ışının enerjisi;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = L_{\alpha} \quad (5.3)$$

N yörüngesinden bir elektron boşluğu dolduruyorsa enerji;

$$\Delta E = E_3 - E_1 = L_{\beta} \quad (5.4)$$

olur (Şekil 5.4.).



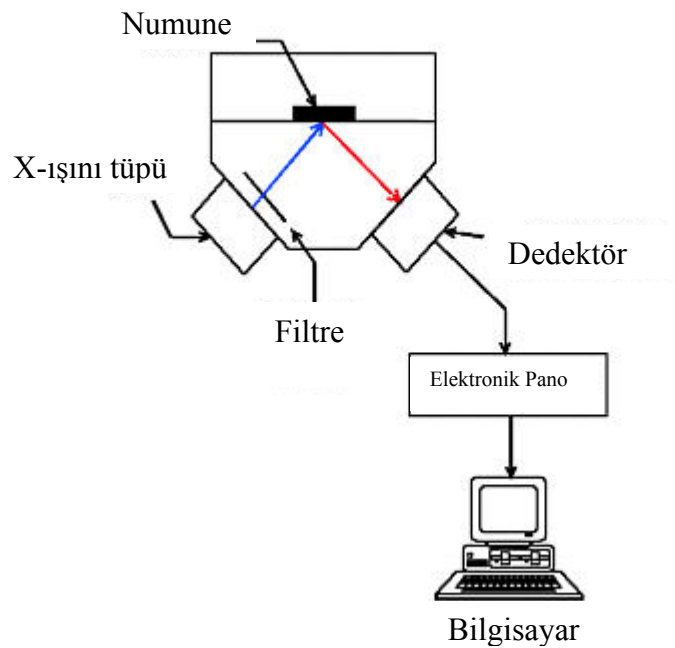
Şekil 5.4: L_α ve L_β geçişleri

5.3. X-ışını floresans spektrometreleri (XRFS)

Bu prensibe bağlı olarak çalışan XRF spektrometreleri günümüzde kolay ve hızlı bir şekilde sonuç vermesi sebebiyle elementel analiz için pek çok analizci tarafından yaygın olarak kullanılır. XRF spektrometreleriyle çok geniş aralıklarda analizler yapılır. Bir malzemenin ağırlıkça ppm mertebesinde % 100'üne kadar analizi mümkündür. Numuneye hiçbir şekilde zarar vermez ve analiz için küçük bir miktar yeterli olabilir. Diğer analiz yöntemleri ile kıyaslandığında numune hazırlama ve analiz maliyeti çok düşüktür. Özellikle yaş çalışmalar düşünüldüğünde asit, asit buharı ve diğer uçucu zararlı gazlara maruz kalmamak büyük bir avantaj sayılabilir [21-23].

Cihaz x-ışını temel prensiplerine göre çalışır. Öncelikle x-ışını tüpünden numune üzerine gönderilen ışınlar sayesinde numune uyarılır. Uyarılan numunede meydana gelen ışımlar dedektörler tarafından kaydedilir ve bu değerler bilgisayarda uygun programlar sayesinde değerlendirilerek analiz sonuçları elde edilir [24] (Şekil 5.5).

Bu yöntemle analizi yapılabilecek en hafif element berilyumdur. Fakat üretilen cihazların kapasitesi ve x-ışınlarının hafif elementler için verimsiz olması sebebiyle genellikle sodyum elementinden hafif elementler bu yöntemle analiz edilmezler [24].



Şekil 5.5: XRF Spektrometre Cihazı

5.3.1. XRF Cihazında Analiz İçin Numune Hazırlama Metotları

XRF spektrometre cihazında analizi yapılacak numuneler pres ve ergitiş yöntemleri kullanılarak iki farklı şekilde hazırlanabilir.

5.3.1.1. Pres Yöntemi

Bu yöntemde bir öğütücü makine kullanılmalıdır. Makine yardımıyla öğütülen numunenin tanecik boyutu 100 mikro metrenin altında olmalıdır. Öğütülen numune manuel kollu ya da otomatik pres makineleri yardımıyla 10 ila 20 ton arası basınç uygulanarak analize uygun peletler oluşturulabilir. Bu işlem esnasında selüloz gibi bağlayıcı malzemeler de kullanılabilir. İlk olarak pres makinesinde selüloz peletleri hazırlanır. Daha sonra hazırlanan selüloz peletleri üzerine analizi yapılacak numune serilerek tekrar preslenir. Selüloz kullanmanın avantajı, daha az numune kullanılarak analiz için gerekli peletler oluşturulabilmesidir [25].

