

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSIYUM İŞLEMİ İDEAL İNKLÜZYON MODİFİKASYONU
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ
VE PROSES OPTİMİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Yılmaz KAÇAR**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Aralık 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSIYUM İŞLEMİ İDEAL İNKLÜZYON MODİFİKASYONU
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ
VE PROSES OPTİMİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Yılmaz KAÇAR
(506032403)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Aralık 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi ERUSLU (İTÜ)
Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU (YTÜ)
Prof. Dr. Ercan AÇMA (İTÜ)
Prof. Dr. Enver OKTAY (İÜ)**

Aralık 2011

Kızlarım Ayşenur ve Zehra'ya,

ÖNSÖZ

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde hazırlanmış doktora tez çalışmasıdır. Tez çalışmalarım sırasında destek ve teşviklerini esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerin yapılmasında yardımcı olan Erdemir pota fırını çalışanlarına, laboratuvar incelemeleri sırasında desteklerini gördüğüm mühendis arkadaşlarım Sn. Ramazan TÛTÛK, Sn. Çağlar DURAN ve laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tezin bu hale gelmesi için büyük bir sabırla destekleyen eşime, beni seven, bana değer veren, teşvik eden tüm dostlarıma sonsuz tesekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2011

Yılmaz KAÇAR

Yük. Metalurji Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Kalsiyum İşleminin Uygulanma Nedenleri.....	3
2.2 İnküzyonların Çelikteki Etkileri.....	4
2.3 Çelik Temizliği.....	9
2.4 Çelik Üretim Prosesinde Deoksidasyon ve Reoksidasyon.....	14
2.5 Çelikte İnküzyon Kaynakları	17
2.5.1 İç kaynaklı inküzyonlar.....	18
2.5.2 Dış kaynaklı inküzyonlar	23
2.6 Kalsiyum Enjeksiyonu Metodu	23
2.7 Kalsiyum İşlemi ile İnküzyon Modifikasyonunun Tarihçesi.....	26
2.8 Kalsiyum İşlemi ile İnküzyon Modifikasyonu Çalışmaları	27
2.9 İnküzyon Modifikasyonu Aşamalarının İncelenmesi	31
2.9.1 Oksit şekil kontrolü	32
2.9.2 Sülfid şekil kontrolü.....	44
2.9.3 İnküzyon uzaklaştırma	52
2.10 Kalsiyum İşleminin İnküzyon Tipleri Üzerine Etkisi	61
3. TERMODİNAMİK İNCELEME	69
3.1 İnküzyon Modifikasyonu Reaksiyon Mekanizması.....	72
3.2 İnküzyon Modifikasyonuna Etki Eden Termodinamik Faktörlerin İncelenmesi	77
3.3 Sıcaklığın İnküzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi	77
3.4 Kimyasal Kompozisyonun İnküzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi.....	80
3.5 Termodinamik Hesaplamalar	93
3.6 Termodinamik İnceleme Sonuçları	97
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	99
4.1 Deney Koşulları ve Laboratuvar İncelemeleri	99
4.1.1 Tesis bilgileri ve proses akışı	99
4.1.2 Deney koşulları	100
4.1.3 Numune alma işlemleri	101
4.1.4 Numune hazırlama ve numune incelemeleri.....	102
4.1.5 İnküzyon modifikasyonu başarısının değerlendirilmesi	103
4.2 Çelik Temizliğine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi.....	105

4.2.1 Sıvı çelikte oksijen kaynakları	106
4.2.1.1 BOF sonrası deoksidasyon	106
4.2.1.2 BOF curufunun potaya kaçması	107
4.2.1.3 Pota fırınında deoksidasyon	109
4.2.1.4 Refrakter aşınması	109
4.2.1.5 Proses aşamalarına göre toplam oksijen miktarı değişimi	110
4.2.2 BOF üfleme sonu oksijen miktarının çelik temizliği üzerine etkisi.....	112
4.2.3 Curuf bileşiminin çelik temizliği üzerine etkisi	114
4.2.4 Sıvı çelik Ca miktarının etkisi	120
4.2.5 Sıvı çelik S miktarının etkisi	122
4.2.6 Sıvı çelik Al miktarının etkisi	123
4.2.7 İşlem sıcaklığının etkisi.....	124
4.2.8 Karıştırma koşullarının etkisi	125
4.2.9 Çelik temizliğine etki eden faktörler ile ilgili sonuçlar.....	129
4.3 İdeal İnküzyon Modifikasyonu Koşullarının Belirlenmesi	130
4.3.1 İdeal S miktarının belirlenmesi	133
4.3.2 İdeal Ca miktarının belirlenmesi	149
4.3.3 İdeal Al miktarının belirlenmesi	164
4.3.4 İdeal karıştırma süresinin belirlenmesi	175
4.3.5 İdeal karıştırma şiddetinin belirlenmesi	180
4.3.6 İdeal işlem sıcaklığının belirlenmesi.....	187
4.3.7 Operasyonel koşulların inküzyon modifikasyonu üzerine etkisi	191
4.4 İnküzyonların Sürekli Döküm ve Haddeleme Proseslerindeki Davranışları.....	195
4.4.1 Al_2O_3 inküzyonları	195
4.4.2 MnS inküzyonları.....	197
4.4.3 Kalsiyum aluminat inküzyonları	198
4.4.4 CaS ve (Ca, Mn)S inküzyonları	204
4.4.5 İnküzyonların küresellik dereceleri.....	205
4.4.6 Sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması.....	206
4.4.7 İnküzyonların haddeleme sırasındaki davranışları ile ilgili sonuçlar.....	208
4.5 İnküzyon Kaynaklı Nihai Ürün Kusurları ile Deneysel Bulguların İlişkilendirilmesi.....	208
4.5.1 Yüksek S miktarı kaynaklı inküzyon kusuru	209
4.5.2 Düşük Ca miktarı kaynaklı inküzyon kusuru	211
4.5.3 Yüksek Al miktarı kaynaklı inküzyon kusuru	212
4.5.4 Al miktarının düşük olması kaynaklı inküzyon kusuru	214
4.5.5 Yüksek karıştırma şiddeti kaynaklı inküzyon kusuru	216
4.5.6 Karıştırma metodunun hatalı olması kaynaklı inküzyon kusuru	219
4.5.7 Karıştırma süresinin düşük olduğu kusur görülmeyen durum	221
4.5.8 Kalsiyum işlemi uygulanmayan durum.....	222
5. PROSES OPTİMİZASYONU.....	225
5.1 İdeal Curuf Kompozisyonu	228
5.2 İdeal S Miktarı	228
5.3 İdeal Ca Miktarı.....	232
5.4 İdeal Al Miktarı	235
5.5 İdeal Ca/S ve Ca/Al Oranları.....	238
5.6 İdeal Nihai Karıştırma Süresi	240
5.7 İdeal Karıştırma Şiddeti.....	242
5.8 İdeal İşlem Sıcaklığı	245
5.9 İdeal Pota Fırını Proses Koşulları.....	247

5.10 Proses Optimizasyonu Sonuçları.....	251
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	255
KAYNAKLAR	265
ÖZGEÇMİŞ.....	265

KISALTMALAR

Al_t	: Toplam Al
Al_{sol}	: Çözünmüş Al
Al_{ins}	: Çözünmemiş Al
ASTM	: Amerikan Society for Testing and Materials
BOF	: Bazık Oksijen Fırını
CA₆	: CaO.6Al ₂ O ₃
CA₂	: CaO.2Al ₂ O ₃
CA	: CaO.Al ₂ O ₃
C₁₂A₇	: 12CaO.7Al ₂ O ₃
C₃A	: 3CaO.Al ₂ O ₃
CaSi	: Kalsiyum Silis
HAZ	: Isıdan Etkilenen Bölge
HIC	: Hidrojen İndirgenmesi Kaynaklı Kırılma
K	: Reaksiyon Denge Sabiti
O_{toplam}	: Toplam Oksijen
OES	: Optik Emisyon Spectroscopy
ppm	: Her milyonda oran
SEM	: Sekonder Electron Mikroskobu
XRF	: X-Ray Fluorescence
X100	: 100 kat büyütme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kullanım alanına göre çelik temizliği kriterleri	13
Çizelge 2.2 : CaO, Al ₂ O ₃ ve farklı tipte kalsiyum aluminatların teorik kompozisyon ve fiziksel özellikleri	40
Çizelge 2.3 : Etkili sülfür şekil kontrolü için ideal tandış çelik kompozisyonu	50
Çizelge 2.4 : 1600°C sıcaklıkta inklüzyon tiplerine göre inklüzyon yüzeyi-çelik ıslatma açıları	54
Çizelge 2.5 : Inklüzyon tipleri	63
Çizelge 3.1 : Kalsiyum işlemi sırasında gerçekleşen temel reaksiyonların serbest enerji değerleri.....	75
Çizelge 3.2 : Inklüzyon tiplerine göre CaO ve Al ₂ O ₃ aktivitesi	91
Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan CaSi özlü tel spesifikasyonu	100
Çizelge 4.2 : Deneyler sırasında pota fırını tepe curufu kompozisyonu.....	100
Çizelge 4.3 : Deneylerin yapıldığı kalitelerin kimyasal kompozisyonları.....	101
Çizelge 4.4 : BOF curufu analizi	107
Çizelge 4.5 : Deneylerin yapıldığı çelik potalarının refrakter özellikleri	110
Çizelge 4.6 : Proses aşamalarına göre inklüzyon kaynakları.....	111
Çizelge 4.7 : Deneyler sırasında BOF ve SMP curufu analizleri	114
Çizelge 4.8 : Deneyler sırasında kullanılan alüminyum curufu spesifikasyonu.....	115
Çizelge 4.9 : Deneyler sırasında pota fırını curuf miktarı	115
Çizelge 4.10 : İdeal curuf yapısının tespit edilmesi ile ilgili deney koşulları.....	115
Çizelge 4.11 : Inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal curuf kompozisyon.....	120
Çizelge 4.12 : İdeal çelik temizliği koşulları	129
Çizelge 4.13 : Kalsiyum alüminat tipleri	131
Çizelge 4.14 : Deneyler sırasında pota fırını tepe curufu kompozisyonu.....	133
Çizelge 4.15 : Deney koşulları.....	133
Çizelge 4.16 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çeliğin içerdiği S miktarının inklüzyon modifikasyonu üzerine etki	134
Çizelge 4.17 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çeliğin içerdiği S miktarının kalsiyum alüminat tipi üzerine etkisi.....	134
Çizelge 4.18 : Deney Koşulları.....	149
Çizelge 4.19 : Ca miktarındaki değişimin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.....	150
Çizelge 4.20 : Ca miktarındaki değişimin kalsiyum alüminat tipi üzerine etkisi	150
Çizelge 4.21 : Deney Koşulları.....	165
Çizelge 4.22 : Al miktarındaki değişimin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin incelenmesi ile ilgili deney sonuçları	165
Çizelge 4.23 : Al miktarındaki değişimin kalsiyum alüminat tipi üzerine etkisi	165
Çizelge 4.24 : Deney Koşulları.....	175
Çizelge 4.25 : Karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi	176
Çizelge 4.26 : Karıştırma süresinin kalsiyum alüminat tipi üzerine etkisi	176

Çizelge 4.27 : Deney Koşulları	181
Çizelge 4.28 : Karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin incelenmesi ile ilgili deney sonuçları	181
Çizelge 4.29 : Karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin incelenmesi ile ilgili deney sonuçları	181
Çizelge 4.30 : Deney Koşulları	187
Çizelge 4.31 : İşlem sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin belirlenmesi ile ilgili deney sonuçları.....	188
Çizelge 4.32 : İşlem sıcaklığının kalsiyum aluminat tipi üzerine etkisi	188
Çizelge 4.33 : Inklüzyonların sıcak haddeleme ve sürekli döküm prosesinde tespit edilen davranışları.....	206
Çizelge 4.34 : Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.....	210
Çizelge 4.35 : Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.....	212
Çizelge 4.36 : Ultrasonik testte süreksizlik görülen malzemenin proses sonuçları .	214
Çizelge 4.37 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.....	216
Çizelge 4.38 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme proses sonuçları	218
Çizelge 4.39 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme proses sonuçları	220
Çizelge 4.40 : Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.....	221
Çizelge 4.41 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin kimyasal kompozisyonu.....	224
Çizelge 5.1 : Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde ideal curuf kompozisyonu.....	228
Çizelge 5.2 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarına bağlı olarak tespit edilen inklüzyon tipleri	229
Çizelge 5.3 : Pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunan Ca miktarına bağlı olarak tespit edilen inklüzyon tipleri	233
Çizelge 5.4 : Pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunan Al miktarına bağlı olarak tespit edilen inklüzyon tipleri	236
Çizelge 5.5 : Ca/S Oranının Inklüzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi.....	238
Çizelge 5.6 : Ca/Al Oranının Inklüzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi	239
Çizelge 5.7 : Karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi	240
Çizelge 5.8 : Nihai karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi .	243
Çizelge 5.9 : İşlem sıcaklığındaki değişimin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.....	245
Çizelge 5.10 : Operasyonel koşulların inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.....	251

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : 1 cm ³ çelikte toplam oksijen miktarı ve inklüzyon çapına bağlı olarak inklüzyon miktarı değişimi (Al ₂ O ₃ olarak)	11
Şekil 2.2 : Çelik üretim prosesinde Al ₂ O ₃ inklüzyonu kaynakları	19
Şekil 2.3 : Kalsiyum işlemi sırasında çeliğe CaSi tel beslenmesi	25
Şekil 2.4 : Kalsiyum işleminin inklüzyon kompozisyonu üzerine etkisi	29
Şekil 2.5 : Kalsiyum aluminat tiplerine göre sıvı çelikte bulunan Ca miktarı-Toplam Oksijen ilişkisi	37
Şekil 2.6 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun inklüzyon morfolojisine etkisi	41
Şekil 2.7 : 1600°C sıcaklıkta CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ faz diyagramı	42
Şekil 2.8 : %0,01–0,04 Al içeren, çeliklerde 1600°C sıcaklıkta oksijen aktivitesi ile sıvı kalsiyum aluminat arasındaki denge	43
Şekil 2.9 : Inklüzyonun CaO içeriğinin sülfür kapasitesine etkisi	47
Şekil 2.10 : Inklüzyonun $\frac{Ca_{toplam}}{O_{toplam}}$ oranının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi	50
Şekil 2.11 : Inklüzyon-çelik birleşme açısı (θ)	53
Şekil 2.12 : BOF üfleme sonu oksijen miktarı ile tandiş toplam oksijen miktarı ilişkisi	56
Şekil 2.13 : Pota tabanından argon gazı üflenen gözenekli tıkaç yapısı	57
Şekil 2.14 : Kalsiyum işleminin inklüzyon tipleri üzerine etkisi	62
Şekil 2.15 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu sonrası oluşan dubleks kalsiyum aluminat yapısı	66
Şekil 3.1 : Çeşitli oksitlerin termodinamik stabilite diyagramı	70
Şekil 3.2 : CaO - Al ₂ O ₃ faz diyagramı	71
Şekil 3.3 : Sıcaklığa bağlı olarak, kalsiyum aluminat tiplerinin Gibbs serbest enerji değerleri değişimi	78
Şekil 3.4 : Sıcaklığa bağlı olarak C ₁₂ A ₇ , CaS ve MnS oluşumu delta G° değişimleri	80
Şekil 3.5 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun inklüzyon morfolojisine etkisi	82
Şekil 3.6 : Sıvı kalsiyum aluminat (C ₁₂ A ₇) dönüşümünün sağlanabilmesi için gerekli kritik Al ve S miktarlarının işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimi (a _{CaS} : 1 alınmıştır)	83
Şekil 3.7 : Sıvı kalsiyum aluminat (C ₁₂ A ₇) dönüşümünün sağlanabilmesi için Al ve S miktarlarının değişimine bağlı olarak tespit edilen kalsiyum aluminat tipleri	84
Şekil 3.8 : 1600°C sıcaklıkta S artışının CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerine etkisi	86
Şekil 3.9 : 1550°C sıcaklıkta S artışının CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi	87
Şekil 3.10 : 1520°C sıcaklıkta S artışının CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi	87
Şekil 3.11 : 1550°C sıcaklıkta 100 ppm S içeren sıvı çelikte toplam oksijen miktarındaki değişimin CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi	88

Şekil 3.12 : 1550°C sıcaklıkta 250 ppm S içeren sıvı çelikte toplam oksijen miktarındaki değişimin CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi.....	89
Şekil 3.13 : Al ve S miktarlarının sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü üzerine etkisi.	90
Şekil 3.14 : 1550°C sıcaklıkta farklı S miktarlarının $[Al]-[\%Al]^2 [\%S]^3$ ilişkisine bağlı olarak CaS oluşumu üzerine etkisi	92
Şekil 3.15 : 1550°C sıcaklıkta kalsiyum aluminat dönüşümü öncesinde CaS reaksiyonunun engellenmesi için çözünmüş Al miktarına bağlı olarak S miktarı değişimi.....	93
Şekil 3.16 : 1600°C sıcaklıkta Al-O ilişkisi	96
Şekil 4.1 : Erdemir çelik üretim prosesi akış şeması	99
Şekil 4.2 : Deneyler sırasında numune alma sistematığı	101
Şekil 4.3 : İnküzyon modifikasyonu başarısının değerlendirilmesi.....	103
Şekil 4.4 : Deneylerin yapıldığı çelik potalarının refrakter yapısı.....	110
Şekil 4.5 : Proses aşamalarına göre toplam oksijen miktarı değişimi	112
Şekil 4.6 : BOF üfleme sonu oksijen - kalsiyum enjeksiyonu öncesi toplam oksijen ilişkisi	113
Şekil 4.7 : Pota fırını tepe curufu $\%(\text{FeO}+\text{MnO})$ oranının kükürt giderme oranı üzerine etkisi	116
Şekil 4.8 : Pota fırını tepe curufu $\%(\text{FeO}+\text{MnO})$ oranının inküzyon giderme üzerine etkisi	117
Şekil 4.9 : Pota fırını tepe curufu $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı-sıvı çelikten kükürt giderme oranı ilişkisi	118
Şekil 4.10 : Pota fırını tepe curufu $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı - sıvı çelikten kükürt giderme oranı ilişkisi	119
Şekil 4.11 : Pota fırını tepe curufu $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının inküzyon giderme üzerine etkisi	119
Şekil 4.12 : Pota fırını tepe curufu $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ oranının inküzyon giderme üzerine etkisi	120
Şekil 4.13 : Sıvı çeliğin Ca miktarının toplam oksijen miktarı üzerine etkisi	121
Şekil 4.14 : Kalsiyum işlemi başlangıç koşulları S miktarı-toplam oksijen miktarı ilişkisi	123
Şekil 4.15 : Çelikteki çözünmüş Al ile Toplam Oksijen Miktarı arasındaki ilişki..	124
Şekil 4.16 : Pota çelik sıcaklığının inküzyon modifikasyonu üzerine etkisi	125
Şekil 4.17 : Pota çelik sıcaklığının inküzyon modifikasyonu üzerine etkisi	126
Şekil 4.18 : Nihai karıştırma süresinin inküzyon modifikasyonu üzerine etkisi	127
Şekil 4.19 : Nihai karıştırma şiddetinin inküzyon modifikasyonu üzerine etkisi...	128
Şekil 4.20 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının inküzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi	135
Şekil 4.21 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının çelikte kalan küresel inküzyon miktarı üzerine etkisi.....	135
Şekil 4.22 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının çelikte kalan küresel inküzyon miktarı üzerine etkisi.....	136
Şekil 4.23 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının çelikte kalan uzamış MnS (A Tipi) inküzyon miktarı üzerine etkisi	137
Şekil 4.24 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde genel inküzyon yapısı (100X)	137

Şekil 4.25 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat inklüzyonları SEM incelemesi	138
Şekil 4.26 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde tespit edilen CaS inklüzyonları SEM incelemesi	139
Şekil 4.27 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde tespit edilen Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları SEM incelemesi	139
Şekil 4.28 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm S içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	140
Şekil 4.29 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi SEM incelemesi	141
Şekil 4.30 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen (Ca, Mn)S inklüzyonu SEM incelemesi	142
Şekil 4.31 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm S içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	142
Şekil 4.32 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen genel kalsiyum aluminat tipi SEM incelemesi	143
Şekil 4.33 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen (Ca, Mn)S inklüzyonu SEM incelemesi	144
Şekil 4.34 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	145
Şekil 4.35 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerde tespit edilen genel kalsiyum aluminat inklüzyonu SEM incelemesi	146
Şekil 4.36 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerde tespit edilen genel (Ca,Mn)S inklüzyonu SEM görüntüsü	147
Şekil 4.37 : Kalsiyum işlemi öncesi S miktarının kükürt giderme oranı üzerine etkisi	148
Şekil 4.38 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının inklüzyon modifikasyonunun başarısı üzerine etkisi	151
Şekil 4.39 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi	151
Şekil 4.40 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının çelikte kalan alumina inklüzyonu miktarı üzerine etkisi	152
Şekil 4.41 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının çelikte kalan MnS inklüzyonları miktarı üzerine etkisi	153
Şekil 4.42 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca/S oranının çelikte kalan MnS inklüzyonları miktarı üzerine etkisi	154
Şekil 4.43 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca/Al oranının çelikte kalan modifiye olmamış Al_2O_3 inklüzyonları miktarı üzerine etkisi	154
Şekil 4.44 : Kalsiyum işlemi uygulanmamış, S miktarı yüksek (>80 ppm) çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	155
Şekil 4.45 : Kalsiyum işlemi uygulanmamış, S miktarı düşük (<80 ppm) çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	155
Şekil 4.46 : Ca içermeyen çeliklerde tespit edilen Al_2O_3 ve MnS inklüzyonu SEM görüntüsü	156
Şekil 4.47 : 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	157
Şekil 4.48 : 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat ve Al_2O_3 inklüzyonları SEM incelemesi	158
Şekil 4.49 : 20-30 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	158

Şekil 4.50 : 20-30 ppm Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat ve (Ca,Mn)S inklüzyonu SEM görüntüsü	159
Şekil 4.51 : 30-40 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	159
Şekil 4.52 : 30-40 ppm Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat ve küresel sülfid inklüzyonu SEM incelemesi	160
Şekil 4.53 : 40-60 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	161
Şekil 4.54 : 40-60 ppm Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi (SEM)	161
Şekil 4.55 : 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	162
Şekil 4.56 : 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi (SEM)	163
Şekil 4.57 : Enjekte edilen Ca miktarına bağlı olarak pota fırını-tandış sürecinde %Ca Azalması	164
Şekil 4.58 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi	166
Şekil 4.59 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi	167
Şekil 4.60 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının çelikte kalan alumina inklüzyonu miktarı üzerine etkisi	167
Şekil 4.61 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının çelikte kalan uzamış MnS inklüzyonu miktarı üzerine etkisi	168
Şekil 4.62 : 200 ppm'in altında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	169
Şekil 4.63 : 200 ppm'in altında Al içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi SEM görüntüsü	169
Şekil 4.64 : 200-400 ppm arasında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	170
Şekil 4.65 : 200-400 ppm arasında Al içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi SEM görüntüsü	170
Şekil 4.66 : 400-500 ppm aralığında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	171
Şekil 4.67 : 400-500 ppm aralığında Al içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi	171
Şekil 4.68 : 500-800 ppm aralığında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	172
Şekil 4.69 : 500-800 ppm aralığında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	173
Şekil 4.70 : 800 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)	173
Şekil 4.71 : 800 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde tespit edilen genel kalsiyum aluminat yapısı (100X)	174
Şekil 4.72 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi	177
Şekil 4.73 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma süresinin çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi	177
Şekil 4.74 : Nihai karıştırma uygulanmadığı durumda genel inklüzyon yapısı (100X)	178

Şekil 4.75 : Karıştırma süresinin 1-2 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X)	178
Şekil 4.76 : Karıştırma süresinin 3-5 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X)	179
Şekil 4.77 : Karıştırma süresinin 8-12 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X)	179
Şekil 4.78 : Karıştırma süresinin 15-19 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X)	180
Şekil 4.79 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi	182
Şekil 4.80 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi	183
Şekil 4.81 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin çelikte kalan alumina inklüzyonları miktarı üzerine etkisi.....	183
Şekil 4.82 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin çelikte kalan alumina inklüzyonları miktarı üzerine etkisi.....	184
Şekil 4.83 : Karıştırma şiddetinin 0,2 Nm ³ /dk.'nın altında olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).....	184
Şekil 4.84 : Karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm ³ /dk. aralığında olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).....	185
Şekil 4.85 : Karıştırma şiddetinin 0,4 Nm ³ /dk.'nın üzerinde olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).....	186
Şekil 4.86 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi	189
Şekil 4.87 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi	189
Şekil 4.88 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının çelikte kalan alumina inklüzyonları üzerine etkisi	190
Şekil 4.89 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının çelikte kalan uzamış MnS inklüzyonları üzerine etkisi	191
Şekil 4.90 : Inklüzyon modifikasyonu sırasında ısıtma yapılmasının nihai ürün inklüzyon yapısına etkisi	192
Şekil 4.91 : Kalsiyum enjeksiyonu sırasında karıştırmanın üst lans kullanılarak yapılmasının nihai ürün inklüzyon yapısına etkisi	193
Şekil 4.92 : Kalsiyum enjeksiyonu sırasında alaşım ve deoksidasyon ilaveleri yapılmasının nihai ürün inklüzyon yapısına etkisi	194
Şekil 4.93 : Sıcak haddeleme sonrası Al ₂ O ₃ inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X)	196
Şekil 4.94 : Sürekli döküm ve haddeleme sonrası Al ₂ O ₃ inklüzyonları (SEM)	196
Şekil 4.95 : Sürekli döküm ve haddeleme sonrası inklüzyon kaynaklı kusur görüntüsü	197
Şekil 4.96 : Slab ve haddelenmiş üründe MnS inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X).....	197
Şekil 4.97 : Slab ve haddelenmiş üründe MnS inklüzyonları (SEM).....	198
Şekil 4.98 : Slab ve haddelenmiş üründe genel inklüzyon yapısı (100X)	198
Şekil 4.99 : Slab ve haddelenmiş üründe kalsiyum aluminat yapısı (SEM).....	199
Şekil 4.100 : Haddeleme sonrası CA ₆ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X).....	199
Şekil 4.101 : Haddeleme sonrası CA ₆ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM)	200

Şekil 4.102 : Haddeleme sonrası CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X)	200
Şekil 4.103 : Haddeleme sonrası CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM)	201
Şekil 4.104 : Haddeleme sonrası CA tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X)	202
Şekil 4.105 : Haddeleme sonrası CA tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM)	202
Şekil 4.106 : Haddeleme sonrası $C_{12}A_7$ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X)	203
Şekil 4.107 : Haddeleme sonrası $C_{12}A_7$ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM)	203
Şekil 4.108 : Sıcak haddeleme sonrası CaS inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X)	204
Şekil 4.109 : Sıcak haddeleme sonrası CaS inklüzyonları (SEM)	204
Şekil 4.110 : Haddeleme sonrası $(Ca^*Mn)S$ inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X)	205
Şekil 4.111 : Haddeleme sonrası $(Ca^*Mn)S$ inklüzyonları (SEM)	205
Şekil 4.112 : Sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması kesit ve şematik görünümü	207
Şekil 4.113 : Kaynak işlemi sırasında çatlak oluşumu görülen jant malzemesi	209
Şekil 4.114 : Kusurlu bölgeye ait inklüzyon incelemesi ve MnS'ler doğrultusunda ilerleyen çatlak oluşumu (100X)	210
Şekil 4.115 : Kaynak çizgisinde görülen çatlak ve çatlığa neden olan Al_2O_3 ..inklüzyonları (SEM)	211
Şekil 4.116 : Kaynak bölgelerinden çıkarılan kesit numunelerine ait genel görünüm	212
Şekil 4.117 : Haddeleme doğrultusuna paralel uzamış inklüzyonlar (X100)	213
Şekil 4.118 : Ultrasonik testte süreksizlik görülen malzemeye ait SEM incelemesi	213
Şekil 4.119 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzeme	214
Şekil 4.120 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçlar	215
Şekil 4.121 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçlar	215
Şekil 4.122 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen jant malzemesi	216
Şekil 4.123 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme (100X)	217
Şekil 4.124 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme (SEM)	217
Şekil 4.125 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzemeye ait SEM incelemesi	218
Şekil 4.126 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde çizgisel ayrılmalar görülen ..malzeme	219
Şekil 4.127 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde iz görülen malzemeye ait SEM incelemesi	219
Şekil 4.128 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde iz görülen malzemeye ait SEM incelemesi	220
Şekil 4.129 : Haddeleme doğrultusuna dik yöndeki inklüzyonlar (100X)	221

Şekil 4.130 : Şekillendirilmiş parçaya ait genel görünüm ve çatlak bölgeleri	222
Şekil 4.131 : Haddeleme doğrultusuna dik yöndeki kalıntı içeriği (100X).....	222
Şekil 4.132 : Ayrılma yüzeyine ait SEM görüntüsü	223
Şekil 4.133 : Ayrılma yüzeyine ait detay görüntü ve EDS analizi	223
Şekil 4.134 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının ve hatalı operasyonel koşullara bağlı olarak değişimi	250
Şekil 5.1 : Kalsiyum işlemi ile inküzyon modifikasyonuna etki eden temel faktörler..	225
Şekil 5.2 : Kalsiyum işlemi ile inküzyon modifikasyonu aşamaları	227
Şekil 5.3 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının kalsiyum enjeksiyonu öncesi S miktarına bağlı olarak değişimi.....	231
Şekil 5.4 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının Ca miktarına bağlı olarak değişimi	235
Şekil 5.5 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının Al miktarına bağlı olarak değişimi	237
Şekil 5.6 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının nihai karıştırma süresine bağlı olarak değişimi	242
Şekil 5.7 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının nihai karıştırma şiddetine bağlı olarak değişimi	244
Şekil 5.8 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimi	246
Şekil 5.9 : Pota fırınında kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde proses akışı	248
Şekil 5.10 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının ve hatalı operasyonel koşullara bağlı olarak değişimi	250
Şekil 5.11 : Kalsiyum işlemi ideal inküzyon modifikasyonu koşulları ve reaksiyon mekanizması.....	253

KALSIYUM İŞLEMİ İDEAL İNKLÜZYON MODİFİKASYONU KOŞULLARININ BELİRLENMESİ VE PROSES OPTİMİZASYONU

ÖZET

Çelik üretim prosesinin doğası gereği tamamen inklüzyonsuz çelik üretimi mümkün değildir. Bu gerçekten yola çıkarak, temiz çelik alanındaki çalışmalar inklüzyonların azaltılması ve modifiye edilerek zararsız hale dönüştürülmesi alanında yoğunlaşmıştır.

Al ile deokside edilmiş çeliklerde bulunan en temel inklüzyonlar Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarıdır. Kalsiyum işlemi uygulanarak, nihai çelik mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz etkilere neden olabilecek inklüzyon oluşumlarının engellenmesi, inklüzyonların modifiye edilerek zararsız hale dönüştürülmesi, inklüzyonların çelikten uzaklaştırılması ve kükürt giderme sağlanır.

Sıvı çelikte deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak bulunan Al_2O_3 inklüzyonları sürekli döküm prosesinde nozul tıkanmasına neden olurlar, haddeleme sırasında ise dentritik kırılma gösterirler. MnS inklüzyonları ise Mn ve S'ün varlığında sürekli döküm prosesinde katılaşma sırasında dentritler arası yapıda Mn ve S konsantrasyonlarının lokal olarak artması sonucu oluşur, sıcak haddeleme sırasında haddeleme yönüne paralel uzama gösterirler. Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları nihai ürün mekanik ve fiziksel özelliklerinin bozulmasına, şekillendirme ve kaynak işlemi sırasında, kırılma, çatlama, yırtılma, yüzeyde yara vb. kusur oluşumlarına neden olurlar.

Kalsiyum işlemi ile, çelik üretim şartlarında katı fazda olan alumina inklüzyonları, sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları ile sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması önlenir, sıcak haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlar elde edilir.

Kalsiyum işlemi ile MnS inklüzyonları oluşum riski düşürülür ve MnS inklüzyonları yerine haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlar elde edilerek sülfid şekil kontrolü sağlanır. Sıvı çelikte bulunan S'ün kalsiyum aluminat inklüzyonu yapısına geçmesi ile dubleks kalsiyum aluminat (oxy-sülfid) inklüzyonları oluşumu, Ca'un S ile reaksiyonu sonucu CaS inklüzyonları oluşumu ve Ca'un MnS inklüzyonları ile reaksiyonu sonucu ise (Ca, Mn)S inklüzyonları oluşumu gerçekleşir. Sülfid inklüzyonlar içeren dubleks kalsiyum aluminat, CaS ve (Ca, Mn)S inklüzyonları sıcak haddeleme sırasında deforme olmadan küresel formda kalır.

Kalsiyum işlemi ile, oksit ve sülfid şekil kontrolü yapılarak haddeleme sırasında deforme olan inklüzyonlar yerine, haddeleme sırasında deforme olmayan, nihai ürün mekanik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemeyen küresel inklüzyonlar elde edilir.

Sıvı çelikte bulunan inklüzyonlar uygun karıştırma koşullarında yüzdürülerek curufa geçirilir. İri boyutlu inklüzyonların yüzey alanları büyük olduğu için küçük boyutlu inklüzyonlara nazaran çelikten uzaklaştırılmaları daha kolaydır. Sıvı çeliğe kalsiyum enjeksiyonu yapıldığında katı Al_2O_3 inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür. Uygun karıştırma koşullarında sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten curufa geçirilmesi sağlanır.

Kalsiyum işlemi oksit şekil kontrolü, sülfid şekil kontrolü ve inklüzyon uzaklaştırma olmak üzere 3 temel aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamaların herhangi birinde ideal koşulların oluşturulamaması, çelik temizliğinin artırılmasının aksine çelik kirliliğinin artmasına neden olacaktır. Dolayısıyla, kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için, ideal proses koşullarının belirlenerek proses optimizasyonu yapılmasına ihtiyaç vardır.

Bu noktadan hareketle, öncelikle kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu koşulları termodinamik açıdan incelenerek deneysel çalışmalara ışık tutulmuş, proses koşullarının etkileri ve incelemeler sırasında hangi faktörlere yoğunlaşılması gerektiği belirlenmiştir.

İkinci aşamada ise, kalsiyum işlemi ile oksit şekil kontrolü ve inklüzyon uzaklaştırma sağlanacağı noktasından hareketle, proses koşulları ile sıvı çelik toplam oksijen miktarı arasındaki ilişki incelenmiş, kalsiyum işlemi proses koşullarının ana hatları belirlenerek kaba bir proses optimizasyonu yapılmıştır.

Nihai aşamada ise kalsiyum işlemi proses koşullarınının değişimine bağlı olarak sıcak haddeleme sonrası inklüzyon yapıları, inklüzyon tipleri, inklüzyonların sıcak haddeleme ve nihai şekillendirme sırasındaki davranışları incelenerek, ideal inklüzyon modifikasyonu koşulları belirlenmiş ve proses optimizasyonu yapılmıştır.

DETERMINATION OF IDEAL CALCIUM TREATMENT CONDITIONS AND PROCESS OPTIMISATION

SUMMARY

Due to the nature of steel making process, it is impossible to produce inclusion free steel. Based on this fact, the investigations on clean steel are concentrated on the reduction of inclusions and conversion of inclusions into harmless state by modification. The definition of steel cleanliness is dependent upon the final product applications. Non-metallic inclusions become important when they are responsible for producing defects during steel process or in the final product application.

Aluminum-killed steels contain Al_2O_3 and MnS inclusions. Alumina inclusions are formed during deoxidation or reoxidation in steel making and continuous casting process, and particularly harmful because they tend to clog the refractory nozzles, show dendritic fracture during hot rolling.

During solidification of steel, Mn and S are rejected from the solidifying dendrites, causing an increase in their concentration in the remaining liquid, which finally leads to MnS precipitation in the interdendritic spaces towards the end of solidification. MnS inclusions are readily deformable at hot rolling temperatures, thus gets elongated to long stringers, causing anisotropy in mechanical properties of hot rolled steel products.

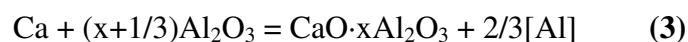
Both Al_2O_3 and MnS inclusions have adverse effects on final product mechanical and physical properties causing cracking, fracture, tearing, surface defects etc. during forming and welding. Calcium treatment helps conversion of inclusions into harmless state.

Ca treatment is used to reduce the harmful effects of the Al_2O_3 and MnS inclusions. The addition of Ca promotes partial reduction of the Al_2O_3 inclusions with the formation of low melting point calcium aluminates that are liquid at steel casting temperatures and spherical in morphology, which can easily float out. Ca also reduce risk of MnS formation during solidification and modify MnS inclusions to spherical inclusions.

Calcium can modify oxide and sulfide inclusions. However, insufficient calcium addition leads to incomplete modification of alumina inclusions and consequent formation of solid calcium aluminates having high melting points. These are detrimental to the castability of steel. On the other hand, excess calcium addition leads to formation of large number of CaS inclusions and partial modified calcium aluminate (C_3A) inclusions deteriorating castability of steel besides adverse effects on physical and mechanical properties on final product.

When calcium is added to steel, it will react with oxygen, sulfur and modify the sulfide inclusions. At well deoxidized steel by aluminum, considering very low level of free oxygen (<3 ppm), CaO reaction is negligible (1). If the steel contains low sulphur, transformation of alumina inclusions will take place as soon as calcium

injection (3). Calcium attacks the Al_2O_3 inclusions, aluminum is liberated into the steel melt and the formed CaO is dissolved into the alumina inclusions. If the steel contains high sulphur, the desulphurisation reaction (2) becomes significant and competes with the oxide modifying reaction (3). The critical question is whether or not calcium added to steel will react with sulfur by reaction (2) and form CaS or modify Al_2O_3 to liquid calcium aluminates by reaction (3). The degree for modification of Al_2O_3 inclusions by calcium treatment depends on the competitive reaction between O and S with Ca in liquid steel.



There are five types of calcium aluminates that CA_6 , CA_2 , CA, C_{12}A_7 , C_3A . Amongst all calcium aluminates, C_{12}A_7 has the lowest melting point and liquid during until solidification temperatures. Liquid calcium aluminate inclusions have high CaO content and the inclusion has high sulfide capacity, they can absorb significant amount of sulfur. As the steel cools the solubility of sulfur in the inclusion decreases and CaS precipitates, resulting in a duplex inclusion of CaS or (Ca, Mn)S and calcium aluminate.

As a result, calcium will convert solid alumina (Al_2O_3) inclusions into lower melting point calcium aluminates (C_{12}A_7), which will help prevent the clogging of the casting nozzles. Depending upon the steel composition, calcium sulfide (CaS) and/or various forms of calcium aluminates may form. Formation of solid calcium aluminate and high level of calcium sulfide must be avoided during the ladle treatment of liquid steel, since it is detrimental to the castability of steel and final product.

For successful calcium treatment, it is required sufficient amount of calcium and avoiding the reaction of calcium with dissolved sulphur rather than with alumina inclusions. However, calcium treatment is not efficient for high sulphur steels as calcium reacts with sulphur to form solid calcium sulphide instead of liquefying the alumina. The formation of calcium sulfide can occur if calcium and sulfur contents are sufficiently high. Since calcium has higher affinity for oxygen than for sulfur, the addition of calcium initially results in a more or less pronounced conversion of the alumina into calcium aluminates until the formation of calcium sulfides starts as the addition of calcium continues. Calcium sulfides are solids at steelmaking temperatures and result in nozzle clogging similar to that caused by alumina. The formation of solid calcium sulfides then occurs as an addition of calcium proceeds further.

Sulfur remains in dissolved form in liquid steel but during casting and solidification it reacts with manganese to form manganese sulfide inclusions in steel (4). For most steels Mn and S levels are not high enough for the formation of MnS inclusions in the bulk liquid. Therefore, MnS inclusion is commonly not found in liquid steel. As the steel solidifies, Mn and S are rejected from the solidifying dendrites, causing an increase in their concentration in the remaining liquid, which finally leads to MnS precipitation in the interdendritic spaces towards the end of solidification. The calcium aluminate inclusions retained in liquid steel suppress the formation of MnS stringers during solidification of steel. Instead of elongated MnS stringers, spherical

inclusions can be obtained by calcium treatment which is called sulphide shape control.

The calcium aluminate inclusions which are liquid form during steel making conditions have high capacity of absorbing sulfur. The concentration of sulfur in equilibrium in calcium aluminate inclusions can be very high, therefore absorb significant amount of sulfur present in the melting. During the cooling and solidification, the solubility of the sulfur in the calcium aluminate inclusion decreases and precipitates in the ring form of CaS, involving the nucleus of calcium aluminates. Besides, the solubility of the residual calcium in the melting decreases with the cooling of the steel. It can react with the sulfur on the surface of the inclusions of calcium aluminates to form superficial layers of CaS present in those inclusions.

On the other hand, calcium aluminates are spherical and they are larger than alumina inclusions. Thus, special care should be taken to promote the flotation of those inclusions, during the ladle furnace treatment of the steel, in order to guarantee an improvement in the surface quality and in the mechanical properties of the product.

Investigations were done at five main steps respectively during the thesis;

- Thermodynamical examining
- Determination of the factors effecting steel cleanness
- Determination of ideal inclusion modification conditions
- Examining of behaviour of inclusions during hot rolling
- Comparison of experimental results with the final product defects

Thermodynamic examining were done to clarify process conditions of inclusion modification and to compare with those reported in literature. Steel cleaning was investigated to determine the limits of process parameters for rough optimisation. Inclusion characterization was done to determine ideal inclusion modification conditions by changing of process conditions for final optimisation. Steel cleanness was investigated by using optical emission spectroscopy (OES) and leco device on the basis of total oxygen. Inclusion characterization was done by using optical microscope and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS). Reasonably good agreement between total oxygen and inclusion structures were observed in terms of determination of success of inclusion modification.

Finally, calcium treatment is used in steel for modification of oxide and sulfide inclusions, removal of inclusions and desulfurization. Successful calcium treatment calls for optimisation of the process conditions that Ca, S, Al and O content of steel, slag conditions, final stirring time, stirring intensity and operational conditions.

1. GİRİŞ

Çelik üretim ve sürekli döküm prosesleri sırasında oluşan metalik olmayan kalıntı oksit, sülfür ve nitrür bileşiklerine inklüzyon denir. Çelik içerisinde bulunan inklüzyonlar, miktar, tip ve boyutlarına bağlı olarak sürekli döküm sırasında nozul tıkanması ve akış kesilmesi problemlerine, haddeleme prosesleri sırasında yüzey kusurlarına, nihai üründe mekanik özelliklerin bozulmasına, nihai kullanım aşamasında ise çatlama, yırtılma, kırılma vb. problemlere neden olurlar [1-3].

Çelik içerisinde bulunan inklüzyonların çeliğin nihai kullanım alanına bağlı olarak etkileri de değişim göstermektedir [4,5]. Örneğin, petrol boru hattı, doğalgaz sondaj borusu, otomobil jantı, basınç kazanı vb. kritik kullanım alanlarında nihai çalışma koşullarında inklüzyon kaynaklı olarak ortaya çıkabilecek kusurlar maddi ölçülerle telafi edilemeyecek boyutlarda zararları da beraberinde getirebilir. Bu noktadan bakıldığında inklüzyon içeriği düşük çelik üretimi büyük önem kazanmaktadır.

Teknolojik gelişmelere paralel olarak inklüzyonsuz temiz çelik üretimine olan gereksinim de hızlı bir şekilde artmaktadır. Çelik üretim ve döküm proseslerinin doğası gereği tamamen inklüzyonsuz çelik üretimi mümkün değildir [6]. Bu gerçekten yola çıkarak, bu alandaki araştırmalar, çelikte inklüzyonların azaltılması ve modifiye edilerek zararsız inklüzyonlara dönüştürülmesi üzerinde yoğunlaşmıştır [2,7,8]. Günümüzde temiz çelik üretimi her çelik üreticisinin ulaşmayı hedeflediği en önemli noktadır.

Temiz çelik kavramı, doğrudan curuf - çelik koşullarının geliştirilmesi ve inklüzyon mühendisliğini işaret etmektedir. Inklüzyon mühendisliğinde, “Eğer tamamen inklüzyonsuz çelik üretemiyorsan, en azından inklüzyonları zararsız hale dönüştür” temel prensibi geçerlidir. Bu prensibin gerçekleştirilebilmesi, çelik üretim süreci boyunca termodinamik ve kinetik şartların sağlanması ile mümkündür [9,10].

Pota fırını süreci, modern çelik uygulamalarında konvertör ve sürekli döküm prosesleri arasında, çeliğin kimyasal kompozisyonu, sıcaklığı ve çelik temizliğinin sağlanması ile ilgili oldukça önemli fonksiyonları olan bir süreçtir. Pota fırını

prosesinde deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak bulunan inklüzyonlar curufa geçirilerek çelik temizliği artırılmaktadır [11].

Al ile deokside edilmiş çeliklerde oluşan en zararlı inklüzyon tipleri Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarıdır. Al_2O_3 inklüzyonları deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak pota fırını prosesinden başlayarak sürekli döküm prosesi boyunca, MnS inklüzyonları ise sürekli döküm prosesinde katılaşma sırasında oluşur [1,12].

Pota fırınında kalsiyum işlemi uygulanarak, çelik üretim şartlarında katı fazda olan alumina inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür, MnS inklüzyonları oluşumu engellenir, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları modifiye edilerek zararsız küresel inklüzyonlara dönüştürülür ve inklüzyon uzaklaştırma sağlanır [1,12-16]. Kalsiyum işleminden etkili sonuç alınabilmesi için ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının belirlenerek proses optimizasyonu yapılmasına ihtiyaç vardır.

1.1 Tezin Amacı

Tez çalışmasının amacı, çelik üretim prosesi aşamalarında sıvı çelikte oluşan Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarının modifiye edilerek zararsız inklüzyonlara dönüştürülmesi ve inklüzyonların sıvı çelikten uzaklaştırılması aşamalarında kalsiyum işlemi ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının belirlenerek proses optimizasyonu sağlanmasıdır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Kalsiyum İşleminin Uygulanma Nedenleri

Çelik üretim prosesinin doğası gereği tamamen inklüzyonsuz çelik üretimi mümkün değildir. Al ile deoksidedilmiş çeliklerde bulunan en temel inklüzyonlar Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarıdır. Kalsiyum işlemi uygulanarak, nihai çelik mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz etkilere neden olabilecek inklüzyon oluşumlarının engellenmesi, inklüzyonların modifiye edilerek zararsız hale dönüştürülmesi, çelikten uzaklaştırılması ve kükürt giderme sağlanır [1,6,12-20].

Sıvı çelikte deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak bulunan Al_2O_3 inklüzyonları, inklüzyon yoğunluğuna bağlı olarak sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması ve akış kesilmesine, haddeleme sırasında ise dentritik kırılma göstererek nihai çelik mekanik ve fiziksel özelliklerinin bozulmasına neden olurlar. Çelik üretim şartlarında katı fazda olan alumina inklüzyonları, kalsiyum işlemi ile sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür ve haddeleme sırasında küresel formda kalan oksit inklüzyonları elde edilir. Sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanması durumunda sürekli dökümde nozul tıkanması önlenir. Haddeleme sırasında uzama gösteren MnS inklüzyonları yerine haddeleme sırasında küresel formda kalan sülfid ve oxy-sülfid inklüzyonları elde edilir [1,3,6,12,14,17,18,21-28].

Kalsiyum enjeksiyonunun en önemli etkisi inklüzyonların küreselleştirilmesini sağlamasıdır. Sert, küresel inklüzyonlar sıcak haddeleme sırasında şekil değiştirmedikleri için nihai ürün mekanik ve fiziksel özellikleri üzerindeki olumsuz etkileri de düşük olmaktadır [1,6,12,14,15,29].

Kalsiyum işlemi uygulanarak inklüzyonların kompozisyonları değiştirilir ve inklüzyonlar zararsız hale dönüştürülerek modifiye edilir. Ayrıca, çelikte kalan inklüzyonların miktarı, boyutları düşürülerek çelik temizliği artırılır [26].

Kalsiyum ile inklüzyon modifikasyonu çeliğin metalurjik özelliklerini artırır, katılaşma sırasında MnS oluşumunu engeller. Al ve Si ile deoksidedilmiş çeliklerde

aşındırıcı Alumina ve Silikat inklüzyonlarını daha yumuşak kalsiyum silikat ve kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülerek işlenebilirlik artırılır [15,20].

Kalsiyum işlemi sırasında sıvı çelikte bulunan S'ün bir kısmı Ca ile reaksiyona girerek CaS inklüzyonları oluşumu gerçekleşir. Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının sülfür kapasitesi yüksek olduğu için, sıvı çelikte bulunan S'ün bir kısmı ise kalsiyum aluminat inklüzyonları içerisinde çözünürerek dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşumu gerçekleşir. Yapısında S bulunan inklüzyonların çelikten curufa geçirilmesi ile kükürt giderme sağlanır [12,15,16,18,30]. Kalsiyum işlemi uygulanarak özetle; [3,6,31,32]

- Sürekli dökümde akış kesilmesi ve nozul tıkanması problemleri çözülür,
- Slab ve nihai ürün yüzey kalitesi iyileştirilir,
- Mekanik özellikler, özellikle enine ve kalınlık boyunca mekanik özellikler iyileştirilir,
- Malzemenin işlenebilirliği artırılır,
- Kaynak sırasında tekrar ısıtma nedeni ile oluşabilecek çatlak oluşumları önlenir,
- Kaynak sırasında lameler yırtılma önlenir,
- Ekşi gaz ortamında kullanılan çeliklerde hidrojen indirgenmesi kaynaklı çatlak oluşum riski azaltılır,

Kalsiyum işleminin tüm çelik türlerine uygulanması olumlu sonuçlar vermemektedir. Kalsiyum işlemi sonucunda oluşan sert kalsiyum aluminat inklüzyonları yüksek şekillendirilebilme özelliği gerektiren soğuk haddelenmiş otomotiv çelikleri gibi çeliklerde yüzey kusuru oluşum riskini artırmaktadır. Bu tür çeliklerde çelik temizliği, vakum prosesi vb. gibi çelik temizliğini artırıcı çelik üretim prosesleri ve sürekli döküm prosesinin optimizasyonu ile sağlanmaktadır [33].

2.2 Inklüzyonların Çelikteki Etkileri

Çelik içerisinde bulunan metalik olmayan inklüzyonlar, çeliklerin kırılma davranışı, tokluk, yorulma, şekil değiştirme, işlenebilirlik, korozyon direnci ve parlatılabilirlik gibi özellikler başta olmak üzere, malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Inklüzyonların çelik kalitesi üzerine olumsuz etkisi,

inklüzyonların tipi, kompozisyonu, miktarı ve boyutuna bağlı olarak değişim göstermektedir [34-40].

İnklüzyon tipleri genellikle oksitler, sülfidler, nitrürler ve karbürlerden oluşmaktadır. İnküzyonlar ilk olumsuz etkisini sürekli döküm prosesi sırasında nozul tıkanması ile gösterir. Haddeleme sırasında, nihai üründe mekanik ve fiziksel özelliklerin bozulması ise inklüzyonların diğer önemli olumsuz etkileridir [39,41,42]. Metalik olmayan inklüzyonların çelik özellikleri üzerine etkisi genellikle olumsuz yönde olduğu için, son yıllarda özellikle inklüzyonların modifiye edilmesi ve azaltılması yönünde çalışmalara ağırlık verilmektedir [20,43].

Oksit inklüzyonlarının ergime sıcaklığı yüksektir ve sürekli döküm prosesi sırasında nozul tıkanmasına neden olurlar. Oksit inklüzyonları genellikle haddeleme sıcaklıklarında uzama göstermemekle birlikte, haddeleme sırasında kırıklar şeklinde dağılarak yüzey özelliklerinin bozulmasına ve mukavemetin düşmesine neden olurlar [9,42,44].

Deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak sıvı çelikte bulunan katı Al_2O_3 inklüzyonları sürekli döküm prosesi sırasında nozul tıkanmasına, haddeleme ve nihai şekillendirme sırasında kusur oluşumuna neden olurlar. Alumina inklüzyonları, dentritik şekilli olduğu için haddeleme sırasında dentritik olarak tane sınırları boyunca kırılırlar. Bu tür inklüzyonlar başta yorulma mukavemeti olmak üzere, tokluk, darbe mukavemeti, yorulma ömrü, şekillendirilebilme kabiliyeti, kaynaklanabilme özelliği gibi mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemekte olup, hadde sonrası ürün yüzeyinde makro inklüzyon, yara, çatlak, vb. gibi yüzey kusurlarına neden olurlar [20,27,31,45,46,47,48].

Oksit ve sülfid inklüzyonları, başta anizotropi, yorulma mukavemeti, tokluk, uzama ve şekillendirilebilirlik olmak üzere çeliğin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilerler [20].

İnklüzyonlar çeliğin başta uzama olmak üzere mekanik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler, korozyon kaynaklı nihai ürün kusur riskini ise artırırılar [17,49]. İnküzyonların zararlı etkisi, inklüzyonların boyutu yanında uzama ve kırılma davranışlarına da bağlıdır [35]. Deformasyon sırasında ilk boşluk oluşumu metalik olmayan inklüzyonların bulunduğu bölgelerde başlar [50].

Gevrek kırılma, oksit inklüzyonları, perlit nodülleri ve karbür partiküllerinin çevresinde boşluk oluşumu, boşlukların gelişimi ve kümelenmesi ile gerçekleşir. Eğer inklüzyon partikülü sert ise boşluk daha çabuk çekirdeklenir [51]. Sert inklüzyonların haddeleme sırasında kırılması nihai çelikte kusur oluşumuna neden olarak, çelik kalitesini olumsuz yönde etkiler [52].

Sürekli döküm prosesinde katılaşma sırasında oluşan MnS inklüzyonları, sıcak haddeleme sırasında tercihli olarak östenit tane sınırlarına çökelirler [7]. MnS inklüzyonlarının ergime sıcaklığı düşük olduğu için sıcak haddeleme sırasında plastik deformasyona uğrayarak haddeleme yönüne paralel uzama gösterirler ve anizotropiye neden olurlar [51,53,54]. Özellikle, enine süneklik ve tokluk özelliklerinin zayıflamasına neden olur, darbe mukavemeti başta olmak üzere çeliğin enine mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler [9,44,55].

MnS inklüzyonları miktarının çok az olması veya modifiye olmuş halde bulunmaları durmunda bile kullanım alanına bağlı olarak nihai kullanım sırasında olumsuz etkiler oluşturabilirler [53]. MnS inklüzyonları sıcak haddeleme sırasında çizgisel şekilde uzar, kalınlık boyunca düşük uzama ve lameler yırtılmaya yol açarlar [15].

Uzamış MnS inklüzyonları çeliklerin kırılma davranışları üzerinde oldukça etkilidir. Kırılma öncelikle MnS inklüzyonlarında, küçük boyutlu oksit inklüzyonlarına nazaran ise iri oksitler veya küçük karbürler çevresinde başlar [51]. MnS inklüzyonları farklı yönlerde yüksek yüklere maruz kalan çeliklerde çatlak başlangıç noktalarıdır. Dolayısıyla, pota fırını prosesinde sülfid kontrolü büyük bir önem kazanmaktadır [41]. MnS inklüzyonları hidrojen kaynaklı kırılmanın başlamasında ve hızlanmasında önemli rol oynarlar. Bu nedenle, özellikle kritik uygulamalarda kullanılacak olan çeliklerde MnS inklüzyonlarının bulunması istenmemektedir [1]. Sülfid inklüzyonları hidrojen indirgenmesi kaynaklı kusur oluşumuna karşı çeliğin direncini düşürür [54].

Uzamış MnS inklüzyonlarının varlığında ekşi gaz atmosferinde çelik içerisinde hidrojen gevrekliği ve hidrojen indirgenmesi kaynaklı çatlak oluşumu meydana gelir. Yüksek mukavemetli petrol boru çeliklerinde uzamış camsı silikatlar ve NbCN'lerde hidrojen indirgenmesi kaynaklı çatlak başlamasına yol açabilir. Hafif ekşi gaz atmosferinde S<60 ppm ve O<50 ppm, şiddetli ekşi gaz atmosferinde ise S<20 ppm ve O<30 ppm durumunda hidrojen indirgenmesi kaynaklı çatlak oluşumu göz ardı

edilebilir [15]. Hidrojen indirgenmesi kaynaklı çatlak oluşumu inklüzyon yoğunluğu yüksek bölgelerde başlar ve inklüzyon kümeleri boyunca devam eder [56]. MnS inklüzyonlarının çelikte işlenebilirliği artırma ve tane büyümesini yavaşlatma gibi yararlanılan etkileri de vardır [43].

Düşük karbonlu çeliklerde ısıtma sırasında (1150-1300°C), küçük boyutlu MnS inklüzyonları östenit matris içerisinde çözünür ve soğuma sırasında östenit tane sınırlarında çökelerek, kaynak sırasında HAZ bölgesinde çatlamlara yol açarlar [15]. Küçük boyutlu MnS inklüzyonları tane sınırlarında çökelerek tane büyümesini engellerler. MnS inklüzyonları aynı zamanda ince iğnesel ferritler için çökelti alanı oluşturmaktadır. Eğer, çökelti fazları (MnS, CaS) oksit partikülleri üzerine çökerse inklüzyonların olumsuz etkileri kontrol altına alınmış olur [57].

Özellikle yüksek mukavemetli çeliklerde yorulma ömrü için yüksek çelik temizliği gerekmektedir. Sert inklüzyonlar, çevrelerinde gerilim alanı oluşması nedeniyle, yorulma çatlağı başlangıcı ve çatlak yayılmasını tetiklemektedir [20,48]. Inklüzyonların yorulmalı kırılma başlangıcı üzerine etkisi inklüzyonların morfolojisi, boyutu, yoğunluğu ve miktarına bağlıdır. Yorulma mukavemeti açısından kırılğan oksit inklüzyonları sülfid inklüzyonlarına göre daha zararlıdır. İri boyutlu dış kaynaklı curuf ve refrakter inklüzyonları, boyut ve düzensiz şekilleri nedeniyle yorulma mukavemeti açısından her zaman zararlıdır. Yorulma ömrü açısından en zararlı inklüzyonlar azalan sırası ile kalsiyum aluminat, Al_2O_3 , spinel, silikat ve nitrat inklüzyonlarıdır [15,20,51]. Yapıda uzama eğiliminde olan inklüzyonların yorulma ömrü üzerindeki etkisi daha düşüktür. Yorulma ömrü için en az zararlı inklüzyonlar MnS inklüzyonlarıdır [15,51].

Dubleks oksit-sülfid inklüzyonlarının yorulma ömrü üzerine olumsuz etkisi tek fazlı olan alumina ve kalsiyum aluminat inklüzyonlarına göre daha düşüktür. Bu durumun nedeni ise, dubleks inklüzyonların yapısında bulunan MnS nedeniyle inklüzyonun kısmen deforme olabilen, sertliği daha düşük bir forma dönüşmesidir [51].

Kırılma tokluğu, malzemenin iç yapısında bulunan inklüzyon miktarı ve inklüzyon boyut dağılımı ile doğru orantılıdır [58,59]. Kırılma, genel olarak büyük boyutlu inklüzyonlar çevresinde başlar, boşluk oluşumu ile devam eder, küçük boyutlu inklüzyonlar ile yayılır [20, 51]. Küçük boyutlu inklüzyonlar yorulma kaynaklı

çatlak başlangıcı açısından etkili olmamakla birlikte çatlak yayılmasını artırmaktadır [51].

İnklüzyonların çelik özellikleri üzerindeki etkileri boyutlarına göre değişim göstermektedir. İri boyutlu inklüzyonlar en zararlı inklüzyonlar iken çok küçük boyutlu inklüzyonların ise miktarına da bağlı olarak çelik özellikleri üzerinde olumsuz etkileri bulunmamaktadır. Tüm inklüzyon tipleri içerisinde çelik özellikleri üzerinde en zararlı etkiye sahip inklüzyonlar sert ve kırılgan oksitlerdir [20,51].

İri boyutlu inklüzyon oluşumu uygun çelik üretim pratikleri, pota fırını ve sürekli döküm aşamalarında reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun engellenmesi ile önlenabilir. Küçük boyutlu inklüzyonların tamamen elimine edilmesi ise mümkün değildir. Bu tür inklüzyonlar kullanım alanına göre değişmekle birlikte her zaman zararlı değildir. Aksine, farklı fazların çökelmeleri için çekirdeklenme bölgeleri oluşturmaları ve tane büyümesini engelleyerek çeliklerin mukavemet özelliklerini artırıcı etki gösterirler [20].

İnklüzyon boyut dağılımı ve maksimum inklüzyon boyutunun çelik özellikleri üzerine belirgin etkisi vardır. İnklüzyon miktarının toplam oksijen miktarının artması ile arttığı, genel inklüzyon boyutunun artması ile ise azaldığı tespit edilmiştir [20,51].

İnklüzyon boyut dağılımı nihai ürün mekanik özellikleri üzerinde oldukça önemlidir. Özellikle iri boyutlu makro inklüzyonlar mekanik özellikler açısından en zararlı inklüzyonlardır. 1 kg düşük karbonlu çelikte yaklaşık $10^7 - 10^9$ adet inklüzyon bulunduğu, bu inklüzyonların yalnızca 400 adedinin 80-130 μm boyutlarında, 10 adedinin 130-200 μm boyutlarında ve çok az miktarının ise 200-270 μm boyutlarında olduğu tespit edilmiştir [7,60]. İnklüzyonlar, tip, yoğunluk ve boyutlarına bağlı olarak kaynak bölgesinde çatlak oluşumuna neden olurlar. 1-2 μ 'un altında olan küçük boyutlu inklüzyonların kaynak bölgesindeki etkileri daha düşüktür [46].

Küçük boyutlu inklüzyonlar ($<4\mu$) nadiren kusur oluşumuna neden olurken iri boyutlu inklüzyonlar ise ($>20\mu$) kusur oluşumu üzerinde etkilidir. Bazen bir tek iri boyutlu inklüzyon bile kusur oluşumuna neden olabilmektedir [61]. 50 μm 'un üzerinde boyuta sahip iri boyutlu oksit inklüzyonlarının daha düşük boyutlu oksit inklüzyonlarına nazaran nihai üründe kusur oluşumu üzerinde oldukça etkili oldukları görülmüştür [62]. İri boyutlu inklüzyonlar genellikle çelik üretim prosesi

sırasında reoksidasyon, curuf kaçması ve refrakter aşınması kaynaklı inklüzyonlardır [61].

Al ile deokside edilmiş çeliklere inklüzyon modifikasyonu amacıyla yetersiz Ca ilavesi durumunda kısmen modifiye olmuş, ergime sıcaklığı yüksek, katı kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur. Bu tür inklüzyonlar çeliğin dökülebilirliği ve nihai üründe kusur oluşumu açısından zararlıdır [54]. Gereğinden fazla Ca ilavesi ise yoğun miktarda CaS oluşumuna neden olur. Bu tür inklüzyonlar da aynı şekilde dökülebilirliğin bozulmasına, pota açma-kapama sürgülerinin ve nozul refrakterlerinin aşınmasına neden olurlar [54].

1990'lı yıllardan önce ince oksitlerin östenit-ferrit dönüşümü sırasında çekirdeklenme bölgesi olarak davranması ilgi çekmişti. Sülfidlerin oksitler üzerine çökeldiğinin belirlenmesi iğnesel ferrit yapısının elde edilmesi açısından önemli bir faktör olmuştur. Katılaşma sırasında oluşan birkaç mikron veya daha küçük boyutlu oksit veya inklüzyonların taneler arası iğnesel ferrit oluşumunda etkili olduğu belirlenmiştir [63].

Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde inklüzyon kompozisyonu ve morfolojisi uygun bir şekilde ayarlanabilirse, inklüzyonların zararlı etkileri minimize edilebilir. Hatta bazı durumlarda tane yapısının kontrol altına alınması vb. durumlarda faydalı hale dönüştürülebilir [39]. Al ile deokside edilmiş kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde en çok rastlanan inklüzyonlar, merkezde oksit çekirdek ve dış kabuğu sülfid tabakası ile çevrelenmiş küresel oxy-sülfid inklüzyonlarıdır [26].

Kalsiyum işlemi ile zararlı alumina ve spinel inklüzyonları, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, haddeleme sırasında küresel formda kalan zararsız kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür, çeliğin inklüzyon içeriği azaltılır, haddeleme sırasında uzama gösteren MnS inklüzyonları yerine haddeleme sırasında küresel formda kalan sülfid inklüzyonları elde edilir [31].

2.3 Çelik Temizliği

Inklüzyon içeriği düşük, zararlı inklüzyonlar içermeyen veya kusur oluşumuna neden olmayacak küçük boyutlu inklüzyonlar içeren çeliklere temiz çelik denir [20,28,61]. Çelik üretim prosesinin doğası gereği tamamen inklüzyonsuz çelik üretimi mümkün değildir. Çelik üretim prosesi veya nihai ürün uygulamaları sırasında kusur

oluşumuna neden olma durumuna bağlı olarak çelik temizliğinin önemi artmaktadır. Çelik üretim prosesi ve nihai üründeki etkileri göz önüne alındığında Al ile deokside edilmiş çeliklerde bulunan en zararlı inklüzyonlar Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarıdır [61].

Çelik içerisinde bulunan çözünmüş oksijen ve inklüzyonların içerdiği oksijenin toplamına “toplam oksijen” denir. Toplam oksijen miktarı, çelik temizliğini ifade eden en önemli kriterlerden biri olarak kabul edilmektedir [1,3,4,7,22,35,42,61,64]. Toplam oksijen miktarı çelik temizliğinin önemli bir göstergesi olmakla birlikte, inklüzyonların tipi, boyutu ve sülfid inklüzyonları hakkında net bir fikir vermemektedir [1,4,7,35]. Sıvı çelikte bulunan toplam oksijen miktarının artmasına bağlı olarak haddeleme sırasında uzamış inklüzyon miktarının arttığı tespit edilmiştir [65].

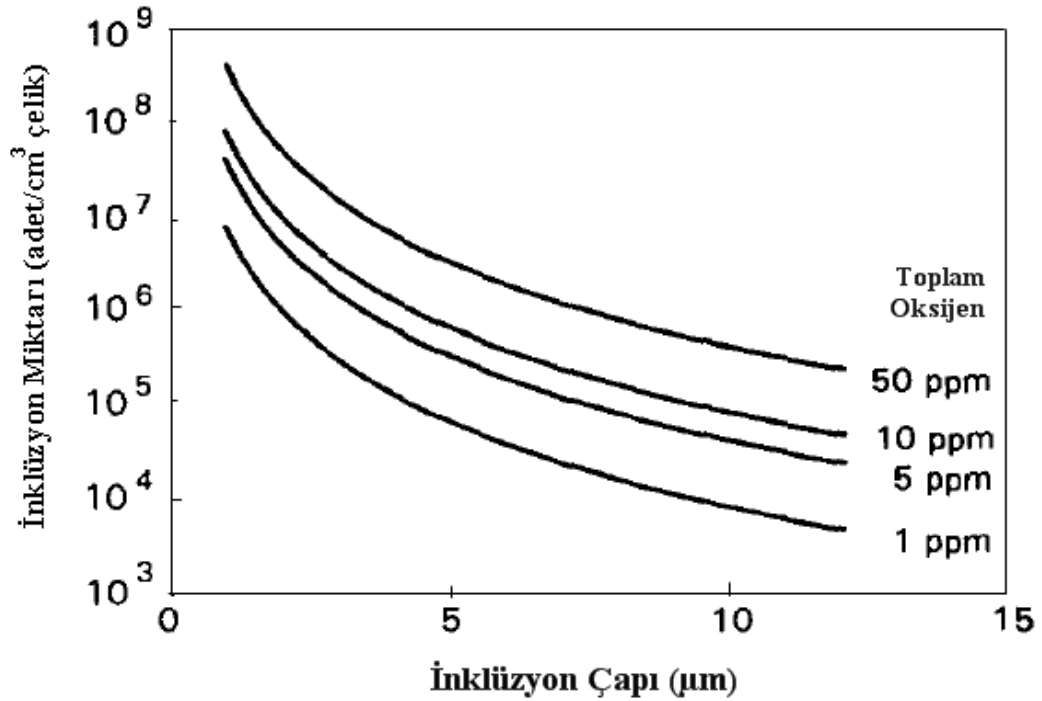
Sıvı çelikte serbest oksijen (aktif oksijen) sensörler kullanılarak ölçülür ve Al ile oksijenin termodinamik denge reaksiyonundan (1.1) yola çıkılarak hesaplanır [4].

$$\log K = \log([\%Al]^2[\%O]^3) = -62780 T(^{\circ}K) + 20.54 \quad (1.1)$$

Termodinamik denge reaksiyonuna göre, 1600°C sıcaklıkta, %0.03-0.06 Al içeren sıvı çelikte bulunabilecek serbest oksijen miktarı 3-5 ppm civarındadır. İyi deokside edilmiş bir sıvı çelikte serbest oksijen miktarının oldukça düşük bir seviyede olması çeliğin toplam oksijen miktarının oksit inklüzyonlarının içerdiği oksijen miktarına eşit olması anlamına gelmektedir. Sıvı çeliğin oksijen miktarının düşük olması durumunda, kullanılan Al miktarı ve dolayısıyla toplam oksijen miktarı da düşük olacaktır [61,66].

Toplam oksijen ölçümünde iri boyutlu inklüzyonların içerdiği oksijen değerlendirme dışı bırakılır. Çelikte nadiren bulunan bu tür inklüzyonlar toplam oksijen değerinin oldukça yüksek görünmesine neden olur. Bu nedenle, toplam oksijen miktarı, genel olarak küçük boyutlu oksit inklüzyonlarını temsil etmektedir. Dolayısıyla, toplam oksijen miktarının düşük olması durumunda iri boyutlu inklüzyon bulunma olasılığı da düşmektedir [7].

Çelikte bulunan inklüzyonların miktarı doğrudan O ve S miktarına bağlıdır ve inklüzyon miktarının düşürülmesi çeliğin performansını olumlu yönde etkilemektedir (Şekil 2.1). Fakat, çelik üretim prosesinin doğası gereği tamamen inklüzyonsuz çelik üretilmeyeceği için çelik kompozit bir malzeme olarak kabul edilebilir. Bu durumun kolay anlaşılabilmesi için 1 cm^3 çelik kübün içerdiği inklüzyon miktarı düşünülebilir. Tüm oksijenin Al_2O_3 formunda, küresel ve eşit boyutta olduğu fazedildiğinde 1 cm^3 hacim içerisinde, 1 ppm toplam oksijen seviyesinde bile $1 \mu\text{m}$ inklüzyon boyutu için yaklaşık 8 milyon adet, $10 \mu\text{m}$ inklüzyon boyutu için ise yaklaşık 8 bin adet inklüzyon bulunmaktadır. Toplam oksijen miktarının artması ile inklüzyon miktarı daha da artmaktadır [20].



Şekil 2.1 : 1 cm^3 çelikte toplam oksijen miktarı ve inklüzyon çapına bağlı olarak inklüzyon miktarı değişimi (Al_2O_3 olarak) [20].

Çelik temizliğini belirlemek için ideal tek bir metot bulunmamaktadır. Bunun yerine birden fazla metoda ait sonuçların birlikte değerlendirilmesi daha doğru sonuçlar verecektir [7]. Çelik temizliği, inklüzyonların kompozisyonu, morfolojisi, boyutu, miktarı ve dağılımı ile ölçülür [4,67].

BOF üfleme sonu oksijen miktarının nihai çelik temizliği üzerine etkisi, BOF'tan potaya dökümün alınması esnasında inklüzyonların yüzmesi için yeterli zamanın olması ve pota fırını koşullarına bağlı olarak, oluşan inklüzyonların büyük bir kısmının çelikten curufa geçeceği düşüncesiyle ihmal edilebilir [4,17,68].

Konvertörden potaya döküm alınırken potaya kaçan curuf miktarının minimize edilmesi, iyi bir deoksidasyon, uygun curuf özelliklerinin sağlanması, ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının sağlanması, karıştırma koşulları ve refrakter seçimi ile çelik temizliği kontrol altına alınmaktadır [66].

Çeliğin katılaşmaya başlaması ile oksijen çözünürlüğü düşer ve geri kalan oksijen oksit olarak katılaşır. Oksitli inklüzyonların çelikten uzaklaşması ile toplam oksijen miktarı düşerek çelik temizliği artar [34,69].

Çelikte bulunan inklüzyonlar genel olarak küçük boyutlu inklüzyonlardır, çok iri boyutlu inklüzyonlar ise nadiren bulunur. Fakat, bazen bir dökümde bulunan iri boyutlu tek bir inklüzyon bile çok ciddi bir kusur oluşumuna neden olabilmektedir. Çelik temizliğinin artırılması ile ortalama inklüzyon boyutunun kontrol altına alınmasının yanında kritik inklüzyon boyutunun üzerinde boyuta sahip iri boyutlu zararlı inklüzyon oluşumu da önlenmiş olur [4].

Temiz çelikler, üretici ve tüketiciler tarafından güvenilir ve homojen ürünler olarak kabul edilir. Çelik temizliği kabaca toplam oksijen ve S miktarı ile karakterize edilir [51]. Inklüzyon tipleri ve miktarları nihai çelik özellikleri üzerinde etkili olmakla birlikte, düşük miktarda iri boyutlu inklüzyonlar bile nihai çelik özellikleri üzerinde oldukça zararlı etkiler oluşturabilmektedir [7,70].

Çelikte bulunabilecek kritik toplam oksijen miktarı, çeliğin kullanım alanına bağlı olarak değişim göstermekle birlikte genel olarak, toplam oksijen miktarının 20 ppm'in altında olması durumunda çelik temizliğinin iyi seviyede, 20-40 ppm aralığında olması durumunda orta seviyede, 40 ppm'in üzerinde ise çelik temizliğinin kötü seviyede olduğu kabul edilmektedir [7].

Kawasaki çelik fabrikaları, çelik temizliği açısından tandış numunelerinde toplam oksijen miktarının 30 ppm'in altında olacağını garanti etmekte, 30-55 ppm arasında toplam oksijen içeren çelikleri kritik incelemeden geçirmekte, 55 ppm'in üzerinde toplam oksijen içeren çelikleri ise alt kalitelere saptırmaktadır [71].

Kalsiyum işlemi ile çelik üretim şartlarında katı fazda olan alumina inklüzyonları, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan küresel kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür. Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları, uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülüp yüzdürülerek sıvı çelikten uzaklaştırılır ve çelik temizliği artırılır. Ayrıca, kalsiyum işlemi ile haddeleme sırasında uzama gösteren MnS

inklüzyonları, fiziksel ve mekanik özellikler açısından daha az zararlı olan, haddeleme sırasında küresel formda kalan CaS inklüzyonlarına dönüştürülür [59].

Toplam oksijen miktarı, inklüzyon boyut dağılımı ve inklüzyon tipleri ile birlikte önemli bir çelik temizliği göstergesidir. Günümüzde 10 ppm'in altında toplam oksijen içeriği olan yüksek temizlik derecesine sahip çeliklerin üretimi yaygınlaşmaktadır. Kullanım alanı ve çelik kalitesine bağlı olarak değişmekle birlikte, kalsiyum işlemi uygulanarak 10-20 ppm veya biraz daha yüksek toplam oksijen seviyesinin elde edilmesi yeterli görülmektedir [16].

Çelik temizliği ile ilgili talepler, çelik türü ve kullanım alanına bağlı olarak farklılık göstermektedir (Şekil 2.1). Örneğin, petrol boru, otomotiv, lpg tüp, basınçlı kap ve kazan imalatı gibi emniyet, mukavemet ve şekillendirmenin ön plana çıktığı kullanım alanlarında çelik temizliği kritik önem arzederken, emniyet, mukavemet ve şekillendirmenin ikinci derecede etkili olduğu kullanım alanlarında ise daha düşük öneme sahiptir [5,7].

Çizelge 2.1 : Kullanım alanına göre çelik temizliği kriterleri [7,72,73].

Kullanım Alanı	Toplam Oksijen Miktarı (max.)	İnklüzyon Boyutu (max.)
Otomotiv & Derin Çekme	40 ppm	100 µm
Teneke İmalatı	20 ppm	20 µm
Alaşımli Yapı Çelikleri	10 ppm	-
Petrol Boru Çelikleri	30 ppm	100 µm
Hareketli Ekipman Yatakları	10 ppm	15 µm
Lastik Teker Teli	15 ppm	10 µm
Levha Çelikleri	20 ppm	13 µm
Tel Yapım Çelikleri	30 ppm	20 µm

Çelik temizliği, çelik üretim prosesi boyunca geniş çaplı operasyonel uygulamalar ile kontrol altına alınmaktadır. Deokside edici ve alaşım ilavelerinin yeri, zamanı, ikincil metalurji işlemlerinin limitleri, karıştırma ve transfer işlemleri, sürekli döküm tandış geometrisi, tandış örtü tozları, sürekli dökümde kullanılan metalurjik flaksların absorblama kapasiteleri ve sürekli döküm pratiklerinin optimizasyonu çelik temizliğini etkilemektedir [4,20,74].

Sıvı çelikte bulunan alumina inklüzyonlarının kalsiyum işlemi ile sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülerek uygun karıştırma koşullarında yüzey alanlarının büyütülmesi ve sıvı çelikten curufa geçirilmesi ile toplam oksijen miktarı düşer ve çelik temizliği artar [17,35].

2.4 Çelik Üretim Prosesinde Deoksidasyon ve Reoksidasyon

BOF prosesinin doğal bir sonucu olarak, üfleme sonunda çelik içerisinde bir miktar (400-1400 ppm) serbest oksijen kalır. Sıvı çelikte kalan serbest oksijen deoksidan ilaveleri ile giderilir. Sıvı çelikte bulunan serbest oksijenin giderilememesi durumunda, sürekli dökümde katılaşma sırasında CO oluşumu nedeniyle slab yapısında gaz boşluğu ve çatlak oluşumu gibi kusurlar meydana gelir [20, 35, 75]. Ayrıca, alaşımlandırma işlemi de deoksidasyonu zorunlu kılan bir faktördür.

19. yüzyılın ortalarına kadar alüminyum ilavesi ile dökme demirlerde katılaşma sırasında CO gazı oluşumunun engellenerek porositenin önlendiği bilinmekteydi. 1950’li yılların başından itibaren ise alüminyum çelik üretim prosesinde yaygın olarak kullanılan en güçlü deokside edici olmuştur [35].

Alüminyum, oksijen afinitesinin yüksek olması ve ekonomikliği nedeniyle sıvı çelikte deoksidasyon amacıyla kullanılan en yaygın oksijen gidericidir. Alüminyumun ergime sıcaklığı düşük (660°C) olduğu için kolaylıkla çelikte çözünür. Al, deoksidasyon amacına ilave olarak alaşım elementi olarak tane boyutunu küçültme özelliğinden dolayı tokluğu artırma amaçlı kullanılır. Aşırı alüminyum kullanımı ise hem maliyetin artmasına hem de metalik olmayan inklüzyon oluşumunun artışı nedeniyle çelik kirliliğinin artmasına neden olur [76].

Deoksidasyon ve alaşımlama amaçlı olarak kullanılan alüminyumun boyutunun küçük olması, deoksidasyon verimini artırıcı rol oynamaktadır. 1600°C sıcaklıkta alüminyumun yoğunluğu 2200 kg/m^3 iken sıvı çeliğin yoğunluğu 7000 kg/m^3 tür. Bir başka ifadeyle, alüminyumun yoğunluğu sıvı çeliğin yoğunluğunun 1/3’ünden daha düşüktür. Dolayısıyla, alüminyumun yoğunluğunun sıvı çeliğin yoğunluğundan düşük olması nedeniyle, ilave edilen alüminyumun bir kısmı sıvı çelikte çözünmeden curufa geçer veya atmosferik oksijen ile reaksiyona girerek yanabilir ve Al verimi düşer [76]. Bu nedenle BOF’tan potaya döküm alınırken, yoğunluğu ve boyutları nispeten yüksek olan külçe alüminyum ilavesi tercih edilmektedir. Alüminyum sıvı

eliğe, külçe, piramit, biriket ve Al tel olmak üzere farklı tiplerde beslenmektedir. Pota fırınında ise bu risk daha düşük olduğu için daha küçük boyutlu alüminyum tipleri (tane, biriket) veya deoksidasyon verimi daha yüksek olan Al tel kullanılmaktadır.

Pota fırınında deoksidasyon ve alaşımlama amacıyla %99 saflıkta tel alüminyum tercih edilmektedir. Tel alüminyumun CaSi zl tel enjeksiyonunda olduğu gibi yüksek hızlı enjeksiyon makinası yardımıyla sıvı çeliğe belirli bir derinlikten enjekte edilmesi, besleme sırasında curuf ve atmosfer ile temasının olmaması, saf halde olması nedeniyle verimi oldukça yüksektir. Alaşımlandırma ve son deoksidasyon amacıyla kalsiyum işlemi öncesinde Al tel ilavesi tercih edilmektedir.

Konvertörden potaya döküm alınırken döküm hızı, curuf miktarı, teknolojik ekipmanlar ve işletme koşullarına bağlı olarak, elik potasına bir miktar curuf kaçmaktadır [76]. Potaya kaçan BOF curufu içerisinde yüksek miktarda FeO, MnO, P₂O₅ gibi pota fırını şartlarında oksijen kaynağı olarak hareket eden kararsız oksitler de bulunmaktadır.

Pota fırını tepe curufunda bulunan FeO, MnO gibi redkленebilir oksitler, karıştırma ve ısıtma sırasında curuf-elik etkileşimi sonucu oksijen kaynağı olarak davranmakta ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olmaktadır [77]. Ayrıca, curufta redkленebilir oksit miktarının yüksek olması curufun kükürt giderme ve inklüzyon barındırma kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır [78].

İkincil metalurji ve sürekli döküm işlemlerinin başarısı elik temizliğinin başarısını belirler. İnküzyon gidermeye yönelik sistematik çalışmalar, zaman zaman görülen reoksidasyonlar ihmal edilirse, inklüzyonların yaklaşık %65-75'inin pota fırını işlemleri ile, yaklaşık %20-25'inin tandiş koşullarında, yaklaşık %5-10'unun ise kalıpta uzaklaştığını göstermiştir. Bu sonuçlar, pota fırını işlemlerinin, curufta bulunan redkленebilir oksit (FeO, MnO) miktarının, pota fırını inklüzyon modifikasyonu ve karıştırma koşullarının inklüzyon uzaklaştırma üzerine etkisini ortaya koymaktadır [4].

elik retim curuflarının genel olarak 3 temel görevi vardır. İlki atmosferik kaynaklı ve curufta bulunan redkленebilir oksit kaynaklı reoksidasyonu önlemesi, ikincisi termal yalıtım sağlaması ve son olarak ise metalik olmayan inklüzyonları

hapsetmesidir. Bu görevler yeterince kalın, sıvı ve homojen bir tepe curufu ile yerine getirilebilir [35].

“Curuf ile ilgilen ki çelik de kendisi ile ilgilensin” şeklinde eski bir özdeyiş curuf-çelik ilişkisini en güzel bir şekilde ortaya koymaktadır. İyi bir curufun metalurjik uygulamalar açısından yüksek akışkanlığa, refrakter aşınması açısından ise düşük akışkanlığa sahip olması ve atmosfer ile çelik arasında iyi bir örtü oluşturması istenmektedir. Bu nedenle, curufun absorlama kapasitesinin yüksek olması için yeterince sıvı olması, refrakter aşınmasının azaltılması için katı olması, her iki durum birlikte değerlendirildiğinde ise krem-sıvı kıvamda olması gerekmektedir [79].

Curufta FeO ve MnO miktarı ne kadar yüksek ise reoksidasyona bağlı olarak alumina inklüzyonu oluşumu da o kadar yüksek olmaktadır. FeO ve MnO curufta benzer davranışlar göstermektedir. Tek farkları ise, FeO, MnO’ye nazaran curufun ergime sıcaklığını daha fazla düşürmektedir. Curufta bulunan FeO kaynaklı reoksidasyon sonucu çelikte fazla miktarda uzamış, ince inklüzyonlar tespit edilmiştir [4, 80-82]. Toplam oksijen miktarı ile curufta bulunan redüklenebilir oksit (FeO+MnO) miktarı arasında doğrusal bir ilişki belirlenmiştir [82].

Reoksidasyon, redüklenebilir oksit (FeO, MnO) içeriği düşük, sıvı fazda olan curuflar ile önlenabilir. Ayrıca, Al ile deokside edilmiş çeliklerde, curufun alumina içeriği, bazitesi, curufun CaF_2 miktarı ve $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının inklüzyonların hapsedilerek çelik temizliğinin artırılmasında oldukça önemli rol oynamaktadır [27,83].

Pota fırını ve tandiş koşullarında reoksidasyon gerçekleşebilmekle birlikte, pota fırınından tandiş ve tandişten kalıba transfer sırasında da önemli miktarda reoksidasyon gerçekleşmektedir. Oluşan reoksidasyon kaynaklı inklüzyonlar ise sürekli dökümde nozul tıkanmasına, nihai üründe ise kusur oluşumuna neden olmaktadır [7].

Reoksidasyon kaynaklı inklüzyonlar, deoksidasyon kaynaklı inklüzyonlara göre daha büyük boyutlara sahip olduklarından nihai ürünlerdeki olumsuz etkileri daha fazladır. Reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun önlenmesi için pota curufunun çok iyi deokside edilmesi ve her aşamada çeliğin havayla temasının tamamen engellenmesi gerekir [7].

2.5 Çelikte İnküzyon Kaynakları

Çelik üretim ve sürekli döküm prosesi esnasında metalik olmayan inküzyon oluşumu kaçınılmazdır. Bu süreçte oluşan inküzyonlar iç kaynaklı ve dış kaynaklı inküzyonlar olmak üzere iki farklı kategoride incelenir. İç kaynaklı inküzyonlar, deoksidasyon, reoksidasyon ve katılaşma reaksiyonları ile oluşurken, dış kaynaklı inküzyonlar ise refrakter, curuf gibi sistem dışı etkileşimler sonucu oluşmaktadır [39,44,84].

Oksijen, çelik üretim prosesinde en önemli inküzyon kaynağıdır ve sıvı çelikte atmosferik, tepe curufu ve refrakter kaynaklı olarak bulunmaktadır. Sıvı çelikte oksit oluşumunun azaltılması ve katılaşma sürecinde CO gazı oluşumunun engellenmesi için çözülmüş oksijenin mümkün olduğu kadar düşük seviyede tutulması gerekir [34]. İnküzyonlar büyük oranda deoksidasyon, sıvı çelik ile atmosfer, curuf ve refrakter etkileşimi sonucu oluşur [85,86].

Al ile deokside edilmiş çeliklerde çözülmüş oksijen ile Al'un reaksiyonu sonucu alumina inküzyonları oluşur. Alumina inküzyonları, yüksek oksijen seviyesinin veya hızlı çarpışmanın etkisiyle genellikle dentritik yapıda bulunurlar. İnküzyonların bir çoğu ise sıvı çelikte bulunan serbest deoksidanların (Al, Ca, Mn) oksijenle tekrar oksidasyonu (reoksidasyon) sonucu oluşur [4].

Sıvı çelikte bulunan Al_2O_3 inküzyonları çelik üretim prosesinde deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak, MnS inküzyonları ise sürekli dökümde katılaşma sırasında oluşur. Al_2O_3 inküzyonları haddeleme sonrası dentritik kırılma, MnS inküzyonları ise haddeleme yönünde uzama göstererek nihai ürün mekanik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilerler [20]. Kalsiyum işlemi uygulanarak inküzyonların modifiye edilerek zararlı etkilerinin minimize edilmesi ve sıvı çelikten uzaklaştırılması sağlanır.

Metalik olmayan oksit inküzyonları iç kaynaklı inküzyonlar (deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı) ve dış kaynaklı inküzyonlar (curuf kaçması ve refrakter aşınması kaynaklı) olmak üzere ikiye ayrılır. İç kaynaklı inküzyonlar, çelik üretim prosesinin doğası gereği oluşan inküzyonlar olduklarından minimize edilebilmekle birlikte tamamen elimine edilmesi mümkün değildir. Dış kaynaklı inküzyonlar ise, daha ziyade işletme kaynaklı olduklarından kontrol altına alınmaları mümkündür [61].

2.5.1 İç kaynaklı inklüzyonlar

BOF üfleme sonunda sıvı çelikte kalan oksijenin giderilmesi amacıyla, konvertörden potaya döküm alınırken Al ile gerçekleştirilen deoksidasyon işlemi sırasında çelik içerisinde fazla miktarda Al_2O_3 inklüzyonu oluşur. Oluşan Al_2O_3 inklüzyonlarının büyük bir kısmı yüksek döküm hızı (20-30 ton/dk) ve kinetik şartların etkisiyle hızlı bir şekilde çekirdeklenip büyüyerek çelikten curufa geçerken, bir kısmı ise çelik içerisinde kalır. Deoksidasyon reaksiyonları genellikle çok hızlı gelişir, fakat deoksidasyon ürünlerinin, özellikle 50μ 'nun altında boyuta sahip olanların çelikten uzaklaşması yavaş olmaktadır [87].

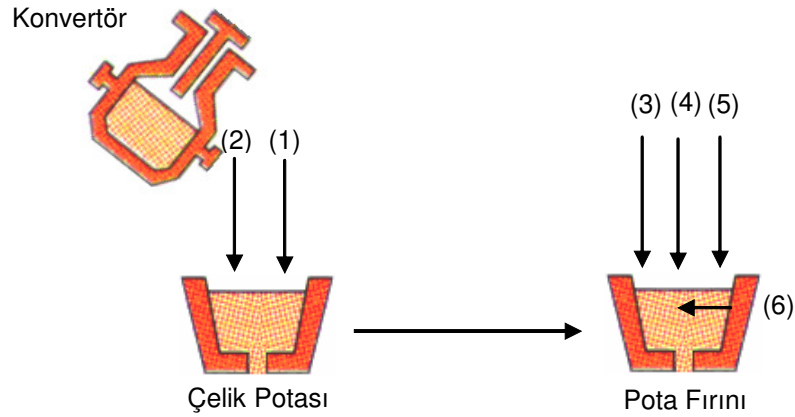
BOF üfleme sonu oksijen miktarının artması, deoksidasyon amacıyla daha fazla Al kullanılmasını gerektirmekte ve buna bağlı olarak Al_2O_3 inklüzyonları oluşumu artmaktadır. Fakat, yapılan incelemeler sonucu BOF üfleme sonu oksijen miktarı ile nihai çelik temizliği arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir. Yapılan deneylerde, BOF'tan potaya dökümün alınması sırasında oluşan alumina inklüzyonlarının iri boyutlu olduğu ve yaklaşık %85'inin yüzerek curufa geçtiği, çelikte kalan inklüzyonların ise 30μ boyutunun altında olduğu tespit edilmiştir [7,88].

Al ile deokside edilmiş düşük karbonlu çeliklerde deoksidasyon ürünü olarak yüksek miktarda Al_2O_3 inklüzyonu oluşur. Çeliğin C seviyesi ne kadar düşük olursa BOF prosesinde üflenene oksijen miktarı, dolayısıyla deoksidasyon sonrası inklüzyon miktarı artacaktır [17].

Pota fırınında kalsiyum işlemi öncesinde sıvı çelikte, BOF'tan potaya döküm alınırken kaçan BOF curufu, deoksidasyon kaynaklı inklüzyonlar, pota fırınında şiddetli karıştırma ve elektrotlarla ısıtma sırasında oluşan reoksidasyon kaynaklı inklüzyonlar ve refrakter kaynaklı inklüzyonlar bulunmaktadır [76].

Deoksidasyon ürünü kimyasal olarak kararlı bir yapıda olmalı, ayrışma ve çeliğe tekrar oksijen verme eğiliminde olmamalı ve kolaylıkla yüzdürülerek çelikten uzaklaşabilmelidir. Al ile deokside edilmiş çeliklerde ise deoksidasyon ürünü olarak çelik üretim şartlarında katı fazda olan Al_2O_3 inklüzyonları oluşur. İri boyutlu inklüzyonlar karıştırma ile kolaylıkla çelikten uzaklaştırılabilirken küçük boyutlu inklüzyonlar ise sıvı çelikte kalırlar. CaSi enjeksiyonu ile çelikten uzaklaştırılamayan Al_2O_3 inklüzyonları öncelikle sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür.

Uygun karıştırma koşullarında sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek, çelikten curufa geçirilmesi sağlanır [87].



Şekil 2.2 : Çelik üretim prosesinde Al_2O_3 inklüzyonu kaynakları.

Başlıca Al_2O_3 inklüzyonu kaynakları;

- (1) : BOF'tan potaya döküm alınırken deoksidasyon
- (2) : BOF'tan potaya döküm alınırken kaçan konvertör curufu
- (3) : Pota fırınında deoksidasyon
- (4) : Pota fırını tepe curufunun sıvı çeliğe kaçması
- (5) : Pota fırınında reoksidasyon
- (6) : Pota refrakterinin aşınması

Toplam Al_2O_3 girdisi;

$$\sum_{Al_2O_3} = (1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6)$$

Sıvı çelikte bulunan çözülmüş oksijen miktarının denge oksijen miktarı üzerinde olması durumunda katı ve sıvı fazda olan iç kaynaklı inklüzyonlar oluşur. Çelik üretim sıcaklığında, eğer çözülmüş oksijen miktarı denge oksijen seviyesinin çok üzerinde ise reoksidasyon kaynaklı inklüzyon benzeri, dentritik şekilli kümelenmiş katı inklüzyon oluşumları gerçekleşir. Sıvı inklüzyonlar ise çelik üretim şartlarında kümelenmiş olarak değil, birleşik olarak bulunurlar. Eğer kümelenmiş katı inklüzyonların tamamı sıvı çelikten uzaklaştırılırsa, çelikte boyutları 1-5 μ arasında değişen küçük boyutlu inklüzyonlar kalır. Fakat, sürekli döküm aşamasında

reoksidasyon kaynaklı olarak oluşacak olan inklüzyonların boyutu 1-60 μ arasında olabilmektedir [61].

İç kaynaklı inklüzyonlar, genel olarak deoksidasyon kaynaklı inklüzyonlardır ve küçük boyutlu oldukları için sadece karıştırma etkisi ile çelikten uzaklaştırılmaları zordur. Bu nedenle, küçük boyutlu inklüzyonların çelikten uzaklaştırılabilmeleri için öncelikle uygun karıştırma koşullarında yüzey alanlarının büyütülmesi gerekir. Ayrıca, küçük boyutlu inklüzyonlar içermesine rağmen, inklüzyon tipi, miktarı, kullanım yerine bağlı olarak haddeme ve nihai şekillendirme sırasında kusur oluşumu görülebilmektedir [4,42,61]. İç kaynaklı inklüzyon oluşumu, ağırlıklı olarak çeliğin potada deoksidasyonu ile başlar, sürekli döküm katılaşma sürecinde yeni inklüzyonların oluşarak, çökmesi ile devam eder [35,89].

İç kaynaklı inklüzyonlar birincil ve ikincil inklüzyonlar olmak üzere iki grupta incelenir. Her iki inklüzyon kaynağı da sıvı çelikte bulunmakta olup, birincil inklüzyonlar katılaşma öncesinde, ikincil inklüzyonlar ise katılaşma ile birlikte dentritler arası yapıda oluşan inklüzyonlardır [90]. Birincil inklüzyonlar genellikle deoksidasyon ürünleri, ikincil inklüzyonlar ise desülfürizasyon ürünleridir. İkincil inklüzyonların birbirleriyle birleşmeleri için gerekli zaman kısıtlı olduğu için gelişimi de daha sınırlı olmakta ve birincil inklüzyonlara göre daha küçük boyutlu olmaktadır [87].

İç kaynaklı inklüzyonlar genellikle küçük boyutlu olup katılaşma sırasında oksijen çözünürlüğünün düşmesi ile oluşan küçük oksitler şeklinde, dış kaynaklı inklüzyonlar ise iri boyutlu, düzensiz şekilli inklüzyonlardır [17,36,85,86,90,91].

Al içeren deoksidedilmiş bir sıvı çelikte oksijenle etkileşim sonucu reoksidasyon (tekrar oksitlenme) kaynaklı olarak alumina inklüzyonları oluşur. İri boyutlu alumina inklüzyonları yüzerek çelikten curufa geçer. Reoksidasyon sıvı çelikte kirliliğin artmasına neden olan önemli bir faktördür. Oksitleyici curuf, refrakter ve hava temasını artıran her türlü etken ise reoksidasyona neden olabilir. Özellikle tandış ve kalıp aşaması, prosesin son aşaması olması ve bu aşamada oluşacak olan reoksidasyon kaynaklı inklüzyonların uzaklaştırılmasının zorluğu nedeniyle, çelik temizliğinin bozulması açısından önemli risk oluşturmaktadır [92].

İnklüzyonların curufa geçirilmesi curuf-çelik ara yüzeyindeki sıvı akışı ve ara yüzey etkileşim enerjisine bağlıdır. Çelik-inklüzyon ve metal-curuf ara yüzey enerjilerinin

yüksek, curuf-inklüzyon ara yüzey enerjisinin ise düşük olması inklüzyonların curuf-metal ara yüzeyine taşınmasını artırır. Dolayısıyla, alumina gibi ıslanmayan katı oksitler sıvı oksitlere nazaran sıvı çelikten daha kolay uzaklaştırılır. Ayrıca, O, S gibi yüzey aktif element miktarı ne kadar düşük ise ara yüzey enerjisi de o kadar düşüktür [27].

Şiddetli karıştırma ve curuf seviyesinin yetersizliğinden dolayı tepe curufunda göz açılarak çeliğin hava ile irtibatlanması veya iyi deokside edilmemiş curuf içerisinde bulunan oksijenin (FeO , MnO) sıvı çeliğe geçmesi sonucu tekrar oksitlenme (reoksidasyon) kaynaklı inklüzyonlar oluşur [61,93,94]. Reoksidasyon, alaşım elementlerinin kaybına ve çelik temizliğinin bozulmasına neden olan önemli bir etkidir [67]. Curuf kaynaklı inklüzyonların çeliğe geçişinin önlenmesi için kalsiyum işlemi esnasında ve sonrasında curuf-çelik ara yüzeyinde hareketlenmeye yol açabilecek durumların (ısıtma, üst lans kullanımı, şiddetli karıştırma vb.) kontrol altına alınması gerekir.

Kullanım alanı ve çelik türüne göre değişmekle birlikte MnS inklüzyonları çelikte istenmeyen en önemli inklüzyonlardandır. Çelik içerisinde Mn ve S'ün varlığında sürekli dökümde katılaşma sırasında MnS inklüzyonları oluşumu gerçekleşir. MnS inklüzyonu oluşumuna neden olan en önemli kaynak çeliğin kükürt miktarıdır [1,95].

Çelikte kükürtün en önemli kaynağı ise yüksek fırında yakıt olarak kullanılan koktur [6]. Yüksek fırın prosesinde üretilen sıcak metalin S içeriği 800-1300 ppm civarındadır. Sıcak metal, çelik üretim prosesine girmeden önce kükürt giderme prosesinden geçirilmektedir. Çelik üretim prosesi öncesinde sıcak metalin kükürt miktarı ne kadar düşürülebilirse, çelik içerisinde oluşabilecek sülfid inklüzyonu miktarı da o kadar düşürülmüş olacaktır. İleri temiz çelik uygulamalarında BOF prosesi öncesinde çeliğin S miktarı 40-50 ppm'in altında olması istenmektedir.

