<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ</u>

BAKIR İÇEREN ÇELİKLERİN ÖZELLİKLERİNE BİLEŞİM VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

DOKTORA TEZİ Selçuk YEŞİLTEPE

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

ŞUBAT 2021



<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ</u>

BAKIR İÇEREN ÇELİKLERİN ÖZELLİKLERİNE BİLEŞİM VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

Selçuk YEŞİLTEPE (506152426)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN

ŞUBAT 2021



İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506152426 numaralı Doktora Öğrencisi Selçuk YEŞİLTEPE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "BAKIR İÇEREN ÇELİKLERİN ÖZELLİKLERİNE BİLEŞİM VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Prof. Dr. Onuralp YÜCEL İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Doç. Dr. Serdar AKTAŞ Marmara Üniversitesi	
	Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL Yıldız Teknik Üniversitesi	

Teslim Tarihi: 17 Aralık 2020Savunma Tarihi: 02 Şubat 2021





ÖNSÖZ

İlk olarak bu tez çalışmasında bana olan güveni ve emeği için sayın hocam Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN'e teşekkürlerimi sunarım. Kendisi bu tezin başlangıcından bitişine kadar bilgeliği ve tecrübesi ile yanımda olmuş, bir akademisyenin nasıl olması gerektiğinin canlı bir örneği olarak bana yol göstermiştir. Verdiği maddi ve manevi destekle bu tezin ortaya çıkmasını sağlamış ve beni akademik hayata hazırlamıştır.

2008 yılında girdiğim bu kapıdan 2020 yılında bir doktor olarak çıkmama kadar geçen sürede bana emeği olan tüm hocalarıma, arkadaşlarıma, fakülte emekçilerimize teşekkür ederim.

Asistanlık süresi boyunca birlikte çalıştığımız tüm asistan arkadaşlarıma bana gösterdikleri sıcak arkadaşlık için minnettarım. Dr. Yakup YÜREKTÜRK'e, Dr. Mehmet BUĞDAYCI'ya, Dr. Emre TEKOĞLU'na, Yük. Müh. Erkan KAÇAR'a Yük. Müh. Kağan BENZEŞİK'e, Yük. Müh. Selçuk KAN'a, Yük. Müh. Faruk KAYA'ya, Yük. Müh. Burçak AVCI'ya, Yük. Müh. Sıddıka MERTDİNÇ'e, Yük. Müh. Faiz MUHAFFEL'e deneysel çalışmalarımda olan yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda bana yardımları bulunan Dr. Ozan YILMAZ'a, Dr. Melik Ziya TÜRKER'e, Yük. Müh. Hakan ÖZKAN'a, Yük. Müh. Samet BALLI'ya, Yük. Müh. Elif GÜLOĞLU'na, Yük. Müh. Alper BAYRAK'a, Müh. Çetin BAĞLAN'a, Doç. Dr. Hüseyin Ş. SOYKAN'a, Teknisyen Kadir YENER'e, Teknisyen Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim. Tezimde kullanılan numunelerin üretilmesinde emeği olan tüm MATİL A.Ş. çalışanlarına ve dökümlerin yapılmasında büyük emeği geçen Abdullah Bey'e emeklerinden dolayı teşekkür ederim.

Beni eğitim hayatım boyunca destekleyen ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan, beni yetiştiren sevgili annem Fatma YEŞİLTEPE ve babam Enis YEŞİLTEPE'ye bana verdikleri tüm emekler için teşekkür ederim.

Son olarak tez çalışmaları sırasında bilimsel çalışmanın yetmediği, insanın kendine güvenen ve onu tekrar ayağa kaldıracak birine ihtiyaç duyduğu zamanlarda her zaman yanımda olan ve bana olan inancını hissettiren sevgili eşim Merve SANCAK YEŞİLTEPE'ye ve hayatımızın bir dönüm noktası olan canım oğlum Mehmet Edin YEŞİLTEPE'ye bana olan inançları ve sevgileri için sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2021

Selçuk YEŞİLTEPE (Yük. Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

<u>Sayfa</u>

ÖNSÖZ	vii
İCİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
CIZELGE LISTESI	XV
ŚEKIL LISTESI	.xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİS	1
1.1 Tezin Amacı	4
2. ÇELİKLERDE KALINTI ELEMENTLER	5
2.1 Hurdadan Kalıntı Elementlerin Uzaklaştırılması	5
2.1.1 Ön hazırlık işlemleri	5
2.1.2 Kalıntı elementlerin celikten rafinasyonu	6
2.1.3 Bakırın çelikten giderimi için cüruf sistemleri	7
2.1.4 Celikten kalıntı element giderimi için diğer sistemler	8
2,2 Kalıntı Elementlerin Çeliğe Olan Etkileri	9
2.2.1 Bakırın celiğe etkisi	11
2.2.1.1 Bakırın celiğin mekanik özelliklerine etkişi	11
2.2.1.2 Bakırın celiğin korozvon direncine etkişi	13
2.2.1.3 Bakırın çeliğin ısıl islemine etkisi	14
3. SICAK YIRTILMA	17
3.1 Sıcak Yırtılma Mekanizması	17
3.1.1 Sıcak vırtılmada oksidasyon etkisi	17
3.1.2 Sıcak yırtılmada segregasyon etkisi	18
3.1.3 Sıcak yırtılmada mekanik kuvvet etkisi	19
4. DENEYSEL CALISMALAR	21
4.1 Deneylerde Kullanılan Hammadde ve Cihazlar	21
4.2 Deneylerin Yapılması	28
4.3 Döküm İslemleri	31
4.4 Haddeleme İslemleri	32
4.5 Isıl İşlem Deneyleri	33
4.6 Oksidasyon Kinetiği Calısmaları	33
4.7 Catlak Analizi	34
4.8 Mekanik Testler	34
5. DENEY SONUCLARI	37
5.1 Döküm Sonuçları	37
5.2 I. Grup Haddeleme Sonuçları	42
5.3 I. Grup Haddelenen Slabların Isıl İşlem Sonuçları	46
5.4 Farklı Tavlama Ortamlarının Segregasyon Üzerinde Etkisi	65
5.5 Oksidasyon Kinetiği Sonuçları	72

5.6 II. Aşama Haddeleme Sonuçları ve Çatlak Analizi	
6. SONUÇLAR	
KAYNAKCA	
ÖZGECMÍŞ	

KISALTMALAR

BOF	: Bazik oksijen konverteri
DRI	: Direkt indirgenmiş demir
EAF	: Elektrik ark fırını
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
EMF	: Elektro motor kuvvet
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHD	: Sıvı ham demir
TWIP	: İkizlenme kaynaklı plastisite
XRD	: X – ışınları difraksiyonu
vb.	: Ve benzeri
YF	: Yüksek fırın

SEMBOLLER

%	: Yüzde
°C	: Celcius derece
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
EA	: Aktivasyon Enerjisi (J)
kJ	: Kilo Joule
Кт	: Reaksiyon hız sabiti
ln	: Doğal logaritma
m	: Eğim
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
R	: Gaz sabiti (J/mol.K)
Т	: Sıcaklık
t	: Zaman
$\Delta \mathbf{W}$: Ağırlık değişimi

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Çizelge 1.1 : Çelikte en çok görülen kalıntı elementler ve muhtemel kaynakları	3
Çizelge 2.1 : Kalıntı elementlerin çelikte bulunma biçimleri ve etkileri1	0
Çizelge 4.1 : Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonu	8
Çizelge 5.1 : Dökülen slabların kimyasal kompozisyonu	7
Çizelge 5.2 : II nolu dökümün haddelenmiş numunesindeki çatlaklı bölgenin EDS	
analizi sonuçları	5
Çizelge 5.3 : II nolu dökümde görülen Cu partikül segregasyonunun EDS analizi	
sonuçları	3
Cizelge 5.4 : Isıl işlem uygulanan 0.90% Cu içeren haddeleme numunelerinin	
mikrosertlik değerleri	5
Çizelge 5.5 : Şekil 5.42'deki EDS noktalarının analiz sonuçları	6
Çizelge 5.6 : Şekil 5.44'deki EDS noktalarının analiz sonuçları	8
Çizelge 5.7 : Şekil 5.45'teki EDS noktalarının analiz sonuçları	9
Çizelge 5.8 : Şekil 5.46'daki EDS noktalarının analiz sonuçları	0
Çizelge 5.9 : Şekil 5.47'deki EDS noktasının analiz sonuçları7	1
Çizelge 5.10 : Şekil 5.48'deki EDS noktasının analiz sonuçları	2
Çizelge 5.11 : Şekil 5.56'daki EDS noktasının analiz sonuçları	8
Çizelge 5.12 : Şekil 5.57'deki EDS noktasının analiz sonuçları	9
Çizelge 5.13 : Oksidasyon kinetiği çalışmalarında elde edilen sıcaklığa bağlı	
reaksiyon hız sabitleri7	9
Çizelge 5.14 : Çeliklerde Cu miktarına bağlı olarak oksidasyon aktivasyon enerjisi.	
	1
Çizelge 5.15 : Şekil 5.72'deki EDS noktalarının kimyasal analizi	9
Çizelge 5.16 : Şekil 5.79'daki EDS noktalarının kimyasal analizi9	4
Çizelge 5.17 : Haddelenmiş numunelerin çekme testi eğrileri ve kırılma	
yüzeylerinin SEM görüntüsü9	5
Çizelge 5.18 : 1000 °C ve 1200 °C'de haddelenen farklı alaşımlı numunelerin çekme	Э
testi ve sertlik sonuçları9	7

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Şekil 1.1 : Yüksek fırın ile çelik üretimi akış şeması.	2
Şekil 2.1 : Cu-Fe ikili faz diyagramı.	15
Şekil 4.1 : Düşük karbonlu çelik boru üretim firesi	21
Şekil 4.2 : 5M marka indüksiyon fırını	22
Şekil 4.3 : 5M marka indüksiyon fırın güç kaynağı.	22
Şekil 4.4 : Reçine kalıbın döküm öncesi fotoğrafı.	23
Şekil 4.5 : Slabın teknik çizimi (Ölçüler mm cinsinden verilmiştir)	23
Şekil 4.6 : Haddeleme cihazı.	24
Şekil 4.7 : Kamara tipi ısıl işlem fırını.	24
Şekil 4.8 : Olympus XC70 model optik ışık mikroskobu	25
Şekil 4.9 : Metkon marka numune kesme cihazı	25
Şekil 4.10 : Metkon marka sıcak bakalit cihazı	26
Şekil 4.11 : Metkon marka otomatik zımpara-parlatma cihazı	26
Şekil 4.12 : FutureTech marka sertlik ölçüm cihazı	27
Şekil 4.13 : Zwick-Roell marka 100 kN kapasiteli çekme cihazı	27
Şekil 4.14 : Birinci aşama deneyleri akış şeması	29
Şekil 4.15 : İkinci aşama deneyleri akış şeması.	30
Şekil 4.16 : Üçüncü aşama deneyleri akış şeması.	30
Şekil 4.17 : Dördüncü aşama deneyleri akım şeması.	31
Şekil 4.18 : İlk aşama haddeleme pasoları	32
Şekil 4.19 : İkinci aşama haddeleme pasoları	33
Şekil 4.20 : Çatlak boyu ölçülen slab.	34
Şekil 4.21 : Çekme test numunesi.	35
Şekil 5.1 : I nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı	38
Şekil 5.2 : II nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.	38
Şekil 5.3 : III nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı	•
	39
Şekil 5.4 : IV nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi	l.
	39
Şekil 5.5 : V nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.	40
Şekil 5.6 : VI nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi	l.
	40
Şekil 5.7 : VII nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğraf	fi.
	41
Şekil 5.8 : VIII nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğra	ıfı.
	41
Şekil 5.9 : I nolu dökümün haddelenmiş halinin mikroyapısının optik mikroskop	
fotoğrafı (hadde yönünde)	42
Şekil 5.10 : II nolu dökümün haddelenmiş halinin mikroyapısının optik mikroskop	
fotoğrafı (hadde yönünde)	43

Şekil	5.11	: II nolu dökümün haddelenmiş numunesindeki çatlağın optik mikroskop fotoğrafı
Şekil	5.12	: II nolu dökümün haddelenmiş numunesindeki çatlaklı bölgenin SEM
Şekil	5.13	 goruntusu ve EDS noktalari
Şekil	5.14	: IV nolu dökümün haddelenmesi sonrası oluşan çatlağın optik mikroskop fotoğrafı
Şekil	5.15	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğutulmuş halinin mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi47
Şekil	5.16	i II nolu dokumun haddeleme sonrasi 800 °C'de I saat tavlanmiş ve havada soğutulmuş halinin mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi 48
Şekil	5.17	: Il nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi
Şekil	5.18	: Il nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve taneler arası bakır segregasyonu
Şekil	5.19	soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü
Şekil	5.20	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve hadde yönünde uzamış bakır
Şekil	5.21	 segregasyonu
Şekil	5.22	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumus mikrovapısı vüzev altında görülen bakır segregasyonu
Şekil	5.23	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumus mikrovapısı ve ferrit icerisinde bakır partikülü
Şekil	5.24	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu
Şekil	5.25	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü 53
Şekil	5.26	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu
Şekil	5.27	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumus mikroyapısı ve kalıntı östenitte bakır partikülü
Şekil	5.28	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu
Şekil	5.29	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü
Şekil	5.30	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu 57
Şekil	5.31	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve bakır partikülü 57
Şekil	5.32	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu 59
Şekil	5.33	: II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde cu partikülü 59
Şekil	5.34	: II nolu dokumun haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu

Şekil 5.35 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve	suda
soğumuş mikroyapısı ve martenzit içerisinde cu partikülü	60
Şekil 5.36 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 4 saat tavlanmış ve	
havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu	61
Şekil 5.37 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 4 saat tavlanmış ve	
havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde cu partikülü	61
Şekil 5.38 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 4 saat tavlanmış ve	suda
soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu	62
Şekil 5.39 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve	suda
soğumuş mikroyapısı ve martenzit içerisinde cu partikülü	62
Şekil 5.40 : II nolu dökümde görülen Cu partikül segregasyonunun SEM görünti	isü,
1 nolu EDS bölgesi ve 2 nolu EDS çizgisi	64
Şekil 5.41 : II nolu dökümde görülen Cu partikül segregasyonunun EDS çizgisin	in
sonucu (üstte Fe, altta Cu)	64
Şekil 5.42 : IV nolu dökümün atmosferik koşullarda 4 saatlik tavlama sonrası SE	M
yüzey görüntüsü ve EDS noktaları	66
Şekil 5.43 : Numune yüzeyinde yapılan çizgi EDS analizi ve sonucu	67
Şekil 5.44 : Oksidatif ortamda tavlanan numunenin yüzey kesit görüntüsü	68
Şekil 5.45 : Kok tozu altında 4 saat tavlanan numunenin yüzey SEM görüntüsü	69
Şekil 5.46 : Kok tozu altında tavlanan numunenin yüzey kesit SEM görüntüsü	70
Şekil 5.47 : Ar gazı altında tavlanan numunenin yüzey görüntüsü ve EDS noktas	1. 7 1
Şekil 5.48 : Ar gazı altında tavlanan numunenin yüzey kesit SEM görüntüsü ve l	DS
noktalari	71
Şekil 5.49 : 900 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon sonucu agırlık artışının zamana	1 72
bagii egrisi.	/3
Şekii 5.50 : 1000 C sicaklikta yapılan öksidasyon sonucu agirik artışının zamar	1a 73
Sakil 5 51 • 1100 °C sicaklikta yanılan aksidasyon sonucu ağırlık artısının zamar	13
bağlı eğrisi	1a 74
Sekil 5 52 • 1100 °C sicaklikta vanilan oksidasvon sonucu ağırlık artısının zamar	/ - າຈ
hağlı eğrisi	75
Sekil 5.53 : I ve IV nolu dökümlerin 90 dakika oksidasvon sonrası tufal tabakası	70 nın
XRD natterni ve faz analizi	
Sekil 5.54 : I nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasvonu sonucund	a
vüzev kesit görüntüsü.	76
Sekil 5.55 : IV nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasyonu sonucur	nda
yüzey kesit görüntüsü.	77
Sekil 5.56 : IV nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasyonu sonrası	
yüzey kesitinin SEM görüntüsü ve EDS noktaları	78
Şekil 5.57 : IV nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasyonu sonrası	
yüzey kesitinin SEM görüntüsü ve EDS noktaları	78
Şekil 5.58 : 0.20% Cu içeren çeliğin lnKT – 1/T eğrisi	80
Şekil 5.59 : 0.90% Cu içeren çeliğin lnKT – 1/T eğrisi	80
Şekil 5.60 : 2.00% Cu içeren çeliğin lnKT – 1/T eğrisi	80
Şekil 5.61 : Oksijen difüzyonunun düşük ve yüksek Cu içeren çeliklerde izlediği	
yolun şematik gösterimi	81
Şekil 5.62 : Cu içeren çeliklerde oksidasyon sürecinin şematik gösterimi	82
Şekil 5.63 : 1000 °C sıcaklıkta haddelenen numuneler için çatlak sayısı ve ortala	ma
çatlak boyu uzunluğu	83

Şekil 5.64	: 1200 °C sıcaklıkta haddelenen numuneler için çatlak sayısı ve ortalama	
	çatlak boyu uzunluğu	\$4
Şekil 5.65	: P'un Cu ve Fe ile oluşturduğu bileşiklerin sıcaklıkla serbest enerji	
	değişimleri	35
Şekil 5.66	: S'ün Cu ve Fe ile oluşturduğu bileşiklerin sıcaklıkla serbest enerji	
	değişimleri	35
Şekil 5.67	: Cu-(Fe+Cu+Mn) ikili faz diyagramı	36
Şekil 5.68	: 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-P'lu numunenin yüzeyinin optik	
	mikroskop görüntüsü	\$7
Şekil 5.69	: 1200 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-P'lu numunenin yüzeyinin optik	
	mikroskop görüntüsü	\$7
Şekil 5.70	: Cu-P'lu numunenin SEM görüntüsü ve EDS haritalama bölgesi8	38
Şekil 5.71	: Cu-P'lu numunenin EDS haritalamasının Cu sonucu (noktalar Cu'ı	
	temsil etmektedir)	38
Şekil 5.72	: Cu-P'lu numunenin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları	\$9
Şekil 5.73	: 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-S'lü numunenin yüzey mikroyapısını	In
	optik mikroskop görüntüsü9	0
Şekil 5.74	: 1200 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-S'lü numunenin yüzey mikroyapısını	In
	optik mikroskop görüntüsü9)()
Şekil 5.75	: 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-Mn'lı numunenin yüzey	
	mikroyapısının optik mikroskop görüntüsü.	1
Şekil 5.76	: 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-Mn'lı numunenin yüzey	
	mikroyapısının optik mikroskop görüntüsü.	2
Şekil 5.77	: Cu-Mn'lı numunenin 1000 °C sıcaklıkta haddeleme sonrası SEM	
~	görüntüsü ve EDS haritlama sonucu.	2
Şekil 5.78	: Cu-Mn'li numunenin 1200 °C sicaklikta haddeleme sonrasi SEM	
~	görüntüsü ve EDS harıtlama sonucu.	J 3
Şekil 5.79	: Cu-Mn'li numunenin 1200 °C sicaklikta haddeleme sonrasi SEM	
~	görüntüsü ve EDS analız noktaları	J 3
Şekil 5.80	: 1000 °C'de haddelenen numunelerin çekme ve akma mukavametleri ile	
019804	çekme/akma oranı	18
Şekil 5.81	: 1200 °C' de haddelenen numunelerin çekme ve akma mukavametleri ile	
	çekme/akma oranı9	19

BAKIR İÇEREN ÇELİKLERİN ÖZELLİKLERİNE BİLEŞİM VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

ÖZET

Çelik dünyada en fazla üretilen metal malzemedir. Ömrünü tamamlamış olan çelik malzemeler kullanım ömrünün dolmasıyla hurdaya ayrılmaktadır. Yüksek miktarda üretilmesi ve kullanılması hurda çeliğin miktarının her geçen yıl artmasına sebep olmaktadır. Çelikte geri dönüşüm prosesi oldukça yaygın v uygulanabilir olmasına karşın geri dönüşümünün kendine has problemleri bulunmaktadır. Çelikteki geri dönüşüm prosesinin en önemli handikapı kalıntı elementler olarak bilinen ve geri dönüşüm sırasında çelikten ayrılamayan elementlerin hurdadaki varlığıdır. Bu elementler termodinamik olarak Fe'den daha soy oldukları için EAF prosesinde oksitlenerek cürufa geçmez, sıvı çelik banyosunda kalırlar. Bu elementler; Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Sb, As, Ni, Cr, Mo ve V olarak tanımlanmaktadır.

Kalıntı elementlerin arasında en fazla orana sahip ve çeliğe zararlı etkileri olan element Cu'dır. Cu, çeliklerde sıcak yırtılma olarak bilinen mekanizmanın oluşumuna yol açarak sıcak haddeleme esnasında çatlaklara sebep olmaktadır. Bu tez çalışmasında sıcak yırtılma mekanizmasının Cu'a bağımlı olarak nasıl değiştiği, hangi koşullarda ortaya çıktığı ve önlenme yöntemleri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında döküm yöntemi ile farklı Cu içeriklerine sahip slablar üretilmiştir. Üretilen slabların döküm halinde bir olumsuzluk gözlemlenmemiştir. Üretilen slablara sıcak haddeleme yapıldığı zaman sıcak yırtılma ortaya çıkmış ve Cu segregasyonu oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında Cu'ın çatlakların ana sebebi olduğu ve çatlak bölgelerinde yoğun olarak segrege olduğu saptanmıştır.

Cu'ın çelikteki segregasyonunun giderilmesi için farklı sıcaklık ve sürelerde Cu'ın çözeltiye alınması için ısıl işlem çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan ısıl işlemlerin sonucunda Cu segregasyonunda ciddi bir gerileme saptanmamıştır. Bu sonuçla birlikte Cu segregasyonunun ilk aşamada kaçınılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Cu'ın segregasyon mekanizması incelendiğinde Cu segregasyonunun görülmesi için oksidasyonun elzem olduğu görülmüştür. Oksidasyona izin verilmeyen yüksek sıcaklık ortamlarında yapılan tavlama işlemlerinde Cu segregasyonu görülmemiş; Cu, Fe içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Oksidatif ortamda yüksek sıcaklıkta yapılan incelemeler sonucunda ise Cu'ın tufal altında zenginleştiği ve sıvı bir faz oluşturarak ayrıştığı gözlemlenmiştir.

Cu'ın çeliğin oksidasyon davranışına yaptığı etki incelenmiştir. Cu'ın çelikte segregasyon oluşturmasının oksidasyon ile olan bağlantısı çeliğin oksidasyonuna yaptığı etkinin incelenmesini önemli hale getirmiştir. Yapılan oksidasyon kinetiği çalışmalarında Cu'ın çeliğin yüksek sıcaklık oksidasyon direncini geliştirdiği görülmüştür. Oksidasyon sonrasında çelik yüzeyinde zenginleşen sıvı Cu filmi çeliğe oksijen difüzyonunu engelleyerek çelikte oksidasyonu geciktirmektedir. Yüzeyde oluşan sıvı Cu filmi Cu'ın yarı soy metal olması dolayısıyla oksidasyona

uğramamaktadır. Çelikte artan Cu miktarı ile birlikte oksidasyon için gerekli olan aktivsyon enerjisinin de artış gösterdiği bulunmuştur.

Yapılan alaşımlama çalışmalarında Cu, Cu+P, Cu+P+S ve Cu+P+S+Mn kompozisyonları kullanılmıştır. Yapılan alaşımlama çalışmaları sonrasında üretilen slablarla iki farklı sıcaklıkta (1000 °C ve 1200 °C) haddelenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta haddelenen slablarda çatlama daha az miktarda görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda oksidasyonun az olması ve haddeleme sıcaklığının Cu'ın sıvılaşma sıcaklığından düşük olması çatlak oluşumunun azalmasını sağlamıştır. 1200 °C sıcaklıkta yapılan haddeleme işlemi sonrasında slablarda 1000 °C'de yapılan işleme oranla daha fazla çatlak tespit edilmiştir. Alaşım elementlerinin çatlamaya etkisi incelendiğinde P ve S'ün sınırlı bir etkisi olduğu buna karşın Mn ilavesinin çatlak oluşumunu azaltıtığı görülmüştür. Haddelenen slablar çekme testine tabii tutulmuştur. Yapılan çekme testi sonucunda haddeleme sıcaklığı veya alaşımlamanın keskin ve belirgin bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır.

Tüm bu sonuçlar irdelendiğinde Cu çelikte çatlaklara sebep olmakla birlikte proses parametrelerinin ve proses ortamının uygun hale getirilmesi ile birlikte Cu'ın çelikte kullanılması ve yüksek Cu içeriğine sahip hurdaların değerlendirilmesi mümkün olmaktadır.

COMPOSITION AND PRODUCTION PARAMETER EFFECT ON PROPERTIES OF COPPER BEARING STEELS

SUMMARY

Steel is the most produced metal in the world. High production and consumption of steel causes need of high amount of raw materials. Conserving of virgin raw materials is possible via recycling of scrap steel. Steel scrap is highly recyclable material however the scrap composition is a restrictive parameter for recycling processes.