5.3.1.2. Ergitiş Yöntemi

Pres yöntemine göre daha komplikedir. Bu yöntemde çeşitli katkı maddeleri ve flakslar kullanılır. Platin kroze içerisinde numune, flaks ve katkı maddelerinin karıştırılarak yüksek sıcaklıkta ergitilmesi ve ergitilen karışımın yine platinden yapılmış bir kalıp içerisine dökülerek soğutulduktan sonra camsı bir diskin elde edilmesi amaçlanır. Numune flaks içerisinde homojen bir şekilde dağılır ve analiz için gerekli şeffaf camsı diskler elde edilmiş olur. Düzgün bir ergitmenin olabilmesi için numune, flaks ve katkı maddelerinin uyumu çok önemlidir. Yanlış uygulamalar ve seçimler sonrasında istenmeyen durumlarla karşı karşıya kalınabilir. Ergitiş için kullanılan belli başlı flakslar lityum tetra borat, sodyum tetra borat ve lityum metaborat'tır [25].

5.3.1.2.1. Lityum tetra borat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Lityum tetra borat'ın ergime sıcaklığı 920°C 'dir. Bu sıcaklık yüksek bir sıcaklık olduğu için numune uçucu elementler içeriyorsa bu flaks tek başına kullanılmaz. Asidik oksit olduğu için Na_2O , CaO , MgO , K_2O gibi bazik oksitleri kolayca çözer. Cevher ergitiş numunelerinin hazırlanmasında genellikle bu flaks kullanılır [25].

5.3.1.2.2. Sodyum tetra borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

Bu flaks hem asidik hem de bazik özellik gösterebilir. Saflığı çok önemlidir. K_2O , CaO , MgO gibi safsızlıklar içeriyorsa alkali analizlerinde kullanımı tercih edilmez. Ergime sıcaklığı 740°C 'dir. Bu flaks oldukça hidroskopik olduğu için çok kolay nemlenir. Bu yüzden hazırlanan numuneler desikatörde saklamalıdır [25].

5.3.1.2.3. Lityum meta borat (LiBO_2)

Bazik bir flakstır. Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 sülfatlar ve fosfatlarla kolayca reaksiyona girer. Ergime sıcaklığı 845°C 'dir. Tek başına fazla kullanılmaz daha çok lityum tetra borat ile belli oranlarda karıştırılarak kullanılır [25].

5.3.1.2.4. Oksitleyiciler

Numune içerisinde bulunan indirgenmemiş elementlerin Fe, Al, Cr, Pb, Zn ve ferro alaşımların oksitlenmesi için kullanılır. Bahsedilen elementler oksitlenemez ise platin kroze ile alaşım meydana getirirler. Bu ise istenmeyen bir olaydır. Kullanılacak oksitleyici miktarı yaklaşık olarak numunenin 4-5 katı olmalıdır. Oksitlenme ön ergitme safhasında olacağı için bu aşamada sıcaklık 850°C 'yi geçmemeli ve oksidasyon zamanı 3-4 dakika arasında olmalıdır [25].

Yaygın olarak kullanılan oksitleyiciler; LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , Na_2CO_3 'tür. En iyi oksitleyici LiNO_3 'tür fakat bu oksitleyici ile çalışırken dikkat etmek gerekir çünkü LiNO_3 çok kolay nem kapar. Diğer taraftan analiz sonucunu etkilememesi bu oksitleyici için istenilen bir özelliktir. NaNO_3 ve KNO_3 daha kararlıdır fakat analiz programında Na ve K elementleri de var ise bu oksitleyiciler analiz sonucunu etkileyeceği için kullanılamaz [25].

5.3.1.2.5. Akışkanlaştırıcılar

Dökümün daha kolay yapılması ve ergime sıcaklığını düşürmek amacıyla karışıma eklenirler. Sık kullanılan akışkanlaştırıcılara örnek olarak LiF ve Li_2CO_3 verilebilir [25].