Sıcak metal haricinde bir başka önemli kükürt girdisi de konvertörde ilave edilen hurdadır. BOF prosesinde S içeriği düşük hurda kullanımı ile S girdisi azaltılabilir. Ayrıca, çelik üretim prosesinde kullanılan flaks ve alaşım ilaveleri de düşük miktarlarda S içermektedir.

Oksitleyici şartların hakim olduğu BOF prosesinde kükürt giderme mümkün olmamakla birlikte, zaman zaman kinetik şartlar ve yüksek curuf miktarı etkisiyle az miktarda (5-10 ppm) S giderme mümkün olabilmektedir. BOF öncesinde uygulanan

kükürt giderme işlemine ilave olarak pota fırınında da etkin olarak kükürt giderme yapılabilmektedir.

Kükürt çelik içerisinde oldukça yüksek çözünürlüğü olan bir elementtir. Katılaşma sırasında tane sınırlarında çökerek kusur oluşumuna neden olur. Çeliğin kompozisyonuna bağlı olarak tane sınırlarında sülfidler şeklinde bulunur. Çelikte bulunan sülfid inklüzyonlarının Tip I, Tip II ve Tip III olmak üzere 3 farklı türü bulunmaktadır. Çelik özellikleri üzerinde en fazla olumsuz etkiye neden olan sülfid tipleri Tip II ve Tip III dür. Bu tip sülfid inklüzyonları plastik şekillendirme sırasında (özellikle sıcak haddeleme sırasında) uzama göstererek nihai ürün mekanik özellikleri üzerinde heterojenliğe neden olurlar [26].

Pota fırını prosesi, alaşımlama ve ısıtma yanında, karıştırma ile inklüzyonların yüzey alanlarının büyütülüp, çelikten uzaklaştırıldığı bir tasfiye prosesidir. Pota fırınında kükürt giderme gibi bazı metalurjik reaksiyonlar için curuf-metal etkileşiminin fazla olduğu şiddetli karıştırma gerekir iken, inklüzyon yüzey alanlarının büyütülmesi ve inklüzyon uzaklaştırma için ise hafif şiddetli yumuşak karıştırma uygulanması gerekmektedir [4].

Pota fırınında kükürt giderme için öncelikle curuf ve çelik deoksidasyonu yapılarak, yüksek sülfid kapasitesine sahip curuf oluşturulur [96]. Daha sonrasında ise, çeliğe yanmış kireç (CaO) ilavesi ve şiddetli karıştırma etkisi ile kükürt giderme reaksiyonu gerçekleşir. Pota fırınında S giderme mümkün olmakla birlikte, kükürt giderme işlemi sırasında uygulanan şiddetli karıştırma ile birlikte reoksidasyon ve curuf kaynaklı inklüzyon oluşumu nedeniyle, S miktarının pota fırını öncesinde mümkün olduğu kadar düşük tutulması, çelik temizliği için avantaj sağlayacaktır.

S miktarının yüksek olması MnS oluşumu üzerinde en etkin faktörlerden biri olmakla birlikte, S miktarının düşük olduğu durumlarda bile sürekli dökümde katılaşma sırasında dentritler arası yapıda Mn ve S miktarlarının lokal olarak artması MnS oluşumu gerçekleşmektedir. Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun başarısına bağlı olarak MnS oluşumunun engellenmesi veya zararsız küresel inklüzyonlara dönüştürülmesi sağlanır [10,95].

2.5.2 Dış kaynaklı inklüzyonlar

Dış kaynaklı inklüzyonlar sıvı metalin dışındaki faktörlerin etkisiyle oluşur. Curuf parçasının çeliğe kaçması ve refrakter aşınması en önemli dış kaynaklı inklüzyon nedenidir. Bu tür inklüzyonların tipi, kompozisyonu, boyutları ve çelik içerisindeki dağılımları oldukça farklılık göstermekte olup iç kaynaklı inklüzyonlara göre daha iri boyutludurlar [61,97,98].

Dış kaynaklı inklüzyonlar daha ziyade işletme kaynaklı olduklarından kontrol altına alınmaları daha zordur. Dış kaynaklı inklüzyonlar genellikle curuf-metal ara yüzeyindeki hareketlilik sonucu curuf kaçması kaynaklı olarak oluşan kompleks oksit partikülleri veya refrakter aşınması kaynaklı oluşan inklüzyonlardır [4,17,27,42,61,91].

Curuf kaynaklı inklüzyonlar, çelik üretim sıcaklıklarında genellikle sıvı fazda 10-300 μ arasında değişen boyutlarda küresel inklüzyonlardır. Curuf-metal ara yüzeyindeki türbülans şiddetli karıştırma, üst lans ile karıştırma curufun çelik içerisine kaçmasına neden olur. Refrakter kaynaklı inklüzyonlar ise çelik üretim sıcaklıklarında genellikle katı fazda olan, aşınma durumuna bağlı olarak düzenli bir şekli olmayan inklüzyonlardır [61].

Pota fırınında ısıtma, şiddetli karıştırma ve üst karıştırma lansı ile karıştırma gibi işlemler pota fırını tepe curufunun çeliğe kaçarak dış kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olur. Dış kaynaklı inklüzyonlar, iç kaynaklı inklüzyonlara nazaran daha iri boyutlu olduklarından, çelik kirliliği üzerine olumsuz etkileri daha fazladır [2,7].

Isı değişimleri ve mekanik aşınma etkisiyle sıvı çelikte refrakter kaynaklı inklüzyon oluşumu gerçekleşir. Bu tip inklüzyonların uygun refrakter seçimi ve proses koşulları ile minimize edilmesi gerekir. Temiz çelik uygulamalarında Al_2O_3 içeriğinin düşük, aşınmaya ve termal şoklara karşı dayanıklı karbon emdirilmiş MgO esaslı refrakterler tercih edilmektedir [61].

2.6 Kalsiyum Enjeksiyonu Metodu

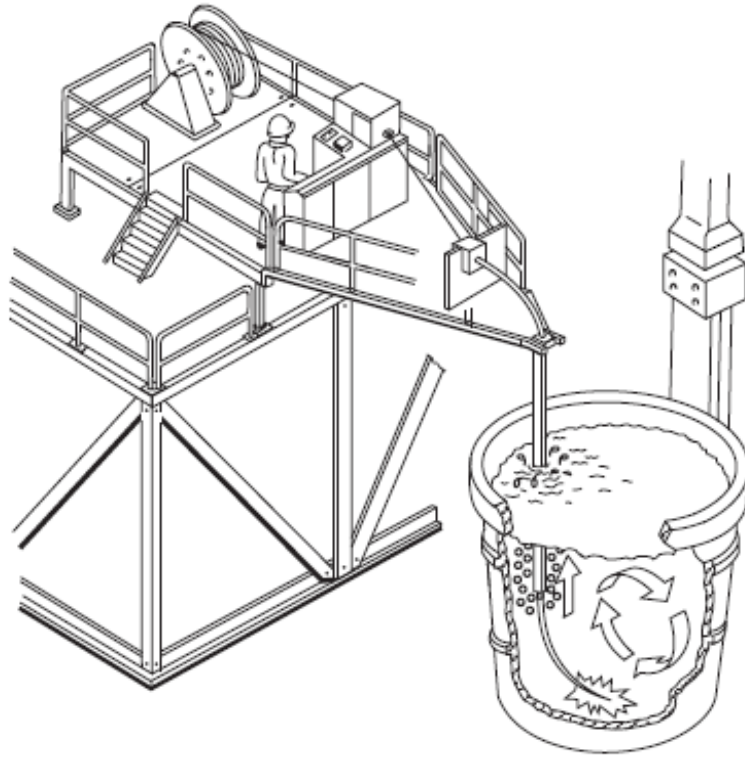
Ca oldukça reaktif bir element olup, kuvvetli bir deokside edici, kükürt giderici, oksit ve sülfür inklüzyonlarını modifiye edici etkiye sahiptir [1,6,15,46]. Kalsiyumun deoksidasyon amaçlı kullanımı maliyeti artıracığı için deokside edilmiş çeliklerde inklüzyon modifikasyonuna yönelik olarak kullanılmaktadır [12,46].

Ca'un kaynama sıcaklığı düşük (1500°C), buhar basıncı yüksek (1600°C 'de 1.84 atm) ve sıvı çelikteki çözünürlüğü (320 ppm) düşüktür [1,12,15]. Saf Ca oda sıcaklığında kendiliğinden oksijen ile patlamalı reaksiyona girerek CaO oluşturur. Dolayısıyla, sıvı çeliğin Ca veriminin artırılması amacıyla Ca, CaC_2 , CaSi, CaFe, CaAl, CaAlFe, CaNi gibi metalik bileşikler şeklinde çeliğe beslenir [1,12,46,99-101]. Ayrıca, Ca'un sıvı çeliğe beslenmesi sırasında ortam koşullarından etkilenmeden çelik banyosuna beslenebilmesi ve buharlaşmasının engellenmesi için çelik bir tel içerisinde sıvı çeliğe enjekte edilir. Enjekte edilen tel'in hızının belirli bir seviyede olması sağlanarak ise Ca'un mümkün olduğu kadar pota yüzeyine uzak bir noktadan çeliğe beslenmesi sağlanır [1,12,25,46,99,102-104].

Ca ile inklüzyon modifikasyonu yapılırken çeliğin kimyasal spesifikasyonuna ve proses şartlarına bağlı olarak Ca-Si, Ca-Al, Ca-Fe-Ni vb alaşımlar veya saf Ca kullanılmaktadır. Inklüzyon modifikasyonu için tercih edilen en yaygın metot CaSi tel enjeksiyonu metodudur [1,12,31,45,105].

Kalsiyum enjeksiyonunda kullanılan Ca özlü tel çapları genel olarak 8-12 mm arasında değişim göstermekle birlikte isteğe bağlı olarak artırılabilir. Yaygın olarak kullanılan CaSi tel içerisinde genel olarak pulverize halde %20-30 oranında Ca, %60-70 oranında ise Si tozları içeren alaşım kullanılmaktadır. Ca'un Si tozları ile birlikte kullanılması ile Ca'un buhar basıncı düşürülür, dolayısıyla Ca verimi artırılmış olur [77,105]. Ca alaşımları genel olarak sıvı çeliğe çelik tel içerisinde, 200-300 m/dk hızla, belirli bir derinlikten beslenir [105].

Ca-Si enjeksiyon tekniği, ilk defa 1979 yılında Fransada Saulve çelik fabrikasında, nozul tıkanma problemlerinin çözümüne yönelik olarak uygulanmaya başlamıştır. İlk uygulamalarda Ca-Si tozları basınçlı gaz tekniğiyle enjekte edilmiş fakat enjeksiyon sırasında çelik yüzeyinde oluşan aşırı çalkalanma nedeniyle reoksidasyon ve çeliğe curuf kaçması gibi problemler nedeniyle başarılı olmamıştır. 1985 yılında ise Affival firması Amerikada ticari olarak CaSi özlü tel üretimine başlamıştır [106].



Şekil 2.3 : Kalsiyum işlemi sırasında çeliğe CaSi tel beslenmesi [105].

Ca'un ergime, buharlaşma sıcaklıklarının düşük, buhar basıncının yüksek olması değişik kalsiyum alaşımları ve enjeksiyon metotlarının geliştirilmesine neden olmuştur. 1970'li yıllarda farklı kalsiyum alaşımları ve enjeksiyon metodları keşfedilmeye başlamış, en verimli enjeksiyon metodu olarak Ca'un çelik tel içerisinde beslenmesine başlanmıştır [16,31,104].

Reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun engellenmesi ve Ca'un buharlaşmadan çeliğe enjekte edilebilmesi düşüncesi ile ilk defa Affival firması tarafından Saulve çelik fabrikalarında, Ca ve Si tozları çelik tel içerisine doldurularak çeliğe enjekte edilmeye başlanmıştır [106].

1960 sonrası CaSi, CaAl, CaSiMn, CaFe ve CaNi gibi kalsiyum alaşımları yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Kalsiyum enjeksiyonları ile birlikte farklı enjeksiyon teknikleri de ortaya çıkmıştır. Ca-Si tel enjeksiyonunun en verimli ve kullanışlı enjeksiyon tekniği olduğu tespit edilmiştir. 2000'li yılların ikinci yarısından itibaren kalsiyum termodinamiğinin daha iyi anlaşılması ile birlikte kalsiyum alaşımları ticari olarak kullanılmaya başlamıştır [16,107].

Son yıllarda çelik temizliğine olan gereksinimin büyük önem kazanması ile birlikte CaSi özlü tel enjeksiyon tekniği, yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum

enjeksiyonu, sıvı çelikte deoksidasyon, kükürt giderme ve inklüzyon modifikasyonu sağlar. Fakat, maliyetlerin yüksek olması nedeniyle kalsiyum enjeksiyonu ağırlıklı olarak inklüzyon modifikasyonu amacıyla kullanılmaktadır.

2.7 Kalsiyum İşlemi ile Inklüzyon Modifikasyonunun Tarihçesi

Çelikte kalsiyum kullanımı 1950-1960 yılları arasında, kalsiyumun güçlü deoksidasyon ve desülfürizasyon gücünün tespiti ile başlamıştır. Başlangıç aşamasında döküm prosesinde meydana gelen akış kesilmesi ve nozul tıkanması problemlerinin çözülmesi hedeflenmiş, karakterizasyon alanındaki gelişmelerle birlikte inklüzyon kimyası ve morfolojisi üzerinde etkilerinin tespiti ile kullanımı yaygınlaşmıştır [16,46].

1960'lı yılların başında sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması problemlerine çözüm arama çalışmaları başlamış ve nozul içerisinde katı Al_2O_3 inklüzyonlarının biriktiği tespit edilmiştir. Bu tespit ile birlikte katı Al_2O_3 inklüzyonlarının sıvı forma dönüştürülmesi amacıyla, Ca alaşımları kullanılmaya başlanmıştır. 1960'lı yıllarda kalsiyumun işlenebilirlik üzerine yararlı etkisi tespit edilmiştir. Bu etkinin tespit edilmesi ile birlikte işlenebilirlik özelliği üst seviyede olan çeliklerin üretimi artmıştır [16].

1960'lı yıllarda kaynaklanmış yapılarda lameler yırtılma problemi ve sürekli döküm prosesi sırasında yaşanan nozul tıkanmaları daha temiz çeliklere olan talebin başlamasında önemli bir faktör olmuştur. Bu durum aynı zamanda metalik olmayan inklüzyonların çelik performansı üzerine etkilerinin anlaşılmasında da önemli rol oynamıştır. Bu alanda yapılan çalışmalar ile birlikte, düşük S ve düşük inklüzyon içeriğinin çeliklerin tokluk, uzama ve yorulma özelliklerinin iyileşmesini sağladığı, nihai ürün kusur oluşumunu ise azalttığı tespit edilmiştir [18].

1970'li yılların başından itibaren kalsiyum enjeksiyon tekniklerinde gelişmeler olmuş ve çelikte Ca'un etkileri daha detaylı bir şekilde anlaşılmaya başlamıştır. Ca'un ilk dikkat çekici uygulamaları derin kükürt giderme ve MnS oluşumu yerine haddeleme sonrası deforme olmayan olmayan CaS inklüzyonu oluşturmaya yönelik olarak başlamıştır [16,20].

İlk kalsiyum işlemi çalışmalarında, çelikte bulunan kalsiyum miktarı inklüzyon modifikasyonu başarısını gösteren en önemli kriter olarak alınmıştı. Karakterizasyon

alanındaki gelişmeler ile birlikte, sıvı çelikte bulunan Ca'un daha ziyade hangi formda olduğunun belirlenmesi ön plana çıkmıştır. Çünkü çelikte kalsiyum, çeşitli sülfür ve oksit formlarında bulunmakta olup her bir oluşumun ise inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerindeki etkisi farklı olmaktadır [19,108]. 1980'li yılların başından itibaren kalsiyum işleminin daha ziyade Al_2O_3 inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülmesi amacıyla kullanılması ön plana çıkmıştır [16].

Son 30 yıl sürecinde çelik temizliğinde oldukça kayda değer iyileşmeler sağlanmıştır. Çelik temizliğinde sağlanan iyileşmelere bağlı olarak çelik kalitelerinin başta mekanik özellikler olmak üzere, diğer özelliklerinde de olumlu iyileşmeler oluşmuştur. Bu bağlamda, en belirgin iyileşme çeliğin S miktarında gerçekleşmiş, S miktarının düşmesine bağlı olarak ise çelik temizliğinde gözle görülür iyileşmeler olmuştur. 1970'li yıllarda levha kalitelerinde maksimum %0,010 seviyesinde S miktarları hedeflenirken, günümüzde ise bir çok uygulama alanında %0,0010 maks. seviyesinde S miktarları istenmektedir [18].

2.8 Kalsiyum İşlemi ile Inklüzyon Modifikasyonu Çalışmaları

Sıvı çelikte bulunan inklüzyonların kontrol ve değerlendirilmesi ile ilgili ilk detaylı çalışma 1980 yılında, Kiessling tarafından yapılmıştır. Daha sonraki yıllarda ise Kor, Turkdogan, Mu, Holappa, Cramb, Gaye, Ghosh ise inklüzyon modifikasyonunun termodinamik incelemeleri ile ilgi aydınlatıcı çalışmalar yapmışlardır [7,109-111].

CaO- Al_2O_3 sistemi ile ilgili ilk çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamış, $Ca_3Al_2O_6$ (C_3A), $Ca_5Al_6O_{14}$ (C_5A_3), $CaAl_2O_4$ (CA) ve $Ca_3Al_{10}O_{18}$ (C_3A_5) olmak üzere 4 farklı kalsiyum aluminat tipi tespit edilmiştir. 1937 yılında Lagerqvist x-ray cihazını kullanarak $Ca_5Al_6O_{14}$ (C_5A_3), $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ($C_{12}A_7$) ve $CaAl_4O_7$ (CA_2) inklüzyonlarını tanımlamıştır. Filonenko and Lavrov tarafından ise $CaAl_{12}O_{19}$ (CA_6) inklüzyonu tanımlanmıştır. Saxena, CaO-CaF₂-Al toz enjeksiyonu ile yaparak katı alumina inklüzyonlarının düşük ergime sıcaklığına sahip sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştüğünü tespit etmiştir [14].

Presernet ve Korousic, CaO- Al_2O_3 sisteminde termodinamik olarak katı Al_2O_3 inklüzyonlarının CA_6 , CA_2 , CA ve $C_{12}A_7$ sıvı kalsiyum aluminat dönüşümlerini incelemiştir [14].

1965 yılında Nurse, kontrollü atmosfer altında yüksek sıcaklık mikroskobu kullanarak $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) inklüzyonunun gerçekte $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ formunda bir hidrat olduğunu tespit etmiştir [112].

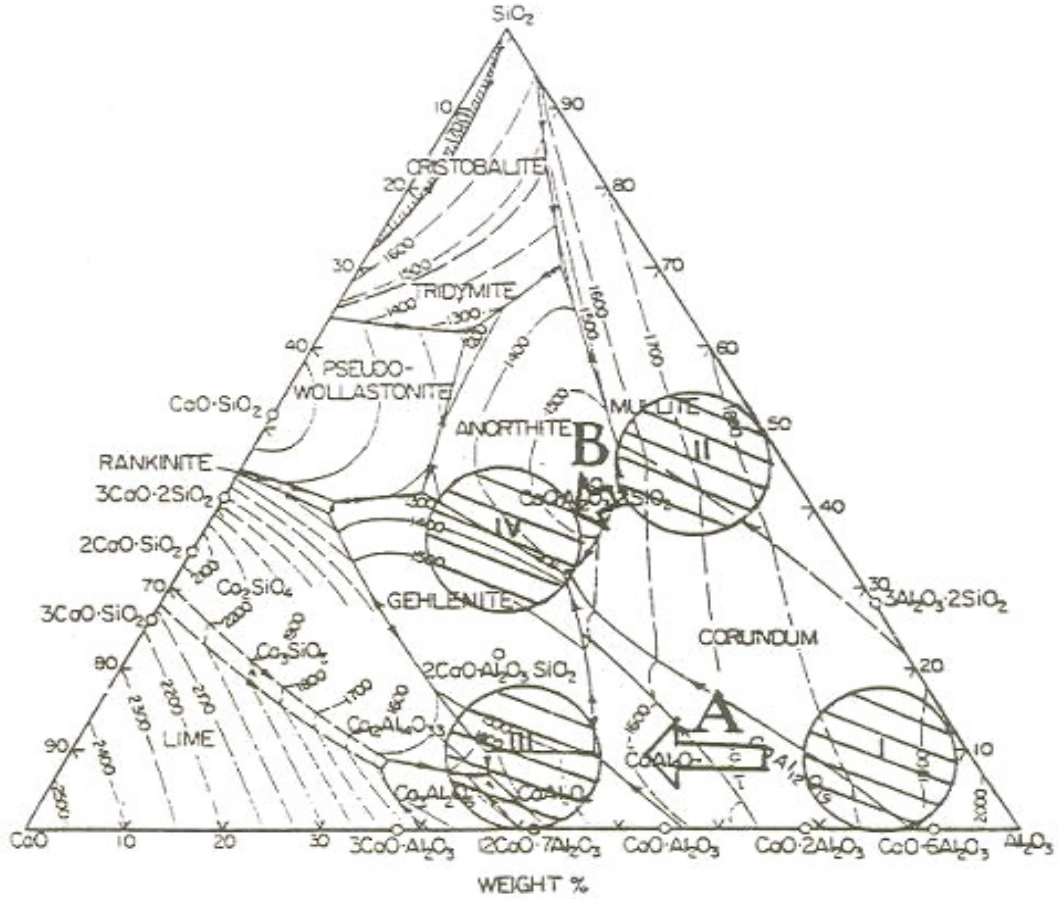
1970'li yılların başından Hilty and Farrell Ca'un nozul tıkanması ve inklüzyon modifikasyonu üzerine etkilerini incelemiş sırasıyla, $\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CA}_6 \Rightarrow \text{CA}_2 \Rightarrow \text{CA} \Rightarrow \text{CA}_x$ dönüşümlerini tespit etmiştir [14].

Ye, kalsiyum aluminat çekirdeğinin merkezden dış kabuğa doğru sırasıyla; Al_2O_3 , CA_6 , CA_2 , CA , C_{12}A_7 şeklinde değiştiğini, en dışta ise CaS tabakasının bulunduğunu tespit etmiş, fakat bu katman yapısının oluşumu hakkında net deneysel bir tez ortaya koymamıştır [14,21].

Lu, argon atmosferi altında yaptığı laboratuvar çaplı çalışmalarda, 40 kg'lık dökümlerde S ve Al içeriğine bağlı olarak kalsiyum çözünürlüğü, oksit ve sülfid oluşumu üzerindeki etkileri incelemiştir. Kalsiyumun, çözünme, deoksidasyon, kükürt giderme, oksit ve sülfid inklüzyonları modifikasyonu üzerindeki çok fazlı kinetik incelemeleri temel taşınma teorileri ve matematiksel modelleme ile yorumlanmıştır. Lu, deneysel sonuçlarına reaktif olmayan çekirdek modelini uygulayarak, Ca difüzyonu ile alumina inklüzyonlarının kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşüm aşamalarını incelemiştir [21,55].

Ito ve arkadaşları, CaSi enjeksiyonu sonrası zamana bağlı olarak, çözülmüş kalsiyum, kalsiyum oksit ve kalsiyum sülfid değişimini incelemiştir. Zamana bağlı olarak alumina inklüzyonlarının kalsiyum aluminat inklüzyonuna dönüşümünü incelemek amacıyla, kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisindeki CaO oranını belirleyen bir X ayırıcı tanımlamışlardır. Reaktif olmayan çekirdek modelini deneysel sonuçlara uygulayarak, kalsiyum difüzyonu ile alumina inklüzyonlarının kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşümünü oransal olarak incelemişlerdir [21].

Şekil 2.4'te Al (A) veya Al-Si (B) ile deokside edilmiş çeliklere Ca ilavesi ile birlikte inklüzyon kompozisyonundaki değişim görülmektedir. Al ile deokside edilmiş çeliklerde, Ca ilavesinin artışı ile birlikte sırasıyla, CA_6 , CA_2 , CA , C_{12}A_7 ve C_3A kalsiyum aluminat dönüşümleri gerçekleşir. CA ve C_{12}A_7 kalsiyum aluminat tipleri çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan inklüzyonlardır [46].



Şekil 2.4 : Kalsiyum işleminin inklüzyon kompozisyonu üzerine etkisi [46].

İdeal bir kalsiyum işleminde, deoksidasyon sonrası, kalsiyumun çelikte çözünerek öncelikle katı Al_2O_3 inklüzyonlarını sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürmesi, geri kalan kalsiyumun kükürt ile reaksiyona girerek CaS inklüzyonlarını oluşturması, CaS inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat yapısına geçmesi ve son olarak da sürekli dökümde katılaşmanın sonlarına doğru oluşacak olan MnS inklüzyonlarının kalsiyum aluminat inklüzyonları yapısına geçmesi veya küresel sülfid inklüzyonlarına (CaS, Ca^*MnS) dönüşmesi gerekir.

Sıvı kalsiyum aluminat yapısı oluşturulduktan sonra uygun karıştırma koşullarında, inklüzyonlar yüzdürülerek çelikten curufa geçirilir. Küçük boyutlu alumina inklüzyonları, büyük boyutlu inklüzyonlara göre daha kolay bir şekilde kalsiyum aluminat yapısına geçer [15]. Reaksiyonların belirtilen şekilde gerçekleşebilmesi uygun proses şartlarının sağlanmasına bağlıdır.

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu öncesi, ideal curuf yapısı oluşturulur. Curuf ve çelik deoksidasyonu yapılır. Sıvı çelikte deoksidasyon ürünü olarak katı Al_2O_3 inklüzyonları kalır. Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çeliğin ısıtma,

deoksidasyon, curuf bileşiminin ayarlanması, kükürt giderme, alaşımlama işlemleri bitirilir ve son olarak kalsiyum işlemi uygulanır.

1600°C sıcaklıkta Ca'un buhar basıncı 1,86 bar dır. 1 bar Ca buhar basıncında sıvı çelikte Ca çözünürlüğü 165 ppm'dir. Bu nedenle, Ca enjeksiyonu tel içerisinde ve pota çelik yüzeyinden en az 1,5 m. aşağıdan yapılmaktadır. Buna rağmen Ca az bir kısmı buharlaşarak çelikten uzaklaşmaktadır [15].

Aşağıdaki eşitlikten (2.1) de görüldüğü gibi, sıvı çelikte çözünen kalsiyumun bir kısmı oksit ve sülfid inklüzyonlarını modifiye ederek çelik içerisinde kalır (W_{os}), bir kısmı bu inklüzyonlarla birlikte çelikten curufa geçer (W_{os}^1), bir kısmı doğrudan curuf ile reaksiyona girer, bir kısmı ise buharlaşarak çelikten uzaklaşır [15]. Genel kabul, sıvı çelikte kalan kalsiyumun büyük oranda kalsiyum aluminat formunda olduğudur, daha az bir miktarı ise CaS olarak bulunur [15].

$$W = W_{\text{çözünen}} + W_{os} + W_{os}^1 + W_{\text{curuf}} + W_{\text{buharlaşan}} \quad (2.1)$$

W : Enjekte edilen kalsiyum miktarı

$W_{\text{çözünen}}$: Sıvı çelikte çözünen kalsiyum miktarı

W_{os} : Oksit ve sülfid inklüzyonları ile çelikte kalan

W_{os}^1 : Oksit ve sülfid inklüzyonları ile curufa geçen

W_{curuf} : Pota curufu ile reaksiyona giren

$W_{\text{buharlaşan}}$: Yanarak buharlaşan

Cramb ve Byrne yaptıkları deneylerde, desülfize edilmiş çeliklerde, desülfize edilmemiş çeliklere oranla tandış aşamasında daha fazla Ca kaldığını tespit etmiştir. Bu da desülfize edilmiş çeliklerde, Ca-Si enjeksiyonu ile kükürt giderme yapılması durumunda bile çelikte yeterli Ca kaldığının bir göstergesidir. Desülfize edilmemiş çeliklerde ise Ca-Si enjeksiyonu sonrası çelikte serbest Ca kalmayacaktır [15].

Düşük silis spesifikasyonu olan çeliklere Ca-Si tel enjeksiyonu yerine Ca-Al, Ca-Ni ve Ca-Fe gibi alaşımlar tercih edilmektedir. CaSi enjeksiyonu sonrası kalsiyum verimi diğer kalsiyum alaşımlarına göre daha yüksektir. Bu durumun nedeni ise, Ca-Si kullanımının Ca'un buhar basıncını düşürmede daha etkili olmasıdır [15].

2.9 İnküzyon Modifikasyonu Aşamalarının İncelenmesi

Çelik üretim prosesinin doğası gereği tamamen inküzyonsuz çelik üretimi mümkün değildir. Bu nedenle, inküzyon miktarının azaltılması ve inküzyonların modifiye edilerek zararlı etkilerinin en aza indirilmesi sağlanır. Başarılı bir inküzyon modifikasyonu, inküzyonların kimyasal kompozisyonunun, morfolojik yapısının ve boyut dağılımının kontrol altına alınması ile mümkündür. Bu durum ise, çelik üretim ve katılaşma sürecinde inküzyon modifikasyonu aşamalarının iyi bilinmesini gerektirmektedir [113].

Sıvı çeliğe kalsiyum işlemi uygulanarak, S giderme, inküzyon şekil kontrolü ve alumina inküzyonlarının çelikten uzaklaştırılmasını sağlar [1,15,18]. İnküzyon modifikasyonu, çelik üretim şartlarında katı fazda bulunan Al_2O_3 inküzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inküzyonlarına dönüştürülmesi (oksit şekil kontrolü), haddeleme sırasında uzamış MnS inküzyonları yerine küresel formda kalan sülfid inküzyonlarının (sülfid şekil kontrolü) elde edilmesi ve uygun karıştırma koşullarında inküzyonların çelikten uzaklaştırılması olmak üzere 3 temel aşamada incelenmektedir.

Oksit ve sülfid inküzyonları modifikasyonu pota fırınından başlayarak sürekli dökümde katılaşmanın sonlarına kadar devam etmekle birlikte, oksit inküzyonları modifikasyonu büyük oranda pota fırınında, sülfid inküzyonları modifikasyonu ise tandiş koşullarından başlayarak büyük oranda sürekli döküm katılaşma sürecinde gerçekleşir. İnküzyon uzaklaştırma ise büyük oranda pota fırını koşullarında gerçekleşmekle birlikte tandiş koşullarında da devam eder.

Başarılı bir inküzyon modifikasyonunda Ca enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün, sonrasında ise sülfid şekil kontrolünün gerçekleşmesi, pota fırını koşullarında yoğun olmak üzere, prosesin her aşamasında inküzyon uzaklaştırmanın gerçekleşmesi beklenir. Ca enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak sülfid şekil kontrolünün gerçekleşmesi durumunda ise çelikte sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli Ca kalmaz ve sıvı çelikten uzaklaşması güç olan kalsiyum aluminat inküzyonları oluşur. Bu noktadan hareketle, temel inküzyon modifikasyonu mekanizmaları incelenmiştir.

2.9.1 Oksit şekil kontrolü

Ca'un oksijen ve kükürt'e ilgisi oldukça yüksektir. Dolayısıyla, Ca ile deoksidasyon, kükürt giderme, oksit ve sülfid inklüzyonları modifikasyonu sağlanır. Ca'un sıvı çelikte çözünürlüğünün düşük olması, kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun anahtarı olmuştur. Sıvı çelikte Ca'un çözünürlüğünün belirli bir seviyenin altında olması, inklüzyonların modifiye edilerek curufa geçirilmesine imkan sağlar [1,15,16,18].

Sıvı çelikte oksit inklüzyonları genel olarak, deoksidasyon, reoksidasyon veya curuf ile etkileşim sonucu oluşur [1,15,27,54]. Ca'un oksijene ilgisinin yüksek olması nedeniyle, Ca ile sıvı çelikte bulunan alumina inklüzyonları redüklenerek inklüzyonların kompozisyonu saf Al_2O_3 'ten kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan ergime sıcaklığı düşük kalsiyum aluminat inklüzyonları, uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten uzaklaştırılır [1,15,45,54,103].

Al_2O_3 inklüzyonlarının modifikasyon derecesi sıvı çeliğin kimyasal kompozisyonuna, özellikle O, S, Al ve Ca gibi çözünmüş elementlerin miktarına bağlıdır [45]. 1600°C sıcaklıkta kalsiyumun oksijene karşı afinitesi S'e göre daha yüksektir. S ve O'nin bulunduğu sıvı çelik koşullarında, Ca'un öncelikle S ile reaksiyona girmesi için oksijenin aktivitesinin S'den yaklaşık 19 kat daha düşük olması gerekir [26,114]. Çelik kompozisyonu, özellikle oksijen ve S miktarı, kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu üzerinde oldukça önemli rol oynamaktadır. Ca'un oksijen ve S'e ilgisinin yüksek olması nedeniyle, CaO ve CaS oluşumu standart serbest enerji değerleri de birbirine yakındır. CaO oluşumunun standart serbest enerji değeri -853 kJ/mol, CaS oluşumunun standart serbest enerji değeri ise -693 kJ/mol'dür. Dolayısıyla, kalsiyum işlemi sırasında termodinamik olarak hangi aşamada, hangi reaksiyonun gerçekleşeceği inklüzyon modifikasyonunun başarısını belirlemektedir [54].

İnklüzyon modifikasyonunun en kritik aşaması olan oksit inklüzyonları modifikasyonu ile, çelik üretim şartlarında katı fazda olan Al_2O_3 inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına ($C_{12}A_7$, CA) dönüştürülür. Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları ise uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek sıvı çelikten uzaklaştırılır. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan fakat

elikten uzaklaştırılamamış kalsiyum aluminat inklüzyonları ise haddeleme sırasında deforme olmadan küresel formda kalırlar [1,20,31].

elik kalitesi ve kullanım alanına bağlı olarak, oksit inklüzyonlarının miktarı, tipi, boyutu ve dağılımı elik özelliklerini belirgin bir şekilde etkiler. Metalik olmayan inklüzyonların kontrol altına alınması elik özelliklerinin tahminine imkan sağlar. Fakat, modern inklüzyon değerlendirme metotları büyük emek ve zaman gerektirir. [115].

Sıvı çeliğe deoksidasyon amaçlı alüminyum ilavesi ile birlikte alumina inklüzyonları oluşmaya başlar. Bu inklüzyonlar oldukça yüksek ergime sıcaklığına sahip inklüzyonlardır ve oluşur oluşmaz sıvı elik içerisinde yükselmeye, büyümeye, birbirleriyle birleşmeye ve üç boyutlu oklar şeklini almaya başlar. Kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte ergime sıcaklığı yüksek alumina inklüzyonları, ergime sıcaklığı düşük sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşür. Ca miktarının ideal seviyede olması oluşacak olan kalsiyum aluminat inklüzyonun ergime sıcaklığı üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Kalsiyum işlemi sırasında oluşan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının kimyasal kompozisyonu ise inklüzyon modifikasyonunun başarısını gösteren en önemli göstergedir [18].

Kalsiyum işlemi uygulanmış çeliklerde bulunan inklüzyonlar genellikle dubleks ve sıcak haddelemeye dayanıklı inklüzyonlardır. Özellikle, yapılarında CaS bulunan inklüzyonlar elik matriksine göre daha sert inklüzyonlar oldukları için sıcak haddeleme sırasında şekil değiştirmezler. Bu durum inklüzyon şekil kontrolünün temelini oluşurmaktadır. Fakat, kalsiyum işlemi uygulanmış olmasına rağmen, kalsiyum işleminin başarısına bağlı olarak i yapılarda modifiye olmamış inklüzyon yapıları da bulunabilmektedir [18].

Al ile deokside edilmiş çeliklerde, elik üretim şartlarında katı fazda olan Al_2O_3 inklüzyonları bulunur. Deoksidasyon kaynaklı Al_2O_3 inklüzyonları küçük boyutlu ($<5\mu$) olduklarından büyük bir kısmı çelikten uzaklaşamaz. Büyük boyutlu alumina inklüzyonlarının ise bir kısmı elik içerisinde kalır. Bu inklüzyonlar, haddeleme sonrası uzayarak kırılırlar ve nihai üründe yüzey hataları ve yorulma direnci başta olmak üzere mekanik özellikleri olumsuz yönde etkiler. Ca enjeksiyonu ile birlikte, katı Al_2O_3 inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat yapısına dönüştürölür. Uygun

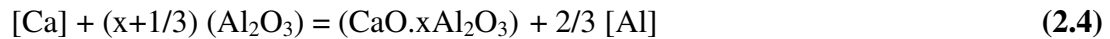
kariştırma koşullarında yzzey alanları byyütölerek sıvı çelikten uzaklaştırılırlar [116].

Al₂O₃ inklzyonları srekli döküm sıcaklıklarında katı fazda olduğu için, nozul tıkanması ve akış kesilmesi gibi problemlere yol açar. Kalsiyum enjeksiyonu ile alumina inklzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklzyonlarına dönüştölerek srekli döküm sırasında nozul tıkanması problemi özölür [1,13,102].

Sıvı eliğe Ca ilavesi ile birlikte, Ca gaz fazına geçerek çelikte özünür (2.2). Düşük ergime sıcaklığı ve yüksek buhar basıncı nedeniyle proses koşullarına bağlı olarak Ca’un bir kısmı sıvı çelikten uzaklaşır. İyi deokside edilmiş bir çeliğe Ca enjeksiyonu yapıldığında oldukça düşük seviyede CaO oluşumu (2.3) beklenmektedir [105].

Kalsiyum ilavesi alumina ve MnS inklzyonlarını modifiye eder. Fakat, kesin reaksiyon sırası başta S ve oksijen miktarı olmak üzere termodinamik ve kinetik koşullara bağlı olarak değişiklik gösterir. Uygun koşullarda, Ca ilavesi ile birlikte Al₂O₃ inklzyonları kısmi olarak redüklenenerek kalsiyum aluminat inklzyonlarına dönüşür [59].

Al ile deokside edilmiş, düşük S içeren eliklerde, Ca enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak oksit inklzyonlarının modifiye olması beklenir (2.4). Termodinamik olarak sırasıyla CA₆, CA₂, CA ve son olarak CaO içeriği yüksek sıvı C₁₂A₇ inklzyonlarının oluşumu gerçekleşir [59,109]. C₁₂A₇ tipindeki kalsiyum aluminat inklzyonları düşük ergime sıcaklığına sahip, küresel inklzyonlardır ve kolaylıkla yzzerak çelikten curufa geçebilirler [59]. Son adımda ise Ca eliği desülfize eder (2.5), sülfid inklzyonları modifiye edilerek (2.6) sülfid şekil kontrolü sağlanır [105].



Ca’un sıvı çelikteki reaksiyonlarında O, S, ve Al konsantrasyonları ve alumina inklzyonlarının boyutu etkilidir. Oksit inklzyonları modifikasyonunun reaksiyon

hızı, düşük boyutlu Al_2O_3 inklüzyonları ile artar. S miktarının artmasıyla ise kısmen modifiye olmuş alumina inklüzyonları çevresinde CaS tabakasının bariyer oluşturması nedeniyle düşer. Alumina inklüzyonlarının kısmi redüksiyonuna bağlı olarak, yüksek Al konsantrasyonlarında reaksiyon hızı yavaşlar [15].

Al ile deokside edilmiş bir çeliğe kalsiyum ilave edildiğinde oksit inklüzyonlarını modifiye eder, kükürt giderme ve sülfür şekil kontrolü sağlar. Sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü öncesinde termodinamik olarak öncelikle CA_2 tipindeki inklüzyonlar oluşur, sonrasında bu inklüzyonlar CA formuna dönüşür. Son olarak ise CaO içeriği yüksek sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) inklüzyonları oluşur. Yüksek kükürt içeren bir çeliğe Ca enjekte edildiğinde ise oksit şekil kontrolü tamamlanamadan CaS oluşumu gerçekleşir ve sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları yerine kısmen modifiye olmuş, çelik üretim şartlarında katı fazda olan CA_6 ve CA_2 inklüzyonları oluşur [1].

Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde kalsiyum aluminat dönüşümü yanında katı CaS çökeltileri oluşur. CaS inklüzyonları oluşumunun başlangıç noktası sıvı çeliğin içerdiği S miktarıdır. Sıvı çelikte yoğun miktarda katı CaS inklüzyonlarının bulunması durumunda, sürekli döküm prosesinde dökülebilirlik olumsuz olarak etkilenir ve nozul tıkanması problemleri ortaya çıkar. Bu nedenle, kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde S miktarının düşük olması ve Ca miktarının iyi ayarlanması gerekir [66,117,118].

Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının elde edilebilmesi için çelikte optimum Ca miktarının elde edilmesi gerekir. Sıvı çelikte 0,12 kg/ton Ca miktarı ile ideal çelik temizliği, düşük CaS oluşumu ve optimum Al miktarı elde edilmiştir [119]. İlave edilen Ca miktarının yetersiz veya gereğinden fazla olması durumunda ergime sıcaklığı yüksek, çelik üretim şartlarında katı fazda olan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur. Kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları sıvı çelikten uzaklaştırılamaz, sürekli dökümde akış kesilmesi, nihai üründe ise mekanik ve fiziksel özelliklerin bozulmasına neden olur [15,54,120].

Ca miktarının gereğinden fazla olması durumunda, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri ve yüksek ergime sıcaklığına sahip katı CaS inklüzyonları oluşur [54,118]. Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında Al ve S miktarlarının gereğinden yüksek olması inklüzyon modifikasyonu veriminin düşmesine ve çelikten uzaklaştırılamayan katı inklüzyon oluşumuna neden olur [54].

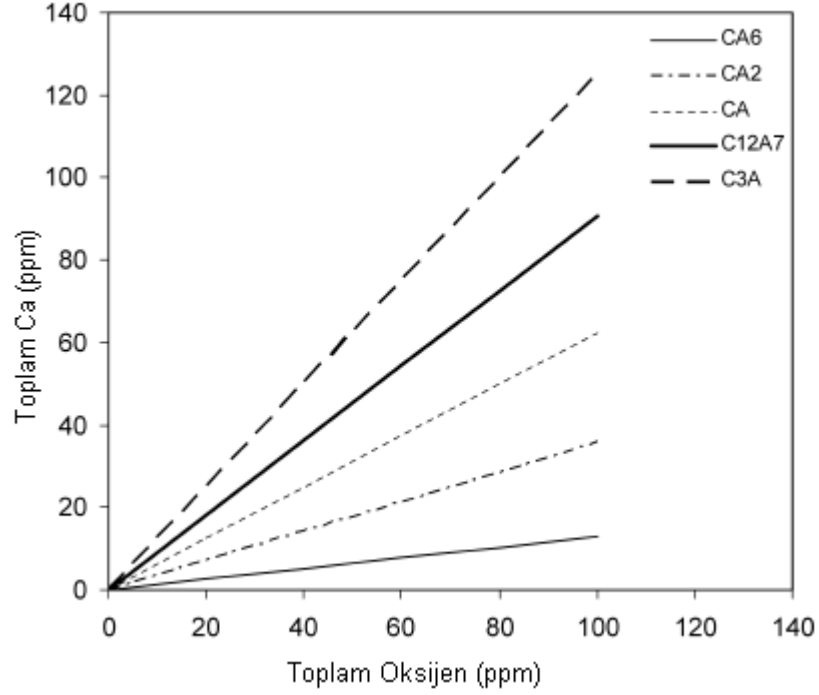
Ayrıca, kalsiyum işlemi sırasında yapılan operasyonel hatalar da inklüzyon modifikasyonu başarısını etkileyen önemli etkenlerdir.

Kalsiyum işlemi ile Al_2O_3 inklüzyonları modifikasyonunun başarısı sıvı çelikte bulunan O ve S'ün Ca ile yapacağı reaksiyonların rekabetine bağlıdır. Al ile deoksidedilmiş bir çeliğe Ca ilave edildiğinde öncelikli olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleşmesi beklenir. Eğer oluşan kalsiyum aluminat inklüzyonunun CaO içeriği yüksek ise inklüzyonun sülfid kapasitesi yüksektir ve önemli miktarda S'ü bünyesine alabilir. Çeliğin katılaşması esnasında inklüzyon içerisinde S çözünürlüğü düşer ve CaS, (Ca, Mn)S şeklinde sülfid inklüzyonları çökmesi gerçekleşir [54].

Başlangıç toplam oksijen miktarına (Al_2O_3 içerisindeki oksijen) bağlı olarak, düşük kükürt içeren çeliklerde, kalsiyum aluminat dönüşümü için daha yüksek kalsiyum kalacaktır. 50 ppm'in altında kükürt içeren çeliklerde hemen hemen alumina inklüzyonlarının tamamı sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşür. Yüksek kükürt içeren çeliklerde ise kalsiyum aluminat dönüşümü kısmi olur ve merkezde reaktif olmayan alumina çekirdek, dış kısmı sıvı aluminat veya katı aluminat tabakasıyla kaplı bir yapı oluşur. Bu tip kalsiyum aluminat inklüzyonlarına düşük miktarda CaS ve MnS bağlanmış olarak görülebilir [15].

Sıvı çeliğin Ca ve toplam oksijen miktarları ile kalsiyum aluminat tipleri arasındaki ilişki stokiometrik olarak incelendiğinde, aynı toplam oksijen seviyesinde Ca miktarının artışı ile birlikte inklüzyon modifikasyonu derecesi artmakta, $C_{12}A_7$ inklüzyonundan sonra ise Ca içeriği yüksek katı kalsiyum aluminat oluşumu gerçekleşmektedir.

Şekil 2.5'teki incelemeden her ne kadar sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı dikkate alınarak Ca ilavesi yapılabileceği sonucu çıkarılabilirse bile, CaSi formunda çeliğe enjekte edilen Ca'un bir kısmının buharlaşarak çelikten uzaklaşması, bir kısmının curuf ve çelikte kalan oksijen ile reaksiyona girmesi ve bir kısmının S ile reaksiyona girerek harcanması nedeniyle, inklüzyon modifikasyonu sırasında stokiometrik olarak hesaplanılanın üzerinde Ca beslenmesi gerekir.



Şekil 2.5 : Kalsiyum aluminat tiplerine göre sıvı çelikte bulunan Ca miktarı-Toplam Oksijen ilişkisi [54].

Sıvı çelikte Ca ve toplam oksijen ilişkisi çelik temizliği ve oluşabilecek oksit inklüzyonları ile ilgili tahmini bir fikir vermektedir. Toplam Ca/Toplam Oksijen > 0,6 olması durumunda sürekli döküm sırasında nozul tıkanması problemlerinin önlenilebileceği tespit edilmiştir. Toplam Ca/Toplam Oksijen oranının 0,6'nın az üzerinde olması durumunda tandış sıcaklığında (1550°C) katı-sıvı arasında bir kalsiyum aluminat tipi, Toplam Ca/Toplam Oksijen ≥ 0,77 olması durumunda ise büyük oranda $C_{12}A_7$ inklüzyonlarının oluşacağı tahmin edilmektedir. Bu değerlendirmeler yapılırken Ca'un sadece oksijeni bağlayacağı düşünülmüştür. Ca'un bir kısmının S ile de reaksiyona girecek olması nedeniyle, kalsiyum aluminat tiplerinin belirlenmesinde Ca/Toplam Oksijen tek başına net bir fikir vermeyecektir [54,118].

Sıvı kalsiyum aluminat oluşumunun kararlı olması için inklüzyonun CaO/Al_2O_3 oranının yeterli seviyede olması gerekir. Bu durum inklüzyon modifikasyonunun başarısı yanında refrakter aşınmasının da minimum seviyeye indirilmesini sağlayacaktır [121].

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde iyi bir deoksidasyon işlemi yapıldığında sıvı çelikte serbest oksijen kalmayacağı baz alınır, sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı yaklaşık olarak Al_2O_3 inklüzyonlarının içerdiği oksijen miktarı olarak kabul edilebilir [15].

Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde pota fırını tandış sürecinde Ca ve toplam oksijen miktarlarında azalma olmaktadır. Bu durum kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleştiğinin ve inklüzyonların yüzerek çelikten curufa geçtiğinin bir göstergesidir. Ayrıca, 50 ppm'in altında ve 100 ppm'in üzerinde S içeren kalsiyum işlemi uygulanmış çeliklerde S miktarının artışı ile birlikte sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün engellendiği ve katı kalsiyum aluminat oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür [15].

Faulring, laboratuvar koşullarında yaptığı deneylerde, tandışteki Ca/Al oranını çeliğin dökülebilirliğinin bir göstergesi olarak ele almış ve tandış Ca/Al oranının 0,14'ün üzerinde olması durumunda, nozul tıkanmalarının önlendiğini, dolayısıyla sıvı kalsiyum aluminat oluşumunun sağlanacağını tespit etmiştir. Fakat deneylerinde kullandığı çeliklerin tamamında Al değerinin %0,04 +/-0,005 seviyesinde olması, Ca/Al oranından ziyade Ca'un artışına bağlı olarak akıştaki değişimin bir göstergesidir. Bu nedenle Ca/Al oranının çelik dökülebilirliği ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün bir göstergesi olarak değerlendirilmesi yanlıştır. Bunun yerine Ca/O oranının kullanılması daha doğru olacaktır [15,121].

50-80 ppm toplam oksijen içeren (Al_2O_3 olarak) düşük kükürtlü çeliklerde Ca/O_{toplam} oranı 0,7-1,2 aralığında ise CaS'ce doymuş sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilir [15]. Bu tip inklüzyonlar sürekli döküm sırasında nozul tıkanmasına neden olmamaktadır.

100 ppm'in üzerinde S içeren Al ile deokside edilmiş çeliklerde, Ca/O_{toplam} oranı 0,36-0,60 aralığında, sürekli dökümde nozul tıkanmalarına neden olan katı $CaO.2Al_2O_3$ veya $CaO.6Al_2O_3$ inklüzyonları oluşumu söz konusudur [15].

Saint Valve çelik üretim prosesinde kalsiyum enjeksiyonundan 3 dk. sonra alınan numunelerde 35-40 ppm toplam Ca, 25-30 ppm toplam oksijen tespit edilmiştir. Bu sonuç, oluşan kalsiyum aluminatın %45-50 CaO içeren sıvı $C_{12}A_7$ formunda olabileceğini göstermektedir [29].

Al ile deokside edilmiş 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde, kalsiyum işlemi sırasında CaS oluşum beklenmektedir. Alumina inklüzyonlarının kısmi olarak CaS tabakası ile kaplanmasından sonra Ca'un sonraki reaksiyonu durur [15].

İlk sülfür inklüzyonları hemen hemen saf CaS formundadır. Fakat, katılaşma sırasında sıcaklığın düşmesine bağlı olarak MnS oluşumu başlar ve son çökelen

sülfür inklüzyonları MnS içeriği yüksek inklüzyonlardır. İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda kalsiyum aluminat inklüzyonları sıvı formda olmalıdır. İç yapılarda CaS inklüzyonlarının yoğun olarak bulunması durumunda kararlı kalsiyum aluminat tipi CaO içeriği daha düşük katı faz olan CA_2 tipindedir [16].

Kiessling, Ca/S oranının 0,7-1,0 aralığında olması durumunda sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün (CA) sağlanabileceğini, Ca/S>1,0 olması durumunda ise tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanabileceğini belirlemiştir. Ayrıca, Ca/Al oranının 0,06'nın üzerinde olması durumunda, toplam oksijen miktarına da bağlı olarak, tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabileceğini belirtmiştir [46].

Holappa ve Ylonen laboratuvar şartlarında yaptıkları deneyler sonucunda, 0,4 %C, 50-120 ppm arasında S, %0,01-%0,04 Al içeren sıvı çeliklerde, kalsiyum işlemi uygulayarak alumina inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülemediğini, katı kalsiyum aluminat ve CaS karışımı inklüzyonlar elde edildiğini tespit etmişlerdir [15].

Kalsiyum enjeksiyonu ile katı alumina inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat (CA, $C_{12}A_7$) yapısına verimli bir şekilde dönüştürülebilmesi için S miktarının 50 ppm'in altında olması gerekir. Aksi takdirde reaksiyon mekanizması, öncelikle çelik üretim şartlarında katı fazda olan CaS oluşumuna kayar [15].

Kalsiyum enjeksiyonu başlangıç koşullarında kararlı faza geçene kadar toplam kalsiyum miktarı ani bir şekilde artar. Kinetik faktörlerin devreye girmesi ile birlikte toplam kalsiyum miktarı hızlı bir şekilde düşüşe geçer [122].

Ca işlemi ile, 2050°C ergime sıcaklığına sahip Al_2O_3 inklüzyonları, 1400-1600°C ergime sıcaklığına ve 2,8-3,0 g/cm³ yoğunluğa sahip kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür (Çizelge 2.2). Sıvı inklüzyonlar yüzey gerilim etkisinden dolayı küresel bir şekil alırlar [123].

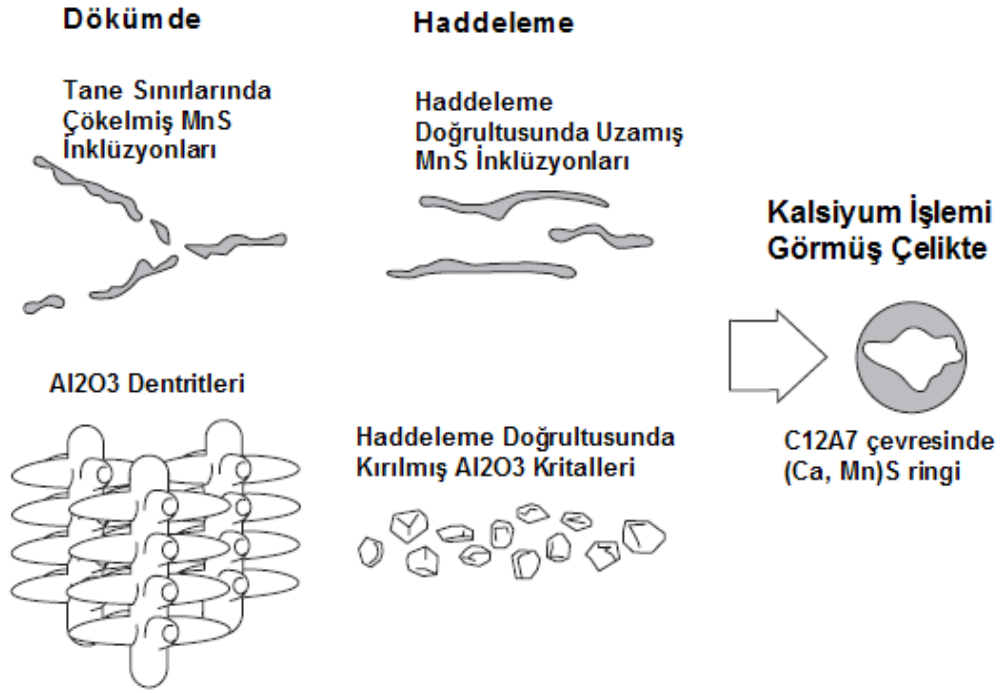
Çizelge 2.2 : CaO, Al₂O₃ ve farklı tipte kalsiyum aluminatların teorik kompozisyon ve fiziksel özellikleri [107,123].

İnklüzyon Tipi	%CaO	% Al ₂ O ₃	Ergime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kristal Yapı
Al ₂ O ₃	0	100	2050	3,96	Hexagonal
CaO	100	0	2570	3,34	Kubik
C ₃ A	62	38	1535	3,04	Kubik
CA ₆	8	92	1850	3,38	Hexagonal
CA ₂	22	78	1750	2,91	Monoklinik
CA	35	65	1605	2,98	Monoklinik
C ₁₂ A ₇	48	52	1455	2,83	Kubik

Kalsiyum işlemi Al ile deokside edilmiş çeliklere Ca ilavesi ile katı Al₂O₃ inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülmesinde kullanılan genel bir uygulamadır. Sıvı inklüzyonlar sürekli döküm prosesinde nozul tıkanmalarını önler [39].

CaO-Al₂O₃ faz diyagramı incelendiğinde %45-%55 Al₂O₃ aralığında, ergime sıcaklığı en düşük kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilir. Ergime sıcaklığı en düşük, çelikten en kolay uzaklaştırılabilecek inklüzyon tipi C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃) inklüzyonudur. 1600°C sıcaklıkta kalsiyum aluminat inklüzyonları, içeriğindeki CaO miktarı yaklaşık %32 oranından %60 oranına ulaşana kadar sıvı faza sahiptir. Dolayısıyla öncelikli amaç, çelik içerisinde katı fazda olan inklüzyonların sıvı hale dönüştürülmesidir. Sonraki adım ise uygun karıştırma koşullarında inklüzyon aglomerasyonu sağlanması ve inklüzyonların yüzdürülerek curufa geçirilmesidir [116].

Şekil 2.6’da kalsiyum işleminin inklüzyon yapısı üzerindeki etkisi görülmektedir. Kalsiyum işlemi uygulanmamış çeliklerde, MnS inklüzyonları haddeleme yönünde uzarken, Al₂O₃ inklüzyonları ise haddeleme yönünde kırılırlar. İdeal bir kalsiyum işlemi uygulanmış çeliklerde, haddeleme sırasında uzamayan, sert, küresel kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilir.

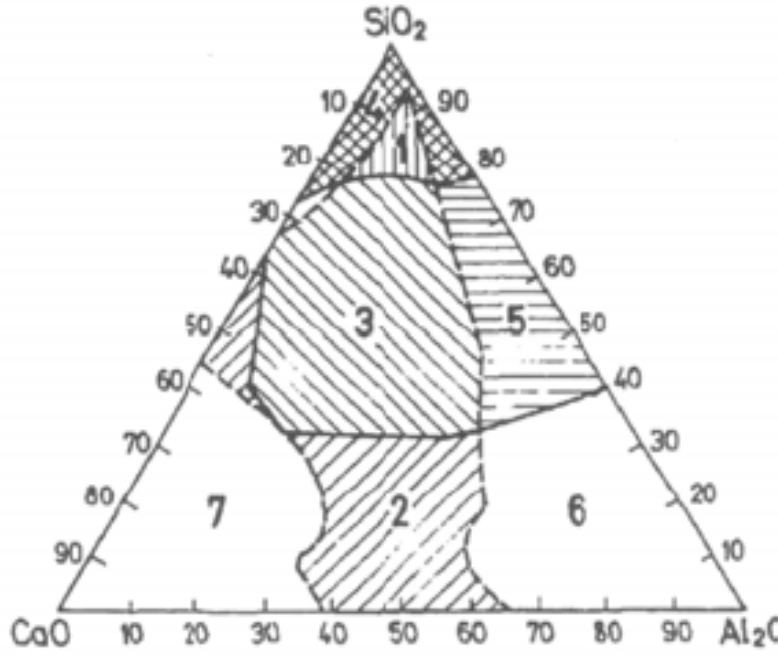


Şekil 2.6 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun inklüzyon morfolojisine etkisi [105].

Kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte alumina inklüzyonları küresel kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşür. Sıvı çelikte bulunan sülfür inklüzyonları kalsiyum aluminat inklüzyonları üzerine çökerek oxy-sülfid inklüzyonlarını oluşturur. Sıvı çelikte bulunan oksit partiküller, boyut, sıvı çelikte dağılım ve oksit tipine bağlı olarak çökeltilerin çekirdeklenme bölgeleri olarak davranır [17,19,57,124].

Kalsiyum işlemi sonrası oluşan inklüzyon yapısında, kalsiyum aluminat çekirdeğinin dış kabuğuna düşük S oranlarında CaS, yüksek S oranlarında ise (Ca, Mn)S yapısının yerleşerek oxy-sulfid inklüzyonu oluşumu gerçekleşir. Oxy-sulfid inklüzyonunun nihai ürün işlenebilirliği, temperleme ve yüzey sertleştirme kabiliyetlerini artırdığı bilinmektedir [1,25,31,124]. Oluşan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının çoğunun boyutu 5µm'un altındadır [124].

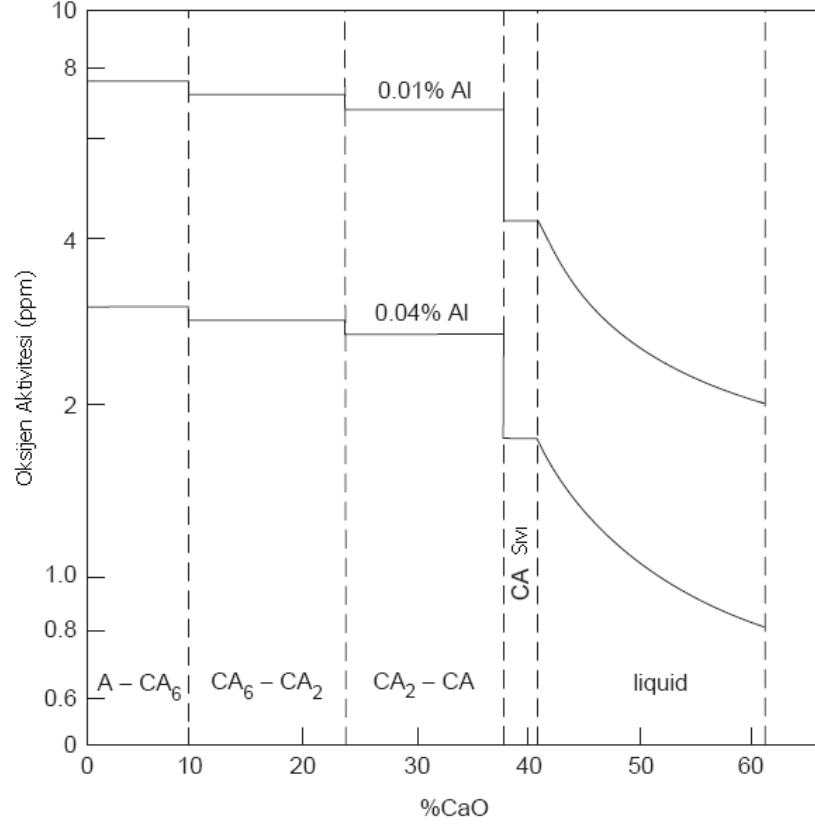
CaO-Al₂O₃ faz diyagramı incelendiğinde %40-%55 Al₂O₃ aralığında, ergime sıcaklığı en düşük kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilir. Ergime sıcaklığı en düşük, çelikten en kolay uzaklaştırılabilecek inklüzyon tipi C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃) inklüzyonudur [66].



Şekil 2.7 : 1600°C sıcaklıkta CaO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı [66].

- 1. Bölge : Yüksek viscositeli, deforme olmayan inklüzyonlar
- 2. Bölge : Sıvı, deforme olmayan inklüzyonlar
- 3. Bölge : Deforme olabilen inklüzyonlar
- 4. Bölge : Yüksek viscositeli, deforme olmayan inklüzyonlar
- 5. Bölge : Deforme olmayan inklüzyonlar
- 6 ve 7. Bölge : Katı, deforme olmayan inklüzyonlar

Larsen ve Fruehan inklüzyon modifikasyonu derecesinin çelik içerisinde bulunan oksijen aktivitesi olarak değerlendirilebileceğini belirtmişlerdir. Kalsiyum aluminat inklüzyonları içerisinde Al₂O₃'ün aktivitesi 1'in altındadır. Kalsiyum aluminat ile denge halinde olan bir çelikteki oksijen aktivitesi, Al₂O₃ ile denge halinden daha düşüktür. Inklüzyonlar Al₂O₃'ten kalsiyum aluminata modifiye edildiği zaman, çelik içerisindeki Al içeriği sabit kalmak şartıyla, çelikteki oksijen aktivitesi düşer. Sıvı kalsiyum aluminat oluşumu gerçekleştiğinde oksijen aktivitesinde belirgin bir düşme olur (Şekil 2.8). Bu nedenle Ca işlemi ve sonrasında ölçülecek olan oksijen aktivitesi değerleri inklüzyon modifikasyonunun başarısını ortaya koyar [105].



Şekil 2.8 : %0,01–0,04 Al içeren, çeliklerde 1600°C sıcaklıkta oksijen aktivitesi ile sıvı kalsiyum aluminat arasındaki denge [105].

Steinmetz ve arkadaşları inklüzyonların morfolojisinin inklüzyonun fazı yanında, inklüzyonu oluşturan bileşenlerin sıvı çelikteki aktivitesine de bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Inklüzyon morfolojisi ile sıvı çeliğin Al ve oksijen miktarı arasındaki ilişkiyi incelemişler, oksijen miktarının azalması ile sırası ile küresel, dentritik ve son olarak ise çok kenarlı yapılar tespit etmişlerdir. Oksijence zengin bölgeler ile deoksidedilmiş bölgelerin ara bölgelerinde ise kümelenmiş (mercane şekilli) Al_2O_3 parçalarının oluştuğunu tespit etmişlerdir [35].

1560°C sıcaklıktaki sıvı çelikte oksijen oksit olarak çöker, 1525°C sıcaklıkta ise çelikte bulunan çözünmüş oksijen hemen hemen bulunmamaktadır. Çelikte bulunan oksijenin tamamı oksit miktarı olarak kabul edilebilir [62].

Komple oksit şekil kontrolünün sağlanarak sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanabilmesi için sıvı çeliğin S miktarı düşük olmamalıdır. Döküm sıcaklığı da sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için önemli bir faktördür. Yüksek sıcaklıklarda sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının elde edilmesi düşük sıcaklıklara nazaran daha kolaydır [17].

Çelikte bulunan sert inklüzyonlar haddeleme ve şekillendirme sırasında yüzey kusurlarına neden olurlar. Inklüzyonların sertliğini düşürmenin en önemli yolu ergime sıcaklıklarını düşürmektir. Alumina inklüzyonları en sert inklüzyonlardan biridir. Sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanarak, aynı zamanda inklüzyonların sertliği de düşürülmüş olur [89,125].

2.9.2 Sülfid şekil kontrolü

Mn ve S'nin varlığında sürekli döküm prosesinde katılaşma sırasında dentritler arası yapıda Mn ve S konsantrasyonlarının artması ile MnS inklüzyonları oluşur. MnS inklüzyonları sıcak haddeleme sırasında haddeleme yönüne paralel olarak uzama gösterir. Uzamış MnS inklüzyonları malzemenin enine mekanik özellikleri başta olmak üzere, malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Haddeleme, şekillendirme ve kaynak sırasında, kırılma, çatlama, yırtılma, yüzeyde yara vb. kusur oluşumuna neden olurlar.

Kalsiyum işlemi ile sülfid şekil kontrolü yapılarak, sıcak haddeleme sırasında uzama gösteren MnS inklüzyonlarının oluşumu engellenir veya MnS inklüzyonları tercihli olarak haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlara dönüştürülür [1, 124, 126, 127]. Kalsiyum ile sülfid şekil kontrolü yapılarak, üzerinde CaS çökmesi olan dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilir [128]. Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde $Ca/Al > 0,14$ ve $Ca/S > 0,7$ oranları sağlanarak haddeleme sonrası çelikte bulunan uzamış inklüzyon miktarı belirgin bir şekilde azaltıldığı tespit edilmiştir [26].

Sülfid şekil kontrolü ile, sıvı çelikte bulunan S'nin bir kısmı küresel CaS inklüzyonlarına dönüşür ve katılaşma sırasında MnS oluşum riski azaltılmış olur. Katılaşma sırasında oluşan MnS inklüzyonları ise küresel (Ca, Mn)S inklüzyonlarına dönüşür. Pota fırınından başlayarak katılaşmanın sonlarına kadar oluşan CaS, MnS ve (Ca, Mn)S inklüzyonları kalsiyum aluminat yapısına geçer.

Pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu ile başlayan inklüzyon modifikasyonu, sürekli döküm aşamasında katılaşmanın sonlarına kadar devam eder. CaS oluşumu pota fırınında, MnS oluşumu ise tandiş koşullarında soğuma ile başlar ve katılaşmanın sonlarına doğru maksimum seviyeye ulaşır. Tandiş koşullarında, çelikte bulunan serbest Ca miktarının yüksek olması katılaşma sırasında sülfid şekil kontrolünün sağlanması için avantaj sağlar. Ca'nın varlığında katılaşma sırasında MnS

inklüzyonları yerine tercihli olarak küresel CaS ve (Ca, Mn)S inklüzyonları oluşur [1].

Termodinamik olarak, MnS oluşumu için $Mn \times S > 2$ olması gerekir. Fakat çoğu çeliklerde bu oran sağlanmamasına rağmen katılaşma sırasında MnS oluşumu görülür. Bunun da nedeni, katılaşma sırasında Mn ve S'ün katı bölgeden sıvı bölgeye doğru itilmesi ve detritler arası bölgede lokal olarak Mn ve S konsantrasyonunun artarak MnS oluşumu için gerekli koşulların sağlanmasıdır [1]. Çoğu çelikte MnS oluşumu için gerekli Mn ve S konsantrasyonu olmamasına rağmen katılaşma sırasında detritler arası bölgede lokal konsantrasyon artışı ile MnS oluşumu mümkün olmaktadır [1,54,129].

Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının soğuma sırasında kükürt ile reaksiyona girmesi ile östenit tane sınırlarında MnS çökmesi azaltılmış veya tamamen önlenmiş olur [15,26]. Pota fırınında 60 ppm'in altında S ve 50 ppm'in altında toplam oksijen olması durumunda interdendritik MnS oluşumu kısmen frenlenmiş olur [15].

Al ile deokside edilmiş çeliklere kalsiyum ilave edildiğinde alumina inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür. Sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünden arta kalan Ca'un bir kısmı CaS inklüzyonlarına dönüşür, CaS inklüzyonlarının bir kısmı ise kalsiyum aluminat yapısına geçer. Katılaşma sırasında oluşan MnS inklüzyonları ise, bu aşamada sıvı çelikte kalan Ca ile reaksiyona girerek (Ca, Mn)S inklüzyonlarına dönüşür. Böylece, kalsiyum işlemi ile oksit inklüzyonları modifikasyonu yanında, haddeleme sırasında uzayan MnS inklüzyonları yerine, haddeleme sırasında küresel formda kalan oxy-sülfid ($Ca^*(Ca, Mn)S$) ve sülfid (CaS , $(Ca^*Mn)S$) dönüşümü ile sülfid şekil kontrolü sağlanır [102]. Kalsiyum enjeksiyonu ile elde edilen sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonunun CaO içeriğinin artması ile inklüzyonun sülfid kapasitesi artar ve yüksek oranda kükürtü yapısına bağlayabilir. MnS inklüzyonları, kalsiyum içeriği yüksek sıvı kalsiyum aluminatlara geçme eğilimindedir [122].

Öztürk ve Turkdogan 1600°C sıcaklıkta CaO/Al_2O_3 oranı 1,6 olan kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisinde maksimum CaS çözünürlüğünü %4,8 olarak hesaplamıştır. Kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisinde CaS çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle çoğu termodinamik hesaplamalarda CaS'ün aktivitesi 1 olarak

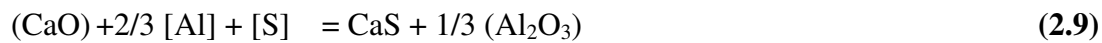
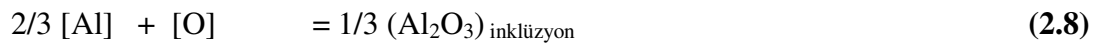
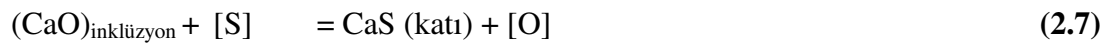
alınmaktadır. Fakat, Mn içeren çeliklerde MnS oluşumu göz önüne alındığında ve CaS'ün genellikle MnS ile birlikte bulunacağı düşüncesinden hareketle, CaS'ün aktivitesi daha düşük olacaktır. MnS ile birlikte bulunan çok düşük oran da CaS bile MnS'ün sertliğini artırmaya yetmektedir. MnS inklüzyonlarının küresel forma dönüştürülmesi ve sertliğinin artırılarak haddeleme sırasında şekil değiştirmesinin önlenmesi nedeniyle, bu reaksiyon sülfid şekil kontrolü için oldukça büyük bir öneme sahiptir [54].

Ca enjeksiyonu miktarı ve enjeksiyon sonrası geçen süreye bağlı olarak inklüzyonların içerdiği CaS miktarı da değişim gösterir. En yüksek CaS miktarı CaSi enjeksiyonundan 3 dk. sonra ölçülmüş, 20 ppm'in üzerinde tespit edilmiştir. Ca hızlı bir şekilde çelikte çözünerek kalsiyum aluminat oluşumu için alumina inklüzyonları ile veya CaS oluşumu için S ile reaksiyona girer. Inklüzyonun CaO veya CaS içeriği zamanla ve kalsiyumun buharlaşması ile düşer [130].

Sıvı çeliğin Mn miktarı ne kadar yüksek ise CaS-MnS inklüzyonları içerisindeki MnS miktarı da o kadar yüksek olur. Bu durum CaS aktivitesini düşürür ve oksit inklüzyonları modifikasyonunu engeller [54].

Oksit inklüzyonları üzerinde MnS çökmesi hem inklüzyonun hem de çeliğin kimyasal kompozisyonu ile doğrudan ilgilidir. Katılaşma sırasında oluşan inklüzyonların kimyası öncelikle çeliğin kimyasal kompozisyonu ile yönetilir. Bu nedenle, çelik kompozisyonu, inklüzyon kompozisyonu ve inklüzyonlar üzerine MnS çökme davranışının aydınlatılması hayati bir önem arz etmektedir [63].

Sıvı çelikteki S'ün kalsiyum aluminat inklüzyonu yapısına bağlanması ile ilgili reaksiyon mekanizması (2.7-2.9) aşağıda verilmiştir [15]. Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının S bağlama kapasitesi göreceli olarak daha yüksektir [120].



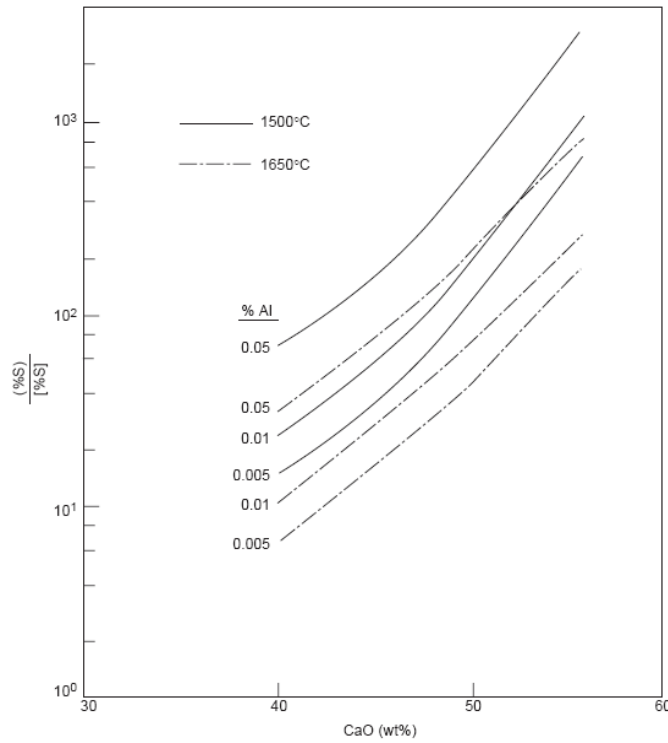
Türkdoğan'a göre, Al ile deokside edilmiş sıvı çeliğin 80 ppm'den fazla S içermesi durumunda, Ca enjeksiyonu sırasında çok az yada hiç kükürt giderme olmaz ve sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonu elde edilemez. Kısmen modifiye olmuş kalsiyum

aluminat (CA_6 , CA_2) çevresinde katı CaS kabuğunun oluşması nedeniyle, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü ilerleyemez ve durur [15].

Freuhan'a göre sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanarak sülfid şekil kontrolü yapılabilmesi için, Ca enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarı 80 ppm'in, tercihen 60 ppm'in altına düşürülmelidir [1].

Holappa ve Ylonen, Al ile deokside edilmiş 50 ppm'den fazla S içeren çeliklerde, alumina inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülemeyeceğini tespit etmiştir [131].

İnklüzyonun kükürt barındırma kapasitesi, inklüzyonun bileşiminde bulunan CaO miktarının artışı ile, çeliğin Al miktarının artışı ile ve çelik sıcaklığının düşmesi ile artar (Şekil 2.9) [1]. 80 ppm'den fazla S içeren çeliklerde kalsiyum enjeksiyonu sırasında çok az yada hiç kükürt giderme olmaz [15].



Şekil 2.9 : İnklüzyonun CaO içeriğinin sülfid kapasitesine etkisi [1].

Ca içeriği yüksek kalsiyum aluminat inklüzyonlarının kükürt absorblama kapasitesi de yüksektir. Kalsiyum aluminat inklüzyonu ile S 'ün denge durumunda S konsantrasyonu çok yüksek olabilir. Soğuma ve katılaşma sırasında S 'ün kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisindeki çözünürlüğü düşer ve kalsiyum aluminat çevresini CaS ring şeklinde sarar. Ayrıca, soğuma ile birlikte sıvı çelikte kalan Ca 'un

çözünürlüğü düşer ve kalsiyum aluminatın dış yüzeyindeki S'ile reaksiyona girerek, dış yüzeyde ilave CaS oluşumu gerçekleşir [17].

Başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum işlemi öncesinde sıvı çeliğin kükürt miktarı 80 ppm'in, tercihen 60 ppm'in altına düşürülmesi gerekir. Al ile deokside edilmiş bir çeliğe Ca ilave edildiğinde önce alumina inklüzyonlarını kalsiyum aluminat formuna dönüştürür. Oluşan kalsiyum aluminatın CaO içeriği yüksek ise inklüzyonun sülfid kapasitesi de yüksek olur ve oldukça önemli miktarda S'ü bağlayabilir. Etkili bir sülfid şekil kontrolü ve MnS inklüzyonlarının büyük bir kısmının elimine edilebilmesi ancak 50 ppm'in altındaki S oranlarında mümkündür [1].

Çeliğin kalsiyum işleminde alumina inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminata dönüşmesi, çelik dökülebilirliği ve nihai ürün mekanik özellikleri üzerinde kilit rol oynar. Yüksek kükürt içeren çeliklerin kalsiyum işleminde, Ca ile alumina inklüzyonlarının reaksiyonu yavaş olur yada tamamlanamaz. Oluşan kalsiyum aluminatın dış kabuğu CaS ve (Ca, Mn)S ile kaplanır [1,132]. (Ca, Mn)S kompleks sülfid inklüzyonu yalnızca katılaşma sırasında oluşur [29].

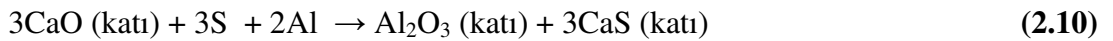
Wakoh ve arkadaşları, S miktarının değişimine bağlı olarak MnS inklüzyonlarının oksit partikülleri üzerine çökme davranışlarını incelemiştir. 20 ppm'in altında S içeren çeliklerde oksit inklüzyonları üzerinde çok düşük seviyede, 20-100 ppm arasında S içeren çeliklerde bazı oksitler üzerinde yüksek oranda, 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise oksitlerin tamamı üzerinde yüksek oranda MnS çökmesi tespit edilmiştir. Sıvı çelikte S miktarının 100 ppm'in altında ve sülfid kapasitesi yüksek, ergime sıcaklığı düşük ideal oksit tiplerinin oluşturulması durumunda MnS inklüzyonlarının zararlı etkilerinin giderilebileceği tespit edilmiştir [57]. Yüksek S içeren çeliklerde kalsiyum miktarının artışı ile katı CaS çökmesi ve buna bağlı olarak nozul tıkanmaları meydana gelir [29].

Kalsiyum işlemi sırasında MnS oluşumunu her zaman engellemek mümkün değildir. İç yapılarda bazen CaS inklüzyonu ile MnS inklüzyonunun birleşmesinden oluşan dublkes inklüzyonlar oluşur. Oluşan bu yeni inklüzyonun sertliği MnS inklüzyonuna göre oldukça yüksek olur. Örneğin, MnS inklüzyonuna 10 mol oranında CaS ilavesi ile 600°C'deki sertliği 10 kat artar. Bu tür inklüzyonlar sıcak haddeleme sırasında uzama göstermezler [1].

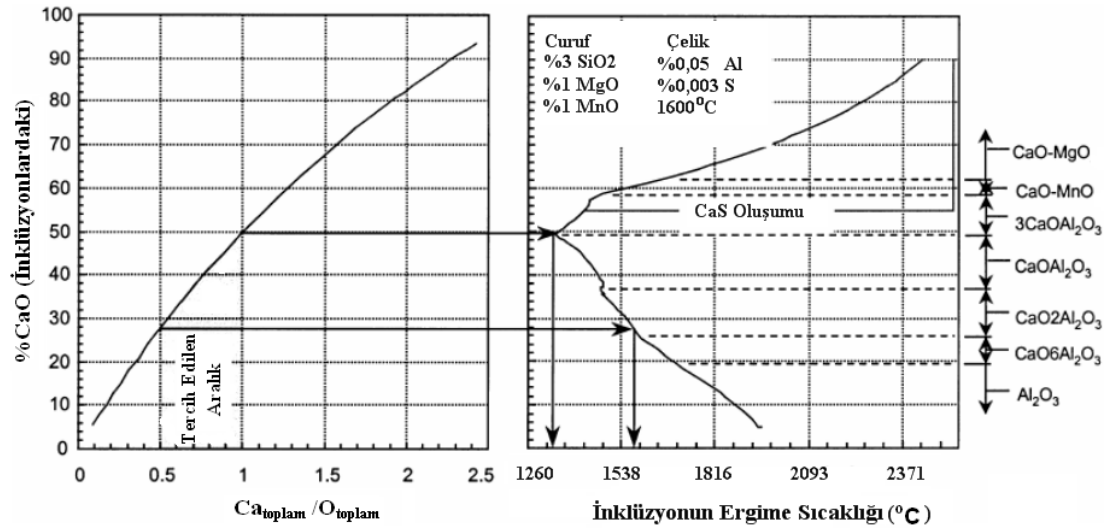
Al ile deokside edilmiş bir sıvı çelikte yeterli miktarda kalsiyum kaldığında, öncelikle sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur. Başarılı bir sülfür şekil kontrolü sağlanması S, toplam oksijen ve biraz da çeliğin Mn miktarına bağlıdır. %0,4-0,6 Mn içeren Al ile deokside edilmiş çeliklerde tandište $Ca/S \geq 1,2$ olmalı, çünkü bu durumda Mn, $Ca(Mn)S$ olarak çöker. %1,3-1,5 gibi yüksek Mn içeren çeliklerde Ca/S oranı 0,8 civarlarında olmalıdır [15].

Kalsiyum enjeksiyonu sıvı çelikte bulunan çözünmüş oksijen miktarını düşürür ve var olan sıvı faz alanını artırır. Bunun anlamı, kalsiyumun varlığında sıvı çelikte bulunan katı alumina inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat fazlarına dönüşür. Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ise yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten uzaklaştırılır ve sürekli dökümde akış kesilmeleri önlenmiş olur. Ayrıca, kalsiyum aluminat inklüzyonları küresel tiptedir ve katılaşma sırasında alumina inklüzyonlarına göre daha iri boyutludur. Dolayısıyla, yüzey özelliklerinin ve nihai ürün mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla pota fırınında inklüzyon uzaklaştırma kritik önem arz etmektedir [17].

Optimum dökülebilirlik ve minimum refrakter aşınması ideal inklüzyon kompozisyonlarının sağlanması ile mümkündür. S miktarının düşürülüp (<30 ppm), Ca_{toplam}/O_{toplam} oranının 1 civarına artırılması durumunda ergime sıcaklığı yüksek, katı kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 2.10). S miktarı düşük olmasına rağmen Ca_{toplam}/O_{toplam} oranının 1,15'in üzerine artırılması durumunda kalsiyum aluminat- CaS denge reaksiyonuna göre CaS inklüzyonları oluşumu beklenmektedir (2.10). Bu durumda, $CaSi$ enjeksiyonu düşürülerek Ca miktarı azaltılır ve ideal inklüzyon modifikasyonu sağlanır. Ayrıca, sürekli dökümde CaS kaynaklı refrakter aşınması önlenmiş olur [121,133].



Kalsiyum işlemi sırasında gereğinden fazla $CaSi$ ilavesi CaS oluşumunu artırır. CaS inklüzyonları ise kalsiyum aluminat düşümü sırasında tampon bölge oluşturarak inklüzyon modifikasyonunun başarısını düşürür ve sürekli döküm aşamasında refrakter nozullarının aşınmasına neden olur [121].



Şekil 2.10 : İnküzyonun Ca_{toplam}/O_{toplam} oranının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi [121].

Ca_{toplam}/O_{toplam} oranının 2,5'un üzerinde olması durumunda Ca'un büyük oranda CaS formundadır. Kalsiyum işlemi sırasında fazla miktarda CaS oluşumundan kaçınılması ile ilgili çok önemli nedenler vardır. Bunlardan en önemlileri, CaS inklüzyonlarının bir bariyer gibi davranarak inklüzyon modifikasyonunu engellemesi, nozul tıkanmasını ve refrakter aşınmasını artırması, mekanik özelliklerin bozulmasına neden olmasıdır [15,134-136]. Katılaşma sırasında etkili sülfid şekil kontrolünün sağlanabilmesi için Çizelge 2.3'teki tandiş kompozisyonlarının sağlanması gerekir [15].

Çizelge 2.3 : Etkili sülfid şekil kontrolü için ideal tandiş çelik kompozisyonu [15].

O_{total} (ppm)*	Ca (ppm)	%Mn	S (ppm)
25	20-30	0,4-0,6	<19
25	20-30	1,3-1,5	<29
12	10-15	0,4-0,6	<9
12	10-15	1,3-1,5	<15

O_{total} (ppm) : Al_2O_3 olarak

12 ppm'den az toplam oksijen içeren (inklüzyon olarak) ultra temiz çeliklerde HIC oluşumuna karşı yüksek direnç gösterilmesi için S miktarı 10 ppm'in altında olmalıdır. Eğer çelik 30-40 ppm S içeren bir çelikte yeterli sülfid şekil kontrolü için, sıvı aluminat inklüzyonu olarak tandişte bulunan toplam oksijen miktarı 25-30 ppm civarında olmalıdır. Potada 40-60 ppm S ve 50 ppm'den az toplam oksijen (tandişte 30 ppm'den az) interdritik MnS oluşumunu kısmi olarak engeller [15].

Laboratuvar çalışmaları göstermiştir ki, kalsiyum işlemi sırasında kalsiyum aluminat dönüşümü sonrasında sıvı çelikte çok düşük miktarda Ca kalır. Artan Ca ise sülfid şekil kontrolünde kullanılır [15].

Çeliğin soğuması esnasında kalsiyum aluminat içerisinde S çözünürlüğü düşer ve CaS çöker. Oluşan küresel inklüzyonunun merkezinde kalsiyum aluminat, dış kabuğunu ise ring şeklinde CaS sarar. Bu inklüzyona dubleks inklüzyon denir. Inklüzyonun dış kabuğunu çevreleyen CaS inklüzyonun ergime sıcaklığını ve sertliğini artırır. Bu tür inklüzyonlar sıcak haddeleme sırasında uzama göstermezler [1].

Ca işlemi uygulanmamış çeliklerde MnS inklüzyonları haddeleme yönünde uzarken, Al_2O_3 inklüzyonları haddeleme yönünde uzayarak kırılırlar. Ca işlemi uygulanmış çelikte ise, Al_2O_3 ve sülfid inklüzyonlarının (CaS, MnS) büyük bir kısmı kalsiyum aluminat yapısına katılarak çelikten uzaklaştırılır, geri kalanlar ise haddeleme koşullarında uzamayan sert, küresel inklüzyonlara dönüştürülür [20].

Yüksek kükürt içeren çeliklere Ca enjeksiyonu yapıldığında, oksit şekil kontrolü yerine öncelikli olarak CaS oluşumu gerçekleşir, oksit şekil kontrolü ise kısmi olarak gerçekleşir [19]. Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde başarılı bir sülfid şekil kontrolü için genel kabul, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde S miktarının 50 ppm'in altında olmasıdır [136-138].

Tomita, başarılı bir sülfid şekil kontrolü için ideal sıvı çelik Ca/S oranının yaklaşık 3:1 oranında olması gerektiğini belirtmiştir [102, 138]. Le ve Ichikawa, optimum sülfid şekil kontrolünün Ca/S oranının 2:1 olduğunda sağlanabileceğini tespit etmiştir [102,136]. Gustaffson ise komple MnS inklüzyonlarının şekil kontrolünün sağlanabilmesi için Ca/S oranının 2:3 oranında olması gerektiğini, 1:2 oranının sülfid şekil kontrolü için kabul edilebilir bir seviye olduğunu tespit etmiştir [139].

Ca/S oranı artarken sülfid fazı içerisindeki Ca konsantrasyonu da artar, bu durum sülfid fazı içerisinde Mn'dan daha fazla Ca olana kadar devam eder. Ca içeriği yüksek sülfid oluşumu normalde MnS inklüzyonları ile reaksiyona girmesi beklenen serbest Ca miktarının düşmesine neden olur. Sıvı çelikte kalan serbest Ca miktarının düşük olması geri kalan MnS inklüzyonlarının modifiye edilememesine neden olur. Ca miktarının yeterli seviyede olması durumunda ise Ca içeriği yüksek sülfid inklüzyonları oluşmasına rağmen MnS inklüzyonları modifiye edilebilir.

Blais ve arkadaşları başarılı bir sülfid şekil kontrolü için Ca/S oranının 0,70'in üzerinde olması gerektiğini tespit etmiştir. Çalışmaları sonucunda, Ca/S oranındaki artış ile ortalama inklüzyon çapının düştüğünü ve Ca içeren MnS inklüzyonlarının kalsiyum aluminat inklüzyonları üzerinde çökmesi üzerinde yüksek bir eğilim gösterdiğini tespit etmiş, kalsiyum aluminat çevresinde sadece Mn ve S'den oluşan MnS ring tespit etmemişlerdir [102].

Blais ve arkadaşları Ca/S oranının 1,0 civarında olması durumunda, Ca içeriği yüksek sülfid inklüzyonları nedeniyle çelik içerisinde kalan serbest Ca miktarının düştüğünü, bu durumun ise düzensiz şekilli inklüzyon oluşumlarına neden olduğunu, Ca içermeyen uzamış inklüzyonlar ve Ca içeriği çok yüksek küresel inklüzyonlar tespit etmişlerdir. Ca/S oranının daha fazla artması durumunda ise bu davranışın kaybolma eğiliminde olduğunu, sülfid fazı içerisinde optimum Ca miktarının %15 civarında olduğunu belirlemiştir [102]. Kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte Ca'un bir kısmı katı alumina inklüzyonları ile reaksiyona girmesi sonucu sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur. Katılaşma sırasında kalsiyum aluminat inklüzyonları (Ca,Mn)S inklüzyonlarının çekirdeklenme bölgeleri olarak davranır [102].

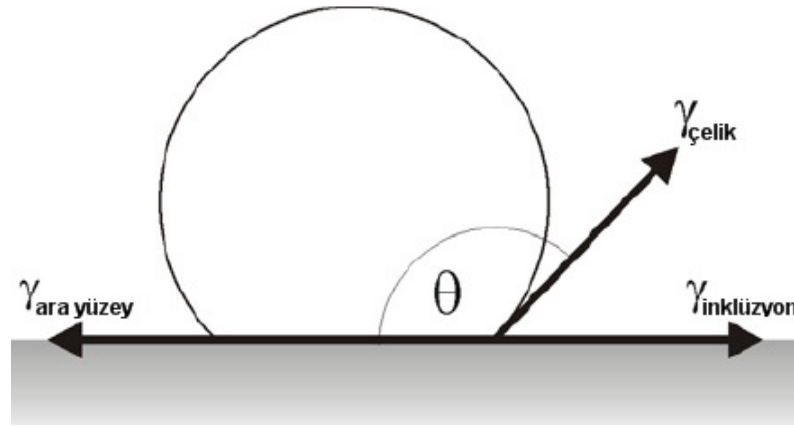
2.9.3 İnküzyon uzaklaştırma

Sıvı çelikte bulunan inklüzyonlar uygun karıştırma koşullarında yüzdürülerek curufa geçirilir. İri boyutlu inklüzyonların yüzey alanları büyük olduğu için küçük boyutlu inklüzyonlara nazaran çelikten uzaklaştırılmaları daha kolaydır. Sıvı çeliğe kalsiyum enjeksiyonu yapıldığında katı Al_2O_3 inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşür. Sıvı fazda olan inklüzyonların uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülür ve yüzdürülerek çelikten curufa geçirilir.

Termodinamik incelemeler, inklüzyonların curuf-metal, çelik-gaz, çelik-refrakter ara yüzeylerinde kararlı halde bulunduğunu göstermiştir. İnküzyonların bu ara yüzeylere taşınabilmesi için termodinamik faktörlerin yanında kinetik engellerin de aşılması gerekir [61]. Sıvı çelikten inklüzyon uzaklaştırma, inklüzyonların çelik-curuf ara yüzeyine taşınması, çelik-curuf ara yüzeyinde dağılması ve curuf tarafından hapsedilmesi olmak üzere 3 aşamada incelenmektedir. Bu dinamik prosesler, curuf, çelik ve inklüzyon fazlarının fiziksel ve termodinamik özelliklerinden etkilenmektedir [39,140].

Sıvı çelik içerisinde bulunan her bir inklüzyonun yüzeyi ile çelik birleşme bölgesi arasında karakteristik bir ıslatma açısı mevcuttur (Şekil 2.11). Aynı yüzey alanına sahip olan inklüzyonlardan, ıslatma açısı geniş olanların çelikten uzaklaştırılmaları ıslatma açısı dar olan inklüzyonlara göre daha kolaydır [61].

İnklüzyonların curuf-metal arayüzeyine taşınmasında, metal-inklüzyon ve metal-curuf arayüzey enerjisinin yüksek, curuf-inklüzyon ara yüzey enerjisinin ise düşük olması önemli etken olmuştur. Alumina gibi ıslanmayan katı inklüzyonların sıvı çelikten uzaklaşması sıvı inklüzyonlara göre daha kolaydır [27,141,142]. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan inklüzyonların ise karıştırma ile yüzey alanları büyütülüp çelikten uzaklaşması kolaylaştırılır [61].



Şekil 2.11 : İnküzyon-çelik birleşme açısı (θ) [61].

İnklüzyonların sıvı çelik ile yaptığı birleşme açısı birleşik fazlar arasında kütle transferi, çekirdeklenme, inklüzyon uzaklaştırma ve nozul tıkanması açısından önemli bir parametredir [143].

Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan inklüzyonların ıslatma açıları düşük, katı fazda olan inklüzyonların ise ıslatma açıları daha büyüktür (Çizelge 2.4). Bu nedenle, aynı boyuta sahip sıvı inklüzyonların çelikten uzaklaştırılmaları, katı inklüzyonlara nazaran daha zordur [61,144]. Çelikten uzaklaşamayan sıvı inklüzyonların nihai ürün üzerindeki olumsuz etkileri Al_2O_3 gibi katı inklüzyonlara göre daha düşüktür [45,145,146].

Silikat inklüzyonlarının alumina inklüzyonlarına göre çelikten uzaklaşma oranı daha yüksek olduğu için alüminyum sıvı çeliğe mümkün olduğu kadar geç ilave edilmelidir. Eğer alüminyum sıvı çeliğe erken ilave edilirse silica ile reaksiyona

girerek kompleks oksit oluşturacaktır. Kompleks oksitlerin çelikten uzaklaştırılması, silicanın uzaklaştırılmasından daha zordur [147].

Çizelge 2.4 : 1600°C sıcaklıkta inklüzyon tiplerine göre inklüzyon yüzeyi-çelik ıslatma açıları [61].

İnklüzyon Tipi	Birleşme Açısı
Al ₂ O ₃	135
CaO	132
TiN	132
MgO	125
ZrO ₂	122
SiO ₂	115
MnO	113
BN	112
Cr ₂ O ₃	88
CaS	87
TiO ₂	84
CaO-Al ₂ O ₃ (36/64)	65
CaO-Al ₂ O ₃ (50/50)	58
CaO-Al ₂ O ₃ (58/42)	54
CaO-CaF ₂ (5/95)	47
CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂	41
CaO-SiO ₂ (50/50)	31
CaO-SiO ₂ (58/42)	29

Pota fırını şartlarında, sıvı çelik içerisinde bulunan Al₂O₃ inklüzyonlarının ergime sıcaklığı 2050°C ve yoğunluğu 3,96 g/cm³ dir. Bir başka ifadeyle Al₂O₃ inklüzyonları pota fırını şartlarında katı fazda ve yüksek yoğunluğa sahiptir. Bu şartlarda iri boyutlu inklüzyonlar uygun karıştırma koşullarında curufa geçirilebilir. Fakat, küçük boyutlu katı fazda olan inklüzyonların aglomerasyonu mümkün olmadığı için yüzdürülerek curufa geçirilmeleri de mümkün değildir (Stokes Kanunu) [61]. Al₂O₃ inklüzyonlarının yoğunluğu sıvı çeliğin yoğunluğunun yaklaşık %60'ı kadardır. Dolayısıyla, Stokes kanunu (2.11) uyarınca, sıvı çelikten uzaklaşma eğilimindedirler [35].

Çelik üretim şartlarında katı fazda olan küçük boyutlu katı inklüzyonlar kalsiyum işlemi ile sıvı faza dönüştürülüp, uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülür ve yüzdürülerek çelikten curufa geçirilmesi sağlanır [61].

$$v = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\rho_{\text{çelik}} - \rho_{\text{inklüzyon}})}{\eta} \quad (2.11)$$

v : inklüzyon uzaklaştırma hızı

g : yerçekimi

r^2 : inklüzyon çapı

$\rho_{\text{çelik}}$: çelik banyosunun yoğunluğu

$\rho_{\text{inklüzyon}}$: inklüzyon yoğunluğu

η : çelik banyosunun vizkozitesi

İri boyutlu metalik olmayan inklüzyonlar küçük boyutlu inklüzyonlara göre daha kolay ve daha hızlı bir şekilde çelikten uzaklaşır [35,61,143,147]. Sıvı inklüzyonların çelikten uzaklaştırılması aynı boyutlu katı inklüzyonlarına göre daha zordur. Fakat, sıvı inklüzyonların karıştırma ile çarpışma sonucu yüzey alanları büyütülebilmekte ve daha kolay bir şekilde çelikten uzaklaştırılabilmektedir [61,75, 148].