Tramp elements are the elements that cannot be refined from steel by conventional steelmaking processes. The tramp elements are thermodynamically nobler than Fe in means of oxidation. Because of that conventional oxidating, slagging method is unavaible in refining these elements. Tramp elements are; Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Sb, As, Ni, Cr, Mo and V. Some of the tramp elements are improving steel performance in various properties like mechanical or anti-corrosion. Some of the tramp elements are known for hazardous to steel. Cu is the most abundant tramp element among all. Altough some improvements are reported by Cu alloying in to steel yet the general effect of Cu is known as hazardous. Cu causes cracking of steel slabs in hot rolling process. The cracking of steel slabs in hot rolling process is also known as hot shortness.

In this thesis different amounts of Cu was alloyed to steel in induction furnace. Smelted steel was casted in slab shaped moulds. Slabs were investigated with microstructure characterization methods. Slabs did not showed segregated Cu in as-cast condition.

Slabs were hot rolled in laboratory scale hot rolling simulation machine. Hot rolled slabs were investigated. Macro cracks were observed on the steel surface. Further investigation was carried out for macro crack region. Macro cracks were found to be caused by segregated Cu on steel surface and austenite grain boundaries. Segregated Cu caused weakened cohesion between austenite. Mechanical force application coupled with Cu segregation was the reason for macro cracks.

Cracked samples were collected from slabs then heat treatment was applied to reverse hot shortness effect. Samples were heated to austenite region hence austenite phase has higher Cu solubility than ferrite. However heat treatment was found ineffective against reversing hot shortness and Cu segregation. Further oxidation was found to be driving force of Cu segregation. Heat treatment was applied for 800 °C, 900 °C and 1000 °C temperatures. Austenization times were selected as 1 and 4 hours. Air cooling and water quenching were applied to cool the samples. Results showed that Cu segregation on steel surface degraded to some extent in some samples yet heat treatment was ineffective on reversing the hot shortness.

Segregation conditions of Cu was investigated. 2% Cu containing steel samples were annealed under different conditions. Samples were annealed for 4 hours at 1200 °C in furnace. Three different annealing condition were studied; ambient conditions, buried under coke condition and annealing in Ar purge condition. The aim of this experimental investigation was to understand oxidation effect in Cu segregation

behavior. Results showed that Cu segregation occurred under ambient conditions. Cu was found under oxide scale as segregated form. Surface segregation had advanced under the surface through austenite grain boundaries. Coke covered sample showed grain boundary segregation of S instead of Cu. S was contaminated to the steel by coke. S affinity of Cu is though to be grain boundary segregation of S due to Cu sulfurization. Ar purged sample showed neither segregation nor oxidation. Although temperature was enough for Cu segregation or liqudification without oxidation segregation mechanism did not work.

Oxidation was found to be mandatory in Cu segregation mechanism. Oxidation kinetics and oxidation behavior of Cu bearing steel was studied with samples of 0.2% Cu, 0.9% Cu and 2.0% Cu containing steels. The oxidation kinetics of Cu containing steels was studied at different temperatures and oxidation times. Arrhenius equation used to determine kinetical values of studied materials. Weighed samples were measured for surface area then placed in furnace that had been pre-heated to desired oxidation temperature. The oxidation temperatures were set to 900 °C, 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C. The oxidation time of samples were 10, 20, 30, 60 and 90 minutes. After the oxidation samples were weighed and weight gain measured. Kinetical calculations were made by Arrhenius equation. It was found that activation energy of oxidation was increased with Cu content in steel. Oxidation Activation Energy was found as 150. 9 kJ/mol, 151.81 kJ/mol and 159.1 kJ/mol for 0.20% Cu, 0.90% Cu an 2.00% Cu samples respectively. Microstructural investigation was carried out. Cu was found to be segregated under the steel scale. The oxide scale was characterized by XRD technique. It was found that Cu film under the oxide scale behaved as a protective film for the steel underneath. Results had showed that oxygen diffusion pathway was blocked by Cu segregation. The oxide scale was oxidized to higher oxides of Fe in higher Cu containing steels. That result was caused by blockage of oxygen diffusion to steel. Cu segregation and blister formation on the steel surface had damaged surface integrity between scale and steel. The blister formation cause had remained uncertain with two possibilities. Liquid Cu vapor pressure and decarburization of steel produced gas products. CO or CO₂ could be the decarburization product depending of thermodynamic conditions. Vaporized Cu to some extent could be found in the system above the liquidification temperature of Cu. These two possibility combined could cause blister formation.

Alloying elements effect on Cu bearing steel was stuied with samples alloyed with P, S and Mn. Samples were prepared with the same procedure which was used in producing previous samples. Induction furnace used for smelting and alloying of steel samples. Slabs were annealed before hot rolling process. Slabs were annealed at 1000 °C and 1200 °C for 1 hour. Slabs were hot rolled for 4 passes then annealed for 20 minutes. Slabs were hot rolled for 4 pass then re-annealed for 20 minutes. Annealed samples were hot rolled to desired height. Crack formation of samples were investigated for 5 cm for edge cracks of slabs. It was found that samples which were hot rolled at 1000 °C showed less edge craks than which were hot rolled at 1200 °C. Microstructure analysis showed that Cu segregation did not occurred on the samples which were hot rolled at 1000 °C. Surface roughness and visitality is found to be sufficient for a hot rolled slab for samples hot rolled at 1000 °C. Severe Cu segregation and hot shortness had seen on samples that hot rolled at 1200 °C. Alloying elements were found ineffective for hot rolling at 1000 °C. S and P were found ineffective in both rolling temperatures. Mn however found to effective at 1200 °C with its austenite stabilizing effect. Rolled slabs were machined in cylindirical form to tensile strength testing. Tensile testing results showed no correlation between rolling temperature. Alloying elements increased tensile strength in steels. Cu segregation effect was not observed due to machining. Cu segregation occurred on surface and caused cracks on surface. Machining on surface caused to Cu segregation and crack elimination on surface.

As a conclusion results combined can be summarized as Cu segregation in steel was based on oxidation of steel. Cu is segregated on steel surface after oxidation of steel: Cu is enriched in scale then diffused on steel surface. Enriched and liquidified Cu follows austenite grain boundaries and decreases austenite grain cohesion. Cu segregation combined with rolling force causes macro cracks on steel surface. Oxidation is the driving force in this mechanism. Samples that were annealed in nonoxidizing environment did not showed any Cu segregation. Choosing the rolling temperature under the Cu melting temperature decreases both oxidation and Cu segregation. Austenite stabilizing alloying elements can be helpful to have larger austenite region which is an advantage for Cu solid solution formation. Austenite has larger Cu solubility than ferrite phase.

1. GİRİŞ

Çelik Dünya'da en fazla üretilen ve tüketilen metal malzemedir. 2019 yılında Dünya'da 1,869 milyon ton çelik üretilmiştir [1]. Bu üretimin 51.3% oranı Çin tarafından gerçekleştirilmiştir[1]. Türkiye 2019 yılında 33.7 milyon ton üretim ile Dünya'da 8. sıradaki çelik üreticisidir[1].

Çelik üretimi günümüzde iki teknoloji üzerinde şekillenmiştir; bunlar Elektrik Ark Fırını (EAF) ve Yüksek Fırın (YF) prosesleridir[2]. YF prosesi çelik üretiminde hammadde olarak demir cevheri kullanmaktadır. Demir cevherine ek olarak bu üretimde kok, kömür ve kireç taşı kullanılmaktadır. Üretimde kullanılan demir cevheri parça cevher, pelet veya sinter formunda fırına şarj edilmektedir. Yapılan demirli hammadde şarjı katman oluşturacak şekilde fırına şarj edilir. Ters akım mantığına göre dizayn edilmiş yüksek fırınlarda şarj bir şarj yükleme sistemi ile birlikte fırının tepesinden verilirken şarjın askıda kalmasını ve redükleyici gazların oluşmasını sağlayacak sıcak hava fırına alt bölgeden tüyereler vasıtası ile beslenmektedir. Kullanılan hava sıcak hava sobalarında 800 – 1000 °C sıcaklığına ısıtılarak fırına verilir. Sıcak hava ile temas eden kok parçaları yanarak CO gazını oluştururlar ve oluşan bu CO gazı demirli hammaddenin redüksiyonunda harcanarak CO₂ gazına oksitlenir. Bu sistemde gazlar aşağıdan yukarı şarj ise yukarıdan aşağı yönlü hareket eder. Şarjın askıda kalması şarjın ısınması, reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan süreyi sağlar. Fırında kullanılan diğer bir hammadde olan kireçtaşı cevherden gelen SiO₂ ve Al₂O₃ ile birleşerek YF cürufunu oluşturur. Tüyerelerden şarj edilen pulverize kömür ise kok tüketimi azaltmak ve fırındaki CO oranını arttırmak için kullanılır[2]. Demirli hammaddelerin redüksiyonu fırının üst kısımlarında başlar. Fırın içerisinde direkt ve indirekt reaksiyonlar fırının üst bölgesinden itibaren başlar. Redüksiyon sırasıyla hematit, manyetit ve wüstit yolunu izleyerek metalik demire gider. Üretilen Sıvı Ham Demir (SHD) fırının altından döküm alınır. SHD burada torpidolara yüklenerek Bazik Oksijen Fırınına (BOF) şarj edilmek üzere taşınır. Bu taşıma işlemi sırasında sülfür giderimi için torpidolarda kalsiyum enjeksiyonu

gerçkeleştirilir. Redüksiyon ve desülfürizasyon işlemlerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$
(1.1)

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$
 (1.2)

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 \tag{1.3}$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \tag{1.4}$$

$$[FeS] + (CaO)_{c\"uruf} = (FeO)_{c\"uruf} + (CaS)_{c\"uruf}$$
(1.5)

(1.1) ile (1.4) arasındaki reaksiyonlar demir cevheri redüksiyonunu (1.5) numaralı reaksiyon ise desülfürizasyon reaksiyonunu belirtmektedir. Üretilen SHD torpidoda sülfür giderimi yapıldıktan sonra BOF'na aktarılır. Burada yüksek hızda oksijen SHD içerisine üflenerek SHD'in içeriğindeki karbonun yakılması ile karbon oranının düşürülerek malzemenin çeliğe dönüşümü sağlanır. Burada elde edilen ham çelik daha sonra ikincil metalurji işlemleri çeliğin kimyasal kompozisyonu ayarlanır ve bundan sonra sürekli döküm veya duruma göre külçe döküm yapılır. Klasik bir YF üretiminin akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1.1 : Yüksek fırın ile çelik üretimi akış şeması.

Elektrik Ark Fırını ile çelik üretiminde hurda çelik kullanılmaktadır. Alternatif hammadde olarak direkt indirgenmiş demirli hammaddeler de üretim prosesine göre tercih edilebilmektedir. EAF ile çelik üretiminde fırına şarj edilmek için hazırlanmış hurda bir ön ısıtma işlemine tabi tutulur. Fırına şarj yapıldıktan sonra fırın kapağı kapatılarak grafit elektrot veya elektrotlar şarjın üzerine indirilir. Elektrotlara enerji

verilmesi ile birlikte ortaya yüksek enerjili ark çıkar. Bu ark enerjisi ile çeliğin ergimesi sağlanır. Ergime işlemi sonrasında çeliğin içerisine lanslar ile karbon ve oksijen ilavesi gerçekleştirilir. Oluşan sıvı çeliğin karbon kompozisyonu böylelikle ayarlanır. Ergimiş metal daha sonra potaya alınarak ikincil metalurji işlemleri yapılır. İkincil metalurji işlemleri ile çeliğin kimyasal kompozisyonu ayarlanır, inklüzyon yüzdürme ve modifikasyon işlemleri gerçekleştirilir. Bu işlemlerden sonra üretilecek çelik kalitesine göre sürekli veya ingot dökümü gerçekleştirilir.[2]

EAF'de üretilen çeliğin kalitesi başlangıç hurdasının bileşiminde bulunan Başlangıçta kullanılan elementlerden etkilenmektedir. malzemedeki alasım elementleri veya hurda içerisinde bulunan diğer metaller çeliğin kalitesine olumsuz etki yapabilir veya istenilen çelik kalitesinin üretilememesine yol açabilir. Bazı elementlerin çelikten rafinasyonu termodinamik olarak mümkün değildir. Bu elementler çeliğin içerisinde kalır ve rafine edilemezler ve nihai üründe bulunurlar. Nihai üründe bulunan ve rafinasyonunun termodinamik olarak geleneksel EAF sürecinde gerçekleştirilemediği bu elementler çelikte kalıntı element olarak bilinirler[3]. Bu elementler sırasıyla; Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Sb, As, Ni, Cr, Mo ve V olarak belirtilmiştir[3]. Bu elementlerin tamamı Fe'den daha soy olarak davranırlar ve çelik üretimi sırasında oksitleyici rafinasyon proseslerinde sıvı çelik banyosu içinde oksitlenmeden kalmaktadırlar. Oksitlenmeden çelikte kalmaları her hurda çevriminde miktarlarının artmasına neden olur. Her geri dönüşüm çevriminde bu elementlerin çelik içinde konsantrasyonu artmaktadır. Kalıntı elementlerin kaynakları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Element	Kaynak
Bakır	Otomobil hurdası, yapısal çelik hurdası
Kalay	Ambalaj (teneke), lehim
Çinko	Galvaniz kaplama
Kurşun	Lehim, boya pigmenti

Çizelge 1.1 : Çelikte en çok görülen kalıntı elementler ve muhtemel kaynakları[3].

Kalıntı elementlerin içerisinde en büyük konsantrasyon Bakır (Cu)'a aittir. Çeliğe olan etkileri bakımından da çeliğin sıcak işlenmesinde ciddi problemlere sebep olması ve hurda konsantrasyonunun diğer elementlere göre fazla olmasından dolayı en dikkat edilen kalıntı elementtir[3]–[5]. Günümüzde Cu miktarları çelik üretici ve

tüketicilerinin tölere edebileceği değerlerde tutulmaya çalışılmaktadır fakat ilerleyen yıllarda hurdada biriken bakır miktarının bu düzeyin üzerine çıkacağı tahmin edilmektedir[6]. Yapılan öngörüye göre 2050 yılında hurdadan gelen bakır miktarı kullanılabilir limitlerin üzerinde olacaktır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında bakır içeren çeliklerin özelliklerine proses parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Türkiye'de çelik üretiminin hurda ağırlıklı olarak yapılması sebebiyle kalıntı element varlığı ve kalıntı elementlerin çeliklerdeki etkisi ülkemizde üretilen çelik kalitesinin ve üretimdeki hammadde esnekliğinin üzerinde büyük etkiye sahiptir. Yapılan bu çalışmada hurdadan üretilen çelik üretimi yapılarak Cu'ın çelik üzerinde yarattığı etki araştırılmıştır. Hurda çeliğe günümüzdeki Cu limitlerinin üzerinde Cu ilavesi yapılarak artan Cu miktarının çelik özelliklerine ve çelik üretimine etkisi gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada Cu'ın çelik tortaya çıkardığı değişimler haddeleme, ısıl işlem, ısıl işlem ortamı, yüksek sıcaklık korozyon direnci açısından irdelenmiş ve çelik üretim ve işleme parametrelerinin Cu içeren çeliğin performansı üzerinde etkisi ölçülmüştür.

Cu'ın çelikteki etkisinin ölçülmesi, zararlı etkilerinin proses parametrelerinde yapılan değişimler ile minimize edilmesi yüksek oranda hurdaya bağlı üretim yapan ülkemiz için çok önemlidir. Çeliğin performans kaybı olmadan daha yüksek Cu'lı bileşimlerde üretilebiliyor olması hammadde açısından esneklik sağlayacak, Cu'lı çeliklerin üretiminde oluşan problemlerin çözülmesi temiz hurda, sünger demir, HBI gibi hammadde ihtiyaçlarını azaltacaktır.

2. ÇELİKLERDE KALINTI ELEMENTLER

Çeliklerde kalıntı element olarak belirtilen elementler EAF ile hurdadan çelik üretme işlemi sırasında kullanılan oksitleyici rafinasyon işlemleri sırasında oksitlenerek cürufa çekilemeyen ve çelikte kalan elementleri tanımlamaktadır. Bu elementler literatürde Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Sb, As, Ni, Cr, Mo ve V olarak tanımlanmaktadır. Bu elementlerin içerisinde en büyük konsantrasyon ve zararlı etkiyi gösteren element bakır(Cu) olarak bilinmektedir[3]. Bu konuda yapılan çalışmalar iki temel üzerine şekillenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmaların ilk aşaması Cu veya diğer kalıntı elementleri hammadde hazırlama, farklı cüruf sistemleri, distilasyon ve farklı ön hazırlama işlemleri ile çelikten uzaklaştırılmasıdır. İkince aşama çalışmalarda ise Cu veya diğer kalıntı elementleri içeren çeliklerde proses parametrelerinin değiştirilmesi veya yeni proseslerin geliştirilmesi ile çelik için zararlı etkilerin en az düzeyde tutulması ve ön işleme ihtiyaç duyulmadan istenen çelik kalitelerinin elde edilmesi amaçlanmıştır.

2.1 Hurdadan Kalıntı Elementlerin Uzaklaştırılması

2.1.1 Ön hazırlık işlemleri

Kalıntı elementlerin çelikten giderimi için hurdaya ön hazırlık işlemlerinin uygulanması daha sonraki işlemlerde yapılacak ek iş yükünü azaltmakta ve EAF verimliliğini arttırmaktadır. Temiz hurda kullanımının mümkün olmadığı durumlarda hurdanın farklı işlemlerden geçirilerek kullanıma uygun hale getirilmesi hedeflenmektedir. Hurda ön hazırlık işlemleri kullanılacak çelik hurdasının EAF öncesinde geçirdiği ve hurda kalitesini arttıracak tüm işlemleri kapsamaktadır.

Bakırın çelikten ayrılması için en yaygın olarak kullanılan ve endüstriyel açıdan uygulama kolaylığı sağlayan sistem manyetik ayırmadır. Demir ve demir esaslı malzemeler mıknatıslanma özelliğine sahiptir fakat bakır bu özelliği göstermez. Bu sistemde hurda küçük parçalara ayrılarak çelik ve bakırın mümkün olduğunca birbirinden ayrılması sağlanır. Parçalanmış hurda manyetik ayrıştırıcıdan geçirilerek çelik parçaların manyetik olarak tutulması buna karşın bakır parçalarının ayrı bir kısımda toplanması gerçekleştirilir. Bu sistemle hurdadaki bakır konsantrasyonu 0.45 – 0.25% Cu aralığına kadar getirilebilir[7]. Bakırın çelikten manyetik ayrıştırıcı yardımı ile giderimi endüstriyel olarak en çok tercih edilen yöntemdir[6]. Buna ek olarak zorunlu hallerde tekrarlı manyetik ayırma, elle ayırma ve hurdaların el ile parçalanması da tercih edilebilmektedir[6]. Hurdaya uygulanan ön ayırma işlemleri hurdadan gelen bakırın seyreltilmesi için harcanan Direkt İndirgenmiş Demir (Direct Reduced Iron – DRI)'in kullanımının azaltılmasını ve bu malzeme üretiminden kaynaklanan CO₂ emisyonunun düşürülmesini sağlamaktadır[8].

Bakırın çelik hurdasından giderimi için önerilen bir diğer yöntem oksitleyici-klorlayıcı kavurma yöntemidir. Bu yöntemde demir ve bakırın oksijen ve klorla olan termodinamik ilişkisinden faydalanılmaktadır. Sistemde oksijen demirin klorürlenmesinin önüne geçmek için kullanılmaktadır. Demirin yüzeyinde oluşan oksit tabakası demirin klorürlü bileşikler oluşturmasının önüne geçmektedir. Bakır ise klorürlü bileşikler oluşturarak işlem sıcaklığı olan 800 °C sıcaklıkta uçucu hale gelmektedir. Bu şekilde bakır CuCl₂ halinde fırının soğuk bölgelerinde çökmektedir. Tee ve Frey sistemin teknik olarak uygulanabilir olduğunu belirtse de işlem sırasında klorür gazının kullanılması sistemi çevre güvenliği açısından sorgulanabilir hale getirmektedir[7].

Benzer bir çalışma Shin ve arkadaşları tarafından tekrarlı oksidasyon kullanılarak yapılmıştır. Fakat yapılan çalışmada bakır ve çelik parçalar ayrı olarak oksitlenmiştir. Shin ve arkadaşları çelik ve bakır hurdasını parçalayarak fiziksel olarak karıştırmışlar sonrasında tekrarlı oksidasyon işlemi uygulamışlardır. Sonuç olarak çelik ve bakırın manyetik ayırma ile ayrışabileceğini belirtmişlerdir. Çalışmada çelik ve bakır tozunun fiziksel halde karıştırılması, çelikte çözünmüş halde bulunan bakır bulunmaması sistemin bakırlı çelik hurdaları için uygulanması açısından yeterli değildir[9].

2.1.2 Kalıntı elementlerin çelikten rafinasyonu

Kalıntı elementler kitlesel çelik üretiminde kullanılan rafinasyon yöntemleri ile çelikten rafine edilememektedir. Bu rafinasyon işlemlerinde çeliğin içerisine oksijen üflenerek çelikten giderilmesi istenen C başta olmak üzere Mn ve Si gibi elementler oksitlenerek cürufa taşınır[2]. Bu işlemler sırasında çelikte bulunan ve demirden daha soy olan metaller oksitlenmezler. Bu metallerin çelikten ayrılması için farklı ön hazırlık işlemleri veya farklı cüruf sistemleri kullanılması gerekmektedir.

2.1.3 Bakırın çelikten giderimi için cüruf sistemleri

Bakırın sıvı çelikten uzaklaştırılması klasik çelik üretim cürufları ile mümkün olmamaktadır. Çeliğin bakırdan rafine edilebilmesi için farklı cüruf sistemlerine ihtiyaç vardır.

Sülfürün bakıra olan yüksek afinitesi sülfürlü cüruf sistemlerinin bakırın cüruf ile rafinasyonu için kullanılması fikrini ortaya çıkarmıştır. Sülfürlü bir cüruf sistemi çalışmasında mat fazı oluşumu ile birlikte bir cüruf sistemi denenmiştir. Bu sistemde potanın en üst bölümünde fayalit (FeO.SiO2) esaslı cüruf, orta kısımda bakırlı mat ve alt kısımda ergimiş çelik bulunmaktadır. Çalışmanın sonucunda çeliğin artan karbon miktarı ile çelik içerisinde bulunan bakır miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Fakat yapılan çalışmada kullanılan deneysel tasarım çeliklerden bakır rafinasyonundan ziyade bakır matı ve bakır üretim cürufunun değerlendirilmesine yöneliktir. Kullanılan bakır matının yüksek bakır içeriği ve kendi içinde çelikten ayrı bir faz oluşturuyor olması çalışmayı çelik içerisinde kalıntı element olarak bulunan bakırdan ayrıştırma açısından farklı kılmaktadır[10].

Fosforun bakır-demir sistemi içerisindeki etkisi Yamaguchi ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Çalışmada fosfor ve karbon içeriğinin bakır ve demir zengin fazların ayrımına etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak fosfor varlığının çelik içerisinde çözünen bakır miktarını arttırdığı karbonun çelikte çözünmesi ile birlikte bakırın çelik içerisindeki konsantrasyonunun düştüğü gözlemlenmiştir. Fosforun çeliklerde kırılganlık etkisinin bulunması ve kullanımının sınırlandırılmış olması endüstriyel pratik açısından ayrıca irdelenmenin yapılmasını gerektirmektedir[11].

Bakır ve kalay içeren demirli alaşımdan Cu-Sn ve Fe zengin iki ayrı sıvı faz üretimi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada bu ayrışmaya bor elementinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda kalayca zengin fazdaki demir miktarı üzerine bor elementinin etkisi olmadığı saptanmıştır. Buna karşın demirce zengin fazda bor elementi miktarı arttıkça kalay ve bakırın demir içerisinde çözünürlüğünün azaldığı saptanmıştır. Bu sonuca göre çeliklerde bor alaşımının kullanılması kalıntı elementlerin çelikten rafinasyonunu kolaylaştırıcı etkiye sahiptir[12].

Farklı cüruf sistemlerinin çelikten Cu rafinasyonu için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada amonyak, klorür ve sülfürlü cüruflar çalışılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda bakırın çelikten arındırılmasında en etkili olan sistem sülfürlü cüruf sistemi olmuştur. Kullanılan klorürlü cürufun Cu giderim veriminin 0% civarında olduğu, amonyak kullanılan durumda verimin 2-3%'ye ulaşıtığı rapor edilmiştir. Sülfürlü cürufla Cu giderim veriminin en yüksek 30%'ye ulaştığı, cürufa 70%'lik FeS ilavesi ile Cu gideriminin 71.6%'ye kadar arttırılabildiği görülmüştür. Sülfürlü sistemde bakırın cürufa geçmiş fakat buna karşın sıvı çeliğe sülfür geçişi olmuştur. Çelikte sülfürün zararlı etkileri bilindiğinden bu problemin çözümüne yönelik olarak cüruf sistemine BaO eklenmiştir. Cürufta BaO varlığının çeliğe geçen sülfür miktarını önemli oranda azalttığı ve cürufa 30-50% aralığında yapılan BaO katkısının sıvı çelikteki sülfür miktarını 50% azalttığı görülmüştür[13].