5.3.1.2.6. Islatma Engelleyici

Erimiş halde bulunan karışımın ağdalı yapısını azaltmak için kullanılır. Ayrıca elde edilen camsı diskin kalıba yapışmasını da önler. Kullanılacak miktar numune/flaks oranına ve numune, flaks kompozisyonuna bağlıdır. Optimum kullanım miktarı ergitilecek karışımın % 0,2'si kadardır. Bu amaç için LiBr, NaBr, KI, NH₄I, LiI kullanılabilir. İyodürler çok uçucu olduğu için 10 dakika ergime sonunda ortamdan tamamen uçar, bu nedenle daha uzun ergime süreleri için belirtilen miktar artırılabilir. Bromürler daha kararlı olmasına rağmen iyodürler kadar etkili değildir [25].

5.3.2. Numune Hazırlarken Karşılaşılabilecek Problemler

Pres yöntemi ile hazırlanan numunelerde çok sık problem yaşanmaz. Karşılaşılabilecek en büyük problem bağlayıcının numuneyi üzerinde tutmaması ya da çok az bir numunenin bağlayıcıya tutunabilmesidir. Bu problem bağlayıcı ya da numunenin içerdiği nemden kaynaklanır. Bu yüzden özellikle nemli malzemeler etüvde belli bir müddet bekletildikten sonra preslenmelidir [25].

Ergitiş yönteminde ise camsı disklerde kırılmalar, çatlamalar, şekil bozuklukları, kalıba yapışma, kabarcıklanma, matlaşma gibi pek çok problemle karşı karşıya kalınabilir. Bu problemler numunelerin nemden arındırılması, tanecik boyutlarının küçültülmesi, uygun flaks, katkı malzemelerinin kullanılması ve ergitişlerin uygun sıcaklıklarda yapılmasıyla çözülebilir [25].

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Numune Hazırlama

Deneyde uygulanan genel reçete 7 gr lityum tetra borat + 1 gr lityum karbonat + 0,5 gr numune + 8 damla lityum iyodür şeklindedir. Deneyde SRM 152A no'lu çelik standardı (EK A-1) ve yüksek oranda hematit içeren demir cevheri kullanılmıştır. Çelik standardı yüksek sıcaklıkta oksitlendirildiğinde tartımda kazanç meydana geleceği için, tartılacak çelik miktarı ve çelik cevher karışımı miktarı matematiksel olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.1.).

Tablo 6.1: a) 7 gr $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 1 gr LiCO_3 b) 7 gr $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 1 gr LiCO_3 + 0,351 gr çelik standardı

	Dara	İlk tartım	Son tartım	Kızdırma kaybı
a	26,7914	34,7914	34,1488	% 8,03
b	34,6519	43,003	42,5093	% 5,91

Çelik standardındaki kazanç Tablo 6.1.'deki değerlere göre hesap edilirse % 42,17 eder. Elementlerin kızdırma sonucu oluşturduğu oksitler Tablo 6.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2: Kızdırma sonrası oluşan moleküller ve miktarları

Element	Miktar (%)	Katsayı	Molekül	Miktar (%)
C	0,486		CO_2	*
Mn	0,717	1,291	MnO	0,926
P	0,012	2,291	P_2O_5	0,027
S	0,030	2,5	SO_3	*
Si	0,202	2,139	SiO_2	0,432
Cu	0,023	1,252	CuO	0,029
Ni	0,056	1,409	Ni_2O_3	0,079
Cr	0,046	1,462	Cr_2O_3	0,067
V	0,001		V_2O_5	0,002
Mo	0,036	1,5	MoO_3	0,054
Sn	0,032	1,27	SnO_2	0,041
Fe	98,359	1,43	Fe_2O_3	140,65
Toplam	100			142,366

* Gaz fazına geçerek ortamı terkeder.

Bu sonuçlardan anlaşıldığı üzere kızdırma işlemi sonrasında numunenin miktarında % 42,37'lik bir kazanç meydana gelmektedir. Elde edilen bu verilere göre numuneler şu şekilde hazırlanır.