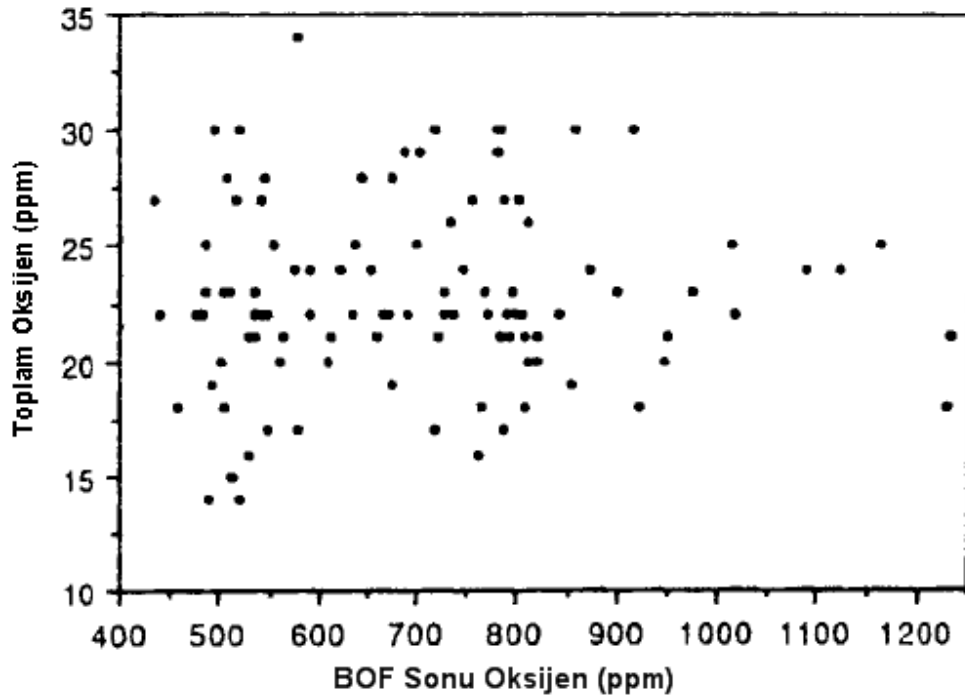
İki parçacığın çarpışması, parçacıkların etrafında oluşan ince sıvı metal film tabakası nedeniyle her zaman birleşme ile sonuçlanmaz. Karıştırma şiddetine bağlı olarak çarpışma şiddeti artar ise birleşme gerçekleşebilir. Çarpışma şiddeti çok yüksek ise, büyük inklüzyonlar tekrar küçük inklüzyonlara ayrılarak inklüzyon uzaklaştırma verimi düşebilir. Karıştırma şiddetinin çok yüksek olması aynı zamanda sıvı metale curuf kaçmasına ve refrakter aşınmasına neden olur. Bu nedenle karıştırma şiddetinin optimize edilmesi gerekir [143].

Döküm öncesi sıvı çelikte bulunan oksitler genel olarak küçük boyutlu oldukları için yüzerek çelikten uzaklaşamaz ve büyük oranda sıvı çelikte kalırlar. Soğuma ve katılaşma sırasında oluşan oksitler toplam oksitlerin yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır ve büyük oranda 10µm boyutunun altındadır [62].

Wang ve arkadaşları, bir inklüzyonun karıştırma sonucu oluşan bir gaz balonu ile karşılaşma olasılığı ve inklüzyonun gaz balonuna tutunma olasılığını incelemiştir. Sonuçta, karıştırma sonucu oluşan gaz balonu miktarının artması ile gaz balonlarının inklüzyon ile birleşme şansı da artmaktadır, fakat inklüzyon uzaklaştırma kapasitesi düşmektedir [35,99]. Sonraki çalışmalarda Choo ve Lee modeli daha da sadeleştirerek, çarpışma ve birleşme olasılığının önemini doğruladılar, ilave olarak

ise küçük yüzey alanına sahip inklüzyonların uzaklaştırılması için ara yüzey enerjisinin önemini ortaya koydular. Büyük ara yüzey enerjisinin, inklüzyonların gaz balonlarından ayrılmasını engelleyeceğini tespit ettiler [35,149].

Sıvı çelikte bulunan Al_2O_3 inklüzyonlarının en önemli kaynağı deoksidasyon işlemidir. BOF prosesi sonunda deoksidasyon amacıyla potaya Al ilavesi yapılmaktadır. Potaya döküm alınırken oluşan yüksek karıştırma enerjisi nedeniyle Al_2O_3 inklüzyonlarının boyutları artar ve büyük bir kısmı yüzerek curufa geçer. Sıvı çelikte ise küçük boyutlu ($<30\mu$) inklüzyonlar kalır. Bu nedenle, BOF döküm sonunda sıvı çelikte kalan oksijen ile nihai çelik toplam oksijen miktarı arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir (Şekil 2.12) [7,88].

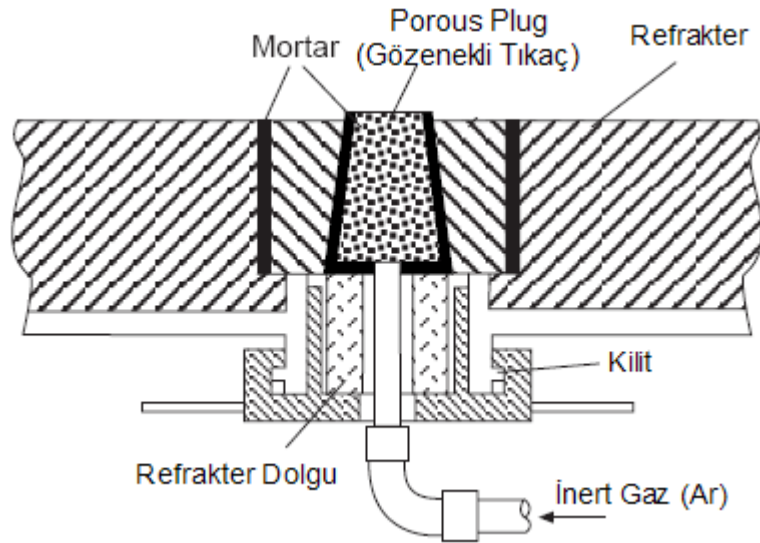


Şekil 2.12 : BOF üfleme sonu oksijen miktarı ile tandış toplam oksijen miktarı ilişkisi [7].

Deoksidasyon amaçlı alüminyum ilavesinin geç yapılması durumunda alüminyumun pota refrakteri ile reaksiyona girmesi için yeterli zaman kalmayacak ve sıvı çelikten uzaklaşması zor olan kompleks $MgO.Al_2O_3$ (spinel) inklüzyonları miktarı da düşük olacaktır. Ayrıca, sıvı çelikte bulunan SiO_2 'nin çelikten uzaklaşması için daha uzun zaman kalacak, çelikte bulunan SiO_2 ile Al reaksiyona girerek, çelikten uzaklaşması daha zor olan kompleks inklüzyon oluşumu önlenmiş olacaktır [85].

Kalsiyum enjeksiyonu sonrasında, pota tabanından gözenekli tıkaç (porous plug) vasıtasıyla argon gazı üflenerek yumuşak karıştırma uygulanır ve sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten curufa geçirilmesi sağlanır (Şekil 2.13). Oksit içeren inklüzyonların çelikten uzaklaştırılması, aynı zamanda toplam oksijen miktarının azalması ve çelik temizliğinin artması anlamına gelmektedir. En etkili inklüzyon uzaklaştırma pota fırını koşullarında gerçekleşmekle birlikte, tandiş koşullarında da sıvı çelikte bulunan inklüzyonların bir kısmı tandiş curufuna geçerek çelikten uzaklaşır.

Yüzey alanı büyük, yoğunluğu düşük inklüzyonlar hafif şiddetli alttan karıştırma ile yüzdürülerek çelikten curufa geçer. Altan karıştırma şiddeti ve süresi ile inklüzyon uzaklaştırma verimi doğrudan ilişkilidir. Aşırı şiddetli ve uzun süreli karıştırma durumunda ise potada bulunan inklüzyonların curufa geçirilmesi yerine çelik içerisine saçılması veya curuf-metal etkileşimi sonucu reoksidasyon nedeniyle yeni inklüzyonların oluşumu ve çelik kirliliğinin artması söz konusudur [92,93,105].



Şekil 2.13 : Pota tabanından argon gazı üflenerek gözenekli tıkaç yapısı [105].

Karıştırma amaçlı inert gaz enjeksiyonu, ikincil metalurji proseslerinde uygulanan genel bir metottur. Sıcaklık ve kompozisyon homojenizasyonu, inklüzyonların çelikten uzaklaştırılmasını sağlar [99,150]. Pota tabanından inert gaz üflenerek karıştırma ile inklüzyonları curufa taşıyan gaz balonları üretilir. Aynı zamanda inklüzyonların çarpışması ile yüzey alanları artırılır ve çelikten uzaklaşmaları sağlanır [150].

Pota fırınında inklüzyon uzaklaştırma prosesi, karıştırma ile gaz balonu oluşumu, inklüzyon, sıvı metal ve curuf özelliklerinden etkilenmektedir. Pota tabanından argon gazı üflenerek yapılan karıştırma sırasında gaz balonları oluşur. Oluşan gaz balonlarının küçük boyutlu olması durumunda inklüzyonlarla çarpışma olasılığı ve gaz balonlarının inklüzyon uzaklaştırma verimi yüksek olmaktadır. Fakat, bu durumda inklüzyon uzaklaştırma hızı düşmekte, karıştırma süresi ise uzamaktadır. Büyük boyutlu gaz balonlarının inklüzyonlarla çarpışma olasılığı ise daha düşük olmasına rağmen, inklüzyon uzaklaştırma hızı daha yüksektir [99,149]. Al_2O_3 ve SiO_2 gibi katı inklüzyonlar sıvı çelik tarafından ıslanmayan inklüzyonlar olduğu için gaz balonlarına birleştirilerek çelikten uzaklaştırılabilir [99].

İnklüzyonun büyüme olasılığı, karıştırma sonucu oluşan gaz balonu ve inklüzyonun boyutuna bağlıdır. 2-3 mm çapında gaz balonları ile 20-50 μ çapında geniş yüzey alanına sahip inklüzyonların yüzey alanlarının büyüme ihtimali minimum seviyededir. Inklüzyon boyutlarının 10 μ 'un altında olması durumunda ise inklüzyon boyutunun büyüme ihtimali gaz balonu çapından bağımsızdır. Dolayısıyla, küçük boyutlu inklüzyonların yüzey alanlarının büyütülebilme ihtimali, iri boyutlu inklüzyonlara göre daha yüksektir [99].

Karıştırma ile oluşan gaz balonu çapının düşmesi ile sıvı çelik kesiti boyunca inklüzyonların tamamının uzaklaştırılması için gerekli olan gaz miktarı azalmaktadır. Inklüzyon uzaklaştırma için gerekli olan en ideal gaz balonu çapı 0.5- 2 mm'dir [99].

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası argon gazı ile karıştırma yapılarak, inklüzyonlar yüzdürülerek, çelikten curufa geçirilir. Kalsiyum enjeksiyonunun yüksek hızlı olması Ca'un verimini ve inklüzyonlar ile birleşme hızını artıracığından daha kısa sürede daha etkili bir inklüzyon uzaklaştırma sağlayacaktır [59].

Pota fırınında karıştırma, homojenizasyon, deoksidasyon ürünlerinin yüzey alanlarının büyütülmesi ve yüzdürülerek çelikten uzaklaştırılması için bir zorunluluktur. Kükürt giderme için şiddetli karıştırma gerekirken, inklüzyon uzaklaştırma aşamasında, curuf parçalarının sıvı çeliğe karışması ve refrakter aşınma risklerinden dolayı şiddetli karıştırma tercih edilmemektedir. Kalsiyum enjeksiyonu sonrasında inklüzyon yüzey alanlarının büyütülmesi ve inklüzyon uzaklaştırma için ideal olan hafif şiddetli yumuşak karıştırma [61,151].

Karıştırma, inklüzyon uzaklaştırma yanında sıcaklık ve kimyasal kompozisyon homojenizasyonu sağlar. Ayrıca, karıştırma sırasında curuf yüzeyinde göz açılarak alaşımlama ve deoksidasyon ilavelerinin curuf ile etkileşimi nedeniyle verim kaybı olmadan çeliğe geçmesi sağlanır [9].

Karıştırma şiddetinin düşük olması inklüzyonların çelik banyosu içerisinde dağılmadan tepe curufuna doğru yüzdürülmeleri açısından büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, karıştırma süresi de inklüzyonların efektif bir şekilde giderilmeleri açısından önemlidir [61].

200 Nlt/dk'nın üzerindeki Ar akış oranlarında gaz kabarcıkları curuf tabakasında 50-100 mm çapında bir göz açılmasına neden olur ve bu sırada çelik yüzeyi hava ile temasa maruz kalır. Bu durum çeliğin yeniden oksitlenerek yeni inklüzyonların oluşumuna neden olur. Reoksidasyon sonucu oluşan inklüzyonlar genel olarak büyük boyutlu inklüzyonlardır [61].

Pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu sonrası uygulanan karıştırmanın şiddeti, inklüzyonların yüzerek çelikten uzaklaşması için yeterli seviyede olmalıdır. Aşırı şiddetli karıştırma curuf parçalarının çeliğe geçmesine ve curufta göz açılarak reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olmakta ve inklüzyon modifikasyonunun başarısını düşürmektedir [61].

Şiddetli karıştırma, reoksidasyon ve çeliğe curuf kaçması kaynaklı inklüzyon oluşumuna ilave olarak, refakter aşınmasını artırması nedeniyle refrakter kaynaklı inklüzyon oluşumuna, karbon elektrotların aşınmasının artması nedeniyle ise C artışına neden olur. Ayrıca, elektrot ark performansının, dolayısıyla ısıtma performansının bozulmasına neden olur. En ideal ısıtma ve inklüzyon uzaklaştırma performansı düşük karıştırma şiddeti ile elde edilir [79].

Beklentiye göre değişmekle birlikte pota fırınında genel olarak 3 farklı türde karıştırma işlemi uygulanır. Çelik deoksidasyonu ve alaşımlama sırasında curufta göz açılarak ilavelerin beslenmesi ve kükürt giderme işlemi sırasında şiddetli karıştırma, sıcaklık ve kompozisyon homojenizasyonu amacıyla orta şiddetli karıştırma ve son olarak ise, inklüzyon uzaklaştırma amacıyla hafif şiddetli karıştırma işlemi uygulanır. Tüm karıştırma tipleri kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi ve inklüzyon uzaklaştırma için kinetik bir gereksinimdir [124].

Yüksek debili gaz akışı ile yapılan şiddetli karıştırmaya sert karıştırma denir. Pota fırınında kükürt giderme ve yüksek miktarda alaşım ilavesinin potada homojen olarak dağıtılması işleminde tercih edilen bir metottur. Sert karıştırma, refrakter erozyonunu artırarak dış kaynaklı inklüzyonlara neden olması, curuf partiküllerinin çeliğin içine hapsolması, girdap oluşturarak reoksidasyona neden olması ve çelik içerisinde bulunan inklüzyonların şiddetli karıştırma etkisiyle çeliğe yayılması gibi dezavantajları vardır. Ca enjeksiyonu sırasında kesinlikle sert karıştırma yapılmaması gerekir [61].

Pota fırınında kükürt giderme işlemi sırasında etkili bir curuf - metal etkileşimine ihtiyaç vardır. Pota fırınında kükürt giderme genellikle çeliğe kireçtaşı ilavesi ile yapılmakla birlikte, en etkili ve hızlı kükürt giderme pulverize halde kireç enjeksiyonu ile mümkün olmaktadır [124]. Sidmar çelik fabrikalarında yapılan denemelerde, uzun karıştırma süresi ile oksijen uzaklaştırma arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiştir. Karıştırma şiddetinin artması ile ise curuf-çelik etkileşiminin artarak atmosferik reoksidasyona neden olduğu tespit edilmiştir [111].

Şiddetli ve uzun süreli karıştırma reoksidasyon yanında refrakter aşınmasını da artıran önemli bir etkidir [65]. Pota fırınında ilk karıştırma, küçük boyutlu inklüzyonların yüzey alanlarının büyütülmesi amacıyla şiddetli karıştırma, son karıştırma ise inklüzyon uzaklaştırma amacıyla hafif şiddetli yumuşak karıştırma olmalıdır [152].

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası inklüzyon yüzey alanlarının artırılarak, inklüzyonların çelikten curufa yüzdürülebilmesi amacıyla yumuşak karıştırma uygulanır. Büyük yüzey alanına sahip inklüzyonlar çelikten daha kolay uzaklaştırılır. Bu yüzden, yüzdürme karıştırması sonrası çelikte kalan inklüzyonlar genellikle küçük boyutludur. Kalsiyum enjeksiyonu sonrası inklüzyonların yüzdürülerek çelikten uzaklaştırılması amacıyla genellikle 10 dk. yumuşak karıştırma uygulanır [45].

İnklüzyon modifikasyonu sonrası oluşan reoksidasyon ürünleri için bu aşamadan sonra tekrar Ca işlemi yapılması işlem süresi ve işletme koşulları da dikkate alındığında mümkün olmayacağı için, karıştırma koşullarına bağlı olarak reoksidasyon kaynaklı katı inklüzyonlar çelikte kalarak çelik kirliliğine yol açmaktadır.

İkincil metalurji sırasında çelikten uzaklaştırılamamış inklüzyonlar ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyonlar sürekli döküm aşamasında nozul tıkanmasına neden olurlar. Tıkanan nozullar incelendiğinde, nozul çapının alumina birikintisi nedeniyle daraldığı görülmüştür. Nozullarda meydana gelen daralma miktarının, dökümün miktarına ve çelik temizliğine bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir [35,89,153].

2.10 Kalsiyum İşleminin Inklüzyon Tipleri Üzerine Etkisi

Aluminyum ile deokside edilmiş sıvı çelikte Al ilavesi miktarına bağlı olarak bir miktar çözülmüş oksijen ve inklüzyonlara bağlı olarak çözünmemiş oksijen bulunur. Sıvı çelikte bulunan çözülmüş oksijen ve çözünmemiş oksijenin toplamına ise toplam oksijen denir. İyi bir deoksidasyon işlemi sonrası sıvı çelikte çözülmüş oksijen miktarının oldukça düşük seviyede olacağı (2-4 ppm) düşünüldüğünde, toplam oksijen miktarı büyük oranda inklüzyonların içerdiği oksijen miktarını ifade etmektedir. Sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı, çelik temizliğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir [1,7,15,33,35,51,61,120,154]. Al ile deokside edilmiş bir sıvı çelikte kalsiyum enjeksiyonu öncesinde, inklüzyon kaynağı olarak oksijen, Al_2O_3 inklüzyonları, Mn, S ve refrakter kaynaklı inklüzyonlar bulunur [77]. Al_2O_3 inklüzyonları yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle çelik üretim şartlarında katı fazdadır. Sürekli dökümde katılaşmanın sonlarına doğru ise Mn ve S'ün reaksiyonu sonrası dentritler arası yapıda MnS inklüzyonları oluşur.

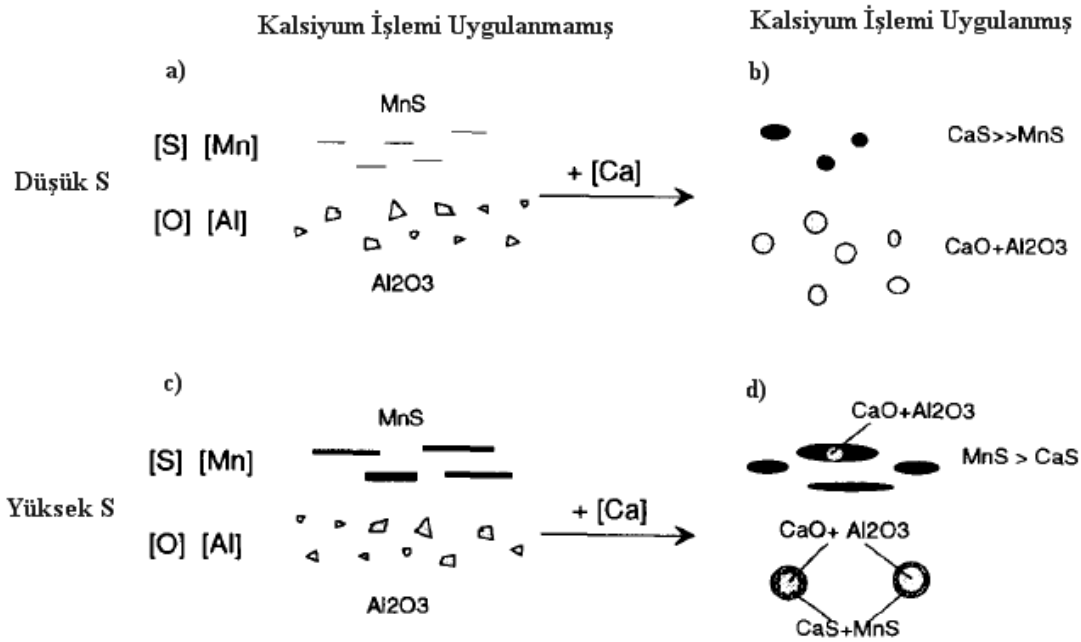
Ayrıca, sıvı çelikte refrakter kaynaklı inklüzyonlar (MgO, ZrO, MnO, Al_2O_3 vb), deoksidasyon ve alaşımlama amaçlı Si kullanımına bağlı olarak oluşan inklüzyonlar (SiO_2) görülebilmektedir. Uygun refrakter seçimi, zamanında bakım ve kontroller ile refrakter kaynaklı inklüzyonların kontrol altına alınması mümkündür. Deoksidasyon sırasında Si yerine Al tercih edilmesi ile ise SiO_2 inklüzyonlarının etkisiz miktarda kalacağı düşünülmektedir.

Bu noktadan hareketle Al ile deokside edilmiş çeliklerde en temel inklüzyonlar deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak oluşan Al_2O_3 inklüzyonları ve sürekli dökümde katılaşma sırasında oluşan MnS inklüzyonlarıdır. Genel olarak Al ile deokside edilmiş çeliklerde dentritik ve kümelenmiş alumina inklüzyonları bulunur [35]. Kalsiyum işlemi uygulanarak bu iki temel inklüzyonun nihai ürün üzerindeki

zararlı etkilerinin tamamen giderilmesi veya minimum seviyeye indirilmesi, bir başka ifadeyle ideal inklüzyon modifikasyonu yapılması hedeflenmektedir.

O ve S miktarının inklüzyon tipleri üzerinde belirleyici etkisi bulunmaktadır. S miktarı düşük, kalsiyum işlemi uygulanmayan (<50 ppm) çeliklerde haddeleme sonrası uzamış MnS ve kırılmış Al_2O_3 inklüzyonları, kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde ise küresel kalsiyum aluminat ve CaS veya (Ca,Mn)S tipinde sülfür inklüzyonları bulunmaktadır (Şekil 2.14).

S miktarı yüksek, kalsiyum işlemi uygulanmayan (>100 ppm) çeliklerde haddeleme sonrası yoğun miktarda uzamış MnS ve kırılmış Al_2O_3 inklüzyonları, kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde ise dış kabuğunda CaS ve MnS inklüzyonları bulunan küresel veya elipsoid şekilli dubleks kalsiyum aluminat ve CaS veya (Ca,Mn)S tipinde sülfür inklüzyonları bulunmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 : Kalsiyum işleminin inklüzyon tipleri üzerine etkisi [20].

Kalsiyum işlemi ile deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak sıvı çelikte bulunan Al_2O_3 inklüzyonları çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür, katılaşma sırasında ise MnS oluşumu engellenerek tercihli olarak CaS, (Ca,Mn)S inklüzyonları oluşumu ve bu inklüzyonların kalsiyum aluminat yapısına katılması sağlanır. Böylece, sıvı çelikten uzaklaştırılabilen ve nihai ürün özellikleri üzerinde olumsuz etki oluşturmayacak inklüzyon dönüşümleri sağlanmış olur [1,12,123].

Çelik üretim şartlarında katı fazda olan Al_2O_3 inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülmesi optimum proses koşullarının sağlanması ile mümkündür. Termodinamik koşulların sağlanmasına bağlı olarak, kalsiyum ilavesi ile birlikte CA_6 , CA_2 , CA , C_{12}A_7 , C_3A olmak üzere 5 temel kalsiyum aluminat tipi oluşur (Çizelge 2.5) [25,45].

Sıvı çeliğe kalsiyumun enjekte edilmesi ile birlikte Al_2O_3 inklüzyonlarının yüzeyinde heterojen olarak kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu başlar. Oksijen ve S aktivitesinin düşük olması kalsiyum aluminat dönüşüm verimini artırır. Oksijen miktarının artması Ca'un deoksidasyonda harcanmasına, S miktarının yüksek olması ise CaS oluşumunda harcanmasına neden olur [26,130]. Kalsiyum aluminat inklüzyonlarının dış kabuğunda genel olarak (Ca, Mn)S tabakası bulunur. Düşük kalsiyum miktarlarında kalsiyum aluminat inklüzyonunun dış kabuğunda ağırlıklı olarak MnS tabakası, kalsiyum miktarlarının artması ile birlikte ise CaS tabakası oluşur [26].

Çizelge 2.5 : Inklüzyon tipleri [89,155-158].

İnklüzyon Tipi	İnklüzyon Kompozisyonu	%CaO	%Al ₂ O ₃	CaO / Al ₂ O ₃	T _{ergime} (°C)				Yoğunluk (g/cm ³) (Ref. 89)
					Ref. 155	Ref. 156	Ref. 89, 158	Ref. 157	
C	CaO	100	-	-	2570	257	2570	-	3,34
A	Al ₂ O ₃	-	100	-	2050	205	2050	204	3,96
CA ₆	CaO.6Al ₂ O ₃	8	92	0,09	1833	183	1850	182	3,38
CA ₂	CaO.2Al ₂ O ₃	22	78	0,27	1775	175	1750	174	2,91
CA	CaO.Al ₂ O ₃	35	65	0,55	1590	159	1605	160	2,98
C ₁₂ A ₇	12CaO.7Al ₂ O ₃	48	52	0,94	1395	136	1455	145	2,83
C ₃ A	3CaO.Al ₂ O ₃	62	38	1,65	1539	153	1535	153	3,04

CaO ve Al₂O₃ inklüzyonları yüksek ergime sıcaklığına sahip ve çelik üretim şartlarında katı fazda olan inklüzyonlardır. Bu tip inklüzyonlar sıvı çelikten uzaklaştırılamadıkları için, miktar ve boyutlarına bağlı olarak sürekli dökümde nozul tıkanmasına neden olur. Bu inklüzyonlar, sert ve kırılğan inklüzyonlar olduğu için haddeleme sırasında yüzey kusurlarına, nihai üründe ise mekanik özelliklerin bozulmasına neden olurlar.

CA₆ inklüzyonu, CaO ve Al₂O₃ inklüzyonlarından sonra en yüksek ergime sıcaklığına (1850°C) sahip, yoğunluğu yüksek (3,38 g/cm³), CaO/Al₂O₃ mol oranı en düşük (0,17), çelik üretim şartlarında katı fazda olan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipidir [25,158]. Özellikle düşük Ca seviyesinde elde edilen, sıvı

elikten uzaklaştırılamadıkları için sürekli dökümde nozul tıkanması ve akış kesilmesine neden olurlar [3,159,160]. CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları sert ve kırılğan inklüzyonlardır. Haddeleme sırasında kırılarak, yüzeyde kusur oluşumuna neden olurlar. Ayrıca, yorulma, uzama ve mukavemet olmak üzere nihai ürün mekanik özelliklerinin bozulması gibi olumsuz etkilere neden olurlar [44].

CA_2 inklüzyonu, yüksek ergime sıcaklığına ($1750^{\circ}C$) sahip, CaO/Al_2O_3 mol oranı düşük (0,50), elik üretim şartlarında katı fazda olması nedeniyle çelikten uzaklaştırılması zor olan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipidir [159]. CA_6 inklüzyonuna nazaran daha az nozul tıkanmasına neden olan, nihai ürün üzerindeki olumsuz etkileri daha düşük olmakla birlikte temiz elik uygulamalarında istenmeyen inklüzyonlardır [160].

Yetersiz kalsiyum miktarlarında elik üretim şartlarında katı formda ve Al_2O_3 inklüzyonuna göre daha kırılğan olan CA_6 veya CA_2 inklüzyonları oluşumu gerçekleşir [44,160,161]. Özellikle CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yoğunluğu Al_2O_3 inklüzyonlarından fazladır ve çelikten uzaklaştırılmaları daha zordur [3,161,162,163].

CA inklüzyonu, elik üretim şartlarına yakın ergime sıcaklığına sahip ($1605^{\circ}C$), yoğunluğu düşük ($2,98 \text{ g/cm}^3$), CaO/Al_2O_3 oranı yüksek (1,0), sıvı çelikten uzaklaştırılabilen, $C_{12}A_7$ inklüzyonundan sonra tercih edilen, sürekli döküm sırasında ve nihai üründe olumsuz etkilere yol amayana, haddeleme sonrası küresel formda olan, modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipidir [54].

$C_{12}A_7$ inklüzyonu, tüm kalsiyum aluminat tipleri arasında en düşük ergime sıcaklığı ($1455^{\circ}C$) ve yoğunluğa ($2,83 \text{ g/cm}^3$) sahiptir. Bu nedenle pota fırını koşullarında uygun karıştırma koşullarında yüzey alanı büyütülüp çelikten uzaklaştırılabilen, sülfit kapasitesi en yüksek, sürekli dökümde nozul tıkanması ve akış kesilmesi problemlerine yol amayan, haddeleme sonrası küresel formda kalan, CaO/Al_2O_3 mol oranı yüksek (1,71), kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda hedeflenen tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipidir [54].

C_3A inklüzyonu, düşük ayrışma sıcaklığına sahip ($1535^{\circ}C$) olmakla birlikte, ayrışma sıcaklığında tamamen sıvı fazda olmayan, $1650^{\circ}C$ 'den sonra tamamen sıvı faza geçen, yoğunluğu yüksek ($3,04 \text{ g/cm}^3$), CaO/Al_2O_3 mol oranı en yüksek (3,00), elik

üretim şartlarında sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, haddeleme sonrası tam küresel olmayan kalsiyum aluminat tipidir. En yüksek CaO içeriğine sahip olması nedeniyle sıvı çelikte çok yüksek Ca miktarlarında oluşması beklenir [25,158].

CA₂, CA₆ ve C₃A inklüzyonları kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleridir ve çelik üretim koşullarında katı fazdadır. Bu inklüzyonlar Al₂O₃ inklüzyonları gibi çelik üretim şartlarında katı formda oldukları için yüzey alanları büyütülemez, sıvı çelikten uzaklaştırılamaz, sürekli dökümde nozul tıkanması ve akış kesilmesine neden olurlar. Nihai üründe şekillendirme ve kaynak sırasında kırılma, çatlama gibi kusur oluşumuna, mekanik özelliklerin bozulmasına neden olurlar [3,25,164].

C₃A fazı kaba görümlü ve C₁₂A₇ fazına göre bariz farklıdır. CA fazının ise belirgin sınırları vardır. CA₂ ve CA₆ fazları ise kolaylıkla seçilebilen koloner yapıdadır [165].

Kalsiyum işlemi ile çelik üretim şartlarında katı fazda olan Al₂O₃ inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına (CA, C₁₂A₇) dönüştürülerek, sürekli döküm prosesinde nozul tıkanmaları önlenir, haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlar elde edilir [39,55,166-168].

Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde pota fırını ve sürekli döküm koşullarında Ca ve S miktarlarına bağlı olarak CaS inklüzyonları oluşur. CaS inklüzyonları yüksek ergime sıcaklığına sahip (>2000°C), sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, haddeleme sırasında deforme olmayan, yüksek mukavemetli, küresel inklüzyonlardır. Özellikle, S miktarının artması (>100 ppm) CaS oluşumunu artırmaktadır [1,169-171].

Termodinamik olarak, Mn ve S'ün varlığında, katılaşma sırasında Mn x S>2 olması durumunda MnS oluşumu beklenir. Fakat, düşük S oranlarında bile sürekli dökümde katılaşma sırasında Mn ve S elementlerinin dentritler arası yapıdan sıvı bölgeye doğru itilmesi nedeniyle lokal olarak Mn ve S konsantrasyonlarının artması ile MnS oluşumu mümkündür [1]. MnS inklüzyonları, düşük ergime sıcaklığına sahip (1505°C), haddeleme sırasında uzama gösteren, nihai mekanik ve fiziksel özellikler üzerinde olumsuz etkilere neden olan inklüzyonlardır.

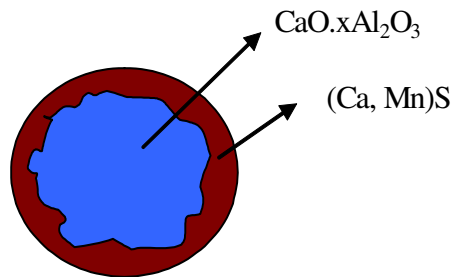
(Ca, Mn)S inklüzyonları, CaS ve MnS inklüzyonlarının birleşiminden oluşan, CaS ve MnS inklüzyonlarının özelliklerini taşıyan, haddeleme sırasında deforme olmayarak küresel formda kalan dubleks sülfid inklüzyonlarıdır. (Ca, Mn)S inklüzyonlarının CaS içeriğinin artması, inklüzyonun mukavemetinin artmasına, MnS içeriğinin

artması ise inklüzyonun mukavemetinin düşmesine ve haddeleme sırasında kısmen deforme olmasına neden olur [1,54].

Sürekli dökümde katılaşma aşamasında sıvı çelikte bulunan çözünmüş kalsiyumun büyük bir kısmı CaS ve (Ca,Mn)S olarak çökeler [162]. Sürekli döküm katılaşma sürecinde sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisinde S çözünürlüğü düşer, kalsiyum aluminat çekirdeği çevresinde CaS çökeler, kalsiyum aluminat inklüzyonunu çepe çevre sarar ve en dışta sert bir kabuk oluşur. Bu tip inklüzyonlara dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları denir [1,12,172].

Kalsiyum aluminat inklüzyonu çevresini saran CaS tabakası inklüzyonun mukavemetini artırıcı rol oynar ve inklüzyonun haddeleme sırasında deforme olmasını engeller. MnS oluşumuna bağlı olarak ise sürekli dökümde katılaşma sırasında kalsiyum aluminat inklüzyonu üzerinde MnS çökmesi gerçekleşir. Kalsiyum aluminat inklüzyonunu çevreleyen MnS miktarının artması ise inklüzyonun mukavemetini düşürücü rol oynar, buna bağlı olarak kalsiyum aluminat inklüzyonu haddeleme sırasında deforme olabilir [1].

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu sırasında, sülfid inklüzyonları (CaS, MnS) sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları ($C_{12}A_7$, CA) üzerine çökeler, kalsiyum aluminat çevresini sararak, dubleks kalsiyum aluminat oluşumu gerçekleşir (Şekil 2.15). Sıvı çelikte S miktarının düşük olması durumunda kalsiyum aluminat çevresinde CaS, S miktarının yüksek olması durumunda ise (Ca, Mn)S kabuk oluşur [1,14].



Şekil 2.15 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu sonrası oluşan dubleks kalsiyum aluminat yapısı [1].

Ayrıca, dubleks kalsiyum aluminat tiplerinin inklüzyon modifikasyonu sürecinde çelikten uzaklaştırılması ile çelik içerisinde kalan oksit ve sülfid inklüzyonu miktarları da azaltılır. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat ve

dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları haddeleme sonrası küresel formda kalarak, kusur oluşumunu engellemektedir [1].

Genellikle haddeleme sırasında küresel formda kalan inklüzyonların çelik üretim sıcaklıklarında da sıvı fazda olduğu düşünülür. Bu durum kalsiyum aluminat inklüzyonları için anlamlı olmasına rağmen bazı Al_2O_3 inklüzyonları için anlamlı değildir. Örneğin, yüksek Si içeren çeliklere Al ilavesi ile birlikte küresel Al_2O_3 inklüzyonu tespit edilmiştir. Küresel inklüzyonlar topaklanarak (adhesive) büyüme sonucu oluşur [173, 174]. Oksit inklüzyonlarının küresel şekli alması yüksek oksijen içeriği ve düşük reaksiyon hızı ile açıklanmaktadır [174].

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu uygulanarak, sıvı çelikten uzaklaştırılabilen, nihai ürün mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz etkilere yol açmayan, çelik üretim şartlarında sıvı fazda ($C_{12}A_7$, CA), haddeleme sonrası küresel formda kalan kalsiyum aluminat tipleri elde edilir. Kalsiyum aluminat oluşumundan artan Ca'un CaS ve (Ca, Mn)S inklüzyonu oluşumunda kullanılması ve (Ca, Mn)S inklüzyonlarının kalsiyum aluminat inklüzyonları yapısına geçmesi ile haddeleme sonrası uzamış MnS oluşumu engellenerek sülfid şekil kontrolü sağlanır. Ayrıca, modifiye edilen oksit ve sülfid inklüzyonlarının çelikten uzaklaştırılması ile çelik temizliği artırılır.

3. TERMODİNAMİK İNCELEME

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda termodinamik ve kinetik faktörler belirleyici rol oynamaktadır. Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun anlaşılabilmesi için öncelikle reaksiyon termodinamiğinin iyi analiz edilmesi gerekir.

Kinetik faktörler reaksiyonların gerçekleşme süresi ve inklüzyon uzaklaştırma ile ilgili, termodinamik faktörler ise reaksiyonların mümkün olup olmadığı ve hangi koşullarda mümkün olacağı ile ilgili fikir vermektedir. Termodinamik olarak bir reaksiyonun gerçekleşmesi mümkün değil ise, kinetik faktörler sağlanmış olsa bile reaksiyon gerçekleşmez. Ayrıca, sıvı çelikte bulunan elementlerin konsantrasyonlarının lokal olarak farklılık göstermesi de reaksiyon termodinamiği üzerinde etkili olabilmektedir [1].

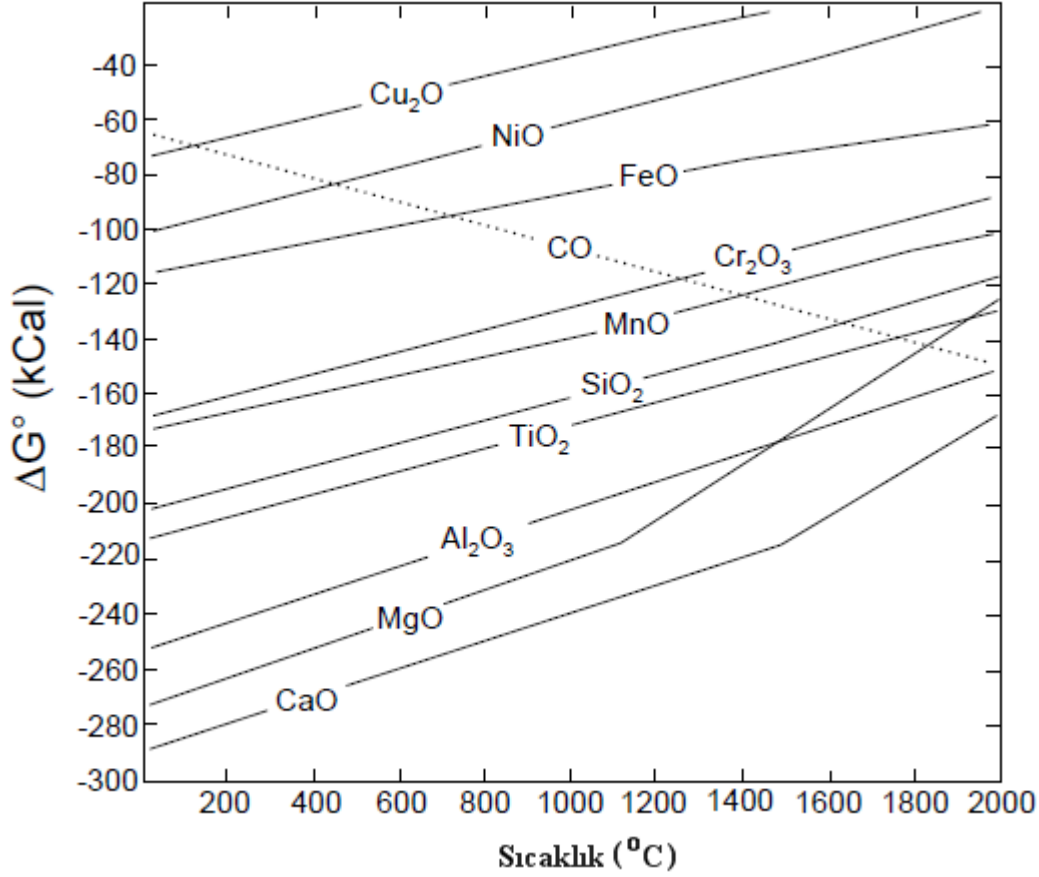
Bu noktadan hareketle, kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu, bu alanda yapılan çalışmalar ve fiili datalar kullanılarak termodinamik açıdan incelenmiş, deneysel çalışmalara ışık tutulması hedeflenmiştir.

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda, oluşacak olan kalsiyum aluminat inklüzyonunun kimyasal bileşimi, oluşacak olan inklüzyonun ergime sıcaklığı ve yoğunluğunu, dolayısıyla inklüzyon modifikasyonunun başarısını belirler.

Oksitlerin termodinamik stabilite diyagramı kalsiyum işlemi uygulanarak oksit inklüzyonları modifikasyonuna ışık tutan en önemli göstergedir. Diyagram üzerinde bulunan çizgiler standart koşullarda sıcaklık değişimine bağlı olarak oksit fazlarının serbest enerji değişimlerini, dolayısıyla kararlılıklarını ortaya koymaktadır (Şekil 3.1). Serbest enerji değişimi düşük olan oksit her zaman daha karardır. Bu noktadan hareketle, sırasıyla en kararlı oksitler 1000°C’de CaO, MgO ve Al₂O₃ iken 1600°C’de ise CaO, Al₂O₃ ve MgO’tir. CaO tüm sıcaklıklarda en kararlı oksit olduğu için oksijeninin uzaklaştırılması oldukça zordur [79].

Standart koşullarda serbest enerji değeri düşük olan oksitin metali, serbest enerji değeri daha yüksek olan oksiti redükleyebilir. Dolayısıyla, Al serbest enerji değeri

Al_2O_3 'e göre daha yüksek olan SiO_2 'yi redükleyebilir. Ca ise tüm oksitleri redükleyebilir. Bu durum, Ca'un oksit şekil kontrolünde kullanılmasına imkan sağlar [79].

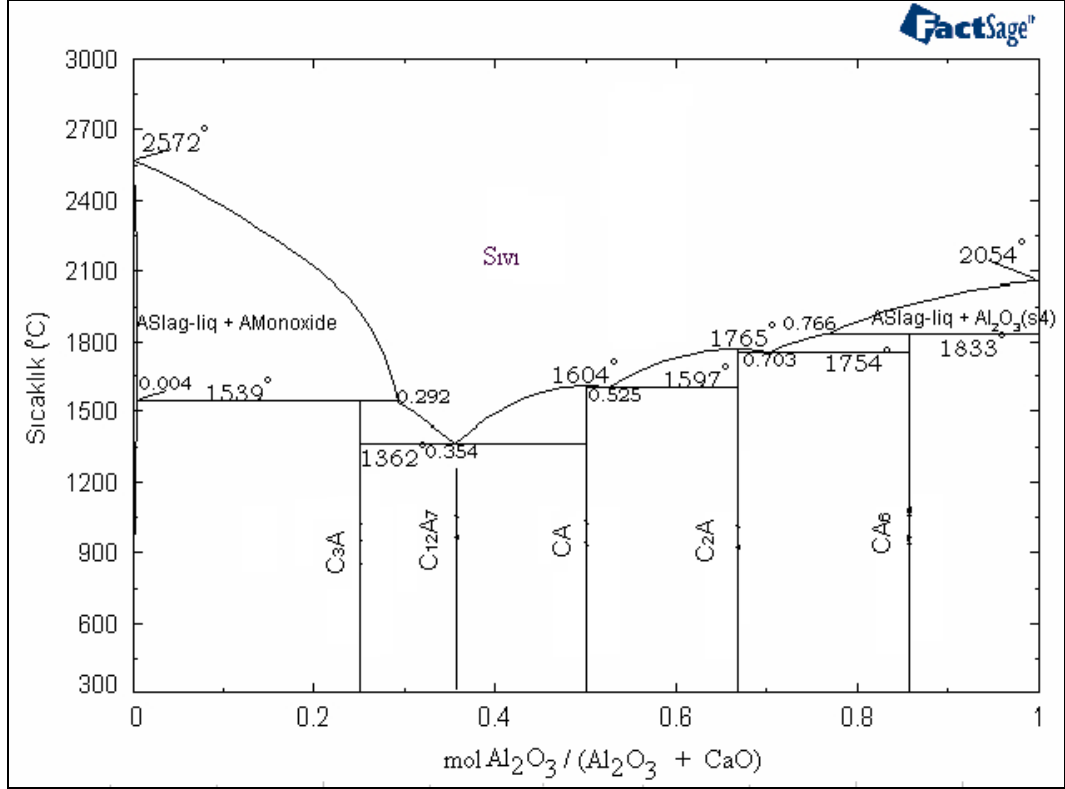


Şekil 3.1 : Çeşitli oksitlerin termodinamik stabilite diyagramı [79].

Kalsiyumun oksijene ilgisinin Al'dan daha yüksek olması nedeniyle, Al ile deoksidedilmiş çeliklerde oluşan katı alumina inklüzyonları, Ca ilavesi ile sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşür. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları ise küresel formdadır, katılaşma ve haddeleme sırasında şekil değiştirmeden küresel formda kalmaya devam eder [124].

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramı, kalsiyum aluminat inklüzyonlarının içerdiği CaO ve Al_2O_3 oranlarındaki değişime bağlı olarak, oluşacak olan kalsiyum aluminat tiplerindeki değişimi göstermektedir (Şekil 3.2). Faz diyagramı incelendiğinde, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ mol oranının 0,292-0,525 arasında olması durumunda çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat tipleri (C_{12}A_7 , CA) oluşmaktadır. $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ mol oranının 0,354 olması (%CaO: 55, % Al_2O_3 : %45) durumunda ise, ötektik dönüşüm gerçekleşmekte, ergime sıcaklığı en düşük

kalsiyum aluminat tipi ($C_{12}A_7$) oluşmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, $CaO - Al_2O_3$ faz diyagramı tespiti kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun başlangıç noktası olmuştur.



Şekil 3.2 : $CaO-Al_2O_3$ faz diyagramı [156].

$CaO-Al_2O_3$ denge diyagramında Ca ilavesinin artışı ile birlikte katı Al_2O_3 inklüzyonlarından başlayarak, sırasıyla $CaO.6Al_2O_3$ (CA_6), $CaO.2Al_2O_3$ (CA_2), sıvı fazda olan $CaO.Al_2O_3$ (CA) ve $12CaO.7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$), son olarak ise katı $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A) dönüşümleri gerçekleşir [54].

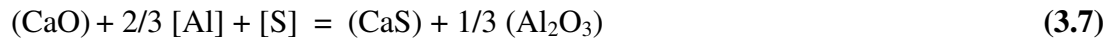
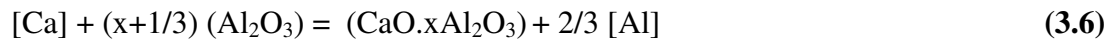
Kalsiyum işlemi ile çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan yoğunluğu düşük kalsiyum aluminat tiplerinin ($C_{12}A_7$, CA) elde edilmesi hedeflenmektedir. Kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte, kalsiyum aluminat inklüzyonlarının % CaO içeriğindeki artışa bağlı olarak, ergime sıcaklığı ve yoğunluklarında genel olarak azalma görülmekle birlikte, % CaO içeriğinin fazla artması durumunda ise inklüzyonun ergime sıcaklığı ve yoğunluğunda artış dikkat çekmektedir. Kalsiyum aluminat inklüzyonunun % CaO oranının düşük olması durumunda kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_6 , CA_2), % CaO olarak doymuş olması durumunda modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri ($C_{12}A_7$, CA), % CaO içeriğinin aşırı fazla

olduğu durumlarda ise tekrar kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (C_3A) oluşmaktadır.

3.1 İnküzyon Modifikasyonu Reaksiyon Mekanizması

Kalsiyumun oksijen ve kükürte ilgisi oldukça yüksektir ve hatta alüminyumdan daha güçlü bir deokside edicidir. Bu nedenle alüminyum ile deokside edilmiş çeliklere kalsiyum ilavesi yapıldığında, çelik üretim şartlarında katı fazda olan alumina inküzyonları sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inküzyonlarına dönüştürülür [1,14,15,22,23,45,124].

Kalsiyum işlemi ile inküzyon modifikasyonunun anlaşılabilmesi için öncelikle reaksiyon mekanizmasının iyi analiz edilmesi gerekir. İnküzyon modifikasyonu sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Al ile deokside edilmiş sıvı çelikte deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak Al_2O_3 inküzyonları bulunur (3.1). Al ile deokside edilmiş %0,02-0,03 Al içeren bir çelikte 5 ppm'in altında çözülmüş oksijen bulunur [20,31]. Bu miktar sıcaklığa bağlı olarak değişir, sıcaklığın düşmesi ile birlikte daha da düşer. Aynı koşullarda, deoksidasyon işleminin sadece Al yerine Si-Mn-Al ile yapılması durumunda ise sıvı çelikte kalan oksijen miktarı 25-40 ppm seviyesine artmaktadır [31].

Sıvı çeliğe Ca ilavesi ile birlikte, Ca gaz fazına geçerek çelikte çözünür (3.2,3.3). Düşük ergime sıcaklığı ve yüksek buhar basıncı nedeniyle proses koşullarına bağlı olarak Ca'un bir kısmı sıvı çelikten uzaklaşır. İyi deokside edilmiş bir çeliğe Ca enjeksiyonu yapıldığında oldukça düşük seviyede CaO oluşumu beklenmektedir (3.4) [105].

Sıvı çeliğe kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte gerçekleşmesi beklenen ilk reaksiyon kalsiyumun aluminat dönüşüm reaksiyonudur (3.6). Kalsiyum aluminat inklüzyonları içerisinde ergime sıcaklığı en düşük, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan inklüzyon tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipi olan $C_{12}A_7$ inklüzyonudur [26].

Ca'un S ile yapacağı reaksiyon ise inklüzyon modifikasyonunun başarısını belirleyen en kritik reaksiyondur (3.5). Belirli bir kritik seviyenin üzerinde S içeren sıvı çeliğe kalsiyum enjeksiyonu yapıldığında, kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu tamamlanamadan CaS reaksiyonu gerçekleşmeye başlar. Bu durumda, kalsiyum aluminat dönüşümünde harcanması gereken Ca'un bir kısmı CaS reaksiyonunda harcanır, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli Ca kalmaz ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanamaz. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabilmesi için CaS reaksiyonu öncesinde sıvı kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonunun gerçekleşmesi gerekir [16,17,22,30,33,123,162].

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun başarısı, Ca'un Al_2O_3 ve S ile yapacağı reaksiyonların rekabetine bağlıdır. Sıvı çelikte yeterli miktarda Ca ve S olması durumunda CaS oluşumu gerçekleşir. Ca'un oksijene ilgisi kükürte göre daha fazla olduğu için kalsiyum ilavesi ile birlikte öncelikli olarak kalsiyum aluminat dönüşümü gerçekleşir ve bu aşamadan sonra kalsiyum enjeksiyonu devam ettiğinde ise CaS oluşumu gerçekleşir [17,123].

Yüksek miktarda CaO içeren (%45-55) sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının sülfid kapasitesi de yüksektir ve önemli miktarda S absorblayabilir. Ayrıca, CaS, MnS inklüzyonları yüksek sülfid kapasitesine sahip sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları üzerinde çökerek dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur (3.8). Çeliğin soğuması esnasında ise S'un kalsiyum aluminat içerisindeki çözünürlüğü düşer ve

kalsiyum aluminat inklüzyonu çevresinde CaS, (Ca, Mn)S inklüzyonu çökmesi gerçekleşir [54].

Sıvı çeliğe kalsiyum ilavesi ile birlikte, kalsiyum Al_2O_3 inklüzyonları ile reaksiyona girer ve CaO alumina inklüzyonu içerisinde çözünerek kalsiyum aluminat dönüşümü gerçekleşir. Termodinamik ve kinetik koşullara bağlı olarak, oluşacak olan kalsiyum aluminat tipleri değişiklik gösterir. İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda hedef, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat tiplerinin ($C_{12}A_7$, CA) elde edilmesidir [16,17].

Başarılı bir kalsiyum işlemi, kalsiyumun tel içerisinde beslenmesi, yeterli miktarda Ca kullanımı ve Ca'un çözünmüş S ile reaksiyonuna nazaran tercihli olarak alumina inklüzyonları ile yapacağı reaksiyonun engellenmesi ile mümkündür [23].

Sıvı çeliğe ilave edilen Ca miktarındaki artış ile birlikte sırasıyla;

$Al_2O_3 \rightarrow CA_6 \rightarrow CA_2 \rightarrow CA \rightarrow C_{12}A_7 \rightarrow C_3A$ oluşumları gerçekleşir [119,176]. Enjekte edilen kalsiyumun yeterli olmaması durumunda CA_6 ve CA_2 tipinde, Ca'un gereğinden fazla olması durumunda ise C_3A tipinde kısmen modifiye olmuş, çelik üretim şartlarında katı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur. Kalsiyumun optimum seviyede olması durumunda ise çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan CA ve $C_{12}A_7$ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur [119].

İnklüzyon modifikasyonu koşullarına bağlı olarak, kalsiyum aluminat çekirdeğinde bulunan CaO ile sıvı çelikte bulunan kükürt, reaksiyona girerek kalsiyum aluminat yapısına geçer (3.7). Bu reaksiyon özellikle S miktarının belirli bir seviyenin altında olduğu durumlarda gerçekleşen kalsiyum aluminat inklüzyonunun kükürt giderme reaksiyonudur [16]. Kalsiyum aluminat inklüzyonunun CaO içeriğinin artması ile birlikte sülfid kapasitesi de artar. S seviyesinin yüksek olduğu koşullarda ise sıvı çelik içerisinde dubleks sülfid inklüzyonu ($CaS \cdot MnS$) oluşur (3.10) [1,16].

Kalsiyum işlemi uygulanarak, oksit inklüzyonları modifikasyonuna ilave olarak, sıcak haddeleme sırasında deforme olan uzamış sülfid inklüzyonları yerine deforme olmayan küresel sülfid inklüzyonlarının elde edilmesine sülfid şekil kontrolü sağlanır.

Mn ve S'ün varlığında sürekli dökümde katılaşmanın sonlarına doğru MnS reaksiyonu gerçekleşir (3.9). Inklüzyon modifikasyonunun temel amaçlarından biri de sıvı çelikte MnS oluşumunun engellenmesi veya bu inklüzyonların nihai ürün için

zararsız, haddeleme sırasında deforme olmayan, küresel forma dönüştürülmesidir [16].

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonların serbest enerji değerleri reaksiyon mekanizması ile ilgili önemli ip uçları vermektedir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 : Kalsiyum işlemi sırasında gerçekleşen temel reaksiyonların serbest enerji değerleri.

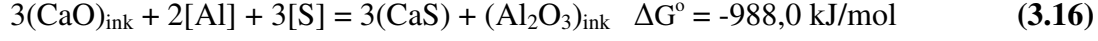
No	Reaksiyon	ΔG° (1873°K) (kJ/mol)		
		Ref. 177	Ref. 177-182	Ref. 31
2.1	$2[Al] + 3[O] = (Al_2O_3)_{(s)}$	-1074,1	-488,0 ⁽¹⁷⁸⁾	-1073,4
2.2	$[Ca] + [O] = (CaO)_{(s)}$	-432,6	-359,0 ⁽¹⁷⁹⁻¹⁸⁰⁾	-385,0
2.3	$[Ca] + [S] = (CaS)_{(s)}$	-403,9	-310,0 ⁽¹⁷⁸⁻¹⁸¹⁾	-353,7
2.4	$[Mn] + [S] = (MnS)_{(s)}$	-204,4	16,0 ⁽¹⁷⁸⁻¹⁸¹⁾	-141,9
2.5	$3[Ca] + (Al_2O_3)_{ink} = 3(CaO)_{ink} + [Al]$	-223,7	-	-81,6
2.5a	$3CaO_{(s)} + Al_2O_{3(s)} = 3CaO.Al_2O_{3(s)}$	-86,7	-	-65,7
2.5b	$12CaO_{(s)} + 7Al_2O_{3(s)} = 12CaO.7Al_2O_{3(s)}$	-529,3	-528,0 ⁽¹⁸²⁾	-461,7
2.5c	$CaO_{(s)} + Al_2O_{3(s)} = CaO.Al_2O_{3(s)}$	-56,2	-53,0 ⁽¹⁸²⁾	-51,3
2.5d	$CaO_{(s)} + 2Al_2O_{3(s)} = CaO.2Al_2O_{3(s)}$	-76,1	-	-
2.5e	$CaO_{(s)} + 6Al_2O_{3(s)} = CaO.6Al_2O_{3(s)}$	-114,7	-	-
2.6	$3(CaO)_{ink} + 3[S] + 2[Al] = 3(CaS) + (Al_2O_3)_{ink}$	-988,0	-988,0 ⁽¹⁷⁷⁾	-979,5
2.7	$3(CaO)_{ink} + 2[Al] + 3[Mn] + 6[S] = 3(CaS) + 3(MnS) + (Al_2O_3)_{ink}$	-1601,2	-	-1405,2

3.11 ve **3.12** reaksiyonlarının birleşimi ile genel kalsiyum aluminat oluşum reaksiyonu gerçekleşir (**3.13**).



Sıvı çelikte bulunan Ca, serbest oksijen ve Al_2O_3 miktarı, oluşacak olan kalsiyum aluminat tipi üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Ca miktarının gereğinden fazla veya az olması durumunda kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (C_3A , CA_2 , CA_6), yeterli Ca olması durumunda ise modifiye olmuş (CA) ve tam modifiye olmuş ($C_{12}A_7$) kalsiyum aluminat tipleri elde edilmektedir.

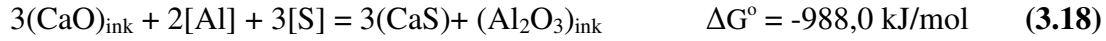
3.14 ve **3.15** reaksiyonlarının birleşimi ile kalsiyum aluminat - CaS denge reaksiyonu gerçekleşir (**3.16**).



Kalsiyum işlemi sırasında kalsiyum aluminat reaksiyonu ile CaS reaksiyonu rekabet halindedir. Denge durumunda, sıvı çeliğin Al ve S miktarı inklüzyon modifikasyonunun başarısını belirleyici etkiye sahiptir. Al miktarının azalması ile, denge reaksiyonu gereği daha yüksek S seviyelerinde sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü gerçekleşirken, Al miktarının artması ise sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için daha düşük S seviyesini zorunlu kılmaktadır.

Sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün elde edilmesi durumunda, kalsiyum aluminat - CaS denge reaksiyonu gereğince CaS inklüzyonları kalsiyum aluminat inklüzyonları üzerinde çökerek, dubleks kalsiyum aluminat (Ca)(Ca, Mn)S yapısı oluşur.

3.17 ve **3.18** reaksiyonlarının birleşimi ile sülfid şekil kontrolü reaksiyonu gerçekleşir **(3.19)**.



Sıvı çelikte kalsiyum bulunması durumunda, katılaşma sırasında MnS oluşumu engellenerek kalsiyum aluminat inklüzyonu üzerinde CaS ve MnS inklüzyonlarının çökmesi gerçekleşir. Böylece, haddeleme sonrası uzama gösteren MnS inklüzyonları yerine, şekil değiştirmeyen, küresel CaS ve (Ca,Mn)S oluşumu veya Ca(MnS) kabuk ile çevrelenmiş dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilir.

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda hedeflenen en ideal kalsiyum aluminat tipi, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, (Ca, Mn)S kabuk ile çevrelenmiş dubleks kalsiyum aluminat tipidir. Kalsiyum aluminat inklüzyonunu çevreleyen sülfid inklüzyonları içeren dış kabuk, düşük S miktarlarında genel olarak CaS şeklinde, yüksek S miktarlarında ise (Ca, Mn)S şeklinde oluşmaktadır. Kalsiyum aluminat inklüzyonları (Ca,Mn)S inklüzyonlarının yerleşmesi için en ideal çekirdeklenme bölgeleridir [102]. Kalsiyum aluminat çevresinde CaS oranının

artması inklüzyonun mukavemetini artırıcı etki göstermekte ve inklüzyonun haddeleme sonrası şekil değiştirmeden kalmasına katkı sağlamaktadır [1].

Kalsiyum ilavesi sırasında, kalsiyum aluminat dönüşümü ile birlikte Al_2O_3 aktivitesi belirli bir kritik limitin altına düştüğünde, CaS oluşumu başlar. Nihai ürün Larsen ve Freuhan'ın işaret ettiği gibi dış kabuğu katı CaS ringi ile sarılmış dubleks kalsiyum aluminat tipidir [168].

Sonuç olarak, kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizması incelenmiş ve kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanarak Al_2O_3 inklüzyonlarının, sülfür şekil kontrolü sağlanarak ise MnS inklüzyonlarının modifiye edildiği belirlenmiştir.

3.2 Inklüzyon Modifikasyonuna Etki Eden Termodinamik Faktörlerin İncelenmesi

Çelik üretim şartlarında tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün ve sülfür şekil kontrolünün sağlanabilmesi termodinamik ve kinetik faktörlerin sağlanmasına bağlıdır. Termodinamik faktörler sağlanmadığı sürece sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü ve sülfür inklüzyonlarının modifiye edilmesi mümkün değildir. Inklüzyon modifikasyonu üzerinde kritik rol oynayan başlıca termodinamik faktörler, işlem sıcaklığı, O, Ca, Al ve S miktarlarıdır.

Termodinamik incelemelerde, fiili ve teorik deney dataları, HSC Chemistry6 programı ve bu alanda yapılmış olan önemli çalışmalar referans alınmıştır. Datalar kullanılırken birden fazla kaynaktan yararlanılmış, çok farklı değerler olması durumunda en güvenilir, birbirine yakın datalar baz alınmıştır. Yapılan termodinamik değerlendirmeler, saf element, saf oksit, saf sülfür vb. ideal koşullar için geçerlidir. Gerçek proses koşullarında ise birden fazla etkileşim söz konusu olduğundan, yapılan termodinamik incelemeler ile net sonuç verilmesinden ziyade, eğilimlerin tespit edilmesi, teorik yaklaşım getirme ve deneysel çalışmalara ışık tutulması hedeflenmiştir.

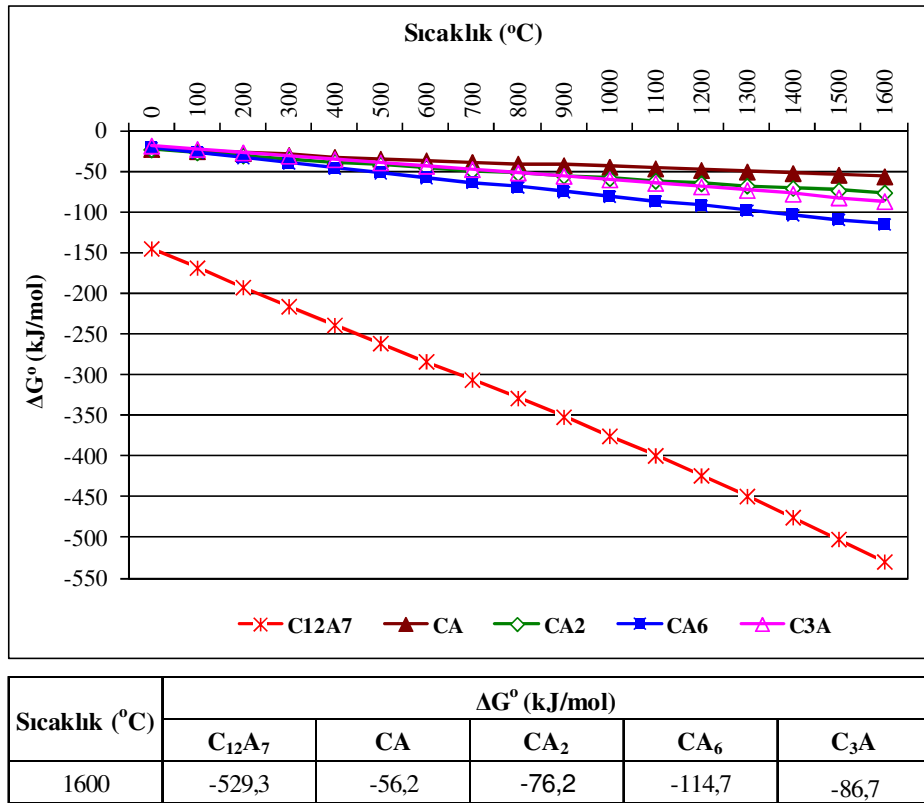
3.3 Sıcaklığın Inklüzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi

Inklüzyon modifikasyonu başarısını etkileyen önemli etkenlerden birisi de sıcaklıktır. Kalsiyum enjeksiyonu esnasında işlem sıcaklığı, kalsiyum aluminat dönüşüm

reaksiyonunun verimi üzerinde, sürekli dökümde katılaşma sırasında sıcaklık değişimi ise inklüzyon şekil kontrolü üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Sıcaklık artışı ile sıvı kalsiyum aluminat oluşumu kolaylaşır [17,54].

Genel olarak pota fırını koşullarında işlem sıcaklığının belirli aralıkta (1580°-1600°C) bulunması nedeniyle, sıcaklığın pota fırını işlem sıcaklığı aralığında değişiminin inklüzyon modifikasyonu üzerindeki belirgin bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir [77]. Sıcaklığın inklüzyon modifikasyonuna olan en belirgin etkisi sürekli döküm prosesinde katılaşma sırasında ortaya çıkmaktadır.

HSC Chemistry6 programında kalsiyum aluminat oluşum reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı olarak Gibbs serbest enerji değişimleri incelenmiştir. İşlem sıcaklığının artışı ile birlikte tüm kalsiyum aluminat tiplerinin ΔG° değerlerinde azalma görülmüş, en fazla azalma ise $C_{12}A_7$ dönüşümünde tespit edilmiştir. Bu incelemeden tüm sıcaklıklarda en kararlı kalsiyum aluminat tipinin $C_{12}A_7$ olduğu, diğer kalsiyum aluminat tiplerinin ise birbirine yakın kararlılık gösterdikleri görülmektedir (Şekil 3.3).

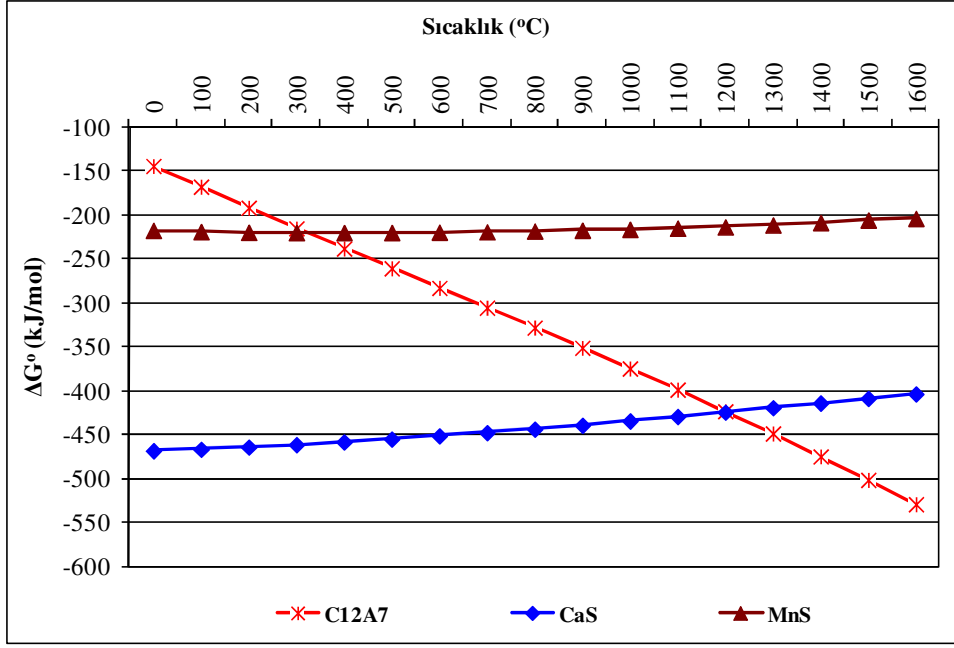


Şekil 3.3 : Sıcaklığa bağlı olarak, kalsiyum aluminat tiplerinin Gibbs serbest enerji değerleri değişimi [177].

Sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$), CaS ve MnS oluşum reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı olarak ΔG° değişimleri incelendiğinde ise, sıcaklık artışı ile birlikte $C_{12}A_7$ oluşum reaksiyonunun serbest enerji değerinde düşüş, CaS ve MnS reaksiyonlarının serbest enerji değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuca göre, sıcaklık artışı ile birlikte sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü daha kararlı hale gelirken, sürekli dökümde katılaşma sırasında ise sıcaklık düşüşüyle birlikte CaS ve MnS oluşumunun daha kararlı hale geldiği belirlenmiştir.

Pota fırını koşullarında inklüzyon modifikasyonu üzerinde sıcaklık değişiminden ziyade kimyasal reaksiyonlar etkili olduğu için, sürekli döküm koşullarına göre termodinamik değerlendirme yapılması daha kolaydır. Sürekli döküm koşullarında ise, hem sıcaklık hem de kimyasal değişim inklüzyon termodinamiğini etkilediği için değerlendirme yapmak daha güçtür. Ayrıca, katılaşma sırasında interdentritik yapıda, sıvı çelikte bulunan element ve bileşimlerin (Ca, Mn, S, C_xA_y vb.) katı bölgeden sıvı bölgeye doğru itilmesi sırasında termodinamik dataların değişkenlik göstermesi, inklüzyon tiplerindeki değişimin termodinamik olarak izah edilmesini zorlaştıran bir başka faktördür [168].

Bu bilgiler ışığında, $C_{12}A_7$, CaS ve MnS reaksiyonlarının sıcaklık değişimine bağlı olarak serbest enerji değerlerindeki değişim incelenmiştir (Şekil 3.4). Standart koşullarda sürekli döküm prosesinde katılaşma esnasında 1200°C 'nin altında $C_{12}A_7$ reaksiyonuna göre CaS reaksiyonunun, 300°C 'nin altında ise MnS reaksiyonunun daha kararlı olduğu görülmektedir. Ayrıca, tüm sıcaklıklarda CaS reaksiyonunun MnS reaksiyonuna göre daha kararlı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.4 : Sıcaklığa bağlı olarak $C_{12}A_7$, CaS ve MnS oluşumu ΔG° değişimleri [177].

Bu durum, sürekli döküm aşamasında sıvı çelikte yeterli Ca bulunması durumunda MnS oluşumu yerine tercihli olarak CaS oluşumunun gerçekleşerek MnS oluşumunun engellenebileceğini göstermektedir. Fakat, gerçek işletme koşullarında katılaşma sırasında dentritler arası yapıda lokal olarak Mn ve S artışı ile birlikte, düşük S miktarlarında bile MnS oluşumunun gerçekleşebileceği bilinmektedir.

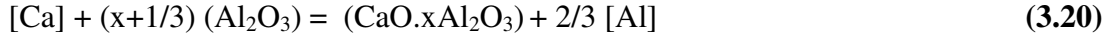
Sürekli döküm aşamasında sülfid şekil kontrolünün verimli olarak yapılabilmesi, pota fırınından başlayarak, kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleşmesi ve sürekli döküm aşamasında sülfid şekil kontrolü için yeterli serbest Ca'un kalması durumunda mümkündür.

3.4 Kimyasal Kompozisyonun İnküzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarı, inklüzyon modifikasyonunun başarısını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda Ca ilavesi ile birlikte öncelikle kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonunun gerçekleşmesi beklenir.

Kritik S miktarının üzerine çıktığında, kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonundan (3.20) önce, tercihli olarak CaS reaksiyonu (3.21) gerçekleşir. Bu durum, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için gerekli olan Ca'un CaS reaksiyonunda

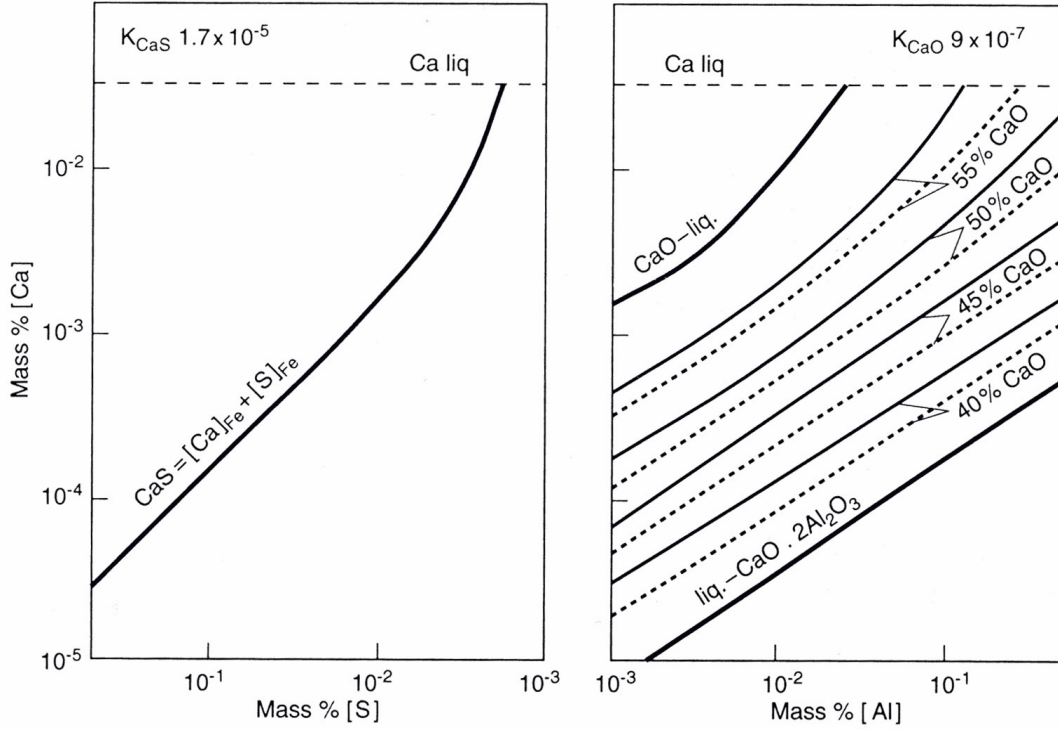
harcanmasına ve kalsiyum aluminat dönüşümünde kullanılacak Ca miktarının azalarak kısmen modifiye olmuş, çelik üretim koşullarında sıvı fazda olan, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan kalsiyum aluminat tiplerinin (CA_2 , CA_6 ve C_3A) oluşumuna neden olmaktadır.



Gaye, 1600°C sıcaklıktaki bir Fe-Al-Ca-O-S sisteminde denge koşullarını hesaplayarak, kalsiyum aluminat - CaS denge diyagramını oluşturmuştur (Şekil 3.5). Diyagramın sol tarafında Ca ve S miktarındaki değişime bağlı olarak CaS oluşumu, sağ tarafında ise Ca ve Al miktarındaki değişime bağlı olarak, kalsiyum aluminat tiplerindeki değişimler görülmektedir [114].

Her iki grafik birleştirildiğinde ise, sıvı çelik S miktarının sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü üzerindeki belirleyici etkisi görülmektedir. S miktarının azalması ile CaO içeriği yüksek, modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları, S miktarının artması ile CaO içeriği düşük kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat (CA_2) inklüzyonlarının elde edileceği görülmektedir [114].

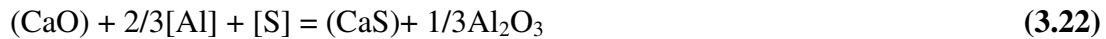
Kalsiyum aluminat - CaS denge diyagramları incelendiğinde, %0,045 Al içeren bir sıvı çelikte S miktarının 60 ppm olduğu koşullarda CaS oluşumu gerçekleşmeden %50 CaO içeren sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanabilirken, S miktarının 250 ppm olduğu koşullarda ise öncelikli olarak CaS oluşumu gerçekleşecek ve %45 CaO içeren kısmen modifiye olmuş katı kalsiyum aluminat tipi elde edilecektir [114,162,167,172].



Şekil 3.5 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunun inklüzyon morfolojisine etkisi [162].

Ayrıca, %0,045 Al içeren sıvı çelikte S miktarının 100 ppm'in altında olması durumunda sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanabilirken, sıvı çeliğin %0,030 Al içermesi durumunda ise 120 ppm S miktarının altında sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabileceği görülmektedir. Bir başka ifadeyle sıvı çelikte kalan serbest oksijen miktarının düşük seviyede olması (0-5 ppm) şartıyla Al miktarının düşürülmesi, daha yüksek S değerlerinde sıvı kalsiyum aluminat dönüşümüne imkan vermektedir.

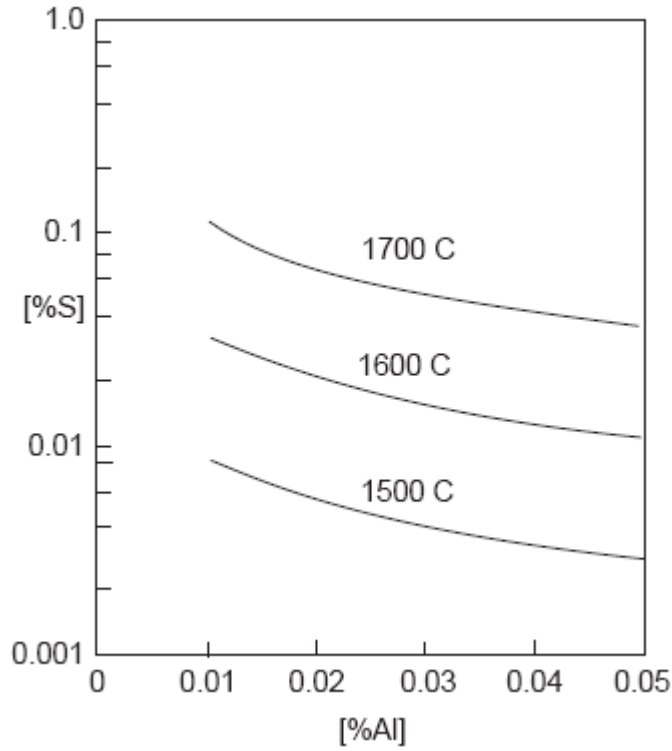
Benzer şekilde Kor, CaS ve kalsiyum aluminat reaksiyonlarının denge reaksiyonundan (3.22,3.22a-3.22c) yola çıkarak, sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanabilmesi için gerekli kritik Al ve S miktarlarının işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimlerini incelemiştir (Şekil 3.6) [105].



$$\Delta G^0 = -319,343 + 111,3 \cdot T \text{ (J/mol)} \quad (3.22a)$$

$$K = (a_{CaS} \cdot a_{Al_2O_3}^{1/3}) / (a_{CaO} \cdot a_S \cdot a_{Al}^{2/3}) \quad (3.22b)$$

$$\log K = 16,680 / T - 5,813 \quad (3.22c)$$



Şekil 3.6 : Sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanabilmesi için gerekli kritik Al ve S miktarlarının işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimi (a_{CaS} : 1 alınmıştır) [105].

İnceleme sonuçlarına göre, Al ve S değerlerinin belirtilen sıcaklık eğrilerinin altında olması durumunda sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanabileceği belirlenmiştir. 1600°C sıcaklıkta %0,050 Al içeren bir sıvı çelikte 100 ppm S seviyesinin altında sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanabilirken, %0,030 Al içeren bir sıvı çelikte ise 150 ppm S seviyesinin altında sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabileceği görülmektedir (Şekil 3.6). Bu değerlendirmeler yapılırken CaS'ün aktivitesi (a_{CaS}) 1 alınmıştır. Halbuki ortamda Mn'in varlığında (Ca, Mn)S oluşumunun da gerçekleşmesi durumunda $a_{CaS} < 1$ olacağından sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için gerekli kritik S miktarı düşecektir [105].

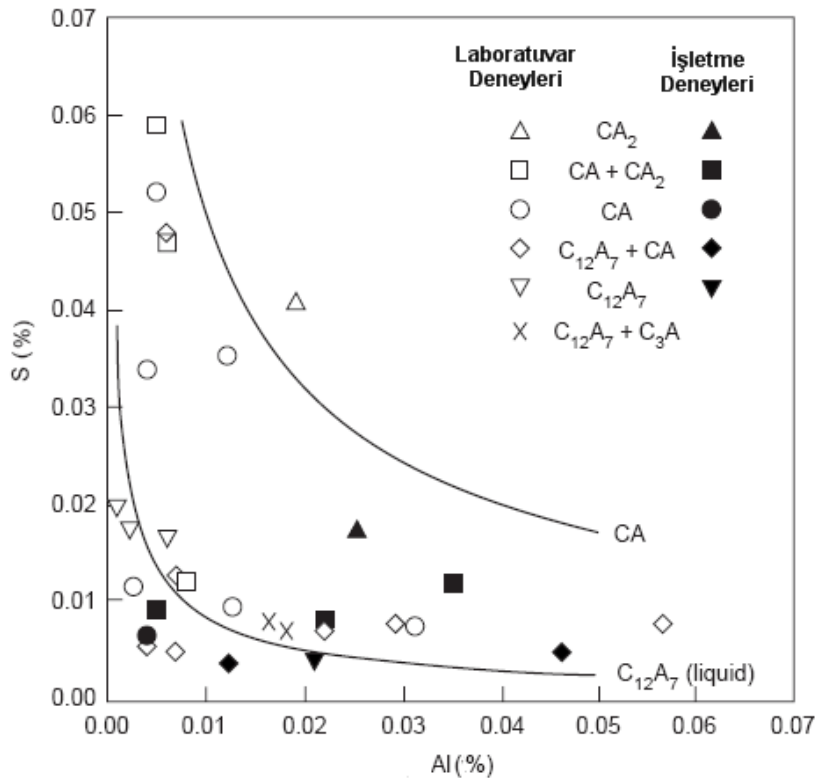
Kor, çelikte bulunan Mn miktarının %2'ye kadar kritik S miktarı üzerinde önemli bir etkisi olmayacağını savunmuş ve sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlandığı koşullarda a_{CaS} değerini 0,75 olarak hesaplamıştır [105].

CaS'ün kalsiyum aluminat içerisindeki çözünürlüğü düşüktür. Öztürk ve Türkdoğan 1600°C sıcaklıkta ve CaO/Al_2O_3 oranının 1,6 olduğu koşullarda sıvı kalsiyum aluminat içerisinde maksimum CaS çözünürlüğünün %4,8 olduğunu tespit etmiştir [171].

Sıvı kalsiyum aluminat içerisinde CaS çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle, dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonu oluşumu ile ilgili termodinamik hesaplamalarda CaS'ün aktivitesi 1 olarak alınmaktadır. Fakat, Mn ve S'ün varlığında MnS oluşumunun da söz konusu olması nedeniyle gerçekte CaS'ün aktivitesi 1'in altında olacaktır [54].

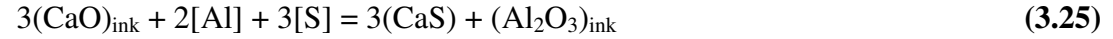
Larsen ve Freuhan laboratuvar ve işletme koşullarında Al ve S miktarlarının sıvı kalsiyum aluminat dönüşümleri üzerine etkisini incelemiştir (Şekil 3.7). Al miktarının artması durumunda sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabilmesi için S miktarının da düşürülmesi gerektiği, Al miktarındaki azalmanın ise daha yüksek S seviyelerinde sıvı kalsiyum aluminat dönüşümüne imkan sağladığı belirlenmiştir.

Ayrıca, laboratuvar koşullarında yapılan deneylerde düşük Al ve yüksek S seviyelerinde sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilirken, gerçek işletme koşullarında ise Al miktarının 200 ppm'in, S miktarının ise 50 ppm'in altında olduğu koşullarda sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir.



Şekil 3.7 : Sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanabilmesi için Al ve S miktarlarının değişimine bağlı olarak tespit edilen kalsiyum aluminat tipleri [105].

Al ile deokside edilmiş çeliklerde oksijen seviyesi Al miktarı ile belirlenir. Al_2O_3 inklüzyonları modifikasyonunun başarısı ise, kalsiyum aluminat-kalsiyum sülfür denge reaksiyonu gereğince Al-S ilişkisine bağlıdır.



$\Delta G^\circ = 879760 + 298,73 T$ eşitliğinden K değeri hesaplanır.

$$K = \exp (-\Delta G^\circ / RT)$$

$a_{\text{S}} = (1/K)^{1/3} * a_{\text{CaS}} * (a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / a_{\text{CaO}})^{1/3} * a_{\text{Al}}^{-2/3}$ eşitliğinden a_{Al} değişimine bağlı olarak a_{S} değerleri bulunur [45].

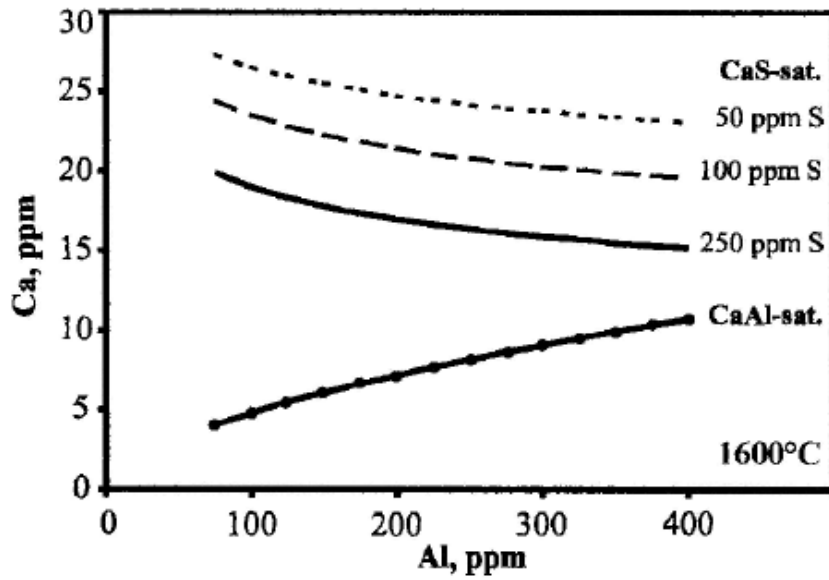
Kalsiyum aluminat-kalsiyum sülfür denge reaksiyonuna göre, kalsiyumun sıvı çelikteki reaksiyon mekanizması sıvı çelikte bulunan Al ve S miktarına bağlıdır. Örneğin, %0,02 Al ve %0,015 S içeren bir sıvı çeliğe kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte ilk olarak Al_2O_3 inklüzyonları kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüşür. Sonra S miktarı %0,01'in altına düşene kadar kalsiyum, kükürt ile reaksiyona girer. Sonraki adımda ise, kalsiyum aluminat inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına (C_{12}A_7) dönüşür [17].

Larsen'e göre, Al ile deokside edilmiş çeliklerde tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleşebilmesi için çeliğin S miktarının oldukça düşük seviyede olması gerekir. Ayrıca, döküm sıcaklığı ne kadar yüksek ise sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonu (C_{12}A_7) oluşumu da o kadar kolay olur [17,123].

Gaye, kalsiyum aluminat ve CaS oluşumları sırasında sıvı inklüzyon alanlarındaki değişimler ile ilgili detaylı incelemeler yapmıştır [172]. Holappa da bu çalışmalar ışığında, 20 ppm toplam oksijen içeren bir sıvı çelikte, Ca-Al-S-T değişimlerine bağlı olarak kalsiyum aluminat ve CaS değişimlerini incelemiştir [16].

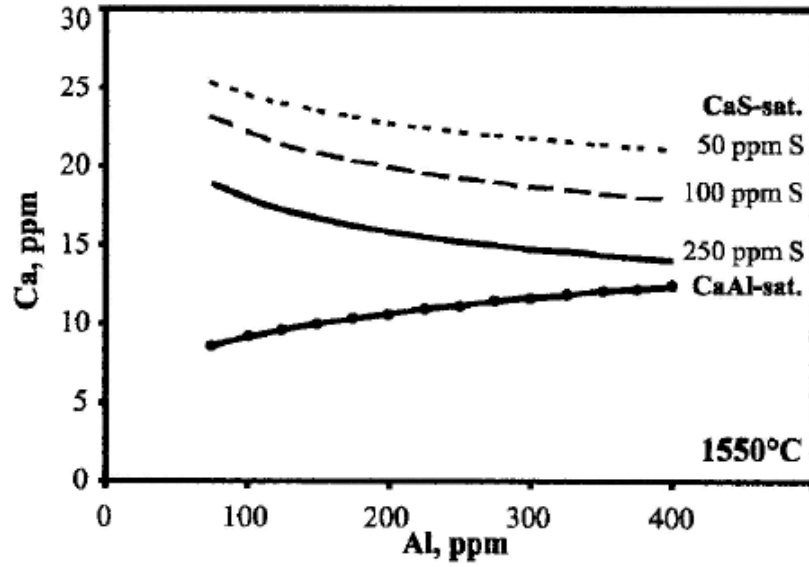
1600°C sıcaklıkta sıvı çelikte bulunan S miktarının artışı ve sıcaklığın düşmesi ile birlikte CaS oluşumu daha kararlı hale gelmekte ve kalsiyum aluminat-CaS denge reaksiyonundan yola çıkılarak çizilen eğriler arasında kalan sıvı alan daralmaktadır [16].

1600°C sıcaklıkta, S miktarındaki artışa bağlı olarak (50 ppm, 100 ppm, 250 ppm) CaS aktivitesinin arttığı, CaS-kalsiyum aluminat oluşum eğrileri arasında kalan bölgenin daraldığı görülmektedir (Şekil 3.8). 400 ppm Al içeren sıvı çelikte 12 ppm Ca seviyesinde kalsiyum aluminat dönüşümü gerçekleşebilirken, sıvı çeliğin 50 ppm S içermesi durumunda 23 ppm Ca seviyesinde, 100 ppm S içermesi durumunda 18 ppm Ca seviyesinde ve 250 ppm S içermesi durumunda ise 15 ppm Ca seviyesinde CaS oluşumunun kararlı hale geldiği, S miktarının daha da artırılması durumunda ise kalsiyum aluminat dönüşümü yerine öncelikli olarak CaS oluşumunun gerçekleşeceği tespit edilmiştir [16].



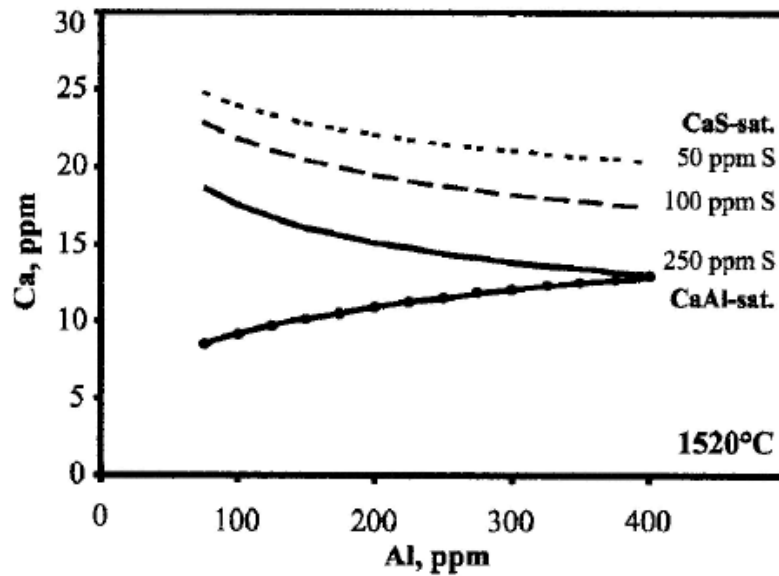
Şekil 3.8 : 1600°C sıcaklıkta S artışının CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerine etkisi [16].

Tandış koşullarında sıcaklığın 1550°C'ye düşmesi ile birlikte, CaS oluşumunun daha aktif hale geldiği ve CaS-kalsiyum aluminat oluşum eğrileri arasında kalan sıvı alanın daraldığı görülmektedir (Şekil 3.9) [16].



Şekil 3.9 : 1550°C sıcaklıkta S artışının CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi [16].

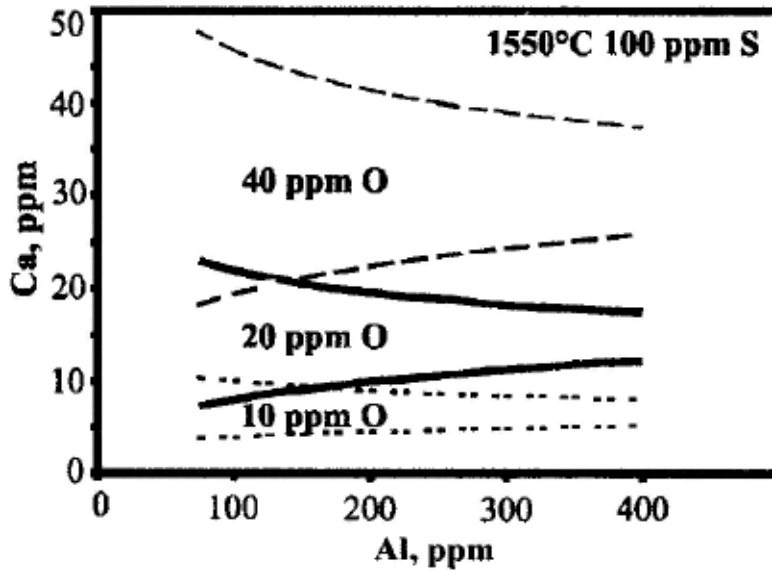
Tandış koşullarında sıcaklığın 1520°C'ye düşmesi ile birlikte 400 ppm Al, 250 ppm S içeren sıvı çelikte, kalsiyum aluminat ve CaS oluşumunun denge konumunda olduğu, CaS-kalsiyum aluminat oluşum eğrileri arasında kalan sıvı alanın tamamen kaybolduğu görülmektedir (Şekil 3.10). Sıcaklığın daha da düşmesi veya S miktarının artması durumunda kalsiyum aluminat yerine CaS oluşumunun hakim olacağı görülmektedir [16].



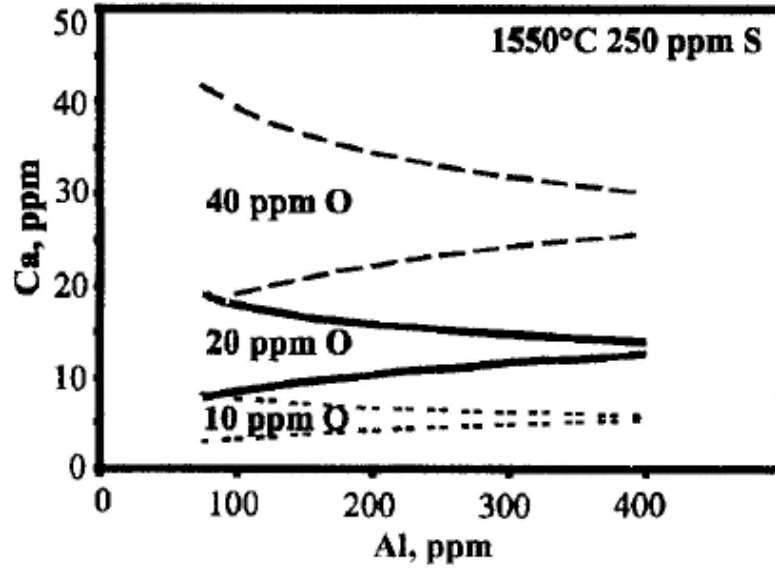
Şekil 3.10 : 1520°C sıcaklıkta S artışının CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi [16].

Holappa, ayrıca 1550°C sıcaklıkta sıvı çeliğin toplam oksijen ve S miktarlarındaki değişimin CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerine etkilerini incelemiştir (Şekil 3.11). Bu sonuçlara göre, toplam oksijen miktarının artması ile kalsiyum aluminat dönüşümü için gerekli olan Ca miktarının arttığını ve CaS-kalsiyum aluminat eğrileri arasında kalan sıvı alanın genişlediğini, toplam oksijen miktarının düşmesi ile ise CaS oluşumunun aktif hale gelmeye başladığını tespit etmiştir [16].

S miktarının artması ile tüm toplam oksijen seviyelerinde CaS oluşumunun daha kararlı hale geldiği belirlenmiştir. 400 ppm Al, 20 ppm toplam oksijen, 100 ppm S içeren sıvı çelikte, yaklaşık 15 ppm Ca ilavesi ile sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanabilirken, S miktarının 250 ppm'in üzerine çıkması ile birlikte CaS oluşumunun aktif hale geleceği ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün riske gireceği görülmekte, sıcaklığın düşmesi veya S miktarının daha da artması durumunda CaS oluşumunun hakim olacağı görülmektedir (Şekil 3.11-12) [16].



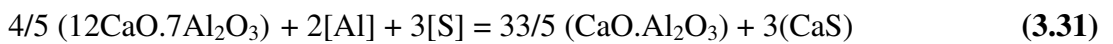
Şekil 3.11 : 1550°C sıcaklıkta 100 ppm S içeren sıvı çelikte toplam oksijen miktarındaki değişimin CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi [16].



Şekil 3.12 : 1550°C sıcaklıkta 250 ppm S içeren sıvı çelikte toplam oksijen miktarındaki değişimin CaS ve kalsiyum aluminat oluşumu üzerindeki etkisi [16].

Choudhary ve Ghosh, inklüzyon modifikasyonu sırasında kalsiyum aluminat ve CaS oluşum reaksiyonlarının rekabet halinde olduğu noktasından hareketle, inklüzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasını termodinamik olarak incelemiştir [54].