Uchida ve arkadaşlarının yayınladığı bir diğer çalışmada cüruflaştırıcı olarak NaCO₃ ve FeS bileşikleri kullanılmıştır. Çalışma sonuçları bakır sülfürlenmesinin ekzotermik doğasından dolayı düşük sıcaklıklarda bakırın daha yüksek oranda cürufa geçtiğini göstermiştir. Daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi sıcak metalde artan karbon miktarına bağlı olarak bakır ayrışmasının arttığı görülmüştür. Sıcak metaldeki sülfür oranına paralel olarak bakırın ayrışmasının arttığı, metaldeki bakır oranı ile ters oranda azaldığı görülmüştür[14]. Bir diğer sülfürleyici cüruf ile bakır giderme çalışmasında bakır giderimi için Al₃S₃ – FeS flaks kullanılmıştır. Çalışmada karbon açısından doyurulmuş olan ergiyik demir ile farklı bakır içeriğinde olan alaşımlar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan flaks sistemi ile 1% ağırlıkça bakır içeren çelikten 0.1% ağırlıkça bakır oranına inmenin mümkün olduğu belirtilmiştir. Bakır oranının düşürülmesi için üç aşamalı bir karşıt akımlı proses önerilmiştir[15].

2.1.4 Çelikten kalıntı element giderimi için diğer sistemler

Çelikten bakırın giderimi için önerilen diğer sistemler çelik içerisindeki bakırın buharlaşma yoluyla giderimini önermektedir. Bakırın ergime ve buharlaşma noktasının demirden daha düşük olması bakır ve demir arasında buhar basıncı farkına yol açmaktadır. Bu buhar basıncından yararlanmak üzere dizayn edilen sistemlerde deneysel olarak bakır giderimini incelemişlerdir.

Karbon ve silisyumun çelikteki bakırın buharlaşmasına etkisi üzerine yapılan çalışmada Cu'ın sıvı çelikten buharlaşması için optimum seviyelerin kütlece 3% Si ve 2% C olduğu görülmüştür. Yapılan deneylerde ortam basıncı düşürülerek bakırın buharlaşmasının kolaylaştırılması amaçlanmıştır. 133 Pa basınçta gerçekleştirilen nihai deneylerde Si içeren numunenin termodinamik hesaplamalardan daha düşük
buharlaşma gösterdiği, C içeren numunenin ise termodinamik beklentiden daha fazla Cu buharlaşmasına izin verdiği görülmüştür. Bu sonuçtan Cu-Fe buhar basıncı ilişkisinin diğer alaşım elementlerinden de etkilendiği çıkarılabilmektedir[16].

Bir diğer çalışmada bakır ve kalayın buharlaşma yoluyla çelikten rafinasyonu çalışılmıştır. Yapılan çalışmada düşük basınçlarda hem bakır hem de kalayın buharlaşmasının arttığı, artan sıcaklığın buharlaşma şiddetini arttırdığı, krom ilavesinin hem bakır hem kalayın buhar basıncını yükselttiği buna karşın nikel varlığının tam tersi etki yaptığı belirtilmiştir[17]. Bakırın buharlaşma yoluyla çelikten rafinasyonunun teknolojik olarak zor olduğu belirtilmektedir. Yapılan bir diğer çalışmada çelikteki Cu'ın 0.6% Cu oranından 0.3% Cu oranına düşmesinin teorik olarak 100 Pa basınçta 5 saat süreceği hesaplanmıştır. Sürecin optimum hale getirilmesinin süreyi 1.5 saate kadar düşürebileceği çalışmada belirtilmiştir[18].

Yapılan tüm çalışmalarda bakırın gideriminin mümkün olduğu fakat teknolojik olarak günümüzde kitlesel çelik üretimine uygun olmadığı anlaşılmıştır.

2.2 Kalıntı Elementlerin Çeliğe Olan Etkileri

Kalıntı elementlerin çeliğe olan etkileri çelikte bulunma biçimine göre değişmektedir. Demir ile sınırsız çözünürlük, sınırlı çözünürlük veya çözünmezlik göstermesi kalıntı elementin davranışı hakkında fikir vermektedir. Demir ile arasında çözünmezlik bulunan kalıntı elementler segregasyona neden olurlar. Sınırlı çözünürlük gösteren elementlerin davranışları hakkında yorum yapabilmek için çözünürlük sınırı ve çelikteki miktarı bilinmelidir. Çözünürlük sınırından düşük olan konsantrasyonlar katı çözelti halinde çelik içerisinde segregasyona neden olmadan bulunabilirler[3].

Kalıntı elementlerin çelik içerisinde çökelti oluşturarak da bulunabilirler. Çeliğin içerdiği karbon miktarına bağlı olarak karbür yapma eğiliminde olan kalıntı elementler karbürler oluşturarak çökelebilirler. Karbür dışında çeliğin kompozisyonuna bağlı olarak sülfürlü, borürlü, fosforlu ve nitrürlü bileşikler halinde çökeltilerin oluşması mümkündür. Bu çökeltilerin varlığı genellikle çeliğin mekanik özelliklerini olumlu olarak etkiler[3].

Kalıntı elementler çözünmediği veya çökelti oluşturmadığı durumlarda yüzey veya taneler arası segregasyon yaratırlar. Segregasyona neden olan kalıntı elementler çelik için zararlı olarak nitelendirilirler. Bu zararlı etkiler çeliğin nihai ürün kalitesini etkilemektedir. Tüm kalıntı elementlerin çelikte bulunma durumları ve buna bağlı olarak ortaya çıkan etkiler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Element	Çelikte Durumu	Etkisi			
Cr	Katı Çözelti	Olumlu			
	Çökelti	Olumlu			
Mo	Katı Çözelti	Olumlu			
N.T.	Katı Çözelti	Olumlu			
INI	Çökelti	Olumlu			
	Katı Çözelti	Olumlu			
Cu	Çökelme	Olumlu			
Cu	Taneler Arası Segregasyon	Olumsuz			
	Yüzey Segregsyonu	Olumsuz			
	Katı Çözelti	Olumlu			
Sn	Taneler Arası Segregasyon	Olumsuz			
	Yüzey Segregasyonu	Olumsuz			
Sb	Katı Çözelti	Olumlu			
	Taneler Arası Segregasyon	Olumsuz			
As	Katı Çözelti	Olumlu			
	Taneler Arası Segregasyon	Olumsuz			
	Katı Çözelti	Olumlu			
1 V1 11	Çökelme	Olumlu			
W 7	Katı Çözelti	Olumlu			
W	Çökelme	Olumlu			
Si	Katı Çözelti	Olumlu			
S	Çökelme	Olumlu			
Ν	Çökelme	Olumlu			
В	Çökelme	Olumlu			
	Taneler Arası Segregasyon	Olumsuz			
Р	Taneler Arası Segregasyon	Olumsuz			
	Yüzey Segregasyonu	Olumsuz			

Çizelge 2.1 : Kalıntı elementlerin çelikte bulunma biçimleri ve etkileri[3].

Çizelge 2.1'de kalıntı elementlerin olumlu veya olumsuz etkileri çelikte bulunma durumuna göre belirtilmiştir. Çizelge 2.1'e göre bir elementin çelikte farklı bulunma durumlarında birbirine zıt etkileri olabilmektedir. Elementin çelikteki etkisinin olumlu veya olumsuz olmasını belirleyen temel faktör segregasyona yol açıp açmadığıdır. Segregasyona neden olan elementler taneler arası kohezyonu azaltarak çeliğin mekanik özelliklerini olumsuz etkilerler[19]–[21]. Bu elementler Cu, Sn, Sb, As, B ve P olarak belirtilmiştir. Cu'ın listede belirtilen diğer elementlere oranla hurda çelikte daha fazla bulunması ve kimi çelik kalitelerinde yüksek miktarda alaşım elementi olarak kullanılıyor olması, Cu elementinin çelikteki etkisini diğer kalıntı elementlere göre daha önemli hale getirmektedir.

2.2.1 Bakırın çeliğe etkisi

Diğer kalıntı elementlere oranla daha yüksek miktarda bulunması ve etkisinin kitlesel çelik üretiminde sorunlara yol açması nedeni ile Cu diğer kalıntı elementlerden ayrışmaktadır[21]. Cu çelik içerisinde 4 farklı biçimde bulunabilmektedir; katı çözelti, çökelti, taneler arası segregasyon ve yüzey segregasyonu[3]. Katı çözelti oluşturma durumu Cu elementi için sınırlı miktarda mümkündür. Termodinamik olarak Cu, Fe latis kafesi içerisinde oda sıcaklığında 0.03% oranında çözünebilmektedir[22]. Bu orandan daha fazla Cu içeren çeliklerde Cu çökelti veya segregasyon şeklinde bulunmaktadır. Cu çökeltilerinin çelikteki etkisi çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Bu çalışmalarda Cu'ın çelikte sertlik arttırıcı[23], korozyon direnci arttırıcı[24], darbe mukavemeti arttırıcı[25] etkileri gözlemlenmiştir. Cu'ın Fe matrisi içerisinde sıcaklığa bağlı sınırlı çözünürlük göstermesi Cu içeren çeliklerde Cu'ın su verme-temperleme işlemi ile çökelti oluşturmasına izin vermektedir[25].

Cu'ın çelikte yol açtığı sorunlar segregasyon oluşturması ile ilişkilidir. Yüzeyde veya taneler arasında oluşan segregasyonlar çeliğin özellikle yüksek sıcaklık işlemlerinde (sıcak haddeleme, dövme, sıcak deformasyon) sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunlar özellikle EAF ile üretilmiş ve sıcak haddelenmiş çeliklerde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Bu duruma *sıcak yırtılma (hot shortness)* adı verilmektedir[26]. Sıcak yırtılma mekanizması taneler arası segregasyon veya yüzey segregasyonunun varlığında sıcaklık ve mekanik bir kuvvetin bir arada olduğu proseslerde görülmektedir.

2.2.1.1 Bakırın çeliğin mekanik özelliklerine etkisi

Bakırın çeliğin mekanik özelliklerine etkisi çökelti oluşturduğu durumlarda olumludur. Cu'ın düşük çözünürlüğe sahip olmasından dolay katı çözelti oluşumu sınırlıdır. Çökelti oluşumu bakırın bileşik olarak veya metalik olarak çökelmesi ile gerçekleşmektedir. Metalik bakırın çökelmesi su verme ve yaşlandırma işlemleri ile olur. Su verme işleminden sonra yapılan yaşlandırma işlemi ile bakır, partiküller halinde çöker[23]. Çöken bakır partikülleri dislokasyon yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde dislokasyon hareketlerini engelleyerek sertliği yükseltmektedir[23]. Bakırın çökelmesi yaşlandırma sıcaklığı ile direkt ilişkilidir. Yaşlandırma sıcaklığının ayarlanması ile bakırın çökelme morfolojisi ve kinetiği kontrol edilebilmektedir[25]. Bakır çökelmesi çeliğin darbe dayanımını da olumlu olarak etkileyebilmektedir[25]. Termomekanik işlem sırasında bakırın iğnesel martenzit plakaları arasında çökelmesi çeliğin dayanımını arttırmaktadır[27]. Orta karbonlu çeliklerde yapılan bir çalışmada bakırın belirli bir orana kadar alaşımlanmasının çeliğin sertleşebilirliğini geliştirdiği ortaya konmuştur[28].

Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen Fe-Cu alaşımlarında sıvı faz sinterlemesinin çelikteki gözenekliliği düşürdüğü ve sertliği arttırdığı görülmüştür[29]. Çeliğin şekillendirilebilmesinin incelendiği bir diğer çalışmada bakırın çelikteki deformasyon sertleşmesini arttırıcı etkisi saptanmıştır[30]. Bakırın çelikteki varlığı kalıntı östenit miktarını arttırarak deformasyon ile birlikte çeliğin mekanik özelliklerini arttırmaktadır[30].

Bakırın bileşik oluşturarak çökeldiği durumlarda çeliğin kompozisyonu içerisinde bulunan diğer elementler önem kazanmaktadır. Bakırın bileşik oluşturabilmesi için bileşik oluşturacağı diğer elementler arasında afinite farkının olması gereklidir. Bakırın bir hedef bileşik oluşturabilmesi için, hedef elemente, bileşimdeki diğer elementlerden daha yüksek afinite göstermesi gereklidir. Bu bağlamda bakırla bileşik oluşturacak elementler çelikte bulunan S ve P olabilir. Kükürt ile bakırın oluşturduğu bileşikler çelik kompozisyonundaki Mn oranına ve aktivitesine bağlıdır[31]. MnS ile Cu₂S oluşumu çeliğin soğuma hızına bağımlıdır[31],[32]. Sülfürlü bakır bileşiklerinin oluşum mekanizmasının incelendiği çalışmalarda 1000 °C sıcaklığında yapılan ısıl işlemin nano boyutlarda Cu₂S partiküllerin oluşumunu desteklediği ve oluşan partiküllerin çeliğin mekanik özelliklerine olumlu etki edebileceği ifade edilmiştir[33], [34]. Çelikte bulunan Cu₂S partiküllerinin tane boyutunu küçülttüğü ve buna bağlı olarak çeliğin çekme ve akma dayanımını arttırdığı saptanmıştır[35].

2.2.1.2 Bakırın çeliğin korozyon direncine etkisi

Bakır Elektro Motor Kuvvet (EMF) serisinde demirden daha soy özelliğe sahiptir. Bakır metali doğası gereği sulu ortamlarda ve atmosferik koşullarda korozyona daha dirençlidir. Çeliğin korozyon direncinin geliştirilebilmesi için bazı çelik kalitelerinde bakırın bu özelliğinden faydalanılır. Düşük karbonlu çeliğin sülfürik asit ortamında korozyon dayanımına bakırın olumlu etki yaptığı görülmüştür[36]. Çözünen demir atomlarının geride bıraktığı boşlukla birlikte yüzeyde bakır zenginleşmesi ortaya çıkmaktadır[36]. Ortaya çıkan bakırca zengin yüzey demire göre soy metal davranışı göstererek yüzeyden korozyonu engelleyici etki oluşturup çeliğin korozyonunu yavaşlatmıştır[36]. Benzer bir etki görebilmek için TWIP (Twinning Induced Plasticity, İkizlenme Kaynaklı Plastisite) çeliklerinde de bakırın etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada bakırın korozyon direncini arttırmadığı fakat çeliğin sulu korozyon ortamında absorbe ettiği hidrojen miktarını düşürdüğü görülmüştür[37]. Yüksek bakır oranının çeliğin beton içerisindeki korozyon dayanımını arttırdığı ve yüzeyde bakır zengin bir katman oluşturarak anodik çözünmeyi azlattığı belirtilmiştir[38]. Cr ve Cu içeriklerinin çelikte etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada krom elementinin karbür oluşturması ile NaCl sulu ortamında korozyon direncini azalttığı, bakır elementinin ise pasivizasyon etkisi ile kromun olumsuz etkisini nötralize ettiği rapor edilmiştir[39]. Deniz ortamında kullanılacak parçalar için tasarlanan Cu, Sb ve Mo içeren alaşımların korozyon testine tabi tutulduğu çalışmada en yüksek korozyon direncini Cu-Sb ve Cu-Sb-Mo alaşımlarının gösterdiği belirtilmiştir[40]. Bakırın geliştirilen çelik kalitesi için en üstün korozyon özelliklerini sağladığı, endüstriyel ve deniz ortamı testlerinden başarılı olduğu belirtilmiştir[40].

Paslanmaz çelik kalitelerinin korozyon direncinin arttırılması için bakırın korozyon direncine etkisi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır[41]–[47]. Yapılan çalışmalarda ferritik antibakteriyel paslanmaz çeliklerde oyuklanma korozyonuna karşı nano boyuttaki epsilon bakır çökeltilerin korozyon direncini geliştirdiği saptanmıştır[41]. 316L kalite paslanmaz çeliklerde uygulanan ısıl işlem öncesi küçük boyuttaki bakır çökeltilerin korozyon direncini arttırdığı, yaşlandırma sonrası boyutu büyüyen bakırca zengin çökeltilerin korozyon direncini azalttığı belirtilmiştir[42]. Bakır çökeltilerin boyutlarının büyümesi ile taneler arası korozyon çatlağının geliştiği de rapor edilmiştir[43]. Bakırın paslanmaz çeliklerde korozyon direncine olumsuz etkileri diğer çalışmalarda da rapor edilmiştir[44]. Bakır çökeltilerinin bulunduğu paslanmaz

çeliklerde pasif filmin zayıfladığı[45], oyuklanma korozyon hızının arttığı[46] rapor edilmiştir. Sülfürün bakıra olan afinitesi nedeniyle sülfürlü ortamlarda kullanılan paslanmaz çeliklerde bakırın korozyon direncini arttırdığı söylenebilir[47].

Bakır yüksek sıcaklıkta çeliğin oksidasyon direncini arttırmaktadır. Yapılan çalışmalarda bakırın çeliğin oksidasyon aktivasyon enerjisini yükselttiği, yüzeyde segregasyona neden olarak çeliğin ileri oksitlenmesinin önüne geçtiği görülmüştür[48]–[51]. Tufal içerisinde sıvılaşarak segrege olan bakır difüzyon yolu ile çelik yüzeyinde segregasyona ve blister oluşumuna neden olmaktadır[52]. Oluşan bu blister yüzeydeki dekarbürizasyon sonucu gaz çıkışından, bakırın ve demirin (veya demir oksitlerin) karşılıklı difüzyon katsayısı farkından ve yüksek sıcaklıkta bakırın buhar basıncından etkilenmektedir[53]–[55].

Yapılan literatür araştırmaları bakırın çeliklerin korozyon direncine etkileri hem olumlu, hem de olumsuz olarak rapor edilmiştir. Bakırın çeliklerin olan korozyon direncine etkisin çeliğin alaşım elementlerine, gördüğü ısıl veya mekanik işlemlere, korozyon ortamına bağımlı olduğunu göstermiştir. Buradan çıkan sonuç, bakırın çeliklerin korozyon direncini arttırıcı etkisinin görülebilmesi için çeliğin uygun elementler ile alaşımlandırılmış ve optimum koşullarda üretilmiş olması ve uygun ortamda kullanılmasıdır.

2.2.1.3 Bakırın çeliğin ısıl işlemine etkisi

Bakırın çeliğin ısıl işlemine olan etkisi genellikle mekanik özellikleri ile ilişkilidir. Isıl işlemin ortaya çıkardığı etkiler çeliğin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Cu-Fe ikili faz diyagramı Şekil 2.1'de verilmiştir. İkili faz diyagramında demirin polimorf dönüşüm göstermesi ve bakırın östenit ile α -ferrit içerisinde farklı çözünürlüklere sahip olması bakır içeren çelik alaşımlarının su verme-yaşlandırma ısıl işlemi için uygun olduğunu göstermektedir[56].

Çelikte bulunan bakırın çeliğin mekanik özelliklerine ve ısıl işlemine etkisi çeşitli araştırmalarda incelenmiştir[35], [46], [57]–[59]. Bu yapılan çalışmalarda su vermeyaşlandırma için bakırın östenit fazında çözünürlüğünün ferrite göre daha fazla olmasından yararlanılır. Bu özelliği gösteren alaşım sistemlerinde su vermeyaşlandırma işlemleri uygulanabilmektedir[56]. Yüksek miktarda bakır çözmüş olan östenit fazdaki çelik hızlıca soğutularak (su verme) bakırın östenit kafesinden difüzyonu engellenir. Böylelikle bakırca aşırı doygun ferrit elde edilir. Belirli bir aktivasyon enerjisi (yaşlandırma) verilerek ferritte çözünen bakırın matriste difüzyonu sağlanır. Bu işlem sonrasında matris içerisinde ε-Bakır partikülleri oluşur. Oluşan partiküller homojen dağılmış ve çökelti boyutunda olduğu için çelikte segregasyona neden olmaz ve çeliğin mekanik özelliklerinin geliştirilmesini sağlar[3], [60], [61].



Şekil 2.1 : Cu-Fe ikili faz diyagramı.



3. SICAK YIRTILMA

Sıcak yırtılma sıcak haddeleme esnasında bakır veya bakır ile birlikte diğer kalıntı elementlerin segregasyonunun neden olduğu makro çatlak oluşumuna verilen isimdir[3], [62], [63]. Sıcak yırtılma oluşumu için segregasyon ve mekanik kuvvetin yüksek sıcaklıkta aynı anda bulunması gereklidir[33], [62]. Sıcak yırtılma problemi EAF prosesinde geri dönüşüm ile üretilen yüksek bakırlı çeliklerin sıcak haddelenmesi sırasında görülmektedir[64].

3.1 Sıcak Yırtılma Mekanizması

Sıcak yırtılma sonucu oluşan makro çatlaklar çeliğin nihai ürün olarak kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır. Sıcak yırtılma çelik üreticileri için kesinlikle kaçınılması gereken bir problemdir. Sıcak yırtılmanın ana sebebi kalıntı elementlerin çelikteki segregasyonudur. Taneler arası segregasyon veya yüzey segregasyonuna neden olan elementler sıcak yırtılmanın sebebidir. Bu elementler hurda çelikte bulunma konsantrasyonuna göre Cu, Sn, As, Sb ve B'dur[3].

Sıcak yırtılmanın mekanizması üç alt başlıktan oluşmaktadır. Bu alt başlıklar oksidasyon, segregasyon ve mekanik etkidir. Sıcak yırtılmanın oluşumunu etkileyen faktörler çelikteki oksidasyon durumu, segregasyonun varlığı ve uygulanan mekanik kuvvetlerdir.

3.1.1 Sıcak yırtılmada oksidasyon etkisi

Kalıntı elementlerin varlığı çeliğin oksidasyon davranışını etkilemektedir. Sıcak işlemlerde özellikle çeliğin yüksek sıcaklık oksidasyon davranışı önem kazanmaktadır. Çeliğin yüksek sıcaklıktaki oksidasyon davranışı işletmeciler için de önemlidir. Çelikte görülen oksidasyon malzeme kaybına neden olmaktadır. Bu yüzden çelikteki elementlerin oksidasyon davranışına etkisinin bilinmesi önemlidir.

Bakırın çeliğin yüksek sıcaklık oksidasyonuna etkisi çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda bakırın oksidasyon sonrasında oksit tabakasında zenginleştiği, sıcaklığın bakırın sıvılaşmasına izin verecek yükseklikte olması durumunda da Fe₃O₄ tane sınırları boyunca sıvılaşarak metal-tufal arayüzeyinde zenginleştiği rapor edilmiştir[65]. Sürekli döküm esnasında oksidasyonun çelik üzerindeki etkisi incelendiğinde bakırın tufal içerisinde soğuma hızına bağlı olarak segrege olduğu görülmüştür[54]. Bakırın tufal içerisinde kümelenmiş segregasyonunun iki şarta bağlı olduğu belirtilmiştir; görece yüksek nikel alaşımı ve yüksek oksidasyon sıcaklığı[54]. Düşük Ni oranında bakır çelik-tufal arayüzeyinde zenginleşmekteyken yüksek Ni içeren çelikte bakır tufal içerisinde kümelenmektedir Sıcaklığın yüksek olması difüzyonu hızlandırmakta ve bakırın tufalde kümelenmesini kolaylaştırmaktadır[54]. Çalışmada amaç bakırın tufalde zenginleşerek tufalin kırılması ile birlikte çelikten uzaklaştırılması olarak açıklanmıştır fakat çalışma sonuçlarında bakırın her koşulda östenit tane sınırlarına penetre olarak taneler arası segregasyona neden olduğu saptanmıştır[54].

Farklı oksidasyon ortamlarının bakır içeren çeliğin oksidasyon davranışına etkisi incelendiğinde oksijen kısmi basıncının oksidasyon üzerinde ve bakırın tufaldeki zenginleşmesi üzerinde etkili olduğu, kuru atmosfer koşullarında bakırın segregasyonunun tufal-metal arayüzeyinde azaldığı buna karşın konsantrasyonunun yükseldiği görülmüştür[66]. Bakırın konsantrasyonu artmış fakat segregasyona sebep olmamıştır. Düşük oksijen konsantrasyonunda tek katmanlı FeO tufalinin oluştuğu ve segregasyonun azaldığı, segrege olan bakırın tufalden buharlaşarak uzaklaştığı saptanmıştır[66]. Yapılan çalışma 1200 °C sıcaklıkta farklı oksidasyon ortamları kullanılarak gerçekleştirilmiştir[66].

Bakır segregasyonunun oluşabilmesi için oksidasyon sıcaklığının bakırın ergime sıcaklığına yakın olması gereklidir[67]. Segrege olan bakır çelik-tufal arayüzeyinde boşlukların oluşmasına neden olur. Bu boşlukların oluşması selektif oksidasyonun ve difüzyonun varlığına bağlıdır[53].

3.1.2 Sıcak yırtılmada segregasyon etkisi

Sıcak yırtılmada görülen segregasyon çelikte sürekli döküm işleminde görülebilir[52]. Sürekli döküm yüksek sıcaklıkta gerçekleşen ve atmosfere açık bir proses olduğu için oksidasyon için uygun koşulları sağlamaktadır. Sürekli döküm işleminde bakırın segrege olduğu, tufal ile birlikte östenit tane sınırlarına çökeldiği rapor edilmiştir[68].