Birinci numune için platin bir kroze içerisine 7 gr lityum tetra borat ve 1 gr lityum karbonat tartılır. Bu tartım hiç karıştırılmadan üzerine 0,351 gr çelik standardı tartılır. Platin kroze 6 saat boyunca önceden 1000 °C'ye ayarlanmış bir fırında bekletilir. 6 saat sonunda platin krozenin içindeki karışım tamamen erir. Fırın kapatılır, platin kroze fırından çıkartılarak refrakter bir plaka üzerinde kendi halinde soğumaya bırakılır. 1 saat sonunda platin kroze ve içeriği oda sıcaklığına gelmiş olur. Krozenin içerdiği karışım camsı bir katıya dönüşmüştür. Daha sonra kroze içerisine 8 damla lityum iyodür çözeltisi damlatılır. Bu şekilde hazırlanan numune önceden programlanmış yarı otomatik ergitme cihazında tekrar ergitilerek kalıba alınır. Cihaz bu çalışma için; ön ergitme işleminde 850 °C'de 200 sn., ergitme aşamasında 1200 °C'de 220 sn., çalkalama aşamasında 1200 °C'de 120 sn., kalıp ısıtma aşamasında 1200 °C'de 90 sn., soğutma aşamasında ise ilk 30 sn.'si kendi halinde ve sonraki 180 sn.'si fanlar yardımıyla olmak üzere toplam 210 sn.'de soğuyacak şekilde programlanmıştır. Ergitme işlemi tamamlanan, kalıba dökülen ve soğutulan malzeme saydam, homojen, camsı bir disk şeklinde elde edilmiş olur (Şekil 6.1.).



Şekil 6.1: Ergitiş numuneleri

Bu yöntem uygulanarak on adet farklı numune hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler Tablo 6.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.3: Numune kompozisyonları A-) Çelik standardı B-) Cevher standardı

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
A(gr)	0,351	0,207	0,089	0,072	0,125	0,278	0,232	0,152	0,044	0,211
B(gr)	0	0,206	0,373	0,397	0,323	0,104	0,169	0,284	0,437	0,200

6.2. Kalibrasyon Eğrilerinin Çizdirilmesi

Hazırlanan bu numuneler farklı oranlarda karıştırıldıkları için içerdikleri Mo ve Sn miktarları da farklıdır. Sertifikadaki değerlerden yararlanılarak her bir numune için Mo ve Sn miktarı ayrı ayrı hesaplanır.

Birinci numune için Mo miktarı;

$$\% 0,036 \div 1,42366 = \% 0,0253 \quad (6.1)$$

Birinci numune için Sn miktarı;

$$\% 0,032 \div 1,42366 = \% 0,0225 \quad (6.2)$$

Hesaplamalar her bir numune için ayrı ayrı yapılır (Tablo 6.4.).

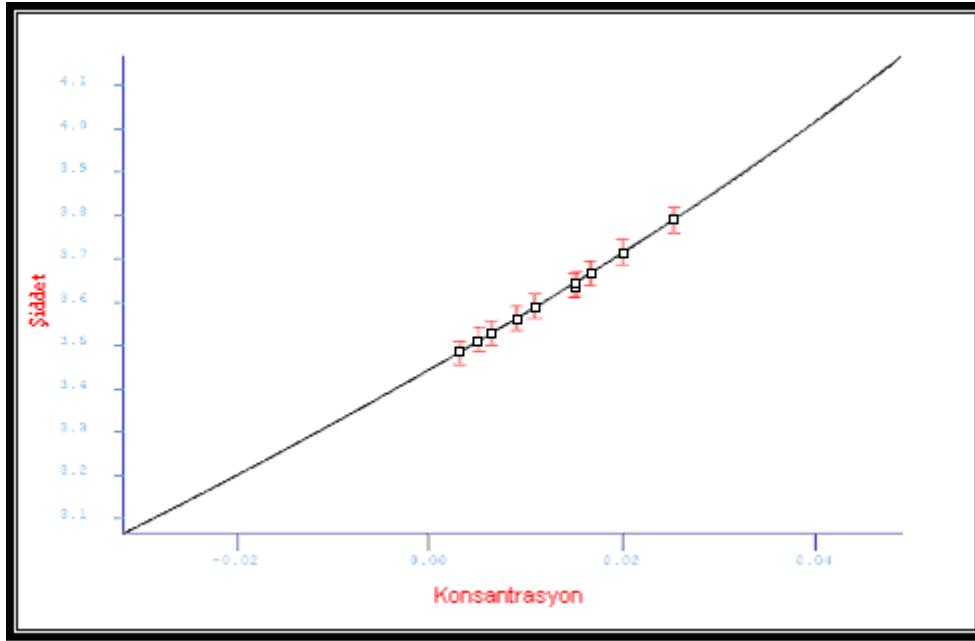
Tablo 6.4: Hazırlanan numunelerin içerdikleri Mo ve Sn miktarları