Kalsiyum aluminat ve CaS reaksiyonları birleştirilerek denge reaksiyonu tespit edilmiş ve denge reaksiyonuna ait K değeri hesaplanmıştır (3.26-3.32).



$$K = \frac{(a_{\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3})^{33/5} (a_{\text{CaS}})^3}{(a_{12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3})^{4/5} (h_{\text{Al}})^2 (h_{\text{S}})^3} \quad (3.32)$$

$$[\% \text{Al}]^2 [\% \text{S}]^3 = 2,05 \times 10^{-9} (a_{\text{CaS}} = 1) \quad [54] \quad (3.33)$$

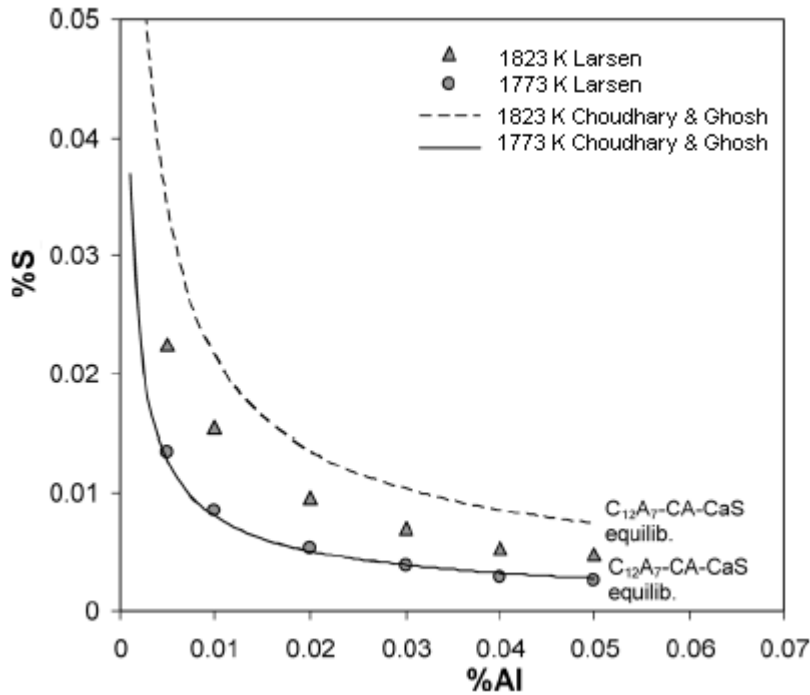
Genel olarak termodinamik hesaplamalarda a_{CaS} değeri 1 alınmıştır (3.33). Fakat, Larsen ve Freuhan katılaşma sırasında MnS oluşumu da göz önüne alındığında

CaS'ün aktivitesinin düşeceğini belirtmiş ve a_{CaS} değerini 0,75 olarak hesaplamıştır (3.34) [54].

$$K = [\%Al]^2 [\%S]^3 = 0,86 \times 10^{-9} (a_{CaS} = 0,75) \quad (3.34)$$

Gerçek inklüzyon kompozisyonunda CA ($CaO \cdot Al_2O_3$) inklüzyonunun aktivitesinin 1 olduğu, $C_{12}A_7$ inklüzyonunun aktivitesinin 0,8-1,0 aralığında değişim gösterdiği, CaS'ün aktivitesinin ise 0,75+/-0,10 civarında olduğu belirlenmiştir. Mn içeren çeliklerde CaS, genellikle MnS ile birleşik olarak bulunduğu için CaS'ün aktivitesi 1'den düşüktür. Sıvı çeliğin Mn miktarı arttıkça inklüzyonun CaS miktarı düşer. Fakat, Mn miktarının CaS aktivitesi üzerindeki etkisi oldukça düşüktür [17].

Sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) oluşumunun gerçekleşebilmesi için sıvı çeliğin Al ve S miktarları denge reaksiyonunda hesaplanan değerlerden düşük olmalıdır. Denge reaksiyonu yalnızca sıvı çeliğin Al ve S değerine bağlıdır. Ca miktarı ise denge reaksiyonundan bağımsızdır ve denge reaksiyonu sonucunda CaS oluşumunun gerçekleşeceği dikkate alınmıştır [54].



Şekil 3.13 : Al ve S miktarlarının sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü üzerine etkisi [54].

Larsen ve Choudhary & Ghosh'un elde ettiği sonuçlar aynı grafik üzerinde incelendiğinde sonuçların benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, inklüzyon modifikasyonu sırasında tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat

($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanabilmesi için sıvı çeliğin Al ve S değerleri belirtilen eğrilerin altında olmalıdır (Şekil 3.13) [17,54].

Sıvı çeliğin Al ve S değerleri belirtilen eğrilerin üzerinde ise öncelikli olarak CaS oluşumu ve kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat (CA_2 , CA_6) dönüşümleri gerçekleşir. Çeliğin S miktarının yüksek olması durumunda, kalsiyum öncelikli olarak S ile reaksiyona girer ve bu reaksiyon, S miktarı belirtilen eğrinin altına inene kadar devam eder, arta kalan Ca ile tekrar kalsiyum aluminat reaksiyonu başlar. Kükürt miktarının artması sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünü engelleyici yönde etki göstermektedir [17,54].

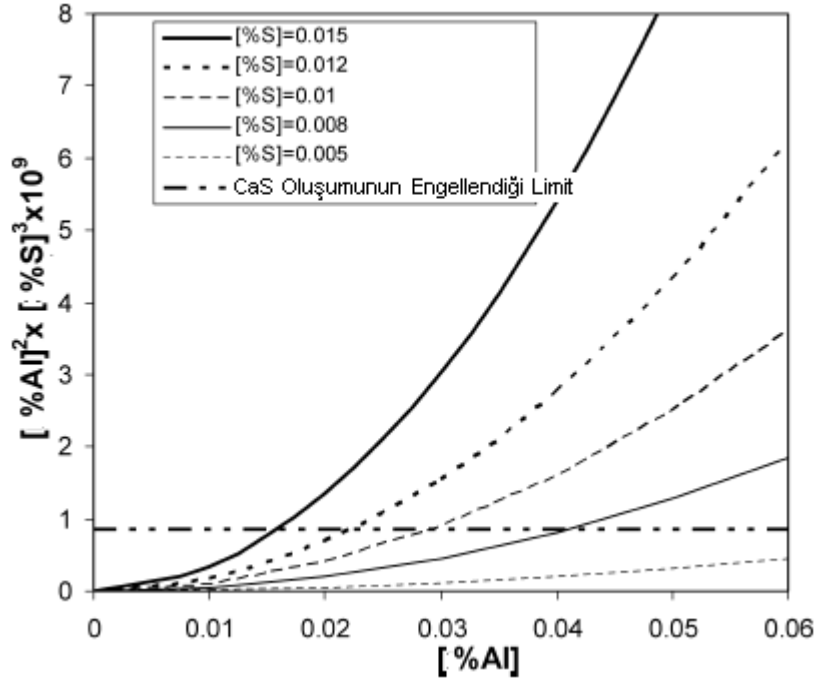
Termodinamik hesaplamalarda $C_{12}A_7$ ve CA aktiviteleri 1 alınmıştır [17]. Larsen ve Freuhan ise $C_{12}A_7$ inklüzyonunun aktivitesinin 0,8-1 arasında değiştiğini ifade etmiştir [123]. Ayrıca, Al ve S değerlerinin henrian aktivite katsayıları da 1 alınmıştır [54].

CaO ve Al_2O_3 aktivitesi için ise Rein & Chipman'ın farklı inklüzyon tipleri için bulmuş olduğu aşağıdaki aktiviteler kullanılabilir (Çizelge 3.2) [15].

Çizelge 3.2 : Inklüzyon tiplerine göre CaO ve Al_2O_3 aktivitesi [15].

Inklüzyon Tipi	a_{CaO}	$a_{Al_2O_3}$
CaO İçeriği Yüksek	1,0	0,005
CaO / Al_2O_3 (50 : 50)	0,34	0,064
Aluminat İçeriği Yüksek	0,11	0,30

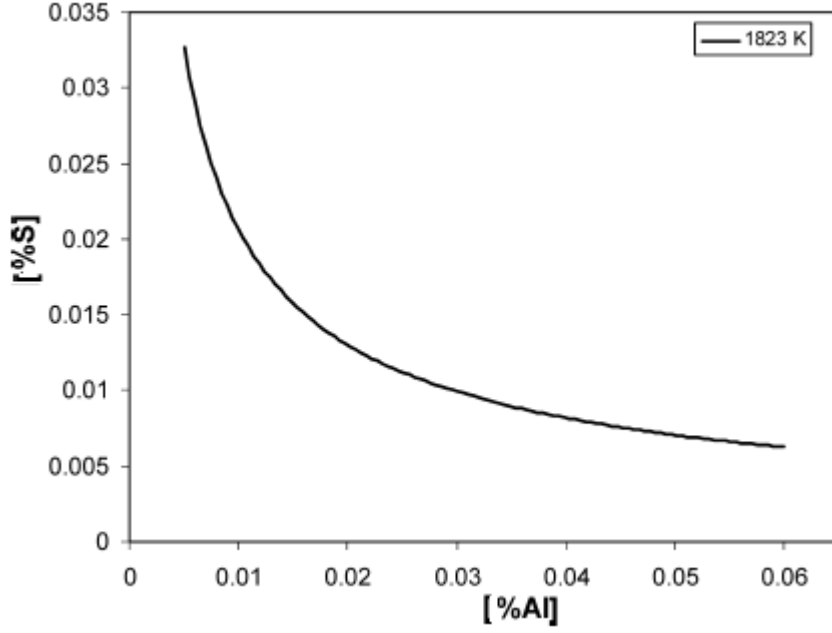
Katılaşma sırasında segregasyon nedeniyle Al ve S elementlerinin kalan sıvı çelik içerisinde artması durumunda $[\%Al]^2 [\%S]^3$ çarpımı denge değerinin üzerine çıkarsa, sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları yerine CaS inklüzyonları, kısmen modifiye olmuş inklüzyonlar oluşur ve inklüzyon modifikasyonunun başarısı düşer [54].



Şekil 3.14 : 1550°C sıcaklıkta farklı S miktarlarının $[Al]-[\%Al]^2 [\%S]^3$ ilişkisine bağlı olarak CaS oluşumu üzerine etkisi [54].

Larsen ve Freuhan, farklı S miktarlarında $[Al]-[\%Al]^2 [\%S]^3$ ilişkisinin CaS oluşumu üzerine etkisini incelemiştir (Şekil 3.14). Bu sonuca göre, S miktarının artması ile birlikte $[\%Al]^2 [\%S]^3$ çarpımı denge değerinin ($0,86 \times 10^{-9}$) üzerine çıkmakta ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü yerine öncelikli olarak CaS reaksiyonu gerçekleşmektedir [54].

Sıvı çeliğin Mn miktarının yüksek olması (Ca, Mn)S inklüzyonu içerisinde MnS konsantrasyonunu artırıcı etki gösterir. Bu durum CaS'ün aktivitesini düşürür ve oksit inklüzyonlarının modifiye olmasını zorlaştırır [54].



Şekil 3.15 : 1550°C sıcaklıkta kalsiyum aluminat dönüşümü öncesinde CaS reaksiyonunun engellenmesi için çözülmüş Al miktarına bağlı olarak S miktarı değişimi [54].

1550°C sıcaklıkta kalsiyum aluminat dönüşümü öncesinde CaS reaksiyonunun gerçekleşmesinin engellenmesi için sıvı çeliğin çözülmüş Al miktarına bağlı olarak S miktarı değişimi incelenmiş, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabilmesi için, çelikte %0,030 Al bulunması durumunda maksimum S miktarının 100 ppm, %0,040 Al olması durumunda ise maksimum S miktarının 80 ppm olabileceği tespit edilmiştir (Şekil 3.15) [154].

3.5 Termodinamik Hesaplamalar

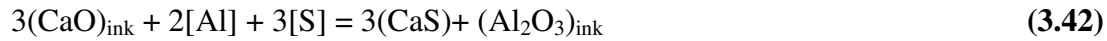
Kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu yapılabilmesi için sıvı çeliğin içerdiği Ca, O, S ve Al miktarlarının belirli limitler içerisinde ve denge konumunda olması gerekir. Bu noktadan hareketle, sıvı çeliğin, Ca, O, S ve Al miktarları termodinamik olarak hesaplanmıştır.

İyi deokside edilmiş bir sıvı çeliğe Ca enjeksiyonu yapıldığında öncelikli olarak kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonunun gerçekleşmesi, kalsiyum aluminat dönüşümü sonrası geri kalan Ca ile ise tandiş koşullarından başlayarak sülfid şekil kontrolü reaksiyonlarının gerçekleşmesi beklenir (3.35-3.39).



Kalsiyum işlemi sırasında kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu (3.37) ile CaS reaksiyonu (3.38) rekabet halindedir. Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında S miktarının belirli bir seviyenin üzerinde olması durumunda kalsiyum aluminat dönüşümü yerine öncelikli olarak CaS reaksiyonu gerçekleşecek ve kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli Ca kalmayacaktır (3.38). Bu durumda ise çelik üretim şartlarında katı fazda olan, kısmen modifiye olmuş, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, küresel olmayan kalsiyum aluminat tipleri (CA_2 , CA_6) oluşacaktır (3.37).

Kalsiyum aluminat dönüşümü denge reaksiyonu;



$$K = \frac{(a_{Al_2O_3}) (a_{CaS})^3}{(a_{CaO}) (h_{Al})^2 (h_S)^3} \quad (3.43)$$

%Al : 0,045 için;

$$K = [\%Al]^2 [\%S]^3 = 0,86 \times 10^{-9} \quad (a_{CaS}=0,75 \quad a_{Al_2O_3} = 1 \text{ ve } a_{CaO}=1 \text{ alınmıştır.}) \quad (3.44)$$

[54]

$$[\%0,045]^2 [\%S]^3 = 0,86 \times 10^{-9}$$

$$[S] = 75 \text{ ppm (denge)}$$

%Al : 0,030 için;

$$K = [\%Al]^2 [\%S]^3 = 0,86 \times 10^{-9} \quad (a_{CaS} = 0,75 \quad a_{Al_2O_3} = 1 \text{ ve } a_{CaO} = 1 \text{ alınmıştır.})$$

$$[\%0,030]^2 [\%S]^3 = 0,86 \times 10^{-9}$$

$$[S] = 99 \text{ ppm (denge)}$$

%0,045 oranında Al içeren bir sıvı çeliğe kalsiyum işlemi uygulandığında CaS oluşumu gerçekleşmeden sıvı kalsiyum aluminat oluşumunun başlayabilmesi için kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında S miktarının 75 ppm'in altında olması gerekir. Başlangıç S miktarının 75 ppm'in üzerinde olması durumunda ise denge reaksiyonu CaS oluşumu yönünde ilerleyerek, öncelikli olarak CaS oluşumu gerçekleşecektir. Bu durumda, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli Ca kalmayacak ve sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, küresel olmayan, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA₂, CA₆) oluşacaktır.

%0,030 Al seviyesinde ise, CaS reaksiyonu S miktarının 99 ppm'in üzerinde olması durumunda aktif hale gelecektir. Dolayısıyla, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü %0,045 Al seviyesinde iken S miktarının 75 ppm'in altında olması durumunda sağlanabilirken, %0,030 Al seviyesinde ise daha yüksek S miktarında (>99 ppm) sağlanabilecektir.

Kalsiyum işlemi sırasında Al miktarının düşük olması, daha yüksek S miktarında sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanmasına fırsat vermekte ve inklüzyon modifikasyonu başarısını artırıcı yönde etki göstermektedir.

Al miktarının belirli bir seviyenin altında olması durumunda ise sıvı çelikte kalan serbest oksijen miktarı artacak, bu defa sıvı çeliğe enjekte edilen Ca öncelikli olarak oksijenle reaksiyona girerek, CaO oluşumunda harcanacak ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanamayacaktır.



Al : %0,030 için;

$$[%Al]^2 [%O]^3 = 1,2 \times 10^{-13} \quad [15] \quad (3.46)$$

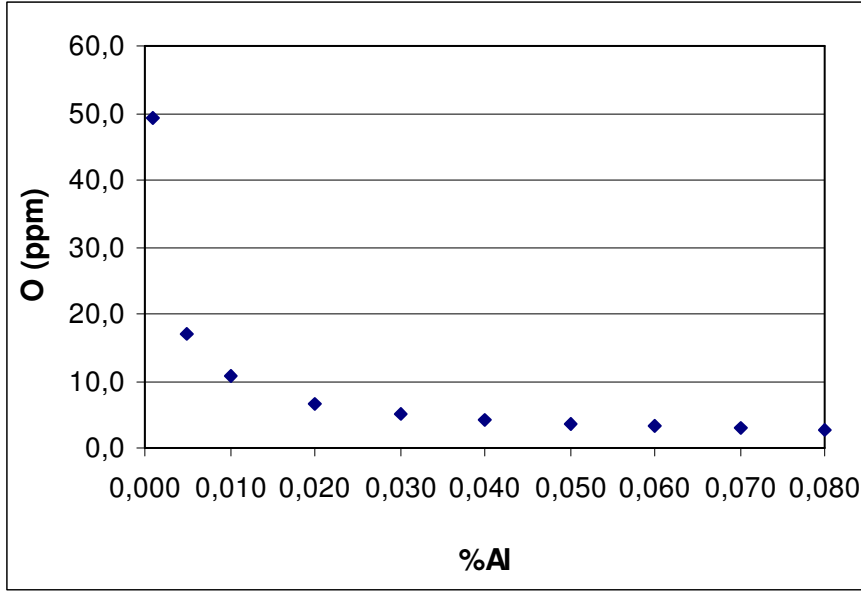
$$[%0,030]^2 [%O]^3 = 1,2 \times 10^{-13}$$

$$O = 5 \text{ ppm}$$

Al : %0,010 için;

$$1,2 \times 10^{-13} = [%0,010]^2 [%O]^3$$

$$O = 11 \text{ ppm}$$



Şekil 3.16 : 1600°C sıcaklıkta Al-O ilişkisi [15].

Şekil 3.16’da sıvı çelikte deoksidasyon sırasında Al-O ilişkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi %0,030 Al içeren sıvı çelikte 5 ppm serbest oksijen kalırken, %0,010 Al içeren sıvı çelikte ise 11 ppm serbest oksijen kalmaktadır. Sıvı çelikte bulunan Al miktarının düşmesi, kalsiyum işlemi öncesi serbest oksijen miktarının artmasına, dolayısıyla enjekte edilen Ca’un öncelikli olarak deoksidasyonda (CaO) harcanmasına ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için gerekli Ca miktarının azalmasına neden olmaktadır. Kalsiyum aluminat dönüşümünde kullanılacak Ca miktarının azalması ise kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinin oluşmasına (CA₂, CA₆) ve inklüzyon modifikasyonunun başarısının düşmesine neden olmaktadır.

Al miktarının %0,030’un üzerine artırılması durumunda ise sıvı çelikte kalan serbest oksijen miktarında belirgin bir düşüş görülmektedir. Al miktarının %0,030’un üzerine artırılması deoksidasyon için avantaj sağlamamakla birlikte, fazla artırılması ise daha önce incelendiği gibi sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabilmesi için kalsiyum aluminat-CaS denge reaksiyonu nedeniyle daha düşük S miktarlarını zorunlu kılmakta, aksi takdirde öncelikli olarak CaS oluşumunun gerçekleşmesine ve inklüzyon modifikasyonunun başarısının düşmesine neden olmaktadır. İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda deoksidasyon ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için termodinamik olarak Al miktarının %0,030-%0,050 civarında olması gerektiği tespit edilmiştir.

3.6 Termodinamik İnceleme Sonuçları

Kalsiyum işlemi ile ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarında, sırasıyla kalsiyum aluminat dönüşümü ve sülfid şekil kontrolü reaksiyonlarının gerçekleşmesi beklenir. Fakat, termodinamik faktörlere bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizması değişim gösterebilir. Reaksiyon mekanizmasındaki değişim ise inklüzyon modifikasyonunun başarısını doğrudan etkiler.

Sıvı çeliğin Al miktarının düşük olması durumunda çelikte kalan serbest oksijen miktarı artar. Enjekte edilen Ca, deoksidasyonda harcanır ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için gerekli olan Ca azalır. Sıvı çelik Ca miktarının düşük olması Al_2O_3 içeriği yüksek, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat (CA_2 , CA_6) tiplerinin oluşmasına, Ca miktarının gereğinden fazla olması da CaO içeriği çok yüksek (C_3A) kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinin oluşmasına neden olmaktadır.

Sıvı çeliğin serbest oksijen miktarının düşük tutulması (3-5 ppm) şartıyla, Al miktarının düşürülmesi yüksek S miktarlarında sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabilmesine fırsat vermekte ve inklüzyon modifikasyonunun başarısını artırmaktadır. Sıvı çeliğin Al miktarının artması ise termodinamik olarak, kalsiyum aluminat-CaS denge reaksiyonu gereğince, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleşebilmesi için daha düşük S miktarlarını zorunlu kılmaktadır. Aksi takdirde kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu yerine öncelikli olarak CaS reaksiyonu gerçekleşir ve kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri oluşarak, inklüzyon modifikasyonunun başarısı düşer.

S miktarının belirli bir kritik değeri aşması durumunda kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu yerine öncelikli olarak CaS oluşumu gerçekleşir. Ca'un bir kısmının CaS oluşumunda harcanması nedeniyle, tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanamaz. Sıvı çelik S miktarının artışı ile birlikte CaS oluşumu daha kararlı hale gelmektedir. Ayrıca, MnS oluşumu CaS'ün aktivitesini düşürücü, oksit inklüzyonları modifikasyonunu zorlaştıracı etki göstermektedir.

Sıvı çelikte bulunan toplam oksijen miktarının düşük olması durumunda, kalsiyum aluminat dönüşümü için gerekli olan Ca miktarı da düşmektedir.

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda elde edilebilecek en ideal kalsiyum aluminat tipi, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, haddeleme sonrası deforme olmayan, (Ca, Mn)S kabuk ile çevrelenmiş dubleks kalsiyum aluminat tipidir. Bu tip

kalsiyum aluminat inklüzyonları, CaS ve MnS inklüzyonlarını bünyesinde toplayarak, bu inklüzyonların olumsuz etkilerinin giderilmesini sağlar. Doubleks kalsiyum aluminat tiplerinin elde edilebilmesi için öncelikle çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, sülfat kapasitesi yüksek kalsiyum aluminat tiplerinin ($C_{12}A_7$, CA) elde edilmesi gerekir.

Sıcaklık artışı ile birlikte sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü daha kararlı hale gelirken, sürekli dökümde katılaşma sırasında ise CaS ve MnS oluşumu daha kararlı hale gelmektedir. Katılaşma sırasında yeterli Ca'un varlığında MnS oluşumuna nazaran CaS oluşumu daha kararlı olmakta ve MnS oluşumu minimize edilebilmektedir.

Termodinamik inceleme sonuçlarına göre, Al miktarının %0,030-0,050 aralığında S miktarının 80 ppm'in altında olduğu durumlarda, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilerek, başarılı bir inklüzyon modifikasyonunun sağlanabileceği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, kalsiyum işlemi ile sıvı çelikte bulunan katı Al_2O_3 inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülebilmesi ve sülfat şekil kontrolünün sağlanabilmesi ideal termodinamik koşulların sağlanmasına bağlıdır. Termodinamik incelemelerden elde edilen sonuçlar deneysel çalışmalarla birleştirilerek, ideal inklüzyon modifikasyonu koşulları belirlenecek ve proses optimizasyonu yapılacaktır.

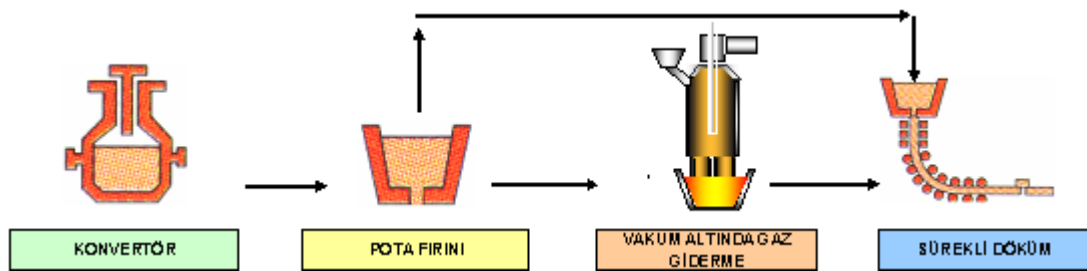
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, Al ile deokside edilmiş çeliklerde gerçek işletme koşullarında yapılmış, kalsiyum işlemi koşullarına bağlı olarak, sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı değişimi, sıcak haddeleme ve nihai şekillendirme sırasında inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenerek, ideal inklüzyon modifikasyonu koşulları belirlenmiş ve proses optimizasyonu yapılmıştır.

4.1 Deney Koşulları ve Laboratuvar İncelemeleri

4.1.1 Tesis bilgileri ve proses akışı

Kalsiyum işlemi uygulanarak ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının belirlenmesi ve proses optimizasyonu yapılmasına yönelik deneysel çalışmalar ERDEMİR çelik üretim tesislerinde elektrik ark tipi pota fırınlarında yapılmıştır. ERDEMİR çelik üretim tesisleri 3 adet konvertör, 2 adet elektrik ark pota fırını, 1 adet kimyasal ısıtma pota fırını, 1 adet vakum altında gaz giderme tesisinden oluşmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Erdemir çelik üretim prosesi akış şeması.

Yüksek fırınlarda üretilen sıcak metal, kükürt giderme prosesinden geçtikten sonra çelik üretim prosesinin ilk aşaması olan BOF prosesine gelir. BOF prosesinde başlıca C ve P giderme işlemleri ile sıvı çelik üretimi gerçekleştirilmektedir. Daha sonrasında, sıvı çeliğin konvertörden potaya alınması esnasında deoksidasyon, curuflaştırıcı ve alaşım ilaveleri yapılmaktadır. Konvertörden potaya alınan sıvı çelik, ikincil metalurji işlemleri için pota fırınına gönderilmektedir. Pota fırınında

temel olarak ısıtma, alaşımlama ve rafinasyon (inklüzyon giderme, kükürt giderme) işlemleri yapılmaktadır.

Çok düşük karbonlu çelik kaliteleri (IF) üretimi için ise, sıvı çelik BOF prosesi sonrasında deokside edilmeden pota fırınına alınmakta ve pota fırınında gerekli ısıtma yapılarak, vakum altında gaz giderme (RH-KTB) prosesine gönderilmektedir.

Pota fırını veya vakum prosesinde işlem gören sıvı çelik, slab üretimi için sürekli döküm prosesine ve ardından yassı çelik üretimi için sıcak haddeleme prosesine girmektedir.

4.1.2 Deney koşulları

Deneyler, gerçek işletme koşullarında, elektrik ark ile ısıtılan pota fırınlarında CaSi enjeksiyonu metodu kullanılarak yapılmıştır. Kalsiyum, sıvı çeliğe pulverize halde Ca ve Si tozları sıkıştırılmış olarak çelik tel içerisinde beslenmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan CaSi özlü tel spesifikasyonu.

%Ca	%Si	%Al	%C	%Fe	Tel Çapı	Et Kalınlığı	Toz Miktarı
28-32	58-62	3,0	1,0	6,0	13 mm	0,4 mm	200 g/m

Deneyler sırasında, Ca-Si özlü tel, tel besleme makinası ile yaklaşık 180-200 m/dk hızla, sıvı çelik yüzeyinden yaklaşık 130-150 cm. derinlikten çeliğe beslenmiştir.

Pota fırını tepe curufu hazırlanması ve curuf kompozisyonunun ayarlanması amacıyla yanmış kireç ve alüminyum prosesi artığı curuf (alüminyum curufu) kullanılmış, her aşamada curuftan numuneler alınarak XRF’te incelenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 : Deneyler sırasında pota fırını tepe curufu kompozisyonu.

%CaO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%MgO	%FeO	%MnO	%P ₂ O ₅
50-60	20-35	6-8	2-4	1-3	1-3	0,1-0,5

Deneyler, 2 farklı çelik kalitesinde (A, B) yapılmış, Al, S ve Ca miktarları optimizasyon amacıyla değiştirilmiştir (Çizelge 4.3).

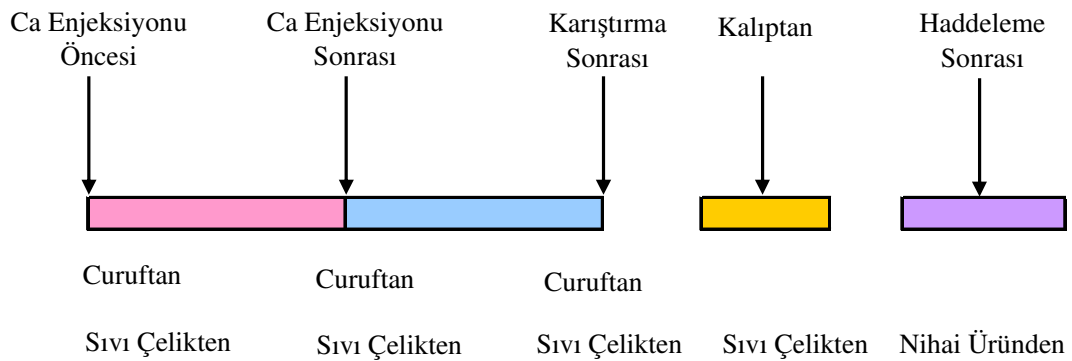
Çizelge 4.3 : Deneylerin yapıldığı kalitelerin kimyasal kompozisyonları.

Kalite		%C	%Mn	%P	%Si	%Ti	%Nb	%V	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu
A	Max.	0,18	1,10	0,020	0,10	0,010	0,010	0,008	0,08	0,10	0,010	0,10
	Min.	0,14	0,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	Max.	0,10	0,80	0,020	0,25	0,010	0,010	0,008	0,08	0,10	0,010	0,10
	Min.	0,08	0,60	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-

Nihai optimizasyon deneyleri ise A kalitesinde ve benzer curuf kompozisyonlarında yapılmıştır. Deneyler sırasında sürekli döküm prosesinde inklüzyon modifikasyonu başarısını etkileyebilecek proses uygunsuzluğu (reoksidasyon, döküm başı, döküm sonu, tandiş değişimi, nozul değişimi, döküm hızı değişimi vb.) görülen dökümler değerlendirme dışı bırakılmış, inklüzyon modifikasyonu başarısının değerlendirilmesi amacıyla yapılan deneylerin tamamı kalsiyum işlemi öncesi 40-50 ppm toplam oksijen içeren çeliklerde yapılmıştır.

4.1.3 Numune alma işlemleri

Deneyler sırasında, pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu öncesinde, sonrasında, yüzdürme karıştırması sonrasında sıvı çelik ve curuftan, sürekli döküm prosesinde kalıptan kimyasal kompozisyon, sıcak haddeme sonrası ise haddelenmiş üründen mikro yapı inceleme numuneleri alınmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : Deneyler sırasında numune alma sistematığı.

Sıvı çelik kimyasal kompozisyon numuneleri, standart numune alma problemleri kullanılarak pota fırınında sıvı çeliğe daldırılarak, sürekli dökümde ise kalıp

içerisinden alınmıştır. Curuf numuneleri, gerçek kompozisyonu temsil etmesi açısından pota yüzeyindeki curuf tabakasının farklı noktalarından alınmıştır.

Mikro yapı inceleme numuneleri sıcak haddeleme sonrası hat çıkışından, bobin genişliğinin 1/3'üne denk gelen bölgeden, nihai kullanım sırasında kusur tespit edilen parçaların ise kusurlu bölgelerinden alınmıştır.

4.1.4 Numune hazırlama ve numune incelemeleri

Sıvı çelikten alınan numuneler OES ve leco cihazında, curuf numuneleri XRF'te, mikro yapı incelemeleri ise optik mikroskop ve SEM'de incelenmiştir.

Optik mikroskop ve SEM numuneleri bakalitleme işlemi sonrasında sırasıyla, 120, 240, 400, 600, 800 ve 1200 gritlik zımparalardan, 9-6-3-1 mikronluk elmas süspansiyonlardan geçirilerek inklüzyon incelemesi için hazır hale getirilmiştir. Optik mikroskop ve SEM numunelerinin hazırlanmasında aynı metalografik yöntemler izlenmiş, farklı olarak SEM numuneleri iletken bakalit ile kaplanmıştır. Mikro yapı numuneleri bobinin genişlik boyunca çeyreğinden ve haddeleme doğrultusuna dik yönde hazırlanarak incelenmiştir.

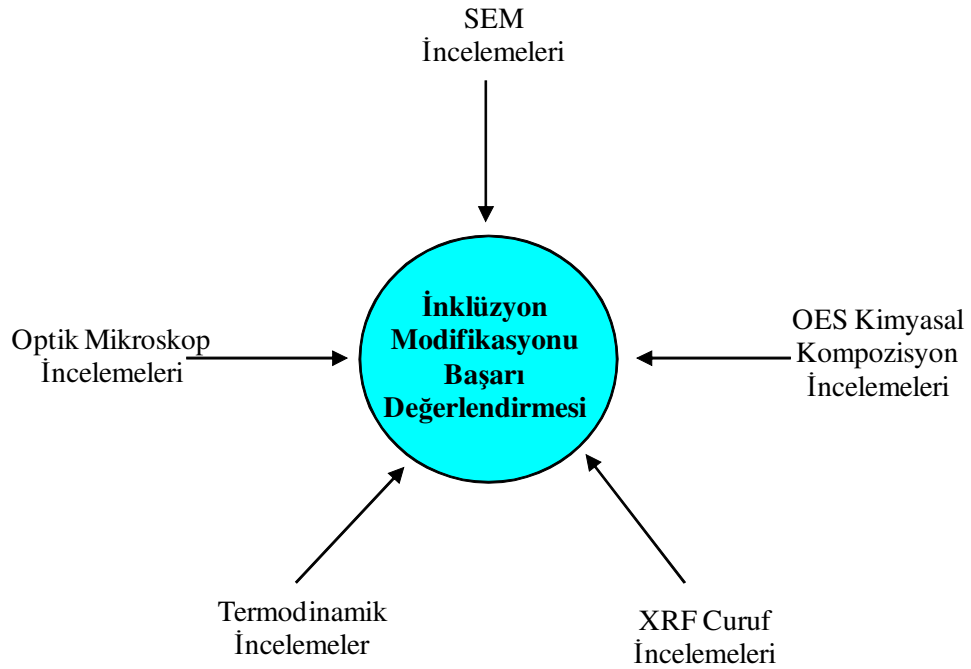
Çelik temizliğinin belirlenmesi ve genel inklüzyon yapısının incelenmesine yönelik incelemeler Nikon Epiphot 200 marka ters metal mikroskobunda yapılmıştır. Optik mikroskopta inklüzyon miktarları ve genel inklüzyon tipleri tespit edilmiş, değerlendirmelerde en kötü alan baz alınmış, ASTM E-45 standardı J-K inklüzyon indeksi kullanılarak deneylere ait inklüzyon miktarlarındaki değişimler karşılaştırılmıştır.

SEM incelemeleri için ise SEM-Jeol JSM 5600 marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM incelemelerinde ikincil elektronların verdiği görüntü (SEI; Secondary Electron Image) ve geri saçılan elektronlardan alınan görüntü (BEI; Back-scattered Electron Image) olmak üzere iki tip görüntüleme yöntemi kullanılmıştır. Inklüzyonların kompozisyon farkından yararlanarak kontrast veren BEI-Compo özelliği kullanılarak görüntü alınmış, elementel analiz için ise kopan elektronların dalga boyları farkından yararlanılarak elementlerin karakterize edilmesini sağlayan EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) özelliği kullanılmıştır.

4.1.5 İnküzyon modifikasyonu başarısının değerlendirilmesi

Tez çalışmasında, termodinamik incelemeler, XRF, OES, optik mikroskop ve SEM incelemeleri olmak üzere 5 farklı inceleme metodu kullanılmış, tüm metotlardan elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirilerek inküzyon modifikasyonu başarısı belirlenmiştir (Şekil 4.3).

Kalsiyum işlemi ile inküzyon modifikasyonu alanında yapılan bazı çalışmalardan derlenen termodinamik inceleme sonuçları, HSC Chemistry programı kullanılarak yapılan termodinamik incelemeler ve bu incelemeler doğrultusunda yapılan termodinamik hesaplamalar ile inküzyon modifikasyonuna etki eden genel eğilimlerin belirlenmesi, deneysel çalışmalara ışık tutulması hedeflenmiştir.



Şekil 4.3 : İnküzyon modifikasyonu başarısının değerlendirilmesi.

Curuf bileşimi, curufun kükürt ve inküzyon barındırma kapasitesini etkileyerek, reoksidasyona neden olarak inküzyon modifikasyonu başarısı üzerinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu noktadan hareketle, curuf numuneleri XRF’te incelenerek curuf bileşiminin inküzyon modifikasyonu başarısı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Deneyler sırasında, sıvı çelikten alınan loliop numuneleri OES (optik emisyon spectroscopy) cihazında incelenerek çeliğin kimyasal kompozisyonu ve toplam oksijen miktarları belirlenmiştir. OES cihazında Al_t (toplam Al), Al_{sol} (çözünmüş Al), Al_{ins} (çözünmemiş Al) olmak üzere 3 farklı Al değeri ölçülmektedir. Al_{ins} değeri aynı

zamanda Al içeren inklüzyonların bileşiminde bulunan Al miktarını göstermektedir [1,7,15,154].

Toplam oksijen miktarı çelik temizliğinin önemli göstergelerinden biri olarak kabul edilmektedir. Sıvı çelikte serbest olarak bulunan oksijen ve inklüzyonlarla birleşik halde bulunan oksijenin toplamına toplam oksijen denir. İyi deokside edilmiş bir çelikte serbest oksijen miktarının ihmal edilebilir miktarlarda olduğu düşünülürse, çeliğin toplam oksijen miktarı büyük oranda inklüzyonların içerdiği oksijen miktarına eşit olmaktadır. Bu noktadan hareketle, prosesin her aşamasında sıvı çeliğin serbest oksijen miktarı celox ölçümü ile, inklüzyonların içerdiği oksijen miktarı ise OES cihazı sonucu olan çözünmemiş Al (Alins) değerlerinden stokiometrik olarak ($Al_{ins} \cdot 48/54$) belirlenmiş, serbest oksijen ve çözünmemiş oksijenin toplamı toplam oksijen miktarı olarak alınmıştır. Ayrıca, elde edilen toplam oksijen değerleri leco cihazında doğrulanmış, pratik ve hızlı sonuçlar vermesi nedeniyle deneylerde inklüzyonların içerdiği oksijen miktarının belirlenmesinde OES ve serbest oksijen miktarının belirlenmesinde ise celox ölçüm sonuçları kullanılmıştır.

Toplam oksijen miktarı çelik temizliğini ifade eden önemli bir gösterge olarak kabul edilmekle birlikte yalnız oksit inklüzyonları ile ilgili bilgi vermekte, sülfid inklüzyonları hakkında fikir vermemektedir. Bu nedenle, inklüzyon modifikasyonu başarısının değerlendirilebilmesi için, toplam oksijen miktarına ilave olarak nihai ürün yapısında bulunan inklüzyon miktarları ve inklüzyon tipleri, inklüzyonların haddeleme ve nihai şekillendirme sırasındaki davranışları birlikte değerlendirilmiştir.

Optik mikroskopta 100X büyütme kullanılarak genel inklüzyon tipleri ve inklüzyon miktarları belirlenmiş, ASTM E45 standardı en kötü alan metodu (Metot A) baz alınarak değerlendirmeler yapılmıştır.

SEM’de ise inklüzyonların elementel analizleri yapılmıştır. Kimyasal kompozisyon belirleme açısından SEM yarı kantitatif özelliğe sahip olmakla birlikte, inklüzyonların elementel analizinden yola çıkarak inklüzyon tiplerinin belirlenmesine yönelik genel yaklaşım getirme ve karşılaştırma yapılması açısından oldukça önemli veriler sağlamaktadır [121]. Inklüzyonun CaO/Al_2O_3 oranı, kalsiyum aluminat tipini karakterize eden önemli bir parametredir. Choudhary ve Ghosh kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde SEM elementel analizlerinden, stokiometrik

olarak oksit ve sülfid inklüzyonlarının mol oranlarını hesaplamış, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarından yola çıkarak ise genel kalsiyum aluminat tiplerinin belirlenmesine yönelik yaklaşımda bulunmuşlardır. Hesaplamalar yapılırken güvenilirliğinin düşük olması nedeniyle, SEM oksijen değerleri değerlendirme dışı bırakılmıştır [54].

Kalsiyum işlemi sırasında oluşan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının kimyasal kompozisyonu inklüzyon modifikasyonunun başarısını ortaya koyan en önemli göstergedir [18]. Dolayısıyla, nihai çelikte bulunan kalsiyum aluminat tiplerinin belirlenmesi ile inklüzyon modifikasyonunun başarısı da belirlenmiş olacaktır.

Bu çalışmada kalsiyum aluminat tiplerinin belirlenmesine yönelik olarak, Choudhary ve Ghosh'un kullandığı hesaplama metodu kullanılmış, SEM elementel analizlerinden yola çıkılarak genel kalsiyum aluminat tiplerinin belirlenmesine yönelik yaklaşım yapılmıştır. Her deneye ait her bir numunede tespit edilen 50 farklı kalsiyum aluminat inklüzyonundan EDS alınarak, kimyasal kompozisyonları tespit edilmiş, stokiometrik olarak kalsiyum aluminat tipleri belirlenmiş, iç yapıya hakim olan genel kalsiyum aluminat tipinin belirlenmesine yönelik yaklaşım yapılmıştır.

Sonuç olarak, termodinamik faktörler, curuf kompozisyonu, toplam oksijen miktarı, genel inklüzyon tipleri ve miktarları, inklüzyon karakterizasyonu sonuçları birlikte değerlendirilerek inklüzyon modifikasyonu başarısı belirlenmiştir.

4.2 Çelik Temizliğine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi

Sıvı çelikte deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak oksitli inklüzyonlar kalır. Al ile deokside edilmiş çeliklerde bulunan en genel inklüzyon tipi çelik üretim şartlarında katı fazda olan Al_2O_3 inklüzyonlarıdır. Kalsiyum işlemi uygulanarak, sıvı çelikte bulunan katı Al_2O_3 inklüzyonları sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülür, uygun karıştırma koşullarında sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek sıvı çelikten uzaklaştırılması sağlanır. Oksijen içeren inklüzyonların sıvı çelikten uzaklaşması ile sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı azaltılmış olur. Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde toplam oksijen miktarındaki azalma ise inklüzyon modifikasyonu başarısını ifade eden önemli bir göstergedir.

Bu bölümde, çelik temizliği göstergesi olarak sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı baz alınmış, pota fırını proses koşulları ile toplam oksijen miktarı arasındaki ilişkiler

incelenerek inklüzyon modifikasyonu proses limitlerinin genel hatlarıyla belirlenmesi, yüzeysel bir optimizasyon yapılması ve 2. aşamada yapılacak olan nihai optimizasyon deneylerine ışık tutulması hedeflenmiştir.

4.2.1 Sıvı çelikte oksijen kaynakları

4.2.1.1 BOF sonrası deoksidasyon

Proses koşullarına bağlı olarak BOF prosesi üfleme sonunda sıvı çelikte bir miktar (400-1400 ppm) serbest oksijen kalmaktadır. BOF üfleme sonunda konvertör üzerinde bulunan TSO (Sıcaklık-Numune-Oksijen) probu sıvı çeliğe daldırılarak, çeliğin sıcaklığı ve serbest oksijen miktarı sensör vasıtasıyla belirlenmiştir. Sıvı çelikten alınan kimyasal kompozisyon numunesi ise OES cihazında incelenmiştir.

Sıvı çelikte kalan oksijenin giderilmesi amacıyla, üfleme sonu oksijen miktarına bağlı olarak, BOF'tan potaya döküm alınırken, potanın 2/3'ünde akış yönünde külçe alüminyum ilavesi yapılmıştır. 120 tonluk çeliğin konvertörden potaya döküm süresinin 4-6 dk. gibi kısa bir sürede gerçekleştiği düşünüldüğünde, çeliğin konvertörden potaya dökümü sırasında oldukça yüksek bir reaksiyon kinetiği ve karıştırma hızı meydana gelmektedir. Bu şartlarda oluşan Al_2O_3 inklüzyonlarının büyük bir kısmı hızlı bir şekilde çekirdeklenme ve büyüme sonucu yüzerek curufa geçerken, bir kısmı da sıvı çelikte kalmaktadır.

800 ppm üfleme sonu oksijen miktarı için deoksidasyon amaçlı külçe Al ilavesi miktarı ve Al_2O_3 inklüzyonu ve toplam oksijen miktarları hesaplanmıştır (4.1).

$$2[Al] + 3[O] = (Al_2O_3) \quad (4.1)$$

$$\text{kg Al: } [2 \cdot M_{Al} \cdot O \text{ (ppm)} \cdot \text{ton çelik}] / [3 \cdot M_O \cdot 1000]$$

$$= [(2 \cdot 26,98) \cdot 800 \cdot 120] / [3 \cdot 15,99 \cdot 1000]$$

$$= 108 / 0,95$$

$$= 115 \text{ kg külçe Alüminyum}$$

Üfleme sonu oksijen miktarının 800 ppm olduğu koşullarda yaklaşık olarak 115 kg külçe Al ilavesi ile 120 ton çeliği deokside etmek mümkündür. Fakat, konvertörden potaya döküm esnasında kaçabilecek curuf miktarı ve ilave edilen alüminyumun bir kısmının curufa geçmesi de dikkate alınarak hesaplanan miktarın üzerinde (180-200 kg) Al ilavesi yapılması gerekmektedir (4.2).

$$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = (\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (4.2)$$

$$\text{kg Al}_2\text{O}_3: [(108 \text{ kg Al}) * (\text{M}_{\text{Al}_2\text{O}_3})] / [2 * \text{M}_{\text{Al}}]$$

$$= [108 \text{ kg Al}] * [102] / [54]$$

$$= 204 \text{ kg Al}_2\text{O}_3$$

$$= 204 * 100 / 120.000$$

$$= \%0,17$$

$$= 1700 \text{ ppm Al}_2\text{O}_3 \text{ (Toplam Oksijen: 800 ppm)}$$

BOF üfleme sonunda 800 ppm oksijen içeren sıvı çeliğe BOF'tan potaya döküm alınırken deoksidasyon amaçlı olarak 115 kg külçe Al ilavesi yapılması sonucu, 1700 ppm (204 kg) Al₂O₃ inklüzyonu oluşmaktadır.

4.2.1.2 BOF curufunun potaya kaçması

Konvertörden potaya döküm alınırken yüksek döküm hızı, curuf özellikleri, teknolojik ekipmanlar ve işletme koşullarına bağlı olarak, çelik potasına bir miktar curuf kaçmaktadır. Potaya kaçan BOF curufu içerisinde oksijen kaynağı olarak davranan FeO, MnO gibi redüklenabilir oksitler bulunur (Çizelge 4.4). Bu nedenle, pota fırını prosesinde çelik deoksidasyonuna ilave olarak curuf deoksidasyonu da yapılması gerekir.

Çizelge 4.4 : BOF curufu analizi.

%CaO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%MgO	%FeO	%MnO	%P ₂ O ₅
40-50	0,5-1	10-15	2-4	15-30	2-6	1-2

BOF prosesinde 120 ton çelik üretimi sırasında yaklaşık 10-12 ton curuf oluşmaktadır. Deneyler sırasında, BOF'tan çelik potasına döküm alınması esnasında yaklaşık 600-700 kg civarında curufun çelik potasına kaçtığı tespit edilmiştir. Curuf deoksidasyonu amacıyla, külçe alüminyum, granüle alüminyum ve alüminyum prosesi artığı olan alüminyum curufu kullanılmıştır.

Pota fırınında alaşımlandırma veriminin artırılması, inklüzyon modifikasyonu ve kükürt giderme gibi metalurjik işlemlerin gerçekleştirilebilmesi için iyi bir curuf deoksidasyonu yapılması, inklüzyon ve kükürt barındırma kapasitesi yüksek uygun

curuf bileşiminin oluşturulması gerekir. Ayrıca, BOF'tan potaya döküm alınırken kaçırılan curuf miktarının da mümkün olduğu kadar düşük seviyede olması gerekir.

Konvertörden potaya döküm alınırken 600 kg curuf kaçırıldığı kabul edilirse, BOF curufunun deoksidasyonu için gerekli olan Al miktarı, oluşacak olan Al_2O_3 inklüzyonu ve toplam oksijen miktarı hesaplanmıştır (4.3, 4.4).



$$FeO \text{ (kg): } 600 \text{ kg} * 0,20 = 120 \text{ kg FeO}$$

$$\text{kg Al : } [2Al]/3FeO * \text{kg FeO} = (2*27/3*72) \text{ kg } * FeO$$

$$= 0,25 * 120 = 30 \text{ kg Al}$$

$$= 30/0,95 = 32 \text{ kg külçe aluminyum}$$

$$= [30 \text{ kg Al}] * [102] / [54]$$

$$= 57 \text{ kg } Al_2O_3$$

$$= 57 * 100 / 120.000$$

$$= \%0,0475 \text{ } Al_2O_3$$

$$= 475 \text{ ppm } Al_2O_3$$

$$= 224 \text{ ppm (Toplam Oksijen)}$$



$$MnO \text{ (kg): } 600 \text{ kg} * 0,03 = 18 \text{ kg MnO}$$

$$\text{kg Al : } [2Al]/3MnO * \text{kg MnO} = (2*27/3*71) \text{ kg } * MnO$$

$$= 0,25 * 18 = 4,5 \text{ kg Al}$$

$$= 4,5/0,95 = 4,7 \text{ kg külçe aluminyum}$$

$$= [4,5 \text{ kg Al}] * [102] / [54]$$

$$= 8,5 \text{ kg } Al_2O_3$$

$$= 8,5 * 100 / 120.000$$

$$= \%0,0071$$

$$= 71 \text{ ppm } Al_2O_3$$

$$= 33 \text{ ppm (Toplam Oksijen)}$$

BOF Curufu Kaynaklı Toplam Oksijen: $224 + 33 = 257$ ppm

Sonuç olarak, sıvı çeliğe 600 kg curuf kaçırılması durumunda, curuf kaynaklı oksijenin giderilmesi amacıyla, konvertörden potaya döküm alınırken çelik deoksidasyonuna ilave olarak yaklaşık 37 kg külçe Al ilavesi yapılması gerekmektedir. Bu durumda, curuf kaynaklı oksijenin deoksidasyonu sonucu sıvı çelikte 257 ppm toplam oksijen oluşacaktır.

4.2.1.3 Pota fırınında deoksidasyon

Pota fırınında serbest oksijen miktarları termodinamik hesaplama yöntemi ile çalışan celox oksijen probu ile belirlenmektedir. Deneyler sırasında yapılan ölçümler sonucu, BOF'tan potaya döküm esnasında (tapping) deokside edilen çeliklerde, pota fırınında yaklaşık olarak 8-10 ppm civarında serbest oksijen tespit edilmiştir. Pota fırınında çelik deoksidasyonu ve alaşımlama amaçlı olarak tel Al enjeksiyonu yapılmıştır.

Isıtma, karıştırma ve alaşımlandırma aşamalarında tepe curufunda bulunan indirgenebilir oksitlerin (FeO, MnO) curuftan çeliğe geçmesine bağlı olarak da çelik içerisinde bir miktar oksijen artışı olmaktadır (4.3, 4.4).

BOF prosesinden pota fırınına gelen sıvı çelikte 8 ppm serbest oksijen bulunduğu düşünüldüğünde, deoksidasyon ürünü olarak 2,04 kg Al_2O_3 inklüzyonu oluşacaktır (4.5).

$$2[Al] + 3[O] = (Al_2O_3) \quad (4.5)$$

$$\text{kg } Al_2O_3: [8 \text{ ppm } O_2] * [M_{Al_2O_3}] / [3 * M_O]$$

$$= [8 \text{ ppm } O_2] * [102] / [48]$$

$$= 17 \text{ ppm } Al_2O_3 \text{ (Toplam Oksijen: 8 ppm)}$$

$$= 17 * 120.000 / 10^6$$

$$= 2,04 \text{ kg } Al_2O_3$$

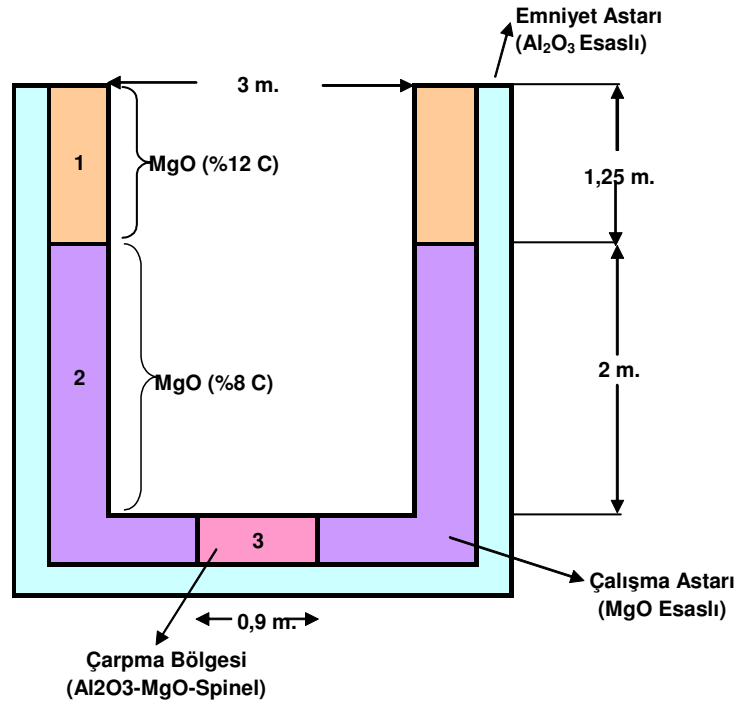
4.2.1.4 Refrakter aşınması

Deneyler, çalışma astarında karbon emdirilmiş MgO esaslı refrakterlerin kullanıldığı potalarda yapılmıştır (Çizelge 4.5, Şekil 4.4). Dolayısıyla, sıvı çeliğe refrakter

kaynaklı Al_2O_3 inklüzyonu girdisi olmamış, aşınma nedeniyle zaman zaman düşük oranlarda MgO inklüzyonları ve spinel ($CaO \cdot MgO$) oluşumları tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5 : Deneylerin yapıldığı çelik potalarının refrakter özellikleri.

	%MgO	%SiO ₂	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	Koklaşma Sonrası %C
Curuf bölgesi (1)	96	1,2	2,5	0,5	0,5	12 min.
Çelik bölgesi (2)	96	1,2	2,5	0,5	0,5	8 min.
Çarpma bölgesi (3)	8,5	0,4	0,4	0,4	90	8,5 min.



Şekil 4.4 : Deneylerin yapıldığı çelik potalarının refrakter yapısı.

4.2.1.5 Proses aşamalarına göre toplam oksijen miktarı değişimi

Proses aşamalarına göre Al_2O_3 inklüzyonu kaynakları incelendiğinde, en önemli Al_2O_3 inklüzyonu girdisi BOF üfleme sonu oksijenin giderilmesi amacıyla konvertörden potaya döküm alınırken Al ilavesi yapılması ile birlikte oluşmaktadır. BOF üfleme sonunda 800 ppm oksijen içeren bir çeliğin proses aşamalarına göre Al_2O_3 inklüzyonu ve toplam oksijen miktarları incelenmiştir. İncelemeler sonucunda, konvertörden potaya dökümün alınması sırasında oluşan inklüzyonların büyük bir kısmının (%94) tepe curufuna geçtiği görülmüştür. Bu durum, ilk deoksidasyon sırasında oluşan inklüzyonların iri boyutlu olmasına ve konvertörden potaya

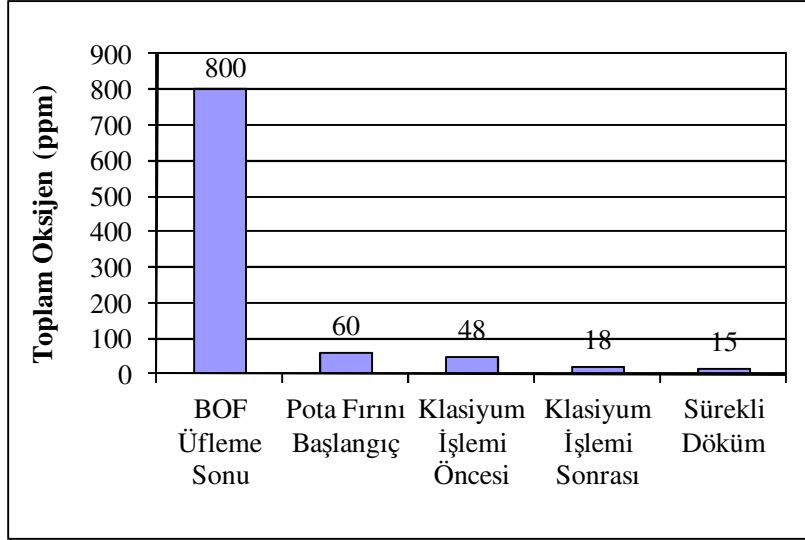
dökümün alınması sırasında oluşan kinetik koşullara bağlı olarak, inklüzyonların büyük bir kısmının çelikten curufa geçtiğini göstermektedir (Çizelge 4.6).

Pota fırını işlemleri sırasında ön deoksidasyon ve son deoksidasyon kaynaklı, ısıtma, alaşımlama, kükürt giderme aşamalarında ise çeliğin atmosferden ve tepe curufundan oksijen kapması ile reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumlarının gerçekleştiği, kalsiyum işlemi öncesinde karıştırma etkisi ile ise inklüzyonların bir kısmının çelikten curufa geçtiği görülmüştür. Kalsiyum işlemi öncesi sıvı çelikte bulunan Al_2O_3 inklüzyonlarının yaklaşık %60'ının kalsiyum işlemi ile birlikte curufa geçtiği, sürekli döküm aşamasında da inklüzyon uzaklaştırmanın devam ederek sıvı çelikte kalan Al_2O_3 inklüzyonu miktarının yaklaşık %15-20'sinin tandış curufuna geçtiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 : Proses aşamalarına göre inklüzyon kaynakları.

YER	Al_2O_3 Kaynağı	Al_2O_3 Miktarı			Al_2O_3 Miktarı (Kümülatif)		Toplam Oksijen (ppm)
		ppm	kg	%	ppm	kg	
BOF (Tapping)	Çelik Deoksidasyon Kaynaklı	1.700	204,0		1.700	204	800
	Curuf Deoksidasyonu Kaynaklı	308	37,0		2.008	241	945
	Curufa Geçen	-1.881	-225,7	-94	127	15	60
POTA FIRINI	Ön Deoksidasyon Kaynaklı	17	2,0		144	17	68
	Reoksidasyon Kaynaklı	5	0,6		149	18	70
	Son Deoksidasyon Kaynaklı	4	0,5		153	18	72
	Kalsiyum İşlemi Öncesi Curufa	-50	-6,0		103	12	48
	Kalsiyum İşlemi İle Curufa Geçen	-64	-7,7	-62	39	5	18
SÜREKLİ DÖKÜM	Tandış Curufuna Geçen	-8	-1,0		31	4	15

Proses aşamalarına göre toplam oksijen miktarı değişimi incelendiğinde, pota fırını başlangıç koşullarında 60 ppm, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 48 ppm toplam oksijen miktarı tespit edilmiştir. Kalsiyum işleminin başarısına bağlı olarak, toplam oksijen miktarının 20 ppm seviyesinin altına düştüğü görülmüştür (Şekil 4.5).



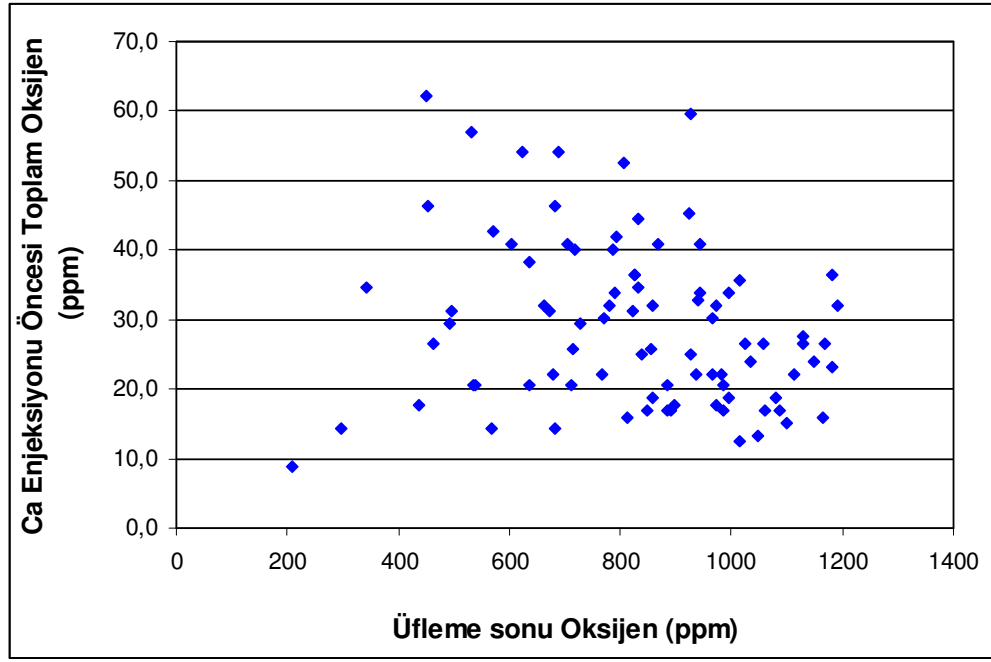
Şekil 4.5 : Proses aşamalarına göre toplam oksijen miktarı değişimi

Sonuç olarak, prosesin her aşamasında sıvı çelikte deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı Al_2O_3 inklüzyonları kalmaktadır. Inklüzyon girdi miktarının azaltılması, kalsiyum işlemi başarısının artırılmasına katkı sağlayacaktır.

4.2.2 BOF üfleme sonu oksijen miktarının çelik temizliği üzerine etkisi

BOF prosesi sonunda sıvı çelikte kalan üfleme sonu oksijenin giderilmesi amacıyla sıvı çeliğe külçe Al ilavesi ile deoksidasyon işlemi uygulanmış, üfleme sonu oksijen miktarlarına bağlı olarak ilave edilecek Al miktarları belirlenmiştir. BOF üfleme sonu oksijen miktarının artışı ile birlikte deoksidasyon amaçlı Al ilave miktarının, dolayısıyla Al_2O_3 inklüzyonu miktarının artacağı noktasından hareketle, BOF üfleme sonunda sıvı çelikte kalan oksijen miktarının çelik temizliği üzerine etkileri incelenmiştir.

Deneylerde üfleme sonu oksijen miktarına bağlı olarak deoksidasyon amacıyla, 100-350 kg arasında değişen miktarlarda külçe Al, pota fırını tepe curufu oluşturmaya yönelik olarak ise 600-650 kg yanmış kireç ilavesi yapılmıştır. BOF üfleme sonu oksijen miktarları ile kalsiyum işlemi öncesinde sıvı çelikte bulunan toplam oksijen miktarları arasındaki ilişki incelenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 : BOF üfleme sonu oksijen - kalsiyum enjeksiyonu öncesi toplam oksijen ilişkisi.

BOF prosesi üfleme sonunda proses koşullarına bağlı olarak sıvı çelikte 300-1400 ppm arasında değişen oranlarda serbest oksijen kalmaktadır. BOF prosesi sonunda 1650-1700°C sıcaklıktaki 120 ton sıvı çelik, yaklaşık 4-6 dk. içerisinde konvertörden potaya boşaltılmaktadır. Potaya çeliğin alınması esnasında oldukça yüksek bir karıştırma enerjisi meydana geldiği için, bu aşama deoksidasyon ve alaşım ilaveleri için en uygun aşamadır. Sıvı çeliğin konvertörden potaya alınması esnasında akışa, pota işlemleri için gerekli olan curufun oluşturulması amacıyla yanmış kireç (CaO), deoksidasyon amaçlı külçe Al ve çelik spesifikasyonuna bağlı olarak alaşım ilaveleri (FeMn, FeSi) yapılmıştır.

BOF üfleme sonu oksijen miktarının artması, teorik olarak deoksidasyon sırasında oluşacak olan Al_2O_3 inklüzyonu miktarının artması, dolayısıyla sıvı çelikte kalan inklüzyon miktarının artması, inklüzyon modifikasyonu başarısının ise düşmesi anlamına gelmektedir.

Deneyler sonucunda, BOF üfleme sonu oksijen miktarı ile kalsiyum işlemi öncesi sıvı çelikte bulunan toplam oksijen miktarı arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir. Bu durum, deoksidasyon ürünü olarak oluşan Al_2O_3 inklüzyonlarının termodinamik ve kinetik faktörler, çelik potasına kaçırılan BOF curufu miktarı vb. proses koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Deneyler sırasında BOF'tan potaya çeliğin alınması esnasında yapılan deoksidasyon

işlemi sırasında oluşan Al_2O_3 inklüzyonlarının yaklaşık olarak %90-95'inin tepe curufuna geçtiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, termodinamik, kinetik faktörler ve potaya kaçırılan BOF curufu miktarına bağlı olarak BOF üfleme sonu oksijen miktarı ile kalsiyum işlemi öncesi sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarı arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir.

4.2.3 Curuf bileşiminin çelik temizliği üzerine etkisi

İnklüzyon modifikasyonuna başlamadan önce çelikten uzaklaştırılan inklüzyonları absorbe edebilecek, sülfid kapasitesi yüksek, redüklenabilir oksit (FeO , MnO) içeriği düşük, ideal curuf yapısının oluşturulması gerekir.

Denemeler sırasında kremesi sıvı yapıda, ideal curuf kompozisyonunun oluşturulması amacıyla yanmış kireç, granüle aluminyum ve aluminyum curufu ilaveleri yapılmıştır. Fazla miktarda kireç ilavesinin curufun katılaşmasına, fazla miktarda aluminyum curufu ilavesinin ise curuf viskozitesinin fazla düşmesine neden olduğu görülmüştür. Tepe curufundan alınan numuneler, X-RF'de incelenmiş, inceleme sonuçlarına göre flaks miktarları ayarlanarak ideal curuf kompozisyonu oluşturulmuştur.

Çelikten uzaklaştırılan inklüzyonların hapsedilebileceği düşük viskoziteli ve yüksek sülfid kapasitesine sahip curuf yapısının oluşturulması amacıyla, curufun CaO içeriğini artırmak için yanmış kireç, Al_2O_3 oranını artırmak için aluminyum curufu, curuf deoksidasyonu için ise granüle aluminyum ve aluminyum curufu kullanılmıştır (Çizelge 4.7-8).

Çizelge 4.7 : Deneyler sırasında BOF ve SMP curufu analizleri

Curuf Tipi	%CaO	% Al_2O_3	% SiO_2	%MgO	%FeO	%MnO	% P_2O_5
BOF Curufu	40-50	0,5-1,0	10-15	2-4	15-30	2-4	1-2
SMP Curufu	50-60	20-35	6-8	2-4	0-5	0-1	0,1-0,5

Aluminyum curufu, metalik Al ve Al_2O_3 içeren, aluminyum prosesi artığı olan bir sentetik curuftur (Çizelge 4.8). Metalik Al içermesi nedeniyle curuf deoksidasyonu, Al_2O_3 içermesi nedeniyle ise curuf bileşiminin ayarlanmasını sağlamaktadır.

Çizelge 4.8 : Deneyler sırasında kullanılan alüminyum curufu spesifikasyonu

	%Al	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂
Alüminyum Curufu	30-40	50-60	5-10

Pota ısıtma veriminin sağlanabilmesi ve ark neticesinde oluşan ısının bütün yüzeye yayılabilmesi için curuf miktarının yeterli olması, tepe curufunun pota yüzeyini tam olarak kaplaması gerekir. Deneylerin yapıldığı 120 ton'luk sıvı çelik potalarının verimli bir şekilde ısıtılabilmesi için yüzeyde 8-12 cm kalınlıkta curuf oluşumu sağlanmış, 2000-2300 kg civarında tepe curufları ile çalışılmıştır (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9 : Deneyler sırasında pota fırını curuf miktarı

Pota Fırını Curuf Kaynağı	Miktar (kg)
Konvertörden kaçan curuf	650
Konvertörden döküm sırasında kireç ilavesi kaynaklı curuf	600
Konvertörden döküm sırasında Al ilavesi kaynaklı curuf	330
Pota tabanında önceki dökümden kalan curuf	150
Pota refrakterinin aşınması ile curufa geçen refrakter	130
Pota fırınında Al curufu ilavesi	150
Pota fırınında yanmış kireç ilavesi	300
TOPLAM	2310

Sıvı çelikten uzaklaştırılan inklüzyonları absorbe edebilecek, sülfür kapasitesi yüksek ideal curuf yapısının tespit edilmesi amacıyla, curuf özellikleri ile sıvı çelikten uzaklaştırılan toplam oksijen ve S oranları arasındaki ilişkiler incelenerek, inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal curuf kompozisyonu belirlenmiştir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10 : İdeal curuf yapısının tespit edilmesi ile ilgili deney koşulları

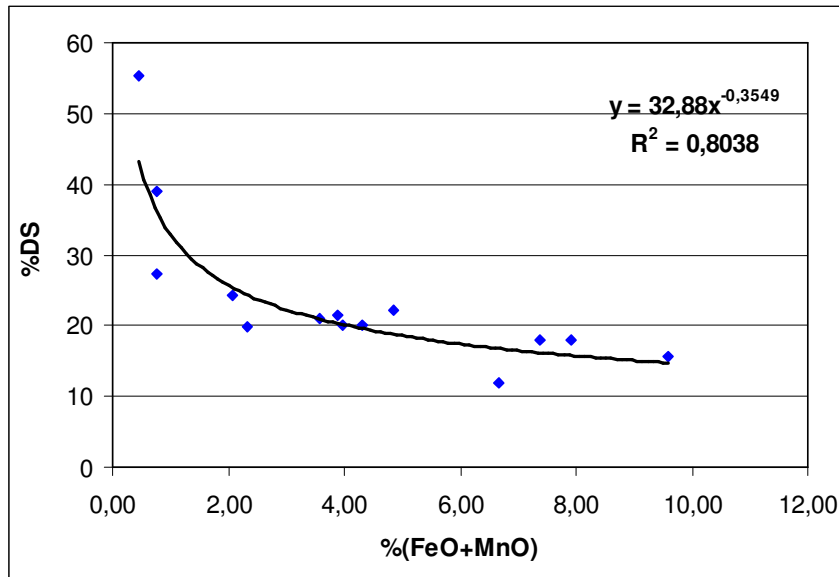
Toplam Oksijen* (ppm)	Ca (ppm)	S (ppm)	%Al	T (°C)	Karıştırma Süresi (dk)	Karıştırma Debisi (Nm ³ /dk)
40-50	40-50	40-150	0,040-0,060	1580-1600	3	0,2-0,4

*Kalsiyum işlemi başlangıç koşulları toplam oksijen miktarı

Curuf bileşimi, curufun ergime sıcaklığını, viskozitesini, kükürt ve inklüzyon barındırma kapasitesini belirleyen en önemli etkidir. Bu noktadan hareketle, pota fırını curufunda bulunan redüklenebilir oksit miktarı ($\text{FeO}+\text{MnO}$), $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı, Al_2O_3 miktarının kükürt ve inklüzyon barındırma kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Kükürt barındırma kapasitesi olarak sıvı çelikten S uzaklaştırma oranları (%DS), inklüzyon barındırma kapasitesi olarak ise toplam oksijen miktarındaki azalma oranları baz alınmıştır.

Curuf redüklenebilir oksit miktarının curufun kükürt giderme kapasitesi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 100-120 ppm S seviyesinde, 300-350 kg yanmış kireç (CaO) ilavesi yapılarak pota fırınında kükürt giderme işlemi yapılmıştır.

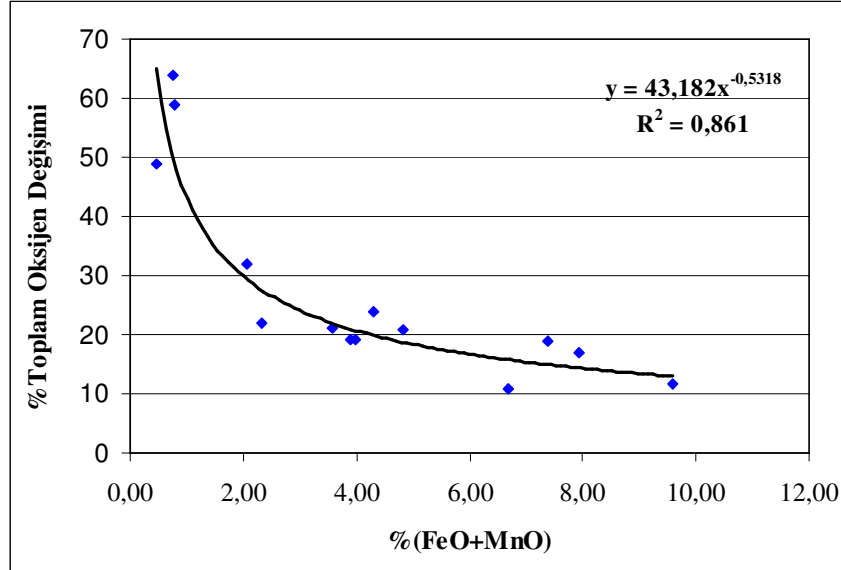
Pota fırını tepe curufunda bulunan redüklenebilir oksit miktarının artışı ile birlikte çelikten kükürt uzaklaştırma oranlarında düşüş gözlenmiş, $\%(\text{FeO}+\text{MnO})$ oranının %1'in altında olduğu durumlarda sıvı çelikte en yüksek kükürt giderme oranları (%30-50), %6'nın üzerinde olduğu dökümlerde ise en düşük kükürt giderme oranları (%10-20) tespit edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : Pota fırını tepe curufu $\%(\text{FeO}+\text{MnO})$ oranının kükürt giderme oranı üzerine etkisi.

Benzer şekilde pota fırını curufunun redüklenebilir oksit ($\text{FeO}+\text{MnO}$) miktarındaki değişim ile sıvı çelikten inklüzyon uzaklaştırma oranı arasındaki ilişki incelenmiştir. Sıvı çelikten inklüzyon uzaklaştırma oranı göstergesi olarak toplam oksijen oranı değişimi baz alınmıştır. $\text{FeO}+\text{MnO}$ miktarının artması ile sıvı toplam oksijen uzaklaştırma oranının düştüğü görülmüş, tepe curufu $\text{FeO}+\text{MnO}$ miktarının %1'in

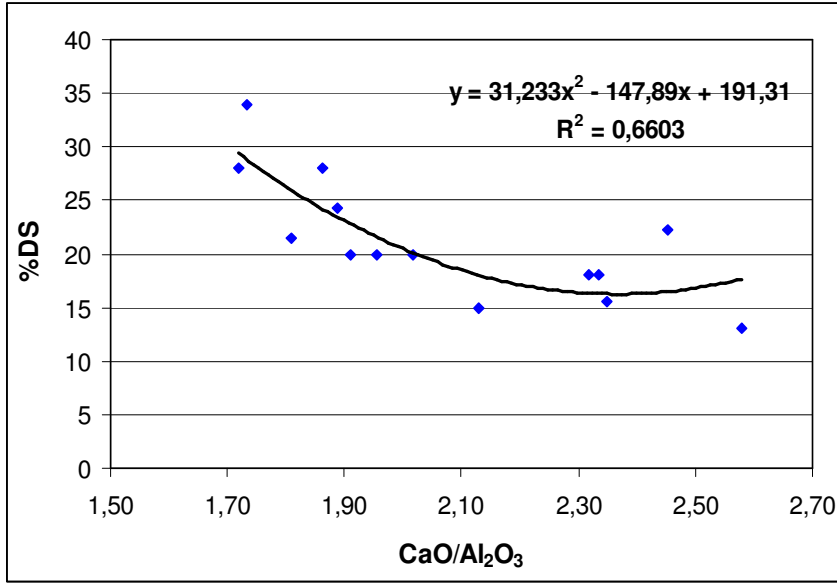
altında olduğu durumlarda en yüksek inklüzyon uzaklaştırma (%50-60), %6'nın üzerinde olduğu durumlarda ise en düşük inklüzyon uzaklaştırma oranları (%10-20) tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : Pota fırını tepe curufu %(FeO+MnO) oranının inklüzyon giderme üzerine etkisi.

İnklüzyon modifikasyonu öncesinde yüksek sülfür kapasitesi ve yüksek inklüzyon barındırma kapasitesine sahip curuf oluşturulması amacıyla, iyi bir curuf deoksidasyonu yapılarak, curufta bulunan redüklenebilir oksit (FeO+MnO) miktarının %1'in altına düşürülmesi gerektiği belirlenmiştir.

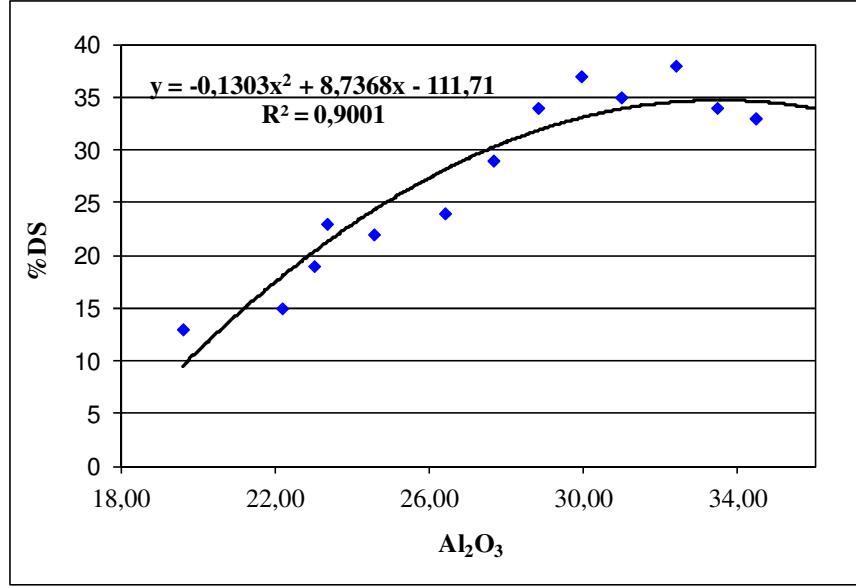
Pota fırını tepe curufunun $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile sıvı çelikten kükürt uzaklaştırma oranı arasındaki ilişki incelenmiştir. Curuf $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artışı ile sıvı çelikten S uzaklaştırma oranlarının azaldığı, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 1,70-1,90 arasında olduğu durumlarda en yüksek kükürt giderme oranları (%25-35), $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 2'nin üzerinde olduğu durumlarda ise en düşük kükürt giderme oranları (%15-20) tespit edilmiştir (Şekil 4.9).



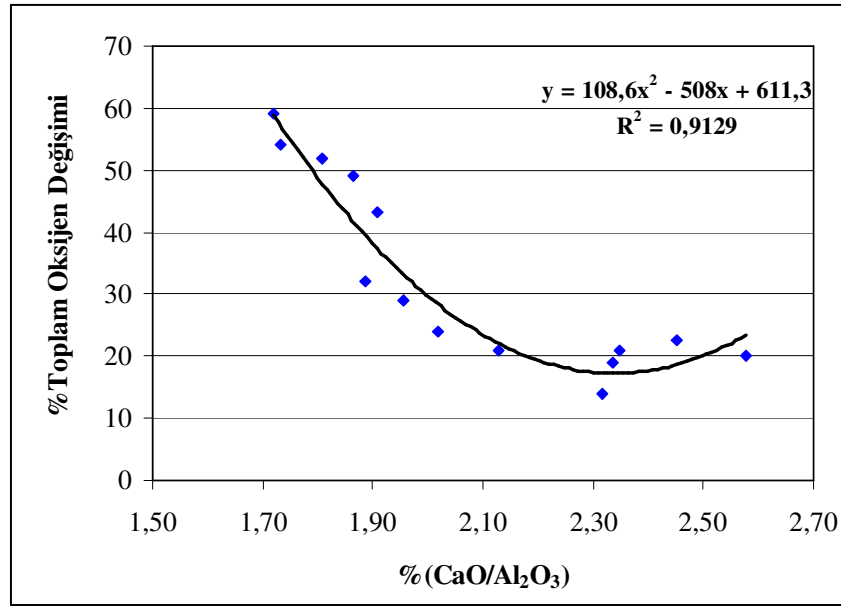
Şekil 4.9 : Pota fırını tepe curufu CaO/Al₂O₃ oranı-sıvı çelikten kükürt giderme oranı ilişkisi.

Curufun Al₂O₃ miktarı ile sıvı çelikten kükürt giderme oranı arasındaki ilişki incelenmiş, Al₂O₃ miktarının artması ile kükürt giderme oranının arttığı görülmüş, Al₂O₃ miktarının %29-32 arasında olduğu durumlarda en yüksek kükürt giderme oranları (%35-36) tespit edilmiştir (Şekil 4.10).

Pota fırını tepe curufunun CaO/Al₂O₃ oranı ile sıvı çelikten inklüzyon uzaklaştırma oranı arasındaki ilişki incelenmiş, inklüzyon uzaklaştırma göstergesi olarak sıvı çeliğin toplam oksijen miktarındaki değişim baz alınmıştır. Curufun CaO/Al₂O₃ oranının artması ile sıvı çelikten toplam oksijen uzaklaştırma oranlarının azaldığı görülmüş, CaO/Al₂O₃ oranının 1,70-1,90 arasında olduğu durumlarda en yüksek toplam oksijen uzaklaştırma oranı (%50-60), CaO/Al₂O₃ oranının 2,1'in üzerinde olduğu durumlarda ise en düşük toplam oksijen uzaklaştırma oranı (%15-20) tespit edilmiştir (Şekil 4.11).

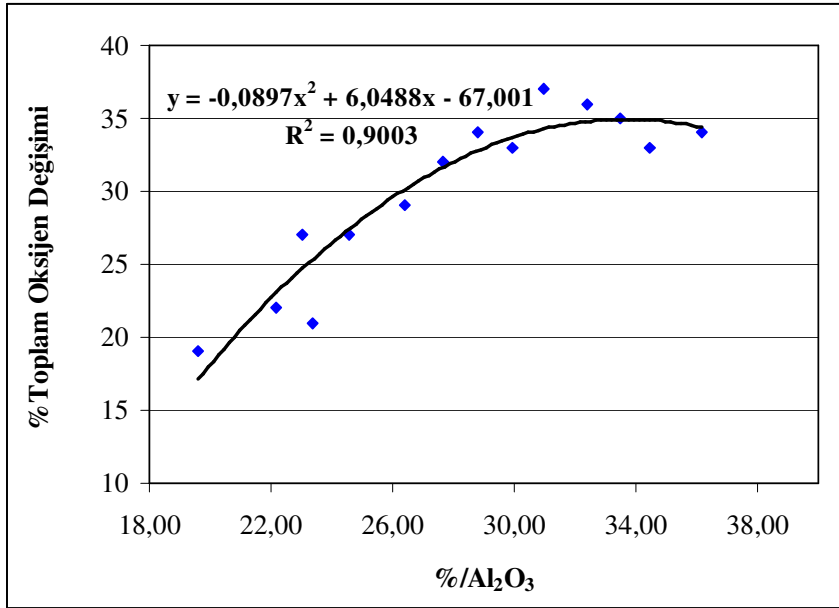


Şekil 4.10 : Pota fırını tepe curufu %Al₂O₃ oranı - sıvı çelikten kükürt giderme oranı ilişkisi.



Şekil 4.11 : Pota fırını tepe curufu CaO/Al₂O₃ oranının inklüzyon giderme üzerine etkisi.

Pota fırını tepe curufunda Al₂O₃ miktarının artması ile sıvı çelikten toplam oksijen uzaklaştırma oranının arttığı, kritik bir limitin (%35-36) üzerinde tekrar düşmeye başladığı görülmüştür. Curuf Al₂O₃ miktarının %30-32 arasında olduğu durumda ise en yüksek toplam oksijen uzaklaştırma oranları (%35-36) tespit edilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 : Pota fırını tepe curufu %Al₂O₃ oranının inklüzyon giderme üzerine etkisi.

İdeal çelik temizliğinin ideal curuf ile mümkün olacağı noktasından hareketle, pota fırını tepe curufu bileşiminin sülfid kapasitesi ve inklüzyon barındırma kapasitesi üzerine etkisi incelenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal curuf kompozisyonu belirlenmiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 : Inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal curuf kompozisyonu.

%FeO	%MnO	%SiO ₂	%MgO	%CaO	%Al ₂ O ₃
0 - 1,0	0 - 1,0	4,0 - 6,0	2,0 - 4,0	50,0 - 60,0	28,0 - 34,0

Çelik temizliğine etki eden faktörlerin ve ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının belirlenmesine yönelik olarak yapılan deneyler, belirlenen ideal curuf kompozisyonlarında yapılmıştır.

4.2.4 Sıvı çelik Ca miktarının etkisi

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu sırasında sıvı çelikte bulunan Ca ile katı Al₂O₃ inklüzyonları reaksiyona girerek kalsiyum aluminat dönüşümü gerçekleşir. Sıvı çelikte yeterli miktarda Ca bulunması durumunda çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilir. Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları, uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten curufa geçirilir ve toplam oksijen miktarı azaltılmış olur. Ca miktarının gereğinden az veya fazla olması durumunda ise sıvı çelikten

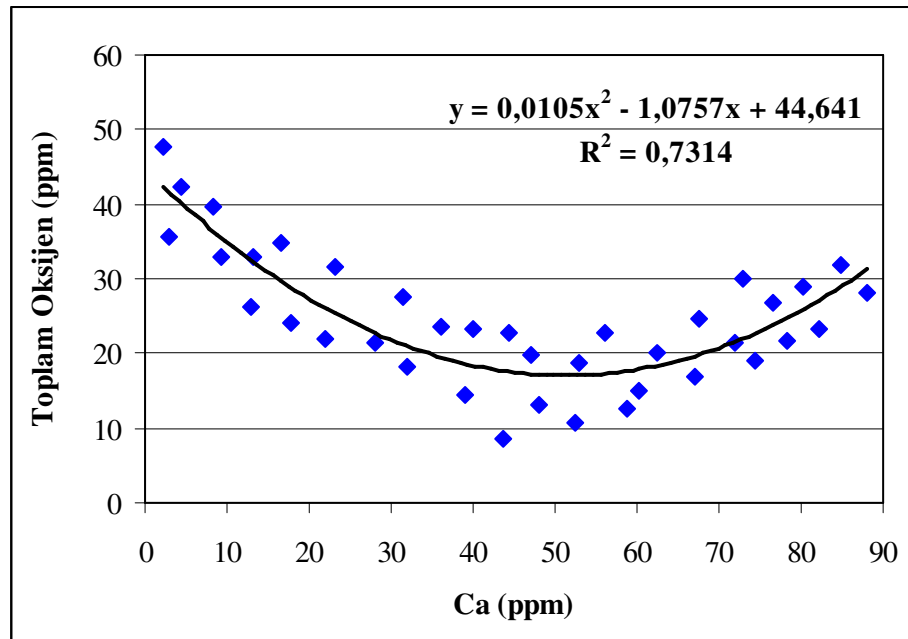
uzaklaştırılmayan çelik üretim şartlarında katı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları oluşur ve çelikte kalan toplam oksijen miktarı artar.

Bu noktadan hareketle, kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma ile sıvı çeliğin toplam oksijen miktarının azalması, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlandığının, toplam oksijen miktarının artması ise sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanamadığının göstergesi olarak kabul edilmiştir.

Sıvı çelikte bulunan Ca miktarının çelik temizliği üzerine etkilerini belirlemek amacıyla, pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu öncesinde ve sonrasında sıvı çelikten numuneler alınmış, toplam oksijen miktarlarındaki değişimler incelenmiştir.

1580-1600°C işlem sıcaklığında, kalsiyum enjeksiyonu öncesi 40-50 ppm aralığında toplam oksijen, 300-400 ppm arasında çözünmüş Al ve 60-80 ppm aralığında S içeren çeliklere değişik oranlarda Ca enjeksiyonu yapılmış, pota tabanından 0,2-0,3 Nm³/dk argon gazı ile, 3 dk. inklüzyon yüzdürme karıştırması uygulanmıştır.

Sıvı çelik Ca miktarının artışı ile, nihai karıştırma sonrası sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarının azaldığı görülmüş, Ca miktarının 30-70 ppm aralığında olduğu durumlarda en düşük toplam oksijen miktarları tespit edilmiştir. Ca miktarının 70 ppm'in üzerine artması ile toplam oksijen miktarının tekrar arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 : Sıvı çeliğin Ca miktarının toplam oksijen miktarı üzerine etkisi.

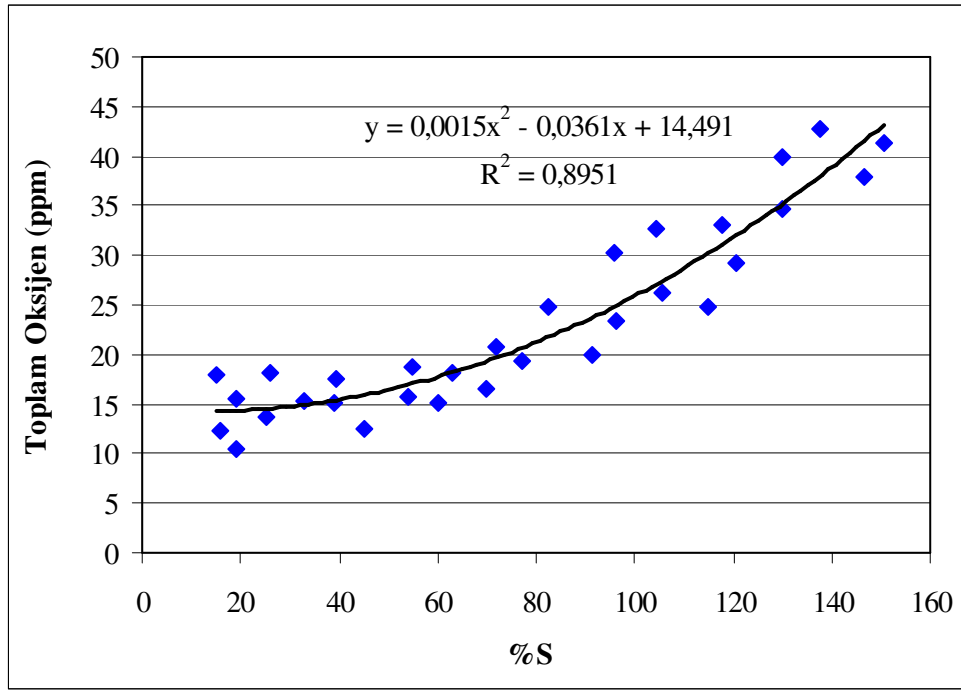
Sıvı çeliğe enjekte edilen Ca miktarının belirli bir aralığın dışında olması durumunda nihai karıştırma sonrası toplam oksijen miktarlarının yüksek olması, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleşmemesi nedeni ile sıvı çelikten uzaklaştırılamayan kalsiyum aluminat tiplerinin oluştuğunu göstermektedir. Ca miktarının 30-70 ppm aralığında olduğu durumlarda nihai karıştırma sonrası toplam oksijen miktarlarının düşük olması ise sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanmasına bağlı olarak inklüzyon uzaklaştırma başarısının arttığının önemli bir göstergesidir.

Sonuç olarak, sıvı çeliğin Ca miktarının çelik temizliği üzerinde belirleyici rol oynadığı, pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunan kalsiyum miktarının 30-70 ppm aralığında olması durumunda sıvı çelikten uzaklaştırılabilen kalsiyum aluminat tiplerinin oluştuğu ve nihai karıştırma sonrası toplam oksijen miktarlarının 20 ppm'in altına düştüğü tespit edilmiştir.

4.2.5 Sıvı çelik S miktarının etkisi

Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında sıvı çelikte bulunan S miktarının çelik temizliği üzerine etkisini belirlemek amacıyla, 1580-1600°C işlem sıcaklığında, 300-500 ppm arasında çözünmüş Al ve değişik oranlarda S içeren çeliklere, 40-60 ppm aralığında Ca enjeksiyonu yapılmış, 3-4 dk. nihai yumuşak karıştırma ile toplam oksijen miktarındaki değişimler incelenmiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının artışı ile nihai karıştırma sonrası sıvı çelikte toplam oksijen miktarının arttığı tespit edilmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 80 ppm'in altında S içeren çeliklerde 20 ppm'in altında, 80-120 ppm arasında S içeren çeliklerde 20-35 ppm, 120 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise 35 ppm'in üzerinde toplam oksijen miktarları tespit edilmiştir (Şekil 4.14).



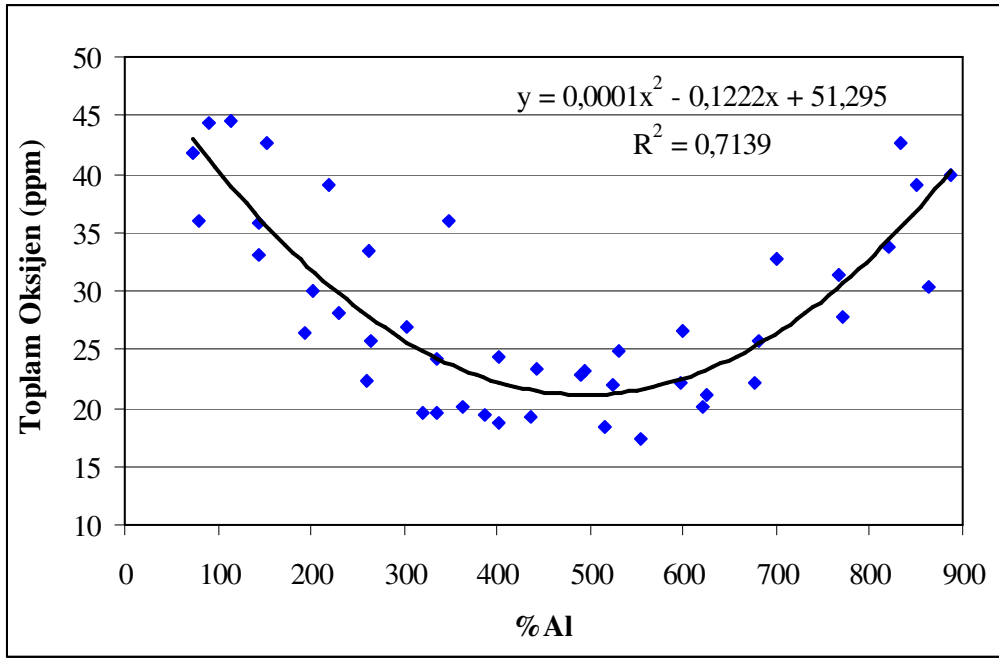
Şekil 4.14 : Kalsiyum işlemleri başlangıç koşulları S miktarı-toplam oksijen miktarı ilişkisi.

Sonuç olarak, kalsiyum işlemleri öncesi S miktarının artması ile sıvı çelikten uzaklaştırılamayan kalsiyum aluminat miktarlarının artmasına bağlı olarak, nihai karıştırma sonrası çelikte kalan toplam oksijen miktarlarının arttığı, S miktarının 80 ppm'in altında olması durumunda düşük toplam oksijen miktarlarının (<20 ppm) elde edilebileceği tespit edilmiştir.

4.2.6 Sıvı çelik Al miktarının etkisi

Sıvı çelikte bulunan çözünmüş Al miktarı çeliğin deoksidasyon seviyesinin göstergesidir. Al miktarının düşük olmasına bağlı olarak sıvı çelikte kalan serbest oksijen miktarı artmaktadır. Çelikte serbest oksijen kalması durumunda ise enjekte edilen Ca'un bir kısmı deoksidasyonda harcanarak, inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan Ca miktarı düşecektir.

Kalsiyum işlemleri başlangıç koşullarında sıvı çelikte bulunan çözünmüş Al miktarı ile kalsiyum işlemleri sonunda sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarı arasındaki ilişki incelenmiş, sıvı çelik Al miktarının 100-300 ppm arasında olması durumunda 25-40 ppm, 300-700 ppm arasında olması durumunda 15-25 ppm, 700 ppm'in üzerinde olması durumunda ise 30 ppm'in üzerinde toplam oksijen değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 : Çelikteki çözülmüş Al ile Toplam Oksijen Miktarı arasındaki ilişki.

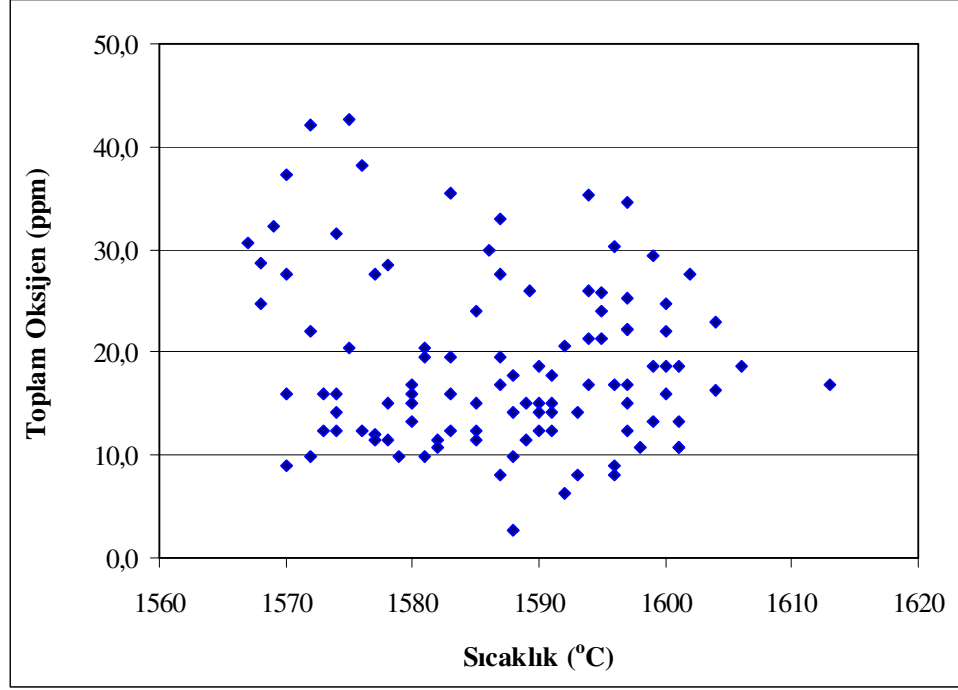
Sonuç olarak, pota fırını koşullarında 300-700 ppm aralığında çözülmüş Al içeren çeliklerde sıvı çelikten uzaklaştırılabilen kalsiyum aluminat tiplerinin elde edilerek, sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarının düştüğü, 300 ppm'in altında ve 700 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde ise sıvı çelikten uzaklaştırılamayan kalsiyum aluminat tiplerinin oluşmasına bağlı olarak, toplam oksijen miktarının arttığını belirlenmiştir.

4.2.7 İşlem sıcaklığının etkisi

Sıcaklık tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi inklüzyon modifikasyonu reaksiyonlarının gerçekleşmesinde de kritik öneme sahiptir. Genel olarak pota fırınında inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan sıcaklığın sağlanması ile ilgili herhangi bir sıkıntı bulunmamaktadır. Elektrotlar curuf içerisine daldırılarak oluşturulan elektrik ark ile sıcaklığı dakikada yaklaşık 3°C artırmak mümkündür.

Çelik kompozisyonuna göre değişim göstermekle birlikte, normal pota fırını koşullarında, çalışma sıcaklığı genel olarak 1580-1600°C arasındadır. Bu sıcaklık seviyesi aynı zamanda kalsiyum işlemi için uygun bir seviyedir. Bu seviyenin dışına çıkılması aynı zamanda, pota işlemleri ve sürekli koşulları açısından risk oluşturmaktadır.

İşlem sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla, 40-50 ppm aralığında Ca, 60-80 ppm aralığında S, 400-600 ppm Al içeren çeliklerde benzer curuf özelliklerinde, 3-4 dk. yüzdürme karıştırması sonrasında toplam oksijen miktarlarındaki değişimler incelenmiştir.



Şekil 4.16 : Pota çelik sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

İncelemeler sonucunda, pota fırını koşullarında işlem sıcaklığının normal çelik üretim sıcaklık aralığında (1580°C-1600°C) değiştirilmesi ile sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir (Şekil 4.16).