Çelikte bakır segregasyonunun gerçekleşmesi bakırın lokal olarak konsantrasyonunun artması ile gerçekleşmektedir. Bunun olması için en etkin yöntem oksidasyon ile

demirin selektif olarak oksitlenmesi, bunu müteakip bakırın konsantrasyonunun görece artmasıdır. Yüzeyde gerçekleşen segregasyonun östenit tane sınırlarına ulaşması taneler arası kohezyonun düşmesine neden olur[69]. Bakırın segregasyonu tane sınırlarının zayıflamasına ve taneler arası çatlakların daha kolay başlamasına neden olur[69]. Bakırın segregasyonunun en aza indirilmesi için farklı alaşım elementleri kullanılabilmektedir[26]. Nikel ve silisyumun bakırın çeliğe geri difüzyonunu desteklediği ve taneler arası segregasyonu engellediği rapor edilmiştir[26]. Silisyumun bakır segregasyonunu baskılayıcı etkisi farklı çalışmalarda da belirtilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada silisyumun çelikteki varlığının oksidasyon sırasında yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı, yüzeyde fayalit (Fe₂SiO₄) oluşumuna neden olarak bakırın tufal içerisinde hapsolmasını sağlayarak taneler arasındaki segregasyonunu engellediği belirtilmiştir[70]. Nikelin segregasyonu ve sıcak yırtılmayı engelleme mekanizmasının oksidasyon direncini arttırma ve çeliktufal arayüzey boyunu uzatma ile sağladığı gözlemlenmiştir[5].

3.1.3 Sıcak yırtılmada mekanik kuvvet etkisi

Sıcak yırtılmada nihai sonuç malzemede çatlağın oluşmasıdır. Çatlağın gerçekleşmesi için oksidasyon-segregasyon aşamalarından sonra mekanik bir kuvvetin çatlağı başlatması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda oksidasyon-segregasyon sonrası mekanik kuvvetin çatlak oluşturmada son aşama olduğu görülmüştür[5], [21], [26], [63], [68], [69], [71]–[74].

Sıcak yırtılma için gerekli koşullar oksidasyon-segregasyon-mekanik kuvvet olarak belirtilmiştir. Bakırın tane sınırı segregasyonu görülmediği durumda sıcak yırtılmaya sebep olmadığı, segregasyonun oluşumu için oksidasyonun gerekliliği ortaya konmuştur[19]. Yüksek sıcaklıkta oksidasyonun engellendiği durumlarda matriste çözünen bakır çelik için zararsızdır fakat diğer kalıntı elementlerden kalay bu çalışmada tane sınırlarında çöktüğü ve sıcak sünekliği düşürdüğü için zararlı olarak nitelendirilmiştir[19]. Yapılan çalışmada 1% kütlece Cu miktarına kadar Cu oranı 0.192% kütlece Sn miktarına kadar da Sn oranının etkisi çeşitli kompozisyonlarda incelenmiştir[19]. Bakırın yüksek sıcaklıkta neden olduğu çatlaklar oksidasyon ve işlem sıcaklığı ile direk ilişkilidir. Okside edilmiş çelik numuneler 1100 °C ve 1200 °C'de sıvılaşan bakırca zengin fazlar rapor edilmiştir[62]. 1000 °C'de yapılan

diğer işlem sıcaklıklarında bu yüzey çatlaklarınn görülmediği buna karşın nikel ilavesi yapılan çelik numunelerde bakırın sebep olduğu çatlakların engellendiği belirtilmiştir[62]. Bakırın çeliklerde düşük karbon ve fosfor miktarlarında tane sınırlarında daha düşük çekme kuvvetlerinde çatlaklara yol açtığı ve kırılmanın sebebi olduğu gözlemlenmiştir[4].

Farklı tavlama atmosferlerinde yapılan sıcak çekme testinde en yüksek çekme mukavemeti argon atmosferinde, sonrasında sırası ile; kuru hava, hava ve LNG(Sıvı Doğal Gaz) ortamlarında elde edilmiştir[72]. Kullanılan çelik numunelerde %Cu miktarı 0.50% iken C, P ve B elementlerinin alaşım miktarları değişken tutulmuştur. Si, Mn, S ve B alaşımlarının Cu'ın tufal-çelik arayüzeyinde segregasyonunu azalttığı; P, Si, B ve C alaşımının ise tane sınırlarında Cu segregasyonunu engellediği görülmüştür. Farklı ısıl işlem atmosferlerinin incelenmesi bakırın zararlı etkisinin oksidasyonla birlikte arttığını, oksidasyon ve segregasyonun çatlak için ön şart olduğunu göstermiştir[72]. Bakırın çelikte sebep olduğu çatlaklar oksidasyon miktarı, bakır eşdeğeri, tufal-çelik arayüzey mesafesi ile bağlantılı olarak tahmin edilebilmesi mümkündür ve geliştirilen modelle mekanik çatlak oluşumunun bu parametrelere direkt bağımlı olduğu gösterilmiştir[5].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmalarında farklı bakır içeriğine sahip çelikler üretilmiş ve bakırın çeliklerin üretim süreçlerindeki davranışı ve çeliğin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Farklı bakır içeriğine sahip çelikler indüksiyon fırınında hurda ergitilerek ve hedeflenen oranlarda bakır alaşımlandırılarak üretilmiştir. Ayrıca bazı elementlerin bakırın davranışına etkisinin belirlenmesi için, bakır ile birlikte P, S ve Mn ile alaşımlanmış çelikler de üretilmiştir.

Üretilen çelikler reçine slab kalıplarına dökülerek küçük slablar şeklinde katılaştırılmış ve tez çalışmalarında kullanılmıştır.

4.1 Deneylerde Kullanılan Hammadde ve Cihazlar

Tez çalışmasında kullanılan numuneler indüksiyon firininda üretilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan numunelerin üretilmesinde inşaat çeliği hurdası, gerekli ferro alaşımlar, teknik safiyette bakır ve karbon kullanılmıştır. Numune üretiminde kullanılan boru üretim firesi düşük karbonlu çelik sac Şekil 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Düşük karbonlu çelik boru üretim firesi.

Numune üretiminde kullanılan indüksiyon fırını MATİL A.Ş. bünyesinde bulunan 5M markalı 50 kg çelik ergitme kapasiteli indüksiyon fırınıdır. İndüksiyon fırınının ve güç ünitesinin fotoğrafları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2 : 5M marka indüksiyon fırını.



Şekil 4.3 : 5M marka indüksiyon fırın güç kaynağı.

Üretilen sıvı çelik sertleştirilmiş reçine kalıplara dökülmüştür. Tek besleyicili olan kalıpla tek dökümde iki slab elde edilebilecek şekilde tasarlanmıştır. Tek seferde 12.5 kg sıvı çelik alabilmektedir. Kullanılan kalıplarda her slabın bir çıkıcısı bulunmaktadır. Reçine kalıp çelik muhafaza içine yerleştirilerek boşluklar kumla doldurulmaktadır. Döküm sonrasında kalıp parçalanarak numune alınmaktadır. Reçine kalıbın fotoğrafı Şekil 4.4'te üretilen slab dökümün teknik çizimi ise Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4 : Reçine kalıbın döküm öncesi fotoğrafı.



Şekil 4.5 : Slabın teknik çizimi (Ölçüler mm cinsinden verilmiştir).

Üretilen slablar için haddeleme işlemi laboratuvar tipi 50 ton baskı kapasiteli haddeleme simülasyon cihazında yapılmıştır. Cihaz elle beslemeli olup iki kişinin slabı karşılıklı olarak haddelere yönlendirmesi ile çalışmaktadır. Bu cihazda sıcak haddeleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazın fotoğrafı Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 : Haddeleme cihazı.

Haddeleme sonrası yapılan ısıl işlemler için Protherm Marka elektrik dirençli fırın kullanılmıştır. Kullanılan fırın MoSi₂ dirençli, uzun süreli 1600 °C anlık olarak ise 1700 °C'de kullanılabilen alümina refrakterli kamara tipi bir fırındır. Bu fırında atmosfere açık veya karbona gömülü şekilde haddeleme sonrası yapılan ısıl işlemler ile oksidasyon kinetiği çalışmasında kullanılan oksidasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kamara tipi ısıl işlem fırınının fotoğrafı Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 : Kamara tipi ısıl işlem fırını.

Slabların incelenmesinde Olympus marka XC70 model masaüstü ters mikroskop kullanılmıştır. Metalografik incelemeler için Metkon marka numune kesme cihazı, bakalite alma cihazı ve otomatik zımpara-parlatma cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihazlar sırasıyla Şekil 4.8 – Şekil 4.11 aralığında verilmiştir.



Şekil 4.8 : Olympus XC70 model optik ışık mikroskobu.



Şekil 4.9 : Metkon marka numune kesme cihazı.



Şekil 4.10 : Metkon marka sıcak bakalit cihazı.



Şekil 4.11 : Metkon marka otomatik zımpara-parlatma cihazı.

Mekanik özelliklerin belirlenmesi için mikro Vickers, Brinell sertlik ölçümleri ile çekme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçüm cihazı olarak FutureTech marka mikro sertlik test cihazı kullanılmıştır. Kullanılan sertlik cihazının fotoğrafı Şekil 4.12'de verilmiştir. Çekme testi için Zwick Roell markalı 100 kN kapasiteli çekme test cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihazın görüntüsü Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12 : FutureTech marka sertlik ölçüm cihazı.



Şekil 4.13 : Zwick-Roell marka 100 kN kapasiteli çekme cihazı.

Çalışma sırasında kullanılan ferroalaşım bileşimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgede verilen çelik hurdası bileşimi kullanılan hurda karışımının ortalamasını vermektedir. Ferroalaşımlar, teknik safiyette bakır külçe (99.9% Cu) ve karbon çeliğin üretiminde gerekli kimyasal kompozisyonun ayarlanmasında kullanılmıştır.

Hammadde	C%	Mn%	Si%	Ni%	Cr%	S%	P%	Fe%	Cu%	Uçucu%	Al%
Çelik Hurdası	0.26	0.35	0.22	0.01	0.01	0.003	0.002	Kalan	0.09	-	0.02
FeMn	6.61	76.6	0.55	-	0.21	0.01	-	15.56	0.01	-	-
FeSi	-	-	74.66	-	-	-	-	21.53	-	-	2.14
Karbon	90.23	-	-	-	-	1.09	-	-	-	8.68	-

Çizelge 4.1 : Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonu.

4.2 Deneylerin Yapılması

Tez çalışması kapsamında 8 farklı çelik kompozisyonu ile çalışma planlanmıştır. Farklı bakır içeriklerine sahip çeliklerle birlikte alaşım elementlerinin bakır üzerindeki etkisinin görülebilmesi için kükürt, fosfor ve manganez alaşımı yapılmıştır. Bunun için indüksiyon ocağında 50 kg sıvı çelik hazırlanmış, alaşımlama işleminden sonra sertleştirilmiş reçine kalıplara dökülmüştür. İlk 50 kilogramlık dökümde hurdadaki bakır oranı ile birlikte 0.75% Cu, 1.50% Cu ve 2.00% Cu içeren çelikler üretilmiştir. İkinci 50 kilogramlık dökümde ise 3.00% Cu içeren çelik kompozisyonu hazırlanmış sonrasında bu çeliğe sırasıyla P, S ve Mn alaşımı yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar dört aşamalı olarak planlanmıştır. İlk aşamada birinci dökümden elde edilen slabların sıcak haddelenmesi ve haddeleme işleminin sonuçları incelenmiştir. Birinci aşamada amaç farklı bakır oranlarına sahip çeliklerde sıcak haddeleme işleminin bakır oranına bağlı olarak yarattığı sorunların irdelenmesidir. Bu amaçla alaşımsız, 0.75 Cu%, 1.50 Cu% ve 2.00 Cu% içeren slablar kullanılmıştır. Yapılan işlem 1200 °C'de 1 saatlik tavlamanın 50% kesit daralması olacak şekilde sıcak haddeleme ve sonrasında sonuçların incelenmesidir. Sıcak haddeleme sonrasında sonuçların incelenmesidir. Sıcak haddeleme sonrasında sılablarda oluşacak sıcak yırtılma etkileri analiz edilecek ve bu etkilerin azaltılması veya ortadan kaldırılması için ısıl işlem koşulları araştırılacak şekilde planlama yapılmıştır. Yapılan planlamaya göre sıcak haddelenmiş sacdan alınacak parçalar farklı östenit sıcaklıklarında (800 °C, 900 °C, 1000 °C) 1 saat süre ile tavlanmış, hızlı (suda) ve yavaş (havada) soğuma koşullarının ısıl işleme etkisi incelenmiştir. Birinci aşama için planlanan akış şeması Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14 : Birinci aşama deneyleri akış şeması.

İkinci aşama deney serisinde bakırlı çeliklerde tavlama ortamının bakır davranışına etkisi incelenmiştir. Literatür araştırması sırasında pek çok farklı çalışmada bakır segregasyonunun oksidasyona bağımlı olduğu ve bu iki mekanizmanın eş zamanlı çalıştığı belirtilmiştir. Bunun için 3 farklı ortamda yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi tasarlanmıştır. Yapılan tasarımda 2.00% Cu içeren çelikten alınan numuneler atmosferik koşullarda, kok kömürü altında ve Argon gazı altında 4 saat süreyle tavlanmıştır. Tavlama işlemi sonrasında metalografik incelemeler yapılmış ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Elektron Dispersiyon Spektrometresi (EDS) kullanılarak segregasyon durumu incelenmiştir. Planlanan deney seti Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15 : İkinci aşama deneyleri akış şeması.

Deneysel çalışmanın üçüncü aşaması bakırın oksidasyon kinetiği üzerindeki etkisinin incelenmesi olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda döküm besleyicisi üzerinden alınan numuneler oksidasyona maruz bırakılmıştır. Yüzey alanının ağırlık artışına oranıyla Arrhenius denklemi üzerinden oksidasyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara ek olarak oksidasyon mekanizmasının ve muhtemel segregasyon sebeplerinin belirlenmesi için gerekli karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Yüzeyde oluşan yapı ve segregasyonun incelenmesi için SEM ve EDS teknikleri, oluşacak tufalin karakterizasyonu için X Işını Kırınım Difraksiyonu (XRD) analizi yapılmıştır. Planlanan çalışma Şekil 4.16'da görselleştirilmiştir.



Şekil 4.16 : Üçüncü aşama deneyleri akış şeması.

Son deney aşamasında farklı alaşım elementlerinin ve farklı tavlama sıcaklıklarının sıcak haddeleme prosesi üzerinde ve haddelenmiş çeliğin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bunun için bakırın ergime sıcaklığının altı ve üstü iki tavlama sıcaklığı belirlenmiştir. Deney setinde 1000 °C ve 1200 °C tavlama sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Yapılan haddeleme işlemi sonrasında slabdaki çatlak durumu ve mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Son olarak haddeleme sıcaklığına bağlı olarak mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için sertlik deneyleri ve çekme testi yapılmıştır. Yapılan son deney setinin akış şeması Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17 : Dördüncü aşama deneyleri akım şeması.

4.3 Döküm İşlemleri

Tez çalışmaları kapsamında farklı amaçlar doğrultusunda iki grupta döküm işlemleri gerçekleştirilmiştir. İlk grup dökümlerle bakır etkisinin incelendiği 4 farklı bakır

içerikli çelik dökülmüştür. İkinci grup dökümlerle de alaşım elementlerinin etkisinin belirlenmesi için Cu'ın yanında P, S ve Mn alaşımlı çelikler dökülmüştür.

Döküm işlemleri esnasında gerekli miktarda alaşımlamalar yapıldıktan sonra homojen karışımın oluşabilmesi için 5 dk kadar beklenmiştir. Alaşımlama süresinin ardından sıcaklık ölçümü ve numune alma işlemleri yapılmıştır. Prosedür tamamlandıktan sonra döküm yapılarak kalıplar havada soğumaya bırakılmıştır.

Döküm sonrasında numunelere metalografik ve kimyasal analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Slablar çıkıcı ve besleyicilerden ayrılarak haddeleme işlemi için uygun hale getirilmiştir.

4.4 Haddeleme İşlemleri

Haddeleme çalışmaları sıcak haddeleme olarak gerçekleştirilmiştir. Haddeleme işleminde laboratuvar tipi haddeleme cihazı, tavlama işleminde de elektrik dirençli fırın kullanılmıştır. Haddeleme çalışmaları MATİL bünyesinde gerçekleştirilmiştir. I. Grup slabların haddeleme işlemleri 1200 °C'de, 50% kesit daralması olacak şekilde 8 pasoda gerçekleştirilmiştir. 4 paso haddeleme gerçekleştikten sonra 20 dk 1200 °C sıcaklıkta ara tavlama yapılmıştır. Haddeleme işleminin adımları Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 : İlk aşama haddeleme pasoları.

II. Grup slabların haddeleme işlemleri iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Haddeleme sıcaklığının sıcak yırtılma üzerinde etkisinin belirlenmesi için 1000 °C ve 1200 °C'de iki sıcak haddeleme işlemi yapılmıştır. Haddeleme işlemleri 75% kesit daralması olacak şekilde 2 ara tavlama yapılarak 12 pasoda gerçekleştirilmiştir. 4 paso sonrasında 20 dk süresince ara tav gerçekleştirilmiştir. Ara tavlama sonrasında 4 paso daha haddeleme işlemi yapılmış ardından 20 dk süresince tekrar ara tavlama yapılmıştır. Haddeleme işleminin adımları Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 : İkinci aşama haddeleme pasoları.

4.5 Isıl İşlem Deneyleri

Haddelenmiş olan I. Grup slablardan alınan örneklere ısıl işlem uygulanmıştır. Segregasyona uğrayan numunelerde bakırın ısıl işleme vereceği tepki araştırılmıştır. Bunun için haddelenmiş numunelerden elde edilen örnekler elektrikli direnç fırınında deneysel tasarım bölümünde belirtildiği gibi üç farklı östenitleme sıcaklığında (800 °C, 900 °C, 1000 °C) 1 ve 4 saat olmak üzere östenitlenmiştir. Östenitleme ısıl işleminden sonra numuneler iki farklı soğutma hızında soğutularak (havada, suda) soğutma hızının segregasyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan işlemlerin sonucu metalografik olarak incelenmiştir. Metalografik inceleme için numuneler bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numunelere kaba ve ince zımpara yapıldıktan sonra 1 mikron alümina süspansiyonu ile çuhada parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra 10 g FeCl₃ – 10 ml H₂O₂ – 100 ml distile su içeren dağlayıcı ile dağlanmıştır. Optik mikroskop ile inceleme yapıldıktan sonra SEM incelemesi için

4.6 Oksidasyon Kinetiği Çalışmaları

Oksidasyon kinetiği çalışmalarında numunelerin yüzeyi 800 mesh zımparaya kadar zımparalanarak düzgün bir oksidasyon yüzeyi oluşturulmuştur. Numuneler hassas terazide tartılmış ve yüzey alanları kumpas ile ölçülmüştür. Hazırlanan numuneler oksidasyon sıcaklığına gelmiş fırına şarj edilmiş ve oksidasyon süresi sonrasında fırından alınarak havada soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numuneler tekrar hassas terazide tartılmış, tufal örnekleri alınmış ve metalografik inceleme için hazırlanmıştır. Metalografik inceleme için numuneler kaba ve ince zımparalanmış, 1 mikron alümina süspansiyonu ile çuhada parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra 10 g FeCl₃ – 10 ml $H_2O_2 - 100$ ml distile su içeren dağlayıcı ile dağlanmıştır. Optik mikroskop ile inceleme yapıldıktan sonra SEM incelemesi için seçilen numuneler altın kaplanarak incelenmiştir.

4.7 Çatlak Analizi

II. grup haddeleme numunelerinde iki farklı haddeleme sıcaklığının haddeleme üzerinde etkisinin ölçülmesi için çatlak analizi işlemi yapılmıştır. Yapılan çatlak analizi haddelenmiş numunenin yüzeyinde oluşan çatlakların boyunun ve yoğunluğunun belirlenmesi için yapılmıştır. Bu prosedürde her slabın bir yüzeyinden 50 mm uzunluğunda bir kenar referans alınmıştır. Referans uzunluğu boyunca slabdaki kenar çatlaklarının miktarı ve boyları ölçülmüştür. Yapılan analiz sonucunda kullanılan alaşım elementlerinin ve haddeleme sıcaklığının çatlak oluşmasına ve ilerlemesine etkisi belirlenmiştir. Yapılan işlemden bir fotoğraf Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20 : Çatlak boyu ölçülen slab.

4.8 Mekanik Testler

I. grup haddeleme numunelerine ısıl işlem sonrasında sertlik testi yapılmıştır. Farklı östenitleme sıcaklığı ve soğuma hızının malzemenin sertliğine etkisi ve bunun bakırla ilişkisi incelenmiştir. Bunun için malzemeler bakalite alınıp zımparalama ve parlatma işleminden sonra metalografik incelemeler için uygulanan prosedür uygulanmıştır. Mikro sertlik ölçüm cihazında 300 gf kuvvet 10 sn boyunca uygulanmış ve iz üzerinden sertlik değerleri hesaplanmıştır.

II. grup haddeleme numunelerinde haddeleme sonrası sertlik değerleri ölçülmüştür. Yapılan mikro sertlik ölçümleri I. grup numunelerle aynı prosedürde gerçekleştirilmiştir. Mikro sertlik ölçümlerine ek olarak iki farklı sıcaklıkta haddelenen numunelere de Brinell sertlik ölçümü gerçekleştirilmiştir. Brinell sertliği 10 mm çapında çelik küre kullanılarak 3000 kgf ile 10 sn yük uygulaması sonucunda oluşan izin çapından hesaplanmıştır. Hadde yönünde numune hazırlanarak çekme testi uygulanmıştır. Hazırlanan numunelerin teknik çizimi Şekil 4.21'de verilmiştir. Çekme testi standart prosedüre uygun olarak 100 kN kapasiteli Zwick-Roell çekme test cihazında gerçekleştirilmiştir.

ழ	
130	

Şekil 4.21 : Çekme test numunesi.



5. DENEY SONUÇLARI

5.1 Döküm Sonuçları

Dökümü yapılan slablara Optik Emisyon Spektroskopisi ile kimyasal kompozisyon tayini yapılmıştır. Slabların kimyasal kompozisyonu Çizelge 5.1'de verilmiştir. Birinci dökümden elde edilen ve ikinci dökümden elde edilen slablar arasında C oranında fark görülmektedir. Farklı zamanlarda yapılan iki döküm olduğu için C oranları birbirine eşleştirilememiştir. Yapılan alaşımlamalar da karbon ve diğer elementlerin oranının göreceli olarak değişmesine neden olmuştur.

Çizelge 5.1 : Dökülen slabların kimyasal kompozisyonu.

Döküm NO	C%	Mn%	Si%	S%	P%	Cr%	Cu%	Ni%	O%
Ι	0.419	0.45	0.39	0.02	0.017	0.10	0.20	0.09	0.04
Π	0.279	0.45	0.43	0.02	0.017	0.10	0.90	0.09	0.01
III	0.263	0.47	0.47	0.02	0.016	0.10	1.48	0.09	0.01
IV	0.209	0.47	0.48	0.01	0.017	0.10	1.96	0.09	0.005
V	0.369	0.54	0.19	0.01	0.015	0.11	2.82	0.09	0.02
VI	0.362	0.56	0.19	0.02	0.60	0.12	2.84	0.09	0.02
VII	0.313	0.87	0.16	0.33	0.38	0.12	2.96	0.09	0.04
VIII	0.443	2.83	0.18	0.24	0.32	0.11	2.58	0.09	0.02

Deneysel çalışmalar bölümünde verilen metodoloji kullanılarak hazırlanan numunelerin metalografik incelemeleri yapılmıştır. Mikroyapı analizleri sonucunda slabların döküm yapısında olduğu, dendritik yapı gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan mikroyapı incelemesinde birinci dökümdeki slablarda döküm halindee Cu segregasyonu görülmemiştir. İkinci dökümde üretilen slablarda inklüzyon çeperlerinde kısmi Cu varlığı görülmüştür. Tüm slabların mikroyapı görüntüsü Şekil 5.1 ile Şekil 5.8 aralığında verilmiştir.



Şekil 5.1 : I nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.2 : II nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.3 : III nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.4 : IV nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.5 : V nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.6 : VI nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.7 : VII nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.8 : VIII nolu dökümün döküm hali mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafı.

5.2 I. Grup Haddeleme Sonuçları

I. grup haddeleme işlemleri I, II, III ve IV nolu dökümlere 50% kesit daralması olacak şekilde 1200 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Slabın hadde sıcaklığının düşmesi olasılığına karşılık 4 paso sonrasında 20 dk boyunca 1200 °C'de ara tavlama yapılarak haddeleme işlemi tamamlanmıştır. Yapılan haddeleme işlemi sonrasında slabdan numune alınarak metalografik inceleme için hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler deneysel çalışmalar kısmında belirtildiği gibi dağlanarak incelenmiştir. I nolu numune için inceleme sonuçları Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9 : I nolu dökümün haddelenmiş halinin mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi (hadde yönünde).

I nolu haddeleme numunesinde incelmiş tane yapısı görülmektedir. Haddeleme sırasında oluşan deformasyon sonucunda uzayan taneler yüksek sıcaklık etkisi ile yeniden kristalleşmeye meyillidir [56]. I nolu döküm alaşımsız karbon çeliği kategorisinde kabul edilebilecek kimyasal kompozisyona sahiptir. Görülen mikroyapıda kimyasal kompozisyon ve uygulanan deformasyon işlemi ile uyum göstermektedir.