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
Mo(%)	0,0253	0,0152	0,0149	0,0064	0,0052	0,0090	0,0200	0,0167	0,0109	0,0032
Sn(%)	0,0225	0,0133	0,0057	0,0046	0,0080	0,0178	0,0149	0,0097	0,0028	0,0135

Hesaplanan bu değerlerden bir matris oluşturulur ve numunelerle içerdikleri malzeme oranları XRF cihazında program oluşturmak için bu matrise yazılır. Cihazın hafızasına bu değerler kaydedilir. Daha sonra her bir numune cihazda okutularak Mo ve Sn elementlerinin emisyon şiddetleri belirlenir. Cihaz okuduğu her emisyon şiddeti değerini ilgili numunenin hanesine kaydeder. Daha sonra WinXrf bilgisayar

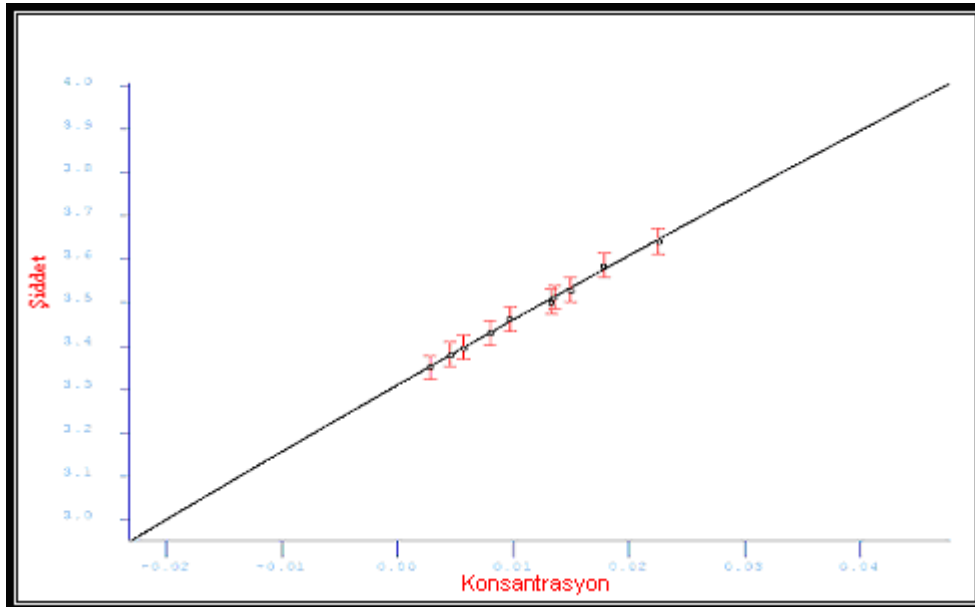
programı sayesinde emisyon şiddeti değerleri ve konsantrasyon değerleri eşleştirilir, emisyon şiddeti değerlerine karşılık gelen konsantrasyon değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizdirilir.

Molibden için çizdirilen eğri (Şekil 6.2.)



Şekil 6.2: Molibden kalibrasyon eğrisi

Kalay için çizdirilen eğri (Şekil 6.3.)