4.2.8 Karıştırma koşullarının etkisi

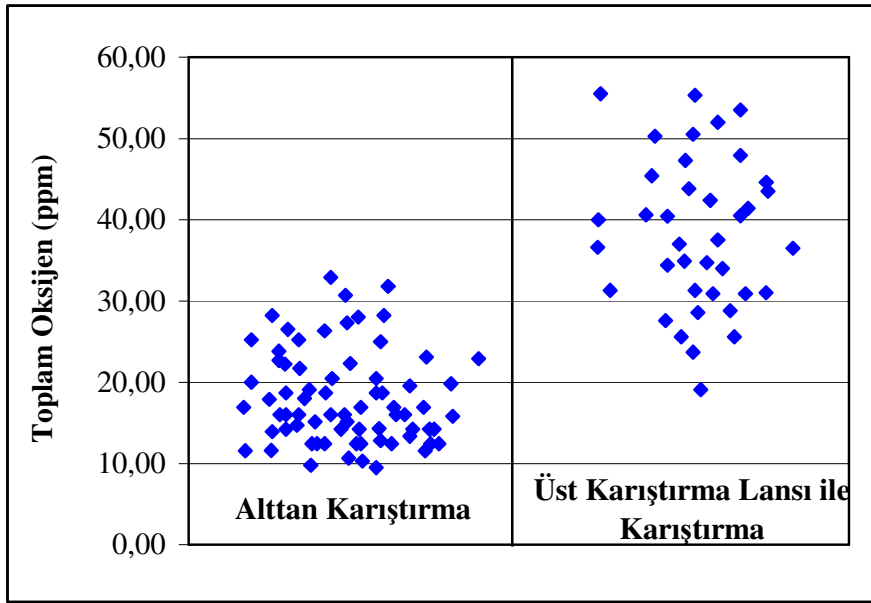
Kalsiyum işleminin inklüzyon uzaklaştırma üzerinde belirleyici etkisi olan en son adımı karıştırma aşamasıdır. Karıştırma aşamasında kalsiyum alüminat inklüzyonlarının yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten curufa geçirilmesi sağlanır. Pota fırınında alttan ve üstten karıştırma olmak üzere 2 farklı karıştırma tipi vardır. Alttan karıştırma, pota tabanında bulunan gözenekle tıkaç (porous plug) vasıtasıyla, üstten karıştırma ise potanın üst bölgesinden çeliğin içerisine inen bir lans vasıtasıyla argon gazı üflenerek yapılmaktadır.

İşletme ve üretim koşullarına bağlı olarak, inklüzyon modifikasyonu sırasında en fazla yanlış uygulamanın yapıldığı aşama karıştırma aşamasıdır. Karıştırma aşamasında yapılacak hatalı bir uygulama ile, inklüzyon yoğunluğu ve modifiye

olmamış inklüzyonlar açısından, hiç kalsiyum işlemi uygulanmamış durumdan daha kötü iç yapıların elde edilme durumu söz konusudur.

Üstten karıştırma genellikle kükürt giderme aşamasında, ilave edilen yanmış kireç ile kükürtün reaksiyon hızını artırmak veya yüksek miktarda alaşım ilavesi yapılmış potalarda alaşım ve sıcaklık homojenizasyonu sağlamak amacıyla tercih edilir. Kalsiyum enjeksiyonu sonrasında inklüzyon uzaklaştırma amacıyla ise pota tabanından yumuşak karıştırma uygulanır.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma tipine bağlı olarak sıvı çelik toplam oksijen değerlerindeki değişim incelenmiştir. Pota tabanından düşük şiddetli (0,1-0,3 Nm³/dk) yumuşak karıştırma uygulanan potaların toplam oksijen değerlerinin 10-30 ppm aralığında, üst karıştırma lansı kullanılarak karıştırılan potaların toplam oksijen değerlerinin ise 20-60 ppm aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.17).

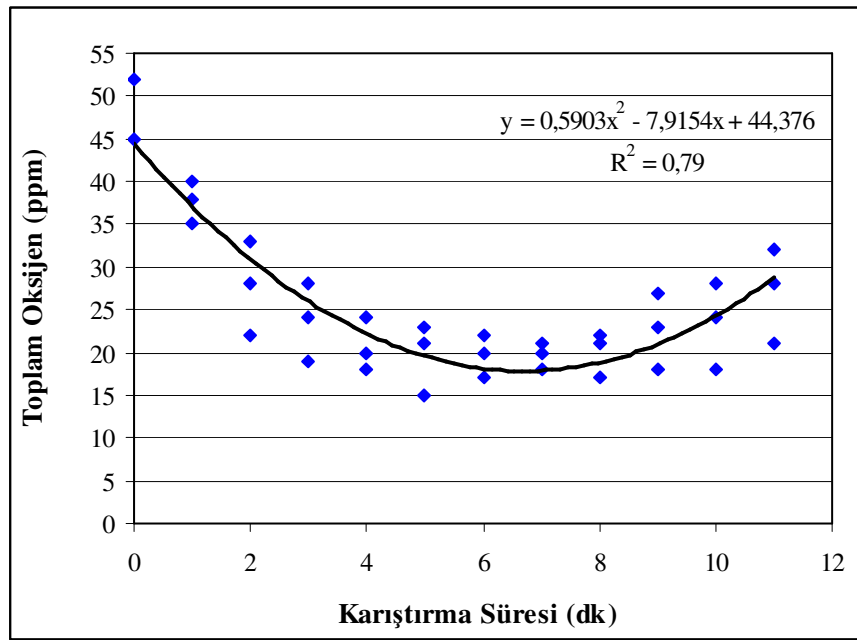


Şekil 4.17 : Pota çelik sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

Altan yumuşak karıştırma yerine üst lans ile karıştırma yapıldığı durumda çeliğin toplam oksijen miktarının yaklaşık 2 katından fazla artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, üstten karıştırma etkisiyle curufta bulunan indirgenebilir oksitlerin (FeO, MnO) çeliğe dönerek reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna ve curuf-metal ara yüzeyinde bulunan inklüzyonların çeliğe dönmesine neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır.

Pota fırınında üst lans kullanılarak yapılan karıştırmanın curuf-metal etkileşimini artırması nedeniyle inklüzyon modifikasyonu başarısını düşürdüğü, inklüzyon uzaklaştırma için ideal karıştırmanın pota tabanından argon gazı ile düşük şiddetli (yumuşak) karıştırma olduğu belirlenmiştir.

Aynı deney koşullarında, aynı çelik kalitesi ve benzer curuf kompozisyonlarında, 0,1-0,3 Nm³/dk. debide yumuşak alttan karıştırma uygulanarak, nihai karıştırma süresine bağlı olarak sıvı çelik toplam oksijen değerlerindeki değişimler incelenmiştir (Şekil 4.18).



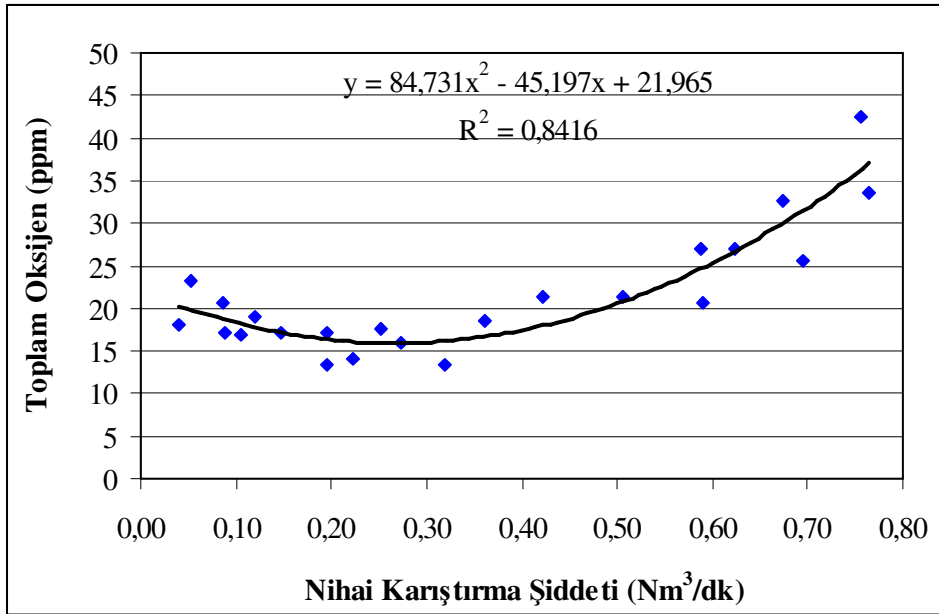
Şekil 4.18 : Nihai karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

İncelemeler sonucunda, karıştırma süresinin sıvı çelikten inklüzyon uzaklaştırma üzerinde belirleyici rol oynadığı, karıştırma süresinin artışı ile sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarının düştüğü tespit edilmiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası yüzdürme karıştırması yapılmayan durumlarda, sıvı çelikte yüksek miktarda oksijen kaldığı (40-50 ppm), karıştırma süresinin 4 dk.'nın altında olması durumunda yeterli inklüzyon uzaklaştırmanın sağlanamamasına bağlı olarak, karıştırma süresinin 8 dk.'nın üzerinde olması durumunda ise curuf-çelik etkileşimindeki artışa bağlı olarak, çelikte kalan inklüzyon miktarında, dolayısıyla toplam oksijen miktarında artış gözlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu sonrası, 4-8 dk. yüzdürme karıştırması uygulanması durumunda ise 20 ppm'in altında toplam oksijen miktarları tespit edilmiştir (Şekil 4.18).

İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda kalsiyum enjeksiyonu sonrasında, sıvı çelikte sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları kalır. Alttan hafif şiddetli karıştırma (yumuşak karıştırma) uygulandığında sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanlarının büyümesi, yüzey alanı büyüyen, yoğunluğu düşük kalsiyum aluminat inklüzyonlarının karıştırma etkisiyle yüzdürülerek curufa geçmesi ve çeliğin toplam oksijen miktarının azalması beklenir.

Bir sonraki adım olarak ise karıştırma şiddeti ile inklüzyon uzaklaştırma arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla, aynı kalsiyum işlemi koşullarında bulunan potalar farklı karıştırma şiddetleri ile karıştırılmış ve toplam oksijen değerlerindeki değişimler incelenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 : Nihai karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

Deneyler sonucunda karıştırma şiddetinin 0,1-0,3 Nm³/dk olduğu koşullarda, sıvı çelikte en düşük toplam oksijen değerleri tespit edilmiş, karıştırma şiddetinin 0,4 Nm³/dk'nın üzerine çıkarılması ile ise sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarlarının arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.19).

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası yumuşak karıştırma yerine şiddetli karıştırma uygulanması durumunda tepe curufunda göz açılarak veya tepe curufunda oksijen kaynağı olarak hareket eden redüklenebilir oksitlerin (FeO+MnO) çeliğe geçmesi ile reoksidasyon kaynaklı yeni inklüzyonlar oluşmakta, Ca buharlaşmasına bağlı olarak kalsiyum verimi düşmekte ve sıvı çelikten uzaklaştırılamayan kalsiyum aluminat tiplerinin oluşmasına bağlı olarak toplam oksijen miktarı artmaktadır.

Sonuç olarak, kalsiyum enjeksiyonu bitiminde, pota tabanından argon gazı ile hafif şiddette (0,1-0,3 Nm³/dk), 4-8 dk. süre ile inklüzyon yüzdürme karıştırması uygulanarak en efektif inklüzyon uzaklaştırma sağlanabileceği tespit edilmiştir.

4.2.9 Çelik temizliğine etki eden faktörler ile ilgili sonuçlar

Çelik temizliği göstergesi olarak sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı baz alınarak, kalsiyum işlemi proses koşulları ile sıvı çelik toplam oksijen miktarları arasındaki ilişkiler incelenmiştir.

İdeal çelik temizliğinin sağlanabilmesi için, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının 80 ppm'in altında, Al miktarının 300-700 ppm aralığında, kalsiyum enjeksiyonu sonrası Ca miktarının 30-70 ppm aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 : İdeal çelik temizliği koşulları.

Ca (ppm)	S (ppm)	Al (ppm)	Karıştırma Süresi (dk)	Karıştırma Şiddeti (Nm ³ /dk)	İşlem Sıcaklığı (°C)
30 - 70	0 - 80	300 - 700	4 - 8	0,1 - 0,3	1580-1600

Pota fırını işlem sıcaklığının normal çelik üretim sıcaklık aralığında (1580-1600°C) değiştirilmesi ile sıvı çeliğin toplam oksijen miktarı arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası başarılı bir inklüzyon uzaklaştırma için 120 ton çelik içeren bir potada nihai karıştırma süresinin 4-8 dk., karıştırma şiddetinin 0,1-0,3 Nm³/dk, arasında olması durumunda en düşük toplam oksijen seviyesinin elde edileceği belirlenmiştir. Karıştırma süresinin 4 dk.'nın altında olması durumunda yeterli inklüzyon uzaklaştırmanın gerçekleştirilemediği, 8 dk.'nın üzerinde olması durumunda ise curuf-çelik etkileşimindeki artışa bağlı olarak çelikte kalan toplam oksijen miktarında, dolayısıyla inklüzyon miktarında artış gözlenmiştir.

Ayrıca, kalsiyum işlemi ile ideal inklüzyon uzaklaştırma için curufta bulunabilecek toplam redüklenebilir oksit miktarının (%FeO+MnO) %1'in altında, Al₂O₃ miktarının %28-34 aralığında olması gerektiği belirlenmiştir.

Toplam oksijen miktarı çelik temizliğini ifade eden önemli bir gösterge olarak kabul edilmekle birlikte, yalnızca çelikte bulunan oksit inklüzyonları hakkında fikir

vermekte, sülfid inklüzyonları, inklüzyon tipleri ve inklüzyon boyutları ile ilgili bilgi vermemektedir. Kalsiyum işlemi koşullarının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkilerinin belirlenebilmesi için haddeleme sonrası ve nihai ürün inklüzyon yapılarının karakterizasyonuna ihtiyaç vardır. Çelik temizliğine etki eden faktörlerin belirlenmesi ile ilgili deneylerde, inklüzyon modifikasyonu proses limitleri belirlenmiş, ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının belirlenmesine yönelik deneylere ışık tutulması hedeflenmiştir.

4.3 İdeal İnküzyon Modifikasyonu Koşullarının Belirlenmesi

Al ile deokside edilmiş çeliklerde oluşan ve nihai çelik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen en temel inklüzyonlar Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarıdır. Al_2O_3 inklüzyonları sıvı çelikte deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak, MnS inklüzyonları ise katılaşma sırasında dentritler arası yapıda Mn ve S konsantrasyonlarının artması sonucu oluşmaktadır. Kalsiyum işlemi ile Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları modifiye edilerek haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlara dönüştürülür, çeliğin inklüzyon içeriği azaltılır ve kükürt giderme sağlanır.

Al_2O_3 inklüzyonları yüksek ergime sıcaklığına sahip, çelik üretim şartlarında katı fazda olan inklüzyonlardır. İri boyutlu inklüzyonlar karıştırma ile yüzdürülerek çelikten curufa geçirilir, küçük boyutlu inklüzyonlar ise karıştırma ile çelikten uzaklaştırılmazlar. Sıvı çelikten uzaklaştırılamayan Al_2O_3 inklüzyonları, kalsiyum işlemi ile çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) inklüzyonlarına dönüştürülür, uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten curufa geçirilir ve çeliğin inklüzyon içeriği azaltılır. Pota fırını koşullarında başlayan inklüzyon uzaklaştırma, tandiş koşullarında inklüzyonların tandiş curufuna geçmesi ile devam eder. Çelikte kalan sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları sıcak haddeleme sırasında deforme olmadan küresel formda kalırlar ve nihai kullanım aşamasında kusur oluşumuna neden olmazlar.

İnküzyon modifikasyonu koşullarına bağlı olarak CA_6 , CA_2 , CA, $C_{12}A_7$, C_3A olmak üzere 5 temel kalsiyum aluminat tipi oluşmaktadır. CA_6 , CA_2 ve C_3A kısmen modifiye olmuş, CA modifiye olmuş, $C_{12}A_7$ ise tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleridir. CA_6 ve CA_2 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları ergime sıcaklığı yüksek, çelik üretim şartlarında katı fazda, C_3A tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları ise sıvı faza geçiş sıcaklığı düşük olmasına rağmen ($1535^\circ C$),

1900°C'nin üzerinde tamamen sıvı faz dönüşen inklüzyonlardır. CA tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları ergime sıcaklığı düşük (1605°C), çelik üretim şartlarında büyük oranda sıvı fazda, C₁₂A₇ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları ise en düşük ergime sıcaklığına (1455°C) sahip çelik üretim şartlarında tamamen sıvı fazda olan inklüzyonlardır (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13 : Kalsiyum aluminat tipleri [54].

İnküzyon Tipi	İnküzyon Kompozisyonu	T_{erg.} (°C)	Yoğunluk (g/cm³)	m / n (mCaO*nAl₂O₃)	Modifikasyon Durumu
C	CaO	2570	3,34	-	Modifiye Olmamış
A	Al ₂ O ₃	2050	3,96	-	Modifiye Olmamış
CA ₆	CaO.6Al ₂ O ₃	1850	3,38	0,17	Kısmen Modifiye Olmuş
CA ₂	CaO.2Al ₂ O ₃	1750	2,91	0,50	Kısmen Modifiye Olmuş
CA	CaO.Al ₂ O ₃	1605	2,98	1,00	Modifiye Olmuş
C ₁₂ A ₇	12CaO.7Al ₂ O ₃	1455	2,83	1,71	Tam Modifiye Olmuş
C ₃ A	3CaO.Al ₂ O ₃	1535	3,04	3,00	Kısmen Modifiye Olmuş

Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları küresel formda olma eğilimindedir. Küresel inklüzyonlar ise haddeleme sırasında uzama göstermedikleri için nihai üründe kusur oluşturma riskleri oldukça düşüktür.

Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat tiplerinin sülfid kapasitesi yüksek olduğu için sıvı çelikte bulunan S'ün bir kısmını bünyesine alabilir. Bünyesinde S barındıran kalsiyum aluminat inklüzyonlarının çelikten curufa geçirilmesi ile kükürt giderme sağlanır.

Pota fırını koşullarında katı fazda olan inklüzyonların karıştırma ile yüzey alanları büyütülemediği için sıvı çelikten uzaklaştırılmaları da zordur. Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat tipleri elde edilerek, uygun karıştırma koşullarında kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten uzaklaştırılmaları sağlanır ve çeliğin toplam oksijen miktarı azaltılarak çelik temizliği artırılır.

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu koşullarında elde edilebilecek en ideal kalsiyum aluminat tipi, sıcak haddeleme sırasında şekil değiştirmeden küresel formda kalan C₁₂A₇ çekirdeği (Ca,Mn)S kabuk ile çevrelenmiş dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonudur. Dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonu dış kabuğunda

bulunan CaS miktarının artması inklüzyonun mukavemetini artırıcı, MnS miktarının artması ise inklüzyonun mukavemetini düşürücü etki gösterir.

Kalsiyum işlemi ile, alumina inklüzyonları modifikasyonuna ilave olarak, sıcak haddeleme sırasında uzama gösteren MnS inklüzyonları oluşumu engellenir veya MnS inklüzyonları modifiye edilerek haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlara dönüştürülür.

Çelik üretim koşullarında katı fazda olan Al_2O_3 ve katılaşma sırasında oluşan MnS inklüzyonlarının modifiye edilememesi durumunda kullanım yerine bağlı olarak haddeleme ve nihai şekillendirme sırasında çatlama, yırtılma, yüzeyde yara, mekanik özelliklerde bozulma gibi olumsuz etkiler ortaya çıkar. Ayrıca, Al_2O_3 ve CaS inklüzyonları miktarına bağlı olarak sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması problemleri görülür.

Kalsiyum işlemi ile ideal inklüzyon modifikasyonu uygulaması sonucunda iç yapılarda haddeleme sırasında deforme olmayan küresel kalsiyum aluminat ve küresel sülfür inklüzyonlarının elde edilmesi, çelikte kalan inklüzyon miktarının düşürülmesi (ASTM E45/D1-2) hedeflenmektedir. Sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda tespit edilen inklüzyonların tipi, miktarı ve boyutları inklüzyon modifikasyonunun başarısını belirler.

Pota fırını koşullarında inklüzyon modifikasyonu başarısına etki eden en önemli faktörler, sıvı çeliğin toplam oksijen, Ca, S, Al miktarı, nihai karıştırma süresi, karıştırma şiddeti, sıcaklık, operasyon koşulları ve curuf özellikleridir. Toplam oksijen, Ca, S, Al miktarları, oluşacak olan inklüzyonların tipi ve kimyasal kompozisyonu üzerinde, curuf özellikleri, karıştırma süresi, karıştırma şiddeti, operasyon koşulları ise inklüzyon uzaklaştırma ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Başarılı bir inklüzyon modifikasyonu proses koşullarının optimizasyonu ile mümkündür. İdeal koşulların sağlanamaması durumunda başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanamaması yanında çelik kirliliğinin daha da artması ve daha zararlı inklüzyonların oluşumu söz konusudur.

Deneyler, pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu öncesi 40-50 ppm aralığında toplam oksijen içeren çeliklerde, aynı çelik kalitesinde, benzer curuf özelliklerinde ve benzer sürekli döküm koşullarında yapılmış, arızı durumlar ve sürekli dökümde proses uygunsuzluğu görülen dökümler değerlendirme dışı bırakılmıştır (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14 : Deneyler sırasında pota fırını tepe curufu kompozisyonu.

%FeO	%MnO	%SiO ₂	%MgO	%CaO	%Al ₂ O ₃
< 1,0	< 1,0	< 6,0	< 4,0	50,0 - 60,0	28,0 - 34,0

Sıcak haddeleme sonrasında alınan numuneler optik mikroskopta incelenmiş, ASTM E45 standardı baz alınarak genel inklüzyon tipleri ve miktarları belirlenmiştir. SEM’de ise inklüzyonların kimyasal kompozisyonu belirlenerek inklüzyon karakterizasyonu yapılmıştır.

Deneyler sırasında inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi incelenecek olan faktör değiştirilerek, diğer faktörler inklüzyon modifikasyonu başarısını olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde belirli aralıklarda tutulmuştur. Kalsiyum işlemi koşullarına bağlı olarak sıcak haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenerek, ideal inklüzyon modifikasyonu koşulları belirlenmiştir.

4.3.1 İdeal S miktarının belirlenmesi

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik S miktarının değişimine bağlı olarak sıcak haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler optik mikroskop ve SEM’de incelenmiştir. Başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanabilmesi için kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunabilecek kritik S miktarı belirlenmiştir (Çizelge 4.16-17).

Bu amaçla, sıvı çeliğin Ca miktarı, Al miktarı, işlem sıcaklığı ve kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma süresi ve karıştırma şiddeti inklüzyon modifikasyonu başarısını olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde belirli aralıklarda tutulmuştur. Deneyler kalsiyum enjeksiyonu öncesi 40-50 ppm toplam oksijen içeren çeliklerde yapılmıştır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15 : Deney koşulları.

Toplam Oksijen (ppm)	Ca (ppm)	Als (ppm)	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Şiddeti (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)
40 - 50	40 - 50	400 - 500	3-5	0,20 - 0,30	1590 - 1600

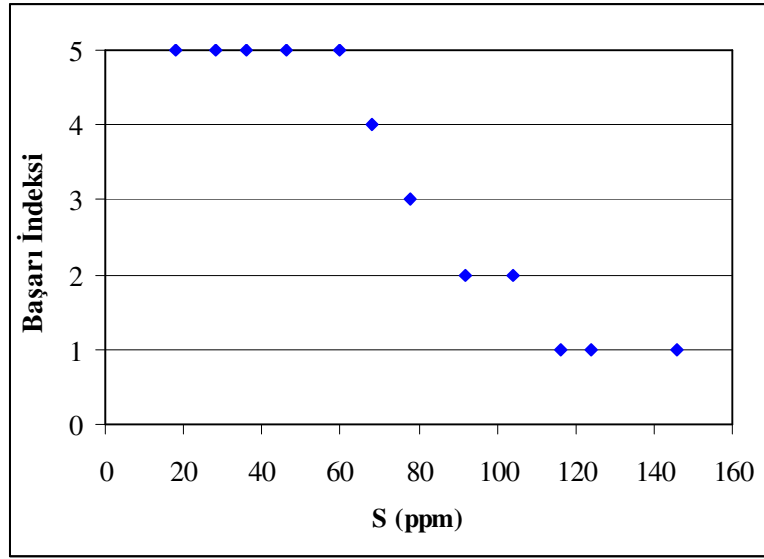
Çizelge 4.16 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çeliğin içerdiği S miktarının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

Deney No	Pota Fırını		Tandış	İnklüzyon Seviyesi (ASTM E45)				Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	İnklüzyon Modifikasyonu Başarısı
	S_ilk (ppm)	S_son (ppm)		D	C	B	A		
1	146	135	122	5	0	3	4	CA ₆	+
2	124	114	104	5	0	3	3	CA ₆	+
3	116	110	96	4	0	2	2	CA ₆	+
4	100	96	82	4	0	1	2	CA ₂	++
5	84	82	76	3	0	1	2	CA ₂	++
6	78	67	58	3	0	0	1	CA	+++
7	68	58	49	2	0	0	1	CA	++++
8	60	52	44	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
9	46	42	32	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
10	36	32	28	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
11	28	22	18	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
12	18	15	13	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++

Çizelge 4.17 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çeliğin içerdiği S miktarının kalsiyum aluminat tipi üzerine etkisi.

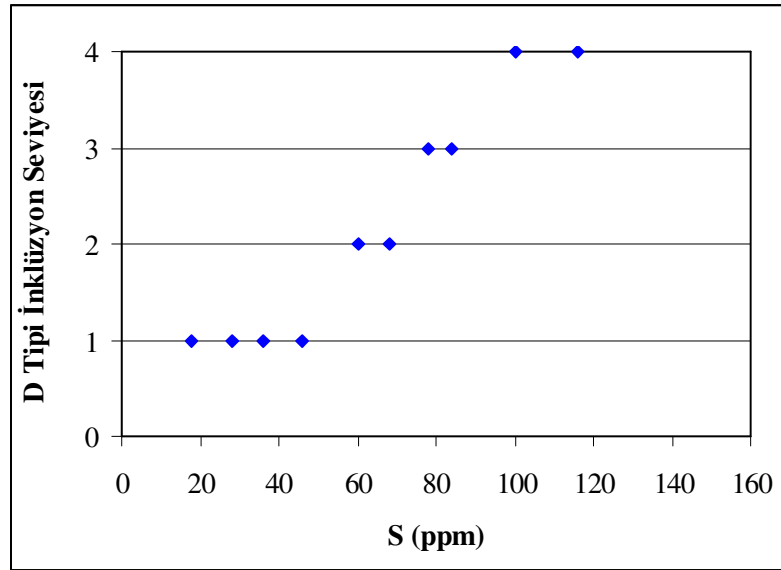
Deney No	Başlangıç S (ppm)	SEM Elementel Analizi (% Atomik)						Hesaplanan Oksit ve Sülfürler (%)						CaO/Al ₂ O ₃	Tahmin Edilen Kalsiyum Aluminat Tipi
		Ca	Al	Mn	S	Si	Mg	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaS	MnS		
1	146	2,4	92,9			1,8	2,9	4,6	86,7	5,4	3,3			0,05	CA ₆
2	124	4,2	95,8					8,1	91,9					0,09	CA ₆
3	116	25,2	57,2		13,9		3,7	19,7	49,7	6,4		24,2		0,40	CA ₆ + CaS
4	100	25,6	35,3	11,8	25,6		1,7	20,8	31,1	3,1		24,3	20,7	0,67	CA ₂ + CaS + MnS
5	84	15,1	31,7	25,4	27,8			22,4	28,2			4,4	45,1	0,79	CA ₂ + CaS + MnS
6	78	25,7	31,0	17,0	25,1	0,3	0,9	29,7	26,1	1,5	0,5	13,6	28,6	1,14	CA + CaS + MnS
7	68	43,4	55,4	0,0	2,5	2,1	2,5	54,0	36,6	3,3	2,8	3,3		1,48	CA + CaS
8	60	23,2	26,3	24,8	24,0	0,9	0,8	37,4	21,2	1,3	1,4	0,0	38,7	1,77	C ₁₂ A ₇ + MnS
9	46	29,8	16,2	19,5	33,5	0,0	1,1	27,0	13,9	1,9	0,0	23,9	33,3	1,95	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
10	36	32,8	23,9	15,9	24,6	1,1	1,8	38,0	18,8	2,8	1,7	13,7	25,0	2,02	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
11	28	47,8	42,9	0,0	1,1	6,2	1,9	60,3	27,7	2,5	8,0	1,5	0,0	2,17	C ₁₂ A ₇ + CaS
12	18	40,6	27,8	10,9	18,8	0,0	1,9	48,6	20,6	2,8	0,0	11,8	16,2	2,35	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS

Deneyler sırasında, kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik S miktarının artması ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü gözlenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu öncesi S miktarının 60 ppm'in altında olması gerektiği belirlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesi S miktarının 60-80 ppm aralığında olması durumunda inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu, 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise inklüzyon modifikasyonunun başarısız olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.20).



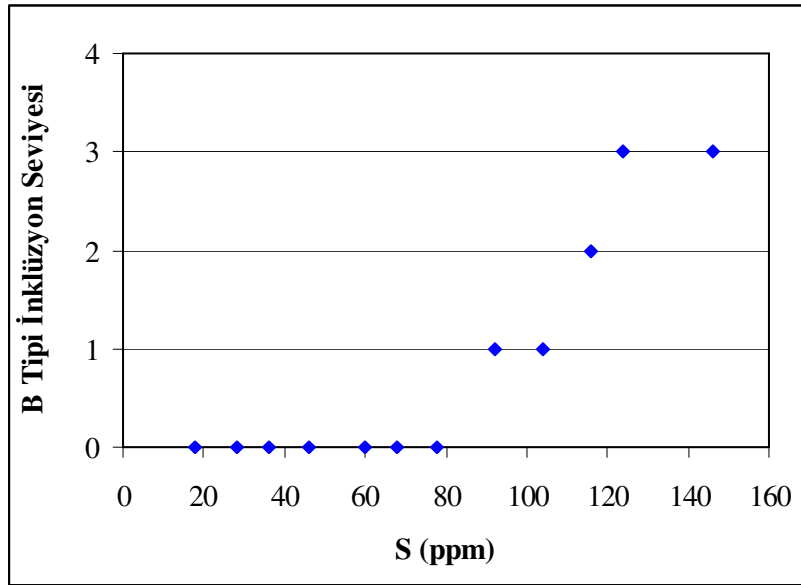
Şekil 4.20 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının artışı ile çelikte kalan küresel inklüzyon (D tipi) miktarının arttığı, en düşük küresel inklüzyon miktarlarının (ASTM E45/D1-2) 60 ppm'in altında S içeren çeliklerde elde edildiği belirlenmiştir. Bu durum, kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının 60 ppm'in altında olması durumunda, kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanarak inklüzyonların sıvı çelikten uzaklaştırılabileceğini ve düşük inklüzyon seviyelerinin elde edilebileceğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.21).



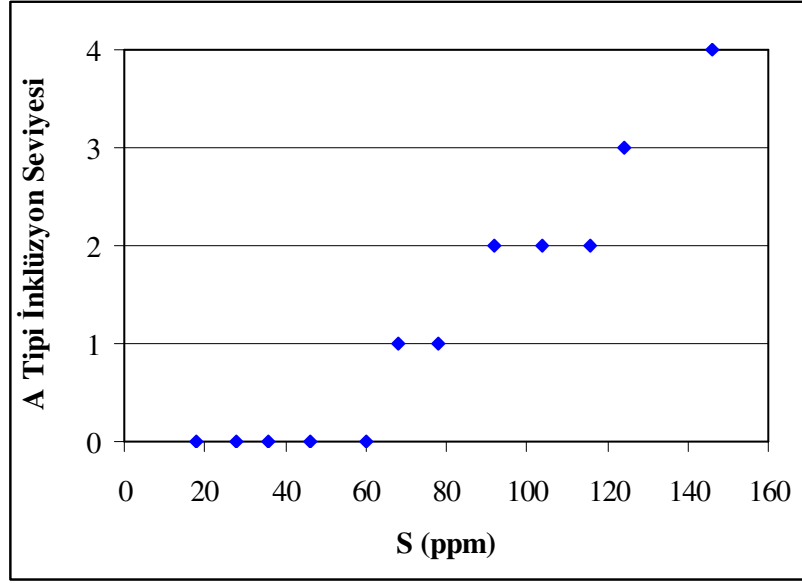
Şekil 4.21 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde modifiye olmamış alumina inklüzyonları (B Tipi) tespit edilmiş, S miktarının artışı ile çelikte kalan modifiye olmamış alumina inklüzyonları miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının 80 ppm'in üzerinde olması durumunda sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanamadığını ve modifiye olmamış alumina inklüzyonlarının çelikte kaldığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.22).



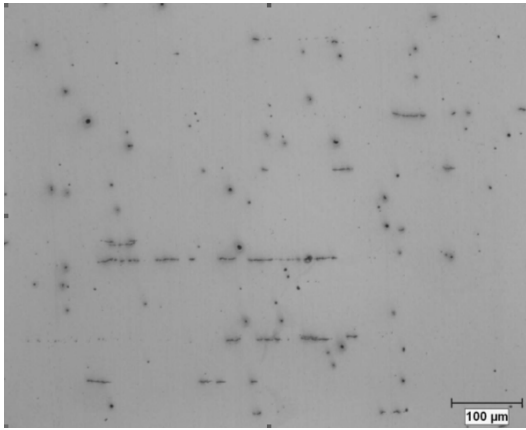
Şekil 4.22 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 60 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde modifiye olmamış MnS inklüzyonları (A Tipi) tespit edilmiş, S miktarının artışı ile çelikte kalan modifiye olmamış MnS inklüzyonları miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının 60 ppm'in üzerinde olması durumunda sülfür şekil kontrolünün sağlanamadığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.23).

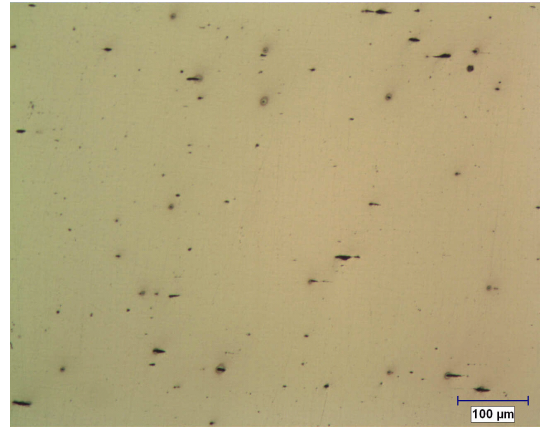


Şekil 4.23 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarının çelikte kalan uzamış MnS (A Tipi) inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında yoğun miktarda çelikten uzaklaştırılamamış küresel inklüzyonlar, modifiye olmamış MnS ve Al_2O_3 inklüzyonları tespit edilmiş, iç yapı kirliliğinin oldukça yüksek seviyede olduğu belirlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesi S miktarındaki azalmaya bağlı olarak ise çelikte kalan inklüzyon miktarında kısmen düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.24).



Deney No: 1 (S:146 ppm)

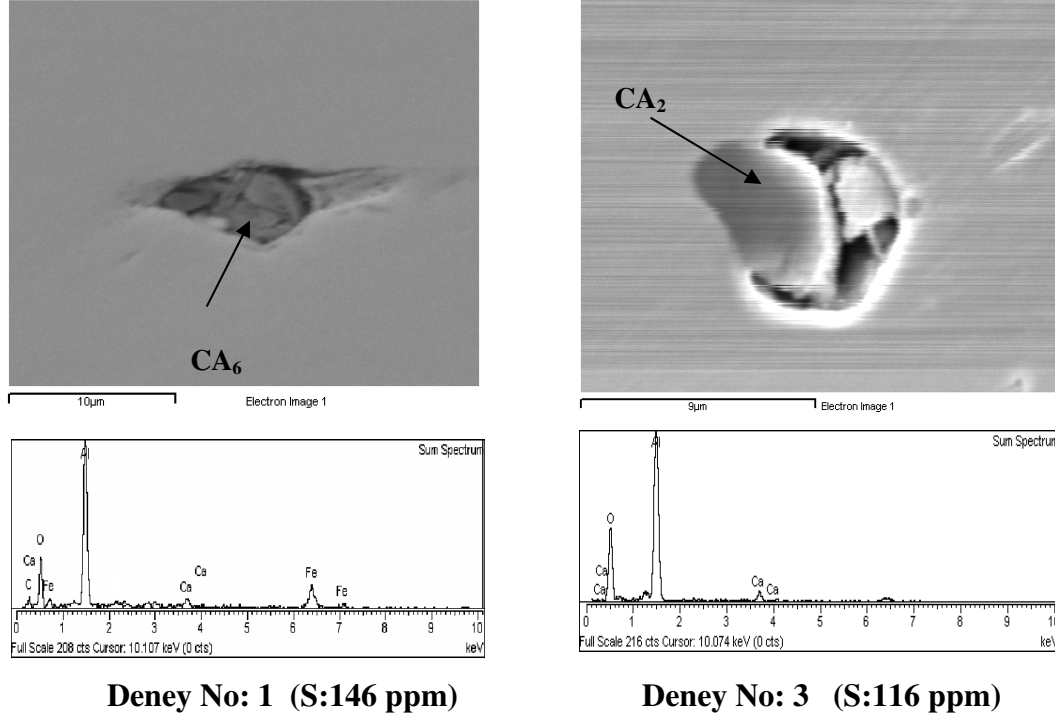


Deney No: 3 (S: 116 ppm)

Şekil 4.24 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında genel kalsiyum aluminat tipinin, CaO/Al_2O_3 oranı düşük kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA_6 , CA_2) olduğu

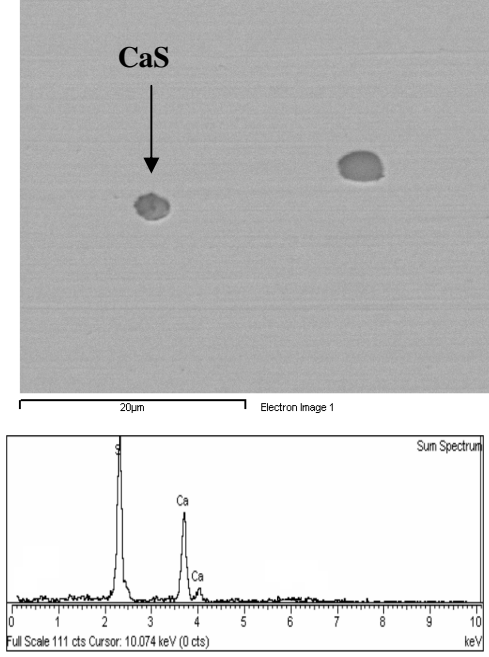
tespit edilmiştir. S miktarının artması ile CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları miktarında artış gözlenmiş, tespit edilen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının sıcak haddeleme sırasında genel olarak küresel formda kalmadıkları belirlenmiştir (Şekil 4.25).



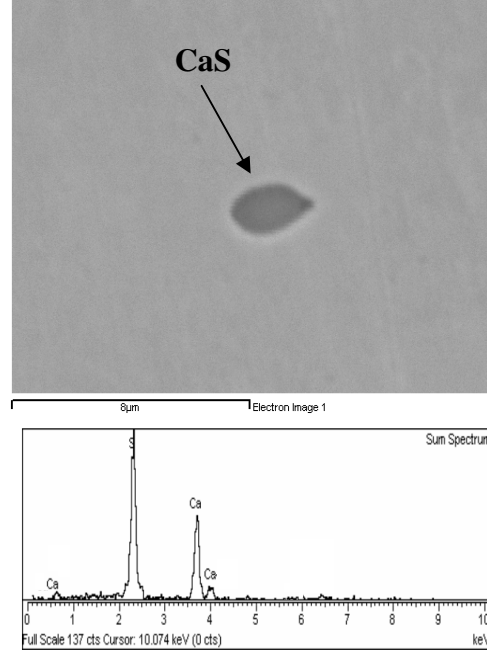
Şekil 4.25 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat inklüzyonları SEM incelemesi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapıların tespit edilen CaS inklüzyonlarının sıcak haddeleme sırasında küresel formda kaldıkları, içerdikleri S miktarına bağlı olarak hafif oranda deforme oldukları tespit edilmiştir (Şekil 4.26).

Haddeleme sonrası iç yapılarda tespit edilen Al_2O_3 inklüzyonlarının haddeleme yönüne paralel dentritik kırılma, MnS inklüzyonlarının ise haddeleme yönüne paralel çizgisel uzama gösterdikleri görülmüştür (Şekil 4.27).

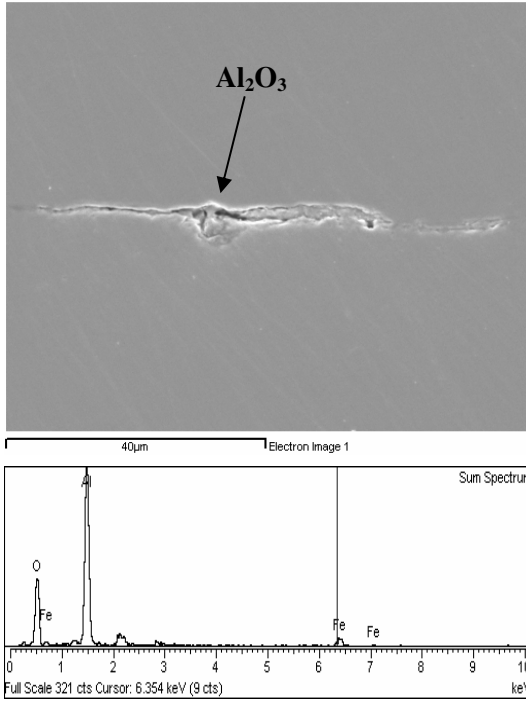


Deney No: 1 (S:146 ppm)

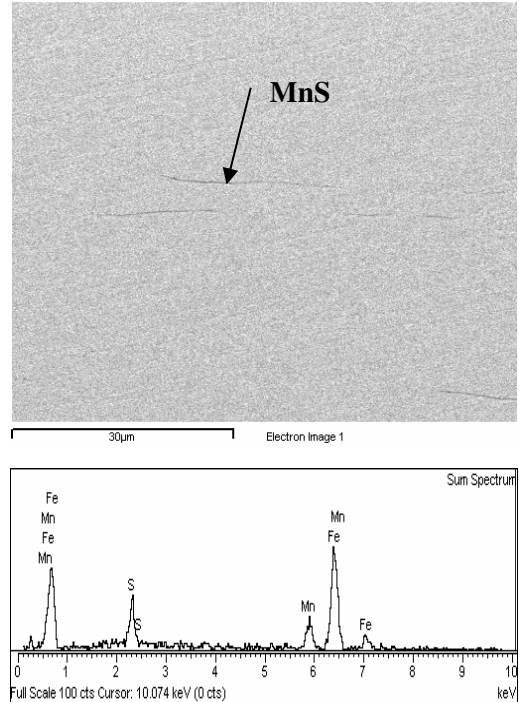


Deney No: 3 (S:116 ppm)

Şekil 4.26 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde tespit edilen CaS inklüzyonları SEM incelemesi.



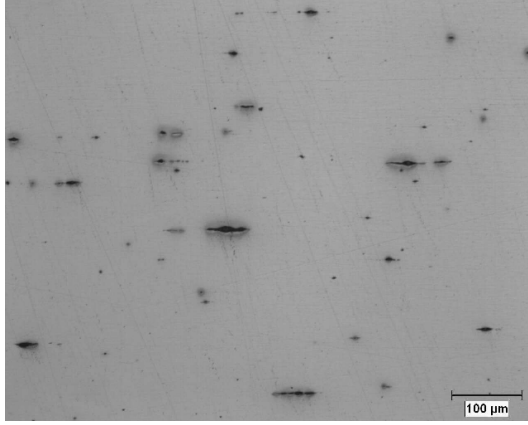
Deney No: 1 (S:146 ppm)



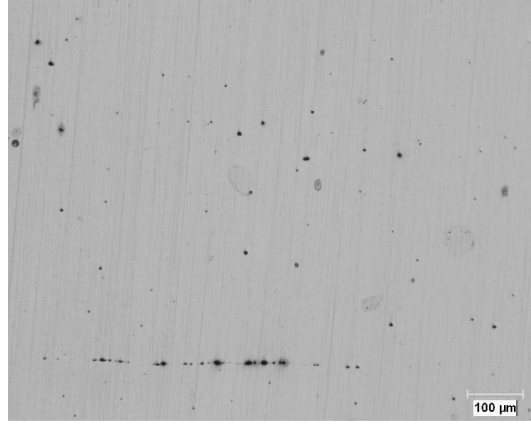
Deney No: 3 (S:116 ppm)

Şekil 4.27 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde tespit edilen Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları SEM incelemesi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm aralığında S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında yoğun miktarda çelikten uzaklaştıramamış küresel inklüzyonlar, modifiye edilememiş MnS ve Al_2O_3 inklüzyonları tespit edilmiş, 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklere oranla çelikte kalan inklüzyon miktarında düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.28).



Deney No: 4 (S: 100 ppm)



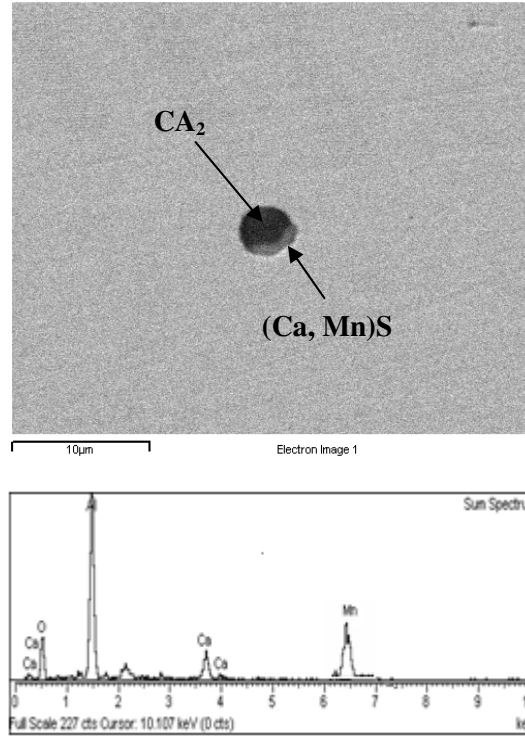
Deney No: 5 (S: 84 ppm)

Şekil 4.28 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm S içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm aralığında S içeren çeliklerde, genel kalsiyum aluminat yapısının CaO/Al_2O_3 oranı düşük CA_2 tipinde, çelik üretim şartlarında katı fazda olan kısmen modifiye olmuş, küresel forma yakın kalsiyum aluminat inklüzyonlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, kalsiyum aluminat tiplerinin dış kabuğunda (Ca, Mn)S tabakasının oluşmaya başladığı görülmüştür (Şekil 4.29). Bu durum, inklüzyon modifikasyonu başarısının artmaya başladığının önemli bir göstergesidir.

Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının sülfür kapasitesi yüksek olduğu için, bir miktar S'ü absorblayabilir. Katılaşma sırasında kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisinde S çözünürlüğü düşer ve kalsiyum aluminat inklüzyonu kabuğunda (Ca, Mn)S tabakası oluşur.

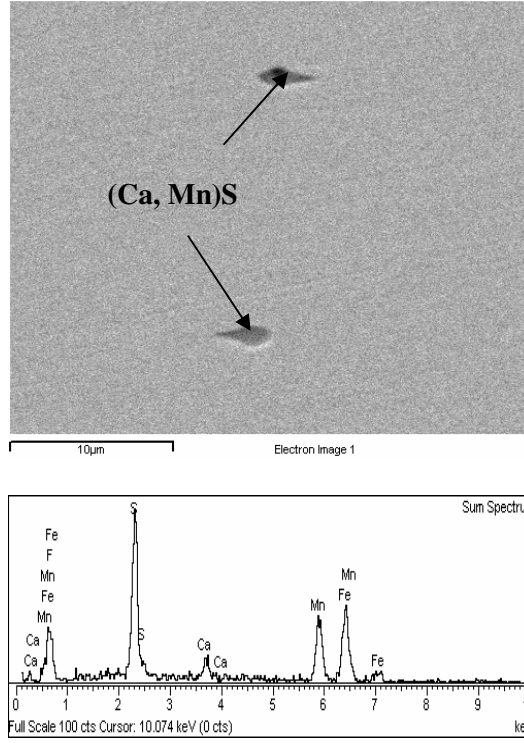
Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde nadiren sıvı kalsiyum aluminat tipleri gözlenmiş, iç yapılara hakim genel kalsiyum aluminat tiplerinin CA_6 ve CA_2 tipinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.29 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi SEM incelemesi.

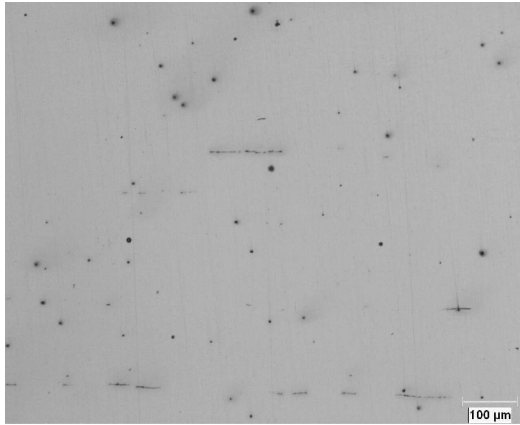
Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında CaS inklüzyonları ile birlikte (Ca, Mn)S dubleks sülfür inklüzyonları gözlenmiş, küresel formda olan (Ca, Mn)S inklüzyonlarının yüksek MnS içeriğine bağlı olarak plastiklik özelliği kazanarak sıcak haddeleme sırasında tersinir pasolarla farklı yönlerde deforme oldukları görülmüştür. Bu durum, inklüzyonların yapısında bulunan MnS miktarındaki artışın inklüzyonun mukavemetini düşürücü yönde etki yaptığını göstermektedir (Şekil 4.30).

(Ca, Mn)S inklüzyonları sürekli dökümde katılaşma aşamasında çelikte yeterli Ca kalması durumunda, Ca ile MnS inklüzyonlarının reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Sıcak haddeleme sırasında her ne kadar hafif oranda deforme olsalar da kusur oluşumuna neden olmazlar, MnS inklüzyonlarına nazaran tercih edilen inklüzyonlardır.

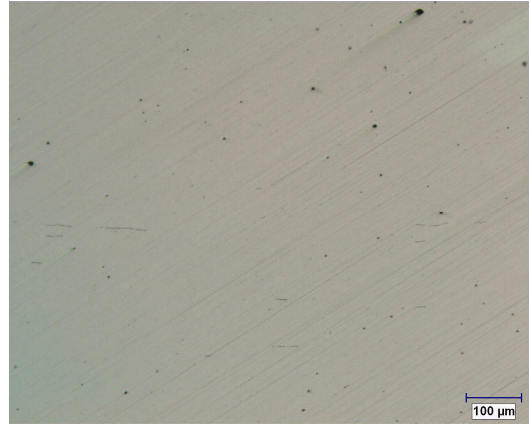


Şekil 4.30 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80-100 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen (Ca, Mn)S inklüzyonu SEM incelemesi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm aralığında S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında, Al_2O_3 inklüzyonları görülmemiş, düşük miktarda MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.31). Al_2O_3 inklüzyonlarının tespit edilmemesi oksit şekil kontrolünün başarılı olduğunun, MnS inklüzyonlarının varlığı ise sülfid şekil kontrolünün yeterince başarılı olmadığını göstergesidir.



Deney No: 6 (S: 78 ppm)

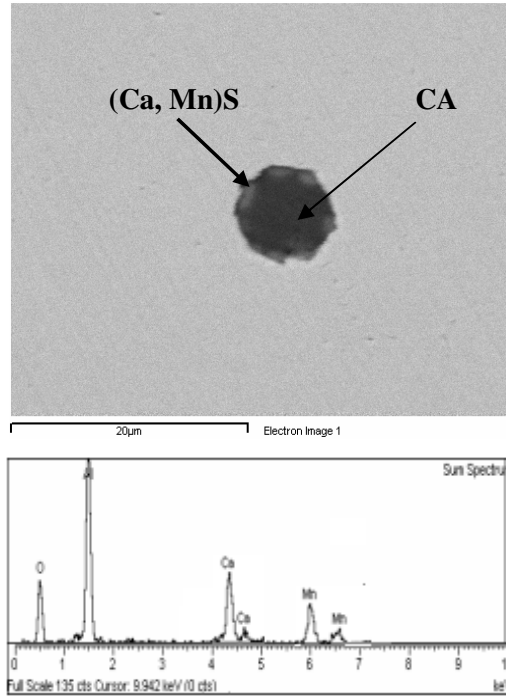


Deney No: 7 (S: 68 ppm)

Şekil 4.31 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm S içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm aralığında S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklere oranla nispeten daha düşük miktarda inklüzyon kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.31).

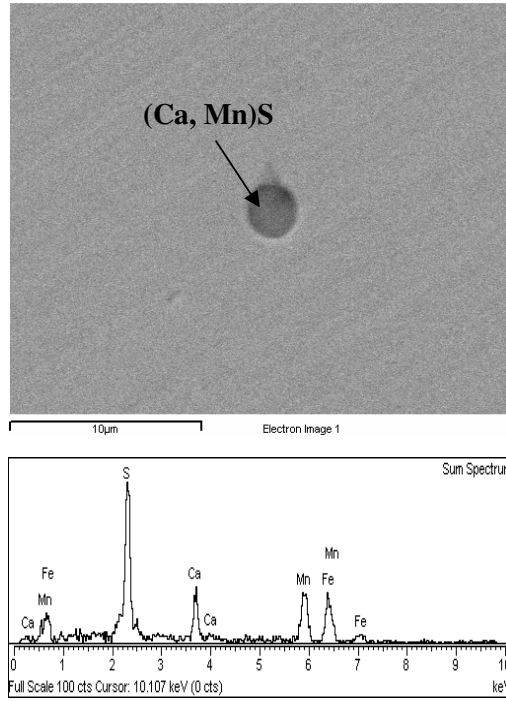
Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm aralığında S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında, hakim olan kalsiyum aluminat yapısının çelik üretim şartlarında büyük oranda sıvı fazda olan modifiye olmuş kalsiyum aluminat (CA) ve düşük miktarda kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat (CA_2) inklüzyonları olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum aluminat inklüzyonlarının (Ca,Mn)S kabuk ile çevrenmeye başladığı, sıcak haddeleme sırasında deforme olmadan oldukça düzgün küresel formda kaldıkları belirlenmiştir (Şekil 4.32).



Deney No: 7 (S: 78 ppm)

Şekil 4.32 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen genel kalsiyum aluminat tipi SEM incelemesi.

İç yapılarda tespit edilen CaS ve (Ca,Mn)S inklüzyolarının sıcak haddeleme sırasında deforme olmadan küresel formda kaldıkları belirlenmiştir (Şekil 4.33).



Deney No: 7 (S: 68 ppm)

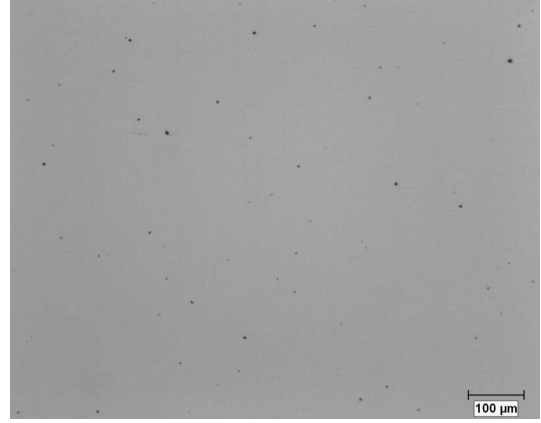
Şekil 4.33 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm S içeren çeliklerde tespit edilen (Ca, Mn)S inklüzyonu SEM incelemesi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm S içeren çeliklerde Al_2O_3 inklüzyonlarının modifiye edilmekle birlikte, MnS inklüzyonlarının tamamen modifiye edilemediği inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu belirlenmiştir.

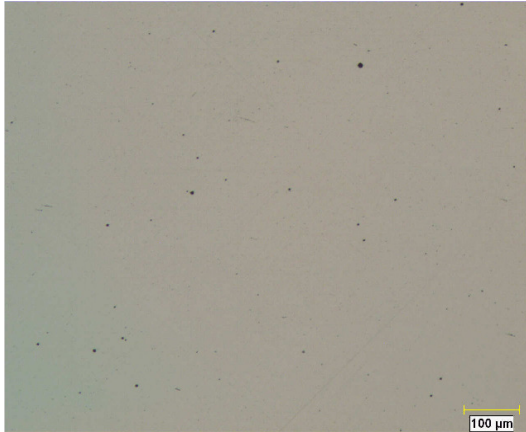
Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının 60 ppm'in altında olduğu durumlarda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış inklüzyonlar görülmemiş, oldukça düşük miktarda küresel inklüzyonlar (ASTM E45/D1-2) tespit edilmiştir. S miktarındaki azalmaya bağlı olarak iç yapılarda bulunan inklüzyon miktarının da azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.34).



Deney No: 8 (S: 60 ppm)



Deney No: 9 (S: 46 ppm)



Deney No: 10 (S: 36 ppm)



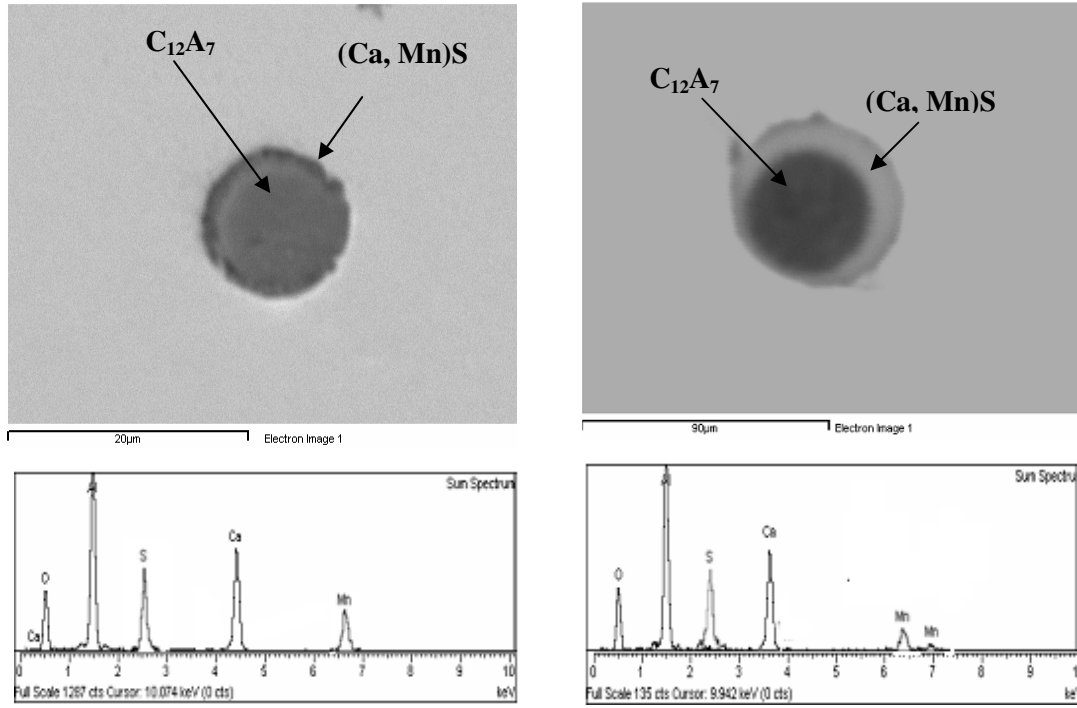
Deney No: 12 (S: 18 ppm)

Şekil 4.34 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

İç yapılarda modifiye olmamış inklüzyonların bulunmaması, düşük seviyede küresel inklüzyonların varlığı ve genel inklüzyon içeriğinin oldukça düşük seviyede olması, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanarak, karıştırma ile inklüzyonların yüzey alanlarının büyütülüp sıvı çelikten uzaklaştırıldıklarını göstermektedir.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında hakim olan kalsiyum aluminat yapısının $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yüksek, dış kabuğu (Ca, Mn)S tabakası ile çevrelenmiş, küresel, tam modifiye

olmuş ($C_{12}A_7$) dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları olduğu görülmüştür (Şekil 4.35).



Deney No: 9 (S: 60 ppm)

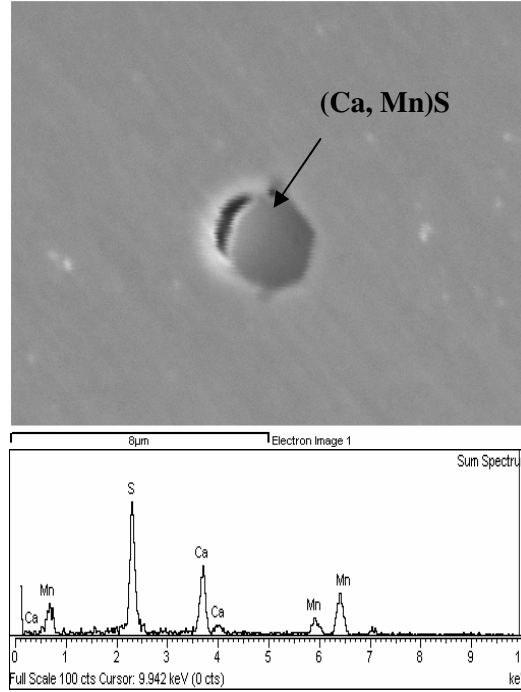
Deney No: 11 (S: 36 ppm)

Şekil 4.35 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerde tespit edilen genel kalsiyum aluminat inklüzyonu SEM incelemesi.

Kalsiyum aluminat inklüzyonunu çevreleyen (Ca,Mn)S tabakasının inklüzyonun mukavemetini artırarak, sıcak haddeleme sırasında deforme olmadan oldukça düzgün küresel formda kalmasında etkili olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.35).

Ayrıca, iç yapılarda sıcak haddeleme sırasında küresel formda kalan düşük miktarda küresel sülfid inklüzyonları ((Ca,Mn)S, CaS) tespit edilmiş, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları görülmemiştir (Şekil 4.36).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında modifiye olmamış inklüzyonların (Al_2O_3 , MnS) bulunmaması, küresel dubleks kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7^*(Ca,Mn)S$) ve sülfid (CaS, (Ca, Mn)S) inklüzyonlarının varlığı, çelikte kalan inklüzyon miktarının düşük seviyede olması, inklüzyon modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir.



Deney No: 10 (S: 36 ppm)

Şekil 4.36 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60 ppm'in altında S içeren çeliklerde tespit edilen genel (Ca,Mn)S inklüzyonu SEM görüntüsü.

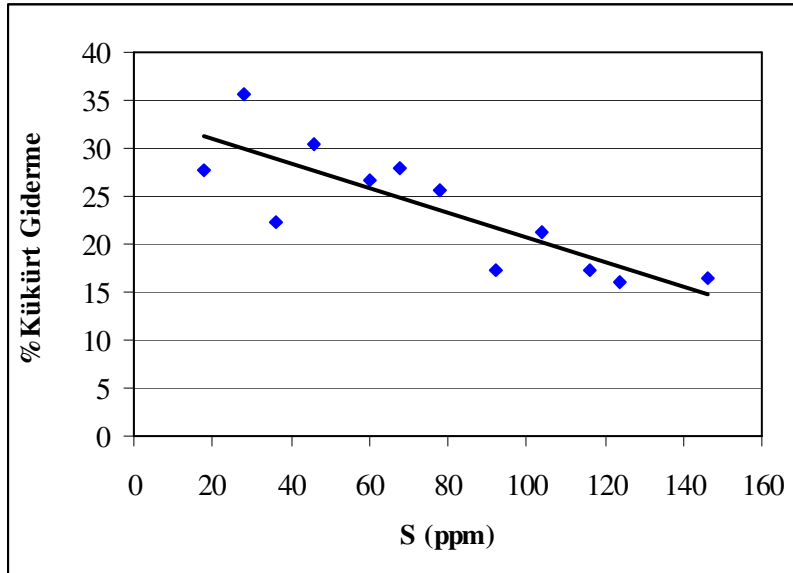
Pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çeliğin içerdiği S miktarının değişimine bağlı olarak, sıcak haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenmiş, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının artması ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının 60 ppm'in altında olması gerektiği belirlenmiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 60-80 ppm S içeren çeliklerde Al_2O_3 inklüzyonları modifikasyonunun sağlanmakla birlikte MnS inklüzyonlarının tamamen elimine edilemediği, inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu belirlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanamayacağı tespit edilmiştir.

Bu sonuç, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının 60 ppm'in üzerinde olması durumunda kalsiyum aluminat dönüşümünde harcanması gereken Ca'un bir kısmının CaS oluşumunda harcanmasına bağlı olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün azaldığı ve inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğünü ortaya koymaktadır.

Mikro yapı inceleme sonuçlarına göre, iç yapılarında CA_6 ve CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu çeliklerde modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmiş, inklüzyon modifikasyonunun başarısız olduğu belirlenmiştir. CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu yapılarda, CA_6 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu yapılara oranla nispeten daha düşük seviyede modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmiştir. CA tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu yapılarda, genel olarak modifiye olmamış Al_2O_3 inklüzyonları tespit edilmemiş, düşük miktarda MnS inklüzyonları gözlenmiştir. $C_{12}A_7$ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu yapılarda ise modifiye olmamış inklüzyonlar gözlenmemiştir.

Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde sıvı çelikte bulunan S'ün kalsiyum aluminat yapısına geçmesi ve CaS inklüzyonlarına dönüşmesi, oluşan inklüzyonların sıvı çelikten uzaklaştırılması ile kükürt giderme sağlanmaktadır. Kalsiyum işlemi öncesi sıvı çelik S miktarının 60 ppm'in altında olduğu durumlarda %25-35 oranında kükürt giderme sağlanırken, 60 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise %15-20 oranında S giderme tespit edilmiştir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37 : Kalsiyum işlemi öncesi S miktarının kükürt giderme oranı üzerine etkisi.

Sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ($C_{12}A_7$) elde edildiği koşullarda kükürt giderme oranının da yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum kalsiyum işleminin aynı zamanda kükürt giderme özelliğini ortaya koymakla birlikte, kalsiyum işleminin öncelikli amacı inklüzyon modifikasyonudur. Pota fırınında kükürt giderme amacıyla

ise CaSi özlü tel yerine yanmış kireç (CaO) tercih edilmesi ekonomik açıdan daha uygun olmaktadır.

Deney sonuçları ile S miktarının inklüzyon modifikasyonu üzerindeki etkisi net olarak ortaya konulmakla birlikte, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ($C_{12}A_7$) elde edildiği koşullarda, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarının tamamen elimine edildiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda ana hedefin çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) inklüzyonları olması gerektiği, bu durumun doğal sonucu olarak ise başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanabileceği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, “kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanabilmesi ve modifiye edilen inklüzyonların çelikten uzaklaştırılarak ideal çelik temizliğinin elde edilebilmesi için kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelik S miktarının 60 ppm’in altında olması gerektiği” tespit edilmiştir.

4.3.2 İdeal Ca miktarının belirlenmesi

Pota fırını koşullarında sıvı çeliğe enjekte edilen kalsiyum miktarının değişimine bağlı olarak, S, Al, işlem sıcaklığı, karıştırma süresi ve karıştırma şiddeti belirli aralıklarda tutularak, sıcak haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler optik mikroskop ve SEM’de incelenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanabilmesi için, pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunması gereken ideal Ca miktarı belirlenmiştir (Çizelge 4.18-20).

Çizelge 4.18 : Deney Koşulları.

Toplam Oksijen (ppm)	S (ppm)	Al _s (ppm)	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Şiddeti (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)
40 - 50	60 - 70	400 - 500	3-5	0,20 - 0,30	1590 - 1600

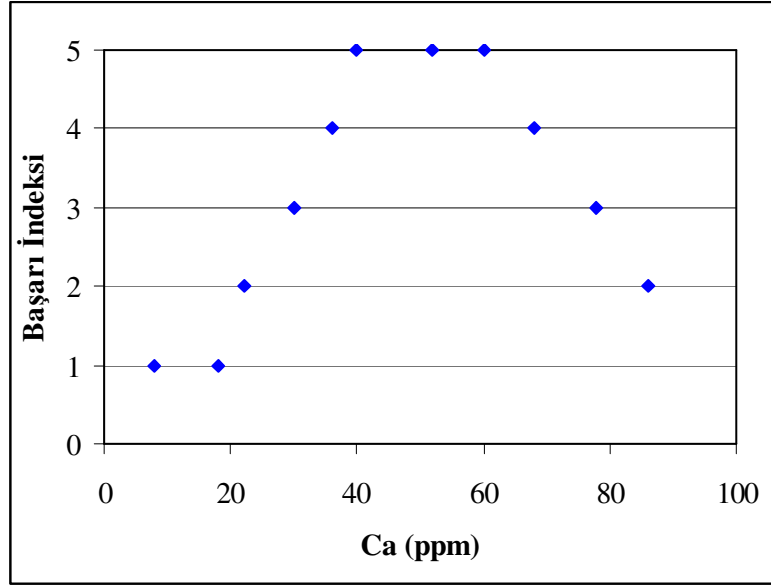
Çizelge 4.19 : Ca miktarındaki değişimin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi

Deney No	Pota Fırını				Tandış	İnklüzyon Seviyesi (ASTM E45)				Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	İnklüzyon Modifikasyonu Başarısı
	Ca (ppm)	S (ppm)	Ca/S	Ca/Al	Ca (ppm)	D	C	B	A		
13	0	146	0	0	0	0	0	3	4	A	
14	0	128	0	0	0	0	0	2	3	A	
15	0	68	0	0	0	0	0	1	1	A	
16	0	46	0	0	0	0	0	0	1	A	
17	8	*	0,14	0,02	4	5	0	3	4	CA ₆	+
18	18	*	0,17	0,06	9	4	0	2	3	CA ₆	+
19	22	*	0,30	0,09	16	3	0	1	2	CA ₂	++
20	28	*	0,40	0,10	22	3	0	0	1	CA	++
21	35	*	0,52	0,11	28	2	0	0	1	CA	+++
22	42	*	0,75	0,12	32	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
23	52	*	0,98	0,14	36	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
24	60	*	1,23	0,16	42	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
25	68	*	0,60	0,09	57	2	0	0	1	CA	++++
26	78	*	1,26	0,17	63	3	0	0	2	C ₃ A	++
27	86	*	1,41	0,18	68	4	0	0	2	C ₃ A	++

Çizelge 4.20 : Ca miktarındaki değişimin kalsiyum aluminat tipi üzerine etkisi

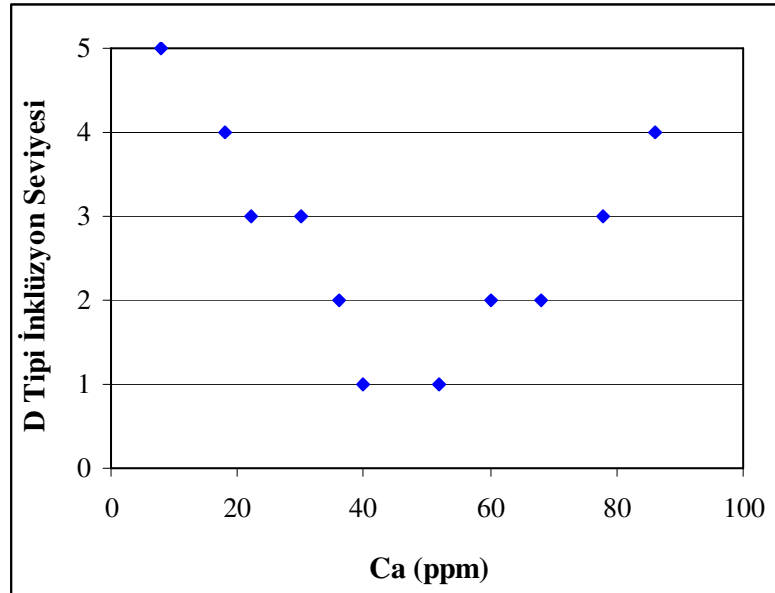
Deney No	Başlangıç Ca (ppm)	SEM Elementel Analizi (% Atomik)						Hesaplanan Oksit ve Sülfürler (%)						CaO/Al ₂ O ₃	Tahmin Edilen Kalsiyum Aluminat Tipi
		Ca	Al	Mn	S	Si	Mg	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaS	MnS		
13	0		91,9				8,1		85,1	14,9				-	A
14	0		100,0						100,0					-	A
15	0		89,1			5,5	5,4		80,4	9,7	9,9			-	A
16	0		100,0						100,0					-	A
17	8	3,1	88,6			2,1	3,1	6,0	84,1	5,9	4,0			0,07	CA ₆
18	18	5,1	88,6			2,1	3,1	9,4	81,1	5,7	3,8			0,12	CA ₆
19	22	9,7	33,2			1,1	1,1	33,9	58,4	3,8	3,9			0,58	CA ₂
20	28	42,7	40,1		17,3			40,5	31,9			27,5		1,27	CA + CaS
21	35	33,0	30,7	10,3	17,5	1,9	6,5	38,3	22,9	9,7	2,9	10,8	15,3	1,67	CA + CaS + MnS
22	42	22,3	11,4	27,9	38,4			21,3	10,2			18,6	49,9	2,09	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
23	52	14,2	10,9	36,1	39			20,9	9,8			4,6	64,7	2,13	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
24	60	52,9	28,4	0	10,7	5,78	2,1	56,2	18,9	2,8	7,7	14,3		2,97	C ₁₂ A ₇ + CaS
25	68	41,7	45,4		6,76	1,28	4,83	49,6	32,2	6,843	1,82	9,58		1,54	CA + CaS
26	78	58,0	25,6		12,4	3,2	0,84	61,0	17,1	1,126	4,2	16,6		3,56	C ₃ A + CaS
27	86	60,4	27,7	0	0,0	8,6	3,36	70,1	16,1	3,9	10,0			4,36	C ₃ A

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelikte bulunan Ca miktarının artışı ile inklüzyon modifikasyonu başarısının arttığı, 40-60 ppm aralığında en yüksek seviyeye çıktığı, 60 ppm'in üzerine artması ile birlikte inklüzyon modifikasyonu başarısının tekrar düşmeye başladığı gözlenmiştir (Şekil 4.38).



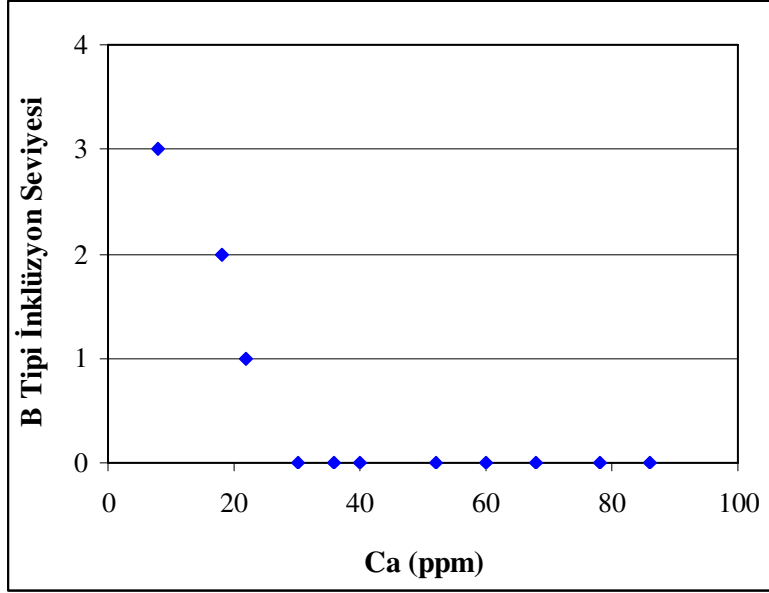
Şekil 4.38 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının inklüzyon modifikasyonunun başarısı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Ca miktarının artışı ile çelikte kalan küresel inklüzyon (D tipi) miktarının azaldığı, 40-60 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde en düşük küresel inklüzyon seviyesine ulaşıldığı belirlenmiştir. Ca miktarının 60 ppm'in üzerine artması ile ise çelikten uzaklaştırılamayan küresel inklüzyon miktarında tekrar artış gözlenmiştir (Şekil 4.39).



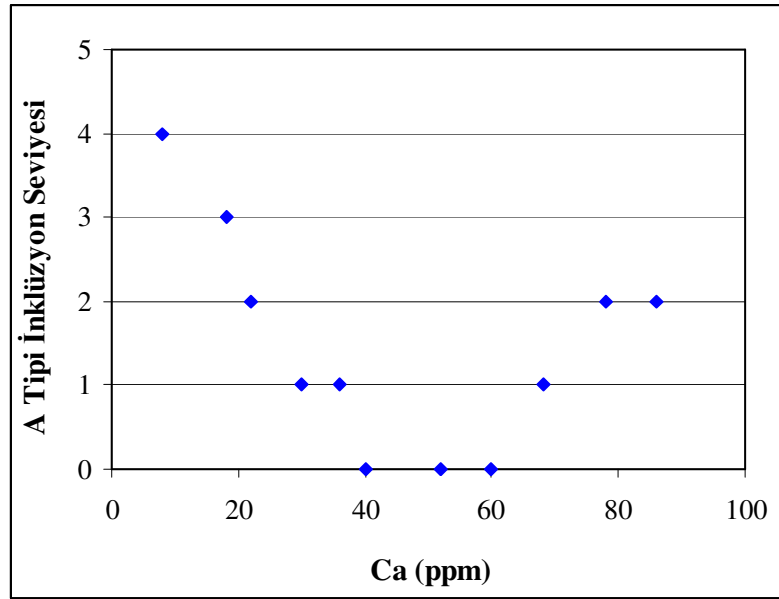
Şekil 4.39 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelikte bulunan Ca miktarının artışı ile çelikte kalan modifiye olmamış alumina inklüzyonları miktarında düşüş gözlenmiş, 30 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde modifiye olmamış alumina inklüzyonları (B Tipi) tespit edilmemiştir (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının çelikte kalan alumina inklüzyonu miktarı üzerine etkisi.

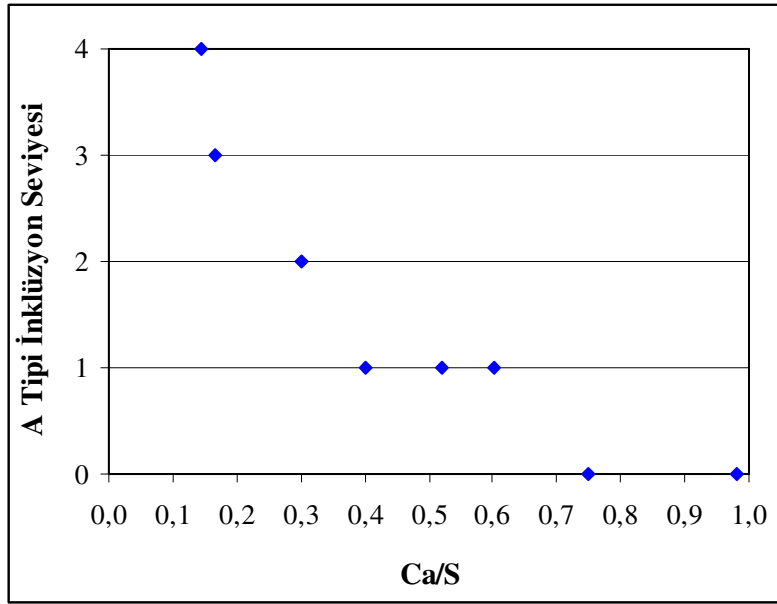
Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının artışı ile çelikte sıcak haddeleme sırasında uzamış MnS inklüzyonları (D tipi) miktarının azaldığı, 40-60 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde en düşük miktarda uzamış MnS inklüzyonu seviyesine ulaşıldığı, Ca miktarının 60 ppm'in üzerine artması ile ise uzamış MnS inklüzyonlarının tekrar arttığı gözlenmiştir. En yoğun MnS inklüzyonu miktarı 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerde tespit edilmiş, 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde ise MnS inklüzyonlarının nispeten daha az miktarda olduğu görülmüştür (Şekil 4.41).



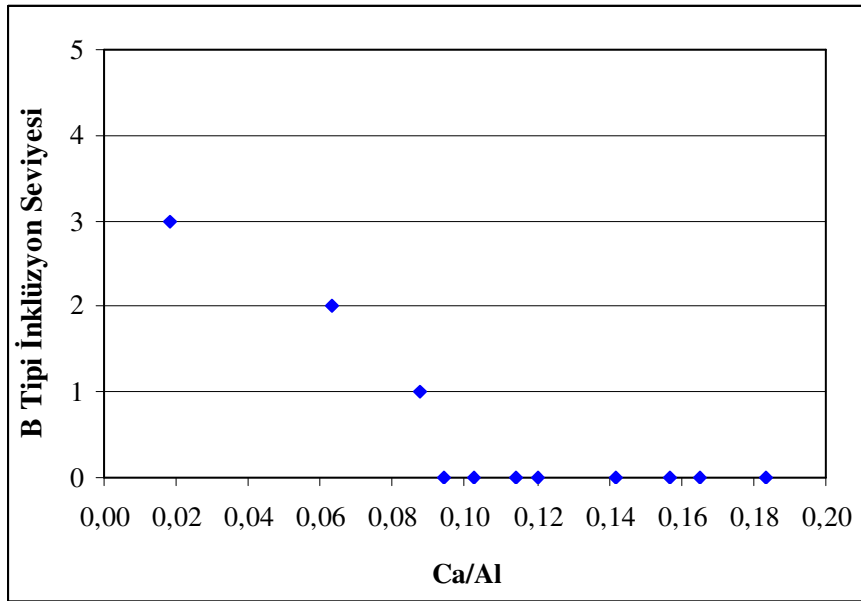
Şekil 4.41 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının çelikte kalan MnS inklüzyonları miktarı üzerine etkisi.

Ca/S oranının artması ile uzamış MnS inklüzyonu miktarının azaldığı, Ca/S oranının 0,6'nın üzerine artması ile MnS inklüzyonlarının tamamen modifiye edildiği tespit edilmemiştir (Şekil 4.42). Ca/S oranı inklüzyon modifikasyonu başarısını artırıcı yönde etki göstermekle birlikte, inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde Ca ve S miktarlarının öncelikli olarak etkili olduğu belirlenmiştir.

Ca/Al oranının artması ile modifiye olmamış alumina inklüzyonları miktarının azaldığı, Ca/Al oranının 0,09'un üzerine artması ile alumina inklüzyonlarının tamamen modifiye edildiği tespit edilmemiştir (Şekil 4.43). Ca/Al oranının inklüzyon modifikasyonu başarısını artırıcı yönde etki göstermekle birlikte, inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde Ca, Al ve S miktarlarının öncelikli olarak etkili olduğu belirlenmiştir.



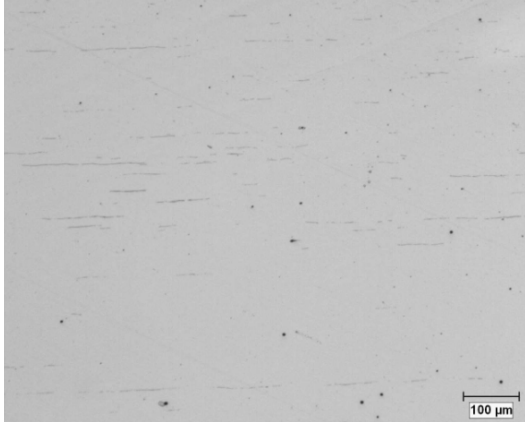
Şekil 4.42 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca/S oranının çelikte kalan MnS inklüzyonları miktarı üzerine etkisi.



Şekil 4.43 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca/Al oranının çelikte kalan modifiye olmamış Al_2O_3 inklüzyonları miktarı üzerine etkisi.

Pota fırını koşullarında Ca, S ve Al miktarlarının inklüzyon modifikasyonu başarısı açısından geçiş aşamasında olduğu koşullarda Ca/S ve Ca/Al oranları artırılarak başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanabileceği belirlenmiştir. Ca, Al ve S miktarlarının ideal seviyenin çok dışında olduğu durumlarda ise Ca/S ve Ca/Al oranlarını artırmanın inklüzyon modifikasyonu başarısını artırma üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi uygulanmamış çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında genel olarak Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmiş, S miktarındaki artışın iç yapılarda uzamış MnS inklüzyonları miktarı artışı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Kalsiyum işlemi uygulanmamış, S miktarı yüksek (>80 ppm) çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında yoğun miktarda uzamış MnS inklüzyonları tespit edilirken, S miktarı düşük (<80 ppm) çeliklerde ise nispeten daha düşük oranlarda MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.44-45).

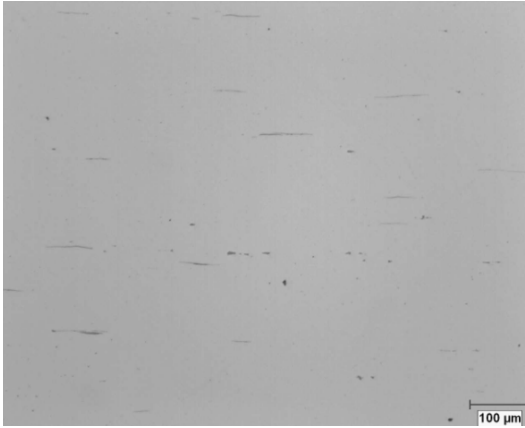


Deney No: 13 (Ca: 0 ppm)

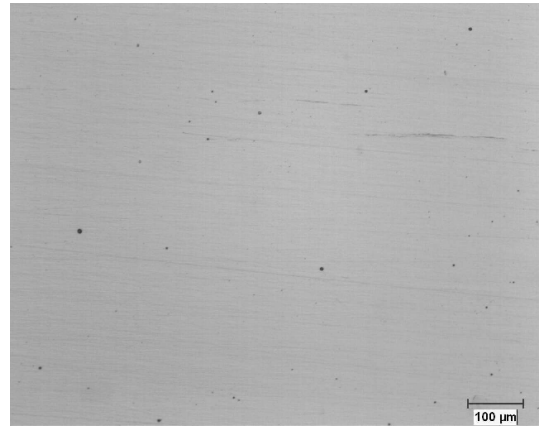


Deney No: 14 (Ca : 0 ppm)

Şekil 4.44 : Kalsiyum işlemi uygulanmamış, S miktarı yüksek (>80 ppm) çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).



Deney No: 15 (Ca: 0 ppm)



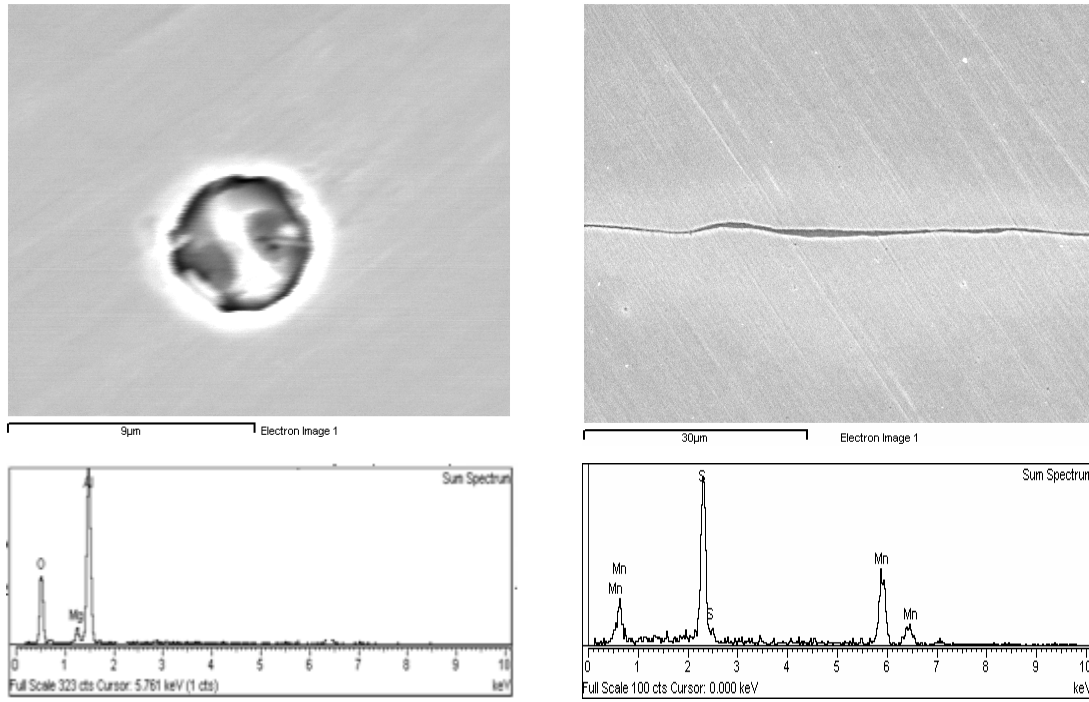
Deney No: 16 (Ca : 0 ppm)

Şekil 4.45 : Kalsiyum işlemi uygulanmamış, S miktarı düşük (<80 ppm) çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

Deneyler sonucunda, kalsiyum işlemi uygulanmayan çeliklerde düşük S seviyelerinde bile MnS oluşumu gözlenmiş, sadece S miktarının düşürülmesi ile MnS oluşumunun tamamen engellenemeyeceği görülmüştür. MnS oluşumunun

engellenmesi veya MnS inklüzyonlarının modifiye edilerek, sürekliliğin sağlanması için kalsiyum işleminin gerekli olduğu belirlenmiştir.

SEM incelemeleri sonucunda Ca içermeyen çeliklerin iç yapılarında genel olarak Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları görülmüştür. Sıcak haddeleme sırasında, MnS inklüzyonlarının haddeleme yönüne paralel uzama, Al_2O_3 inklüzyonlarının ise genel olarak dentritik kırılma gösterdiği tespit edilmiş olmakla birlikte nadiren deforme olmadan küresel formda kalan Al_2O_3 inklüzyonları da tespit edilmiştir (Şekil 4.46).

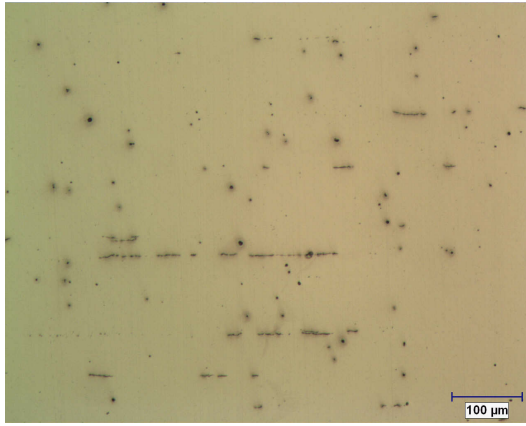


Şekil 4.46 : Ca içermeyen çeliklerde tespit edilen Al_2O_3 ve MnS inklüzyonu SEM görüntüsü.

Deneyler sırasında, kalsiyum işlemi uygulanmadığı halde Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları içermeyen veya gözardı edilebilecek oranlarda MnS inklüzyonları içeren temiz iç yapılar da tespit edilmiştir. Bu durum, kimyasal kompozisyon, termodinamik ve kinetik koşulların çelik temizliği üzerindeki etkisini ortaya koymakla birlikte, kalsiyum işlemi uygulanmadan çelik temizliğinde sürekliliğin sağlanması mümkün değildir.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında yoğun miktarda modifiye olmamış Al_2O_3 , MnS ve sıvı çelikten uzaklaştırılamayan küresel inklüzyonlar tespit edilmiş, inklüzyon modifikasyonunun başarılı olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.47). Sıvı çelik kalsiyum

miktarının artmasına bağı olarak ise çelikte kalan inklüzyon miktarında azalma gözlenmiştir.



Deney No: 17 (Ca: 8 ppm)

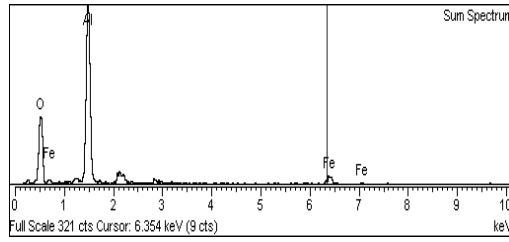
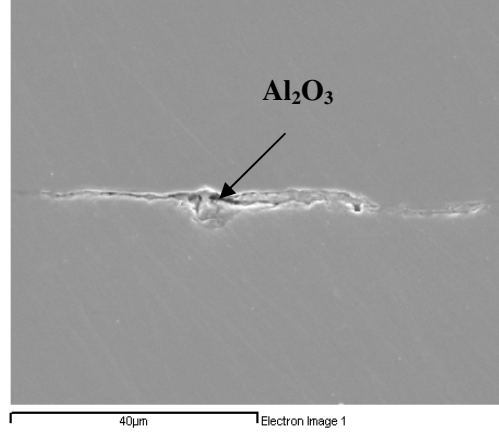
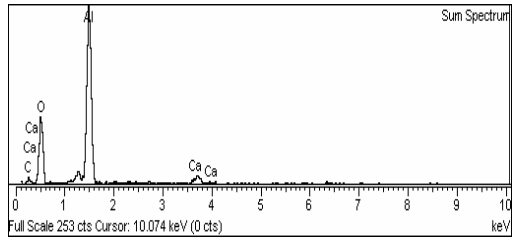
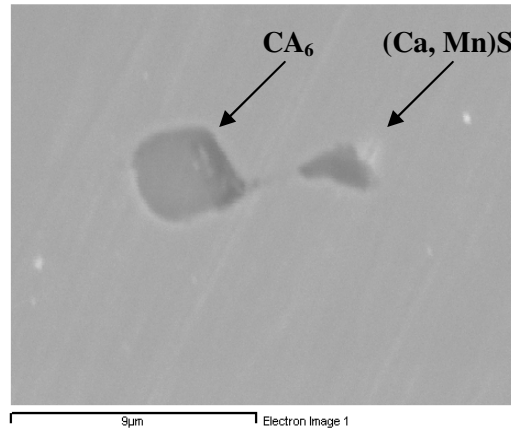


Deney No: 18 (Ca: 18 ppm)

Şekil 4.47 : 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

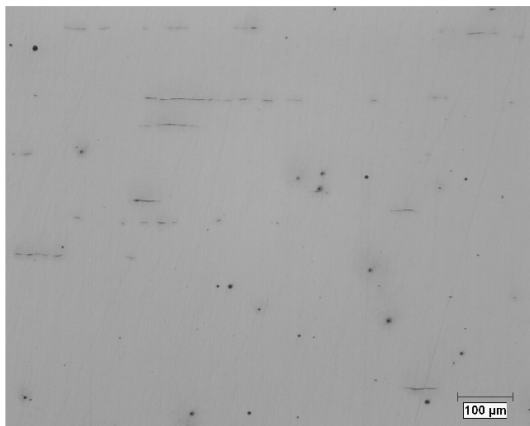
Pota fırını koşullarında 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerde sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda hakim olan genel kalsiyum aluminat yapısının $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı düşük, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA_6) olduğu belirlenmiştir. Kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının genel olarak küresel forma yakın olmakla birlikte, sıcak haddeleme sırasında deforme oldukları görülmüştür (Şekil 4.48). Ayrıca, yoğun miktarda CA_6 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları içeren çeliklerde sürekli döküm prosesi sırasında nozul tıkanması ve akış kesilmesi problemleri gözlenmiştir.

Pota fırını koşullarında 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerde sıcak haddeleme sırasında uzama gösteren MnS ve dentritik kırılma gösteren Al_2O_3 inklüzyonları görülmüştür (Şekil 4.48). İç yapılarda yoğun miktarda çelikten uzaklaştırılamayan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarına ilave olarak, modifiye olmamış inklüzyonların varlığı kalsiyum işleminin amacına ulaşmadığını ortaya koymaktadır. Kalsiyum işlemi ile minimum inklüzyon seviyesinin elde edilmesi ve inklüzyonların modifiye edilerek daha zararsız hale dönüştürülmesinin aksine, çeliğin inklüzyon içeriği artmış, hedeflenen inklüzyonlar modifiye edilemediği gibi sıvı çelikten uzaklaştırılamayan daha zararlı inklüzyon oluşumları gerçekleşmiştir.

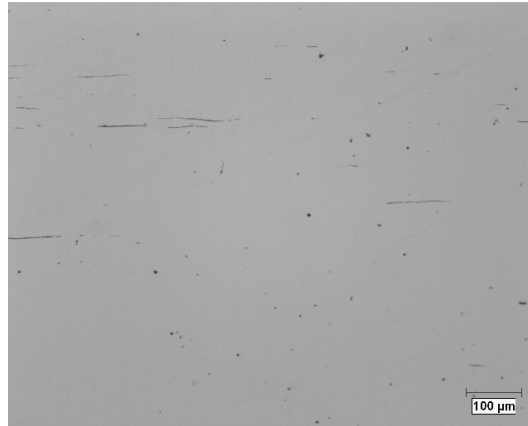


Şekil 4.48 : 20 ppm'in altında Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat ve Al_2O_3 inklüzyonları SEM incelemesi.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 20-30 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonu başarısında nispeten iyileşme görülmekle birlikte yeterli seviyede olmadığı, iç yapılarda hakim olan genel kalsiyum aluminat yapısının CA_2 tipinde kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarından oluştuğu ve yoğun miktarda modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarının bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.49-50).

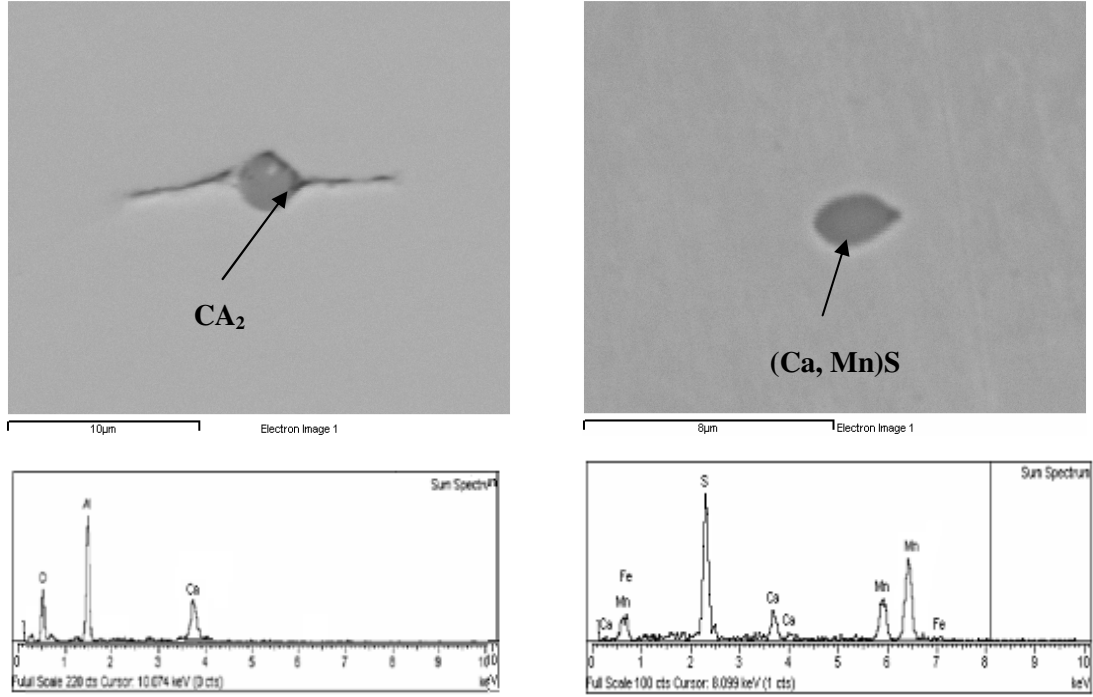


Deney No: 19 (Ca: 22 ppm)



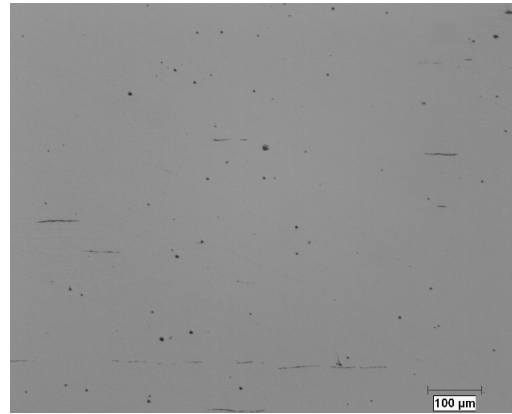
Deney No: 20 (Ca: 28 ppm)

Şekil 4.49 : 20-30 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).