Şekil 5.10 : II nolu dökümün haddelenmiş halinin mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi (hadde yönünde).

Şekil 5.10'da verilen II nolu dökümün hadde yönündeki görüntüsünde hadde yönü boyunca tane sınırlarında segrege olan bakır görülmektedir. Tane sınırlarında görülen bu bakır segregasyonu sıcak yırtılma mekanizmasının bir sonucudur. Yüzey ve yüzeye yakın yerlerde yapılan incelemelerde sıcak yırtılma sonucu oluşan çatlaklar incelenmiştir. Çatlak boyunca uzanan bakır segregasyonu çatlak oluşumunun bakır segregasyonu ile birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. I nolu dökümde yüzeyde çatlak olmaması ve bakır segregasyonunun görülmemesi II nolu dökümde oluşan bu durumun bakır kaynaklı olduğunu göstermektedir. Çatlak dibinde oluşan bakır segregasyonu Şekil 5.11'de verilmiştir. Çatlak bölgesinde yapılan SEM ve EDS analizinde optik mikroskopta farklı görülen turuncu renkli fazın Cu olduğu tespit edilmiştir. Optik mikroskopta alınan görüntülerde turuncu renkli görülen fazın bakır segregasyonunun gösterdiği bu şekilde kesinlik kazanmıştır. Çekilen SEM görüntüsü Şekil 5.12'de ve 3 farklı noktaya uygulanan EDS analizi sonucu Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.11 : II nolu dökümün haddelenmiş numunesindeki çatlağın optik mikroskop fotoğrafı.



Şekil 5.12 : II nolu dökümün haddelenmiş numunesindeki çatlaklı bölgenin SEM görüntüsü ve EDS noktaları.
EDS Noktası	Si%	Fe%	Cu%	Cl%	O%
Ι	2.39	70.91	-	5.50	21.20
II	0.65	79.89	-	7.46	12.0
III	0.80	7.07	90.77	-	1.36

Çizelge 5.2 : II nolu dökümün haddelenmiş numunesindeki çatlaklı bölgenin EDS analizi sonuçları.

EDS sonucunda 1 ve 2 nolu analiz noktalarında yüksek miktarda O görülmektedir. Oluşan çatlağın yüksek sıcaklık ile ilişkili olması dolayısıyla çatlak çevresinde O konsantrasyonunun yüksek olması muhtemeldir. Görülen Cl dağlayıcı çözeltinin etkisi ile oluşan korozyon ürünlerinin bir sonucudur. 3 nolu analiz bölgesinde optik mikroskopta Cu olduğu düşünülen faza EDS analizi yapılmış ve Cu oranı 90.77% olarak ölçülmüştür. Çatlak bölgesinde aşırı segregasyonun varlığı bu analizle doğrulanmıştır.

III nolu numunelerin optik mikroskop görüntülerinde de II nolu numuneye benzer segregasyon ve çatlak oluşumları gözlenmiştir. III nolu numunede haddeleme sonucunda oluşan çatlak bölgesinde bölge boyunca yayılmış taneler arası bakır segregasyonu saptanmıştır. III nolu numunede görülen çatlak bölgesi segregasyonu Şekil 5.13'de verilmiştir.



Şekil 5.13 : III nolu dökümün haddelenmiş numunesindeki çatlağın optik mikroskop fotoğrafı.

IV nolu dökümün haddelemesi sonrasında yapılan metalografik incelemede çatlak bölgesinde çatlak boyunca uzanmış ve taneler arası çatlağa neden olan bakır segregasyonu görülmüştür. IV nolu numunede diğer numunelerden farklı olarak mikroyapı iğnesel martenzit morfolojisindedir. Bununla birlikte mikroyapıda görülen bakır segregasyonu miktarı önceki numunelere oranla daha az gözükmektedir. Mikroyapı görüntüsü Şekil 5.14'de verilmiştir. Mikroyapının martenzitik olması ve bakır segregasyonunun görece azlığı östenit bölgesinde çözünen bakırın hızlı soğuma esnasında östenit kafes yapısından kaçamadığını göstermektedir.



Şekil 5.14 : IV nolu dökümün haddelenmesi sonrası oluşan çatlağın optik mikroskop fotoğrafı.

5.3 I. Grup Haddelenen Slabların Isıl İşlem Sonuçları

Yapılan haddeleme işlemleri sonucunda slablarda çatlak gözlenmiştir. Cu içeriğinin en düşük olduğu I nolu slab dışındaki slablar sıcak haddeleme esnasında çatlamıştır. Çatlakların incelenmesi ile slablarda oluşan çatlak bölgesinde yüksek miktarda bakır segregasyonu saptanmıştır. Segregasyona uğrayan bölgelerde ısıl işlemin segregasyon davranışı üzerinde etkisinin incelenmesi için ısıl işlem deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel prosedür Deneysel Tasarım bölümünde açıklanmıştır. Buna göre yapılan ısıl işlemlerin sonucu bu bölümde irdelenmiştir. Slablara uygulanan ısıl işlemler üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 800 °C sıcaklıkta tavlanan numuneler incelenmiştir. Çalışmalarda II nolu döküm kullanılmıştır. Yapılan ilk tavlama işlemi 800 °C sıcaklıkta 1 saat olarak gerçekleştirilmiş ve numuneler suda ve havada soğutulmuştur. II nolu dökümden alınan sonuçlar Şekil 5.15 ve Şekil 5.17 aralığında verilmiştir.



Şekil 5.15 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğutulmuş halinin mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi.

Şekil 5.15'de II nolu numunenin 800 °C'de 1 saat tavlama sonrası havada soğutulmuş mikroyapısı verilmiştir. Görülen mikroyapıda yüzeyde yeniden tufal oluşumu ve tufal altından taneler arasına ilerleyen bakır segregasyonu görülmektedir. Bu görüntü daha önce oluşan bakır segregasyonunun bir sonucu olmakla birlikte yeni oluşmaya başlamış bir segregasyon da olabilir. Diğer mikroyapı görüntülerinde bu sonuca ek olarak sadece yüzeyde değil yüzeyin daha alt bölümlerinde de bakır segregasyonları görülmüştür. Ayrıca yapılan incelemede malzemenin orta kısımlarında çok daha küçük boyutlu çökelti benzeri Cu varlığına rastlanmıştır.



Şekil 5.16 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğutulmuş halinin mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi.



Şekil 5.17 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısının optik mikroskop fotoğrafi.

II nolu dökümün 800 °C sıcaklıkta 1 saat tavlama sonrası suda soğutulmuş hali mikroyapıları incelenmiştir. İncelenen mikroyapılarda bakır segregasyonlarında gerileme görülmemiştir. Taneler arası bakır segregasyonunun daha da şiddetli olarak arttığı görülmüştür. Taneler arası bakır segregasyonunun optik mikroskop ile çekilen mikroyapı görüntüsü Şekil 5.18'de verilmiştir. Görülen mikroyapıda soğuma öncesi östentit tane sınırlarında zenginleşen bakır segregasyonlarının ani soğuma ile birlikte difüze olamadan sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 5.18 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve taneler arası bakır segregasyonu.

Alınan başka bir mikroyapı görüntüsünde havada soğumaya benzer şekilde çeliğin orta kısımlarında partikül halinde çökelmiş Cu saptanmıştır. Bu çökelti daha önce incelenen numuneye benzer özellik göstermektedir. Şekil 5.19'de verilen çökelti ferrit tanesi içerisinde görülmektedir. Cu'ın Fe'in ferrit halinde düşük çözünürlüğünün olması çökeltinin ferrit içerisinde bulunmasını açıklamaktadır. Mikroyapı incelendiğinde 800 °C sıcaklığın su verme ile martenzit oluşturabilecek yeterlilikte olmadığı ve mikroyapıda ferrit-perlit yapısının bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.19 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü.

800 °C sıcaklıkta 4 saat tavlanmış II nolu döküm numuneleri incelendiğinde ortaya belirgin bir fark çıkmamıştır. Havada soğumuş numunede 1 saat tavlanmış numuneye benzer yapıda haddeleme etkisi ile oluşan uzamış bakır segregasyonları görülmüştür. Görülen bu bakır segregasyonunun optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.20 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve hadde yönünde uzamış bakır segregasyonu.

Mikroyapı incelendiğinde önceki bulgulara paralel olarak Cu partikül segregasyonu bulunnuştur. Morfoloji ve büyüklük olarak önceki bulgularla paralellik gösteren partikülün görüntüsü Şekil 5.21'de verilmiştir. Ayrıca mikroyapıda ince ferrit-perlitin varlığı ve yeniden kristalleşme sonras incelmiş tane yapısı görülebilmektedir.

1 saat ve 4 saatlik tavlamanın 800 °C sıcaklıkta ve havada soğutma durumunda etkilerinin bakır segregasyonu ve çökelmesi üzerinde önemsiz olduğu bu çalışma ile görülmüştür. 800 °C sıcaklıkta tavlamanın 4 saatte daha ince taneli mikroyapı oluşturduğu gözlemlenmiştir fakat oluşan mikroyapının ve tavlama süresinin havada soğuma ile birlikte Cu davranışına karşı olumlu veya olumsuz bir etki yaratmadığı, bakır segregasyonu varlığının aynen devam ettiği saptanmıştır.



Şekil 5.21 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü.

800 °C'de 4 saatlik tavlama sonrası suda soğutulan numunelerde haddeleme işleminde oluşmuş olan yüzey altı bakır segregasyonunun varlığı devam etmektedir. Alınan optik mikroskop görüntülerinde önceki incelemelere benzer bulgulara rastlanmıştır. Segregasyon varlığında azalma görülmemiş, çeliğin orta kısımlarında partikül şeklinde Cu varlığı saptanmıştır. Yüzey altında oluşan segregasyonun optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.22'de verilmiştir. Yüzey altında oluşan iç oksitler siyah noktalar halinde, bakır segregasyonu ise turuncu bakır renginde görülmektedir. Uzun tavlama süresi ile yüzeyde dekarbürizasyon gerçekleşmiştir. Gerçekleşen dekarbürizasyon sonrası yüzeyde ferrit mikroyapısı görülmektedir. Düşük karbon içerikli yüzey oluşması su verme işleminde yüzeyin ferritik kalmasını sağlamıştır. Su verme ile sağlanan soğuma hızı martenzit veya beynit oluşturabilecek hızda değildir. Orta kısımlardan alınan görüntüde ferrit-perlit mikroyapısı görülmektedir. Orta kısımdan alınan mikroyapı görüntüsü ve oluşan bakır partikülü Şekil 5.23'te verilmiştir. Bakır partikülü daha önceki incelemelerde görüldüğü gibi ferrit tanesi içerisinde görülmektedir.



Şekil 5.22 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı yüzey altında görülen bakır segregasyonu.



Şekil 5.23 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 800 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü.

900 °C sıcaklığında 1 saat yapılan tavlama ve ardından havada soğuma sonuçları aşağıda verilmiştir. Elde edilen sonuçlar 800 °C'de yapılan işlem sonuçlarına benzerlik

göstermektedir. Yüzey altında oluşan segregasyon Şekil 5.24'te verilmiştir. Tufal ve çelik yüzeyi arasında segrege olan bakır turuncu olarak görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta işlem sonrasında yüzeyde yeni oksidasyon tabakası oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.24 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.

Şekil 5.25'te verilen numunenin orta kısımlarından alınan görüntüde daha önceki incelemelere benzer şekilde ferrit içerisinde segrege olmuş Cu partikülü görülmektedir. Görülen Cu partikülü ve orta kısımın mikroyapısı Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.25 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü.

Aynı sıcaklıkta yapılan tavlama sonrasında yapılan suda soğutma işleminin sonuçları sırasıyla Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de verilmiştir. Yüzey kısmında görece daha fazla bakır segregasyonu görülmektedir. Orta kısımın incelemesinde ise su verme sonucunda oluşan martenzitik mikroyapı görülmektedir. Martenzitin yanı sıra mikroyapıda kalıntı östenit görülmektedir. Kalıntı östenitin içerisinde Cu partikülü saptanmıştır. Cu elementinin östenit fazında ferrite oranla daha yüksek çözünürlüğünün olması kalıntı östenit içerisinde Cu bulunmasını açıklamaktadır. Hızlı soğuma ile birlikte oluşan martenzitte Cu görülmemektedir.



Şekil 5.26 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.



Şekil 5.27 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve kalıntı östenitte bakır partikülü.

4 saat boyunca 900 °C'de tavlanan ve havada soğutulan numunelerde benzer sonuçlar görülmüştür. Yapılan incelemelerde yüzey altında bakır segregasyonu ve numune orta bölümünde partikül halinde bakır saptanmıştır. Yapılan incelemelerin sonuçları yüzey için Şekil 5.28'de orta kısımların inceleme sonuçları için ise Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.28 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.

Yüzeyde oluşan bakır segregasyonu ile birlikte yeni oluşan oksit tabakası da görülmektedir. Yapılan inceleme sonucunda oluşan bakır segregasyonunun genellikle oksit tabakasının altında gerçekleştiği, oksit tabakası içinde yer yer Cu varlığı görüldüğü belirlenmiştir. Şekil 5.28'de çelik yüzeyinde bakır segregasyonu görülmekle beraber bir kısım bakırın oksit tabaka içerisinde bulunduğu görülebilmektedir. Şekil 5.28'de sol kısımda siyah renk olarak görülen bölüm tufaldir. Optik mikroskopta dağlama sonucu turuncu olarak görülen Cu'ın tufal içerisindeki varlığı Şekil 5.28'de görülmektedir.



Şekil 5.29 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde bakır partikülü.

Şekil 5.29'da daha önceki incelemelerde görülen bakır partikülünün ferrit içerisindeki çökelmesi görülmektedir. Mikroyapıda yoğun olarak perlit görülmektedir. Görülen Cu partikülü az miktarda görülen ferrit içerisindedir.

900 °C'de 4 saat tavlama sonrasında suda soğumanın gerçekleştirildiği numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 5.30'da yüzey için Şekil 5.31'de orta kısım için verilmiştir. Görüntülerden elde edilen sonuçlarda suda soğumanın martenzitik dönüşümü gerçekleştirdiği, yüzey bölgesinde bakır segregasyonunun devam ettiği ve oksit tabakası ile bağlantılı olduğu saptanmıştır. Orta kısımların incelenmesinde 1 saatlik tavlama sonrası su vermeye işleminden farklı olarak Cu partikülü tamamen martenzitik mikroyapı ile çevrilidir. Bu sonuç 4 saatlik tavlama süresinin mikroyapıyı tamamen martenzitik dönüşüme uygun hale getirdiğini göstermektedir. Orta kısımlarda martenzitik dönüşüm görülmesine rağmen yüzeyde oksidasyon ve dekarbürizasyon sonucunda azalan karbon miktarı östenit-martenzit dönüşümünün suda soğutma ile karşılanamayacağını göstermektedir.



Şekil 5.30 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.



Şekil 5.31 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 900 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve bakır partikülü.

1000 °C tavlama sıcaklığında yapılan ısıl işlem deneylerinde elde edilen sonuçlar toplu halde irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1 saatlik tavlama süresi sonrasında havada soğutulan numunelerde yüzeyde bakır segregasyonu bulunmaktadır. Çeliğin orta kısımında ise ferrit fazı içerisinde Cu partikülü görülmektedir. Aynı tavlama süresi sonrasında suda yapılan soğutma sonrasında yüzeyde havada yapılan soğutmaya oranla daha fazla bakır segregasyonu saptanmıştır. Orta kısımlarda yapılan incelemede martenzit içerisinde Cu partikülü görülmektedir. Orta bölümde yapı tamamen martenzite dönüşmüştür. Malzemenin yüzey kısmında okdisasyon ve dekarbürizasyon sebebiyle oluşan karbon fakirleşmesi sonucuna martenzitik dönüşüm gerçekleşmemiş yüzey ferrit olarak görülmüştür.

1000 °C sıcaklıkta 4 saatlik tavlama sonrası yapılan mikroyapı incelemesinde havada soğutulan numunede 1 saatlik tavlama sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yüzey altında bakır segregasyonu devam etmekte orta kısımlarda ise ferrit fazında Cu partikülü bulunmaktadır. 4 saatlik tavlama süresi sonrasında su verilen numunede yüzey altı segregasyon ve orta kısımlarda Cu partikül çökelmesi görülmüştür. Suda soğuma sonrası yapılan incelemede bakır segregasyonunun görece az olduğu ve orta kısımlardaki Cu partiküllerinin daha önceki numunelere oranla daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçların tamamı art arda mikroyapı fotoğrafı olarak verilmiştir. 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğutulmuş numunenin yüzey görüntüsü ve yüzeyde oluşan bakır segregasyonu Şekil 5.32'de, orta kısımlarda görülen Cu partikülü ve mikroyapı görüntüsü Şekil 5.33'te verilmiştir. 1000 °C'de 1 saat tavlanmış sonrasında su verilmiş numunenin yüzey görüntüsü Şekil 5.34'te, orta kısımlarının görüntüsü Şekil 5.35'te verilmiştir. 1000 °C tavlama sıcaklığında 4 saat tavlanan ve havada soğuyan numunenin yüzey kesit görüntüsü Şekil 5.36'da, numunenin orta kısımlarında ferrit içerisinde görülen Cu partikülünün görüntüsü ise Şekil 5.37'de verilmiştir. Aynı sıcaklık ve sürede tavlanan fakat suda soğutulan numunenin yüzey kesiti Şekil 5.38'de, martenzitik mikroyapısının görüldüğü orta kısım mikroyapısı ise Şekil 5.39'da verilmiştir.



Şekil 5.32 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.



Şekil 5.33 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde cu partikülü.



Şekil 5.34 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.



Şekil 5.35 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve martenzit içerisinde cu partikülü.



Şekil 5.36 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.



Şekil 5.37 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 4 saat tavlanmış ve havada soğumuş mikroyapısı ve ferrit içerisinde cu partikülü.



Şekil 5.38 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 4 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve yüzeyde bakır segregasyonu.



Şekil 5.39 : II nolu dökümün haddeleme sonrası 1000 °C'de 1 saat tavlanmış ve suda soğumuş mikroyapısı ve martenzit içerisinde cu partikülü.

Tüm sonuçlar toplu olarak irdelendiğinde artan tavlama sıcaklığı ile birlikte bakır segregasyonu derecesinde kısmi azalma görülmektedir. Artan sıcaklık ile birlikte Fe içerisinde Cu çözünürlüğünün de artması bu sonucu desteklemektedir. Artan çözünürlükle birlikte Cu östenit içerisinde çözünerek matriste serbest halden yer alan atomu haline geçmektedir. Hızlı soğuma sonucunda su verilen numunelerde çözünen Cu östenit dışına difüze olabilecek zamanı bulamadığı için segregasyon miktarı daha az görülmektedir. Buna rağmen oksidasyonun tavlama süresince devam ediyor olması segregasyonun tamamen ortadan kalkmasını engellemiştir. Yapılan incelemelerde partikül şeklinde çökelen bakırın tercihli olarak ferrit içerisinde bulunduğu görülmüştür. Östenit içerisinde çözünmüş halde bulunan Cu soğuma ile birlikte östenit ferrit dönüşümü sırasında çözünürlüğünü yitirmiş fakat ferrit içerisinde çökelmiştir.

Isıl işlem yapılarak oksidasyona açık bir ortamda bakır segregasyonunun engellenemediği, oluşan segregasyonun ısıl işlem koşullarına göre azalma eğilimi gösterdiği görülmüştür. Bu sonuç Cu'ın çelik içerisindeki davranışını anlamak için yararlı olsa da teknik uygulama açısından Cu'ın yarattığı sıcak yırtılma sorununun ısıl işlemle çözülemeyeceğini göstermektedir.

SEM ve EDS analizi uygulanan bakır segregasyonunun görüntüsü Şekil 5.40'ta verilmiştir. Yapılan analizde segrege olan bakırın çeliğe karşı durumu incelenmiştir. Cu bölgesinin EDS analizi yapılmış ve iki farklı Cu partikülünü kesecek şekilde EDS hattı çekilmiştir. Hat boyunca yapılan EDS analizi Cu'ın segrege olduktan sonra çelikle herhangi bir faz geçiş bölgesi oluşturmadığı ve çelik içerisinde tamamen ayrı bir faz olarak bulunduğu görülmüştür. Cu ve Fe yoğunluğunu gösteren EDS çizgileri tam bir zıtlık içerisinde ve keskin olarak karşıttır. Faz geçiş bölgelerinde bu çizgilerin dikey karakterli olması arada bir geçiş bölgesinin bulunmadığını göstermektedir. 1 nolu EDS bölgesinin analizi Çizelge 5.3'te verilmiştir. EDS çizgi analizinin sonucu ise Şekil 5.41'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : II nolu dökümde görülen Cu partikül segregasyonunun EDS analizi sonuçları.

EDS Noktası	Si%	Fe%	Cu%	Cl%	O%
Ι	0.65	4.06	94.11	0.25	0.93



Şekil 5.40 : II nolu dökümde görülen Cu partikül segregasyonunun SEM görüntüsü, 1 nolu EDS bölgesi ve 2 nolu EDS çizgisi.



Şekil 5.41 : II nolu dökümde görülen Cu partikül segregasyonunun EDS çizgisinin sonucu (üstte Fe, altta Cu).

Yapılan ısıl işlem deneylerinin mekanik özelliklere etkisinin belirlenmesi için sertlik ölçümü deneylerin yapılışı kısmında belirtilen prosedür uygulanarak yapılmıştır. Elde edilen sertlik sonuçlarında numunelerde havada soğuma ve suda soğuma arasında farklılıklar olduğu görülmüştür. Yapılan ölçümlerin sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir. Sertlik değerleri incelenen numunelerde su verilen tüm numuneler için

havada soğumuş numunelerden daha yüksektir. Su verme ile gerçekleşen hızlı soğuma ve martenzitik dönüşüm çeliğin sertliğinin artmasına neden olmuştur. En yüksek sertlik değeri 900 °'de 1 saat tavlandıktan sonra su verilen numunede ölçülmüştür. 800 °C'de tavlama süresinin artması ile elde edilen sertlik değerleri artış göstermesine karşın 900 ve 1000 °C'de tam tersi etki ortaya çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıkta tane büyümesinin daha etkin olarak kendini göstermesi ile birlikte sertlik değerleri tavlama süresinin artması ile birlikte tane büyümesi dolayısyla düşmektedir.

Sıcaklık, °C	Tavlama Süresi	Soğutma Ortamı	Sertlik, HV
	1 Cost	Hava	331
800	1 Saat	Su	428
800	1 Sect	Hava	346
	4 Saat	Su	506
	1 Sect	Hava	403
900	1 Saat	Su	634
	1 Sect	Hava	570
	4 Saat	Su	584
	1 Sect	Hava	504
1000	1 Saat	Su	534
	4 Sect	Hava	479
	4 Saal	Su	502

Çizelge 5.4 : Isıl işlem uygulanan 0.90% Cu içeren haddeleme numunelerinin mikrosertlik değerleri.

5.4 Farklı Tavlama Ortamlarının Segregasyon Üzerinde Etkisi

Deneysel tasarım kısmında belirtilen prosedüre göre yapılan farklı ortamlarda tavlamanın sıcak yırtılma ve segregasyon üzerinde etkisi bu bölümde incelenmiştir. Yapılan çalışmada IV nolu dökümlerden alınan numuneler kullanılmıştır. Yüksek Cu içeriğinin oluşacak Cu etkisini daha iyi yansıtacağı düşünülerek bu karar verilmiştir. Ar gazı altında yapılan tavlama işlemi için tüp fırın, kok tozu ve atmosferik koşullar altında yapılan tavlama için ise kamara tipi elektrik dirençli fırın kullanılmıştır. Yapılan deneyler 1200 °C sıcaklıkta 4 saat tavlama ve fırında soğuma şeklinde gerçekleştirilmiştir. Soğuma tamamlandıktan sonra numuneler fırından alınarak sıcak bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler kaba ve ince zımpara işlemlerinin

ardından çuhada alümina pasta ile parlatma yapılarak metalografik inceleme için hazır hale getirilmiştir. Parlatılan numuneler dağlayıcı ile dağlanmış sonrasında yüzeye altın kaplanarak Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'nda incelenmiştir.

İlk olarak atmosferik koşullarda tavlanan numune incelenmiştir. Yapılan incelemede 4 saatlik tavlama sonrası yoğun oksidasyon oluştuğu ve yüksek miktarda malzeme kaybı yaşandığı gözlemlenmiştir. Yüzey incelendiğinde tane sınırlarında yüksek oranda Cu varlığı saptanmıştır. Oksidasyon ile yüksek miktarda malzeme kaybı yaşanması Cu'ın görece fazlalaşmasına neden olmuştur. Yüzeye dik açıdan alınan görüntü Şekil 5.42'de verilmiştir. Görüntü üzerinde görülen analiz noktalarının sonucu ise Çizelge 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.42 : IV nolu dökümün atmosferik koşullarda 4 saatlik tavlama sonrası SEM yüzey görüntüsü ve EDS noktaları.

EDS Noktası	Fe%	Cu%
Ι	14.59	85.41
II	7.53	92.47
III	-	100
IV	-	100
V	7.61	92.39
VI	5.81	94.19
Alan I	6.96	93.04

Çizelge 5.5 : Şekil 5.42'deki EDS noktalarının analiz sonuçları.