Şekil 6.3: Kalay kalibrasyon eğrisi

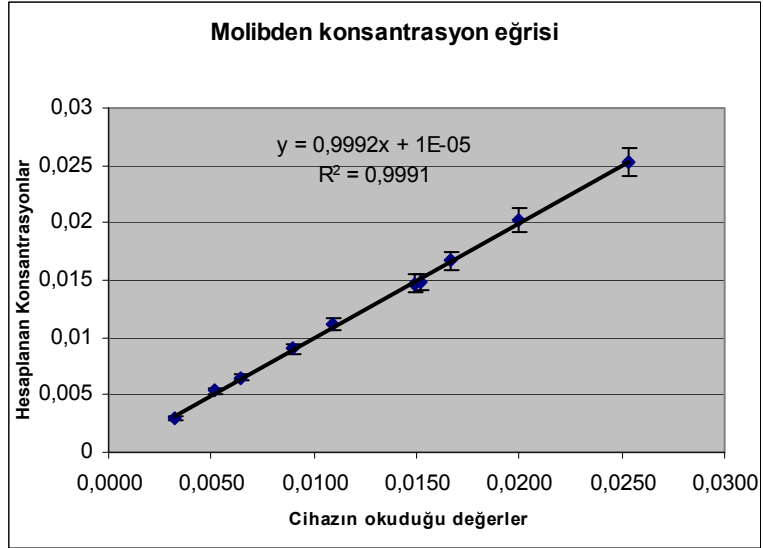
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan programın doğruluğunu kontrol etmek için hazırlanan numuneler cihazda okutulmuştur. Hesaplanan değerlere karşılık okunan değerler Tablo 7.1.'de gösterilmiştir.

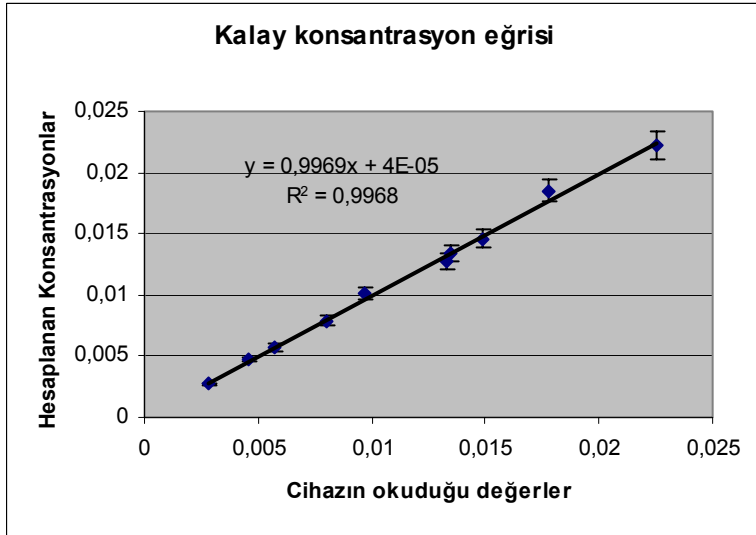
Tablo 7.1: Molibden ve Kalay değerleri için konsantrasyon kıyaslama tablosu

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
Hesaplanan (%) Mo	0,0253	0,0152	0,0149	0,0064	0,0052	0,0090	0,0200	0,0167	0,0109	0,0032
Cihazda okunan (%) Mo	0,0253	0,0148	0,0147	0,0065	0,0053	0,0091	0,0202	0,0167	0,0114	0,0029
Hesaplanan (%) Sn	0,0225	0,0133	0,0057	0,0046	0,0080	0,0178	0,0149	0,0097	0,0028	0,0135
Cihazda okunan (%) Sn	0,0222	0,0128	0,0058	0,0047	0,0079	0,0185	0,0146	0,0101	0,0027	0,0135

Bu değerler için Şekil 7.1. ve Şekil 7.2.'de ayrı ayrı grafikler çizdirilmiştir.



Şekil 7.1: Molibden için konsantrasyon eğrisi



Şekil 7.2: Kalay için konsantrasyon eğrisi

Grafiklerden de anlaşılacağı üzere teorik olarak hesaplanan değerler ve cihazdan alınan değerler birbirlerini doğrulamaktadır.

Çalışmanın doğruluğunu bilinen bir yöntemle kontrol için belirlenen 3 adet cevher numunesi ICP cihazında analiz ettirilmiştir. ICP cihazından alınan sonuçlar ve XRF cihazından alınan sonuçlar Tablo 7.2’de gösterilmiştir.