Şekil 4.50 : 20-30 ppm Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat ve (Ca, Mn)S inklüzyonu SEM görüntüsü.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 30-40 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde inklüzyon uzaklaştırma açısından belirgin bir iyileşme görülmekle birlikte, uzamış MnS inklüzyonlarının tamamen elimine edilemediği belirlenmiştir (Şekil 4.51).

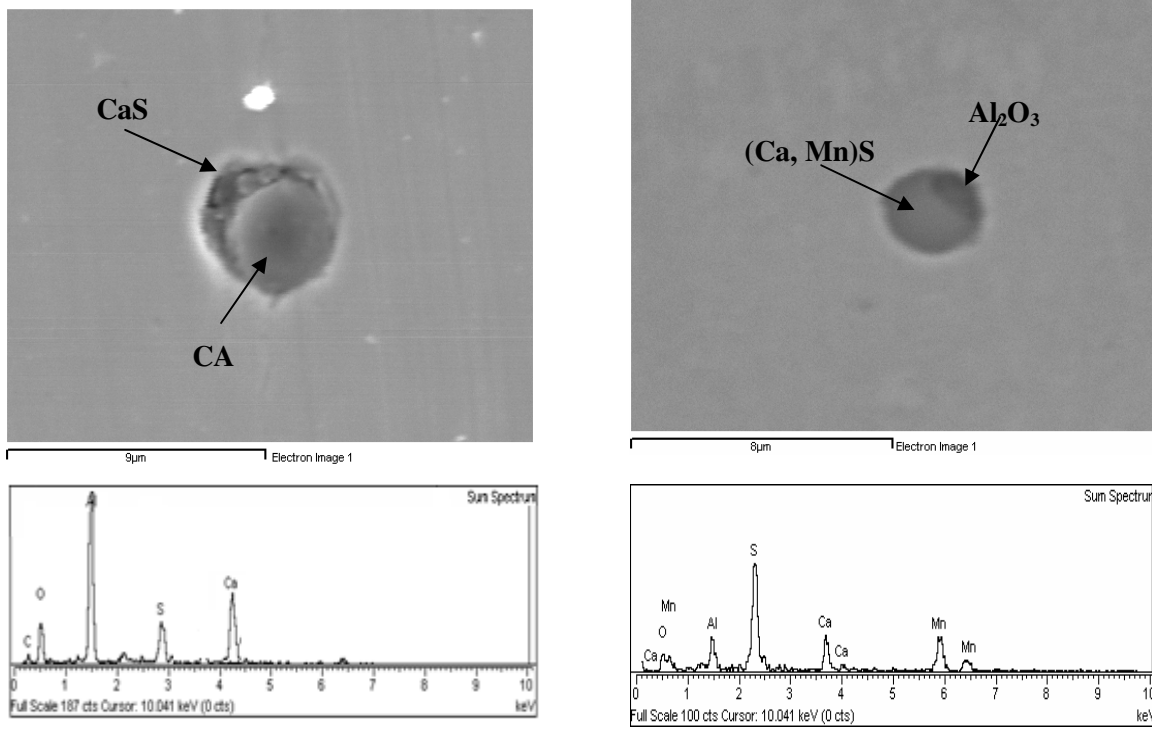


Deney No: 21 (Ca:35 ppm)

Şekil 4.51 : 30-40 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

Sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında hakim olan genel kalsiyum aluminat yapısının CA tipinde modifiye olmuş ve CA₂ tipinde kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarından oluştuğu, kalsiyum aluminat inklüzyonlarının genel olarak küresel formda oldukları tespit edilmiştir. Kalsiyum aluminat

inklüzyonları çevresinde (Ca,Mn)S tabakasının oluşmaya başlaması ideal kalsiyum aluminat yapısına yaklaşıldığını göstermektedir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 : 30-40 ppm Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat ve küresel sülfid inklüzyonu SEM incelemesi.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 30-40 ppm aralığında Ca içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında Al₂O₃ inklüzyonları gözlenmemiş olmakla birlikte uzamış MnS inklüzyonları tespit edilmiştir. Ayrıca, iç yapılarda küresel sülfid inklüzyonları tespit edilmiş, sülfid şekil kontrolünün sağlanmaya başladığı fakat yetersiz olduğu görülmüştür.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 30-40 ppm Ca içeren çeliklerde sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda Al₂O₃ inklüzyonlarının görülmemesi, düşük miktarda MnS inklüzyonlarının bulunması, çelikte kalan inklüzyon miktarının yüksek olmaması inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğunu göstermektedir.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 40-60 ppm aralığında Ca içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında modifiye olmamış Al₂O₃ ve MnS inklüzyonları görülmemiş, oldukça düşük seviyede küresel inklüzyonlar tespit edilmiştir (Şekil 4.53).



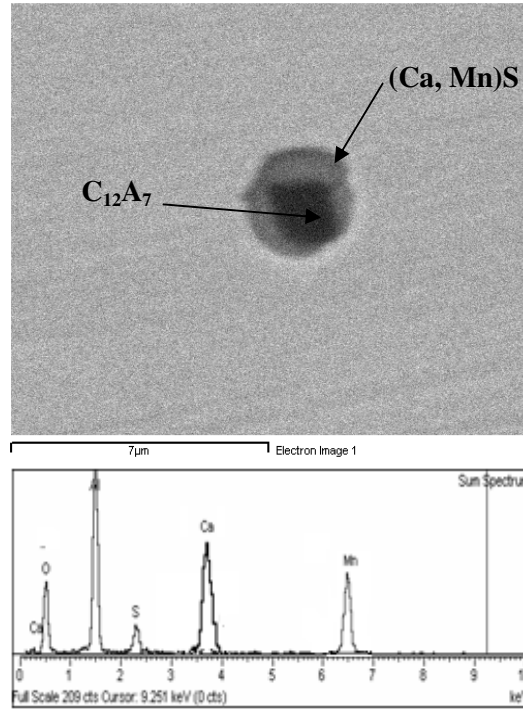
Deney No: 22 (Ca: 42 ppm)



Deney No: 24 (Ca: 60 ppm)

Şekil 4.53 : 40-60 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

SEM incelemeleri sonucunda genel kalsiyum aluminat yapısının $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yüksek, tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat (C_{12}A_7) tiplerinden oluştuğu, kalsiyum aluminat inklüzyonlarının merkezde C_{12}A_7 çekirdeği, $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}$ kabuk ile çevrelenmiş dubleks inklüzyonlar şeklinde olduğu görülmüştür (Şekil 4.54).

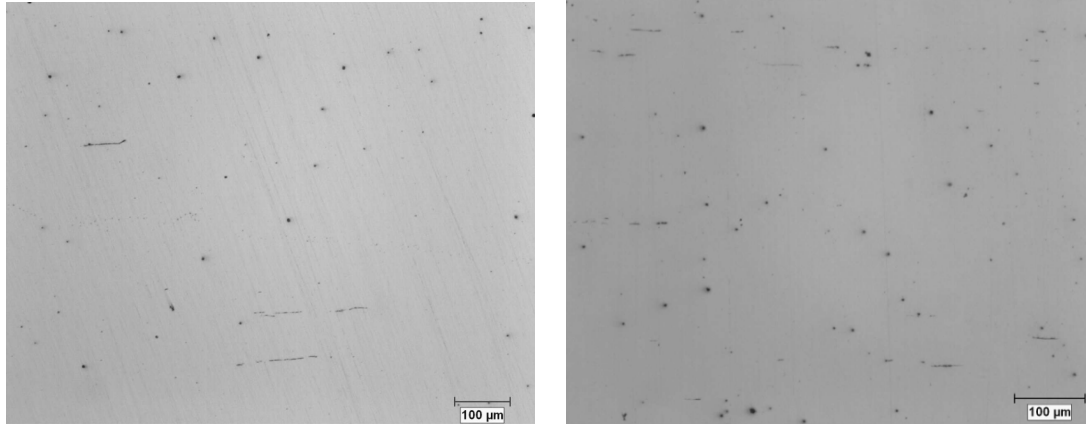


Şekil 4.54 : 40-60 ppm Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi (SEM).

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 40-60 ppm Ca içeren çeliklerde, haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış inklüzyonların (Al_2O_3 , MnS) bulunmaması, çelikten uzaklaştırılamamış inklüzyon miktarının oldukça düşük seviyede ve küresel

inklüzyonlardan (ASTM E45/D1-2) oluşması, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanarak inklüzyonların çelikten uzaklaştırıldığının göstergesidir.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerin sıcak haddelenme sonrası iç yapılarında Ca artışına bağlı olarak modifiye olmamış MnS ve çelikten uzaklaştırılamamış inklüzyon miktarında artış tespit edilmiştir (Şekil 4.55).



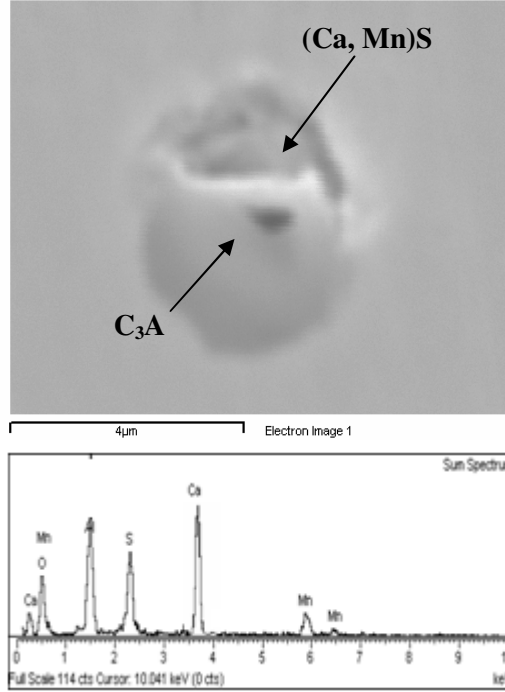
Deney No: 25 (Ca: 68 ppm)

Deney No: 27 (Ca: 86 ppm)

Şekil 4.55 : 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

SEM incelemelerinde iç yapılarda hakim olan genel kalsiyum aluminat tipinin $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı çok yüksek, kısmen modifiye olmuş C_3A tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları olduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının sıcak haddeleme sırasında hafif oranda deforme olduğu, nadiren yapısında (Ca,Mn)S bulundurdukları belirlenmiştir (Şekil 4.56).

Ayrıca, iç yapılarda yoğun miktarda küresel CaS inklüzyonları tespit edilmiş, nadiren (Ca, Mn)S inklüzyonları gözlenmiştir. Ca miktarının aşırı yüksek olmasına bağlı olarak, CaO içeriği çok yüksek kalsiyum aluminat (C_3A) ve CaS inklüzyonları oluşumu gerçekleşmiştir. Ayrıca, haddeleme yönünde uzamış MnS inklüzyonları görülmüş, Al_2O_3 inklüzyonları tespit edilmemiştir.



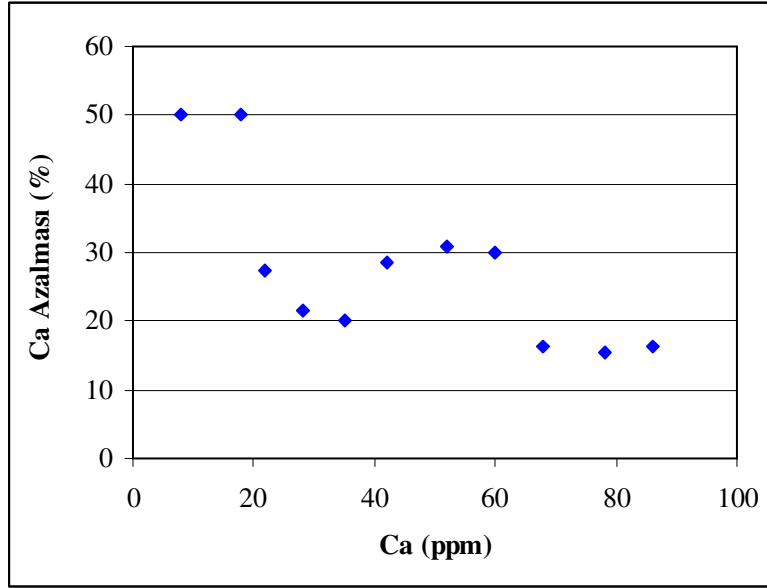
Şekil 4.56 : 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi (SEM).

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde, çelikten uzaklaştırılamayan inklüzyon miktarının yüksek olması ve MnS inklüzyonlarının varlığı, inklüzyon modifikasyonunun başarılı olmadığını göstermektedir.

Pota fırını ve sürekli döküm proseslerinde Ca veriminin düşmesine neden olabilecek proses uygunsuzluğu görülen dökümler değerlendirme dışı bırakılarak, pota fırını-tandış sürecinde Ca miktarlarında % azalma değerleri incelenmiştir. Pota fırınında 20 ppm'in altında Ca içeren dökümlerde pota fırını-tandış sürecinde Ca miktarındaki azalma, reoksidasyon ve kalsiyum buharlaşması nedeniyle olabileceği düşüncesiyle değerlendirme dışı bırakılmıştır. Pota fırını-tandış sürecinde Ca miktarında en fazla azalma oranı (%30) 40-60 ppm Ca içeren çeliklerde tespit edilmiştir. Ca veriminin düşmesine etki eden faktörlerin değerlendirme dışı bırakıldığı düşünüldüğünde, pota fırını-tandış sürecinde Ca miktarındaki azalma çelikten uzaklaştırılabilen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının elde edildiğinin göstergesidir (Şekil 4.57).

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu başarısında en önemli faktör pota fırını koşullarıdır. Sürekli döküm koşullarında ise Ca buharlaşması, oksidasyon, reoksidasyon ve refrakter aşınması gibi inklüzyon modifikasyonu başarısını olumsuz yönde etkileyen faktörlerin kontrol altına alınması, yüksek inklüzyon barındırma

kapasitesine sahip tandış curufları ile çalışılması gerekir. Pota fırını-tandış sürecinde Ca miktarındaki azalma ile inklüzyon modifikasyonu başarısı arasında ilişki kurulabilmesi için Ca verimini düşüren dış kaynaklı etkenlerin olmadığından emin olunması gerekir (Şekil 4.57).



Şekil 4.57 : Enjekte edilen Ca miktarına bağlı olarak pota fırını-tandış sürecinde %Ca Azalması.

Sonuç olarak, kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelikte bulunan Ca miktarının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde belirleyici etkiye sahip olduğu, Ca miktarının yetersiz veya gereğinden yüksek olması durumunda inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü belirlenmiştir. Pota fırını koşullarında “40-60 ppm arasında Ca içeren çeliklerde tam modifiye olmuş, çelik üretim koşullarında sıvı fazda olan, sıcak haddeleme sırasında küresel formda kalan ideal kalsiyum aluminat tiplerinin elde edilebileceği, MnS ve Al_2O_3 inklüzyonlarının elimine edilerek başarılı bir modifikasyonunun gerçekleştirilebileceği” tespit edilmiştir. Ayrıca, Ca, S ve Al miktarlarının inklüzyon modifikasyonunun başarısı üzerinde öncelikli olarak etkili olduğu “Ca/S ve Ca/Al oranlarındaki artışın ise inklüzyon modifikasyonu başarısını artırıcı yönde etki gösterdiği” tespit edilmiştir.

4.3.3 İdeal Al miktarının belirlenmesi

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunması gereken ideal Al miktarının belirlenmesi amacıyla, sıvı çeliğin Ca, S miktarı, işlem sıcaklığı, karıştırma süresi ve karıştırma şiddeti inklüzyon modifikasyonu başarısını olumsuz yönde etkilemeyecek

şekilde belirli aralıklarda tutulup, Al miktarı değiştirilerek sıcak haddeleme sonrası inklüzyon yapısındaki değişimler incelenmiştir (Çizelge 4.21-4.23).

Çizelge 4.21 : Deney Koşulları.

Toplam Oksijen (ppm)	Ca (ppm)	S (ppm)	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Şiddeti (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)
40 - 50	40 - 50	60 - 70	3-5	0,20 - 0,30	1590 - 1600

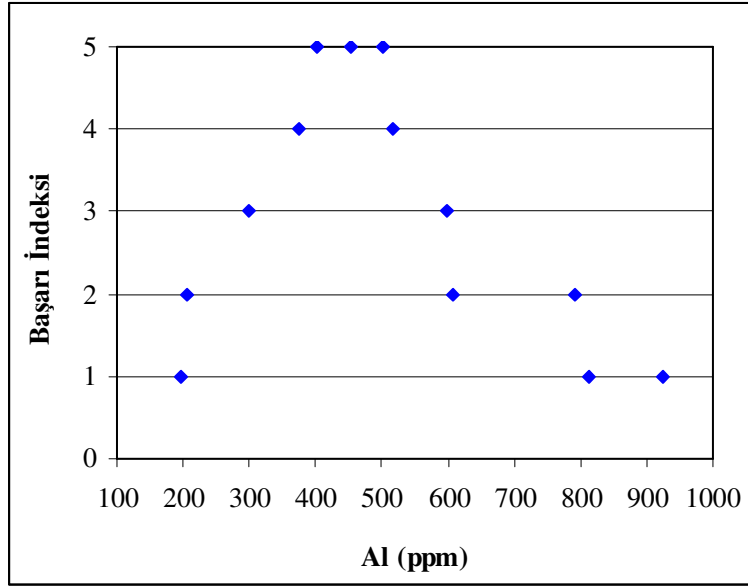
Çizelge 4.22 : Al miktarındaki değişimin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin incelenmesi ile ilgili deney sonuçları.

Deney No	Pota Fırını	Tandış	İnklüzyon Seviyesi (ASTM E45)				Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	İnklüzyon Modifikasyonu Başarısı
	Al _s ilk (ppm)	Al _s (ppm)	D	C	B	A		
28	98	78	5	0	4	4	CA ₆	+
29	196	158	5	0	2	3	CA ₆	+
30	206	173	4	0	1	2	CA ₂	++
31	298	216	3	0	0	1	CA	+++
32	376	359	2	0	0	1	CA	++++
33	402	343	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
34	452	373	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
35	502	437	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
36	516	483	2	0	0	0	CA	++++
37	598	514	3	0	0	1	CA	+++
38	608	552	4	0	1	2	CA ₂	++
39	792	685	5	0	1	2	CA ₂	++
40	812	745	5	0	2	3	CA ₆	+
41	925	862	5	0	2	4	CA ₆	+

Çizelge 4.23 : Al miktarındaki değişimin kalsiyum aluminat tipi üzerine etkisi.

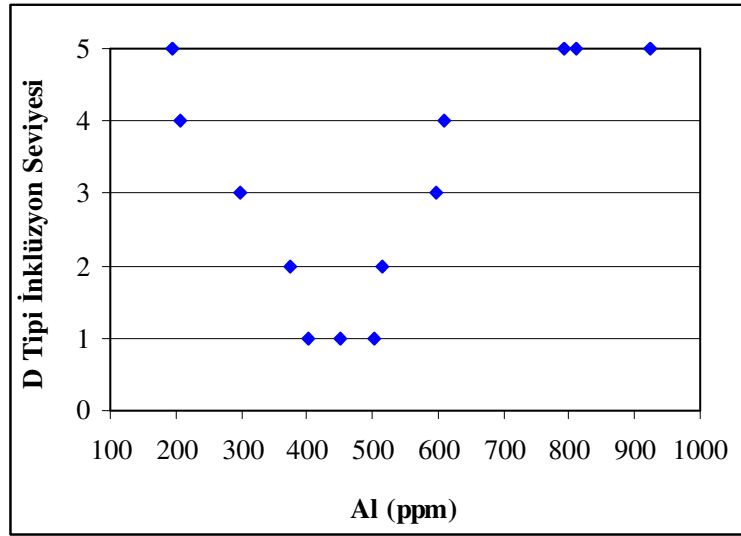
Deney No	Başlangıç Al (ppm)	SEM Elementel Analizi (%Atomik)						Hesaplanan Oksit ve Sülfidler (%)						CaO/Al ₂ O ₃	Tahmin Edilen Kalsiyum Aluminat Tipi
		Ca	Al	Mn	S	Si	Mg	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaS	MnS		
28	98	4,8	95,2					9,2	90,8					0,10	CA ₆
29	196	11,5	88,5					20,7	79,3					0,26	CA ₆
30	206	24,2	75,8					39,0	61,0					0,64	CA ₂
31	298	36,2	46,7	0,0	6,2	2,5	8,4	42,6	33,1	12,0	3,5	8,8		1,29	CA + CaS
32	376	43,6	40,9	23,3	34,6	0,4	1,1	36,4	23,0	1,2	0,5	12,7	26,2	1,58	CA + CaS + MnS
33	402	27,5	28,8	16,6	19,3	3,7	4,1	37,4	21,7	6,2	5,5	4,1	25,0	1,72	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
34	452	32,2	29,7	17,7	20,4			45,5	22,9			4,3	27,3	1,99	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
35	502	37,8	27,2	11,2	18,3	4,6	0,8	45,0	20,0	1,2	6,8	10,4	16,5	2,25	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
36	516	34,1	33,5	9,5	15,5	1,8	0,6	44,8	26,6	1,0	2,9	9,6	15,1	1,68	CA + CaS
37	598	35,2	35,6	10,1	16,5	1,9	0,7	43,9	27,1	1,0	2,9	9,8	15,3	1,62	CA + CaS + MnS
38	608	23,7	38,3	0,0	9,8	3,3	1,9	29,1	39,9	3,9	6,8	20,3	0,0	0,73	CA ₂ + CaS
39	792	29,1	51,7	0,0	12,5	4,2	2,4	27,0	42,0	3,9	6,8	20,3	0,0	0,64	CA ₂ + CaS
40	812	15,7	77,2			3,3	3,8	25,6	62,8	6,2	5,4			0,41	CA ₆
41	925	15,4	84,6					26,6	73,4					0,36	CA ₆

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının artışı ile inklüzyon modifikasyonu başarısının arttığı, 400-500 ppm aralığında en yüksek seviyeye çıktığı, 500 ppm'in üzerine artması ile birlikte inklüzyon modifikasyonu başarısının tekrar düşmeye başladığı gözlenmiştir (Şekil 4.58).



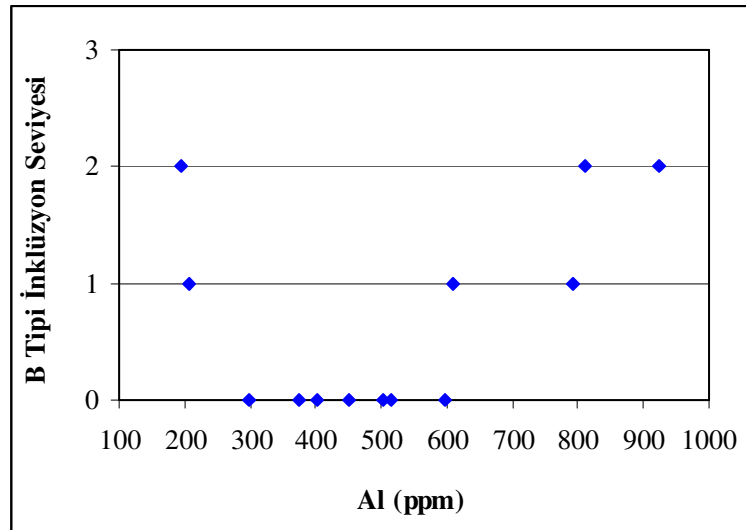
Şekil 4.58 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının artışı ile çelikte kalan küresel inklüzyon (D tipi) miktarının azaldığı, en düşük küresel inklüzyon miktarlarının (ASTM E45/D1-2) 400-500 ppm aralığında Al içeren çeliklerde elde edildiği belirlenmiştir. 400 ppm'in altında ve 500 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde ise çelikte kalan küresel inklüzyon miktarının yüksek seviyede olduğu, 400-500 ppm aralığından uzaklaşıldıkça çelikten uzaklaştırılamayan küresel inklüzyon miktarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.59). Bu durum, kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının 400-500 ppm aralığında olması durumunda, kalsiyum enjeksiyonu ile sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanarak sıvı çelikten uzaklaştırılabilen, küresel inklüzyonların elde edilebileceğini ortaya koymaktadır.



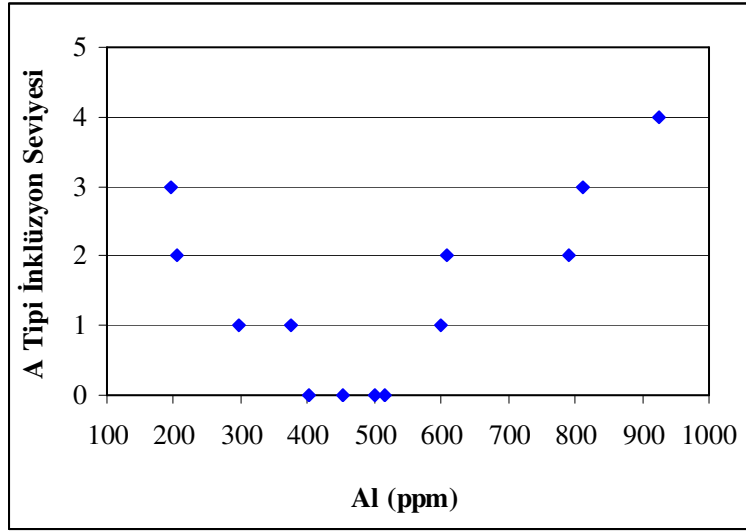
Şekil 4.59 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan Al miktarının 300-600 ppm aralığında olduğu durumlarda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda alumina inklüzyonları (B tipi) tespit edilmemiştir. Al miktarının 300 ppm'in altına düşmesi ve 600 ppm'in üzerine artması ile birlikte çelikte kalan alumina inklüzyonları miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.60). Bu durum, kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan Al miktarının 300-600 ppm aralığında olması durumunda, alumina inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarına dönüştürülerek sıvı çelikten uzaklaştırılabileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.60 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının çelikte kalan alumina inklüzyonu miktarı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının 400-500 ppm aralığında olduğu koşullarda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda uzamış MnS inklüzyonları (A tipi) tespit edilmemiştir. Al miktarının 400 ppm'in altına düşmesi ve 500 ppm'in üzerine artması ile MnS inklüzyonları miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.61). Bu durum, kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının 400-500 ppm aralığında olması durumunda sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanmasına bağlı olarak sülfid şekil kontrolünün de başarılı olacağını ortaya koymaktadır.



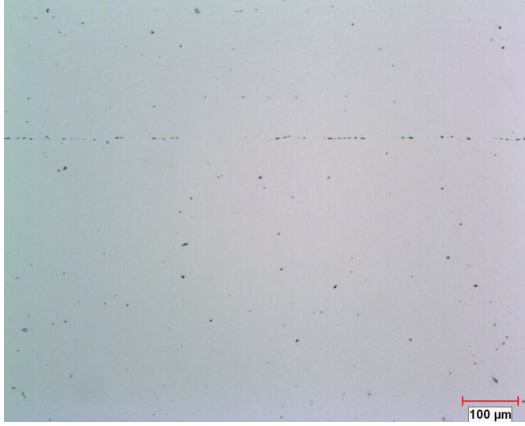
Şekil 4.61 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının çelikte kalan uzamış MnS inklüzyonu miktarı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının 200 ppm'in altında olması durumunda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda yoğun miktarda modifiye olmamış inklüzyonlar (Al_2O_3 , MnS) ve sıvı çelikten uzaklaştırılamamış inklüzyonlar tespit edilmiştir (Şekil 4.62).

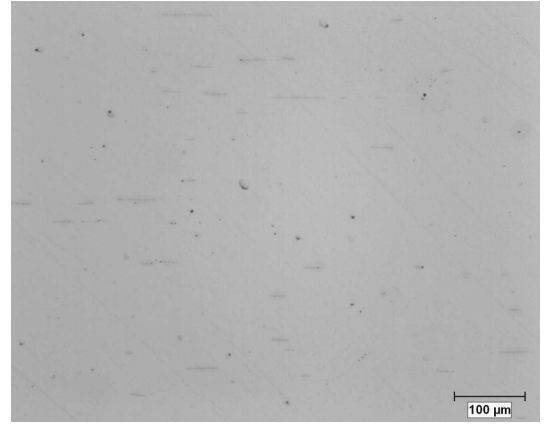
SEM incelemelerinde iç yapılarda CaO/Al_2O_3 oranı çok düşük, çelik üretim şartlarında katı fazda olan, kısmen modifiye olmuş CA_6 ve CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları, yoğun miktarda Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.63).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik Al miktarının 200 ppm'in altında olması durumunda enjekte edilen Ca'un büyük oranda deoksidasyonda harcandığı ve sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü ve sülfid şekil kontrolü için yeterli Ca'un kalmadığı düşünülmektedir. Bu durumun sonucu olarak ise sıvı çelikten uzaklaştırılamayan

CaO içeriği çok düşük CA_6 ve CA_2 tipinde kalsiyum aluminat oluşumları gerçekleşmiş, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları modifiye edilememiştir.

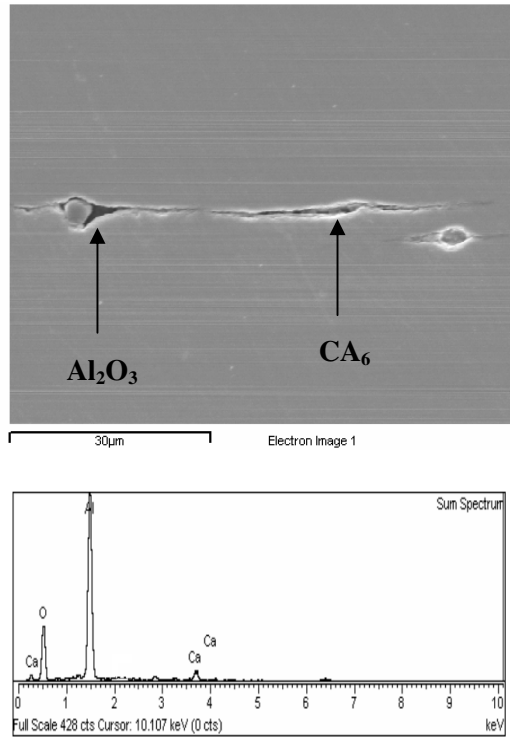


Deney No: 28 (Al: 98 ppm)



Deney No: 29 (Al: 196 ppm)

Şekil 4.62 : 200 ppm'in altında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X)

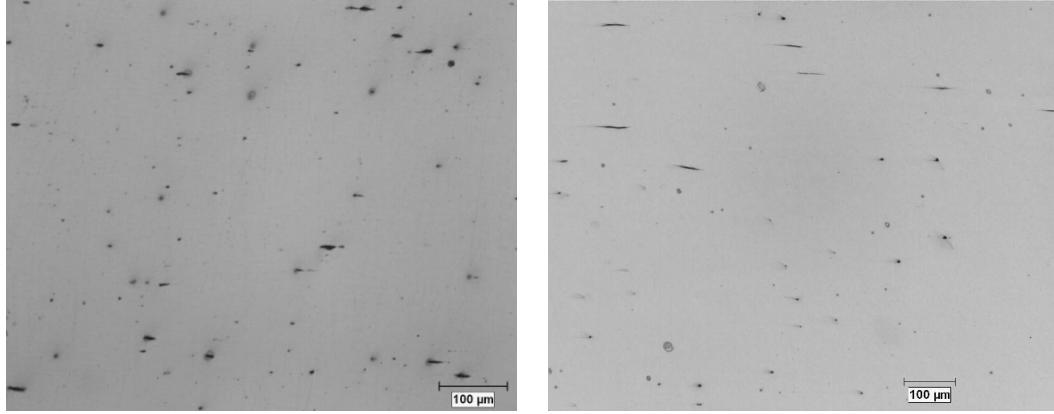


Deney No: 29 (Al: 196 ppm)

Şekil 4.63 : 200 ppm'in altında Al içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi SEM görüntüsü.

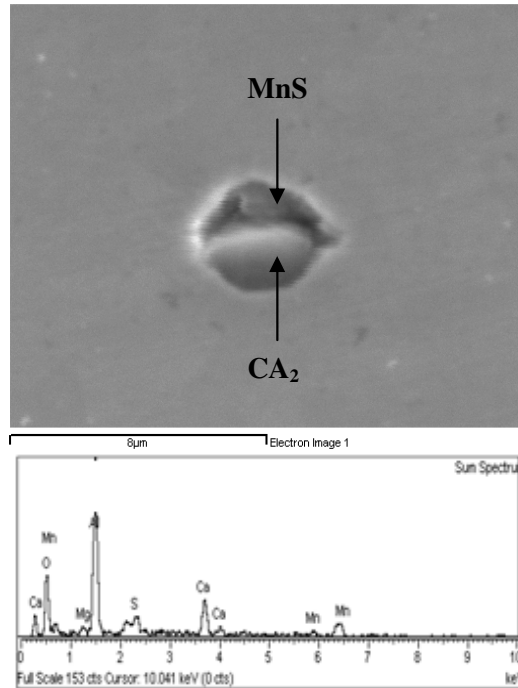
Al miktarının 200-300 ppm aralığında olması durumunda genel kalsiyum aluminat yapısının CA_2 tipinde olduğu tespit edilmiş, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları miktarında nispeten azalma gözlenmiştir. Al miktarının 300-400 ppm seviyesine çıkması ile ise

genel kalsiyum aluminat tipinin CA tipinde olduğu görülmüş, Al_2O_3 inklüzyonları tespit edilmemiş, düşük miktarda MnS inklüzyonları görülmüştür (Şekil 4.64-65).



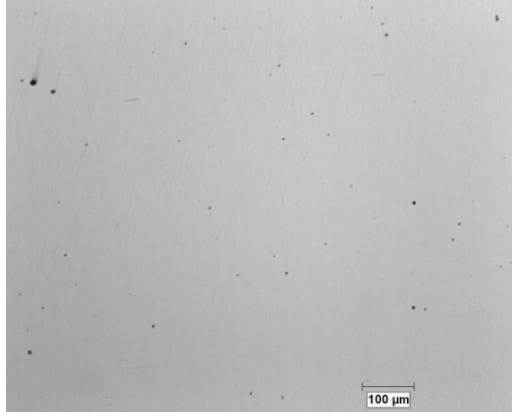
Deney No: 30 (Al: 206 ppm) **Deney No: 32 (Al: 376 ppm)**
Şekil 4.64 : 200-400 ppm arasında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 200-300 ppm Al içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun başarılı olmadığı, 300-400 ppm arasında Al içeren çeliklerde ise kısmen başarılı olduğu belirlenmiştir.

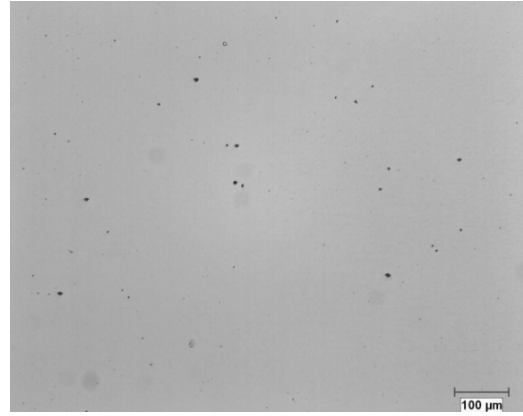


Deney No: 30 (Al: 206 ppm)
Şekil 4.65 : 200-400 ppm arasında Al içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi SEM görüntüsü.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 400-500 ppm arasında Al içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmemiş, oldukça düşük miktarda küresel inklüzyonlar gözlenmiştir (Şekil 4.66).

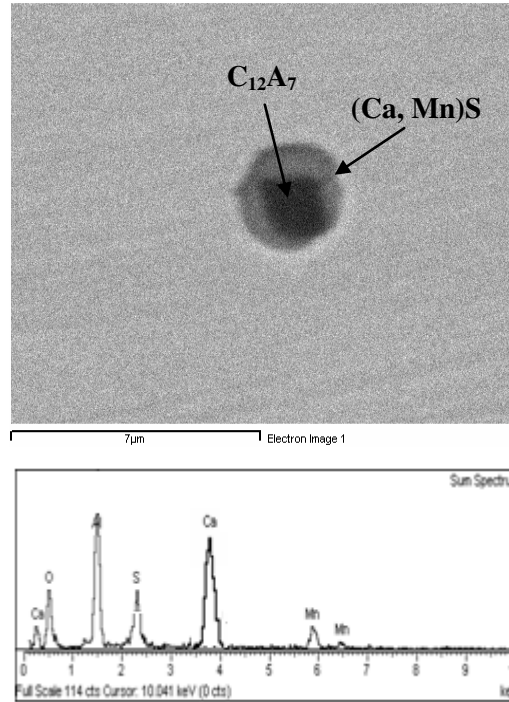


Deney No: 33 (Al: 402 ppm)



Deney No: 35 (Al: 502 ppm)

Şekil 4.66 : 400-500 ppm aralığında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

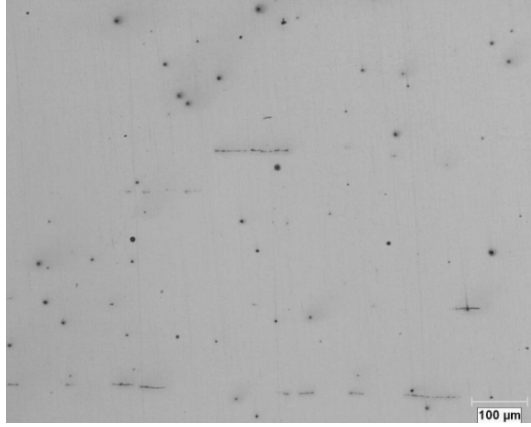


Deney No: 34 (Al: 452 ppm)

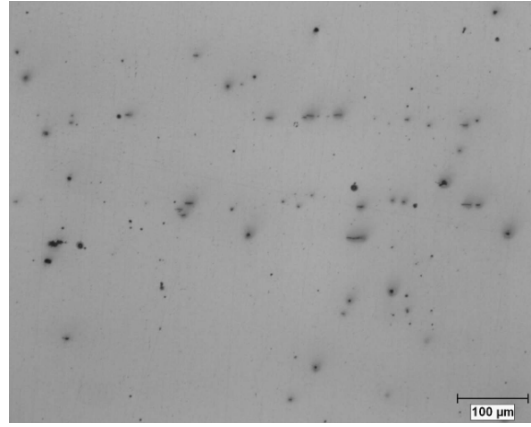
Şekil 4.67 : 400-500 ppm aralığında Al içeren çeliklerde tespit edilen kalsiyum aluminat tipi.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 400-500 ppm aralığında Al içeren çeliklerde genel kalsiyum aluminat yapısının $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yüksek, tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat (C_{12}A_7) tiplerinden oluştuğu, kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CaS ve MnS kabuk ile çevrelenmiş dubleks inklüzyonlar olduğu görülmüştür (Şekil 4.67). Haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış inklüzyonların bulunmaması ve genel inklüzyon miktarının oldukça düşük seviyede olması, inklüzyon modifikasyonunun başarılı olduğunun göstergesidir.

Kalsiyum işlemi öncesi 500-800 ppm aralığında Al içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında düşük miktarda modifiye olmamış Al_2O_3 , yüksek miktarda uzamış MnS ve çelikten uzaklaştırılamamış küresel inklüzyonlar tespit edilmiştir (Şekil 4.68).



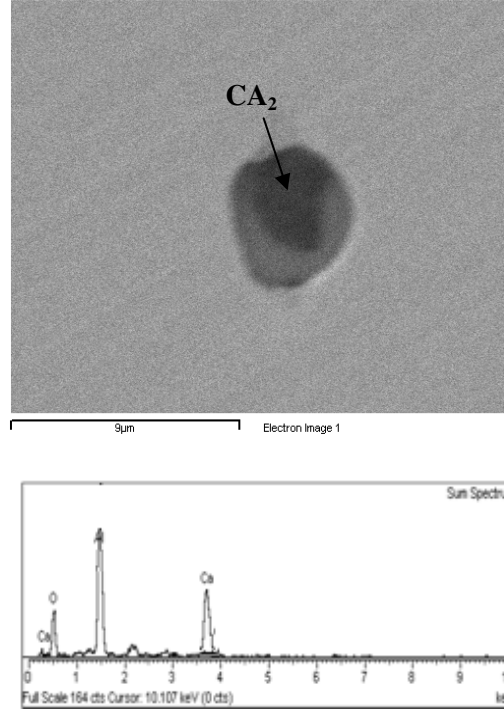
Deney No: 37 (Al: 598 ppm)



Deney No: 39 (Al: 792 ppm)

Şekil 4.68 : 500-800 ppm aralığında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

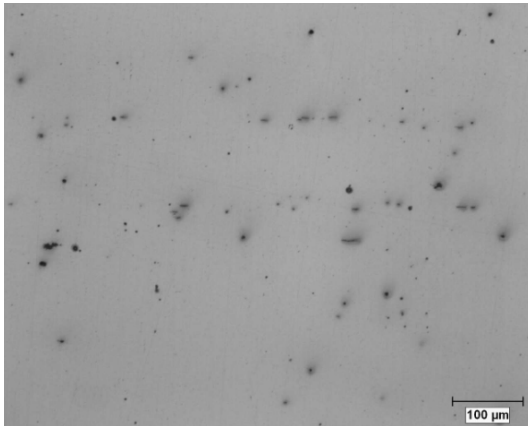
500-800 ppm aralığında Al içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında, küresel formda olan modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA) tespit edilmekle birlikte, genel kalsiyum aluminat yapısının $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı düşük, küresel forma yakın, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_2) tespit edilmiştir (Şekil 4.69).



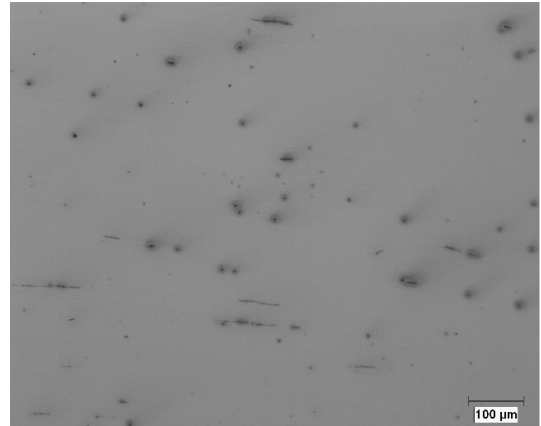
Deney No: 38 (Al: 608 ppm)

Şekil 4.69 : 500-800 ppm aralığında Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

800 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında, CaO/Al_2O_3 oranı düşük, küresel formda olmayan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_6) tespit edilmiştir (Şekil 4.71). Ayrıca, çelik üretim koşullarında katı fazda olan Al_2O_3 ve kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının sürekli döküm prosesi sırasında nozul içerisinde birikerek nozul tıkanmalarına neden olduğu görülmüştür.



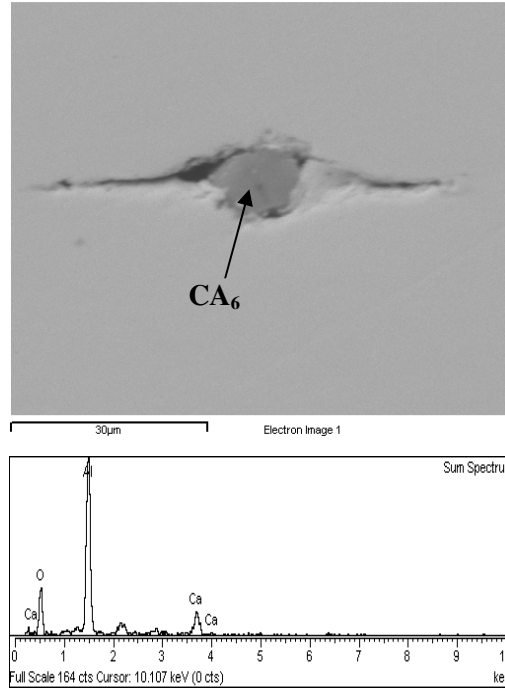
Deney No: 40 (Al: 812 ppm)



Deney No: 431(Al: 925 ppm)

Şekil 4.70 : 800 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde genel inklüzyon yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi 800 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde yapılan denemelerde haddeleme sonrası iç yapılarda yoğun miktarda modifiye olmamış Al_2O_3 , MnS inklüzyonları ve sıvı çelikten uzaklaştırılamamış kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir. Al miktarının 800 ppm'in üzerine çıkmasıyla çelikten uzaklaştırılamayan ve modifiye olmamış inklüzyon miktarında artış görülmüştür (Şekil 4.70).



Deney No: 41 (Al: 925 ppm)

Şekil 4.71 : 800 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde tespit edilen genel kalsiyum aluminat yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çeliğin içerdiği Al miktarının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, kalsiyum enjeksiyonu öncesi 400-500 ppm aralığında çözünmüş Al içeren çeliklerde, tam modifiye olmuş, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları elde edilerek başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanmıştır. 300-400 ppm ve 500-600 ppm aralığında Al içeren çeliklerde ise modifiye olmuş, çelik üretim şartlarında büyük oranda sıvı fazda olan kalsiyum aluminat tipleri elde edilmiş, Al_2O_3 inklüzyonlarının modifiye edildiği, MnS inklüzyonlarının ise tamamen modifiye edilemediği, inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu belirlenmiştir.

Pota fırını koşullarında 300 ppm'in altında Al içeren çeliklerde sıvı çelikte kalan serbest oksijen miktarının yüksek olması ve Ca enjeksiyonu ile birlikte Ca'un bir kısmının deoksidasyonda harcanarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanamamasına bağlı olarak, 600 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde ise kalsiyum aluminat-CaS denge reaksiyonu gereği Al miktarının yüksek olması sıvı kalsiyum aluminat dönüşümüne nazaran CaS reaksiyonunun daha aktif hale gelmesine bağlı olarak, inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü belirlenmiştir.

Sonuç olarak, "tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün ve başarılı bir inklüzyon uzaklaştırmanın sağlanabilmesi için pota fırını koşullarında sıvı çelik Al miktarının 400-500 ppm aralığında olması gerektiği" tespit edilmiştir.

4.3.4 İdeal karıştırma süresinin belirlenmesi

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası inklüzyon yüzey alanlarının büyütülmesi ve inklüzyonların yüzdürülerek çelikten curufa geçirilmesi amacıyla, pota tabanından argon gazı ile nihai karıştırma işlemi uygulanmaktadır.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkilerini belirlemek amacıyla, aynı deney koşullarında Ca, S, Al, işlem sıcaklığı ve karıştırma şiddeti inklüzyon modifikasyonu başarısını olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde belirli aralıklarda tutulmuş, kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma sürelerinin değişimine bağlı olarak, sıcak haddeleme sonrasında alınan numuneler optik mikroskop ve SEM'de incelenmiş, inklüzyon modifikasyonu başarısı değerlendirilmiştir (Çizelge 4.24-26).

Çizelge 4.24 : Deney Koşulları.

Toplam Oksijen (ppm)	Ca (ppm)	S (ppm)	Al (ppm)	Nihai Karıştırma Şiddeti (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)
40 - 50	40 - 50	60 - 70	400 - 500	0,20 - 0,30	1590 - 1600

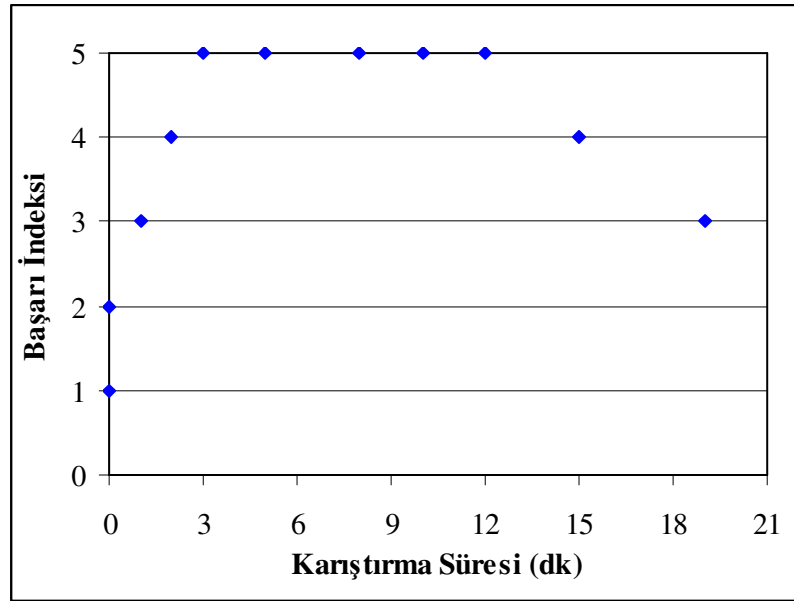
Çizelge 4.25 : Karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

Deney No	Karıştırma Süresi (dk)	İnküzyon Seviyesi (ASTM E45)				Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	İnküzyon Modifikasyonu Başarısı
		D	C	B	A		
42	0	5	0	0	1	CA	+
43	0	5	0	0	0	C ₁₂ A ₇	++
44	1	4	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++
45	2	3	0	0	0	C ₁₂ A ₇	++++
46	3	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	++++
47	5	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
48	8	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
49	10	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
50	12	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	++++
51	15	3	0	0	1	CA	+++
52	19	4	0	1	2	CA ₂	+++

Çizelge 4.26 : Karıştırma süresinin kalsiyum aluminat tipi üzerine etkisi.

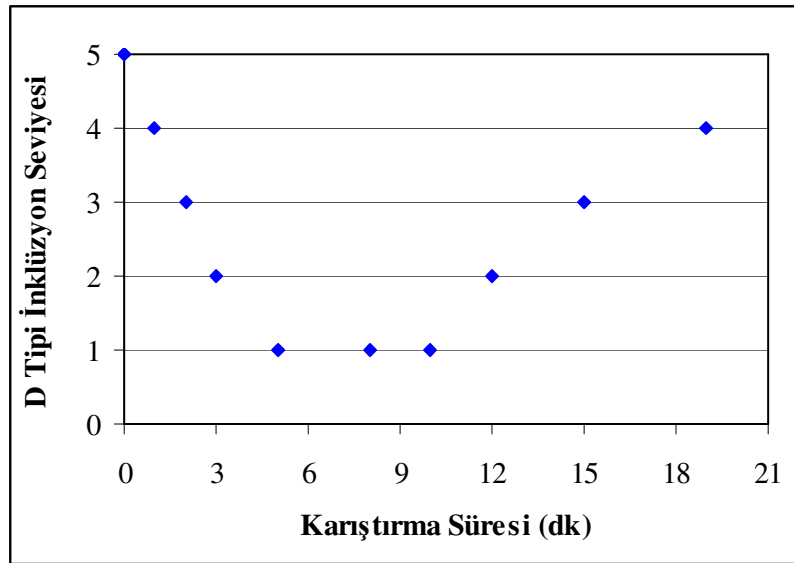
Deney No	Karıştırma Süresi (dk)	SEM Elementel Analizi (%Atomik)						Hesaplanan Oksit ve Sülfürler (%)						CaO/Al ₂ O ₃	Tahmin Edilen Kalsiyum Aluminat Tipi
		Ca	Al	Mn	S	Si	Mg	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaS	MnS		
42	0	28,5	34,6	12,3	21,1		3,4	31,9	28,1	5,6		14,4	19,9	1,14	CA + CaS + MnS
43	0	42,8	47,5			2,2	7,5	56,1	31,2	9,9	2,9			1,80	C ₁₂ A ₇
44	1	29,6	31,9	19,8	12,1	1,6	5,0	46,0	24,8	7,8	2,5		18,9	1,85	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
45	2	32,2	33,7	16,2	15,9	1,6	0,5	48,0	25,1	0,7	2,4		23,8	1,91	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
46	3	21,2	21,3	27,1	25,7	2,0	2,7	34,0	17,1	4,3	3,3		41,3	1,99	C ₁₂ A ₇ + MnS
47	5	40,4	30,0	8,7	18,7	0,3	1,9	45,9	22,7	2,8	0,4	15,1	13,1	2,03	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
48	8	30,5	24,0	18,4	24,5	1,0	1,7	38,4	18,9	2,6	1,6	9,6	28,9	2,04	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
49	10	50,8	32,5		16,7			50,8	24,2			25,0		2,09	C ₁₂ A ₇ + CaS
50	12	40,9	29,1	6,0	15,2	5,2	3,6	45,1	20,8	5,1	7,4	13,2	8,5	2,17	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
51	15	36,7	40,5	5,32	10,7	4,58	2,1	45,39	29,389	3,0	6,63	7,85	7,71	1,54	CA + CaS + MnS
52	19	40,7	42,4	0	10,4	4,43	2,02	44,36	30,986	3,0	6,48	15,2		1,43	CA + CaS

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma süresinin artışı ile birlikte çelikte kalan inklüzyon miktarında düşme gözlenmiş, nihai karıştırma süresinin inklüzyon tiplerinden ziyade inklüzyonların çelikten uzaklaştırılması üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu sonrası 3-12 dk arasında karıştırma uygulanan çeliklerde başarılı bir inklüzyon uzaklaştırma sağlanabileceği, 5-10 dk. arasında karıştırma uygulanan çeliklerde ise en düşük inklüzyon seviyesinin (ASTM E45/D1) elde edilebileceği belirlenmiştir (Şekil 4.72).



Şekil 4.72 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi.

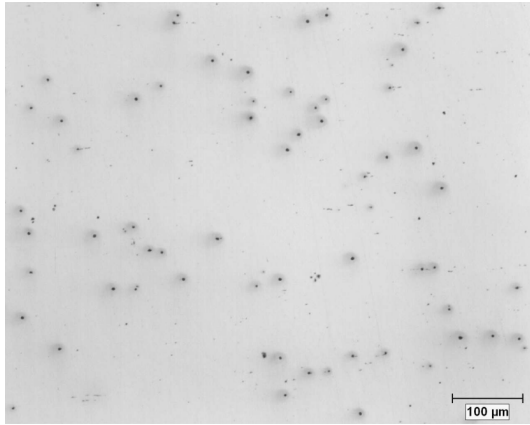
Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma uygulanmadığı ve karıştırma süresinin 3 dk.'nın altında durumlarda çelikte yüksek miktarda (ASTM E45/D3-5) küresel inklüzyonlar tespit edilmiş inklüzyon uzaklaştırma başarısının düşük olduğu görülmüştür. Nihai karıştırma süresinin 3-12 dk arasında olduğu durumda çelikte kalan küresel inklüzyonların en düşük seviyeye ulaştığı (ASTM E45/D1-2) görülmüş, karıştırma süresinin 12 dk.'nın üzerinde olduğu durumlarda ise çelikte kalan inklüzyon miktarında tekrar artış gözlenmiştir (Şekil 4.73).



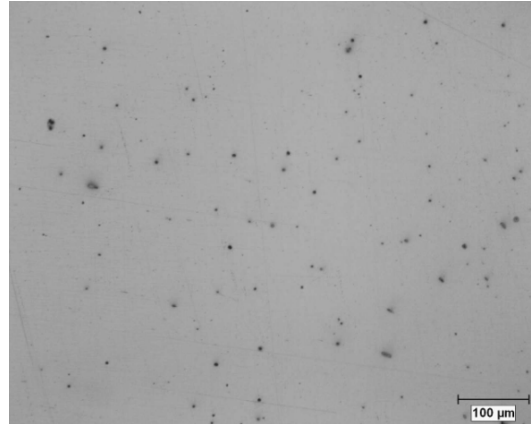
Şekil 4.73 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma süresinin çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

Bu sonuç, kalsiyum enjeksiyonu sonrası 3 dk.'nın altında karıştırmanın inklüzyon uzaklaştırma için yeterli olmadığını, 3-12 dk. arasında karıştırma ile ise ideal inklüzyon uzaklaştırmanın sağlanabileceğini, 12 dk'nın üzerinde karıştırma durumunda ise curuf-çelik etkileşiminin artarak inklüzyon modifikasyonu başarısının düşeceğini ve çelikte kalan inklüzyon miktarının artacağını ortaya koymaktadır.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma uygulanmadığı durumlarda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda oldukça yoğun miktarda küresel inklüzyonlar ve düşük seviyede uzamış MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.74).



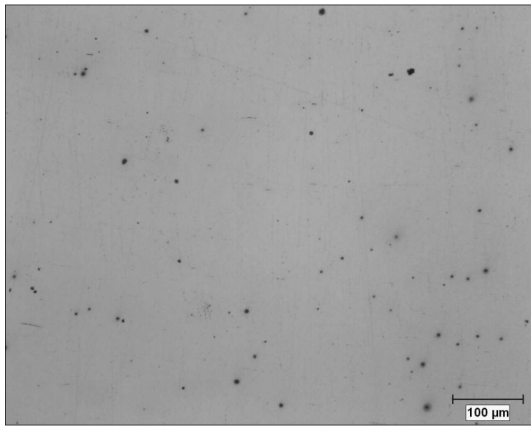
Deney No: 42 (Karıştırma Yok)



Deney No: 43 (Karıştırma Yok)

Şekil 4.74 : Nihai karıştırma uygulanmamadığı durumda genel inklüzyon yapısı (100X).

Karıştırma süresinin 1 dk. olduğu koşullarda nihai çelikte yoğun miktarda (ASTM E45/D4-5), 2 dk. olduğu koşullarda orta yoğunlukta (ASTM E45/D3-4) küresel inklüzyonlar tespit edilmiştir (Şekil 4.75).



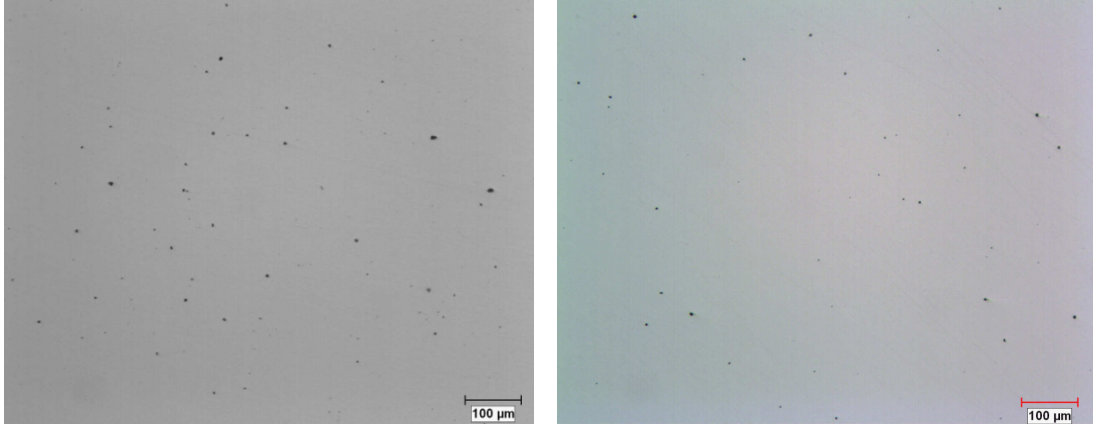
Deney No: 44 (Karıştırma Süresi:1 dk)



Deney No: 45 (Karıştırma Süresi: 2 dk)

Şekil 4.75 : Karıştırma süresinin 1-2 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).

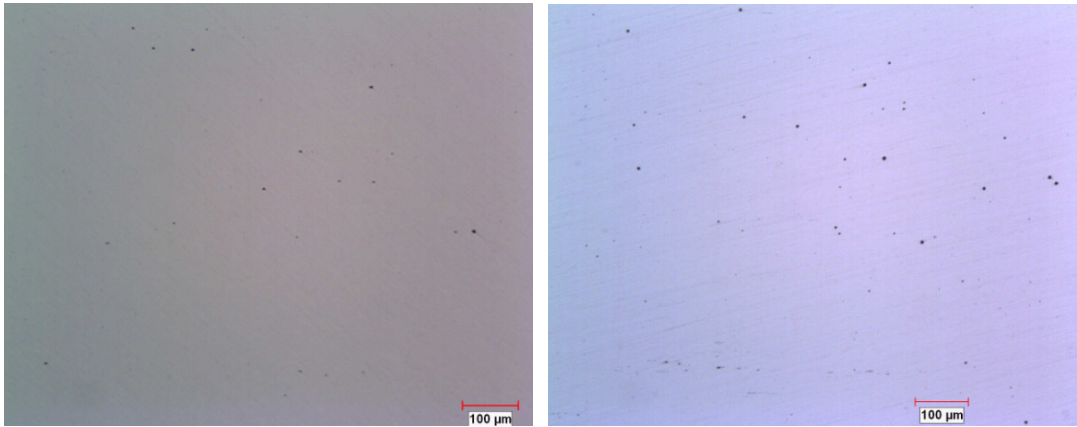
Karıştırma süresinin 3 dk. olduğu koşullarda nihai çelikte düşük miktarda (ASTM E45/D2), 5 dk. olduğu koşullarda ise oldukça düşük miktarda (ASTM E45/D1) küresel inklüzyonlar tespit edilmiştir (Şekil 4.76).



Deney No: 46 (Karıştırma Süresi: 3 dk) Deney No: 47 (Karıştırma Süresi: 5 dk)

Şekil 4.76 : Karıştırma süresinin 3-5 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).

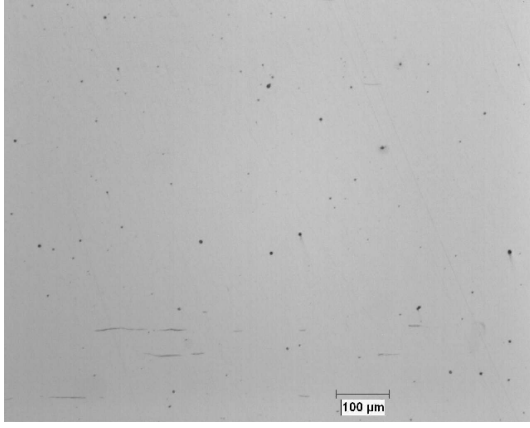
Karıştırma süresinin 8 ve 12 dk. olduğu koşullarda nihai çelikte oldukça düşük miktarlarda (ASTM E45/D1-2) küresel inklüzyonlar tespit edilmiştir (Şekil 4.77).



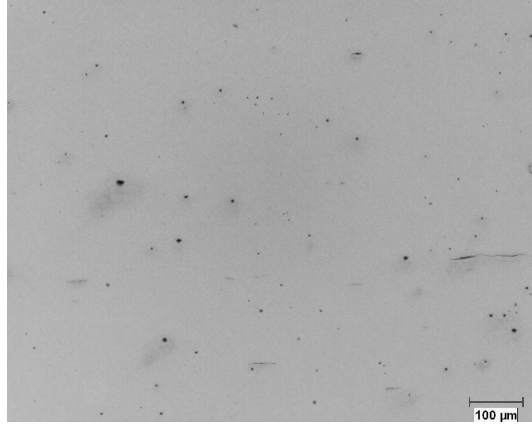
Deney No: 48 (Karıştırma Süresi: 8 dk) Deney No:50 (Karıştırma Süresi: 12 dk)

Şekil 4.77 : Karıştırma süresinin 8-12 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).

Karıştırma süresinin artması ile birlikte çelikte kalan inklüzyon miktarında azalma, karıştırma süresinin 12 dk.'nın üzerine çıkması ile ise inklüzyon miktarının tekrar artmaya başladığı gözlenmiştir. Karıştırma süresinin 15 dk. ve 19 dk. olduğu koşullarda nihai çelik inklüzyon miktarlarında artış (ASTM E45/D3-4) tespit edilmiş, iç yapılarda modifiye olmamış inklüzyonlar (Al_2O_3 , MnS) gözlenmiştir (Şekil 4.78).



Deney No: 51 (K. Süresi: 15 dk)



Deney No:52 (K. Süresi: 19 dk)

Şekil 4.78 : Karıştırma süresinin 15-19 dk. olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma yapılmadığı durumlarda inklüzyon modifikasyonu veriminin düştüğü, karıştırma süresinin 3-12 dk. arasında olduğu koşullarda başarılı bir inklüzyon uzaklaştırmanın gerçekleştiği, karıştırma süresinin 12 dk'nın üzerine çıkarılması ile ise curuf-çelik etkileşiminin artmasına bağlı olarak reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ve Ca veriminin düşmesi ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü tespit edilmiş, en düşük inklüzyon seviyesi ise nihai karıştırma süresinin 5-10 dk. arasında olduğu koşullarda elde edilmiştir.

Sonuç olarak, “tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün ve başarılı bir inklüzyon uzaklaştırmanın sağlanabilmesi için nihai karıştırma süresinin 3-12 dk. arasında olması gerektiği” tespit edilmiştir.

4.3.5 İdeal karıştırma şiddetinin belirlenmesi

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası pota tabanından argon gazı gönderilerek uygulanmakta olan karıştırmanın şiddeti, inklüzyon yüzey alanlarının büyütülmesi ve inklüzyonların yüzdürülerek çelikten curufa geçirilmesi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

Kalsiyum işlemi sırasında karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkilerini belirlemek amacıyla pota fırınında Ca, S, Al, işlem sıcaklığı ve karıştırma süresi inklüzyon modifikasyonu için ideal koşullarda tutulup, karıştırma şiddeti değiştirilerek nihai çelik inklüzyon yapısındaki değişimler incelenmiştir (Çizelge 4.27-29).

Çizelge 4.27 : Deney Koşulları.

Toplam Oksijen (ppm)	Ca (ppm)	S (ppm)	Al (ppm)	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)
40 - 50	40 - 50	60 - 70	400 - 500	3 - 5	1590 - 1600

Çizelge 4.28 : Karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin incelenmesi ile ilgili deney sonuçları.

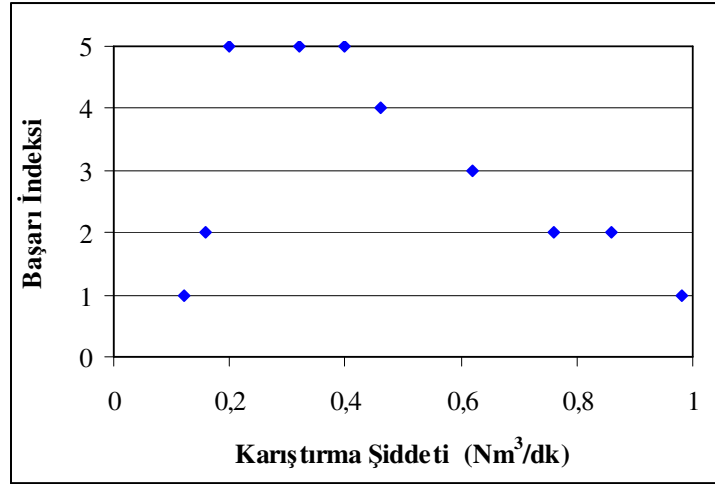
Deney No	Nihai Karıştırma Şiddeti (Nm ³ /dk)	İnklüzyon Seviyesi (ASTM E45)				Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	İnklüzyon Modifikasyonu Başarısı
		D	C	B	A		
53	0,12	4	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+
54	0,16	3	0	0	0	C ₁₂ A ₇	++
55	0,20	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
56	0,32	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
57	0,40	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
58	0,46	3	0	0	0	CA	+++
59	0,62	3	0	0	1	CA	+++
60	0,76	4	0	1	1	CA ₂	++
61	0,86	4	0	2	1	CA ₂	+
62	0,98	5	0	2	2	CA ₆	+
63	1,14	5	0	2	2	CA ₆	+

Çizelge 4.29 : Karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin incelenmesi ile ilgili deney sonuçları.

Deney No	Nihai Karıştırma Debi (Nm ³ /dk)	SEM Elementel Analizi (%Atomik)						Hesaplanan Oksit ve Sülfidler (%)						CaO/Al ₂ O ₃	Tahmin Edilen Kalsiyum Aluminat Tipi
		Ca	Al	Mn	S	Si	Mg	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaS	MnS		
53	0,12	47,2	40,3		12,5			51,6	29,9			18,5		1,73	C ₁₂ A ₇ + CaS
54	0,16	47,3	43,1		9,7			54,7	31,3			14,0		1,75	C ₁₂ A ₇ + CaS
55	0,20	39,7	36,3	7,1	11,1	5,1	0,7	50,4	25,7	1,0	7,3	5,7	10,0	1,96	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
56	0,32	41,4	37,1	9,2	12,3			55,4	26,8			4,5	13,3	2,06	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
57	0,40	30,6	28,5	17,5	13,9	4,0	5,5	44,8	20,8	8,1	5,9		20,4	2,15	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
58	0,46	30,5	32,8	13,9	19,0		3,7	39,4	25,4	5,7		7,9	21,6	1,55	CA + CaS + MnS
59	0,62	34,4	55,9			7,3	2,4	47,7	38,8	3,3	10,1			1,23	CA + CaS
60	0,76	24,2	26,2	15,4	29,4		4,9	17,6	22,8	8,5		24,4	26,7	0,77	CA ₂ + CaS + MnS
61	0,86	23,0	39,2	12,9	22,5	2,0	0,4	23,1	33,8	0,7	3,5	16,6	22,3	0,68	CA ₂ + CaS + MnS
62	0,98	14,3	68,3					29,6	70,4					0,42	CA ₆
63	1,14	7,2	62,2				0,9	18,3	79,36	2,3	0,0	0	0	0,23	CA ₆

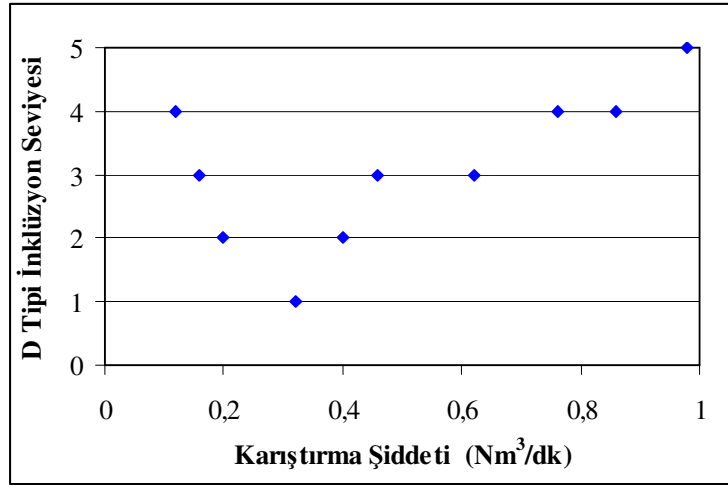
120 ton sıvı çelik içeren potada kalsiyum enjeksiyonu sonrası uygulanan nihai karıştırma şiddetinin 0,2 Nm³/dk'nın altında olduğu durumlarda inklüzyon modifikasyonu başarısının düşük olduğu, karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk olduğu durumlarda en başarılı inklüzyon modifikasyonunun sağlandığı, karıştırma şiddetinin 0,4 Nm³/dk'nın üzerine artması ile ise inklüzyon modifikasyonu

başarısının düştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.79). Bu sonuç, karıştırma şiddetinin yeterli seviyede olmaması durumunda pota fırınında yeterli inklüzyon uzaklaştırmanın sağlanamayacağını, karıştırma şiddetinin gereğinden fazla olması durumunda ise curuf-metal etkileşimi nedeni ile reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ve Ca veriminin düşmesine bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğünü ortaya koymaktadır.



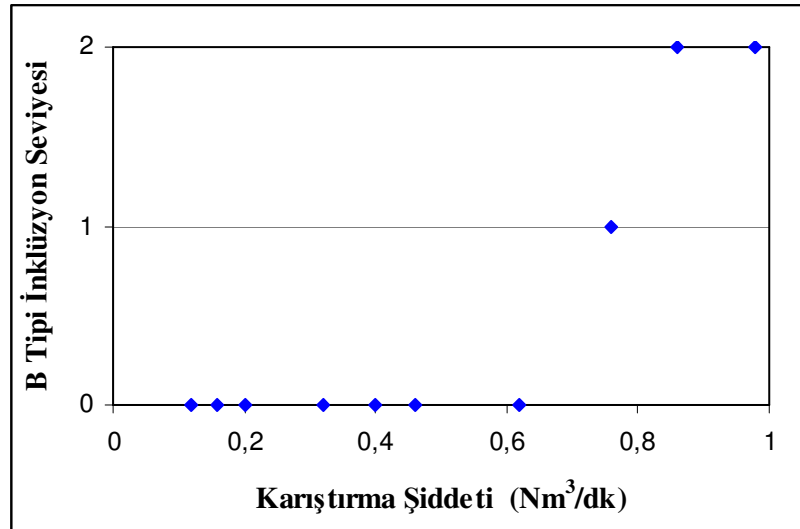
Şekil 4.79 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin 0,2 Nm³/dk'nın altında olduğu durumlarda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda yüksek miktarda, karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk olduğu durumlarda en düşük küresel inklüzyon seviyesi tespit edilmiştir. Karıştırma şiddetinin 0,4 Nm³/dk'nın üzerine artırılması ile ise çelikten uzaklaştırılamayan küresel inklüzyon miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.80). Bu sonuç, kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma şiddetinin yeterli olmaması durumunda inklüzyon uzaklaştırmanın başarılı olmadığını, karıştırma şiddetinin gereğinden fazla olması durumunda ise curuf-metal etkileşimi nedeni ile reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ve Ca veriminin düşmesine bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.80 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

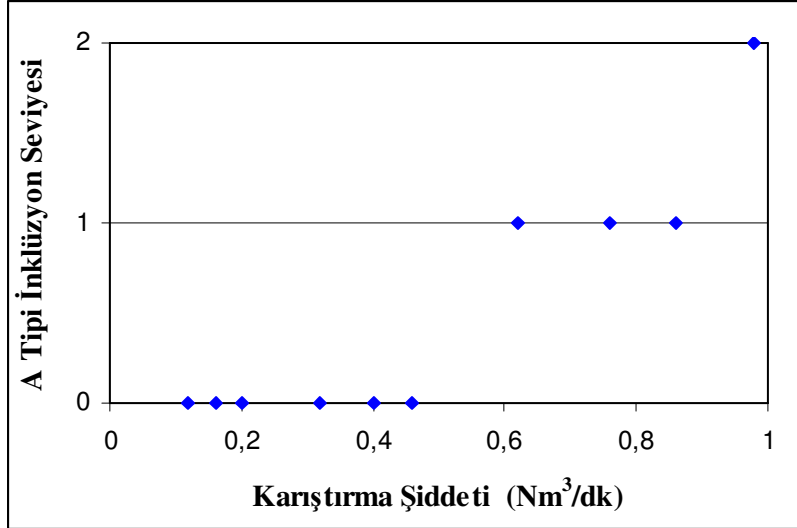
Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin $0,6 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın altında olduğu durumlarda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış alumina inklüzyonları tespit edilmemiş, karıştırma şiddetinin $0,6 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın üzerine artırılması ile modifiye olmamış alumina inklüzyonlarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.81). Bu sonuç, kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma şiddetinin gereğinden fazla olması durumunda curuf-metal etkileşimi nedeni ile reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ve Ca veriminin düşmesine bağlı olarak oksit şekil kontrolü başarısının düştüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.81 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin çelikte kalan alumina inklüzyonları miktarı üzerine etkisi.

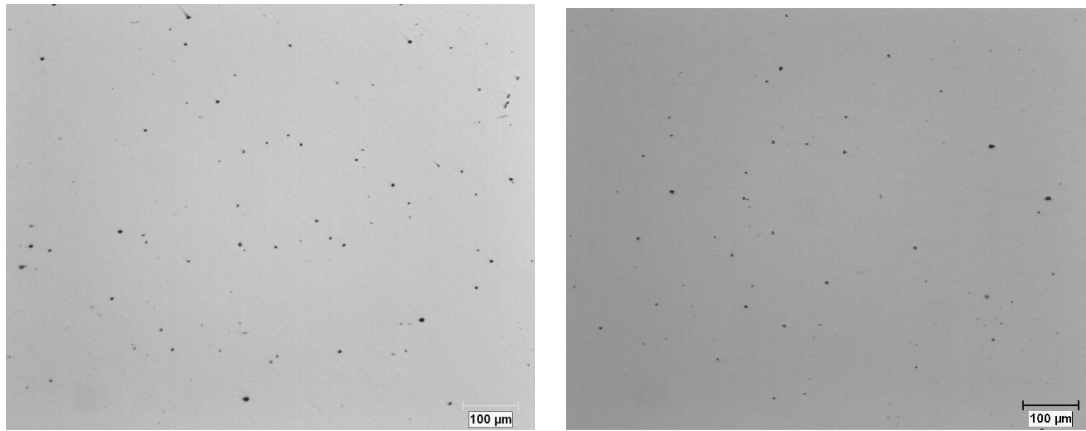
Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin $0,4 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın altında olduğu durumlarda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış MnS

inklüzyonları tespit edilmemiş, karıştırma şiddetinin $0,4 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın üzerine artırılması ile modifiye olmamış MnS inklüzyonları miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.82). Bu sonuç, kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma şiddetinin gereğinden fazla olması durumunda curuf-metal etkileşiminin artması ile reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ve Ca veriminin düşmesine bağlı olarak sülfür şekil kontrolü başarısının düştüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.82 : Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin çelikte kalan alumina inklüzyonları miktarı üzerine etkisi.

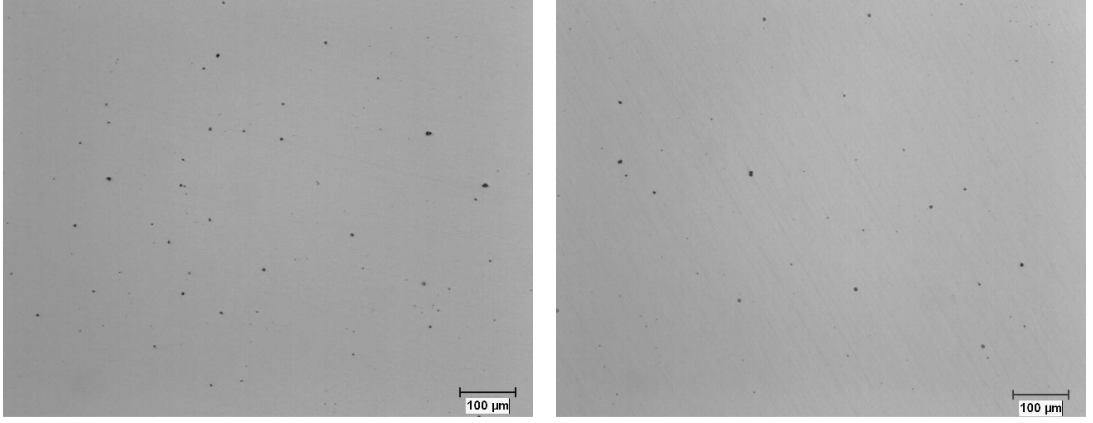
Kalsiyum enjeksiyonu sonrası uygulanan nihai karıştırma şiddetinin $0,2 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın altında olduğu durumlarda sıcak haddelenme sonrası iç yapılarda yoğun miktarda inklüzyon kaldığı görülmüş, inklüzyon uzaklaştırmanın yeterince başarılı olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.83).



Deney No: 53 (K. Şiddeti: $0,12 \text{ Nm}^3/\text{dk}$) Deney No: 54 (K. Şiddeti: $0,16 \text{ Nm}^3/\text{dk}$)

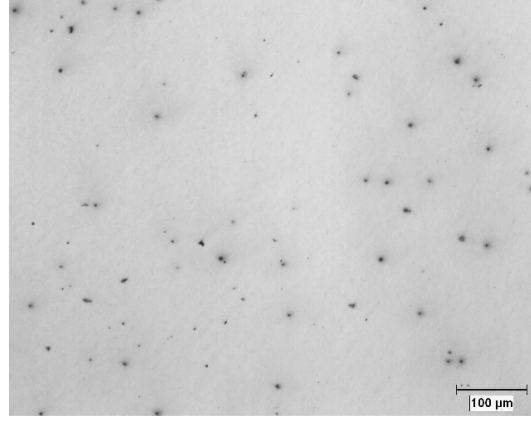
Şekil 4.83 : Karıştırma şiddetinin $0,2 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın altında olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).

Karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk. arasında olduğu durumlarda ise haddelenmiş ürünlerin iç yapılarında en düşük inklüzyon miktarlarına ulaşıldığı görülmüş, inklüzyon uzaklaştırmanın başarılı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.84).

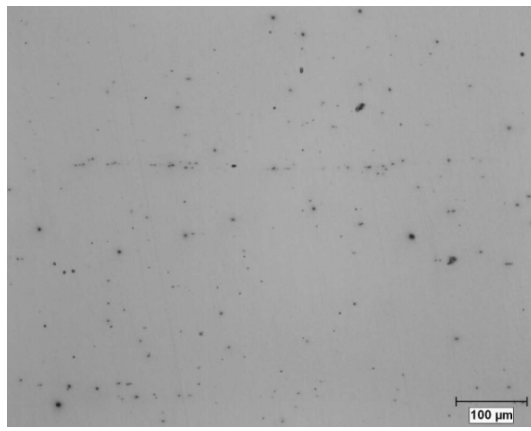
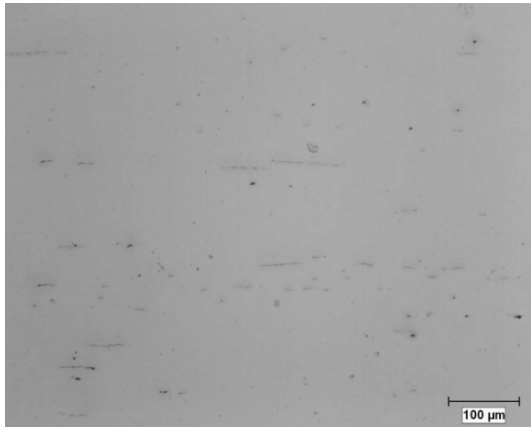


Deney No: 55 (K. Şiddeti: 0,20 Nm³/dk) Deney No: 57 (K. Şiddeti: 0,40 Nm³/dk)
Şekil 4.84 : Karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk. aralığında olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).

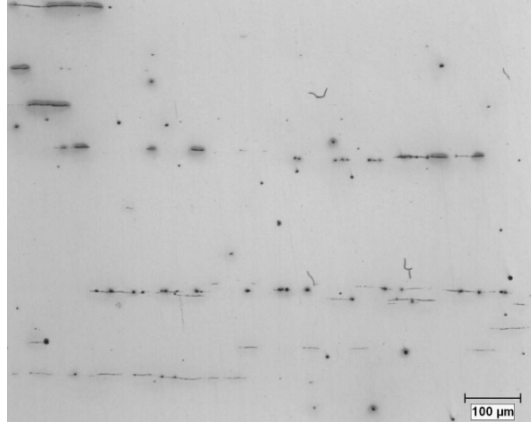
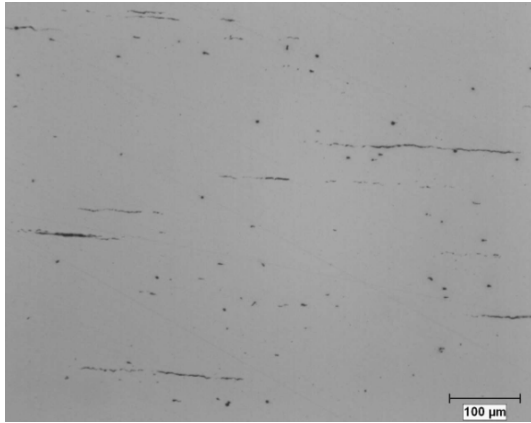
Nihai karıştırma şiddetinin 0,4 Nm³/dk.'nın üzerine artırılması ile curuf-çelik etkileşiminin artmasına bağlı olarak curuftan çeliğe inklüzyon geçişi, reoksidasyon, Ca buharlaşması ve Ca'un oksidasyonda harcanması gibi nedenlerle, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA₆, CA₂) ve modifiye olmamış inklüzyonlar (Al₂O₃, MnS) tespit edilmiştir. Nihai karıştırma şiddetinin 0,6 Nm³/dk.'nın üzerine artırılması durumunda ise çelikte kalan inklüzyon miktarı, modifiye olmamış inklüzyon miktarı ve kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları miktarının oldukça yüksek seviyeye çıktığı gözlenmiştir (Şekil 4.85).



Deney No: 58 (K. Şiddeti: 0,46 Nm³/dk) Deney No: 59 (K. Şiddeti: 0,62 Nm³/dk)



Deney No: 60 (K. Şiddeti: 0,76 Nm³/dk) Deney No: 61 (K. Şiddeti: 0,86 Nm³/dk)



Deney No: 62 (K. Şiddeti: 0,98 Nm³/dk) Deney No: 63 (K. Şiddeti: 1,14 Nm³/dk)

Şekil 4.85 : Karıştırma şiddetinin 0,4 Nm³/dk.'nın üzerinde olduğu koşullarda genel inklüzyon yapısı (100X).

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin yeterli olmaması (<0,2 Nm³/dk) ve gereğinden fazla olması (>0,4 Nm³/dk) Ca veriminin düşmesine, curuf-çelik etkileşiminin artarak reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna, sıvı

elikten uzaklaştırılamayan inklüzyon miktarının artmasına ve inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesine neden olmaktadır.

Sonuç olarak, “başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk olması gerektiğı” tespit edilmiştir.

4.3.6 İdeal işlem sıcaklığının belirlenmesi

Sıcaklık kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunu etkileyen önemli termodinamik faktörlerden biridir. Fakat, pota fırını normal çalışma sıcaklıklarının (1580-1600°C) aynı zamanda kalsiyum işlemi için uygun sıcaklıklar olması, pota fırını işlem sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu üzerindeki etkisini minimum seviyeye indirmektedir.

Kalsiyum işlemi sırasında işlem sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkilerini belirlemek amacıyla pota fırını koşullarında Ca, S, Al, karıştırma süresi ve karıştırma şiddeti inklüzyon modifikasyonu için ideal koşullarda tutulmuş, işlem sıcaklığı değiştirilerek nihai elik inklüzyon yapısındaki değışimler incelenmiştir. Sıcak haddelenmiş ürünler optik mikroskop ve SEM’de incelenerek kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu için gerekli ideal işlem sıcaklığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.30-32).

Çizelge 4.30 : Deney Koşulları

Toplam Oksijen (ppm)	Ca (ppm)	S (ppm)	Al (ppm)	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Şiddeti (Nm³/dk)
40 - 50	40 - 50	60 - 70	400 - 500	3 - 5	0,20 - 0,30

Çizelge 4.31 : İşlem sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisinin belirlenmesi ile ilgili deney sonuçları.

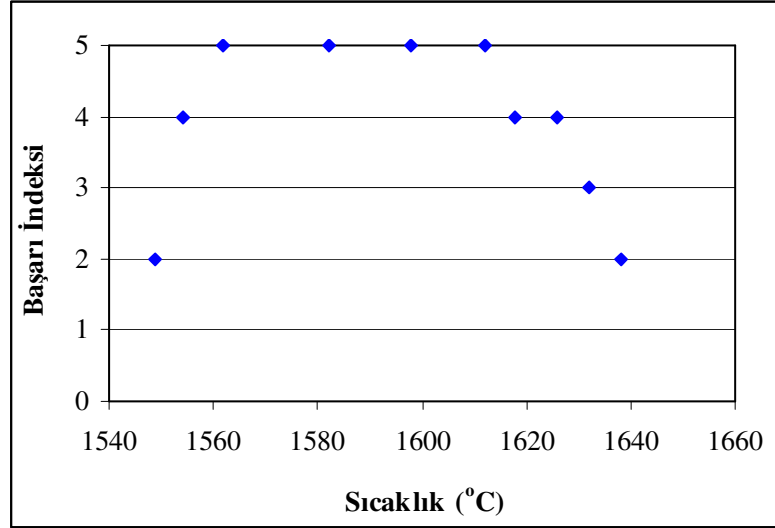
Deney No	Sıcaklık (°C)	İnklüzyon Seviyesi (ASTM E45)				Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	İnklüzyon Modifikasyonu Başarısı
		D	C	B	A		
64	1549	5	0	2	1	CA ₂	++
65	1554	4	0	1	1	CA	+++
66	1562	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	++++
67	1582	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
68	1598	1	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++++
69	1612	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	++++
70	1618	3	0	0	0	CA	+++
71	1626	3	0	1	0	CA	++
72	1632	4	0	1	1	CA	++
73	1638	5	0	2	2	CA ₂	++

Çizelge 4.32 : İşlem sıcaklığının kalsiyum aluminat tipi üzerine etkisi

Deney No	Sıcaklık (°C)	SEM Elementel Analizi (% Atomik)						Hesaplanan Oksit ve Sülfürler (%)						CaO/Al ₂ O ₃	Tahmin Edilen Kalsiyum Aluminat Tipi
		Ca	Al	Mn	S	Si	Mg	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaS	MnS		
64	1549	17,9	82,1					30,4	69,6					0,44	CA ₂
65	1554	34,8	48,1	4,0	5,5	2,5	5,0	47,3	34,2	7,1	3,6	2,1	5,7	1,38	CA + MnS
66	1562	35,9	27,9	11,9	22,5	0,4	1,2	39,9	22,0	2,0	0,7	16,7	18,8	1,81	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
67	1582	37,7	32,5	6,8	13,4	2,2	7,4	44,2	23,1	10,6	3,1	9,3	9,7	1,91	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
68	1598	34,2	31,0	13,8	17,4	1,8	1,9	45,6	23,1	2,8	2,6	5,4	20,6	1,98	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
69	1612	43,6	30,2	0,0	16,2	4,5	5,5	39,9	21,9	8,1	6,5	23,5		1,82	C ₁₂ A ₇ + CaS
70	1618	32,5	32,3	13,8	17,6	0,0	3,7	43,4	24,4	5,6	0,0	5,8	20,9	1,78	C ₁₂ A ₇ + CaS + MnS
71	1626	26,2	30,6	20,2	22,1	0,4	0,5	38,9	24,5	0,8	0,6	3,0	32,3	1,59	CA + CaS
72	1632	37,9	55,9			3,5	2,8	52,6	38,8	3,9	4,8			1,36	CA + CaS
73	1638	28,5	61,6	0,0	1,2	6,5	2,2	40,1	45,3	3,2	9,5	1,8		0,89	CA ₂

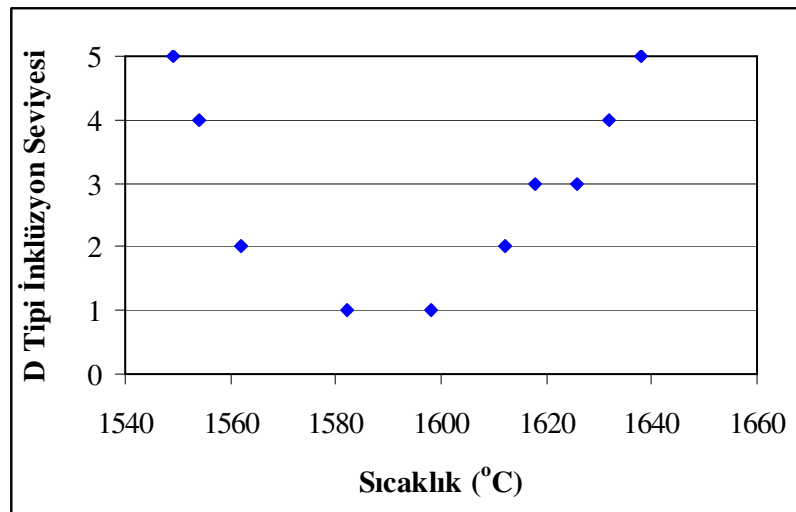
Kalsiyum işlemi koşullarında pota fırını işlem sıcaklığının 1560°C'nin altında olduğu durumlarda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmuş kalsiyum aluminat miktarları gözlenmekle birlikte kısmen modifiye olmuş ve modifiye olmamış inklüzyonlar tespit edilmiş, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan inklüzyon miktarının yüksek seviyede olduğu tespit edilmiştir. İşlem sıcaklığının artması ile çelikte kalan inklüzyon miktarında azalma gözlenmiş, işlem sıcaklığının 1580-1600°C aralığında olduğu durumlarda ise iç yapılarda hakim olan genel kalsiyum aluminat yapısının tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinden (C₁₂A₇) oluştuğu, en düşük inklüzyon seviyesinin elde edildiği tespit edilmiştir. İşlem sıcaklığının 1600°C'nin üzerine artması ile ise modifiye olmamış inklüzyon miktarı ve çelikten uzaklaştırılamayan küresel inklüzyon miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.86). Bu sonuç, işlem sıcaklığının yeterli seviyenin altında olduğu durumlarda reaksiyon

veriminin düşmesine bağlı olarak, işlem sıcaklığının gereğinden fazla olması durumunda ise Ca buharlaşması nedeni ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.86 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerine etkisi.

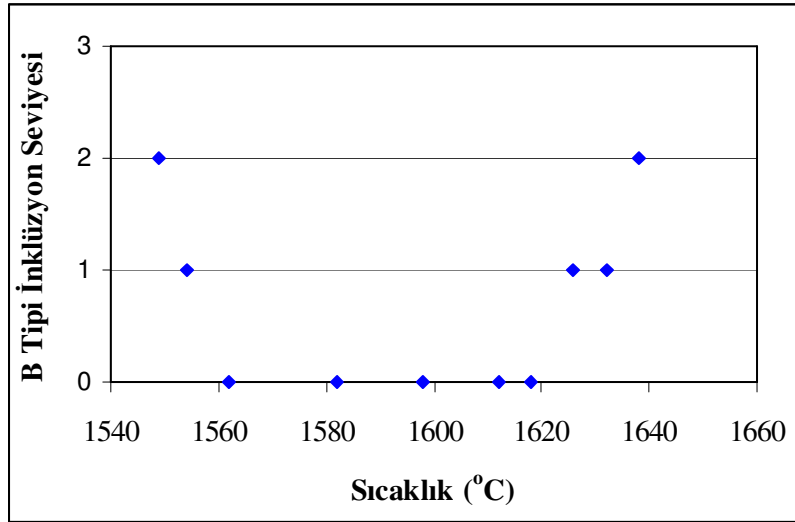
Pota fırını sıvı çelik sıcaklığının 1560°C'nin altında olduğu durumlarda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda yoğun miktarda, işlem sıcaklığının 1560-1600°C aralığında olduğu durumlarda ise en düşük seviyede küresel inklüzyonlar tespit edilmiş, işlem sıcaklığının 1600°C'nin üzerine artırılması ile birlikte çelikten uzaklaştırılamayan küresel inklüzyon miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 4.87).



Şekil 4.87 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının çelikte kalan küresel inklüzyon miktarı üzerine etkisi.

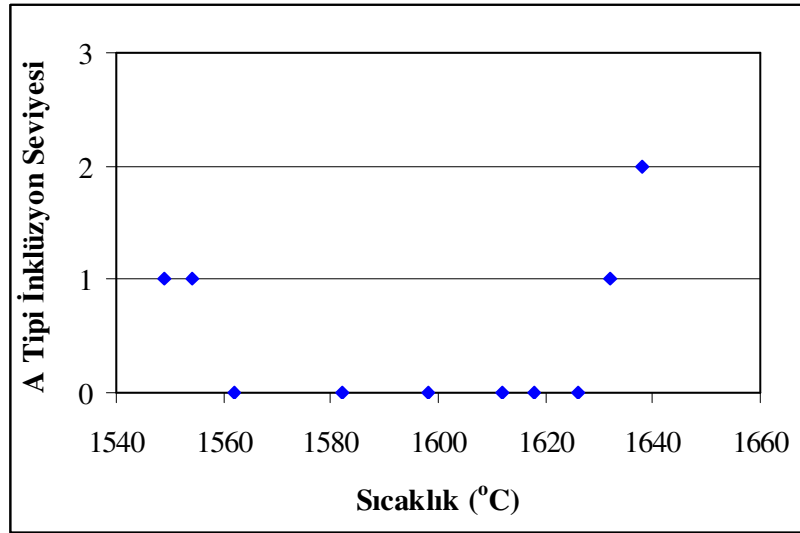
Bu sonuç, işlem sıcaklığının 1560°C'nin altında ve 1620°C'nin üzerinde olduğu durumlarda kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu veriminin düşmesine bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğünü ortaya koymaktadır.

Pota fırını işlem sıcaklığının 1560-1620°C aralığında olduğu durumlarda alumina inklüzyonları tespit edilmemiş, işlem sıcaklığının 1560°C'nin altında ve 1620°C'nin üzerinde olduğu durumlarda ise sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış alumina inklüzyonları gözlenmiştir (Şekil 4.88). Bu sonuç, işlem sıcaklığının 1560°C'nin altında veya 1600°C'nin üzerinde olması durumunda kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu veriminin düşmesine bağlı olarak oksit şekil kontrolü başarısının düşeceğini, başarılı bir oksit şekil kontrolü için ideal işlem sıcaklığının 1560-1600°C aralığında olması gerektiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.88 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının çelikte kalan alumina inklüzyonları üzerine etkisi.

Pota fırını işlem sıcaklığının 1560-1620°C aralığında olduğu durumlarda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda MnS inklüzyonları tespit edilmemiş, işlem sıcaklığının 1560°C'nin altında ve 1620°C'nin üzerinde olduğu durumlarda ise MnS inklüzyonları gözlenmiştir. Bu sonuç, işlem sıcaklığının 1560°C'nin altında veya 1600°C'nin üzerinde olması durumunda sülfid şekil kontrolü başarısının düşmesine bağlı olarak sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış MnS inklüzyonları miktarında artış olacağını, başarılı bir sülfid şekil kontrolü için ideal işlem sıcaklığının 1560-1620°C aralığında olması gerektiğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.89).



Şekil 4.89 : Kalsiyum enjeksiyonu koşulları işlem sıcaklığının çelikte kalan uzamış MnS inklüzyonları üzerine etkisi.

Sıcak haddeleme sonrası optik mikroskop ve SEM incelemelerinde, pota fırını normal çelik üretim sıcaklığında (1560°C-1620°C) inklüzyon modifikasyonunun başarılı olduğu, tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanabildiği tespit edilmiştir. İşlem sıcaklığının 1560°C'nin altında ve 1620°C'nin üzerinde olması durumunda inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü, en ideal inklüzyon modifikasyonunun ise 1580°C-1600°C sıcaklık aralığında sağlanabileceği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, “başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için pota fırını işlem sıcaklığının 1580°C-1600°C arasında olması gerektiği” tespit edilmiştir.