Sonuçlar tane sınırlarının tamamen Cu ile sarıldığını ve tane sınırı segregasyonunun yüksek olduğunu göstermiştir. Yapılan EDS analizinde yüksek miktarda Cu saptanmıştır. Yüzeyden kaldırılan tufalin altında taneler arası segregasyonun yüzey boyunca devam ettiği görülmüştür. Yapılan çizgi EDS analizi ve sonucu Şekil 5.43'te verilmiştir. Yapılan çizgi analizinde de tane sınırlarında Cu miktarının en yüksek konsantrasyonuna ulaşırken Fe miktarlarının en düşük konsantrasyonu gösterdiği ve önceki çalışmalarda görülen geçiş bölgesi içermeyecek şekilde bir segregasyonun varlığı görülmüştür.



Şekil 5.43 : Numune yüzeyinde yapılan çizgi EDS analizi ve sonucu.

Yüzey kesiti incelendiğinde bakır segregasyonunun yüzeyden malzeme içerisine doğru ilerlediği görülmüştür. Yüzey kesit SEM görüntüsü Şekil 5.44'te verilmiştir. Kesit görüntüsünde yaklaşık 700 mikron derinliğe ulaşan Cu penetrasyonu saptanmıştır. Kesitte yapılan EDS analizlerinin sonucu Çizelge 5.6'da verilmiştir. SEM analizinde kullanılan Backscattered Electron (Geri Saçınan Elektron) görüntüleme tekniğinde Cu atom ağırlığının Fe atom ağırlığından fazla olması dolayısıyla Cu içeren noktalar daha beyaz veya parlak görülmektedir. EDS analizinde bu açık renkli görülen noktalar hedef alınmıştır. Analiz sonucunda açık renkli görülen noktaların yoğun Cu içerdiği ve Cu'ı temsil ettiği anlaşılmıştır. EDS noktalarından 1, 2 ve 3 nolu noktalar tamamen Cu olarak 5 nolu nokta ise penetrasyonun uç noktasında Cu-Fe olarak görülmüştür. 4 nolu EDS noktası ise çeliği temsil etmekle birlikte oksidatif ortamda yapılan tavlama ile bir miktar O içermektedir.



Şekil 5.44 : Oksidatif ortamda tavlanan numunenin yüzey kesit görüntüsü.

EDS Noktası	Fe%	Cu%	O%
Ι	-	100	-
II	-	100	-
III	-	100	-
IV	93.36	-	5.54
V	21.19	78.81	-

Çizelge 5.6 : Şekil 5.44'deki EDS noktalarının analiz sonuçları.

Kok tozu altında yapılan 4 saatlik tavlama sonucunda elde edilen sonuçlar bu bölümde irdelenmiştir. Kok tozu altında yapılan tavlamada oksidasyon görülmemiştir. Kok tozu çelik yüzeyi ile reaksiyon vererek yüzeyde değişikliklere sebep olmuştur. Metalografik olarak hazırlanan numunenin yüzey SEM görüntüsü ve EDS noktaları Şekil 5.45'te verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda tane sınırlarında kok tozu kaynaklı olarak kükürt tespit edilmiştir. Tane sınırlarında S varlığı ile birlikte Cu varlığı da saptanmıştır. S elementi havaya açık ortamda yapılan tavlama sonucuna benzer şekilde ağ yapısında çelik tanelerini saran bir morfoloji göstermektedir. Yapılan EDS analizlerinin sonucu Çizelge 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.45 : Kok tozu altında 4 saat tavlanan numunenin yüzey SEM görüntüsü.

/	EDS Noktası	Fe%	Cu%	S%	
	I	100			
	II	65.39		34.61	
	III	52.27	14.54	33.19	
	IV	66.89	-	33.11	

Çizelge 5.7 : Şekil 5.45'teki EDS noktalarının analiz sonuçları.

Kok tozunda bulunan S tane sınırlarına tercihli olarak difüze olmuştur. 3 nolu EDS noktasında ise S ile birlikte Cu bulunmaktadır. Bu sonuç S difüzyonunun tercihli olarak Cu'ın bulunduğu bölgelerde gerçekleştiğini göstermektedir. Termodinamik olarak Cu'ın S afinitesi Fe'in S'e olan afinitesinden yüksektir. Bu yüzden S tercihli olarak Cu olan bölgeleri, yani tane sınırlarını tercih etmiştir. Tane sınırlarında görülen S segregasyonu görüntüde koyu renkli olarak görülmektedir. Tane sınırı sülfürizasyonu atmosferik koşullarda yapılan tavlama ile birlikte değerlendirildiğinde Cu bulunan bölgenin sülfürizasyonu olarak düşünülebilir. Kok tozunun varlığı oksidasyonu engellediği için tane sınırlarında Cu zenginleşmesi kısıtlı olarak görülmüştür. Yüzey kesiti alınarak yapılan SEM incelemesi ve EDS analizi Şekil 5.46 ve Çizelge 5.8'de verilmiştir. Alınan yüzey kesitinde yüzey kalitesinin bozuk olduğu ve topografyasının düzgün olmadığı görülmektedir. EDS analizinde ortaya çıkan

sonuca göre yüzeyde kok kül kaynaklı SiO₂ bulunmaktadır. S yüzey altına inmemiş ve sadece yüzeyde görülmüştür. Yüzeyden merkeze doğru yapılan noktasal incelemelerde yüzeyin altında oksidasyon görülmüş, merkeze doğru gidildiğinde oksidasyon görülmemiştir.



Şekil 5.46 : Kok tozu altında tavlanan numunenin yüzey kesit SEM görüntüsü.

EDS Noktası	Fe%	O%	Si%	
Ι	-	54.93	45.07	
II	90.81	9.19	-	
III	100	-	-	

Çizelge 5.8 : Şekil 5.46'daki EDS noktalarının analiz sonuçları.

Kok tozu altında gerçekleştirilen tavlama işleminde yüzeyde SiO₂ ve bir miktar oksidasyon görülmüştür. Atmosferik ortamda görülen yüzey altı penetrasyonu görülmemiş, tane sınırlarında görülen S segregasyonu yüzey ile sınırlı kalmıştır.

Ar ortamında tüp fırında gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numune metalografik hazırlama işlemlerinden sonra Au ile kaplanmış ve diğer numuneler ile aynı şekilde yüzey ve kesit görüntüleri alınmıştır. Yüzeyden alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 5.47 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir. Ar gazı altında yapılan tavlamada segregasyon veya faz farklılığı görülmemiştir.



Şekil 5.47 : Ar gazı altında tavlanan numunenin yüzey görüntüsü ve EDS noktası.

|--|

EDS Noktası	Fe%	O%	Cu%	
I	100		-	

Alınan yüzey kesitinde yüzey kalitesinde herhangi bir bozulma olmadığı ve başlangıç yapısını koruduğu görülmüştür. Oksidasyon veya yüzey difüzyonu gerçekleşmediği için segregasyon görülmemiştir. Yüzey kesitinin SEM görüntüsü ve yapılan EDS analizleri Şekil 5.48 ve Çizelge 5.10'da sırasıyla verilmiştir.



Şekil 5.48 : Ar gazı altında tavlanan numunenin yüzey kesit SEM görüntüsü ve EDS noktaları.

EDS Noktası	Fe%	O%	Cu%	
Ι	100	-	-	
II	100	-	-	

Cizelge 5.10 : Şekil 5.48'deki EDS noktasının analiz sonuçları.

Alınan sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde bakır segregasyonunun oluşması için gerekli şartlar belirlenmiştir. Sonuçlara göre bakır segregasyonunun oluşması için oksidasyon şarttır. Oksidasyonun bulunduğu numunede yüksek miktarda taneler arası segregasyon görülmüştür ve yüzeyden alt kısma penetrasyon izlenmiştir. Kok tozu ile yapılan çalışmada ise taneler arasında kükürt ve kükürte bağlı olarak bakır segregasyonu görülmüştür. Kükürtün taneler arasına difüzyonu ve yerleşme mekanizması tam olarak ortaya çıkarılamamıştır. Cu'ın kısmi olarak taneler arasında görülmesi, numunede az miktarda da olsa oksidasyonun varlığı taneler arasına S yerleşmesinin Cu segregasyonuna bağlı olabileceği hakkında fikir vermektedir. Tane sınırlarında bulunan Cu ve Cu afinitesi sebebiye kokta bulunan S'ün tane sınırlarında çökmesi olası görülmektedir. Ar gazı altında yapılan tavlama ise Cu'ın segregasyon için elzem olduğunu göstermiştir.

5.5 Oksidasyon Kinetiği Sonuçları

Cu'ın çeliğin oksidasyonu üzerindeki etkisinin ölçülmesi için oksidasyon kinetiği çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan çalışmanın deneysel prosedürü deneysel tasarım bölümünde detaylı olarak verilmiştir. Elde edilen oksidasyon kinetiği sonuçları ilk aşamada sıcaklık ve süreye bağlı olarak yüzey alanı başına kütle artışı cinsinden ölçülmüştür. Yapılan bu ölçümün sonuçları literatürden elde edilen hesaplama yöntemi kullanılarak reaksiyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Yapılan oksidasyon kinetiği çalışmasında I, II ve IV nolu dökümler kullanılmış ve Cu oranına bağlı olarak oksidasyon için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

900 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon kinetiği çalışmalarının sonuçları Şekil 5.49'da verilmiştir. Grafikte düşey eksen birim alan başına kütle artışını yatay eksen ise süreyi temsil etmektedir. Dökümler farklı renklerde ifade edilmiştir. Grafikte 900 °C sıcaklıkta ağırlık artışını en fazla olduğu numunenin I nolu döküm olduğu görülmektedir. II ve IV nolu döküm numunelerinin ağırlık artışının daha az olduğu

görülmektedir. Cu oranının yüksek olduğu II ve IV nolu numunelerde oksidasyonun 20 dakikalık süre sonrası belirli bir rejime oturduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 5.49 : 900 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon sonucu ağırlık artışının zamana bağlı eğrisi.

1000 °C sıcaklıkta yapılan ölçümler Şekil 5.50'de verilmiştir. Eksenler ve numunelerin ifade biçimi ifade bütünlüğü açısından Şekil 5.44 ile aynı yapılmıştır. 1000 °C sıcaklıkta oksidasyon hızlarında 900 °C sıcaklığına göre farklılık ortaya çıkmıştır. Şekil 5.45'te görüldüğü üzere ağırlık artışı en fazla 2.00% Cu içeren IV nolu dökümde görülmüştür. I ve II nolu dökümlerin ağırlık artışları ise birbirlerine paralel olarak ilerlemiştir. Yapılan ölçümlerde bir önceki sonuçlara benzer şekilde 20 dakikalık oksidasyon süresi sonrası yavaşlama ve 30 dakika sonrasında düzenli oksidasyon oluşumu görülmüştür.



Şekil 5.50 : 1000 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon sonucu ağırlık artışının zamana bağlı eğrisi.

1100 oC sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon kinetiği çalışmalarında daha düşük sıcaklıklardaki sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Oksidasyonda iki aşama görülmektedir. İlk oksidasyon aşamasında bir yavaşlama görülmektedir. 30 dakika oksidasyon sonrasında ise oksidasyon rejimi düzenli hale gelmiştir. Alınan sonuçlarda 2.00% Cu içeren IV nolu döküm daha fazla ağırlık artışı göstermiştir. 0.20% ve 0.90% Cu içeren I ve II nolu dökümlerin oksidasyon ağırlık artışı birbirine daha yakın seyretmektedir. 1100 oC'de yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.51'de verilmiştir.



Şekil 5.51 : 1100 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon sonucu ağırlık artışının zamana bağlı eğrisi.

Kinetik çalışmaları için belirlenen son sıcaklık 1200 °C'dir. 100 °C artış adımları kullanılarak yapılan deneylerden sonuncusunda farklı bir oksidasyon rejimi görülmüştür. Sıcaklık artışı ile birlikte düzenli oksidasyon rejimi bozulmuştur. Özellikle II nolu dökümün oksidasyon davranışı düzenli rejimden çıkarak belirsiz artış ve azalışlar göstermektedir. I ve IV nolu dökümlerin ağırlık artışları ise daha düzenli olmasına karşın belirli bir rejimde ilerlememektedir. Elde edilen bu sonuçlarla birlikte ağırlık artışının süreye bağlı ilişkisinin incelenmesi tamamlanmıştır. Ağırlık artışının süreye bağlı ilişkisi Şekil 5.52'de verilmiştir.



Şekil 5.52 : 1100 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon sonucu ağırlık artışının zamana bağlı eğrisi.

Oksidasyon çalışmaları sonrasında numunelerde oluşan oksit tabakaları incelenmiştir. I ve IV nolu dökümlerden tufal örnekleri alınarak XRD analizi yapılmıştır. 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika süresince yapılan oksidasyon sonucunda yüzeyde ortaya çıkan tufal kırılarak el ile seramik havanda öğütülmüş ve D8 Bruker XRD cihazında 2º/dakika hızında 20°-70° 20 açısı aralığında XRD patterni çekilmiştir. Yapılan XRD analizinde düşük ve yüksek Cu içeren çelikler arasında fark olduğu saptanmıştır. Düşük Cu içerikli çelikte daha düşük O₂ potansiyelli demir oksitler tespit edilmiştir, buna karşın yüksek yüksek Cu içeren çelikte daha yüksek miktarda oksitlenme görülmüştür. XRD analizi ve sonucu Şekil 5.53'te verilmiştir. 0.20% Cu içeren çelikte manyetit ve wüstit fazları ağırlıkta görülmektedir. 2.00% ise manyetit ve hematit fazları görülmektedir. Hematit fazının oksidasyon sonucunda görülmesi oksidasyon işleminin tamamlandığını göstermektedir. Wüstit ağırlıklı tufal oksijence doyuma ulaşmamış ve oksidasyona devam edebilecek kapasitede bir tufal olarak değerlendirilmektedir. Hematit ise oksidasyonun tamamlandığını ve oksitlenecek malzemenin tükendiği veya azaldığını göstermektedir.



Şekil 5.53 : I ve IV nolu dökümlerin 90 dakika oksidasyon sonrası tufal tabakasının XRD patterni ve faz analizi.

Yüzeyden tufalin kaldırılmasından sonra yüzeylerden kesit alınarak yüzey metalografik olarak incelenmiştir. Yapılan incelemede tezin bütününde kullanılan metalografi teknikleri kullanılmıştır. Cu'ın düşük ve yüksek miktarda bulunmasının farkının anlaşılması için I ve IV nolu dökümlerin oksidasyon numuneleri incelenmiştir. İnceleme için her iki numuneden de 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksitlenen numuneler seçilmiştir. Yüzeylerden alınan optik mikroskop görüntüsü I nolu döküm için Şekil 5.54'te verilmiştir. Alınan görüntüde çelik yüzeyinde oluşan tufal tabakası görülmektedir.



Şekil 5.54 : I nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasyonu sonucunda yüzey kesit görüntüsü.

Yüksek Cu oranına sahip IV nolu dökümün yüzey kesitinin optik mikroskop görüntüsü Şekil 5.55'de verilmiştir. Mikroyapı incelendiğinde yüzeyde tufal ile çelik arasında bakır segregasyonu görülmektedir. Tufalin bakır segregasyonunun da etkisi ile daha gevşek olması dolayısıyla bir kısmının yüzeyden koptuğu anlaşılmıştır. IV nolu dökümün tufal kalınlığı I nolu döküme oranla daha az görülmüştür.



Şekil 5.55 : IV nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasyonu sonucunda yüzey kesit görüntüsü.

Cu varlığını doğrulamak ve yüzeyi daha yakından incelemek için IV nolu döküme SEM ve EDS analizleri uygulanmıştır. Yapılan analizler optik mikroskopta karakeristik Cu yapısı gösteren bölgenin Cu olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte blister olarak adlandırılan ve bakır segregasyonu ile çelik yüzey arasında bulunan boşluklar tespit edilmiştir. EDS noktalarını da içeren SEM görüntüsü Şekil 5.56'da verilmiştir. 3 farklı noktadan yapılan EDS analizi sonuçları Çizelge 5.11'de verilmiştir. 1 nolu EDS noktası tufali, 2 nolu EDS noktası bakır segregasyonunu ve 3 nolu EDS noktası ise yüzey altına yerleşen iç oksitleri göstermektedir. Analiz sonucunda termodinamik olarak Cu afinitesi yüksek olan S'ün Cu fazında zenginleştiği görülmektedir.



Şekil 5.56 : IV nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasyonu sonrası yüzey kesitinin SEM görüntüsü ve EDS noktaları.

	Çizelge 5.11	: Şekil 5.56'	daki EDS noktasının	analiz sonuçları.
--	--------------	---------------	---------------------	-------------------

EDS Noktası	Fe%	O%	Cu%	Mn%	S%
Ι	67.98	25.42	-	6.60	-
II	15.37	-	57.12		27.51
III	89.51	7.86	2.63	-	

Numunenin farklı bir bölgesinden alınan SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 5.57 ve Çizelge 5.12'de verilmtiştir. Analizler Cu'ın oksidasyon sürecinde yüksek oranda segrege olduğunu ve yüzeyde ayrıştığını göstermektedir.



Şekil 5.57 : IV nolu dökümün 1100 °C sıcaklıkta 90 dakika oksidasyonu sonrası yüzey kesitinin SEM görüntüsü ve EDS noktaları.

EDS Noktası	Fe%	O%	Cu%	
Ι	13.3	-	86.7	
II	86.92	13.08	-	

Çizelge 5.12 : Şekil 5.57'deki EDS noktasının analiz sonuçları.

Tüm sonuçlar toplu olarak değerlendirilerek kinetik bağıntılar yardımı ile oksidasyon aktivasyon enerjisi farklı Cu oranları için hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda literatürden faydalanılmıştır. Arrhenius eşitliği kullanılarak reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır. Eşitliğin kullanılmasında Cao ve arkadaşlarının kullandığı yöntem izlenmiştir[50]. Kullanılan hesaplama yöntemi (5.1) nolu denklemde verilmiştir. Denklemde kullanılan ΔW ifadesi birim alan başına kütle artışını ifade etmektedir. K_T ifadesi reaksiyon hız sabitini, t ise zamanı göstermektedir. Hesaplamalarda 90 dakikalık oksidasyon süreci incelenmiştir, t=90 dk olarak alınmıştır. Denklemde kullanılan üstel ifade oksidasyonun oluşumuna göre değişkenlik göstermektedir. Gevşek ve porozitenin yüksek olduğu oksit tabakalarında n<2, kompakt oksit tabakasının görüldüğü durumlarda ise n>2 olarak kabul edilmektedir. Bu hesaplamada blister oluşumu ve tufalin çelik yüzeyinden ayrılması sebebiyle n değeri n=1.5 olarak kabul edilmiştir.

$$\Delta W^n = K_T \cdot t \tag{5.1}$$

Yapılan hesaplamalar sonrasında ortaya çıkan K_T değerleri Çizelge 5.13'de verilmiştir. Elde edilen K_T değerleri doğal logaritma ve sıcaklık kullanılarak lineerleştirilerek eğimlerinden oksidasyon için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Çizilen eğriler Şekil 5.58 ile Şekil 5.60 aralığında verilmiştir.

	5		
Sıcaklık, °C	0.200/ Си	2.000/ Cu	
	0.20% Cu	0.90% Cu	2.00% Cu
900 °C	2.08x10 ⁻⁸	1.31x10 ⁻⁸	2.08 x10 ⁻⁸
1000 °C	1.09x10 ⁻⁷	1.09x10 ⁻⁷	1.62 x10 ⁻⁷
1100 °C	2.02x10 ⁻⁷	1.82 x10 ⁻⁷	2.47 x10 ⁻⁷
1200 °C	5.58x10 ⁻⁷	3.51 x10 ⁻⁷	6.96 x10 ⁻⁷

Çizelge 5.13 : Oksidasyon kinetiği çalışmalarında elde edilen sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabitleri.











Şekil 5.60 : 2.00% Cu içeren çeliğin lnKT – 1/T eğrisi.
Çizilen $\ln K_T - 1/T$ grafiklerin eğimlerinden aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. Eğimden aktivasyon enerjisinin elde edildiği formül aşağıda (5.2) no ile belirtilmiştir.

$$\mathbf{E}_{\mathbf{A}} = \mathbf{m.-R} \tag{5.2}$$

E_A aktivasyon enerjisini, m eğrinin eğimini, R değeri gaz sabitini belirtmektedir. Aktivasyon enerjileri Çizelge 5.14'te verilmiştir. Aktivasyon enerjilerinin çelikte bulunan Cu miktarı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Cu miktarının artması ile çeliğin oksidasyonunun başlaması daha çok enerjiye ihtiyaç duymaktadır.

Çizelge 5.14 : Çeliklerde Cu miktarına bağlı olarak oksidasyon aktivasyon enerjisi.

Cu%	E _A , kJ/mol
0.20% Cu	150.90
0.90% Cu	151.82
2.00% Cu	159.10

Oksidasyon kinetiği çalışmasında elde edilen tüm sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde çelikte Cu miktarının artmasının yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncine olumlu katkı yaptığı görülmüştür. Bu sonuç çelikte bulunan Cu'ın oksidasyonu engelleyici rolü olduğunu ortaya koymaktadır. Oksidasyon sonrası incelenen yüzey kesitlerinde Cu'ın yüzeyde tufal-çelik arayüzeyinde segrege olduğu görülmüştür. Buna ek olarak yapılan XRD çalışmasında yüksek Cu içerikli numunenin tufalinde hematit bulunmasına karşılık düşük Cu içeren numunede manyetit ve wüstit görülmektedir. Bu sonuca göre yüksek Cu içeren numune tufalinde oksitlenme sona yaklaşmış ve hematit olan bölgelerde tamamlanmıştır. Düşük Cu içeren çelik tufalinde ise hala oksidasyona uğrayabilecek wüstit ve manyetit bulunmaktadır.

Yüksek Cu'lı numunede oksidasyonun tamamlanması ve yüzeyde Cu segregasyonu ile birlikte blister bulunması tufal-çelik bağlantısını kesmektedir. Tufalin alttaki çelik ile bağlantısının kesilmesi difüzyon yoluyla oksijenin tufalden çeliğe ulaşmasını engellediği gibi Fe atomlarının da tufale difüze olarak oksitlenme için yeni Fe kaynağı oluşturmasını engellemektedir. Bu durum Şekil 5.61'de şematize edilmiştir.



Şekil 5.61 : Oksijen difüzyonunun düşük ve yüksek Cu içeren çeliklerde izlediği yolun şematik gösterimi.

Blister oluşumu üç farklı faktörden etkilenmektedir. Bu etkenler sıvılaşan Cu'ın oluşturduğu buhar basıncı, dekarbürizasyon ürünü olan CO ve CO₂ gazının buhar basıncı veya difüzyon sonucu oluşan Kirkendall Etkisi. Oluşan blister bu üç etkene bağlı olarak oluşmaktadır. Kirkendall Etkisi ile farklı difüzyon hızında olan iki elementin difüzyonu difüzyon bölgesinde bir boşluk bırakmaktadır[53]. Oluşan Kirkendall boşluğu Cu ve CO, CO₂ gaz basıncı ile birlikte genişleyerek makro boyutta blister oluşturabilmektedir. Blister oluşumu tufal-çelik arayüzeyinin bütünlüğü bozmakta ve oksidasyonu engellemektedir. Bu durum Cu miktarının artışı ile birlikte oksidasyon aktivasyon enerjisinin yükselmesine yol açmaktadır.

Blister oluşumu ve Cu segregasyonu oksijenin çeliğe difüzyonunu engellemektedir. Cu içeren çelikler için oksidasyon sürecinin aşamaları Şekil 5.62'de verilmiştir. Buna göre ilk olarak çelik östenit haline gelmektedir. Oksidasyonun ilerlemesi ile birlikte çelik yüzeyinde tufal oluşmaktadır. Sıcaklığın yüksek olması dolayısıyla tufal içerisinde kalan Cu partikülleri sıvılaşmaktadır. Cu'ın Fe'den daha soy bir metal olması dolayısıyla Cu oksitlenmemektedir. Sıvılaşan Cu partikülleri çelik yüzeyine difüze olmaktadır. Çelik yüzeyinde yoğunlaşan Cu sıvı halde östenit tanelerini ıslatmaktadır. Bunun sonucunda taneler arası Cu segregasyonu gerçekleşmektedir. Bu durumda Cu segregasyonu Fe ile karşılıklı difüzyona girer. Dekarbürizasyonun da etkisi ile blister oluşumu görülür. Süreç Cu'ın östenit taneleri arasında daha fazla segrege olması ile devam eder.



Şekil 5.62 : Cu içeren çeliklerde oksidasyon sürecinin şematik gösterimi.

5.6 II. Aşama Haddeleme Sonuçları ve Çatlak Analizi

II. aşama haddeleme çalışmalarında V, VI, VII ve VIII nolu slablar kullanılmıştır. Yapılan haddeleme çalışmalarının deneysel prosedürü deneysel tasarım kısmında verilmiştir. Haddeleme çalışmaları 1000 °C ve 1200 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta için gerçekleştirilmiştir. Alaşım elementlerinin özelliklerini daha iyi belirtmek için numuneler bu kısımda etkin alaşım elementleri vurgulanarak V nolu döküm Cu'lı, VI nolu döküm Cu-P'lu, VII nolu döküm Cu-S'lü ve VIII nolu döküm Cu-Mn'lı olarak adlandırılacaktır.