Tablo 7.2: ICP cihazından ve XRF cihazından alınan sonuçlar

	ICP (%)	XRF (%)
NUMUNE 1 Mo	0,0007	0,0012
NUMUNE 1 Sn	0	0
NUMUNE 2 Mo	0,0213	0,0224
NUMUNE 2 Sn	0,0013	0,0009
NUMUNE 3 Mo	0,0019	0,0022
NUMUNE 3 Sn	0,0161	0,0153

ICP cihazından alınan sonuçlar da uygulanan yöntemi doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Abdülkadir Özdebak**, 2004. Demir Çelik ve Enerji, Rengin Basım Evi, İstanbul.
- [2] **William F. Smith**, 1981. Structure and Properties of Engineering Alloys, McGraw Hill Publishing. Co.
- [3] **C.Bodsworth**, 1963. Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture, Spottiswoode,Ballantyne & Co. Ltd. London.
- [4] **J.C. Herman, V. Leroy**, 1996. Influence of residual elements on steel processing and mechanical properties, *Metal Working and Steel Processing Conference*,Cleveland.
- [5] **G.Reginald Bashforth**, 1964. The Manufacture of Iron and Steel .vol.1 Iron Production, Third Edition , Chapman & Hall Ltd. London.
- [6] **Kıraç Ali Bekişoğlu**, 1967. Demir Çelik Endüstrisinin Hammadde Kaynağı Olarak Türkiye Demir Cevheri Potansiyeli, *Metalurji Simpozyumu*, İskender Matbaası, İstanbul.
- [7] **İhsan Çataltaş**, 1968. Sınai Stokiometri, Arı Kitabevi, İstanbul.
- [8] **G.Reginald Bashforth**, 1960. The Manufacture of Iron and Steel .vol.3 Furnaces, Chapman & Hall Ltd., London.
- [9] **Ragıp Akıncı**, 1991. Yüksek fırın prosesi, Erdemir Eğitim Müdürlüğü yayınları.
- [10] **B.R. Schlenker**, 1970. Introduction to Materials Science John Wiley & Sons Australasia PTY Ltd. London.
- [11] **L. Mackenzie Miall**, 1968. A new Dictionary of Chemistry, Fourth Edition, Spottiswoode , Ballantyne & Co. Ltd. London.
- [12] <http://www.tdci.gov.tr/html/tarihce.html>, 10.02.2007
- [13] <http://www.kardemir.com/turkce/tarihce/index.html>, 10.02.2007

- [14] http://www.isdemir.com.tr/wps/portal!/ut/p/cmd/cs/ce/7_0_A/s/7_0_1RR/s.7_0_A/7_0_1RR, 10.02.2007
- [15] <http://www.erdemir.com.tr/tr/tarihce.asp>, 10.02.2007
- [16] **Eugene P.Bertin**, 1975. Principals and Practice of X-ray Spectrometric Analysis, Seceond Edition, Plenum Press, New York- London.
- [17] **Jenkins and de Vries**, 1975. Practical X-ray Spectrometry, Hazell Watson & Viney Ltd, London.
- [18] **Charles S. Barettt, John B. Newkirk, and Clayton O. Ruud**, 1973. Advances In X-ray Analysis vol.16,Plenum Press, New York.
- [19] **R. Nauche**, 1992. Progress of Analytical Chemistry in the Iron and Steel, ECSC-EEC-EAEC, Brussels-Luxembourg.
- [20] **Alan D. Hewitt**, 1995. Rapid Screening of Metals Using Portable High Resolution X-ray Fluorescence Spectrometers, Special Reports.
- [21] **U. Kramar**, 1997. Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence, *Journal of Geochemical Exploration*, **58**, 73-80.
- [22] **Guohui Li and Shouzhong Fan**, 1995. Direct determination of 25 elements in dry powdered plant materials by X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Geochemical Exploration*, **55**, 75-80
- [23] **Rose, H.J., Jr. and F. Cuttitta**, 1968. X-Ray Fluorescence Spectroscopy In The Analysis of ores, minerals, and waters. *Advanced X-ray Analysis*, **11**, 23-39
- [24] **R. Sitko and B. Zawisza**, 2004. Determination of High Zn and Pb Concentrationsin Polluted Soils Using Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *Polish Journal of Environmental Studies* **13**, 91-96.
- [25] **M. Davits**, 1998. Flux Selection Criteria for XRF Analysis, *Durham Conference on X-ray Analysis*.