4.3.7 Operasyonel koşulların inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi

Pota işlemleri için gerekli olmakla birlikte, uygulama aşamasının veya metodunun uygun olmamasına bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesine neden olan işlemlere hatalı operasyonel işlemler denir. İdeal inklüzyon modifikasyonu koşulları oluşturulmuş olmasına rağmen hatalı operasyonlar, inklüzyon modifikasyonu başarısını düşürmekle kalmayıp, inklüzyon modifikasyonu uygulanmamış çeliklerden daha yoğun ve daha zararlı inklüzyonlar içeren çelik iç yapılarının elde edilmesine neden olabilmektedir.

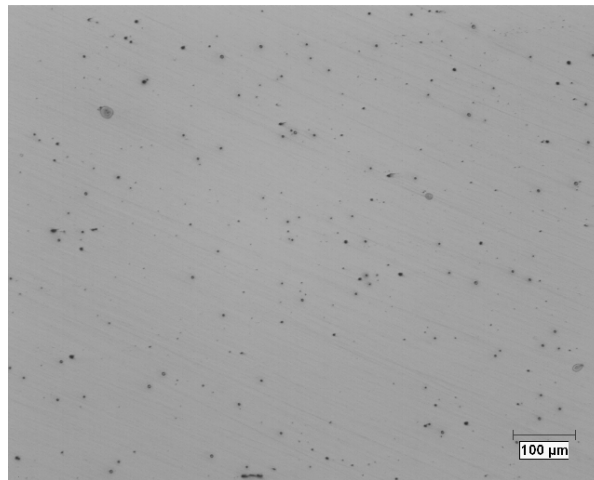
Düşük ergime ve buharlaşma sıcaklığına sahip olması, pota fırını sıcaklıklarında buhar basıncının yüksek olması nedeniyle Ca, sıvı çeliğe Ca-Si alaşımı şeklinde, çelik tel içerisinde pota yüzeyine uzak bir derinlikten (1,2-1,5 m.) beslenmektedir.

Operasyonel koşullara bağlı olarak Ca'un bir kısmının buhar fazına geçmesi, bir kısmının sıvı çelikte bulunan serbest oksijen ile reaksiyona girmesi, bir kısmının ise curuf-sıvı elik etkileşimi ile çelikten uzaklaşması nedeniyle, inklüzyon modifikasyonunda kullanılması gereken Ca miktarı azalmakta, reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumları gerçekleşmekte ve inklüzyon modifikasyonu başarısı düşmektedir. Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda Ca verimini düşüren ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olabilecek uygulamaların önüne geçilmelidir.

Hatalı operasyonel koşulların inklüzyon modifikasyonu üzerine etkilerini incelemek amacıyla, kalsiyum enjeksiyonu sırasında veya sonrasında ısıtma, üst lans kullanılarak karıştırma, alaşımlama ve deoksidasyon gibi operasyonel işlemlerin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkileri incelenmiştir.

Elektrotlar ile ısıtma sağlanan pota fırınlarında ısıtma işlemi, curuf-elik ara yüzeyinde oluşturulan elektrik ark ile sağlanmaktadır. Dolayısıyla, ısıtma esnasında curuftan çeliğe redüklenebilir oksit (FeO, MnO) geçişi nedeniyle reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu, Ca verim kaybı, curuf-metal ara yüzeyinde bulunan inklüzyonların ve pota fırını tepe curufunun sıvı çeliğe dönmesi durumu söz konusudur.

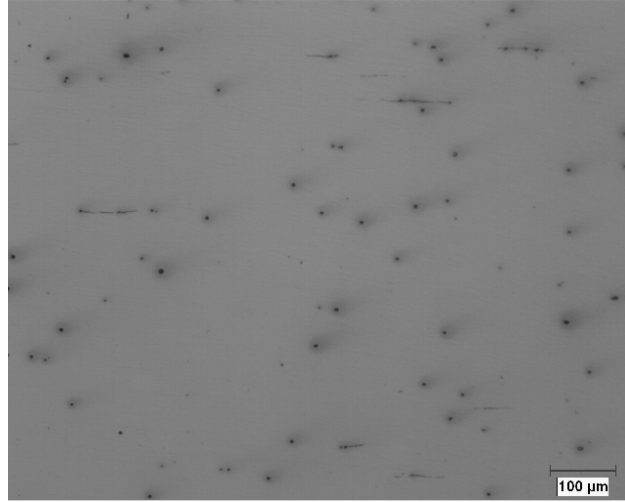
Kalsiyum enjeksiyonu sırasında elektrotlarla ısıtma yapılan çeliklerin sıcak haddeleme sonrası i yapılarında oldukça yoğun miktarda modifiye olmamış inklüzyonlar (Al_2O_3 , MnS) tespit edilmiştir (şekil 4.90).



şekil 4.90 : Inklüzyon modifikasyonu sırasında ısıtma yapılmasının nihai ürün inklüzyon yapısına etkisi.

Pota fırını prosesinin doğal bir görevi olan ısıtma işleminin inklüzyon modifikasyonu başarısını olumsuz yönde etkilememesi için kalsiyum enjeksiyonu öncesinde bitirilmiş olması gerekir. Ca enjeksiyonu sırasında veya sonrasında ısıtma işlemi uygulanması, curuf-çelik etkileşiminin artarak reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna, Ca veriminin düşmesine, dolayısıyla inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesine neden olmaktadır.

Pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu sonrası üst lans kullanılarak karıştırma uygulanan çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında oldukça yoğun miktarda küresel ve modifiye olmamış inklüzyonlar (Al_2O_3 , MnS) tespit edilmiştir (Şekil 4.91).

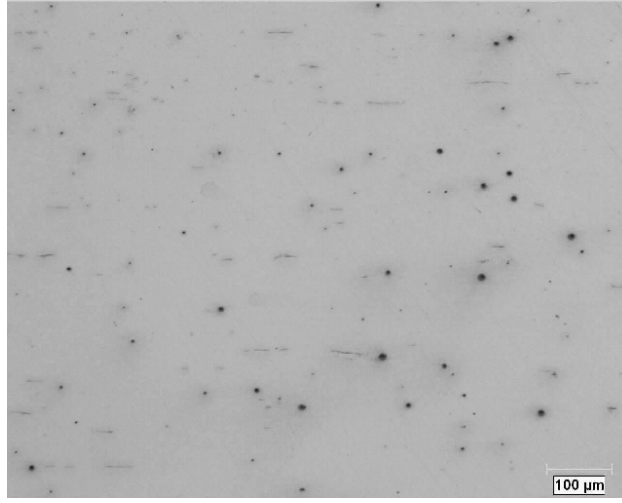


Şekil 4.91 : Kalsiyum enjeksiyonu sırasında karıştırmanın üst lans kullanılarak yapılmasının nihai ürün inklüzyon yapısına etkisi.

Pota fırınında üst lans kullanımı, özellikle kalsiyum işlemi öncesinde kükürt giderme aşamasında ve yüksek miktarda alaşım ilavesi sonrasında homojenizasyonun sağlanması amacıyla tercih edilen bir karıştırma tipidir. Üst lans ile yapılan karıştırma metodu, şiddetli, curuf ve inklüzyonları çelik içerisine doğru iten bir karıştırma tipi olması nedeniyle, özellikle kalsiyum enjeksiyonu esnasında veya sonrasında kullanılmaması gereken bir yöntemdir. Inklüzyon modifikasyonu sırasında yapılması gereken ideal karıştırma, pota tabanından gözenekli tıkaç (porous plug) aracılığıyla argon gazı üflenerek yapılan hafif şiddetli ($0,20-0,40 \text{ Nm}^3/\text{dk}$) karıştırma değildir.

Pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu sırasında alaşım ve deoksidasyon ilaveleri yapılan çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında oldukça yoğun miktarda

küresel ve modifiye olmamış inklüzyonlar (Al_2O_3 , MnS) tespit edilmiştir (Şekil 4.92).



Şekil 4.92 : Kalsiyum enjeksiyonu sırasında alaşım ve deoksidasyon ilaveleri yapılmasının nihai ürün inklüzyon yapısına etkisi.

Deneyler sonucunda, kalsiyum enjeksiyonu esnasında veya sonrasında ısıtma, üst lans ile karıştırma, deoksidasyon ve alaşımlama gibi işlemlerin, sıvı çelikte bulunan kalsiyumun bir kısmının buhar fazına geçerek sıvı çelikten uzaklaşması ve curuftan sıvı çeliğe oksijen kaynaklarının (FeO , MnO) geçerek reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olması sonucu inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü tespit edilmiştir.

Kalsiyum işlemi sıvı çeliğin oldukça durgun, curuf-çelik etkileşiminin minimum seviyede olduğu koşullarda yapılmalıdır. Kalsiyum işlemi öncesi sıvı çeliğin 1-2 dk. dinlendirilerek çelik-curuf etkileşiminin düşürülmesinin inklüzyon modifikasyonu başarısını artırdığı gözlenmiştir. Kalsiyum işlemi sırasında veya sonrasında curuf-çelik etkileşimini artıran her türlü uygulamanın kalsiyum veriminin düşmesi ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesine neden olduğu belirlenmiştir.

İşletme koşullarına bağlı olarak, ısıtma, üst lans kullanılarak karıştırma, alaşımlama ve deoksidasyon gibi işlemlerin kalsiyum işlemi devam ederken veya kalsiyum işlemi sonrasında uygulanmasının çelikte kalan inklüzyon miktarını artırdığı, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinin ve modifiye olmamış inklüzyonların oluşmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

İdeal koşullarda uygulanan kalsiyum işlemi sonrasında bile, yapılabilecek operasyonel bir hata ile hiç kalsiyum işlemi uygulanmamış çeliklerden daha yoğun miktarda ve daha zararlı inklüzyonlar içeren çeliklerin üretilmesi söz konusudur. Bu nedenle, kalsiyum işlemi sıvı çeliğin oldukça durgun, curuf-çelik etkileşiminin minimum seviyede olduğu koşullarda yapılmalı, kalsiyum enjeksiyonu sırasında veya sonrasında curuf-çelik etkileşimi artıran, Ca veriminin düşmesine neden olan operasyonel işlemler (ısıtma, üstten karıştırma, alaşımlama, deoksidasyon vb.) uygulanmamalı ve kalsiyum enjeksiyonu sonrası pota fırınında uygulanacak tek işlem alttan yumuşak karıştırma olmalıdır.

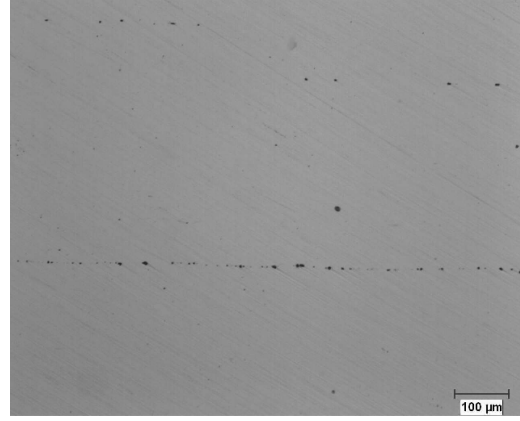
4.4 İnküzyonların Sürekli Döküm ve Haddeme Proseslerindeki Davranışları

İnküzyonların sürekli döküm ve sıcak haddeme sırasındaki davranışlarını incelemek amacıyla, sürekli döküm sonrasında slabtan, sıcak haddeme sonrasında haddelenmiş ürünlerden numuneler alınarak optik mikroskop ve SEM’de incelenmiştir.

Slab yapısında ve haddelenmiş sac yüzeylerinde makro boyutta görülen inklüzyon kaynaklı kusurlar ile kusura neden olan inklüzyonlar arasında ilişki kurulabilmesi için mikroskobik incelemeye ihtiyaç vardır. Haddeme sonrası ürünlerin iç yapılarında inklüzyon modifikasyonu koşullarına bağlı olarak Al_2O_3 , MnS, CaS, (Ca,Mn)S ve değişik morfolojilerde kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir. Ayrıca, sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması probleminin çelikte kalan inklüzyonlar ile ilişkisi incelenmiştir.

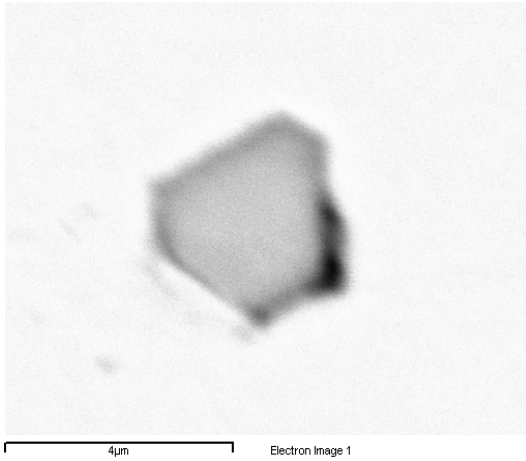
4.4.1 Al_2O_3 inklüzyonları

Sıcak haddeme sonrası iç yapılarda tespit edilen Al_2O_3 inklüzyonlarının dentritik kırılma göstererek optik mikroskopta kesik çizgiler şeklinde görüldükleri, haddeme sırasında yüzeyde yara, iz şeklinde kusur oluşumlarına neden oldukları tespit edilmiştir (Şekil 4.93).

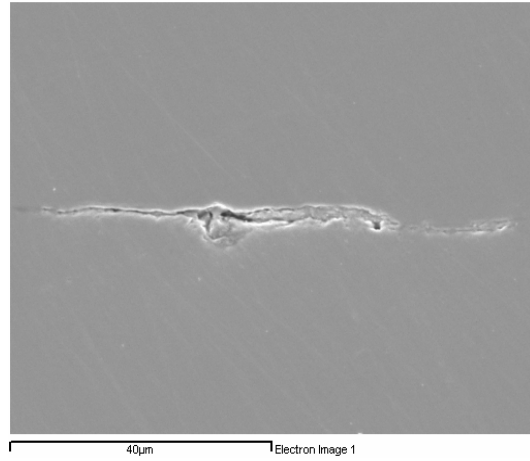


Şekil 4.93 : Sıcak haddeleme sonrası Al_2O_3 inklüzyonları (Optik Mikroskop, 100X).

Al_2O_3 inklüzyonlarının sürekli döküm sonrası slab yapısında küresel forma yakın köşeli bir yapıda oldukları, haddeleme sırasında ise deforme olarak kırılma gösterdikleri tespit edilmiştir. Düşük miktarda olmakla birlikte sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda küresel formda olan Al_2O_3 inklüzyonları da gözlenmiştir (Şekil 4.94).



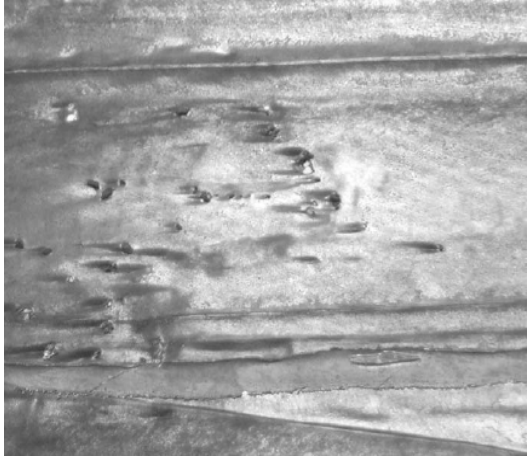
Döküm Slabı



Sıcak Haddelenmiş Ürün

Şekil 4.94 : Sürekli döküm ve haddeleme sonrası Al_2O_3 inklüzyonları (SEM).

Sürekli döküm sonrası slab yüzeyinde makro boyutta görülen inklüzyon kusurunun slab yüzeyinde belirli bir yönde yönlenmiş çukurluklar şeklinde olduğu, haddeleme sonrası sac yüzeylerinde görülen inklüzyon kaynaklı kusurun ise yara, iz, yırtılma şeklinde olduğu görülmüştür (Şekil 4.95).



Döküm Slabı

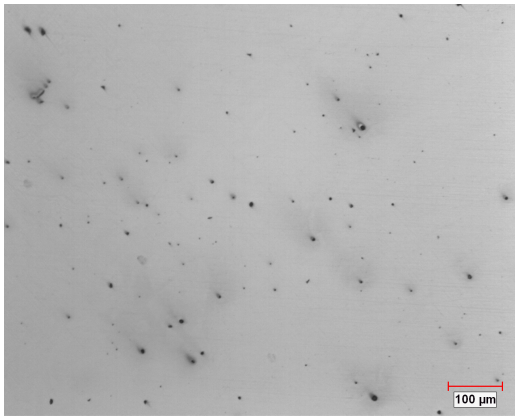


Sıcak Haddelenmiş Ürün

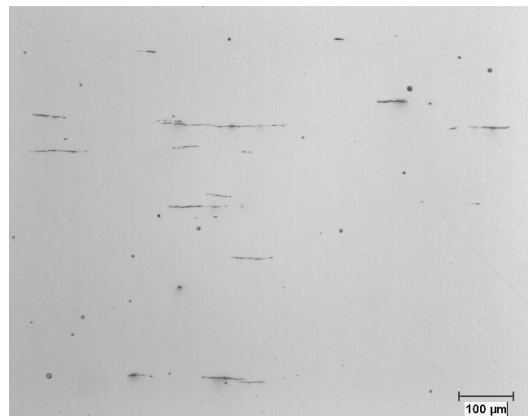
Şekil 4.95 : Sürekli döküm ve haddeleme sonrası inklüzyon kaynaklı kusur görüntüsü.

4.4.2 MnS inklüzyonları

MnS inklüzyonlarının sürekli döküm sonrası slab yapısında küresel formda oldukları, sıcak haddeleme sırasında ise deforme olarak haddeleme yönüne paralel çizgisel uzama gösterdikleri görülmüştür (Şekil 4.96-97).

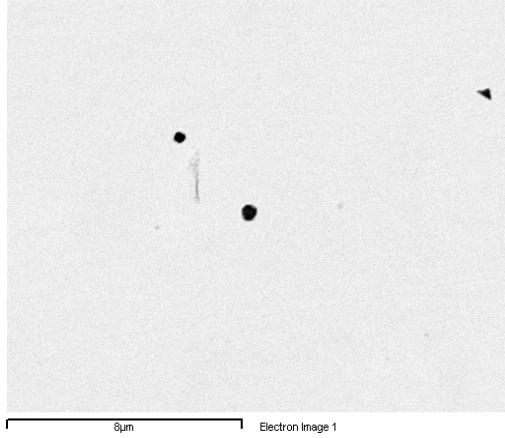


Döküm Slabı

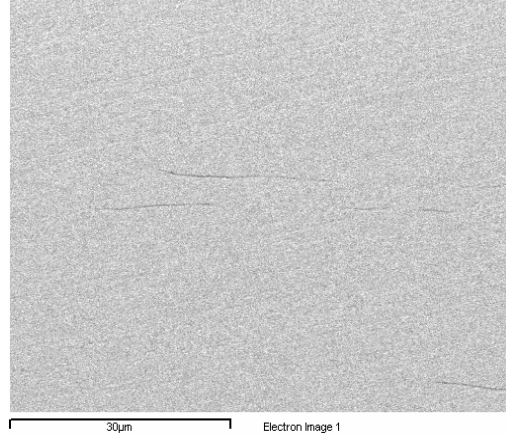


Sıcak Haddelenmiş Ürün

Şekil 4.96 : Slab ve haddelenmiş üründe MnS inklüzyonları (100X).



Döküm Slabı



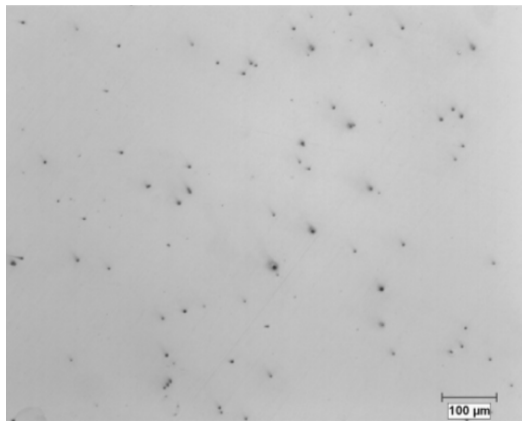
Sıcak Haddelenmiş Ürün

Şekil 4.97 : Slab ve haddelenmiş üründe MnS inklüzyonları (SEM).

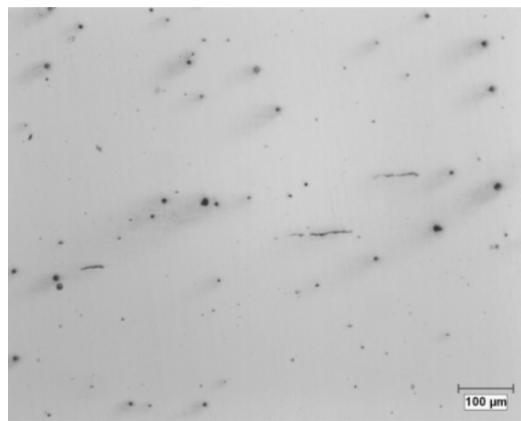
Slab ve haddelenmiş sac yüzeylerde MnS kaynaklı makro boyutta kusurlar gözlenmemiş, MnS inklüzyonları mikroskopik incelemeler sırasında tespit edilmiştir. MnS inklüzyonu kaynaklı kusurlar nihai kullanım aşamasında şekillendirme ve kaynak işlemi sırasında kırılma, çatlama, yırtılma vb. kusur oluşumlarına neden olduğu gözlenmiştir.

4.4.3 Kalsiyum alüminat inklüzyonları

Sürekli döküm sonrası slab yapısında ve sıcak haddeleme sonrası haddelenmiş sac yapısında tespit edilen kalsiyum alüminat inklüzyonlarının küresel veya küresel forma yakın tipte oldukları görülmüştür (Şekil 4.98-99).

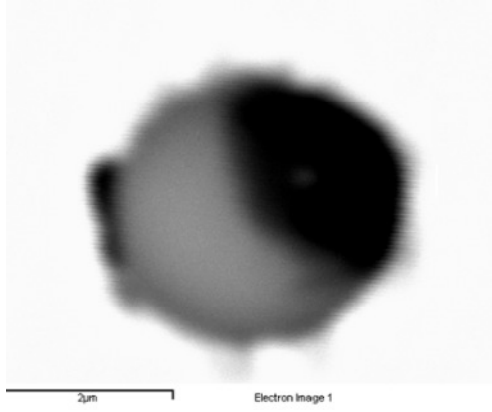


Döküm Slabı

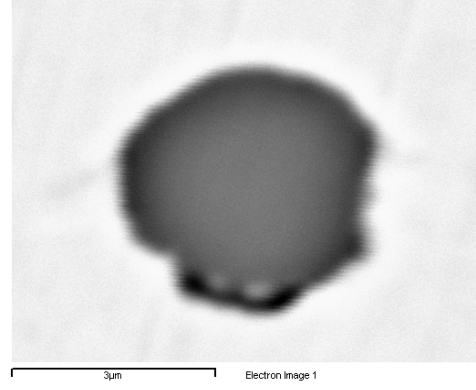


Sıcak Haddelenmiş Ürün

Şekil 4.98 : Slab ve haddelenmiş üründe genel inklüzyon yapısı (100X).



Döküm Slabı

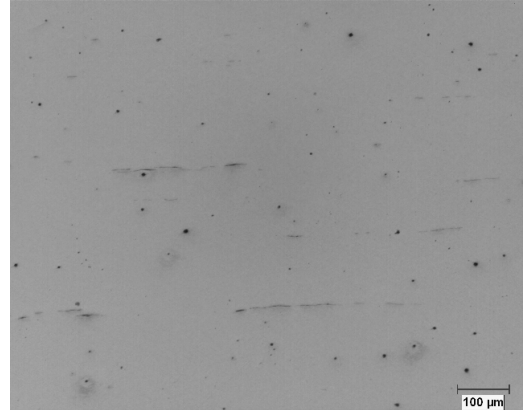
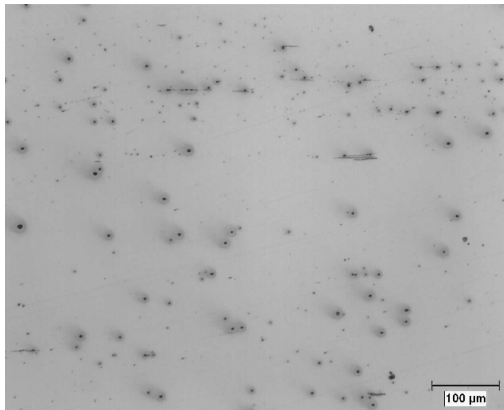


Sıcak Haddelenmiş Ürün

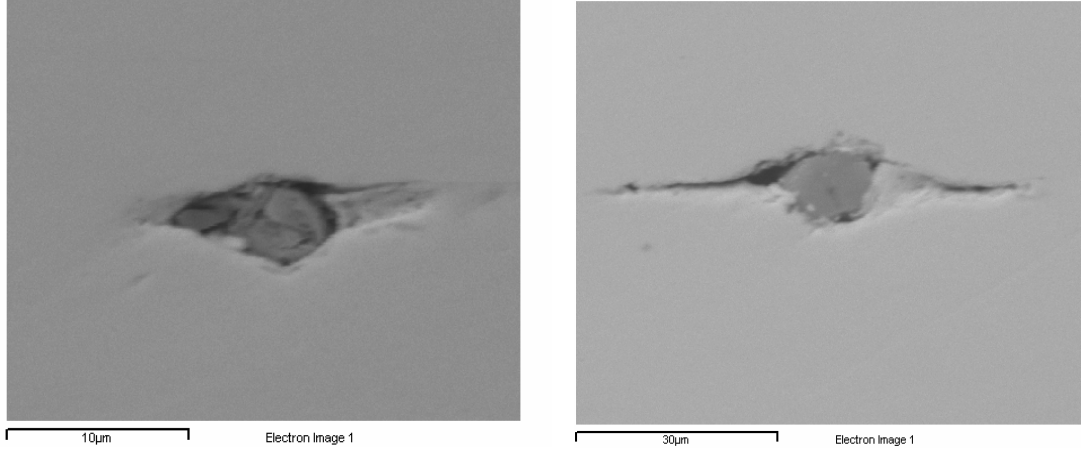
Şekil 4.99 : Slab ve haddelenmiş üründe kalsiyum aluminat yapısı (SEM).

İnklüzyon modifikasyonu başarısına bağlı olarak kalsiyum aluminat inklüzyonlarının sıcak haddeleme sonrası CA_6 , CA_2 , CA , $C_{12}A_7$, C_3A olmak üzere 5 farklı morfolojide bulundukları tespit edilmiştir. Kalsiyum aluminat tiplerinin morfolojik yapılarının değişimine bağlı olarak sıcak haddeleme sırasındaki davranışlarında da değişim gözlenmiştir

Kısmen modifiye olmuş CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının genel olarak sıcak haddeleme sırasında hafif oranda deforme olarak küresel formda kalmadıkları görülmüştür. CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu iç yapılarda genel olarak, Al_2O_3 , MnS , kısmen modifiye olmuş CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları ve küresel CaS inklüzyonları da tespit edilmiştir (Şekil 4.100-101).



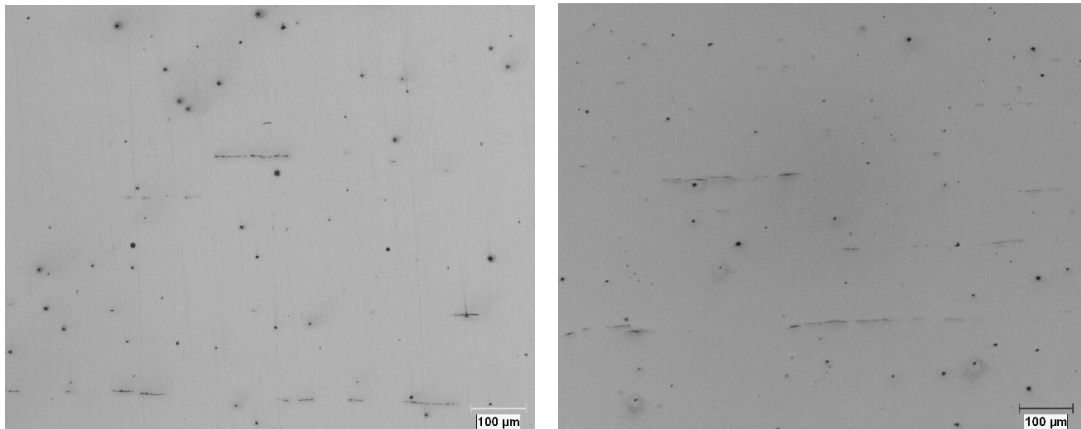
Şekil 4.100 : Haddeleme sonrası CA_6 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (100X).



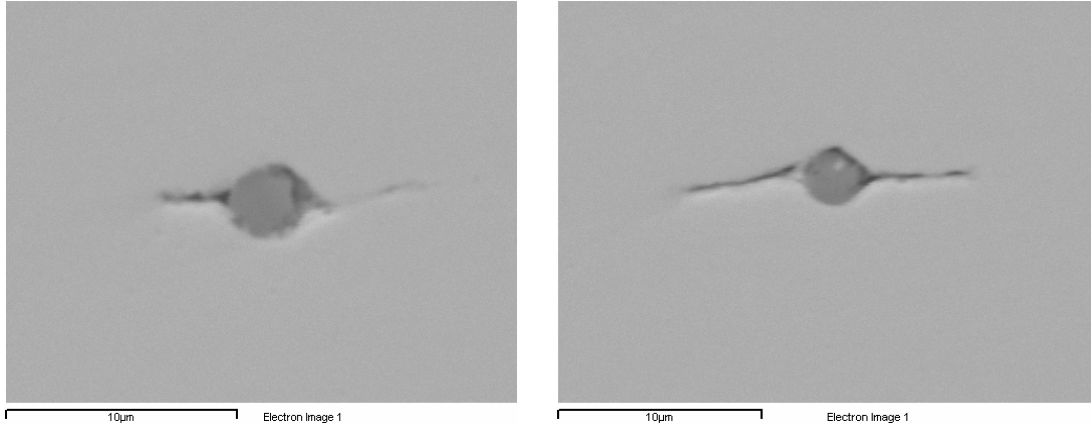
Şekil 4.101 : Haddeleme sonrası CA₆ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM).

Kısmen modifiye olmuş CA₂ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının düşük Ca seviyelerinde oluştuğu, CA₆ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarına nazaran, düşük oranda sıvı çelikten uzaklaştırılabildikleri, sıcak haddeleme sırasında daha düşük oranda deforme oldukları, genel olarak düzgün küresel forma yakın şekilli oldukları, dış kabuğunda kısmi olarak CaS ve MnS tabakası ile çevrelenmiş oldukları, yoğun miktarda bulunmaları durumunda sürekli döküm prosesi sırasında nadiren akış kesilmesi ve nozul tıkanmasına neden oldukları tespit edilmiştir (Şekil 4.102-103).

CA₂ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu iç yapılarda nadiren Al₂O₃ inklüzyonları görülmüş, yoğun miktarda MnS inklüzyonları, düşük oranlarda kısmen modifiye olmuş CA₆ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları ve küresel CaS, (Ca, Mn)S inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.102-103).



Şekil 4.102 : Haddeleme sonrası CA₂ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (100X).

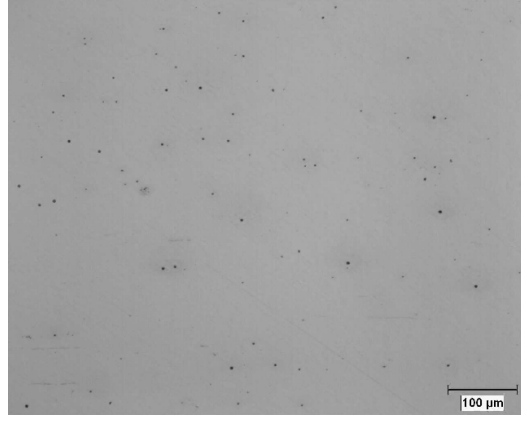
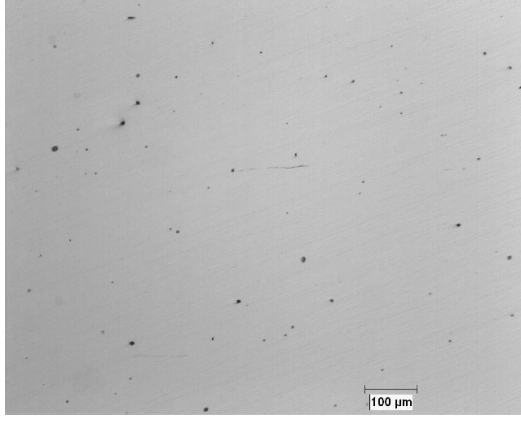


Şekil 4.103 : Haddeleme sonrası CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM).

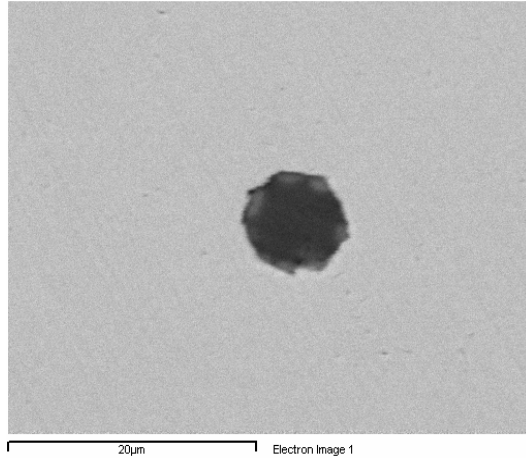
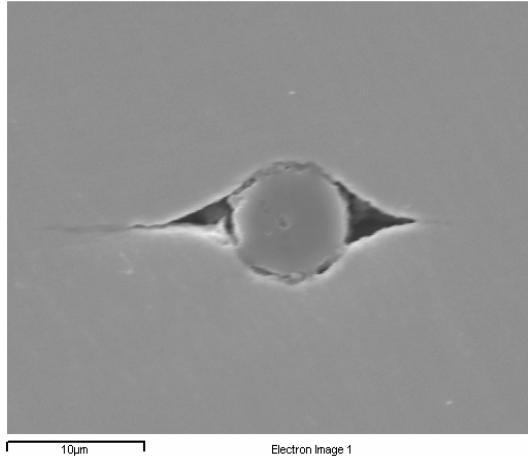
Kısmen modifiye olmuş C_3A tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüksek Ca seviyelerinde oluştuğu, sıvı çelikten düşük oranda uzaklaştırılabildikleri, sıcak haddeleme sırasında düşük oranda deforme olarak düzgün küresel formda kalmadıkları, genel olarak CaS, MnS kabuk ile çevrili olmadıkları oldukları tespit edilmiştir. C_3A tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu iç yapılarda nadiren Al_2O_3 inklüzyonları görülmüş, yoğun miktarda MnS ve CaS, (Ca, Mn)S inklüzyonları, düşük oranlarda kısmen modifiye olmuş $C_{12}A_7$ ve CA tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir

Kısmen modifiye olmuş CA_6 , CA_2 , C_3A tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının, modifiye olmamış Al_2O_3 , MnS inklüzyonlarının sıcak haddeleme ve nihai üründe şekillendirme sırasında yırtılma, yüzeyde yara, kaynak bölgesinde çatlama vb. kusur oluşumlarına neden oldukları görülmüştür.

CA tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının haddeleme sırasında şekil değiştirmeyerek düzgün küresel formda kaldıkları, genel olarak CaS ve MnS tabakası ile çevrelenmiş olarak bulundukları gözlenmiştir. CA tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu iç yapılarda genel olarak düşük oranlarda MnS, kısmen modifiye olmuş CA_2 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları ve küresel CaS, (Ca, Mn)S inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.104-105).

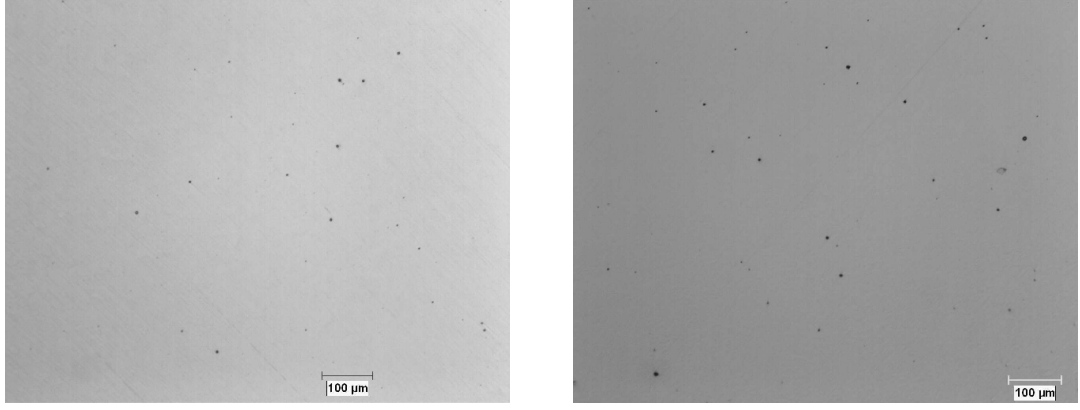


Şekil 4.104 : Haddeleme sonrası CA tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (100X).



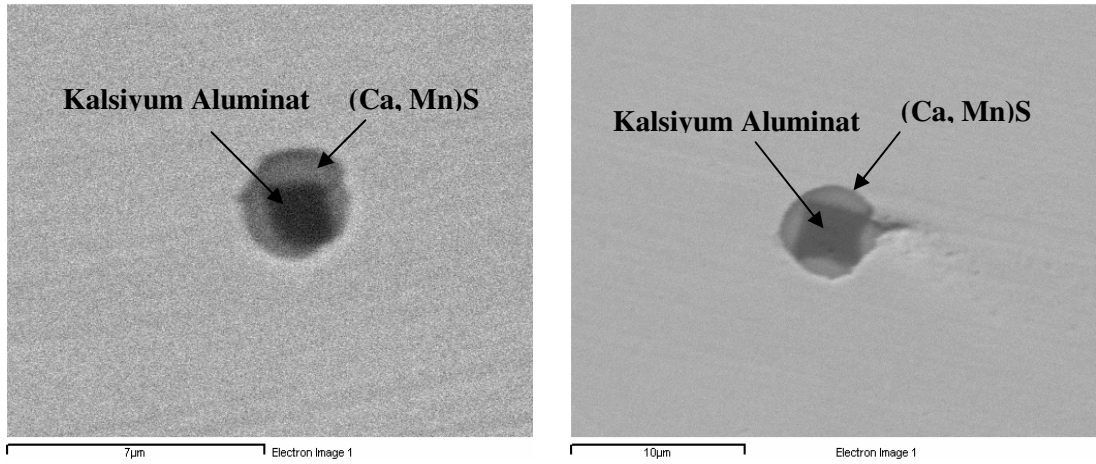
Şekil 4.105 : Haddeleme sonrası CA tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM).

$C_{12}A_7$ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının haddeleme sırasında şekil değiştirmeyerek oldukça düzgün küresel formda kaldıkları, genel olarak CaS ve MnS kabuk ile çevrelenmiş olarak bulundukları görülmüştür. $C_{12}A_7$ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu iç yapılarda MnS ve Al_2O_3 inklüzyonları gözlenmemiş, $C_{12}A_7$ tipindeki kalsiyum aluminatları yanında genel olarak modifiye olmuş küresel CA tipinde kalsiyum aluminat ve CaS, (Ca, Mn)S inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.106-107).



Şekil 4.106 : Haddeleme sonrası $C_{12}A_7$ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (100X).

Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan $C_{12}A_7$ ve CA tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının haddeleme sırasında şekil değiştirmeyerek küresel formda kaldıkları, nihai üründe kusur oluşumuna neden olmadıkları görülmüştür.

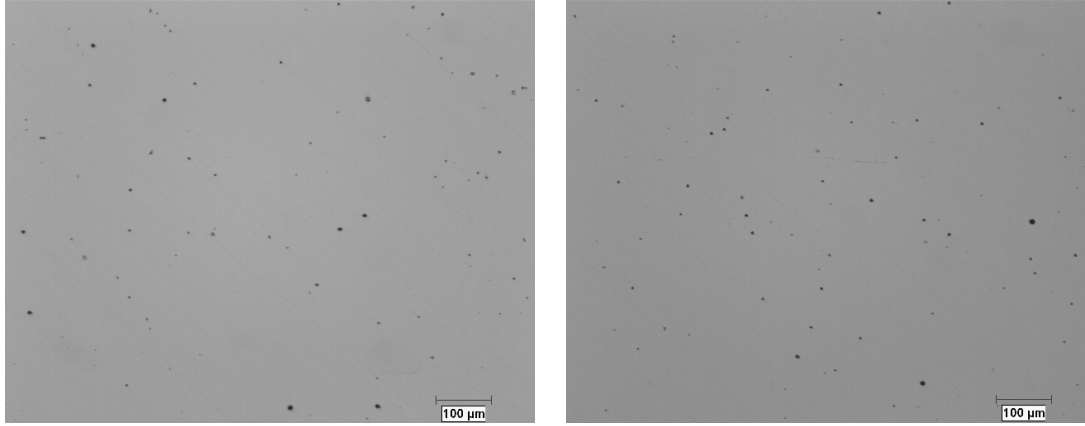


Şekil 4.107 : Haddeleme sonrası $C_{12}A_7$ tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları (SEM).

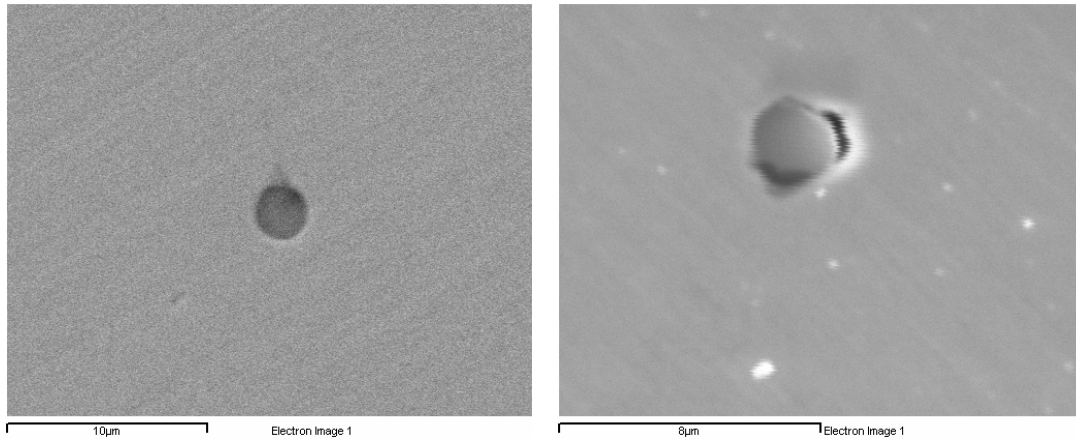
Kalsiyum aluminat inklüzyonu dış kabuğunu saran (Ca, Mn)S kabuğun inklüzyonun mukavemetini artırarak haddeleme sırasında deforme olmadan küresel formda kalmasını sağladığı, dış kabukta bulunan CaS oranındaki artışın inklüzyonun mukavemetinin artmasına, MnS oranındaki artışın ise inklüzyonun mukavemetini düşürerek haddeleme sırasında şekil değiştirmesine neden olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.107).

4.4.4 CaS ve (Ca, Mn)S inklüzyonları

CaS inklüzyonlarının haddeleme sırasında şekil değiştirmeyerek küresel formda kaldıkları, çok yoğun olarak bulunmaları durumunda sürekli dökümde nozul tıkanmasına neden oldukları, haddeleme prosesinde ise kusur oluşumuna neden olmadıkları gözlenmiştir (Şekil 4.108-109).

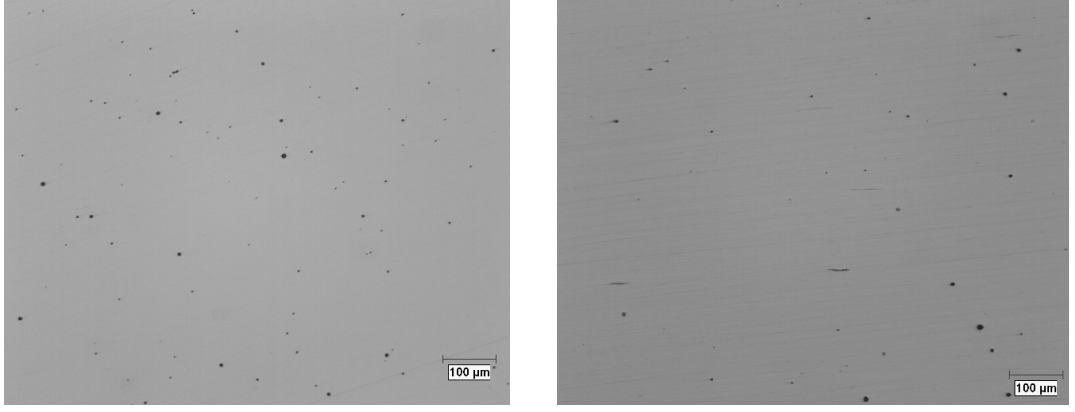


Şekil 4.108 : Sıcak haddeleme sonrası CaS inklüzyonları (100X)

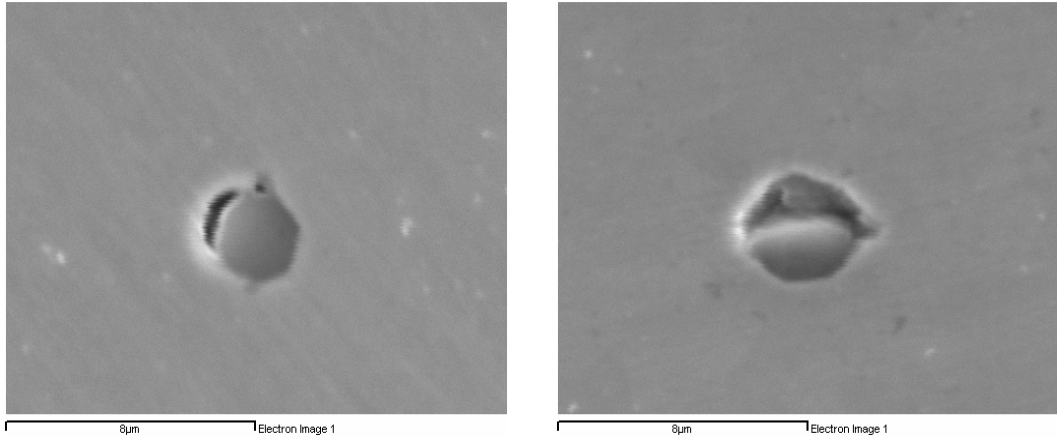


Şekil 4.109 : Sıcak haddeleme sonrası CaS inklüzyonları (SEM)

(Ca, Mn)S inklüzyonlarının ise CaS inklüzyonlarına nazaran hafif oranda şekil değiştirmekle birlikte haddeleme sırasında genel olarak küresel formda kaldıkları kusur oluşumuna neden olmadıkları görülmüştür (Şekil 4.110-111).



Şekil 4.110 : Haddeleme sonrası (Ca*Mn)S inklüzyonları (100X)



Şekil 4.111 : Haddeleme sonrası (Ca*Mn)S inklüzyonları (SEM)

4.4.5 İnküzyonların küresellik dereceleri

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda inklüzyonların küresellik dereceleri inklüzyon modifikasyonu başarısını gösteren önemli bir parametredir. Bu açıdan bakıldığında sıcak haddeleme sonrasında tespit edilen en küresel inklüzyonların $C_{12}A_7$, CA tipinde, CaS ring ile çevrelenmiş dubleks kalsiyum aluminat tipleri olduğu belirlenmiştir. Kalsiyum aluminat dış kabuğunda MnS miktarının artması, kalsiyum aluminat inklüzyonunun mukavemetinin düşmesine neden olarak, inklüzyonun küresellik derecesinin düşmesine neden olduğu belirlenmiştir.

Kısmen modifiye olmuş CA_6 , CA_2 ve C_3A tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ise kısmen küresel formda oldukları görülmüştür. Kalsiyum aluminat tiplerinin küresellik derecelerinin yüksekten düşüğe, $C_{12}A_7 > CA > CA_2 > C_3A > CA_6$ şeklinde sıralandığı belirlenmiştir (Çizelge 4.33).

İnküzyonların sıcak haddeleme sırasında kusur oluşumu üzerine etkileri incelendiğinde ise en fazla kusur oluşumuna neden olan inklüzyonların Al_2O_3 , MnS

ve CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları olduğu tespit edilmiştir. CA_2 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarına nazaran kusur oluşumu üzerinde daha düşük etkiye sahip olduğu, C_3A tipindeki inklüzyonlarının ise CA_2 tipindeki inklüzyonlara nazaran daha fazla kusur oluşturma eğiliminde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.33). Al_2O_3 , MnS , CA_6 , CA_2 , C_3A tipinde inklüzyonlar içeren çeliklerin jant, petrol boru, basınçlı kap, LPG tüp imalatı gibi kritik uygulama alanlarında kullanılması risk teşkil etmektedir.

Çizelge 4.33 : Inklüzyonların sıcak haddeleme ve sürekli döküm prosesinde tespit edilen davranışları.

İnklüzyon Tipi	Sıcak Haddeleme Sırasında			Sürekli Döküm Prosesinde Nozul Tıkanması
	Küresellik	Deformasyon	Kusur Oluşumu	
Al_2O_3		++++	+++++	++++
MnS		+++++	++++	
CaS	++++		+	++
$(Ca, Mn)S$	++	+	+	
CA_6	+	+++	+++++	+++++
CA_2	++	++	++	++
C_3A	++	+	+++	++
CA	++++			
$CA(CaS)$	+++++			
$CA(MnS)$	+++	+		
$CA(Ca, Mn)S$	++++			
$C_{12}A_7$	++++			
$C_{12}A_7(CaS)$	+++++			
$C_{12}A_7(MnS)$	+++	+		
$C_{12}A_7(Ca, Mn)S$	++++			

4.4.6 Sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması

İnklüzyonların sürekli döküm prosesi sırasında yol açtığı en belirgin etki nozul tıkanmasıdır. Sürekli döküm prosesinde sıvı çeliğin tandiştan kalıba transferi refrakter nozul içerisinden yapılmaktadır. Refrakter aşınması ve termal değişimlere bağlı olarak nozulun belirli bir kullanım ömrü bulunmaktadır. Tandisttan nozula geçen sıvı çelik içerisinde yüksek ergime sıcaklığına sahip katı fazda olan inklüzyon miktarının yüksek olması, nozul içerisinde inklüzyonların birikerek nozul kesitinin daralarak nozulun tıkanmasına neden olmaktadır.

Herhangi bir nedenle döküm nozulunun değiştirilmesi, döküm hızının yavaşlaması, reoksidasyon ve refrakter kaynaklı inklüzyon oluşumu gibi nedenlerle çelik kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, sürekli döküm proseslerinde deforme olmadan en uzun süre çalışabilen nozullar tercih edilmektedir.

Kalsiyum işlemi uygulanmayan çeliklerde nozul tıkanmasına etki eden en önemli faktör, sıvı çelikten uzaklaştırılamamış yüksek miktarda Al_2O_3 inklüzyonlarıdır. Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde ise inklüzyon modifikasyonu başarısına ve çelikten uzaklaştırılamamış inklüzyon miktarına bağlı olarak Al_2O_3 , CA_6 ve CaS inklüzyonları nozul tıkanmasına neden olmaktadır.

Şekil 4.112’de kalsiyum işlemi uygulandığı halde nozul ömrü öncesinde tıkanan bir nozula ait şematik ve kesit görüntüsü görülmektedir. Sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması görülen kalsiyum işlemi uygulanmış çeliklerin sıcak haddeleme sonrası iç yapılarında yoğun miktarda modifiye olmamış Al_2O_3 ve kısmen modifiye olmuş CA_6 tipinde kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir. Kalsiyum işlemi uygulanmış olmasına rağmen nozul tıkanması probleminin yaşanması inklüzyon modifikasyonu başarısının düşük olduğunu gösteren önemli bir göstergedir.



a) Tıkanmış Nozul



b) Inklüzyon birikmesi sonucu kesit daralması

Şekil 4.112 : Sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması kesit ve şematik görünümü

Deneyler sırasında, inklüzyon yoğunluğuna bağlı olarak sürekli döküm prosesinde nozul tıkanması ve akış kesilmesine en fazla neden olan inklüzyonların sırasıyla CA_6 ve Al_2O_3 inklüzyonları olduğu tespit edilmiştir. Çelikte kalan inklüzyon miktarındaki

artışa bağlı olarak C_3A , CA_2 ve CaS inklüzyonları içeren çeliklerde de nozul tıkanması problemleri tespit edilmiştir.

4.4.7 Inklüzyonların haddeleme sırasındaki davranışları ile ilgili sonuçlar

Çelikte kalan inklüzyon tiplerinin sürekli döküm ve haddeleme prosesleri sırasındaki davranışları incelenmiştir. Bu sonuçlara göre;

Slab ve haddelenmiş sac yüzeylerinde makro boyutta olan inklüzyon kaynaklı kusurlar tanımlanabilmekle birlikte kusura neden olan inklüzyon tiplerinin tespiti optik mikroskop ve SEM incelemeleri ile mümkündür.

Şekillendirme sırasında kusur oluşumunun önlenmesi açısından çelikte bulunabilecek en zararsız inklüzyonlar sıcak haddeleme sırasında şekil değiştirmeden küresel formda kalan inklüzyonlardır. Bu açıdan bakıldığında merkezde $C_{12}A_7$ çekirdeği, dış kabuğu CaS , $(Ca, Mn)S$ inklüzyonları ile sarılmış dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları en zararsız inklüzyonlardır.

MnS inklüzyonları sıcak haddeleme sırasında haddeleme yönüne paralel çizgisel uzama gösteren, mukavemeti en düşük inklüzyonlardır. İç yapılarda yoğun olarak bulunmaları durumunda şekillendirme ve kaynak işlemleri sırasında kırılma, çatlama, yırtılma vb. kusur oluşumlarına neden olurlar.

Al_2O_3 inklüzyonlarının sıcak haddeleme sırasında dentritik kırılma göstermekte, inklüzyon boyutuna bağlı olarak haddeleme sırasında yüzeyde yara, iz şeklinde kusur oluşumuna neden oldukları belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi uygulanmış olmasına rağmen modifiye olmamış veya kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarına bağlı olarak kusur oluşumu görülmesi proses optimizasyonu gerekliliğini ortaya koyan önemli bir göstergedir.

4.5 Inklüzyon Kaynaklı Nihai Ürün Kusurları ile Deneysel Bulguların İlişkilendirilmesi

Çelik içerisinde bulunan inklüzyonlar, tiplerine, miktarlarına, boyutlarına, maruz kaldıkları şekillendirme ve ısıtılma işlemine bağlı olarak üretim veya nihai kullanım aşamasında kusur oluşumuna ve mekanik özelliklerde olumsuzluklara neden olurlar. MnS inklüzyonları haddeleme yönünde uzama, Al_2O_3 inklüzyonları haddeleme

yönünde dentritik kırılma, küresel sülfür (CaS , $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$) ve küresel kalsiyum aluminat inklüzyonları ise haddeleme sırasında şekil değiştirmeme eğilimindedirler.

Nihai ürünlerde görülen inklüzyon kaynaklı kusurlar optik mikroskop ve SEM’de incelenmiş, deneylerden elde edilen sonuçlarla kusurlu ürünlerin proses sonuçları arasında ilişkiler kurularak, deneysel çalışmalarda tespit edilen tezlerin doğruluğu incelenmiştir.

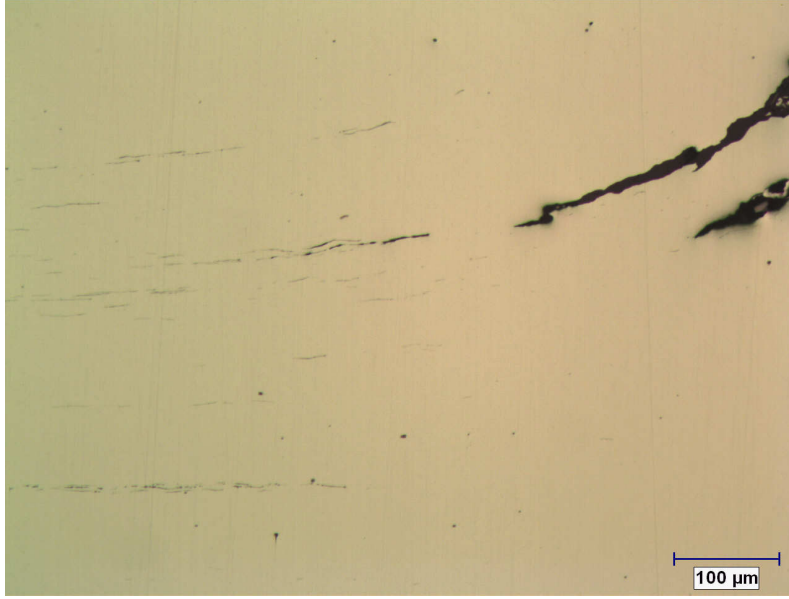
4.5.1 Yüksek S miktarı kaynaklı inklüzyon kusuru

Kaynak işlemi sırasında kaynak bölgesinde çatlak oluşumu görülen bir jant malzemesine ait inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.113).



Şekil 4.113 : Kaynak işlemi sırasında çatlak oluşumu görülen jant malzemesi

Kusurlu bölgeden alınan numunelerin optik mikroskop sonuçlarına göre iç yapıda yoğun MnS inklüzyonları ve kaynak bölgesinde MnS inklüzyonları doğrultusunda ilerleyen çatlak oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 4.114).



Şekil 4.114 : Kusurlu bölgeye ait inklüzyon incelemesi ve MnS’ler doğrultusunda ilerleyen çatlak oluşumu (100X).

Çizelge 4.34 : Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.

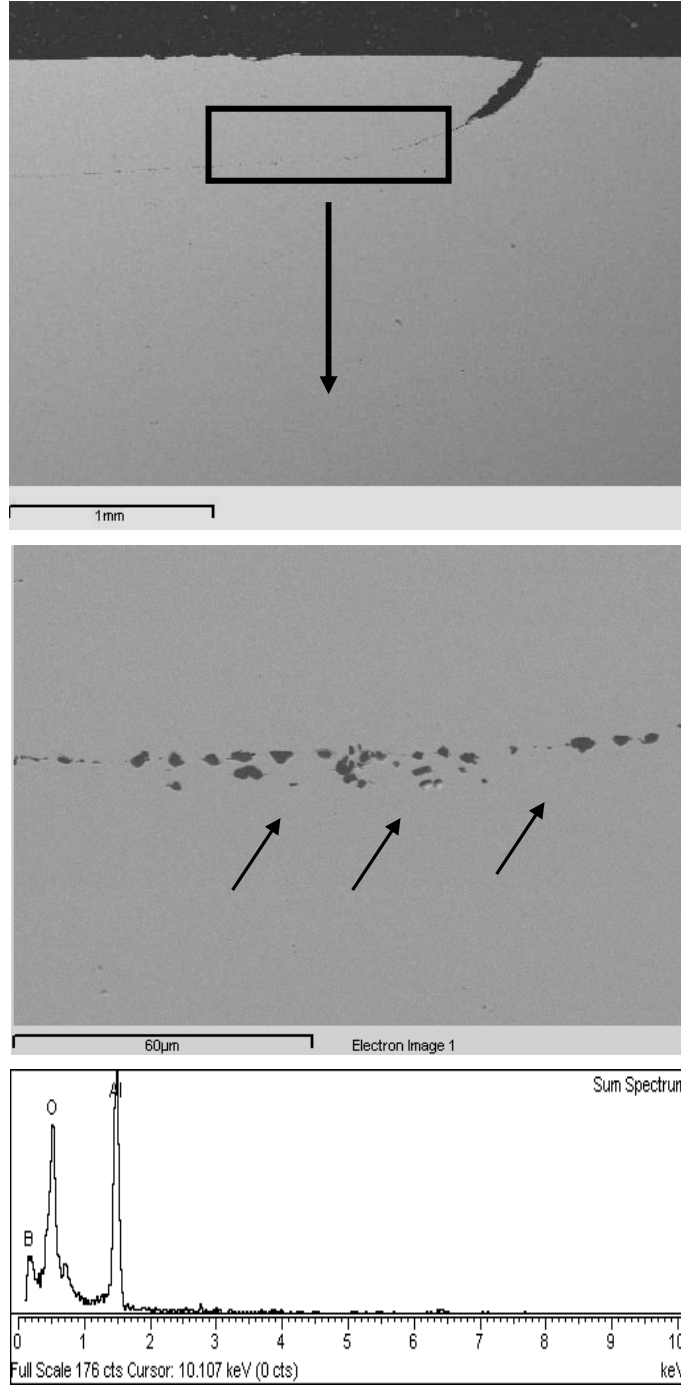
Pota Fırını							Tandış			İnklüzyon Seviyesi			
Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	Son_S (ppm)	%Als	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Debisi (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)	Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	%Als	D	C	B	A
46	108	93	0,0576	3	0,26	1594	35	83	0,0426	4	0	0	3

Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemeye ait inklüzyon modifikasyonu proses sonuçları incelendiğinde, kalsiyum enjeksiyonu başlangıç koşullarında S miktarının yüksek (108 ppm) olduğu görülmektedir. Sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda yoğun miktarda MnS (ASTM E45/A3) ve çelikten uzaklaştırılamamış küresel inklüzyonlar (ASTM E45/D4) tespit edilmiştir (Çizelge 4.34).

Kaynak işlemi sırasında kaynak bölgesinde çatlak oluşumu görülen malzemeye ait proses sonuçları, deneysel çalışmalar ile tespit edilen “başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında S miktarının 60 ppm’in altında olması gerekir” tezini doğrulamaktadır.

4.5.2 Düşük Ca miktarı kaynaklı inklüzyon kusuru

Kaynak işlemi sırasında çatlak oluşumu görülen malzeme üzerinde yapılan inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir. Çatlak oluşan bölgeden alınan numune sonuçları optik mikroskop ve SEM’de incelenmiş, incelemeler sonucunda kaynak bölgesinde Al_2O_3 inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.115).



Şekil 4.115 : Kaynak çizgisinde görülen çatlak ve çatlığa neden olan Al_2O_3 inklüzyonları (SEM).

Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemeye ait proses sonuçları incelendiğinde, pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunan kalsiyum miktarının sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli seviyede olmadığı (22 ppm) görülmektedir (Çizelge 4.35). Bu duruma bağlı olarak, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü sağlanamamış ve iç yapıda modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.115).

Çizelge 4.35 : Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.

Pota Fırını							Tandiş			İnklüzyon Seviyesi			
Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	Son_S (ppm)	%Als	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Debisi (Nm^3/dk)	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	%Als	D	C	B	A
22	68	59	0,0523	3	0,24	1602	16	52	0,0516	4	0	2	2

Kaynak işlemi sırasında çatlak oluşumu görülen malzemeye ait proses sonuçları, deneysel çalışmalar ile tespit edilen “ideal kalsiyum işlemi için pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunması gereken Ca miktarının 40-60 ppm aralığında olması gerekir” tezini doğrulamaktadır.

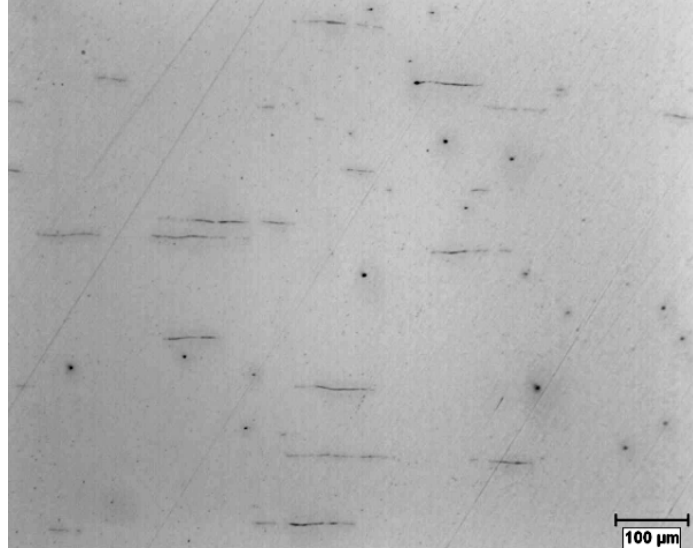
4.5.3 Yüksek Al miktarı kaynaklı inklüzyon kusuru

Bir petrol boru çeliğinde kaynak sonrası yapılan ultrasonik testte iç yapıda süreksizlik tespit edilmiş ve kusur tespit edilen ürünlerden alınan numuneler optik mikroskop ve SEM’de incelenmiştir (Şekil 4.116).

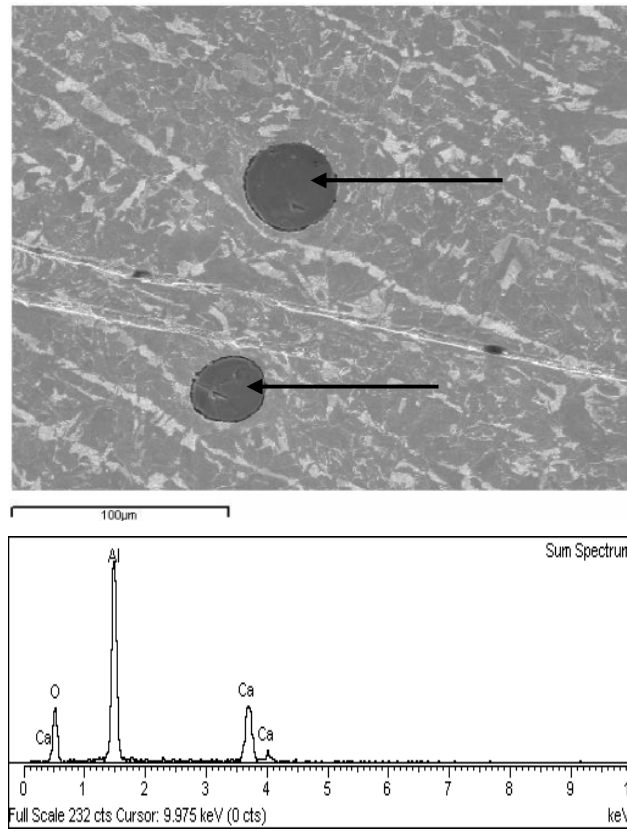


Şekil 4.116 : Kaynak bölgelerinden çıkarılan kesit numunelerine ait genel görünüm.

Optik mikroskop ve SEM incelemeleri sonucunda iç yapılarda yoğun miktarda MnS ve çelikten uzaklaştırılamamış küresel kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir. Kalsiyum aluminat inklüzyonlarının iri boyutlu (40-45 μ) olduğu görülmüştür (Şekil 4.117-118).



Şekil 4.117 : Haddeleme doğrultusuna paralel uzamış inklüzyonlar (X100).



Şekil 4.118 : Ultrasonik testte süreksizlik görülen malzemeye ait SEM incelemesi.

Ultrasonik testte süreksizlik görülen malzemeye ait inklüzyon modifikasyonu proses sonuçları incelendiğinde, kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında Al miktarının yüksek (%0,096), Ca/Al oranının düşük (0,05) olduğu görülmüştür. Sıvı çeliğe kalsiyum enjeksiyonu yapıldığı halde MnS oluşumunun engellenememiş olması ve Al_2O_3 inklüzyonlarının tespit edilmesi proses optimizasyonunun önemini ortaya koymaktadır. Kusur görülen malzemeye ait proses koşulları incelendiğinde Al miktarı haricinde diğer proses koşullarının ideal seviyede olduğu görülmektedir (Çizelge 4.36).

Çizelge 4.36 : Ultrasonik testte süreksizlik görülen malzemenin proses sonuçları.

Pota Fırını							Tandış			İnklüzyon Seviyesi			
Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	Son_S (ppm)	%Als	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Debisi (Nm^3/dk)	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	%Als	D	C	B	A
48	63	52	0,0960	3	0,32	1596	36	46	0,0870	4	0	2	3

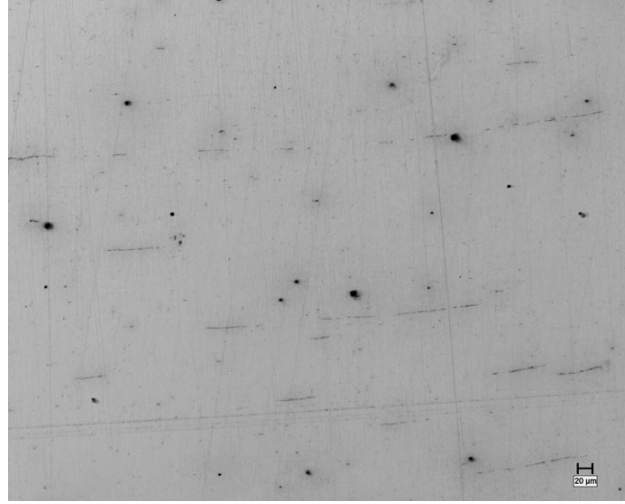
Sonuç olarak, nihai kullanım öncesinde ultrasonik testte iç yapılarında süreksizlik tespit edilen malzemenin proses sonuçları, deneysel çalışmalar ile tespit edilen “inklüzyon modifikasyonu başlangıç koşullarında Al miktarının %0,040-0,050 aralığında olması gerekir” tezini doğrulamaktadır.

4.5.4 Al miktarının düşük olması kaynaklı inklüzyon kusuru

İmalatta şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen, çelik üretim prosesinde kalsiyum işlemi uygulanmış bir malzemeye ait inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.119).

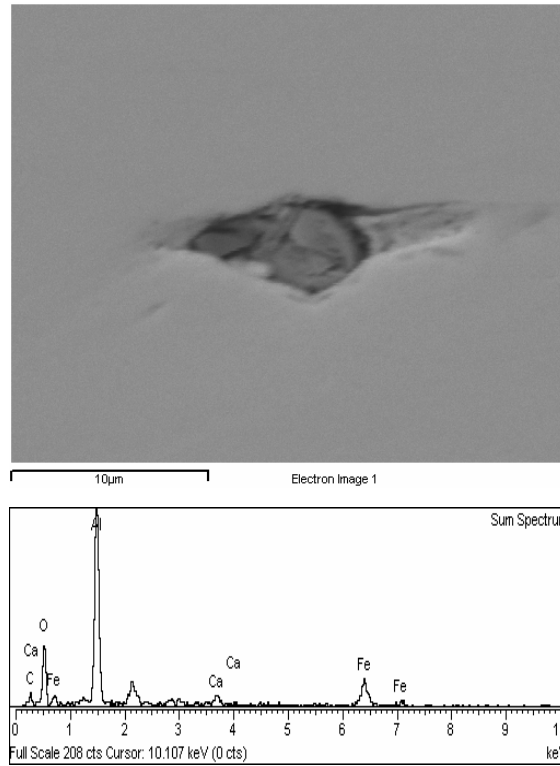


Şekil 4.119 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzeme.



Şekil 4.120 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.

Optik mikroskop ve SEM incelemeleri sonucunda, sıcak haddelenmiş ürünlerin iç yapılarında modifiye olmamış MnS , Al_2O_3 ve kısmen modifiye olmuş küresel olmayan kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.120-121).



Şekil 4.121 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.

Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemeye ait proses sonuçları incelendiğinde, kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında Al miktarının çok düşük (92 ppm) olduğu görülmüştür (Çizelge 4.37).

Çizelge 4.37 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.

Pota Fırını							Tandış			İnklüzyon Seviyesi			
Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	Son_S (ppm)	%Als	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Debisi (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)	Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	%Als	D	C	B	A
43	66	64	0,0092	3	0,32	1596	13	62	0,0086	4	0	2	2

İmalatta şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları, deneysel çalışmalar ile tespit edilen “inklüzyon modifikasyonu başlangıç koşullarında Al miktarının %0,040-0,050 aralığında olması gerekir” tezini doğrulamaktadır.

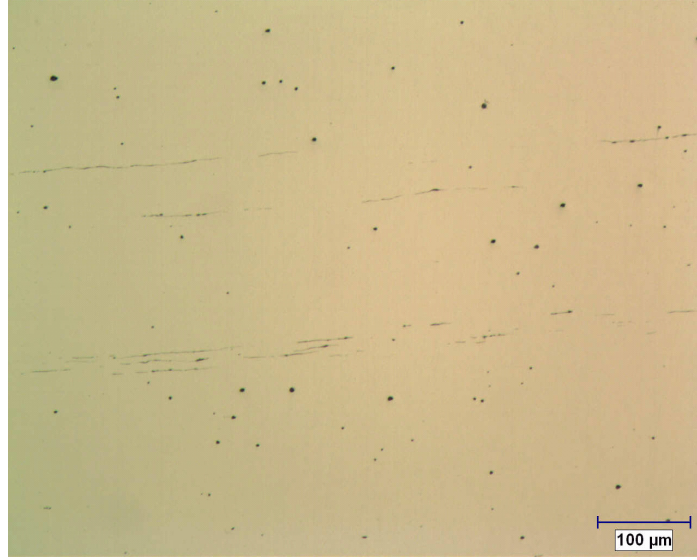
4.5.5 Yüksek karıştırma şiddeti kaynaklı inklüzyon kusuru

Nihai üretim sırasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen, çelik üretim prosesinde kalsiyum işlemi uygulanmış bir malzemeye ait inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.122).

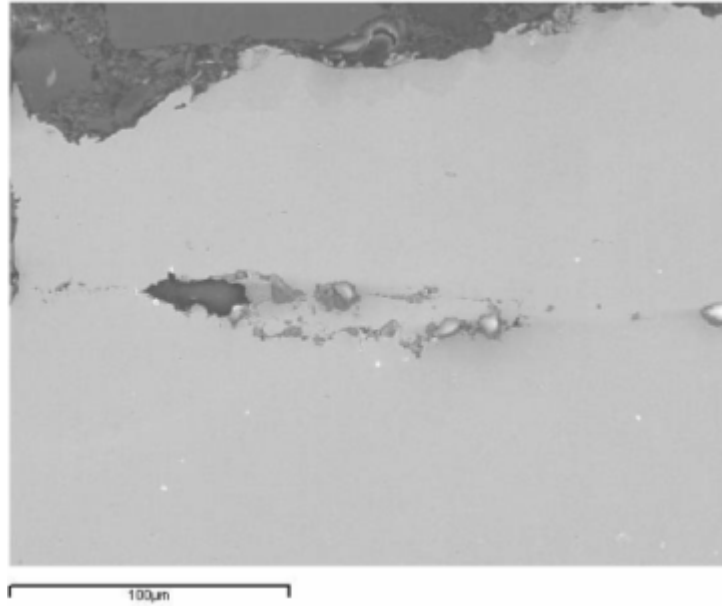


Şekil 4.122 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen jant malzemesi.

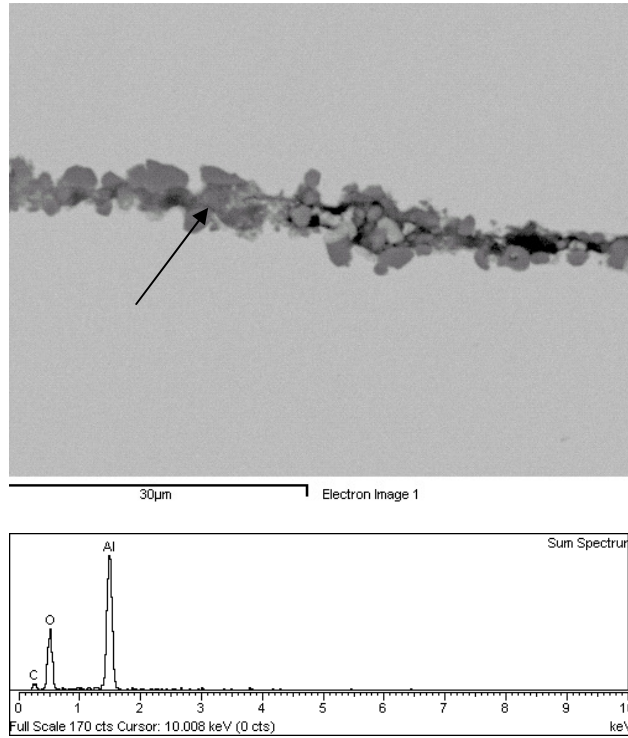
Nihai üretim sırasında yüzeyinde kat şeklinde ayrılma görülen malzemeden alınan numune sonuçları optik mikroskop ve SEM’de incelenmiştir. İncelemeler sonucunda kusurlu bölgede modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.123-125).



Şekil 4.123 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme (100X).



Şekil 4.124 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme (SEM).



Şekil 4.125 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzemeye ait SEM incelemesi.

Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzemeye ait proses sonuçları incelendiğinde, inklüzyon yüzdürme karıştırması şiddetinin yüksek ($0,86 \text{ Nm}^3/\text{dk}$) olması nedeniyle reoksidasyon kaynaklı olarak sıvı çelikte Al_2O_3 inklüzyonları oluşumu gerçekleşmiş, S seviyesi düşük olmasına rağmen inklüzyon şekil kontrolü sağlanamamıştır (Çizelge 4.38).

Çizelge 4.38 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme proses sonuçları.

Pota Fırını							Tandiş			İnklüzyon Seviyesi			
Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	Son_S (ppm)	%Als	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Debisi (Nm^3/dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	%Als	D	C	B	A
58	59	54	0,0456	3	0,86	1596	44	52	0,0286	4	0	2	3

Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzemeye ait inklüzyon modifikasyonu proses sonuçları, deneysel çalışmalar sırasında tespit edilen, “ideal bir kalsiyum işleminde nihai karıştırma şiddetinin $0,20\text{-}0,40 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ olması gerekir” tezini doğrulamaktadır.

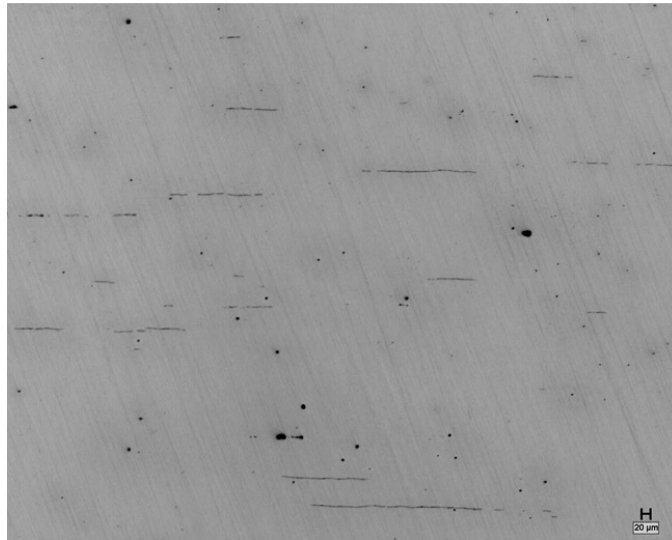
4.5.6 Karıştırma metodunun hatalı olması kaynaklı inklüzyon kusuru

Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen, çelik üretim prosesinde kalsiyum işlemi uygulanmış bir malzemeye ait inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.126).

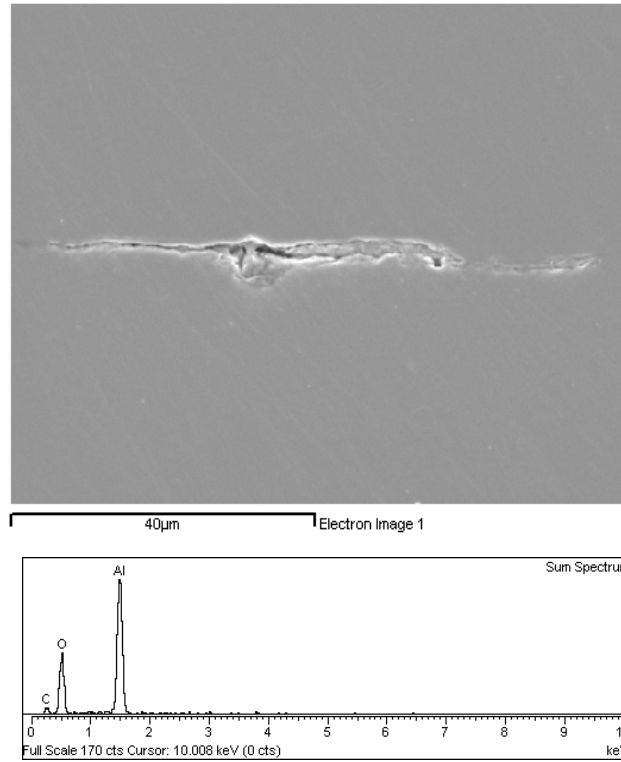


Şekil 4.126 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde çizgisel ayrılmalar görülen malzeme.

Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzemeden alınan numune sonuçları optik mikroskop ve SEM’de incelenmiştir. İncelemeler sonucunda kusurlu bölgede modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.127-128).



Şekil 4.127 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde iz görülen malzemeye ait SEM incelemesi.



Şekil 4.128 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde iz görülen malzemeye ait SEM incelemesi.

Nihai üretim aşamasında yüzeyde çizgisel kat şeklinde ayrılma görülen malzemeye ait proses sonuçları incelendiğinde, S seviyesi düşük (52 ppm) olmasına rağmen nihai karıştırma şiddetinin yüksek (0,76 Nm³/dk) olması nedeniyle reoksidasyon kaynaklı olarak Al₂O₃ inklüzyonları oluşumu gerçekleşmiş, Ca veriminin düşmesine bağlı olarak ise inklüzyon şekil kontrolünün sağlanamadığı görülmüştür. Ayrıca, pota fırını-tandiş sürecince Al miktarındaki aşırı düşüş (189 ppm) şiddetli karıştırmanın reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olduğunun göstergesidir (Çizelge 4.39).

Çizelge 4.39 : Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzeme proses sonuçları.

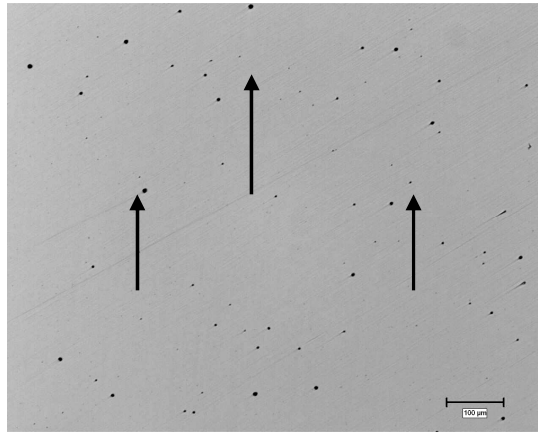
Pota Fırını							Tandiş			İnklüzyon Seviyesi			
Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	Son_S (ppm)	%Als	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Debisi (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)	Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	%Als	D	C	B	A
48	63	52	0,0465	3	0,76	1603	23	49	0,0276	5	0	2	4

Nihai üretim aşamasında yüzeyde kat şeklinde ayrılma görülen malzemeye ait inklüzyon modifikasyonu proses sonuçları, deneysel çalışmalar sırasında tespit

edilen, “ideal bir kalsiyum işleminde inklüzyon yüzdürme karıştırmasının pota tabanından alttan karıştırma ile yapılması gerekir” tezini doğrulamaktadır.

4.5.7 Karıştırma süresinin düşük olduğu kusur görülmeyen durum

Kaynak işlemi sırasında çatlak oluşumu görülmeyen bir jant malzemesine ait inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir. İç yapılarda yoğun sayılabilecek miktarda inklüzyonlar tespit edilmiş olmasına rağmen, inklüzyonların küresel olması kaynak sırasında olumsuzluğa yol açmamıştır (Şekil 4.129).



Şekil 4.129 : Haddeme doğrultusuna dik yöndeki inklüzyonlar (100X).

Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülmeyen malzemeye ait proses sonuçları incelendiğinde, inklüzyon modifikasyonu için gerekli şartlar sağlanmış olmasına rağmen inklüzyon yüzdürme karıştırması süresinin yeterli olmadığı (1 dk) dikkat çekmektedir (Çizelge 4.40). Ayrıca, S miktarı başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için ideal seviyenin üzerinde (69 ppm) olmasına rağmen, Ca/S oranının da yüksek olması (0,74) ile MnS oluşumu engellenmiştir. Inklüzyon yüzdürme karıştırması her ne kadar yetersiz olsa da, çelik içerisinde nihai ürüne zarar verecek miktarlarda inklüzyonların kalması engellenmiştir.

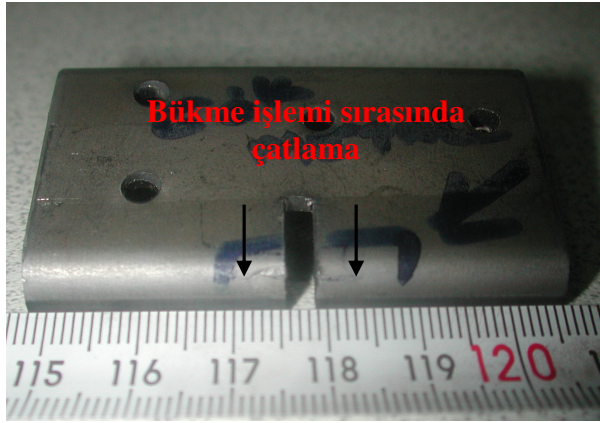
Çizelge 4.40 : Kaynak sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları.

Pota Fırını							Tandış			İnklüzyon Seviyesi			
Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	Son_S (ppm)	%Als	Nihai Karıştırma Süresi (dk)	Nihai Karıştırma Debisi (Nm ³ /dk)	Sıcaklık (°C)	Ca (ppm)	İlk_S (ppm)	%Als	D	C	B	A
51	69	54	0,0451	1	0,28	1598	38	48	0,0396	3	0	0	0

Kaynak işlemi sırasında çatlak oluşumu görülmeyen malzemeye ait proses sonuçları, deneysel çalışmalar ile tespit edilen “Ca/S oranının 0,6’nın üzerinde olması inklüzyon modifikasyonu başarısının artırıcı rol oynadığı” tezi doğrulanmış, nihai karıştırma süresinin yeterli olmamasına rağmen kusur oluşumunun engellendiği görülmüştür.

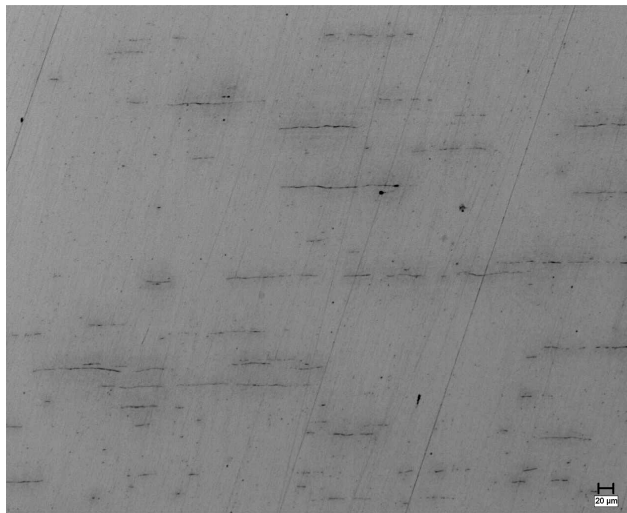
4.5.8 Kalsiyum işlemi uygulanmayan durum

Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen, çelik üretim prosesinde kalsiyum işlemi uygulanmamış bir malzemeye ait inceleme sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.130).



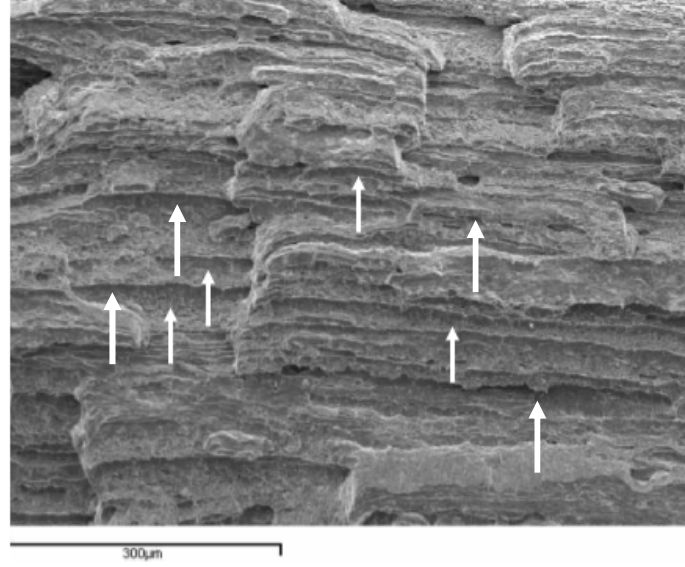
Şekil 4.130 : Şekillendirilmiş parçaya ait genel görünüm ve çatlak bölgeleri.

Optik mikroskopta yapılan incelemeler sonucunda iç yapıda haddeleme yönüne paralel olarak yoğun miktarda MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.131).

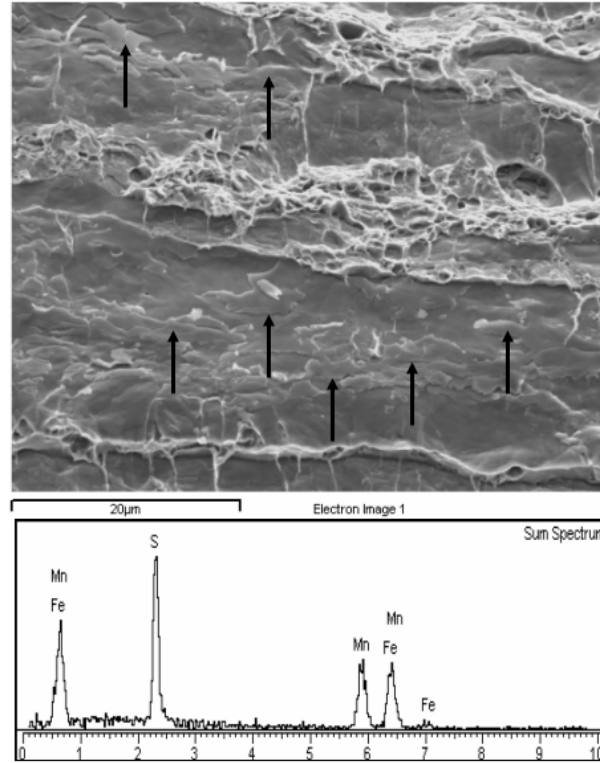


Şekil 4.131 : Haddeleme doğrultusuna dik yöndeki kalıntı içeriği (100X).

Çatlak görülen bölgeden çıkarılan numune ikiye ayrılarak ayrılma yüzeyleri SEM’de incelenmiştir. Ayrılma yüzeyinde yoğun MnS inklüzyonlarının bıraktığı boşluklar dikkat çekmektedir. Bu boşluklar üzerinde yapılan detay incelemede yüzeye sıvanmış şekilde duran MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 4.132-133).



Şekil 4.132 : Ayrılma yüzeyine ait SEM görüntüsü (100X).



Şekil 4.133 : Ayrılma yüzeyine ait detay görüntü ve EDS analizi.

Şekillendirme sırasında çatlayan malzemeye ait çelik üretim sonuçları incelendiğinde, kalsiyum işlemi uygulanmamış ve S seviyesinin yüksek (93 ppm) olduğu görülmektedir (Çizelge 4.41).

Çizelge 4.41 : Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin kimyasal kompozisyonu.

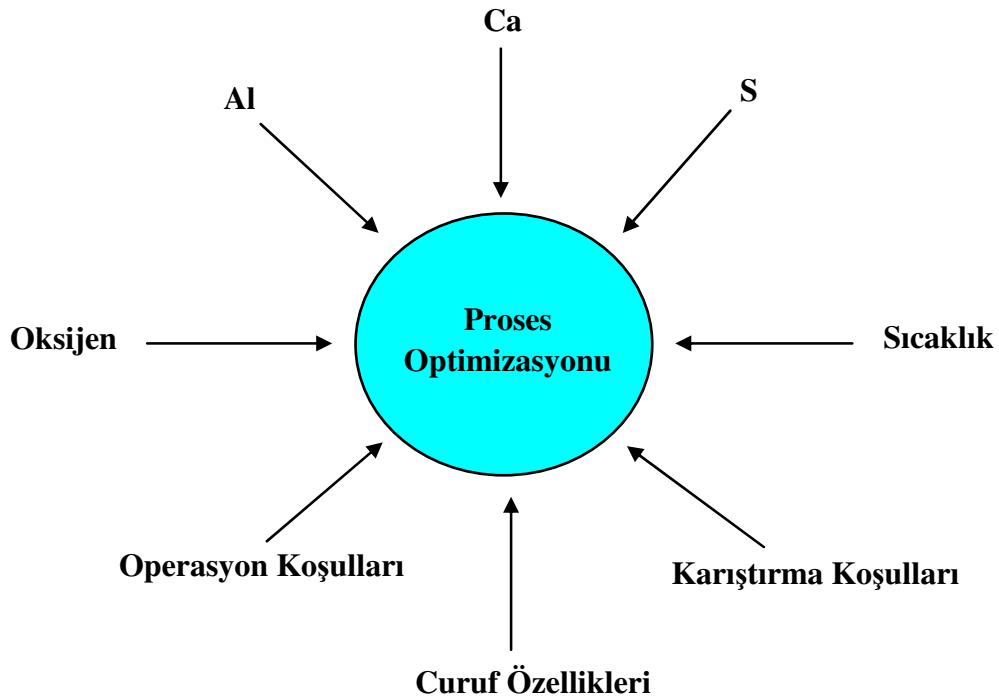
%C	%Mn	%S	%Si	%Al	%Cr	%Ni	%Ca	%Ti
0,034	0,17	0,0093	0,008	0,056	0,015	0,024	0,0003	0,0012

Şekillendirme sırasında çatlak oluşumu görülen malzemenin proses sonuçları, deneysel çalışmalar sırasında tespit edilen “kalsiyum işlemi uygulanmamış çeliklerde nihai şekillendirme işlemleri sırasında inklüzyon kaynaklı kusur riski yüksektir” tezini doğrulamaktadır.

5. PROSES OPTİMİZASYONU

Termodinamik incelemeler ve deneysel çalışmalar, kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonunun ideal koşulların sağlanması durumunda mümkün olabileceğini ortaya koymuştur. İdeal inklüzyon modifikasyonu koşullarının sağlanamaması durumunda, kalsiyum işlemi uygulandığı halde çeliğin inklüzyon içeriğinin azaltılması ve inklüzyonların modifiye edilmesinin aksine, çelik kirliliğinin artması veya daha zararlı inklüzyonların oluşumu söz konusudur. Bu durum, proses optimizasyonunu zorunlu kılmaktadır.

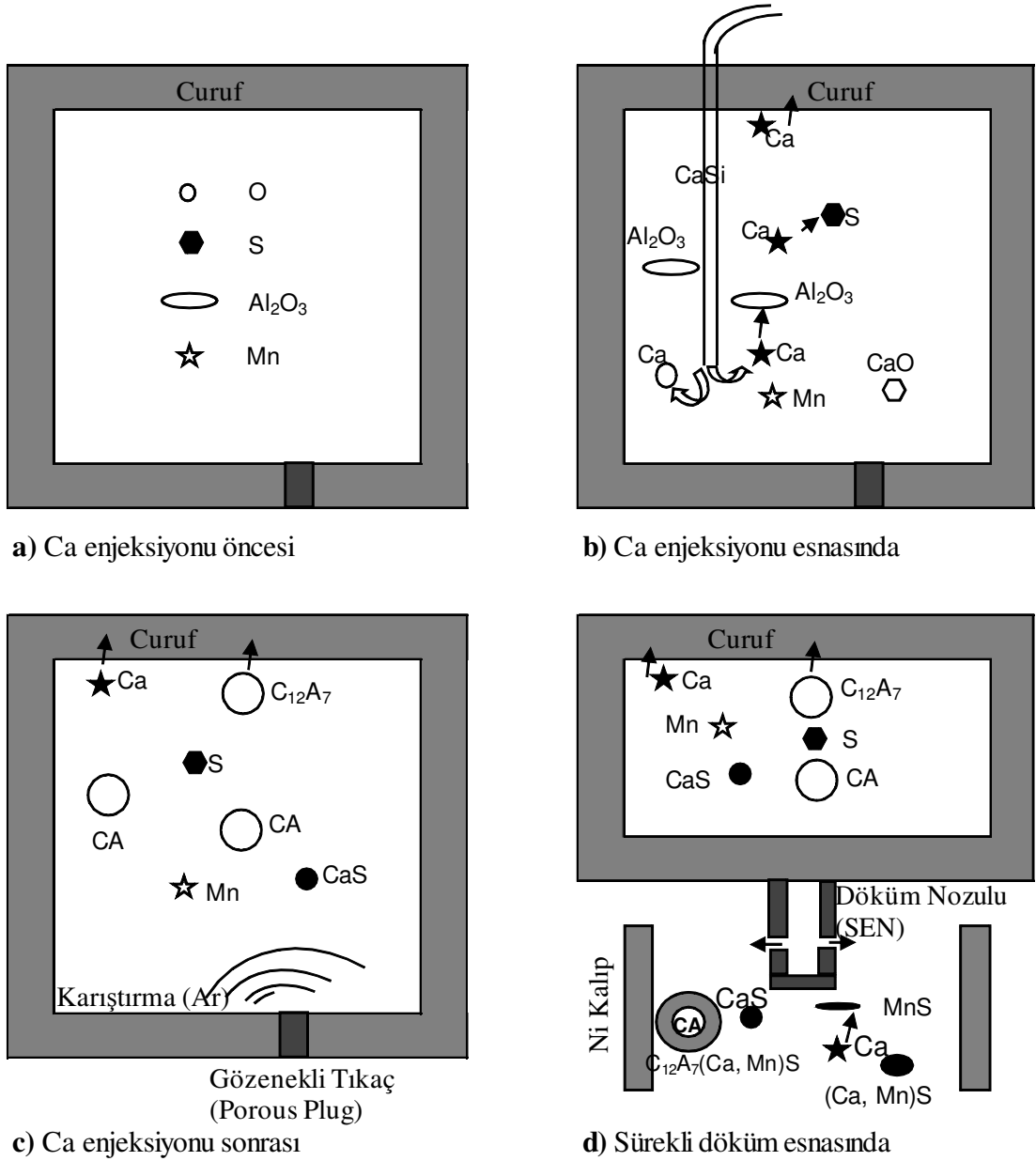
Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonuna etki eden temel faktörler, sıvı çeliğin Ca, S, Al, oksijen miktarı, sıcaklık, curuf özellikleri, operasyon ve karıştırma koşullarıdır (Şekil 5.1). Bu faktörlerden herhangi birinin ideal seviyede olmaması inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 5.1 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonuna etki eden temel faktörler.

Deneyler sırasında, kalsiyum işlemine etki eden faktörlerin değişimine bağlı olarak, toplam oksijen ve sıcak haddeleme sonrası nihai ürün inklüzyon yapısındaki değişimler incelenmiş, ideal inklüzyon modifikasyonu koşulları belirlenerek proses optimizasyonu yapılmıştır.

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu aşamaları incelendiğinde, Al ile deoksidedilmiş bir sıvı çelikte kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında inklüzyon kaynağı olarak, S, Al_2O_3 ve düşük oranda (<5 ppm) serbest oksijen bulunmaktadır. Sıvı çeliğe Ca beslenmesi ile birlikte Ca'un bir kısmı buharlaşarak sıvı çelikten uzaklaşır, bir kısmı serbest oksijen ile reaksiyona girerek CaO oluşumunda, bir kısmı Al_2O_3 inklüzyonları ile reaksiyona girerek kalsiyum aluminat oluşumunda, bir kısmı ise S ile reaksiyona girerek CaS oluşumunda harcanır (Şekil 5.2).