1000 °C sıcaklıkta yapılan haddeleme sonuçları çatlak miktarı ve ortalama çatlak boyu olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.63'de grafik olarak verilmiştir. Verilen grafikte çatlak miktarının 50 mm boyunca incelenen sayısı Cu'lı ve Cu-P'lu numuneler için eş olarak ölçülmüştür. Cu-S'lü numunede çatlak miktarı artmış, Cu-Mn'lı numunede ise ciddi bir azalış göstermiştir. Buna karşın incelenen çatlaklarda çatlak boyutu her bir alaşım elementi ile artış göstermiştir.



Şekil 5.63 : 1000 °C sıcaklıkta haddelenen numuneler için çatlak sayısı ve ortalama çatlak boyu uzunluğu.

1200 °C sıcaklıkta yapılan haddeleme sonucunda elde edilen çatlak sayısı ve ortalama çatlak boyu sonuçları Şekil 5.64'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cu alaşımlaması sonrasında sırasıyla alaşımlanan P, S ve Mn çatlak sayısını azaltıcı bir etki göstermiştir. Çatlak sayısının azalmasına karşın P ve S alaşımı çelikte 1200 °C sıcaklıktaki haddeleme esnasında oluşan ortalama çatlak boyunu arttırmıştır. Mn alaşımı ise çelikte oluşan çatlak sayısını ve ortalama çatlak boyutunu aynı anda azaltıcı etki göstermiştir.



Şekil 5.64 : 1200 °C sıcaklıkta haddelenen numuneler için çatlak sayısı ve ortalama çatlak boyu uzunluğu.

Her iki hadde sıcaklığında da alaşım elementlerinin oluşan çatlak sayısına ve ortalama çatlak boyuna etki ettiği görülmüştür. Ortaya çıkan sonuca göre 1000 °C sıcaklıkta alaşım elementinden bağımsız olarak oluşan çatlak miktarı ve çatlakların ortalama boyu 1200 °C sıcaklıkta yapılan haddelemeye oranla düşüktür. Daha düşük sıcaklıkta yapılan haddeleme işleminde çatlak oluşumu daha az gözlemlenmektedir. Düşük sıcaklıkta azalan oksidasyon miktarı ile ilintili olarak Cu segregasyonunun düşmesi beklenmektedir. Azalan Cu segregasyonu ile birlikte çatlak oluşumu da azalmıştır.

Çeliğe eklenen alaşım elementlerinin Cu'a olan etkileri termodinamik olarak incelendiğinde eklenen S ve P'un Cu ile bileşik yaparak Cu'ı çelik içerisinde kararlı konuma getirebileceği görülmüştür. Yapılan termodinamik analizler Şekil 5.65'te P için Şekil 5.66'da S için verilmiştir. Cu, P ve S ile Fe'den daha kararlı bileşikler oluşturmaktadır. Cu, P ve S çelik içerisinde bileşik oluşturarak çökelmektedirler [11], [31], [33], [35], [58], [59]. Buna göre çelikte azalan serbest Cu miktarı ile ilişkili olarak çeliğin haddeleme esnasındaki davranışı değişmektedir. Serbest Cu'ın azalması yüksek sıcaklıkta segrege olan Cu miktarını düşürmektedir. Segregasyon miktarının azalması çelikte çatlak oluşumunu azaltmakta ve yüzey kalitesinin iyileşmesini sağlamaktadır.



Şekil 5.65 : P'un Cu ve Fe ile oluşturduğu bileşiklerin sıcaklıkla serbest enerji değişimleri.



Şekil 5.66 : S'ün Cu ve Fe ile oluşturduğu bileşiklerin sıcaklıkla serbest enerji değişimleri.

Mn'ın çelik üzerindeki etkisi çelikte östenitin kararlı sıcaklık aralığını ve bölgesini arttırır. Cu çözünürlüğü olan östenitin artması, Cu'ın matris içerisinde katı çözelti olarak bulunmasına olanak sağlar. Alaşımdaki kimyasal kompozisyon Fe-Mn-Cu olarak sadeleştirilerek Mn'ın Cu'a olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla termodinamik hesaplama yöntemi ile Cu-(Cu+Mn+Fe) faz diyagramı FactSage programında çizdirilmiştir. Ortaya çıkan sonuç Şekil 5.67'de verilmiştir. Faz diyagramına göre Cu'ın östenit içerisinde çözünürlüğü artmış, östenit kararlı bölgenin daha düşük sıcaklıklarda da kararlı olması ile birlikte çelikte çözünebilir Cu miktarı düşük

sıcaklıklarda artış göstermiştir. 1000 °C sıcaklıkta çözünebilir Cu miktarı kütlece 5% civarında iken 1200 °C sıcaklığında bu miktar 9% dolaylarında görülmüştür.



Şekil 5.67 : Cu-(Fe+Cu+Mn) ikili faz diyagramı.

Oluşan çatlakların mikroyapı incelemelerinde optik mikroskopi ve SEM/EDS analizleri kullanılmıştır. Yapılan optik mikroskop incelemelerinde numunelerden hadde yönünde kesitler alınarak metalografik hazırlama işlemleri yapılmış sonrasında ise deneysel tasarım kısmında belirtildiği şekilde numuneler dağlanmıştır. Cu-P'lu, Cu-S'lü ve Cu-Mn'lı numuneler 1000 °C ve 1200 °C sıcaklıkta yapılan haddelerde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Cu-P'lu numuneden alınan örnekte 1000 °C sıcaklıkta haddelenmiş numuneden alınan mikroyapı görüntüsünde yüzeyde ferrit ve perlit tanelerinin olduğu görülmektedir. Bununla birlikte yüzeyde çatlak, hadde izi veya segregasyon görülmemektedir. Alınan mikroyapı görüntüsü Şekil 5.68'de verilmiştir.

Cu-P'lu numunenin 1200 °C sıcaklıkta haddelenmiş numunenin incelenen yüzeyinde Cu segregasyonu saptanmıştır. Şekil 5.69'da verilen yüzey görüntüsünde tufal ve çelik yüzeyi arasında Cu varlığı görülmektedir.



Şekil 5.68 : 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-P'lu numunenin yüzeyinin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 5.69 : 1200 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-P'lu numunenin yüzeyinin optik mikroskop görüntüsü.

Cu-P'lu numunede görülen Cu segregasyonu elektron mikroskobu ile incelendiğinde çatlak bölgelerinde Cu'ın ayrıştığı ve tercihli olarak daha fazla bulunduğu görülmüştür. Yapılan SEM incelemesinde noktasal ve bölgesel olarak EDS analizi yapılmış ve haritalama tekniği analizi kullanılmıştır. EDS haritalaması fotoğrafı Şekil 5.70'de verilmiştir.





Yapılan EDS haritlama sonucu Şekil 5.71'de verilmiştir. Sonuçlar SEM Geri Saçınan Elektron modunda parlak görülen noktaların Cu yoğunlukta olduğu anlaşılmıştır. Oksitlenmiş bölgelere yakın yerlerde Cu segregasyonunun çoğaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.71 : Cu-P'lu numunenin EDS haritalamasının Cu sonucu (noktalar Cu'ı temsil etmektedir).

Aynı bölgede yapılan noktasal EDS analizinin alındığı noktalar ve bunların sonuçları Şekil 5.72'de ve Çizelge 5.15'te verilmiştir. EDS noktaları haritalama metodunda elde edilen sonuçlara göre belirlenmiştir. Cu bulunan bölgelerdeki genel durumun anlaşılması ve Cu'ın bulunduğu halin tespiti için bu bölgeler tercih edilmiştir.



Şekil 5.72 : Cu-P'lu numunenin SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

EDS Noktası	Cu%	Fe%	O%	Ni%	Si%
1	86.70	12.03	1.27	-	-
2	83.52	11.64	1.42	3.41	-
3	76.82	19.28	3.90	-	-
4	75.16	18.44	1.54	4.86	-
5	86.66	11.84	1.50	-	-
6	-	57.99	30.87	-	11.14
7	49.51	50.49	-	-	-

Çizelge 5.15 : Şekil 5.72'deki EDS noktalarının kimyasal analizi.

EDS haritalama analizinde yüksek Cu içerdiği görülen bölgelere yapılan noktasal EDS analizlerinde Cu'ın yüksek oranda ayrışma eğiliminde olduğu ve Cu zengin bölgelerin 75% kütlesel üzerinde Cu içerdiği anlaşılmıştır. Cu içeren noktalardan 2 ve 4 nolu analiz noktalarında Ni varlığı da tespit edilmiştir. 7 nolu analizde Cu – Fe oranı birbirine çok yakın görülmüştür. 6 nolu analizde ise bölgede bulunan diğer fazın Fe-O-Si içeren inklüzyon olduğu ve oksidasyon sırasında oluştuğu düşünülmektedir.

Cu-S'lü numuneye yapılan mikroyapı incelemesinde 1000 °C sıcaklıkta sıcak haddelenen numunenin daha az çatlak içerdiği ve Cu segregasyonu içermediği görülmüştür. 1200 °C sıcaklıkta yapılan haddeleme sonuçlarında mikroyapıda çatlaklar gözlenmiştir. Gözlemlenen çatlak bölgelerinde Cu segregasyonu saptanmıştır. 1000 °C de sıcak haddelenen numune Şekil 5.73'te 1200 °C'de haddelenen numune ise Şekil 5.74'te mikroyapı görüntüsü olarak verilmiştir.



Şekil 5.73 : 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-S'lü numunenin yüzey mikroyapısının optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 5.74 : 1200 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-S'lü numunenin yüzey mikroyapısının optik mikroskop görüntüsü.

Son olarak incelenen Cu-Mn'lı numunede 1000 °C ve 1200 °C'de haddeleme sonuçları segregasyon, çatlak oluşumu ve yüzey görünümü olarak Cu, P ve S alaşımlı numuneler ile paralellik göstermektedir. Düşük sıcaklık haddelemesinde yüzeyde Cu segregasyonu görülmezken yüksek sıcaklık haddelemesinde Cu segregasyonu saptanmıştır. Saptanan Cu segregasyonu ile birlikte yüzeyde çatlaklar görülmüştür. Görülen yüzey çatlakları Cu segregasyonu ile paralellik göstermektedir.

Cu-Mn'lı numunenin 1000 °C sıcaklıkta yapılan haddeleme sonrasında alınan yüzey mikroyapısı Şekil 5.75'de verilmiştir. Verilen mikroyapıda yüzeyde çatlak veya Cu segregasyonu görülmemektedir. Buna karşılık yüzeyde haddeleme sonucunda oluşan merdane izi görülmektedir. Yüzey kalitesinin bozulmuş olmasına karşın yüzeyde malzeme bütünlüğünü bozacak çatlak veya segregasyon görülmemektedir. Şekil 5.76'da ise 1200 °C'de yapılan haddeleme işleminin sonucu görülmektedir. Haddeleme sonucu çatlak oluşumu gerçekleşmiştir. İncelenen çatlak boyunca Cu segregasyonunun varlığı görülmektedir. Çatlak boyunca çatlağa paralel olarak incelenen Cu segregasyonu çatlağın oluşum sebebi olarak görülmektedir.



Şekil 5.75 : 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-Mn'lı numunenin yüzey mikroyapısının optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 5.76 : 1000 °C sıcaklıkta haddelenen Cu-Mn'lı numunenin yüzey mikroyapısının optik mikroskop görüntüsü.

Cu-Mn'lı numuneden alınan örnekler Cu segregasyonu oluşmunun incelenmesi için SEM ve EDS analizi yapılmıştır. Optik mikroskop incelemesi sonrasında belirlenen bölgelerden SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizi yapılarak haritalama tekniği ile Cu'ın yoğunlukta olduğu bölgeler belirlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta haddelenen numunenin SEM ve EDS analizinde optik mikroskop sonuçlarına uyumlu olarak Cu segregasyonu saptanmamıştır. Yapılan haritalamada Cu'ın çelik içerisinde homojen dağılımda bulunduğu gözlemlenmiştir. Yapılan EDS haritalaması ve SEM görüntüsü Şekil 5.77'de verilmiştir.



Şekil 5.77 : Cu-Mn'lı numunenin 1000 °C sıcaklıkta haddeleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS haritlama sonucu.

1200 °C sıcaklıkta haddelenmiş numuneye yapılan SEM ve EDS analizlerinde malzemenin optik mikroskopta göründüğü gibi segregasyonlara sahip olduğu ve bu segregasyonların yaklaşık olarak 90% ve üzerinde Cu içerdiği anlaşılmıştır. Yapılan SEM ve EDS haritalama analizlerinin sonucu Şekil 5.78'de verilmiştir.



Şekil 5.78 : Cu-Mn'lı numunenin 1200 °C sıcaklıkta haddeleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS haritlama sonucu.

Elde edilen sonuçlara göre Cu'ın zengin olduğu görülen bölgelere noktasal olarak EDS analizi yapılmıştır. Yapılan analizin sonucu ve analiz noktaları Şekil 5.79'da ve Çizelge 5.16'da verilmiştir. Haritalama sonucunda Cu yoğun bölgelerin yüksek oranda Cu içeriğine sahip Cu segregasyonu olduğu bu sonuçla kesinleşmiştir.



Şekil 5.79 : Cu-Mn'lı numunenin 1200 °C sıcaklıkta haddeleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analiz noktaları.

EDS Noktası	Cu%	Fe%	O%
1	94.90	5.10	-
2	90.98	9.02	-
3	91.69	8.14	0.17
4	93.01	6.99	-

Çizelge 5.16 : Şekil 5.79'daki EDS noktalarının kimyasal analizi.

Haddeleme işlemi sonrasında tüm numunelerden Deneysel Tasarım kısmında teknik çiziminin verildiği şekilde çekme testi numuneleri çıkarılmıştır. Elde edilen bu çekme numuneleri 100 kN çekme kapasiteli çekme cihazında 2 mm/dk çekme hızında test edilmiştir. Çizelge 5.17'de tüm çekme testi sonuçları ve çekme testi kırık yüzeyinin SEM fotoğrafları verilmiştir.

Çizelge 5.17'de verilen çekme testi eğrilerinde ve kırık yüzeylerinin SEM görüntülerinde malzemelerin kırılma davranışının sünek karakterli olduğu ve malzemelerde akma gerçekleştikten sonra kırılma öncesinde belirli miktarlarda plastik deformasyonun olduğu görülmektedir. Plastik deformasyon bölgesinin geniş olması, çekme testi kopma yüzeylerinin SEM fotoğraflarında uzamış bölgelerin ve plastik deformasyon izlerinin olması kırılmaların sünek karakterli olduğunu göstermektedir. Yüzeydeki Cu segregasyonunun giderilmesi ile birlikte malzemeler düşük – orta karbonlu çeliklerden beklenen çekme mukavemeti özelliklerini sağlamaktadır.



Çizelge 5.17 : Haddelenmiş numunelerin çekme testi eğrileri ve kırılma yüzeylerinin SEM görüntüsü.



Çizelge 5.17 (devam) : Haddelenmiş numunelerin çekme testi eğrileri ve kırılma yüzeylerinin SEM görüntüsü.

Numune	Çekme Mukavemeti, MPa		Akma Mukavemeti, MPa		% Uzama		Brinell Sertlik, HB	
	1000 °C	1200 °C	1000 °C	1200 °C	1000 °C	1200 °C	1000 °C	1200 °C
Cu'lı	668	661	454	397	26.7	16.7	187	208
Cu-P'lu	650	687	500	431	30.0	25.7	190	204
Cu-S'lü	691	740	605	495	19.4	25.7	223	228
Cu-Mn'li	666	754	544	573	26.7	16.6	201	231

Çizelge 5.18 : 1000 °C ve 1200 °C'de haddelenen farklı alaşımlı numunelerin çekme testi ve sertlik sonuçları.

Çizelge 5.18'de çekme testi sonuçları ve sertlik testi sonuçları toplu olarak verilmiştir. Çekme testi sonuçlarında haddeleme sıcaklığının yükselmesi ile çekme mukavemetinde artmaktadır. Yüksek sıcaklıkta ösnenit içerisinde çözünen alaşım elementlerinin miktarının artması çekme mukavemetini yükseltmiştir. Östenit içerisinde yer alan atom olarak çözünen Cu ve Mn latiste iç gerilmelere sebep olarak mukavemeti arttırıcı etki göstermektedir. P ve S kaynaklı inklüzyonlar yüksek sıcaklıkta matriste çözünmektedir. S ve P elementleri Fe kafesinde çözünürler. Fe kafesinde artan çözünmüş atom sayısı kafesteki distorsiyonu arttırarak sertliği ve çekme mukavemetini arttırmaktadır. Numunelere yapılan Brinell sertlik ölçümleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Yüksek sıcaklıkta haddeleme işlemi sırasında artan Fe kafesinde çözünmüş element miktarı haddelenmiş numunenin sertliğinin artmasına neden olmaktadır.

Numunelerin 1000 ve 1200 derece sıcaklıklarda haddelenmiş hallerinin çekme mukavemetlerinin akma mukavemetlerine oranlarını gösteren çubuk grafikler Şekil 5.80 ve Şekil 5.81 'de verilmiştir. Bir anlamda deformasyon sertleşmesini ifade eden değerleri içeren Şekil 5.80'e bakıldığında 1000 °C sıcaklığında yapılan haddeleme işleminde Cu'ın deformasyon sertleşmesini ifade eden değerin 1,47 olduğu P alaşımının yapıldığı numunede deformasyon sertleşmesi düştüğü ve çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranının 1,30'a gerilediği görülmektedir. S alaşımının olduğu numunede çekme çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranını 1,14 olarak hesaplanmış ve deformasyon sertleşmesinin azaldığı görülmüştür. Mn'ın çelikteki deformasyon sertleşmesini arttırıcı etkisi ile Mn alaşımının olduğu numunede çekme mukavemetine oranı 1,22'ye yükselmiştir. Çelikte bulunan yüksek S miktarının Mn ile olası MnS inklüzyonları oluşturması sonucunda Mn ilavesi ile elde edilen deformasyon sertleşmesi sınırlı kalmaktadır. Çatlak davranışları incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta oksidasyonun 1200 °C sıcaklığa oranla daha düşük olması ve buna bağlı olarak Cu segregasyonunun görülmemesi ile oluşan çatlak miktarı 1200 °C'ye oranla daha düşüktür. 1000 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen haddeleme deneyinde Mn alaşımının deformasyon sertleşmesini arttırması ile çelikte oluşan çatlak boyunun uzadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.80 : 1000 °C'de haddelenen numunelerin çekme ve akma mukavametleri ile çekme/akma oranı.

Şekil 5.81'de 1200 °C'de haddelenen numunelere ait çekme mukavemeti, akma mukavemeti ve çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranı incelendiğinde Cu'ın östenit içerisinde katı çözelti olarak bulunduğu durumda deformasyon sertleşmesini ifade eden çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranı değeri 1,66 olarak hesaplanmıştır. P elementinin alaşımlanması ile bu oran 1,59'a gerilemektedir. P'un termodinamik incelemelerde belirtilen Cu ve Fe ile bileşik oluşturması, ve literatürde görülen segregasyon yapıcı etkisi deformasyon sertleşmesinin azalmasına neden olmaktadır. P ile benzer şekilde segregasyona neden olan ve kükürtlü bileşikleri oluşturan S'ün de deformasyon sertleşmesini azaltıcı etkisi ile çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranı 1,49 değerine gerilemektedir. Literatürde belirtilen CuS bileşiklerinin varlığı yapıdaki Mn'ın etkisi ile birlikte görülmemiştir. Mn alaşımının yapıldığı durumda Mn'dan beklenen deformasyon sertleşmesi yapıdaki S ile oluşması beklenen MnS bileşikleri, yüksek hadde sıcaklığında görülmemektedir. Mn alaşımlanan durumda deformasyon sertleşmesini ifade eden çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranı 1,32 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.81 : 1200 °C'de haddelenen numunelerin çekme ve akma mukavametleri ile çekme/akma oranı.

Yapılan çekme deneyleri, sertlik testleri, deformasyon sertleşmesinin mertebesinin belirlenmesi için kullanılan çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranı ve çekme deneyinde elde edilen kopma yüzeylerinin incelenmesi ile Cu içeren çeliklerde yüzey segregasyonun talaşlı imalat ile kaldırıldığı durumda malzemelerin sünek kopma gösterdiği, yüksek sıcaklıkta haddeleme işlemi sırasında oluşan deformasyon sertleşmesinin alaşım elementlerinin çelikte Fe ve birbirleri ile olan etkileşimine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Malzemede görülen deformasyon sertleşmesinin çatlak boyu ve oluşan ortalama çatlak sayısına doğrudan etki ettiği gözlemlenmiştir.



6. SONUÇLAR

Tüm sonuçlar genel olarak irdelenerek elde edilen bulgular ışığında Cu içeren çeliklerin özelliklerinde proses parametrelerinin etkisi açıklanmaya çalışılmıştır. Cu içeren çeliklerin üretiminde hurda kullanılarak indüksiyon ocağında ergitme ve alaşımlama yapılmıştır. Üretilen sıvı çelik kalıplara dökülerek slablar elde edilmiş ve döküm yapı özellikleri incelenmiştir.

Döküm halinin incelendiği numunelerde Cu kaynaklı bir olumsuzluk saptanmamıştır. Cu'ın sebep olduğu segregasyon döküm hallerinde görülmemiştir. Dökümün ince kesitli olması ve hızlı soğumasının bunda payı olduğu ve indüksiyonla ergitme sırasında indüksiyon kaynaklı karıştırmanın Cu'ın çelikte homojen dağılımında etkili olduğu düşünülmektedir. Kalıba döküm yapılmasının oksidasyonu engellemesi Cu segregasyonu oluşumunun görülmemesinde etkilidir. İndüksiyon ocağında yapılan ergitme ve alaşımlama işlemi sıvı çeliğin homojen karışmasını sağlamaktadır. Homojen hale gelen sıvı çelik kalıba döküldüğünde hızlı bir katılaşma sürecine girmektedir. Sürekli dökümde kullanılan açık kalıp sisteminde ortaya çıkan oksidasyon burada görülmemektedir. Oksidasyonun görülmemesi Cu segregasyonunu engellemiştir.

Haddeleme çalışmalarında Cu'ın çelik üzerinde zararlı etkisi olarak bilinen sıcak yırtılma görülmüştür. Sıcak yırtılmanın yapısı ve ilerlemesinin açıklanması için farklı ortamlarda tavlama yapılmış ve Cu içeren çeliklerdeki oksidasyon davranışı incelenmiştir. Tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde çelikte görülen sıcak yırtılma mekanizması 4 aşamada açıklanmıştır. Bu aşamalar;

- Oksidasyonun başlaması ve tufal içinde metalik Cu zenginleşmesi
- Cu'ın tufalde zenginleşerek çelik yüzeyine difüze olması ve tane sınırlarına nüfuz etmesi
- Tane sınırlarında sıvılaşan Cu'ın taneler arası kohezyonu zayıflatması
- Mekanik kuvvet uygulanması (haddeleme, dövme, vb.) sonucunda zayıflayan taneler arası bağın kırılarak çatlak oluşumu.

Farklı tavlama ortamlarında yapılan çalışmada Cu'ın zenginleşmesi için oksidasyonun zorunlu olduğu görülmüştür. Kok tozu ve Argon gazı altında yapılan tavlamada Cu segregasyonu görülmemiştir. Oksidastif ortamda yapılan tavlamada taneler arasında Cu varlığı görülmesine rağmen çatlak görülmemiştir. Bu sonuca göre sıcak yırtılma için iki etkenin eş zamanlı olarak bulunması gereklidir. Bu iki etken oksidasyon ve mekanik kuvvettir.

Cu'ın çeliklerdeki oksidasyon davranışına etkisi incelendiğinde Cu miktarının artması ile birlikte oksidasyon için gerekli aktivasyon enerjisinin de arttığı saptanmıştır. Oksidasyon mekanizması genel olarak incelendiğinde Cu'ın çelikteki varlığı yüzey segregasyonu durumuna geldiğinde Fe'in oksitlenmesi için gerekli koşullar zorlaşmaktadır. Cu yüzeyde tufal-çelik arayüzeyini kaplayacak şekilde segrege olmakta bunun sonucunda oksijen difüzyonu segregasyon dolayısıyla engellenmektedir. Ayrıca Cu'ın da etkisi ile çelik-tufal arayüzeyinde oluşan blister kabarcıkları da oksidasyonun ilerleyişi durdurmaktadır. Bu etki ile birlikte Cu'ın yüksek olduğu çeliklerde tufalde daha üst demir oksitlere oksitlenme görülmekte fakat oksidasyonun çeliğin içerisine ulaşması engellenmektedir. Bundan dolayı çelikteki Cu varlığı yüksek sıcaklık oksidasyon direncini arttırıcı etki göstermektedir.

Cu'ın çelik içerisinde bulunan diğer alaşım elementleri ile ilişkisi haddeleme prosesi üzerinden incelendiğinde çelikte Cu kaynaklı oluşan çatlakların alaşımlama ile birlikte azalabileceği görülmüştür. Cu'a yüksek afinitesi olan P ve S alaşımlamasının çelikteki sıcak yırtılma sırasında oluşan çatlakları ve oluşan çatlakların boyunu azalttığı tespit edilmiştir. Östenit geliştirici olarak bilinen Mn ilavesinin Cu'ın çelikteki çözünürlüğünü arttırdığı ve çatlak oluşumunda engelleyici etki yaptığı anlaşılmıştır.