EKLER

EK A-1



Certificate of Analysis

Standard Reference Material 152A

Basic Open-Hearth Steel 0.5% Carbon

(Tin-Bearing)

ANALYST	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	Sn
	Direct combustion	Permanganate	Photometric	Combustion iodate titration	Perchloric acid dehydration	Photometric	Weighted as nickel dimethylglyoxime	FeSO ₄ -KMnO ₄ titration		Photometric	
1	0.484	0.714	0.012	0.030	0.202	0.025	0.057	0.047	0.001	0.035	0.035
2	.486	.718	.012	(.030) (.030)	.205	.022	.055	.046	<.001	.039	.031
3	.488	.716	.012	.031	.204	.021	.058	.049	<.001	.037	.031
4	.484	.720	.012	.030	.203	.024	.052	.041	.001	.036	.033
5	.491	.72	.012	.028	.198	.023	.054			.037	
6	.485	.714	.013	.031	.202	.021	.057	.048	.003	.033	.031
Average	0.486	0.717	0.012	0.030	0.202	0.023	0.056	0.046	0.001	0.036	0.032

* Molybdenum-blue photometric method. See J. Res. NBS 26, 405 (1941) RP 1306.

^b 1-g sample burned in oxygen at 1425 °C and sulfur dioxide absorbed in starch-iodine solution. Iodine is liberated from iodide by titration, during the combustion, with standard KIO₃ solution. Titer is based on 99 percent of the theoretical factor.

* Double dehydration with intervening filtration.

* Diethylthiocarbamate photometric method. See J. Res. NBS 47, 180 (1951) RP2265.

* Dimethylglyoxime photometric method.

¹ Chromium separated from the bulk of the iron in a 10-g sample by hydrolytic precipitation with NaHCO₃, oxidized with persulfate, and titrated potentiometrically with cerous ammonium sulfate.

* Vanadium separated as in (1), oxidized with HNO₃, and titrated potentiometrically with cerous ammonium sulfate.

* Sulfide-iodide method. See BS. J. Res. 8, 309 (1932) RP4115.

² Titrating solution standardized by use of a standard steel.

³ Alkali-molybdate method.

* Gravimetric method. Sulfate precipitated with BaCl₂, ignited to BaSO₄, and weighed.

¹ H₂S-electrolytic method.

* Sodium bicarbonate hydrolysis-persulfate oxidation.

* Sodium bicarbonate hydrolysis-FeSO₄-(NH₄)₂S₂O₈-KMnO₄.

* Copper-ammonia complex photometric method.

* Diphenylcarbazide photometric method.

* Spectrographic method.

* Gasometric method.

* KIO₃ photometric method.

* Diethylthiocarbamate photometric method.

List of Analysts

1. B. B. Bendigo, E. R. Deardorff and J. I. Shultz, Division of Analytical Chemistry, National Bureau of Standards.
2. A. C. Nickel, United States Steel Corp., Gary Works, Gary, Ind.
3. G. K. Stewart, United States Steel Corp., Geneva Works, Provo, Utah.

4. C. A. Spellman, Joslyn Stainless Steels, Fort Wayne, Ind.
5. S. M. Dibble, Crucible Steel Company of America, Syracuse, New York.
6. H. W. Huston, A. M. Byers Co., Ambridge, Pa.

The steel for the preparation of this standard was furnished by the United States Steel Corporation.

October 11, 1965

W. Wayne Meinke, Chief
Office of Standard Reference Materials

ÖZGEÇMİŞ

Sacit ASİL 1980 yılında Konya’da doğmuştur. İlköğrenimini Konya İhsan Özkaşıkçı İlköğretim Okulu’nda, orta ve lise öğrenimini Konya Meram Anadolu Lisesi’nde tamamlamıştır. 1998 yılında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girmiştir. 2004 yılı Ocak ayında mezun olmuş yine aynı yıl Şubat ayında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik Yüksek Lisans programına girmiştir. Halen Ereğli Demir Çelik Fabrikaları T.A.Ş.’de Kimyager olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.