Farklı haddeleme sıcaklıkları incelendiğinde oksidasyonun daha az olduğu daha düşük sıcaklıkta yapılan haddeleme işleminde oluşan çatlakların daha az ve daha kısa olduğu, yüksek miktarda oksidasyonun mümkün olduğu yüksek sıcaklık haddelemesinde ise çatlak boyutlarının ve çatlak sayılarının ciddi ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan mekanik incelemelerde haddeleme sıcaklığının ve alaşımlamanın mekanik özelliklere etkisi olduğu saptanmıştır. Bu sonuca göre alaşım elementlerinin varlığı çelikteki mekanik özellikleri iyileştirici etki sağlamıştır. Yüksek sıcaklıkta Fe kafesinde artan çözünmüş atomlar sertlik ve çekme mukavemeti değerlerini arttırmıştır. Sertlik testleri, çekme deneyi sonuçları ve deformasyon sertleşmesinin değerlendirildiği çekme mukavemetinin akma mukavemetine oranı, katı çözelti oluşumunun artması ile

birlikte yükselmişlerdir. Çekme numuneleri tornalama işlemi ile üretildiğinden yüzey Cu segregasyonu çekme sonuçlarına etki etmemiştir.

Tüm sonuçlar toplu olarak irdelendiğinde Cu çeliklerde zararlı etkileri bulunan bir element olduğu görülmektedir. Teknolojik açıdan Cu'ın çeliklerden uzaklaştırılması için günümüzde etkin bir teknik geliştirilememiştir. Cu'ın çeliklerde bazı durumlarda alaşım elementi olarak kullanılması ve hurdalarda çeşitli kaynaklardan Cu'ın çeliğe bulaşması sonucunda her geçen yıl çelik hurdasındaki toplam Cu miktarı artmaktadır. Buna karşılık olarak bu çalışmanın incelediği sıcak yırtılma problemi çeşitli tekniklerden faydalanarak kaçınılması mümkün bir sorundur. Sıcak yırtılmanın engellenebilmesi çeliklerde Cu'ın tölere edilebilmesine ve hurdadan çelik üretiminde kullanılabilecek hurdaların daha geniş olarak değerlendirilebilmesine olanak sağlayacaktır. Hurdadan geri dönüşümün arttırılması ve birincil kaynak kullanımının azaltılması çevre, enerji ve hammadde verimliliğine katkıda bulunacaktır.

Cu içeren çeliklerde görülen sıcak yırtılmanın engellenmesi için çeliklerin tavlama esnasında oksidasyonunun engellenmesi, haddeleme sırasında oksidasyondan mümkün olduğunca kaçınılması gerekmektedir. Cu'ın sıvılaşma sıcaklığının altında yapılacak haddeleme çalışmaları segregasyon oluşumunu ve sıcak yırtılmayı önemli oranda azaltacaktır. Cu'ın çelikteki varlığı oksidasyon sonucunda yüzey segregasyonu olarak görülmektedir. Yapılan çalışmada incelenen slablarda görülen yüzey segregasyonu işlenmiş çekme numunelerinde görülmemiştir. Bu sonuçtan talaşlı imalat sonucunda yüzeyde biriken Cu'ın talaşla üründen uzaklaştığı ve nihai parçada kalan Cu'ın homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Yüksek Cu içeriğine sahip çeliklerde oksidasyon ve kabuk soyma işlemi yapılarak Cu segregasyonu ve sıcak yırtılmadan kaçınmanın mümkün olduğu bu sonuçla anlaşılmıştır.

Cu'ın çelikteki zararlı etkisi proses parametrelerinin optimize edilmesi veya alaşım tasarımının değiştirilmesi ile minimize edilmesinin, kullanılabilir hurda spesifikasyonları genişletilebilmesinin ve Cu'ın çelikle barışık olarak kullanılmasının mümkün olduğu bu tez çalışmasında ortaya konmuştur.



KAYNAKÇA

- [1] World Steel Association. (2020, April 30). 2020 World Steel in Figures. Erişim Adresi: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f7982217-cfde-4fdc-8ba0-795ed807f513/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202020i. pdf.
- [2] Y. Yang, K. Raipala, and L. Holappa. (2014) Ironmaking, vol. 3. Elsevier Ltd..
- [3] **O. Rod, C. Becker, and M. Nylén,** "Opportunities and dangers of using residual elements in steels," *Lit. Study*, vol. 819, 2006.
- [4] H. Uchino, C. Nagasaki, M. Kaga, S. Seo, K. Asakura, K. Shibata. (2001). Effects of C and P on surface hot shortness of steel due to Cu mixed from steel scrap. J Adv Sci. 13 (3), 260–264.
- [5] **Y. Jiang and C. Xie.** (2017). Evaluation model of susceptibility to Cu hot shortness of Cu-containing LC steel. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 207 (1).
- [6] K. E. Daehn, A. Cabrera Serrenho, and J. M. Allwood. (2017). How will copper contamination constrain future global steel recycling?. *Environ. Sci. Technol.*, 51.(11), 6599–6606.
- [7] J. K. S. Tee and D. J. Fray. (2006). Separation of copper from steel. *Ironmak. Steelmak.*, *33* (1) 19–23.
- [8] S. Nakamura, Y. Kondo, K. Matsubae, K. Nakajima, T. Tasaki, and T. Nagasaka. (2012). Quality- and dilution losses in the recycling of ferrous materials from end-of-life passenger cars: Input-output analysis under explicit consideration of scrap quality. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (17), 9266–9273.
- [9] S. M. Shin, D. W. Lee, S. A. Ha, and J. P. Wang. (2013). Study of cyclic oxidation for copper removal from solid ferrous scrap in end-of-life vehicle (ELV). Adv. Mater. Res., 699, 869–874.
- [10] J. Zhang, Y. H. Qi, D. L. Yan, and H. C. Xu. (2015). A new technology for copper slag reduction to get molten iron and copper matte. J. Iron Steel Res. Int., 22 (5), 396–401.
- [11] K. Yamaguchi, T. Ohara, S. Ueda, and Y. Takeda. (2006). Copper enrichment of iron-base alloy scraps by phase separation in liquid Fe-Cu-P and Fe-Cu-P-C systems. *Mater. Trans.*, 47 (7), 1864–1868.
- [12] H. Ono-nakazato, K. Taguchi, D. Kawauchi, and T. Usui. (2006). Separation of Fe and Sn – Cu phases in an Fe – Sn – Cu – B system. *Mater. Trans.*, 47 (3), 864–867.

- [13] J. jun WANG, S. xing GUO, L. ZHOU, and Q. LI. (2009). Slag for decopperization and sulphur control in molten steel. J. Iron Steel Res. Int., 16 (2), 17–21.
- [14] N. Sasaki, Y. Uchida, Y. Kishimoto, and Y. Miki. (2012). Fundamental investigation on removal of copper from molten iron with Na 2 CO 3 -FeS fluxes. *ISIJ Int*, 55 (8), 1–6.
- [15] **A. S. Flux** *et al.*(1997). Copper removal from carbon-saturated molten iron with Al₂S₃- FeS fluxes. *Metal Mater Trans B*, 28, 1029–1037.
- [16] H. Ono-Nakazato, K. Taguchi, Y. Seike, and T. Usui. (2008). Effect of silicon and carbon on the evaporation rate of copper in molten iron. *ISIJ Int.*, 43 (11), 1691–1697.
- [17] L. Savov and D. Janke. (2000). Evaporation of Cu and Sn from induction-stirred iron-based melts treated at reduced pressure. *ISIJ Int.*, 40 (2), 95–104.
- [18] A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, E. K. Shakhpazov, and B. M. Mogutnov.(2008) Evaporation of copper from iron melts. *ISIJ Int.*, 44 (4), 639–646.
- [19] **C. Nagasaki and J. Kihara.** (1997). Effect of copper and tin on hot carbon steels ductility of ultra-low and 0.2% carbon steels. *ISIJ Int.*, *37* (5), 523–530.
- [20] J. Xiang Pan et al. (2014). Effect of Cu on surface microcrack of austenitic stainless cold rolled coil. J. Iron Steel Res. Int., 21, 56–60.
- [21] **E. T. Stephenson.** (1983). Effect of recycling on residuals , processing , and properties of carbon and low-alloy steels. *Metall Trans A*, *14*.
- [22] FactSage 6.4 [Bilgisayar Yazılımı].
- [23] **G. Banadkouki.** (1996). Age hardening in a Cu-bearing high strength low alloy steel. *ISIJ Int*, *36* (1), 61–67.
- [24] **O. Comineli.** (2014). A novel concept of high Cu, low Mn, environmentallyfriendly weathering steels," *Mater. Sci. Forum*, 783–786, 698–703.
- [25] A. N. Bhagat, S. K. Pabi, S. Ranganathan, and O. N. Mohanty. (2004). Aging behaviour in copper bearing high strength low alloy. *ISIJ Int.* 44 (1), 115–122.
- [26] **K. Kunishige and M. Hatano.** (2009). Surface hot-shortness of steels induced by a small amount of copper and tin from scrap steels and its suppression methods. *Mater. Sci. Forum.* 539–543, 4113–4118.
- [27] Z. Wang, Z. Li, Z. Shao, J. Wang, and S. Wang. (2015). Effect of thermomechanical processing on the microstructure and mechanical properties of low carbon steel. *ISIJ Int.* 41 (3), 257–261.
- [28] E. J. Pavlina, S. J. Lee, E. T. Virtanen, L. M. Rothleutner, and C. J. Van Tyne. (2011). Effects of copper on the hardenability of a mediumcarbon steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 42 (12), 3572–3576.
- [29] Uzun, H., C. O. Olmez. (2000). Fe-Cu ve Fe-Cu-C malzemelerin sertligine 1s1l işlemin etkisi. *SAU Fen Bil Enst Der.*, *4* (1-2), 91–97.

- [30] C. G. Lee, S.-J. Kim, T.-H. Lee, and C.-S. Oh. (2008) Effects of tramp elements on formability of low-carbon TRIP-aided multiphase cold-rolled steel sheets. *ISIJ Int.*, 44 (4), 737–743.
- [31] Z. Liu, Y. Kobayashi, and K. Nagai. (2008). Crystallography and precipitation kinetics of copper sulfide in strip casting low carbon steel. *ISIJ Int.*, 44 (9), 1560–1567.
- [32] Z. Liu, Y. Kobayashi, K. Nagai, J. Yang, M. Kuwabara, and T. Ii. (2006). Morphology control of copper sulfide in strip casting of low carbon steel. 46 (5), 744–753.
- [33] K. Urata and Y. Kobayashi. (2016). Formation of Copper Sulfide Precipitate In Solid Iron. Ramana G. Reddy, Pinakin Chaubal, P. Chris Pistorius, and Uday Pal, (Ed.), Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN16) (pp. 1229–1236). TMS 2016.
- [34] W.-Y. Cha, Y. Kobayashi, M. Susa, R. Endo, and K. Urata. (2015). Growth rate of copper sulfide precipitates in solid low carbon steel. *ISIJ Int.*, 55 (1), 103–108.
- [35] Y. Wu et al.(2017). Influence of Cu 2 S precipitates dissolution on ferrite grain growth during heat treatment in the non-oriented electrical steel sheet. 23 (3), 618–624.
- [36] J. H. Hong, S. H. Lee, J. G. Kim, and J. B. Yoon. (2012). Corrosion behaviour of copper containing low alloy steels in sulphuric acid. *Corros. Sci.*, 54 (1), 174–182.
- [37] **T. Dieudonné** *et al.* (2014). Role of copper and aluminum on the corrosion behavior of austenitic Fe-Mn-C TWIP steels in aqueous solutions and the related hydrogen absorption. *Corros. Sci.*, 83, 234–244.
- [38] J. K. Kim, A. Nishikata, and T. Tsuru. (2003). Influence of copper on iron corrosion in weakly alkaline environment containing chloride ions. *Mater. Trans.*, 44 (3), 396–400.
- [39] Q. Wu, Z. Zhang, Y. Liu, and Y. Qi. (2017). Corrosion resistance of Cumodified 3Cr low-Alloy steel in 3.5% NaCl solution. *ISIJ Int.*, 57 (5), 905–912.
- [40] V. F. C. Lins, R. B. Soares, and E. A. Alvarenga. (2017). Corrosion behaviour of experimental copper–antimony–molybdenum carbon steels in industrial and marine atmospheres and in a sulphuric acid aqueous solution. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 52 (5), 397–403.
- [41] Z. X. Zhang, G. Lin, and Z. Xu. (2008). Effects of light pre-deformation on pitting corrosion resistance of copper-bearing ferrite antibacterial stainless steel. J. Mater. Process. Technol., 205 (1–3), 419–424.
- [42] T. Xi et al. (2017). Effect of copper addition on mechanical properties, corrosion resistance and antibacterial property of 316L stainless steel. *Mater. Sci. Eng. C*, 71, 1079–1085.
- [43] X. Li, J. Shu, L. Chen, and H. Bi. (2015). Effect of Mo and Cu on stress corrosion cracking of ferritic stainless steel in chloride media. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 50 (8), 618–627.

- [44] **X. Wang et al.** (2019). The influence of copper on the stress corrosion cracking of 304 stainless steel. *Appl. Surf. Sci.*, 478 (February), 492–498.
- [45] H. M. L. F. De Lima, S. S. M. Tavares, M. Martins, and W. S. Araújo. (2019). The effect of copper addition on the corrosion resistance of cast duplex stainless steel. J. Mater. Res. Technol., 8 (2), 2107–2119.
- [46] S. H. Jeon *et al.* (2011). Effects of copper addition on the formation of inclusions and the resistance to pitting corrosion of high performance duplex stainless steels. *Corros. Sci.*, 53 (4), 1408–1416.
- [47] A. Tomio, M. Sagara, T. Doi, H. Amaya, N. Otsuka, and T. Kudo, (2014). Role of alloyed copper on corrosion resistance of austenitic stainless steel in H2S-Cl- environment. *Corros. Sci.*, 81, 144–151.
- [48] E. Sampson and S. Sridhar. (2013). Effect of silicon on hot shortness in Fe-Cu-Ni-Sn-Si alloys during isothermal oxidation in air. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, 44 (5), 1124–1136.
- [49] T. Nilsonthi. (2018). Oxidation behaviour of hot-rolled Si-containing steel in water vapour between 600 and 900 ° C. *Mater. Today Proc.* 5 (3), 9552– 9559.
- [50] Cao, G., Liu, X., Sun, B., Liu, Z., (2014). Morphology of oxide scalee and oxidation kinetics of low carbon steel. J. Iron Steel Res Intl., 21 (3), 335-341."
- [51] R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen. (2003). Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. Oxid. of Metals, 59 (1), 433-468.
- [52] B. A. Webler and S. Sridhar. (2008). Evolution and distribution of the copperrich phase during oxidation of an iron–0.3wt%copper alloy at 1150°C. *ISIJ Int.*, 48 (10), 1345–1353.
- [53] Y. F. Gong and B. C. De Cooman. (2010). Kirkendall void formation during selective oxidation. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 41 (9), 2180–2183.
- [54] R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen. (2005). Copper enrichment behaviours of copper-containing steels in simulated thin-slab casting processes. *ISIJ Int.*, 45 (6), 807–816.
- [55] T. Fukagawa, H. Okada, and Y. Maehara. (1994). Mechanism of red scale defect formation in si-added hot-rolled steel sheets. *ISIJ Int.*, 34 (11), 906–911.
- [56] **İ. İ. Novikov.** (2016). *Metallerin Isıl İşlem Teorisi*, 1th ed. Nobel Yayıncılık, 2016.
- [57] Ghosh, S.K., Haldar, A., Chattopadhyay, P.P., (2009). The influence of copper addition on microstructure and mechanical properties of thermomechanically processed microalloyed steels. J Mater Sci, 44, 580–590.
- [58] **K. Urata and Y. Kobayashi.** (2016). Precipitation mechanism of copper sulfides in solid Iron. *ISIJ Int.*, *16* (4), 342–347.

- [59] S. I. Kim, K. G. Chin, and J. B. Yoon, (2009). Precipitation hardening with copper sulfide in cu bearing extra low carbon steel sheet. *ISIJ Int.*, 49 (1), 109–114.
- [60] M. Wu and Y. Zeng, (2015). Effect of copper precipitates on the stability of microstructures and magnetic properties of non-oriented electrical steels. J. Magn. Magn. Mater., 391, 96–100.
- [61] R. D. K. Misra *et al.*, (2017). Effect of copper precipitates on mechanical and magnetic properties of Cu-bearing non-oriented electrical steel processed by twin-roll strip casting. *Mater. Sci. Eng. A*, 703, 340–347.
- [62] N. Imai, N. Komatsubara, and K. Kunishige, (2008). Effects of Cu and other tramp elements on steel properties. effect of Cu and Ni on hot workability of hot-rolled mild steel. *ISIJ Int.*, 37 (3), 224–231.
- [63] L. Yin and S. Sridhar, (2011). Effects of residual elements arsenic, antimony, and tin on surface hot shortness. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, 42 (5), 1031–1043.
- [64] S. Kuzuhara, H. Sakuma, H. Hayashi, and I. Daigo, (2017). Spatial distribution of tramp element contents in recycled steel. *ISIJ Int.*, *57* (4), 758–763.
- [65] **Y. Kondo,** (2008). Behaviour of copper during high temperature oxidation of steel containing copper. *ISIJ Int.*, 44 (9), 1576–1580.
- [66] Y. Kondo, (2007). Effect of atmospheric conditions on copper behaviour during high temperature oxidation of a steel containing copper. *ISIJ Int.*, 47 (9), 1309–1314.
- [67] G. M. Martánez-Cázares, R. D. Mercado-Solás, R. Colás, and N. F. Garza-Montes-De-Oca, (2013). High temperature oxidation of silicon and copper-silicon containing steels. *Ironmak. Steelmak.*, 40 (3), 221–230.
- [68] Y. Tanaka, A. Takemura, K. Kunishige, Y. Ugawa, K. Ootsuka, and S. Hashimoto, (2011). Surface hot shortness of copper containing steel in a compact strip production process. *Mater. Trans.*, 52 (10), 1905–1911.
- [69] L. G. Garza and C. J. Van Tyne, (2005). Surface hot-shortness of 1045 forging steel with residual copper. J. Mat. Process. Tech., 159, 169-180.
- [70] **H. Peng,** (2016). The role of silicon in hot shortness amelioration of steel containing copper and tin. *Oxid. Met.*, 85 (5), 599–610.
- [71] R. Rana, W. Bleck, S. B. Singh, and O. N. Mohanty, (2013). Hot shortness behavior of a copper-alloyed high strength interstitial free steel. *Mater. Sci. Eng. A*, 588, 288–298.
- [72] K. Shibata *et al.*, (2002). Environmentally benign manufacturing and material processing toward dematerialization. suppression of surface hot shortness due to Cu in recycled steels. *Mater. Trans.*, 43 (3), 292–300.
- [73] L. Yin, E. Sampson, J. Nakano, and S. Sridhar, (2011). The effects of nickel/tin ratio on cu induced surface hot shortness in Fe. Oxid. Met., 76 (5–6), 367–383.
- [74] **G. Sahoo, B. Singh, and A. Saxena,** (2018). Effect of strain rate, soaking time and alloying elements on hot ductility and hot shortness of low alloy steels. *Mater. Sci. Eng. A*,.718, 292–300.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad	: Selçuk YEŞİLTEPE			
Doğum Tarihi ve Ye	eri :			
E-posta	:			
ÖĞRENİM DURUMU:				
• Lisans	: 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya – Metalurji			
	Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği			
Yüksek Lisans	: 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,			
	Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı			
	Uretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programi			

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Kromtel, Kalite Kontrol Elemanı, 2010
- Kromtel, Kalite Kontrol Mühendisi, 2012-2013
- Armada Metal, Kalite Kontrol Müdürü, 2013
- Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Araştırma Görevlisi, 2013-2014
- İstanbul Teknik Üniversitesi, Araştırma Görevlisi, 2014-2020

DOKTORA TEZİNDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR ve PATENTLER

- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, High-temperature oxidation kinetics of Cu bearing carbon steel, 2020, SN Applied Sciences
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, Hot Rolling Process Optimization for Hot Shortness Problem, 2020, Vol 2, 1, Journal of Materials and Electronic Devices.
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, Hot Shortness in Steels and A Novel Approach, 2021, Vol 1, 1, Metalurgija.
- Elif Güloğlu, **Selçuk Yeşiltepe**, Mustafa Kelami Şeşen "The Relation Of Copper Effect With Process Parameters In %1.5 Copper Contained Steels" 1st International Symposium on Graduate Research in Science:Focus on Entrepreneurship and Innovation, İstanbul, 04/10/2018 – 06/10/2018

- Elif Güloğlu, Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Relation Between Copper Eff ect in Copper Bearing Carbon Steels" IMMC 2018, Istanbul, 25/10/2018-27/10/2018
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Hot Shortness Mechanism and Mill Scale Characterization in Low Carbon Steels" 4th International Iron & Steel Symposium, Karabük, 04/04/2019 – 06/04/2019
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "High Temperature Oxidation Kinetics Of Cu Bearing Carbon Steel" 51st International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, 16/10/2019 – 19/10/2019.
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Surface Morphology in Tramp Element Containing Steel; Introduction to Hot Shortness" MTM '19, İstanbul, 31/10/2019 01/11/2019.
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Hot Rolling Process Optimization for Hot Shortness Problem" İSTE-FeSt, Hatay, 21/11/2019 23/11/2019.

DİĞER YAYINLAR SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, Review of Primary Battery Recycling Processes, 2016, Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, Heat Treatment Effect on Spheroidal Graphite, Microstructure and Mechanical Properties of Ni-Resist Ductile Cast Iron, 2017, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi
- Selçuk Yeşiltepe, Mehmet Buğdaycı, Onuralp Yücel, Mustafa Kelami Şeşen, Recycling of Alkaline Batteries via a Carbothermal Reduction Process, 2019, Batteries
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, Battery Collection in Turkey, Case Study of Küçükçekmece Municipality, 2019, Journal of International Environmental Application and Science
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, "Heat Treatment Effect on Spheroidal Cast Iron Microstructure and Mechanical Properties" International Congress on Natural and Engineering Sciences, Skopje, Macedonia, 01.09.2016 - 05.09.2016
- Selçuk Yeşiltepe, M. Kelami Şeşen, "Production of Ferromanganese, Zinc and Potassium Hydroxide From Spent Alkaline Batteries" International Metallurgical and Materials Congress, İstanbul, 01.09.2016 03.12.2016
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, "Recycling of Precious Materials from Single Use Batteries" Endüstriyel Simbiyoz, Bursa, 01.02.2017 -01.02.2017
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, "Mathematical Modelling of V-Fe-Ni-Co-Mn High Entropy Alloy" International Technological Sciences and Design Symposium, Giresun, 27.06.2018 – 29.06.2018

- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, "Characterization of ZnO Powder Evaporated - Condensed From MS58 Alloy" International Technological Sciences and Design Symposium, Giresun, 27.06.2018 – 29.06.2018
- Selçuk Yeşiltepe "Case Study for Battery Collection Scenario in Turkey, Küçükçekmece Municipality" Circular Economy of Batteries, Gothenburg, 24/09/2018 – 26/09/2018
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Battery Collection in Turkey" Circular Economy of Batteries, Gothenburg, 24/09/2018 – 26/09/2018
- Selçuk Yeşiltepe, Mehmet Buğdaycı, Onuralp Yücel, Mustafa Kelami Şeşen "Recycling of Alkaline Batteries in Vacuum Aided System" Circular Economy of Batteries, Gothenburg, 24/09/2018 – 26/09/2018
- Samet Ballı, Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Reduction Behaviour and Pelletizing of Mill Scale - Oily Sludge Pellets" 4th International Iron & Steel Symposium, Karabük, 04/04/2019 – 06/04/2019
- Samet Ballı, Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Characterization of Oily Sludge from Pipe Production Line" 4th International Iron & Steel Symposium, Karabük, 04/04/2019 – 06/04/2019, Poster Presentation
- Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen "Production And Characterization Of Pyroltic Carbon From Waste Coffee Grounds" 5th International Congress on Sustainable Development, Belgrade, 17/04/2019 – 21/04/2019
- Samet Ballı, Murat Kalender Evirgen, Selçuk Yeşiltepe, Mustafa Kelami Şeşen, "Recycle of Industrial Wastes in Integrated Facilities" 5th International Congress on Sustainable Development, Belgrade, 17/04/2019 – 21/04/2019
- Selçuk Yeşiltepe, Muhammet Karabaş, Mustafa Kelami Şeşen "DTA-TG Characterization Of Organic Wastes" 5th International Congress on Sustainable Development, Belgrade, 17/04/2019 – 21/04/2019
- Selçuk Yeşiltepe, Çetin Bağlan, Hüseyin Ş. Soykan, Mustafa Kelami Şeşen, "Reductive Alloying of Manganese Oxides to Steel in Induction Furnace" 7th International Symposium on Iron&Steel, İzmir, 26/09/2019 – 27/09/2019, Poster Presentation