CA, $C_{12}A_7$: Kalsiyum Aluminat

Şekil 5.2 : Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu aşamaları.

Tandış koşullarından başlayarak katılaşma sürecinde MnS inklüzyonları oluşumu gerçekleşir. Katılaşma sürecinde çelikte bulunan serbest Ca ile S ve MnS inklüzyonları reaksiyona girerek haddeleme sırasında deforme olmayan CaS ve (Ca,Mn)S inklüzyonları oluşur. Katılaşma sürecinde kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisinde S çözünürlüğünün düşmesi ile kalsiyum aluminat inklüzyonu dış kabuğunda (Ca,Mn)S oluşumu gerçekleşir.

5.1 İdeal Curuf Kompozisyonu

Başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için, çelikten uzaklaştırılan inklüzyonları hapsedebilecek, sülfür kapasitesi yüksek, redüklenabilir oksit (FeO , MnO) içeriği düşük, ideal curuf yapısının oluşturulması gerekir.

Bu noktadan hareketle, kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında pota fırını tepe curufu kompozisyonundaki değişime bağlı olarak, sıvı çelikten uzaklaştırılan toplam oksijen ve S miktarlarındaki değişimleri incelenerek, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal curuf kompozisyonu belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi öncesinde curuf deoksidasyonu yapılarak, ideal curuf yapısının oluşturulması gerektiği belirlenmiştir. Curufta bulunabilecek toplam redüklenabilir oksit miktarının %1'in altında, Al_2O_3 miktarının %28-34 aralığında, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının ise 1,70-1,90 arasında olduğu durumlarda en yüksek kükürt giderme (%30-50) ve inklüzyon uzaklaştırma oranları (%50-60) tespit edilmiştir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 : Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde ideal curuf kompozisyonu.

$\%(\text{FeO}+\text{MnO})$	$\%\text{SiO}_2$	$\%\text{MgO}$	$\%\text{CaO}$	$\%\text{Al}_2\text{O}_3$
< 1,0	< 6,0	< 4,0	50,0 - 60,0	28,0 - 34,0

5.2 İdeal S Miktarı

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonu sırasında kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu ile CaS reaksiyonu rekabet halindedir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının kritik bir seviyenin üzerinde olması durumunda kalsiyum aluminat reaksiyonu yerine öncelikli olarak CaS reaksiyonu gerçekleşir ve kalsiyum aluminat dönüşümünde harcanması gereken Ca miktarı düşer, kısmen modifiye olmuş, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, çelik üretim şartlarında katı fazda olan kalsiyum aluminat tipleri oluşur.

Bu noktadan hareketle, kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında sıvı çeliğin içerdiği S miktarındaki değişime bağlı olarak, toplam oksijen miktarı değişimi ve haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunabilecek kritik S miktarı belirlenmiştir.

Çizelge 5.2 : Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelikte bulunan S miktarına bağlı olarak tespit edilen inklüzyon tipleri.

S (ppm)	T.O (ppm)	Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	Tespit Edilen Inklüzyon Tipleri								
			C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	C ₃ A	Al ₂ O ₃	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
>100	>40	CA ₆			++	+++		+++	+	+++	+++
80-100	30-40	CA ₂		+	+++	++		++	+	++	++
60-80	20-30	CA	++	+++	+				++	++	+
40-60	<20	C ₁₂ A ₇	+++	++					+++	+	
20-40	<20	C ₁₂ A ₇	+++	+					+++	+	
0-20	<20	C ₁₂ A ₇	+++	+					+++	+	

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlanamadığı, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan inklüzyon miktarının artmasına bağlı olarak toplam oksijen seviyesinin arttığı belirlenmiştir. Mikro yapı incelemelerinde ise çelik üretim şartlarında katı fazda olan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA₂, CA₆), modifiye olmamış Al₂O₃, MnS inklüzyonları ve küresel CaS inklüzyonları tespit edilmiştir (Çizelge 5.2).

Termodinamik inceleme ve deney sonuçlarına göre, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak CaS oluşumunun gerçekleştiği, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleşmesi için yeterli Ca'un kalmadığı ve sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, sıcak haddeleme sırasında deforme olan, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinin oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca, 80 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise sürekli dökümde katılaşma sırasında MnS inklüzyonlarının elimine edilemediği ve sülfid şekil kontrolünün sağlanamadığı belirlenmiştir (Çizelge 5.2).

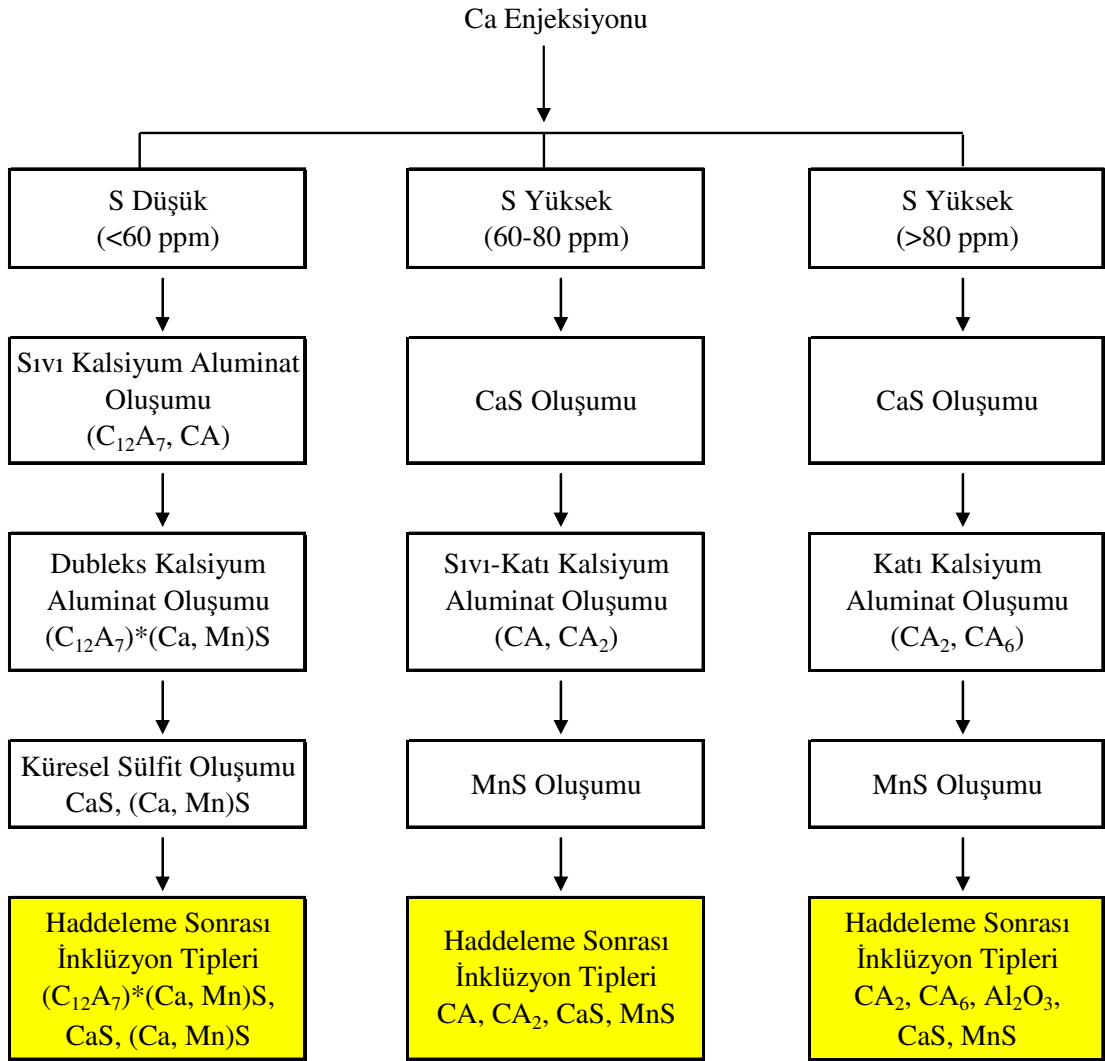
Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm arasında S içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu, toplam oksijen miktarının nispeten düşük olduğu, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda sıvı kalsiyum aluminat (CA, C₁₂A₇) inklüzyonlarının yanında, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA₂), düşük oranda dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları, küresel (Ca, Mn)S, CaS ve düşük oranda modifiye olmamış MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Şekil 5.3).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 60-80 ppm arasında S içeren çeliklerde kalsiyum aluminat dönüşümü öncesinde Ca'un bir kısmının CaS oluşumunda harcanmasına bağlı

olarak sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonları yanında kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının oluştuğu ve inklüzyon modifikasyonunun başarısının düştüğü düşünülmektedir. Katılma sırasında ise genel olarak MnS oluşumunun önlenemediği ve sülfid şekil kontrolünün sağlanamadığı belirlenmiştir (Şekil 5.3).

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelik S miktarının 60 ppm'in altında olması durumunda tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün sağlanarak sıvı çelikten uzaklaştırılabilen inklüzyonların elde edilebileceği ve toplam oksijen miktarının 20 ppm'in altına düşürülebileceği tespit edilmiştir. Sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda, deforme olmayan, küresel, tam modifiye olmuş, dış kabuğunda sülfid inklüzyonları bulunan dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları, küresel CaS ve (Ca, Mn)S inklüzyonları tespit edilmiş, modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları gözlenmemiştir (Şekil 5.3).

Kalsiyum işlemi reaksiyon mekanizması inklüzyon modifikasyonunun başarısını belirler. İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda sıvı çeliğe Ca enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün, sonrasında ise artan Ca ile CaS reaksiyonunun gerçekleşmesi gerekir. Aksi takdirde, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünde harcanması gereken Ca'un bir kısmı CaS oluşumunda harcanır, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli Ca kalmaz ve sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, ergime sıcaklığı yüksek, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_6 , CA_2) oluşur. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat tiplerinin elde edilememesi MnS inklüzyonları oluşumunun engellenememesine ve MnS inklüzyonlarının küresel inklüzyonlara dönüştürülememesine, dolayısıyla sülfid şekil kontrolünün başarısız olmasına neden olur.



Şekil 5.3 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının kalsiyum enjeksiyonu öncesi S miktarına bağlı olarak değişimi.

Deneysel çalışmalar ve termodinamik incelemeler sonucunda, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının inklüzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasını ve inklüzyon modifikasyonu başarısını etkileyen en önemli faktörlerden biri olduğu belirlenmiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının 60 ppm'in altında olması durumunda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda genel olarak küresel dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları ve küresel sülfid inklüzyonları tespit edilmiş, inklüzyon modifikasyonunun başarılı olduğu belirlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S miktarının 60 ppm'in üzerine çıkması ile birlikte kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinde (CA_2 , CA_6) ve modifiye olmamış inklüzyon (Al_2O_3 , MnS) miktarlarında artış tespit edilmiştir (Şekil 5.3).

Sonuç olarak, Al ile deokside edilmiş çeliklerde kalsiyum işlemi ile “başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelik S miktarının 60 ppm’in altında” olması gerektiği belirlenmiştir.

5.3 İdeal Ca Miktarı

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelikte bulunan Ca miktarı, oluşacak olan kalsiyum aluminat tipi üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Kalsiyum miktarının yeterli olmaması durumunda Al_2O_3 içeriği yüksek, ergime sıcaklığı yüksek, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_2 , CA_6), kalsiyum miktarının gereğinden fazla olması durumunda ise CaO içeriği çok yüksek sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (C_3A) oluşmaktadır.

Bu noktadan hareketle, kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çeliğin içerdiği Ca miktarındaki değişime bağlı olarak, toplam oksijen miktarı değişimi ve haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal Ca miktarı belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi uygulanmayan çeliklerde genel olarak toplam oksijen miktarının yüksek olduğu (>40 ppm), sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda genel olarak modifiye olmamış Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları bulunduğu tespit edilmiştir. İç yapılarda modifiye olmamış inklüzyon miktarına ve boyutlarına bağlı olarak nihai üründe kusur oluşumu tespit edilmekle birlikte, kalsiyum işlemi uygulanmadığı halde toplam oksijen miktarı düşük, oldukça temiz iç yapılar ve kusur oluşumu görülmeyen durumlar da gözlenmiştir. Bu durum, termodinamik, kinetik faktörlerin ve proses koşullarının etkisini ortaya koymakla birlikte kalsiyum işlemi uygulanmadan çelik temizliliğinde sürekliliğin sağlanması mümkün değildir.

Kalsiyum işleminin gerekliliği, nihai ürün kullanım yeri, uygulanacak şekillendirme ve ısıtıl işlemlere bağlı olarak belirlenmektedir. Petrol borusu, basınçlı kap, jant vb. kullanım alanlarında kullanılacak çeliklerde, çelik temizliği sürekliliğinin sağlanabilmesi için kalsiyum işleminin uygulanması büyük önem arz etmektedir.

10 ppm’in altında Ca içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun başarılı olmadığı, iç yapılarda yoğun miktarda CA_6 ve düşük miktarda CA_2 tipinde kısmen

modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları, yoğun miktarda modifiye olmamış inklüzyonlar (MnS, Al₂O₃) tespit edilmiştir (Çizelge 5.3).

Kalsiyum miktarının artması ile birlikte modifiye olmuş küresel kalsiyum aluminat, ve küresel sülfid inklüzyonları (CaS ve (Ca, Mn)S) miktarında artış, modifiye olmamış inklüzyon (Al₂O₃ ve MnS) miktarında ise azalma tespit edilmiştir. Pota fırını koşullarında genel olarak Ca miktarının 20 ppm'in üzerinde olduğu koşullarda Al₂O₃ inklüzyonları, 40-60 ppm seviyesinde olduğu durumlarda ise MnS inklüzyonları tespit edilmemiştir (Çizelge 5.3).

Pota fırını koşullarında sıvı çelikte yeterli Ca bulunmaması durumunda, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleşmediği ve kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının (CA₆, CA₂) olduğu ve Al₂O₃ inklüzyonlarının modifiye edilemediği tespit edilmiştir. Katılaşma sırasında ise sıvı çelikte yeterli Ca bulunmaması nedeniyle küresel sülfid inklüzyonlarının (CaS ve (Ca, Mn)S) oluşmadığı, sülfid şekil kontrolünün sağlanamadığı ve MnS oluşumunun engellenmediği görülmüştür (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 : Pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunan Ca miktarına bağlı olarak tespit edilen inklüzyon tipleri.

Ca (ppm)	T.O (ppm)	Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	Tespit Edilen Inklüzyon Tipleri								
			C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	C ₃ A	Al ₂ O ₃	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
0	>40	A						+++			+++
0-20	>40	CA ₆			+	+++		++		+	+++
20-30	30-40	CA ₂		++	+++	+		+	+	+	++
30-40	20-30	CA	+	+++	++				++	++	+
40-60	<20	C ₁₂ A ₇	+++	++					+++	+	
>60	>40	C ₃ A	+	+	+		+++		+	+++	++

Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında sıvı çelikte 40-60 ppm aralığında Ca olması durumunda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda, deforme olmayan, küresel, tam modifiye olmuş, dış kabuğunda sülfid inklüzyonları bulunan dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları, küresel CaS ve (Ca, Mn)S inklüzyonları tespit edilmiş, modifiye olmamış Al₂O₃ ve MnS inklüzyonları gözlenmemiştir (Çizelge 5.3).

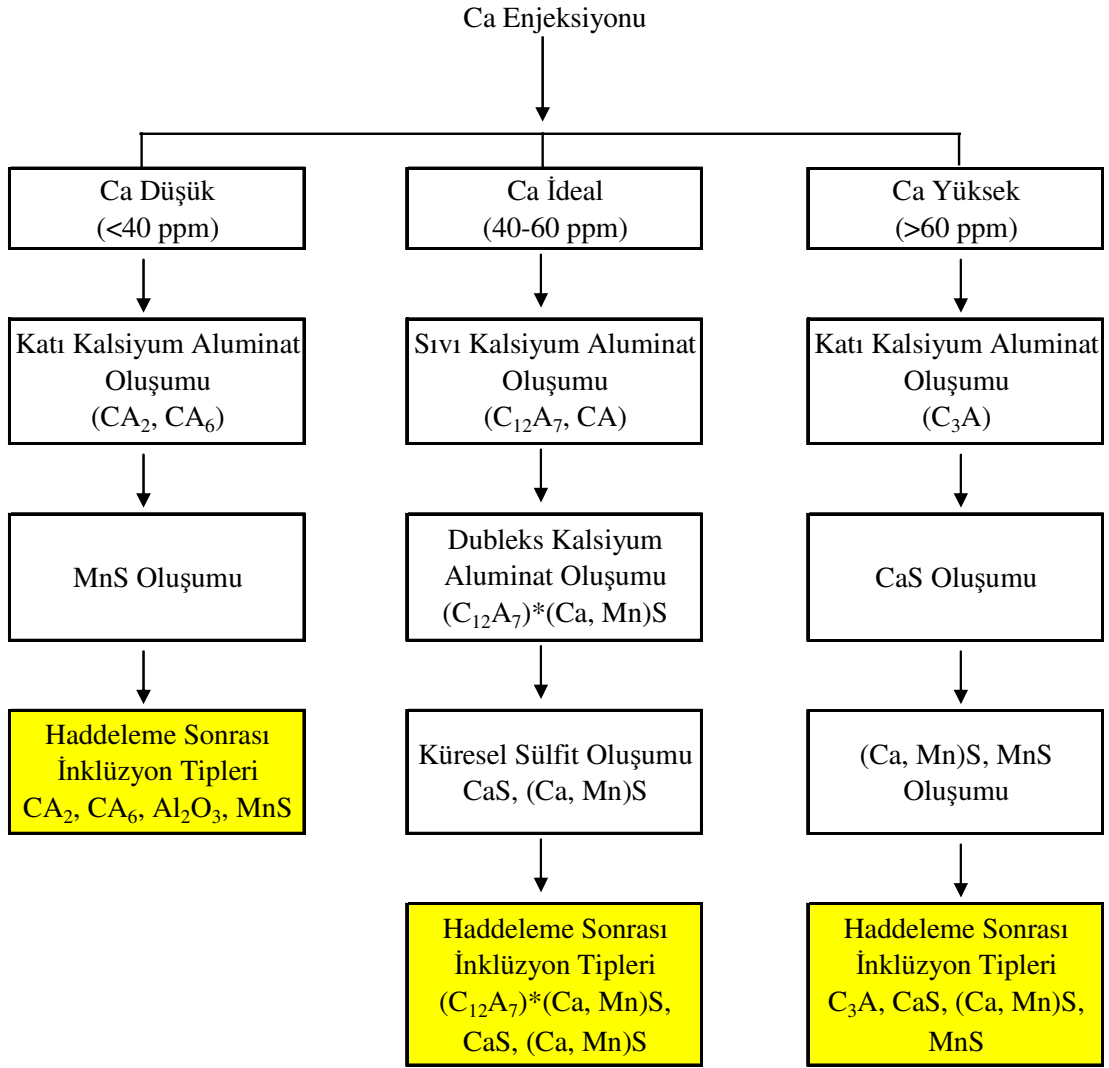
Bu durum, Ca enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün (C₁₂A₇) gerçekleştiğini, soğuma sırasında ise kalsiyum aluminat dış kabuğunun sülfid inklüzyonları ile sarılarak dubleks kalsiyum aluminat oluşumunun gerçekleştiği düşünülmektedir. Kalsiyum aluminat dönüşümünden arta kalan Ca'un

ise CaS ve (Ca, Mn)S oluşumunu sağlayarak, MnS oluşumunun önlendiği ve MnS inklüzyonlarının küresel sülfid inklüzyonlarına dönüştürüldüğü belirlenmiştir (Şekil 5.4). Ayrıca, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının elde edilmesinin sonucu olarak inklüzyon uzaklaştırma başarısının artacağı, toplam oksijen miktarının 20 ppm'in altına düşürülebileceği belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında 60 ppm'in üzerinde Ca içeren çeliklerde çok yüksek CaO oranına sahip, ergime sıcaklığı yüksek, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan, sülfid kapasitesi düşük, yoğun miktarda C₃A tipinde kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları, küresel sülfid (CaS, (Ca, Mn)S) inklüzyonları ve modifiye olmamış MnS inklüzyonları tespit edilmiştir. Kalsiyum aluminat oluşumundan artan Ca ile ise küresel sülfid inklüzyonları oluşumunun gerçekleştiği, sürekli döküm koşullarında MnS oluşumunun önlenemediği görülmüştür (Şekil 5.4).

Deneysel çalışmalar ve termodinamik incelemeler sonucunda, kalsiyum işlemi sırasında sıvı çeliğe enjekte edilen Ca miktarının inklüzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasını ve inklüzyon modifikasyonu başarısını belirleyen önemli faktörlerden biri olduğu belirlenmiştir. Sıvı çeliğe enjekte edilen Ca miktarının 40 ppm'in altında olması durumunda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda genel olarak kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri, modifiye olmamış inklüzyonlar (Al₂O₃, MnS) ve küresel sülfid inklüzyonları (CaS, (Ca, Mn)S) tespit edilmiş, inklüzyon modifikasyonunun başarısız olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.4).

Sıvı çeliğe enjekte edilen Ca miktarının 40-60 ppm aralığında olması durumunda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda, genel olarak küresel dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları ve haddeleme sırasında uzama göstermeyen küresel sülfid inklüzyonları tespit edilmiş, inklüzyon modifikasyonunun başarılı olduğu belirlenmiştir. Sıvı çeliğe enjekte edilen Ca miktarının 60 ppm'in üzerinde olması durumunda ise sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda, genel olarak CaO içeriği yüksek kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları, küresel sülfid ve uzamış MnS inklüzyonları tespit edilmiş, inklüzyon modifikasyonunun başarısız olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 : İnklüzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının Ca miktarına bağlı olarak değişimi.

Sonuç olarak, kalsiyum işlemi ile “başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu sonrası pota fırını koşullarında, sıvı çelikte bulunan Ca miktarının 40-60 ppm arasında olması gerektiği belirlenmiştir.

5.4 İdeal Al Miktarı

Kalsiyum işlemi öncesi sıvı çelikte bulunan Al miktarının düşük olması durumunda sıvı çelikte kalan serbest oksijen miktarı artmakta ve enjekte edilen Ca, CaO olarak deoksidasyonda harcanmaktadır. Al miktarının fazla artması durumunda ise kalsiyum aluminat-CaS denge reaksiyonu gereğince, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün gerçekleşebilmesi için daha düşük S değerleri zorunlu olmaktadır.

Bu noktadan hareketle, kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında sıvı çeliğin içerdiği Al miktarındaki değişime bağlı olarak, toplam oksijen miktarı değişimi ve haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal Al miktarı belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında 400 ppm'in altında Al içeren çeliklerde, Al miktarındaki düşmeye bağlı olarak toplam oksijen miktarının arttığı gözlenmiş, haddeleme sonrası iç yapılarda kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_2 , CA_6) ve modifiye olmamış inklüzyonları (MnS ve Al_2O_3) tespit edilmiştir (Çizelge 5.4). Enjekte edilen Ca'un bir kısmının deoksidasyonda harcanmasına bağlı olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli Ca'un kalmadığı ve kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat (CA_6 , CA_2) inklüzyonlarının gerçekleştiği, katılaşma sürecinde ise MnS inklüzyonları oluşumunun engellenemediği gözlenmiştir.

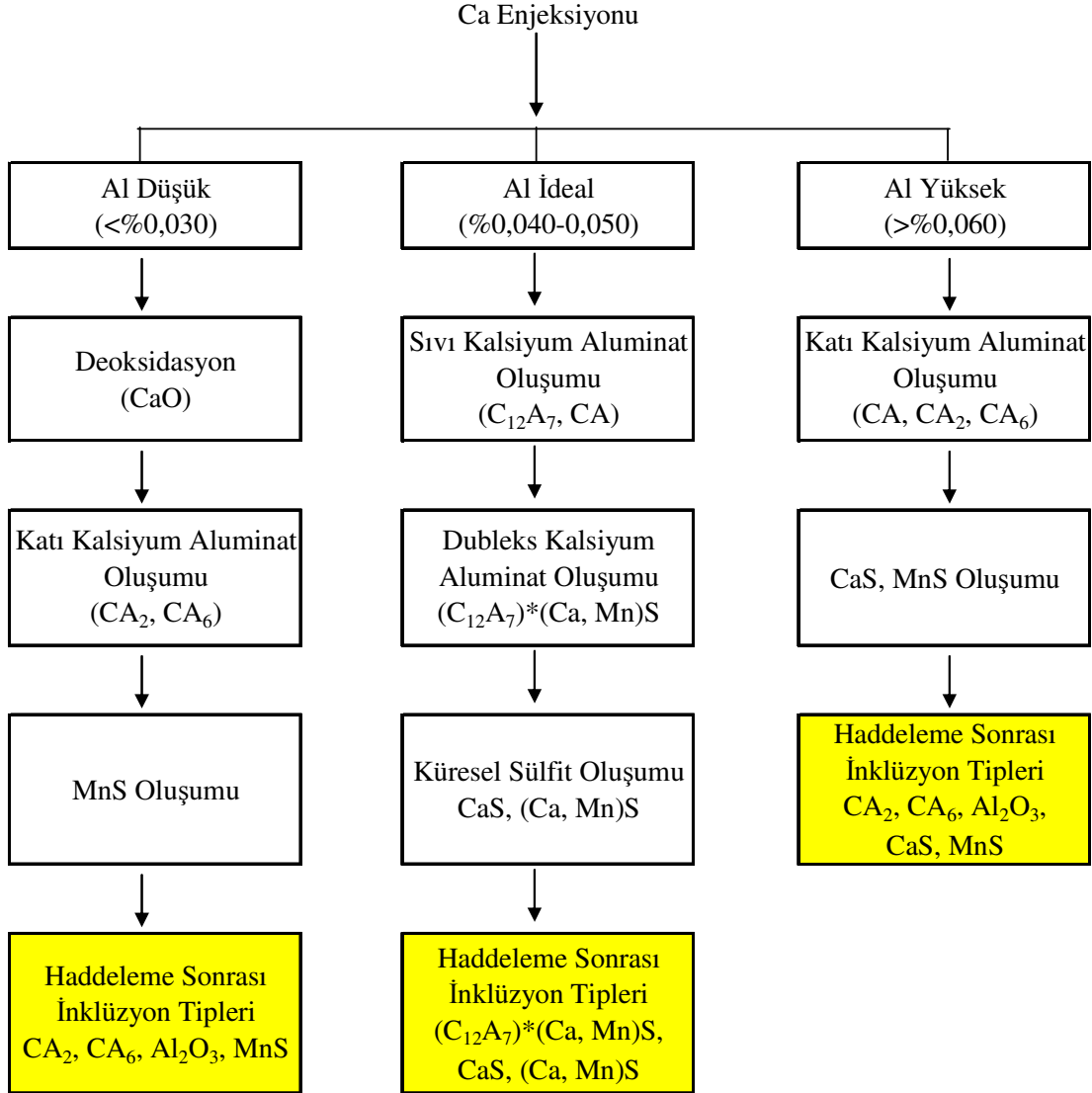
Çizelge 5.4 : Pota fırını koşullarında sıvı çelikte bulunan Al miktarına bağlı olarak tespit edilen inklüzyon tipleri.

Al _s (ppm)	T.O (ppm)	Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	Tespit Edilen Inklüzyon Tipleri								
			$C_{12}A_7$	CA	CA_2	CA_6	C_3A	Al_2O_3	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
< 200	>40	CA_6			++	+++		++			+++
200-300	30-40	CA_2		++	+++	+		+			++
300-400	20-30	CA	++	+++	+				++	++	+
400-500	<20	$C_{12}A_7$	+++	++					+++	++	
500-600	20-30	CA	+	+++	++				+	+	+
600-800	30-40	CA_2	++	+++	+				+	++	+++
>800	>40	CA_6		+	++	+++		++	+	+++	++

Al miktarının 400-500 ppm aralığında olması durumunda nihai çelik toplam oksijen miktarının 20 ppm'in altına düştüğü belirlenmiş, haddeleme sonrası iç yapılarda, küresel, tam modifiye/modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri ($C_{12}A_7$, CA) tespit edilmiş, modifiye olmamış inklüzyonlar (MnS ve Al_2O_3) gözlenmemiştir (Şekil 5.5).

DeneySEL çalışmalar ve termodinamik incelemeler, Al miktarının 400-500 ppm aralığında olması durumunda kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$, CA) oluşumunun, daha sonrasında (Ca, MnS) inklüzyonlarının sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonu çevresini sararak dubleks kalsiyum aluminat oluşumunun, artan Ca ile ise küresel sülfid inklüzyonları oluşumunun gerçekleşeceğini ortaya koymuştur.

Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında 600 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde ise inklüzyon modifikasyonunun başarılı olmadığı, toplam oksijen miktarının yüksek olduğu (>40 ppm), çelik üretim şartlarında katı fazda olan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_2 , CA_6) ve modifiye olmamış inklüzyonlar (MnS , Al_2O_3) tespit edilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının Al miktarına bağlı olarak değişimi.

Sonuç olarak, Al ile deokside edilmiş çeliklerde kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için pota fırını koşullarında sıvı çeliğin 400-500 ppm aralığında Al içermesi gerektiği belirlenmiştir.

5.5 İdeal Ca/S ve Ca/Al Oranları

Kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çelikte bulunan S ve Al miktarlarının ideal seviyede olmaması durumunda Ca enjeksiyonu miktarı artırılarak, Ca/S ve Ca/Al oranlarının değişimine bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu başarısındaki değişimler incelenmiştir (Çizelge 5.5).

Pota fırını koşullarında Ca/S oranı artırılarak inklüzyon modifikasyonu başarısının artırılacağı, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 20 ppm'in altında Ca ve 120 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise Ca/S oranını artırmanın inklüzyon modifikasyonu başarısını artırma üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.5).

Pota fırını koşullarında, 20-40 ppm aralığında Ca içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun başarılı olması beklenmez iken Ca/S oranı 0,6'nın üzerine çıkarılarak CA₆ tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA₂ tipine, CA₂ tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA tipine, CA tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ise C₁₂A₇ tipine dönüştürülebileceği tespit edilmiştir (Çizelge 5.5).

Ca/S oranının 0,40'ın altında olması durumunda çelik üretim şartlarında katı fazda olan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA₆, CA₂) ve modifiye olmamış inklüzyonlar (Al₂O₃, MnS), 0,40'ın üzerinde olması durumunda ise çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat tiplerinin (C₁₂A₇, CA) elde edileceği belirlenmiştir (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.5 : Ca/S Oranının Inklüzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi.

Ca / S	Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	Tespit Edilen Inklüzyon Tipleri								
		C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	C ₃ A	Al ₂ O ₃	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
0-0,20	CA ₆			+	+++		++			+++
0,20-0,40	CA ₂		+	+++			+		+	++
0,40-0,60	CA	+	+++	+				++	+	+
>0,60	C ₁₂ A ₇	+++	++			+		+++	+	

Benzer şekilde 200 ppm'in altında ve 600 ppm'in üzerinde Al içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun başarılı olması beklenmez iken, Ca/Al oranı 0,09'un üzerine artırılarak CA₆ tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA₂ tipine, CA₂ tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA

tipine, CA tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ise $C_{12}A_7$ tipine dönüştürülebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, Ca/Al oranının 0,04'ün altında olduğu çeliklerde sürekli döküm prosesi sırasında akış kesilmesi ve nozul tıkanması görülmüştür.

Ca/Al oranının 0,09'un altında olması durumunda çelik üretim şartlarında katı fazda olan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA_6 , CA_2) ve modifiye olmamış inklüzyonlar (Al_2O_3 , MnS) tespit edilmiş, sürekli döküm prosesi sırasında akış kesilmesi ve nozul tıkanmaları görülmüştür. Ca/Al oranının 0,09 - 0,20 aralığında olması durumunda tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat tipleri, Ca/Al oranının 0,20'nin üzerinde olması durumunda ise CaO içeriği yüksek kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat (C_3A) tipleri tespit edilmiştir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6 : Ca/Al Oranının Inklüzyon Modifikasyonu Üzerine Etkisi.

Ca / Al	Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	Tespit Edilen Inklüzyon Tipleri								
		$C_{12}A_7$	CA	CA_2	CA_6	C_3A	Al_2O_3	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
0-0,04	CA_6			+	+++		+++		+	+++
0,04-0,06	CA_2		+	+++	++		++	+	+	++
0,06-0,09	CA	+	+++	+			+	++	+	+
0,09-0,20	$C_{12}A_7$	+++	++	+				+++	+	
>0,20	C_3A	++	+			+++		++	++	+

Pota fırını koşullarında sıvı çeliğin Ca, S ve Al miktarlarının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde öncelikli olarak etkili olduğu, Ca/S ve Ca/Al oranlarındaki artışın ise inklüzyon modifikasyonunun başarısını artırıcı yönde etki gösterdiği belirlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu koşullarında 20-40 ppm aralığında Ca, 200-400 ppm aralığında Al ve 60-100 ppm aralığında S içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun başarılı olması beklenmez iken, Ca/S ve Ca/Al oranları artırılarak inklüzyon modifikasyonu başarısının artırıldığı belirlenmiştir. Ca/S oranının 0,6'nın üzerine artırılması ile sülfid şekil kontrolü başarısının artırılarak sıcak haddeleme sonrası uzamış MnS inklüzyonlarının, Ca/Al oranının 0,09'un üzerine artırılması ise oksit şekil kontrolü başarısının artırılarak alumina inklüzyonlarının elimine edilmesine imkan sağladığı belirlenmiştir (Çizelge 5.6).

Sonuç olarak, sıvı çeliğin Ca, S ve Al miktarlarının inklüzyon modifikasyonunun başarısı üzerinde öncelikli olarak etkili olduğu, Ca/S ve Ca/Al oranlarındaki artışın

ise inklüzyon modifikasyonunun başarısını artırıcı yönde etki gösterdiği tespit edilmiştir.

5.6 İdeal Nihai Karıştırma Süresi

Kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte oluşmaya başlayan sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanlarının büyütülmesi ve inklüzyonların yüzdürülerek curufa geçirilmesi amacıyla, kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma işlemi uygulanmaktadır. Karıştırma süresinin gereğinden kısa olması durumunda, inklüzyon yüzey alanları yeterince artırılamamakta ve yeterli inklüzyon uzaklaştırma gerçekleştirilememektedir. Karıştırma süresinin çok uzun olması durumunda ise sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünden arta kalan Ca'un sıvı çelikten uzaklaştırılması veya redüklenebilir oksitlerin çeliğe geçmesi ile Ca veriminin düşmesi ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesi söz konusudur.

Bu noktadan hareketle, kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma süresinin değişimine bağlı olarak, toplam oksijen miktarı değişimi ve haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal nihai karıştırma süresi belirlenmiştir.

İnceleme sonuçlarına göre, ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının sağlandığı fakat yüzdürme karıştırmasının uygulanmadığı durumlarda, çelik içerisinde yoğun miktarda inklüzyon kaldığı, tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları yanında, modifiye olmuş, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları ve MnS inklüzyonları tespit edilmiştir.

3 dk.'nın altında yüzdürme karıştırması uygulandığı durumlarda inklüzyon uzaklaştırma veriminin düşük olduğu ve sıvı çelikten uzaklaştırılamayan inklüzyon miktarının, dolayısıyla toplam oksijen miktarının yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.7 : Karıştırma süresinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

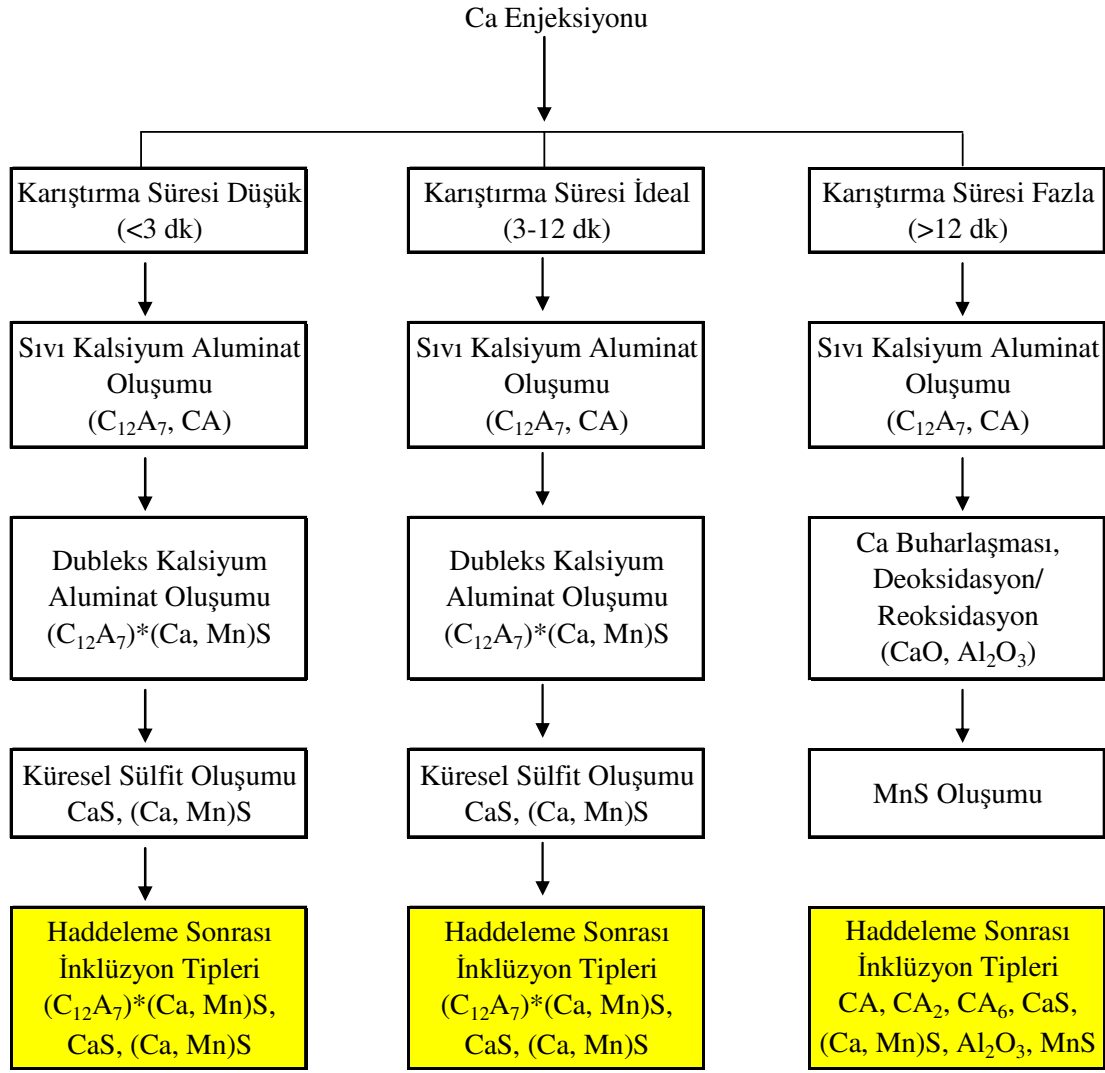
Karıştırma Süresi (dk)	T.O (ppm)	İnklüzyon Yoğunluğu	Tespit Edilen İnklüzyon Tipleri								
			C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	C ₃ A	Al ₂ O ₃	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
0	>30	++++	++	++	+				+++	++	+
0-3	20-30	++	+++	++					+++	++	
3-12	<20	+	+++	+					+++	+	
>12	>30	+	++	+++	+			+	+++	+	+

3-12 dk. arasında yüzdürme karıştırması uygulandığı durumlarda inklüzyon modifikasyonunun başarılı olduğu, 5-10 dk. arasında karıştırma uygulanan durumlarda ise en ideal inklüzyon seviyesinin elde edildiği, çelik içerisinde genel olarak düşük miktarda tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının kaldığı, modifiye olmamış inklüzyonların bulunmadığı gözlenmiştir (Çizelge 5.7).

12 dk.'nın üzerinde yüzdürme karıştırmasının uygulandığı durumlarda inklüzyon uzaklaştırma veriminin düştüğü ve sıvı çelikten uzaklaştırılamayan inklüzyon miktarında, dolayısıyla toplam oksijen miktarında artış tespit edilmiştir (Çizelge 5.7).

Nihai karıştırma süresinin inklüzyon tiplerinden ziyade inklüzyon uzaklaştırma üzerinde etkili olduğu belirlenmiş, nihai karıştırmanın uygulanmadığı ve uzun süreli karıştırma uygulandığı durumlarda iç yapılarda düşük miktarda kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri ve modifiye olmamış inklüzyonlar tespit edilmiştir.

DeneySEL çalışmalar, karıştırma süresinin 12 dk'nın üzerine çıkması ile birlikte sıvı çelikte bulunan Ca'un bir kısmının buharlaşması ve curuftan çeliğe redüklenabilir oksit geçişi ile reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun gerçekleştiği, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat ve modifiye olmamış inklüzyon oluşumunun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının nihai karıştırma süresine bağlı olarak değişimi.

Sonuç olarak, başarılı bir inklüzyon uzaklaştırma için kalsiyum enjeksiyonu sonrasında 3-12 dk. arasında inklüzyon yüzdürme karıştırmasının uygulanması gerektiği tespit edilmiştir.

5.7 İdeal Karıştırma Şiddeti

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası uygulanan nihai karıştırma ile sıvı çelikte bulunan Ca ve Al_2O_3 inklüzyonları çarpışarak kalsiyum aluminat oluşumu gerçekleşir, oluşan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek curufa geçirilmesi sağlanır. Karıştırma şiddetinin ideal seviyenin üzerinde olması, kalsiyum aluminat dönüşümünde kullanılacak olan Ca'un buharlaşarak çelikten uzaklaşmasına, curufta bulunan redüklenebilir oksitlerin (FeO, MnO) çeliğe

geçmesine ve curufta göz açılarak reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olmaktadır.

Bu noktadan hareketle, kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin değişimine bağlı olarak, toplam oksijen miktarı değişimi ve haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenmiş, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için gerekli olan ideal nihai karıştırma şiddeti belirlenmiştir.

Çizelge 5.8 : Nihai karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

Karıştırma Şiddeti (Nm ³ /dk)	T.O (ppm)	İnklüzyon Yoğunluğu	Tespit Edilen Inklüzyon Tipleri								
			C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	C ₃ A	Al ₂ O ₃	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
< 0,2	30-40	++	+++	++	+				++	+	
0,2-0,4	<20	+	+++	++					+++	+	
0,4-0,6	20-30	+++	++	+++	+	+		++	++	++	++
0,6-0,8	30-40	++++	+	++	+++	+		++		++	++
>0,8	>40	+++++		++	++	+++		+++		++	+++

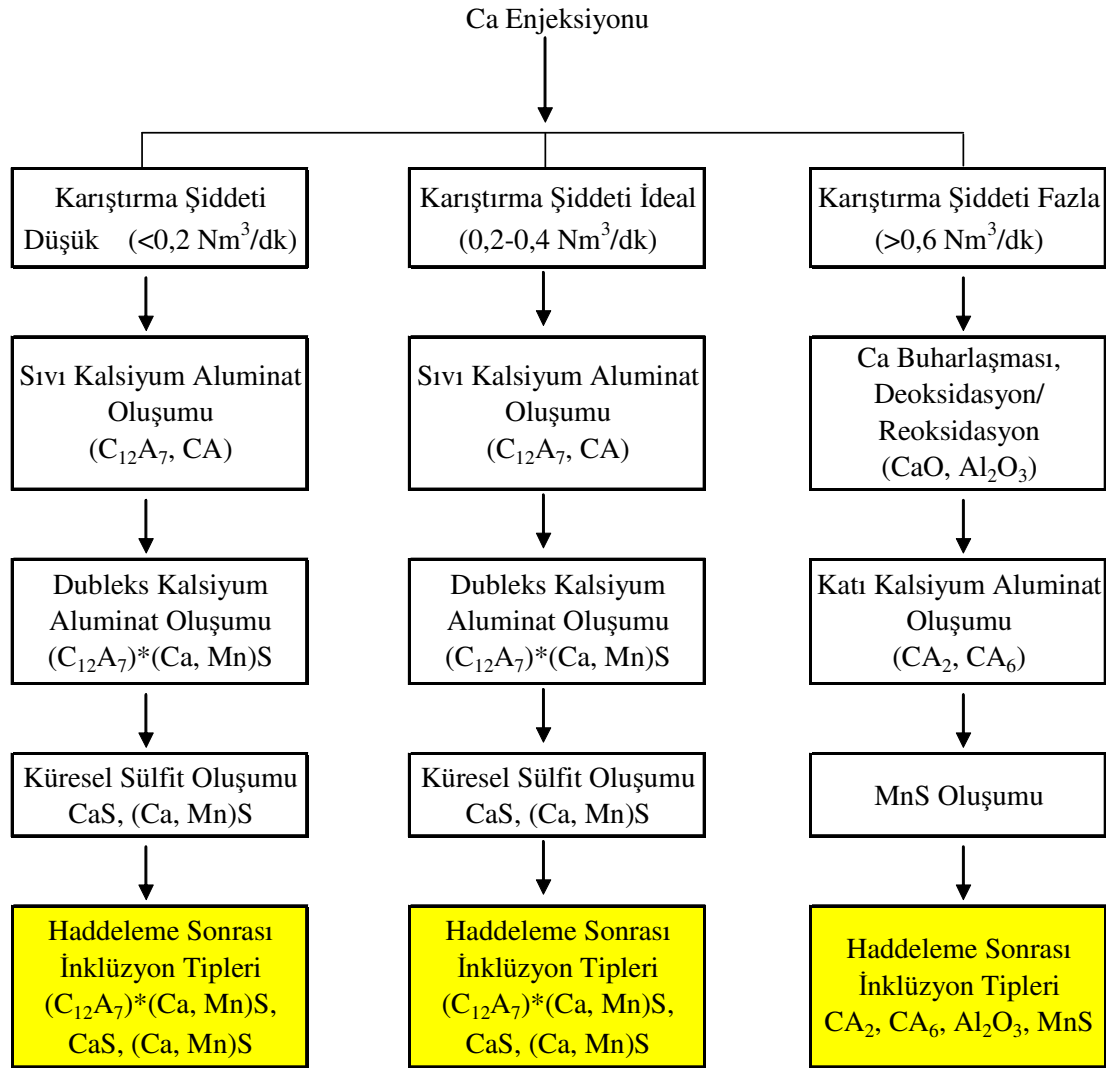
İnceleme sonuçlarına göre ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının sağlandığı fakat yüzdürme karıştırması şiddetinin düşük olduğu (<0,2 Nm³/dk) durumlarda, inklüzyon uzaklaştırma başarısının düşük olduğu çelik içerisinde yoğun miktarda inklüzyonun kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış inklüzyonlar gözlenmemiş, tam modifiye olmuş ve modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir (Çizelge 5.8).

Karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk. aralığında olduğu durumlarda, çelikte kalan inklüzyon miktarının oldukça düşük seviyede olduğu, çelikte kalan inklüzyonların küresel sülfid ve genel olarak tam modifiye olmuş küresel kalsiyum aluminat inklüzyonlarından oluştuğu ve modifiye olmamış inklüzyonların bulunmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.8).

Karıştırma şiddetinin 0,4-0,6 Nm³/dk aralığında olması durumunda çelik içerisinde kalan inklüzyon yoğunluğunda artış, tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonu miktarında azalma ve modifiye olmamış inklüzyon miktarında ise artış tespit edilmiştir (Çizelge 5.8).

Karıştırma şiddetinin 0,6 Nm³/dk'nın üzerine çıkması ile birlikte sıvı çelikte bulunan Ca'un bir kısmının buharlaşması ve curuftan çeliğe redüklenabilir oksitlerin geçişi ile reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumlarına bağlı olarak kısmen modifiye olmuş

kalsiyum aluminat ve modifiye olmamış inklüzyon oluşumlarının gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Çizelge 5.8).



Şekil 5.7 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının nihai karıştırma şiddetine bağlı olarak değişimi.

Kalsiyum işlemi sonrası uygulanan nihai karıştırma şiddetinin öncelikle inklüzyon uzaklaştırma olmak üzere inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde belirgin etkisi olduğu belirlenmiş, karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk aralığında olması durumunda en iyi inklüzyon uzaklaştırma, haddeleme sonrası yapılarda küresel, tam modifiye olmuş dubleks kalsiyum aluminat tipleri ve küresel sülfid inklüzyonları tespit edilmiştir. Kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon uzaklaştırmanın gerçekleştirilebilmesi için nihai karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk. aralığında olması gerektiği belirlenmiştir (Şekil 5.7).

5.8 İdeal İşlem Sıcaklığı

İşlem sıcaklığı inklüzyon modifikasyonu başarısını etkileyen önemli bir termodinamik faktör olmakla birlikte, pota fırını koşullarında alaşımlama ve rafinasyon işlemleri için gerekli olan çalışma sıcaklığı (1560°C-1600°C) aynı zamanda kalsiyum işlemi sıcaklığını belirlemektedir. Deneyler sırasında, kalsiyum işlemi sıcaklığının pota fırını normal çalışma sıcaklığı aralığında değişiminin inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde belirgin bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Sıcaklığın inklüzyon modifikasyonu üzerindeki belirgin etkisi, normal pota fırını çalışma sıcaklıklarının dışına çıkılması durumunda ve sürekli döküm prosesinde soğuma sırasında ortaya çıkmaktadır.

Pota fırını işlem sıcaklıkları değişimine bağlı olarak sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarı ve sıcak haddeleme sonrası inklüzyon yapılarındaki değişimler incelenmiştir.

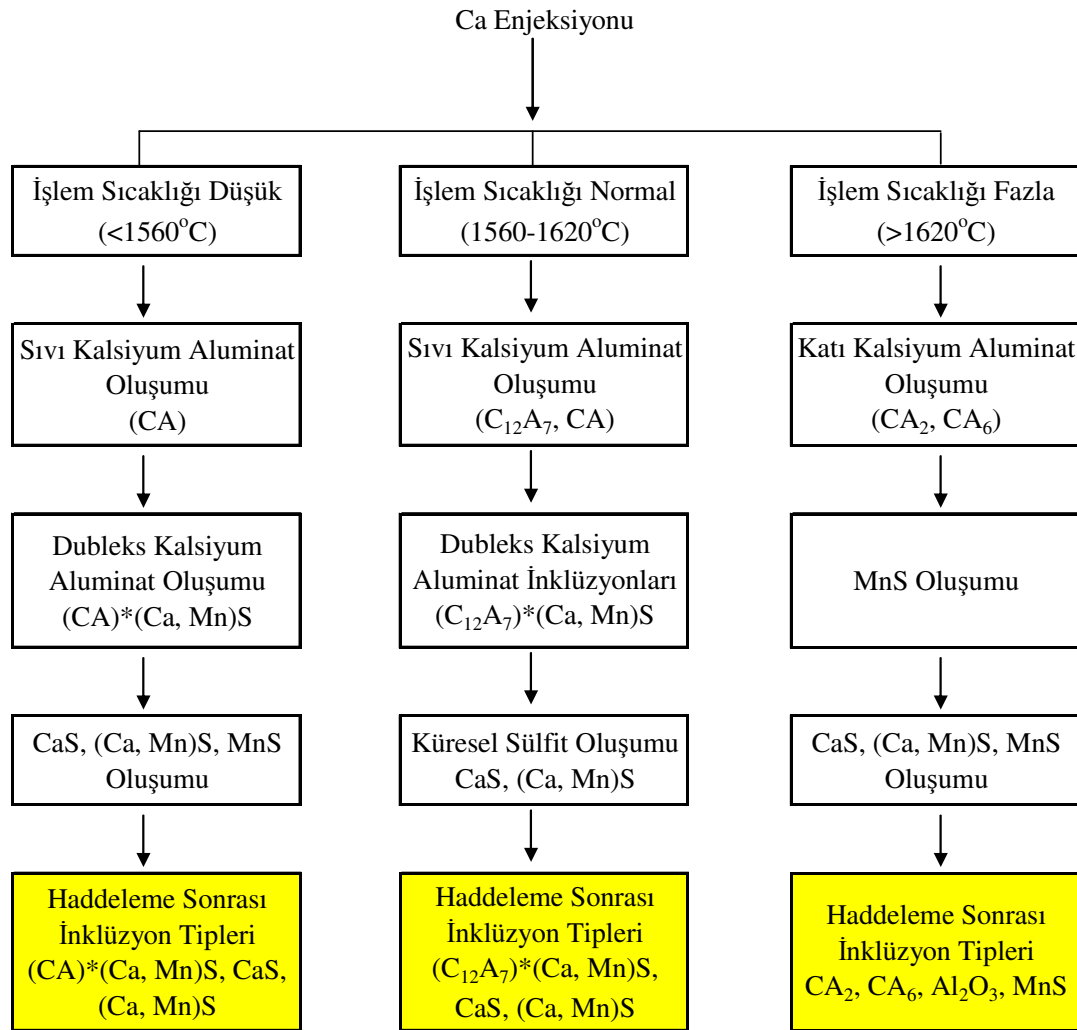
Çizelge 5.9 : İşlem sıcaklığındaki değişimin inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

T (°C)	T.O (ppm)	Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	İnküzyon Yoğunluğu	Tespit Edilen İnküzyon Tipleri								
				C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	C ₃ A	Al ₂ O ₃	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
<1560	>40	CA ₂	+++	+	+++	+				+	++	++
1560-1600	20-30	C ₁₂ A ₇	+	+++	++					+++	+	
1600-1620	30-40	C ₁₂ A ₇	++	++	++					+++	+	
1620-1640	>40	CA	++	+	+++	++			+	++	+	++

Pota fırınında 1560°C'nin altındaki sıcaklıklarda kalsiyum işlemi uygulanması durumunda, iç yapılarda tam modifiye olmuş ve modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri ve modifiye olmamış MnS inklüzyonları tespit edilmiştir (Çizelge 5.9).

İşlem sıcaklığının normal çelik üretim sıcaklık aralığındaki değişiminin (1560-1620°C) ise inklüzyon modifikasyonunun başarısı üzerinde belirgin bir etkiye neden olmadığı gözlenmiş, 1560-1600°C sıcaklık aralığında en düşük toplam oksijen seviyesi ve en başarılı inklüzyon modifikasyonu tespit edilmiştir. İşlem sıcaklığının 1620°C'nin üzerine artması ile birlikte modifiye olmuş kalsiyum aluminat dönüşümünün nispeten yavaşladığı, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinin ve modifiye olmamış inklüzyonların oluştuğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.9).

Termodinamik incelemeler ve deneysel çalışmalar, pota fırını kalsiyum işlemi koşullarında işlem sıcaklığının düşük olması ($<1560^{\circ}\text{C}$) durumunda kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu veriminin düşerek kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinin oluştuğunu, sıcaklığın fazla artması durumunda ($>1620^{\circ}\text{C}$) ise sıvı çelikte bulunan Ca'un buhar fazına geçerek çelikten uzaklaşmasına ve kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tiplerinin oluşmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 : İnküzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Sonuç olarak, ideal inküzyon modifikasyonu koşullarında başarılı bir inküzyon modifikasyonu için pota fırını işlem sıcaklığının $1560-1620^{\circ}\text{C}$ aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir.

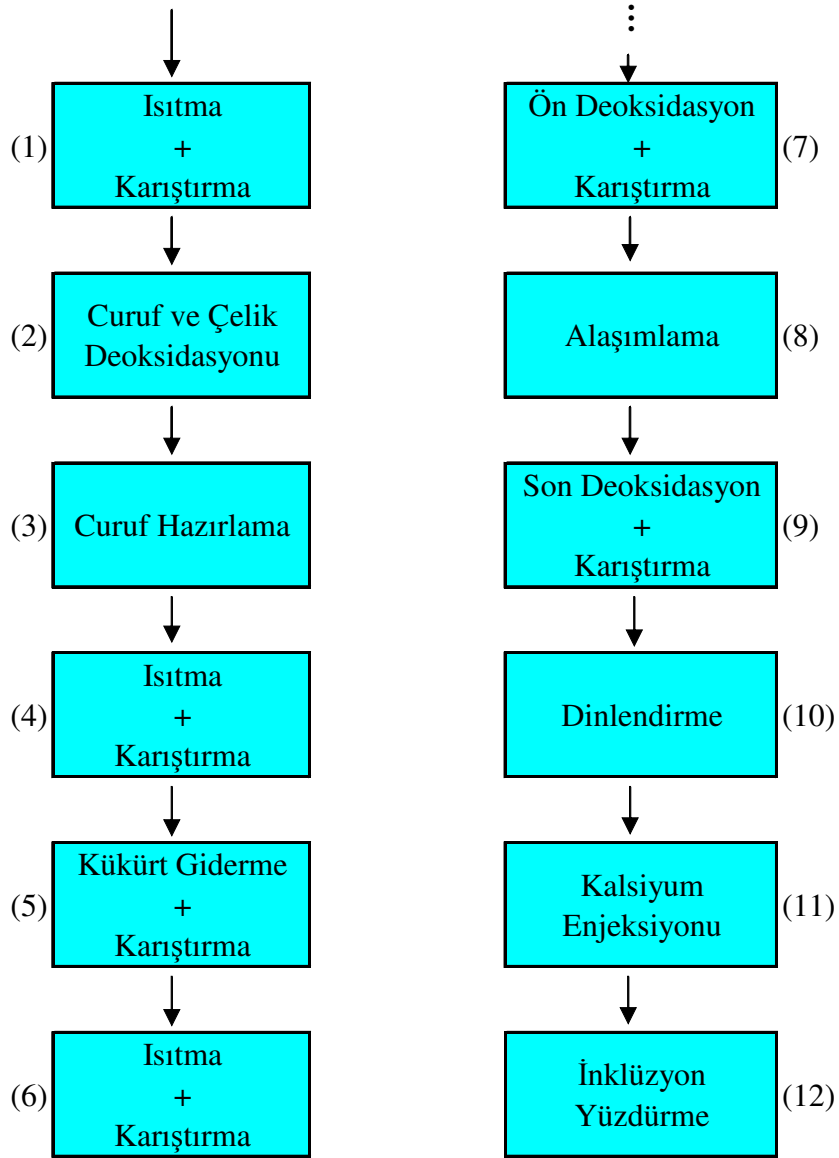
5.9 İdeal Pota Fırını Proses Koşulları

Pota fırını proses koşullarının inklüzyon modifikasyonunun başarısı üzerinde belirleyici etkisi bulunmaktadır. Proses sırasında ortaya çıkabilecek aksaklıklar veya yetersizlikler inklüzyon modifikasyonu başarısını doğrudan etkilemektedir.

Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde proses koşulları ile ilgili temel prensip, Ca verimini düşürecek etkenlerin ortadan kaldırılması, inklüzyonların çelikten curufa geçirilmesinin sağlanması ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun önlenmesidir. Bu koşulların sağlanması şartıyla, proses akışında değişiklikler yapılması mümkündür (Şekil 5.9).

BOF üfleme sonunda 1650-1700°C olan sıvı çelik sıcaklığı, konvertörden potaya döküm alınması (tapping) esnasında, deoksidasyon, flaks ve alaşım ilaveleri ve pota fırınına transfer sırasında geçen süre ile birlikte 1580-1600°C civarına düşmektedir. BOF prosesinden pota fırınına gelen potanın yüzeyinde, curuf hazırlama amacıyla tapping sırasında yapılan yanmış kireç ilavesi nedeniyle yarı katı formda olan bir curuf tabakası bulunur. BOF prosesinden pota fırınına gelen sıvı çeliğe ilk yapılması gereken işlem ısıtma ve karıştırma işlemidir. Isıtma işlemi sırasında sıvı çeliğin sıcaklığı artarken, aynı zamanda curufun ergime sıcaklığı düşer. Ayrıca, bu aşamada yaklaşık 3 dk'lık karıştırma yapılarak iri boyutlu inklüzyonların yüzdürülerek curufa geçirilmesi ve sıcaklık homojenizasyonu sağlanır (Şekil 5.9).

Pota fırını proses akışının ikinci adımı ise curuf ve çelik deoksidasyonudur. Her ne kadar konvertörden potaya döküm alınırken deoksidasyon işlemi yapılmış olsa bile pota fırınına gelen sıvı çelik içerisinde bir miktar serbest oksijen (20-50 ppm) bulunur. Konvertörden potaya döküm alınması esnasında potaya kaçan konvertör curufunda bulunan redüklenebilir oksitler de (FeO, MnO) önemli bir oksijen kaynağını oluşturur. Bu nedenle, BOF prosesinden pota fırınına gelen sıvı çeliğe alaşımlama ve kükürt giderme işlemi öncesinde curuf ve çelik deoksidasyonu yapılması gerekir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 : Pota fırınında kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde proses akışı.

Elektrotlarla ısıtma sırasında ark oluşumunun sağlanabilmesi, kükürt giderme ve çelikten uzaklaştırılan inklüzyonları hapsedebilmesi için pota fırını tepe curufunun yeterli miktarda, ideal kompozisyonda ve sıcaklıkta olması gerekir. Curufun fazla sıvı olması refrakter aşınmasına ve refrakter kaynaklı inklüzyon artışına, fazla katı olması sülfid ve inklüzyon barındırma kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Kükürt giderme ve inklüzyon uzaklaştırma için ideal bir curuf fiziksel görünüm olarak krem-sıvı görünümündedir. Dolayısıyla, kalsiyum işlemi öncesinde ideal curuf koşullarının oluşturulması kritik önem arz etmektedir.

Yapılan deneyler ile kalsiyum işlemi öncesinde sıvı çelikte bulunan kükürt miktarının belirli bir seviyenin altında (<60 ppm) olması gerektiği tespit edilmiştir.

BOF prosesi öncesinde sıcak metalde kükürt giderme işlemi uygulanmakla birlikte, S miktarının her zaman ideal seviyelere düşürülememesi ve BOF prosesinde hurda kaynaklı olarak S artışı, pota fırınında kükürt giderme işlemini zorunlu hale getirmektedir.

Alaşım veriminin artırılması ve sürekli döküm koşulları için gerekli olan sıcaklığın sağlanabilmesi için, transferler sırasında oluşan ısı kayıpları da dikkate alınarak, prosesin değişik aşamalarında ısıtma işlemi yapılır. Curuf içerisinde bulunan elektrotlara uygulanan yüksek enerji ve faz farkı ile elektrik ark oluşturularak ısıtma sağlanır. Isıtma işlemi sırasında oluşan yüksek titreşim nedeniyle curuftan çeliğe redüklenebilir oksit ve curuf geçişi söz konusudur.

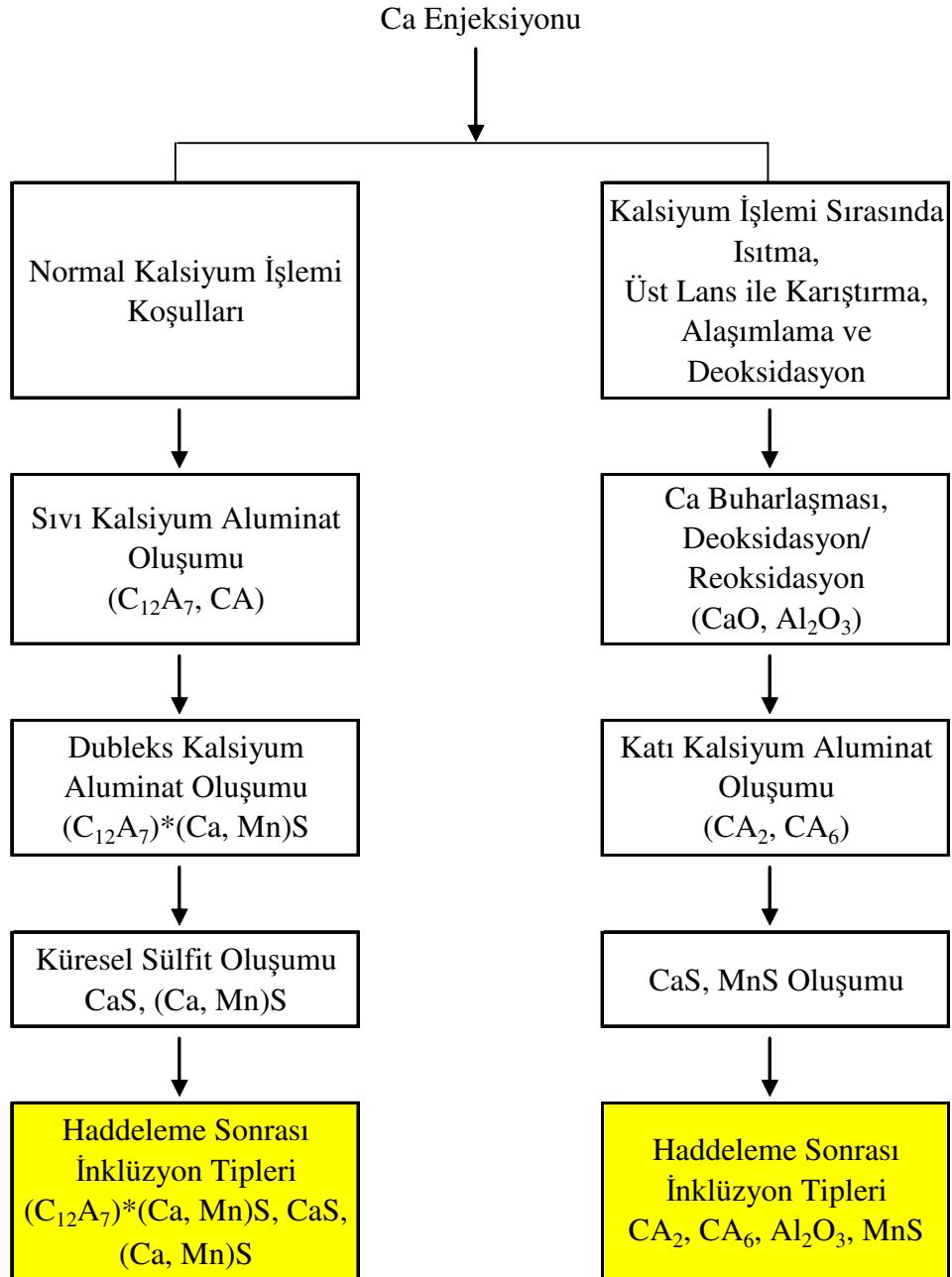
Kalsiyum enjeksiyonuna başlandığı koşullarda sıvı çeliğin durgun olması ve redüklenebilir oksit içermemesi gerekir. Bu nedenle, Ca enjeksiyonu öncesinde curuf-çelik etkileşimini artıracak, alaşımlama, ısıtma, şiddetli karıştırma vb. işlemlerin bitirilmiş olması gerekir. Aksi takdirde, redüklenebilir oksitler (FeO, MnO) ile Ca'un reaksiyonu sonucu Ca veriminin düşmesi ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu söz konusudur.

Kükürt giderme, karıştırma ve ısıtma aşamalarında curuftan çeliğe geçmiş olan redüklenebilir oksitlerin giderilmesi amacıyla, kalsiyum işlemi öncesinde Al tel enjeksiyonu yapılarak ön deoksidasyon işlemi uygulanır. Ön deoksidasyon işlemi sonrasında çelik spesifikasyonu ve fiili analiz sonuçları dikkate alınarak alaşım tamamlama işlemi yapılır. Kalsiyum işlemi öncesinde ise son deoksidasyon ve alaşımlama amacıyla Al tel enjeksiyonu yapılır, kalsiyum işlemi için gerekli koşullar sağlanmış olur.

Ca veriminin artırılması ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun önlenmesi amacıyla, kalsiyum enjeksiyonu koşullarında potanın durgun olması, curuf-çelik etkileşiminin en aza indirilmesi gerekir. Aynı koşullarda yapılan deneylerde, dinlendirme işleminin inklüzyon modifikasyonunun başarısını artırdığı ve kalsiyum enjeksiyonu öncesinde sıvı çeliğin 1-2 dk. dinlendirilmesi gerektiği tespit edilmiştir. (Şekil 5.9).

Kalsiyum işlemi, pota fırınında uygulanması gereken son işlemdir (Şekil 5.9). Kalsiyum enjeksiyonu sırasında veya sonrasında curuf-çelik etkileşimini artıracak her türlü işlem (ısıtma, üstten karıştırma, deoksidasyon, alaşımlama vb.) Ca

veriminin düşmesine ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna neden olmaktadır. Kalsiyum enjeksiyonu sonrasında uygulanması gereken tek işlem ise, inklüzyonların yüzey alanlarının artırılması ve yüzdürülerek curufa geçirilmesi amacıyla, alttan yumuşak karıştırma işlemidir. Karıştırma şiddetinin yüksek olması, curuf-çelik etkileşiminin artmasına ve curufta göz açılarak reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumuna, Ca veriminin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 : Inklüzyon modifikasyonu reaksiyon mekanizmasının ve hatalı operasyonel koşullara bağlı olarak değişimi.

İdeal inklüzyon modifikasyonu koşulları sağlanmış olmasına rağmen, kalsiyum işlemi sırasında ısıtma, üst lans ile karıştırma, alaşımlama ve deoksidasyon işlemleri gibi hatalı operasyonların nihai ürün inklüzyon yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda kalsiyum işlemi sırasında ısıtma, üst lans ile karıştırma, alaşımlama ve deoksidasyon işlemleri sırasında curuftan çeliğe inklüzyon dönüşü ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu tespit edilmiştir (Çizelge 5.10).

Çizelge 5.10 : Operasyonel koşulların inklüzyon modifikasyonu üzerine etkisi.

Operasyon Koşulları	İnklüzyon Seviyesi				Genel Kalsiyum Aluminat Tipi	Tespit Edilen İnklüzyon Tipleri								
	D	C	B	A		C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	C ₃ A	Al ₂ O ₃	(Ca, Mn)S	CaS	MnS
Normal İşlem Kalsiyum İşlemi Koşulları	2	0	0	0	C ₁₂ A ₇	+++	++					+++	+	
Kalsiyum İşlemi Sırasında Isıtma	3	0	2	1	CA ₂	+	++	+++	++		++	+	+	+++
Kalsiyum İşlemi Sırasında Üst Lans Kullanımı	4	0	2	2	CA ₂	+	++	+++	+		++	+	+	+++
Kalsiyum İşlemi Sırasında Alaşımlama ve Deoksidasyon	5	0	2	3	CA ₂	+	++	+++	+		++	+	+	+++

Sonuç olarak, kalsiyum işlemi koşullarında curuftan çeliğe dönüşü artıracak veya kalsiyum veriminin düşmesine neden olabilecek her türlü işlemin inklüzyon modifikasyonunun başarısını olumsuz yönde etkileyeceği tespit edilmiştir.

5.10 Proses Optimizasyonu Sonuçları

Pota fırını koşullarında yapılan deneyler ve laboratuvar incelemeleri sonucunda, kalsiyum işlemi ile ideal inklüzyon modifikasyonu koşulları belirlenerek proses optimizasyonu yapılmıştır.

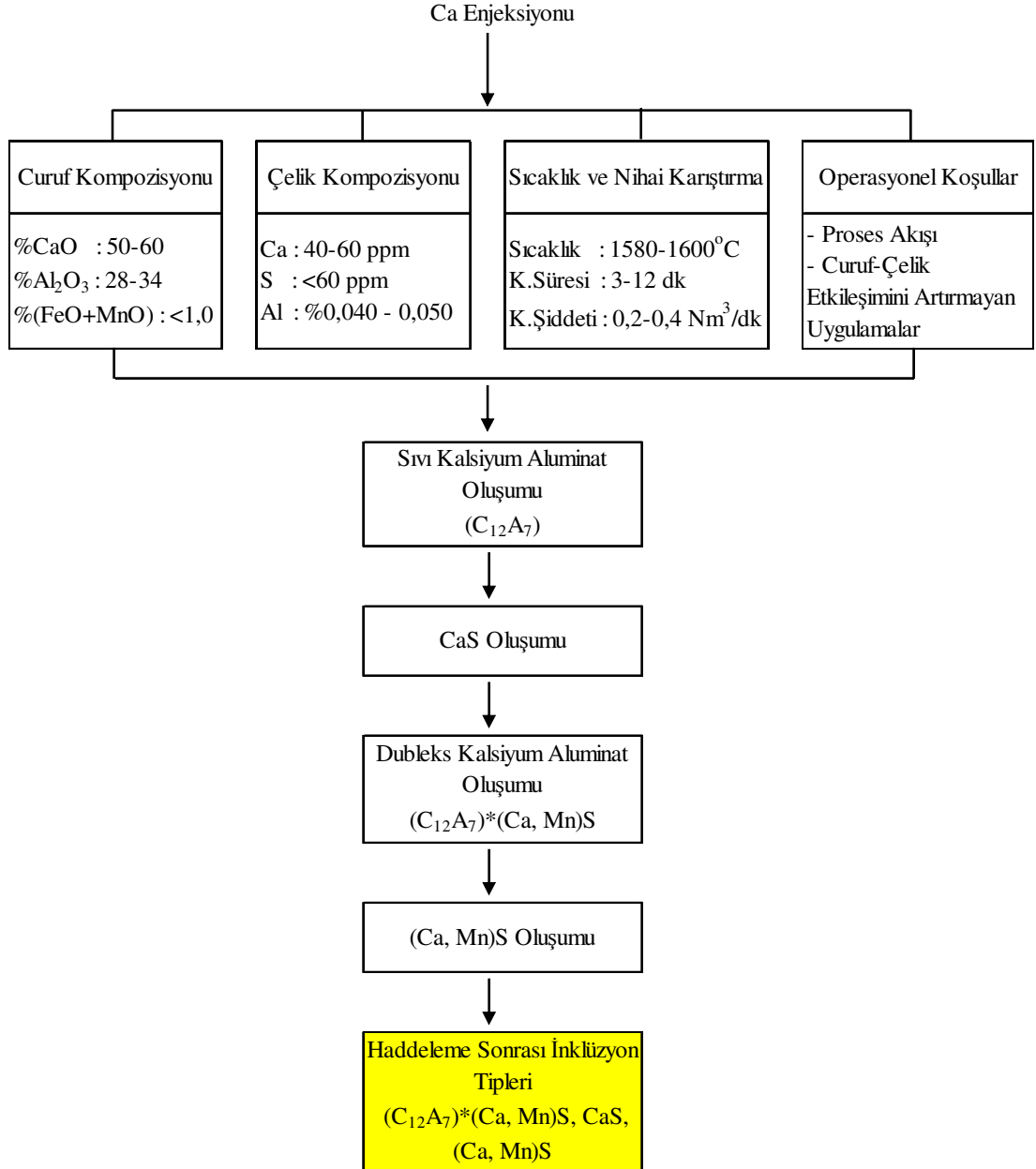
Kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için, çelikten uzaklaştırılan inklüzyonları absorbe edebilecek, sülfid kapasitesi yüksek, redüklenebilir oksit (FeO+MnO) içeriği düşük, ideal curuf yapısının oluşturulması gerekir (Şekil 5.11).

Pota fırını koşullarında, kalsiyum enjeksiyonu öncesinde S miktarının 60 ppm'in altında, Al miktarının 400-500 ppm aralığında, Ca miktarının 40-60 ppm aralığında, nihai karıştırma süresinin 3-12 dk. arasında, nihai karıştırma şiddetinin 0,2-0,4 Nm³/dk aralığında, işlem sıcaklığının 1580-1600°C aralığında olması gerektiği belirlenmiştir (Şekil 5.11).

Kalsiyum işlemi öncesinde, curuf ve çelik deoksidasyonu yapılması, ideal curuf kompozisyonunun oluşturulması, sıvı çeliğin kükürt miktarının ideal seviyeye düşürülmesi, ısıtma ve alaşımlama işlemlerinin bitirilmiş olması gerekir.

Kalsiyum işlemi sırasında veya sonrasında curuf-çelik etkileşimini artıran işlemlerin (ısıtma, üst lans kullanımı, alaşımlama, deoksidasyon vb.) uygulanmaması, kalsiyum enjeksiyonunun oldukça durgun pota koşullarında yapılması ve kalsiyum enjeksiyonu öncesinde 1-2 dk. dinlendirme uygulanması, kalsiyum enjeksiyonu sonrasında pota tabanından yeterli sürede ve hafif şiddetli yumuşak alttan karıştırma uygulanması, kalsiyum işleminin pota fırınında son işlem olması gerekir.

İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda, kalsiyum enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak sıvı kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) dönüşümünün, daha sonrasında CaS oluşumunun, tandiş sürecinden başlayarak katılaşma sırasında sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonu içerisinde S çözünürlüğünün düşmesi ve MnS inklüzyonları çökmesi ile dubleks kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7*(Ca,Mn)S$) inklüzyonları oluşumunun gerçekleşmesi beklenir. Sürekli döküm katılaşma sürecinde ise sıvı çelikte kalan serbest Ca'un S ile reaksiyonu sonucu CaS oluşumunun gerçekleşerek MnS oluşumunun engellenmesi, MnS inklüzyonları oluşmuş ise Ca'un MnS inklüzyonları ile reaksiyonu sonucu (Ca,Mn)S oluşumunun gerçekleşmesi beklenir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 : Kalsiyum işlemi ideal inklüzyon modifikasyonu koşulları ve reaksiyon mekanizması.

Sonuç olarak, kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu, pota fırını koşullarında curuf özellikleri, çelik kompozisyonu, sıcaklık, nihai karıştırma ve operasyonel koşulların optimizasyonu ile mümkündür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kalsiyum işlemi ideal inklüzyon modifikasyonu koşullarının belirlenmesi ve proses optimizasyonu sağlanmasına yönelik olarak hazırlanan tez çalışması ile tespit edilen genel sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmiştir.

Pota fırınında kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonuna etki eden temel faktörler, sıvı çeliğin Ca, S, Al, sıcaklık miktarları, operasyon koşulları, curuf özellikleri ve karıştırma koşullarıdır. İdeal inklüzyon modifikasyonu koşullarının sağlanamaması durumunda kalsiyum işlemi uygulanmasına rağmen çelik kirliliği artmakta ve daha zararlı inklüzyon oluşumları gerçekleşmektedir. Bu durum, kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için proses optimizasyonunu zorunlu kılmaktadır.

Pota fırını kalsiyum işlemi koşulları inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde belirleyici rol oynar. Sürekli döküm koşullarında ise Ca buharlaşması, oksidasyon, reoksidasyon ve refrakter aşınması gibi inklüzyon modifikasyonu başarısını olumsuz yönde etkileyen faktörlerin kontrol altına alınması, yüksek inklüzyon barındırma kapasitesine sahip tandiş curufları ile çalışılması gerekir.

Toplam oksijen miktarı çelik temizliğini ifade eden önemli bir gösterge olmakla birlikte sadece oksit inklüzyonları ile ilgili fikir vermektedir. Toplam oksijen miktarının genel eğilimlerin ve proses limitlerinin belirlenmesi açısından etkili olduğu, inklüzyon modifikasyonu başarısının değerlendirilebilmesi için ise toplam oksijen miktarı yanında inklüzyon karakterizasyonuna ihtiyaç olduğu belirlenmiştir.

Sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün sağlandığı koşullarda sülfid inklüzyonları modifikasyonunun da başarılı olduğu görülmüş, oksit şekil kontrolü başarılı olmadan sülfid şekil kontrolünün başarılı olmasının mümkün olmayacağı tespit edilmiştir.

BOF üfleme sonu oksijen miktarı ile kalsiyum işlemi öncesi sıvı çelikte kalan toplam oksijen miktarı arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir. BOF'tan potaya döküm alınırken Al ile deoksidasyon sırasında deoksidasyon ürünü olarak oluşan

Al_2O_3 inklüzyonlarının büyük bir kısmının (%90-95) curufa geçerek çelikten uzaklaştığı, bu aşamada inklüzyon uzaklaşma oranının termodinamik ve kinetik faktörlere bağlı olarak değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için çelikten uzaklaştırılan inklüzyonları absorbe edebilecek, sülfid kapasitesi yüksek, redüklenebilir oksit (FeO , MnO) içeriği düşük ideal curuf yapısının oluşturulması gerekir. Kalsiyum işlemi öncesinde curufta bulunabilecek toplam redüklenebilir oksit ($\%\text{FeO}+\text{MnO}$) miktarının %1'in altında, Al_2O_3 miktarının %28-34 aralığında, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 1,70-1,90 arasında olduğu koşullarda en yüksek inklüzyon uzaklaştırma oranları tespit edilmiştir.

Al ile deokside edilmiş çeliklerde oluşan ve nihai çelik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen en temel inklüzyonlar Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarıdır. Al_2O_3 inklüzyonları sıvı çelikte deoksidasyon ve reoksidasyon kaynaklı olarak, MnS inklüzyonları ise katılaşma sırasında dentritler arası yapıda Mn ve S konsantrasyonlarının artması sonucu oluşmaktadır. Kalsiyum işlemi ile Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları modifiye edilerek haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlara dönüştürülür, çeliğin inklüzyon içeriği azaltılır ve kükürt giderme sağlanır.

Al_2O_3 inklüzyonları yüksek ergime sıcaklığına sahip, çelik üretim şartlarında katı fazda olan inklüzyonlardır. İri boyutlu inklüzyonların büyük bir kısmı karıştırma ile yüzdürülerek çelikten curufa geçer. Sıvı çelikten uzaklaştırılamayan Al_2O_3 inklüzyonları, kalsiyum işlemi ile çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat (C_{12}A_7) inklüzyonlarına dönüştürülür, uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten curufa geçirilir ve çeliğin inklüzyon içeriği azaltılır. Çelik üretim koşullarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonları sıcak haddeleme sırasında deforme olmadan küresel formda kalırlar ve nihai kullanım aşamasında kusur oluşumuna neden olmazlar.

Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının (C_{12}A_7) elde edildiği koşullarda, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarının tamamen modifiye edildiği, çelikte kalan inklüzyon miktarının oldukça düşük seviyede olduğu (ASTM E45/D1-2), başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlandığı belirlenmiştir. Çelik üretim şartlarında sıvı faza yakın olan modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının (CA) elde edildiği koşullarda, genel olarak Al_2O_3 inklüzyonları gözlenmemiş, MnS

inklüzyonlarının ise tamamen modifiye edilemediği, inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu belirlenmiştir. Kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının (CA_6 , CA_2 , C_3A) elde edildiği koşullarda ise, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarının modifiye edilemediği, iç yapılarda yoğun miktarda çelikten uzaklaştırılamayan inklüzyonların kaldığı, inklüzyon modifikasyonunun başarısız olduğu belirlenmiştir. Deneyler sonucunda, kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda ana hedefin çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan tam modifiye olmuş kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) inklüzyonları olması gerektiği belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi ile, alumina inklüzyonları modifikasyonuna ilave olarak, sıcak haddeleme sırasında uzama gösteren MnS inklüzyonları oluşumu engellenir veya MnS inklüzyonları modifiye edilerek haddeleme sırasında deforme olmayan küresel inklüzyonlara dönüştürülür.

Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda, reaksiyon mekanizması inklüzyon modifikasyonunun başarısını belirler. Inklüzyon modifikasyonu sırasında kalsiyum aluminat reaksiyonu ile CaS reaksiyonu rekabet halindedir. İdeal bir inklüzyon modifikasyonunda sıvı çeliğe Ca enjeksiyonu ile birlikte öncelikli olarak sıvı kalsiyum aluminat dönüşümünün, kalsiyum aluminat dönüşümünden artan Ca ile ise CaS ve (Ca,Mn)S reaksiyonlarının gerçekleşmesi beklenir. Böylece, katılaşma sırasında MnS oluşum riski azaltılmış olur, oluşan MnS inklüzyonları ise küresel forma dönüştürülür. CaS reaksiyonunun kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonu öncesinde gerçekleşmesi durumunda ise, sıvı kalsiyum aluminat dönüşümü için yeterli Ca kalmamasına bağlı olarak, ergime sıcaklığı yüksek, çelik üretim şartlarında katı fazda olan, sıvı çelikten uzaklaştırılamayan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat tipleri (CA_6 , CA_2) oluşur, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları modifiye edilemez.

Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ($C_{12}A_7$) sülfür kapasitesi yüksek olduğu için çelikte bulunan S'ün bir kısmını bünyesine alırlar. Soğuma esnasında S'ün kalsiyum aluminat içerisindeki çözünürlüğünün düşmesi ile S kalsiyum aluminat çekirdeği dışına doğru itilir ve dış kabuğu (Ca, Mn)S tabakası ile sarılmış dubleks kalsiyum aluminat (oxy-sülfür) inklüzyonu oluşumu gerçekleşir. Yüksek S (>60 ppm) seviyelerinde dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonu dış kabuğunun (Ca, Mn)S tipinde, düşük S (<60 ppm) seviyelerinde ise daha ziyade CaS tipinde olduğu belirlenmiştir. Dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonu dış kabuğunda CaS miktarının artmasının inklüzyonun mukavemetini

artırıcı, MnS miktarının artmasının ise inklüzyonun mukavemetini düşürücü etki gösterdiği belirlenmiştir. Kalsiyum işlemi ile inklüzyon modifikasyonunda elde edilebilecek en ideal kalsiyum aluminat tipi, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, haddeleme sırasında deforme olmayan, (Ca, Mn)S kabuk ile çevrelenmiş dubleks kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7 \cdot (Ca, Mn)S$) inklüzyonlarıdır. Bu tip kalsiyum aluminat inklüzyonları, sülfid inklüzyonlarını bünyesinde toplayarak, sülfid inklüzyonlarının olumsuz etkilerinin giderilmesini sağlarlar. Dubleks kalsiyum aluminat tiplerinin elde edilebilmesi için öncelikle çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ($C_{12}A_7$) elde edilmesi gerekir.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik S miktarının 60 ppm'in altında olması durumunda, çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, sıcak haddeleme sırasında küresel formda kalan kalsiyum aluminat inklüzyonları ($C_{12}A_7$) ve düşük miktarda küresel sülfid inklüzyonları (CaS, (Ca, Mn)S) tespit edilmiştir. Başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik S miktarının 60 ppm'in altında olması gerektiği, S miktarındaki azalmanın inklüzyon modifikasyonu başarısını artırıcı yönde etki gösterdiği tespit edilmiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik S miktarının 60 ppm'in üzerine artması ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü belirlenmiştir. S miktarının 60-80 ppm aralığında olması durumunda sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda çelik üretim şartlarında büyük oranda sıvı fazda olan modifiye olmuş kalsiyum aluminat (CA) inklüzyonları ve düşük miktarda MnS inklüzyonları tespit edilmiş, Al_2O_3 inklüzyonları gözlenmemiştir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik S miktarının 60-80 ppm aralığında olması durumunda oksit şekil kontrolünün başarılı, sülfid şekil kontrolünün ise yetersiz olduğu, inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu öncesi sıvı çelik S miktarının 80 ppm'in üzerinde olması durumunda ise oksit ve sülfid şekil kontrolünün kaybolduğu, Al_2O_3 ve MnS inklüzyonlarının modifiye edilemediği, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları (CA_2 , CA_6) oluşumunun gerçekleştiği ve inklüzyon modifikasyonunun başarısız olduğu belirlenmiştir.

Tam modifiye olmuş sıvı kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ($C_{12}A_7$) elde edildiği koşullarda %25-35 oranında, kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonlarının (CA_2 , CA_6 , C_3A) elde edildiği koşullarda ise %15-20 oranında kükürt giderme tespit edilmiştir. Çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan kalsiyum

aluminat inklüzyonlarının sülfid kapasitesinin, katı fazda olan kalsiyum aluminat inklüzyonlarına göre daha yüksek olduğu, bünyesinde S bulunan inklüzyonların çelikten curufa geçirilmesi ile kükürt giderme sağlandığı görülmüştür. Bu sonuç, kalsiyum işleminin kükürt giderme özelliğini ortaya koymakla birlikte, kalsiyum işleminin öncelikli amacı inklüzyonların çelikten uzaklaştırılması ve modifiye edilerek daha zararsız forma dönüştürülmesidir. Pota fırınında kükürt giderme amacıyla ise CaSi yerine yanmış kireç (CaO) tercih edilmesi maliyet açısından daha uygundur.

Pota fırını koşullarında kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının 40 ppm'in altında olması durumunda çelik üretim şartlarında katı fazda olan CA_2 ve CA_6 tipinde, Ca miktarının 60 ppm'in üzerinde olması durumunda çelik üretim şartlarında katı fazda olan C_3A tipinde, karıştırma ile yüzey alanları artırılıp, çelikten uzaklaştırılamayan kısmen modifiye olmuş kalsiyum aluminat inklüzyonları tespit edilmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının 40-60 ppm aralığında olması durumunda ise çelik üretim şartlarında sıvı fazda olan, uygun karıştırma koşullarında yüzey alanları büyütülüp sıvı çelikten uzaklaştırılabilen kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$) inklüzyonları elde edilerek, nihai çelikte oldukça düşük inklüzyon seviyesi (ASTM E45/D1-2) elde edilmiştir. Deneyler sonucunda, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu sonrası sıvı çelik Ca miktarının 40-60 ppm aralığında olması gerektiği belirlenmiştir.

Kalsiyum işlemi başlangıç koşullarında sıvı çelik çözünmüş Al miktarının 400-500 ppm aralığında olması durumunda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda modifiye olmamış inklüzyonlar (MnS , Al_2O_3) gözlenmemiş, küresel kalsiyum aluminat ($C_{12}A_7$, CA) ve küresel sülfid inklüzyonları tespit edilmiştir. Kalsiyum işlemi öncesi sıvı çelik Al miktarının 300-400 ppm ve 500-600 ppm aralığında olması durumunda, sıcak haddeleme sonrası iç yapılarda Al_2O_3 inklüzyonları gözlenmemiş, düşük oranda MnS inklüzyonları tespit edilmiş, inklüzyon modifikasyonunun kısmen başarılı olduğu belirlenmiştir. Al miktarının 300 ppm'in altında olması durumunda serbest oksijen miktarının artarak enjekte edilen Ca'un deoksidasyonda harcanmasına bağlı olarak, Al miktarının 600 ppm'in üzerine artması durumunda ise kalsiyum aluminat-CaS denge reaksiyonu sonucu, CaS reaksiyonunun daha kararlı hale gelmesine bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu başarısı düşmektedir. Kalsiyum işlemi ile başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu

öncesi sıvı çelik çözünmüş Al miktarının 400-500 ppm aralığında olması gerektiği belirlenmiştir.

Sıvı çeliğin Ca, S ve Al miktarlarının inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde öncelikli olarak etkili olduğu, Ca/S ve Ca/Al oranlarındaki artışın ise inklüzyon modifikasyonu başarısını artırıcı yönde etki gösterdiği belirlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu koşullarında 20-40 ppm aralığında Ca, 200-400 ppm aralığında Al ve 60-100 ppm aralığında S içeren çeliklerde inklüzyon modifikasyonunun başarılı olması beklenmez iken, Ca/S ve Ca/Al oranları artırılarak başarılı bir inklüzyon modifikasyonu sağlanabileceği belirlenmiştir. MnS inklüzyonlarının modifiye edilerek başarılı bir sülfid şekil kontrolü sağlanabilmesi için Ca/S oranının 0,6'dan büyük olması gerektiği, Al_2O_3 inklüzyonlarının modifiye edilerek oksit şekil kontrolü başarısının sağlanabilmesi için ise Ca/Al oranının 0,09'un üzerinde olması gerektiği tespit edilmiştir.

Pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu sonrası Ca/Al oranı 0,09'un üzerine artırılarak CA_6 tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA_2 tipine, CA_2 tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA tipine, CA tipinde olması beklenen kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ise $C_{12}A_7$ tipine dönüştürülebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, Ca/Al oranının 0,04'ün altında olduğu çeliklerde sürekli döküm prosesi sırasında akış kesilmesi ve nozul tıkanması görülmüştür.

Pota fırınında kalsiyum enjeksiyonu sonrası Ca/S oranı 0,6'nın üzerine artırılarak MnS inklüzyonları yerine küresel sülfid inklüzyonlarının (CaS, (Ca, Mn)S) elde edilerek inklüzyon modifikasyonu başarısının artırılabilceği belirlenmiştir. Kalsiyum enjeksiyonu başlangıç koşullarında 20 ppm'in altında Ca ve 100 ppm'in üzerinde S içeren çeliklerde ise Ca/S oranını artırmanın inklüzyon modifikasyonu başarısını artırma üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası hafif şiddetli nihai karıştırma ile, kalsiyum aluminat oluşum verimi artırılır, inklüzyonların yüzey alanları büyütülüp, yüzdürülerek çelikten curufa geçirilmesi sağlanır. Nihai karıştırma süresinin 3 dk.'nın altında olması durumunda yeterli inklüzyon uzaklaştırmanın gerçekleştirilemediği, 12 dk.'nın üzerinde olması durumunda ise çelik-curuf etkileşiminin artmasına bağlı olarak Ca veriminin düşmesi ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ile

inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü belirlenmiştir. Deneyler sonucunda, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu sonrasında uygulanması gereken nihai karıştırma süresinin 3-12 dk. arasında olması gerektiği belirlenmiş, en ideal inklüzyon uzaklaştırma ise 5-10 dk. nihai karıştırma uygulanan çeliklerde tespit edilmiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu sonrası uygulanan nihai karıştırma şiddetinin inklüzyon modifikasyonu başarısı üzerinde doğrudan etkili olduğu, 120 ton sıvı çelik içeren bir potada kalsiyum enjeksiyonu sonrası karıştırma şiddetinin $0,2 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın altında olduğu durumlarda yeterli inklüzyon uzaklaştırmanın gerçekleştirilemediği karıştırma şiddetinin $0,2-0,4 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ aralığında olması durumunda en düşük inklüzyon seviyelerinin (ASTM E45/D1-2) elde edildiği, karıştırma şiddetinin $>0,4 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ 'nın üzerinde olması durumunda ise curuf-çelik etkileşiminin artmasına bağlı olarak, Ca veriminin düşmesi ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumları ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düştüğü belirlenmiştir. Deneyler sonucunda, başarılı bir inklüzyon modifikasyonu için kalsiyum enjeksiyonu sonrası nihai karıştırma şiddetinin $0,2-0,4 \text{ Nm}^3/\text{dk}$ olması gerektiği belirlenmiştir.

Pota fırınında sıcaklık artışı ile sıvı kalsiyum aluminat dönüşüm reaksiyonları, sürekli dökümde katılaşma sırasında sıcaklık düşüşüyle ise CaS ve MnS oluşumları kararlı hale gelmektedir. Deneyler sonucunda, pota fırını koşullarında işlem sıcaklığının normal çelik üretim sıcaklık aralığında ($1580^\circ\text{C}-1600^\circ\text{C}$) değiştirilmesi ile sıvı çelikten inklüzyon uzaklaştırma ve inklüzyon modifikasyonu başarısı arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir.

Kalsiyum enjeksiyonu başlangıç koşullarında, kalsiyum enjeksiyonu esnasında veya sonrasında curuf-çelik etkileşimini artıracak her türlü işlemin (ısıtma, üstten karıştırma, deoksidasyon, alaşımlama vb.) Ca veriminin düşmesi ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumu ile inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde operasyon koşulları ile ilgili temel prensip, Ca verimini düşürecek etkenlerin ortadan kaldırılması ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun önlenmesi olmalıdır.

Pota fırınında üst lans kullanılarak yapılan karıştırmanın curuf-metal etkileşimini artırmasına bağlı olarak inklüzyon modifikasyonu başarısının düşmesine neden

olduğu, inklüzyon uzaklaştırma için ideal karıştırmanın pota tabanından argon gazı ile düşük şiddetli (yumuşak) karıştırma olduğu belirlenmiştir.

Ca veriminin artırılması ve reoksidasyon kaynaklı inklüzyon oluşumunun önlenmesi amacıyla, kalsiyum enjeksiyonu koşullarında potanın durgun olması, curuf-çelik etkileşiminin en aza indirilmesi gerekir. Aynı koşullarda yapılan deneylerde, dinlendirme işleminin inklüzyon modifikasyonu başarısını artırdığı ve kalsiyum enjeksiyonu öncesinde potaya herhangi bir işlem uygulanmaksızın sıvı çeliğin 1-2 dk. dinlendirilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Kalsiyum işleminin, pota fırınında uygulanması gereken son işlem olduğu, kalsiyum enjeksiyonu sonrasında uygulanması gereken tek işlemin, inklüzyonların yüzey alanlarının artırılması ve yüzdürülerek curufa geçirilmesi amacıyla, alttan yumuşak karıştırma işlemi olduğu belirlenmiştir.

Deneyler sırasında, kalsiyum işlemi uygulanmadığı halde Al_2O_3 ve MnS inklüzyonları içermeyen veya gözardı edilebilecek oranlarda MnS inklüzyonları içeren temiz iç yapılar da tespit edilmiştir. Bu durum, kimyasal kompozisyon, termodinamik ve kinetik koşulların çelik temizliği üzerindeki etkisini ortaya koymakla birlikte, başarılı bir kalsiyum işlemi çelik temizliğinde süreklilik sağlanabilir.

Potalarda C emdirilmiş MgO esaslı refrakter kullanılması durumunda refrakter kaynaklı Al_2O_3 girdisinin önlenebileceği, aşınma kaynaklı olarak düşük oranlarda spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) inklüzyonları oluşabileceği, zamanında bakım ve takip ile bu tip inklüzyonların da azaltılabileceği belirlenmiştir.

Kusur oluşumunun önlenmesi açısından çelikte bulunabilecek en zararsız inklüzyonlar sıcak haddeleme sırasında şekil değiştirmeden küresel formda kalan inklüzyonlardır. Bu açıdan bakıldığında merkezde $C_{12}A_7$ çekirdeği, dış kabuğu CaS, (Ca,Mn)S inklüzyonları ile sarılmış dubleks kalsiyum aluminat inklüzyonları en zararsız inklüzyonlardır. Uygulanan şekillendirme ve ısıtma işlemiyle birlikte nihai kullanım aşamasında kusur oluşumuna neden olan inklüzyonların sırasıyla Al_2O_3 , CA_6 ve MnS tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonları olduğu tespit edilmiştir. CA_2 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının CA_6 tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarına nazaran kusur oluşumu üzerinde daha düşük etkiye sahip olduğu, C_3A tipindeki inklüzyonlarının ise

CA₂ tipindeki inklüzyonlara nazaran daha fazla kusur oluşturma eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

Sürekli döküm slab yapısında tüm inklüzyonların küresel veya küresel forma yakın şekilde oldukları belirlenmiştir.

MnS inklüzyonlarının en düşük mukavemetli inklüzyonlar olduğu, sıcak haddeleme sırasında deforme olarak haddeleme yönüne paralel çizgisel uzama gösterdikleri, iç yapılarda yoğun olarak bulunmaları durumunda şekillendirme ve kaynak işlemleri sırasında kırılma, çatlama, yırtılma vb. kusur oluşumlarına neden oldukları tespit edilmiştir.

Al₂O₃ inklüzyonlarının sıcak haddeleme sırasında deforme olarak dentritik kırılma gösterdikleri haddeleme sırasında yüzeyde yara, iz şeklinde, nihai üründe şekillendirme ve kaynak işlemi sırasında çatlama, kırılma vb. kusur oluşumlarına neden oldukları, sıcak haddeleme sırasında dentritik kırılma göstermekle birlikte nadiren küresel formda bulundukları tespit edilmiştir.

CA tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının haddeleme sırasında şekil değiştirmeyerek düzgün küresel formda kaldıkları, genel olarak CaS ve MnS tabakası ile çevrelenmiş olarak bulundukları gözlenmiştir. CA tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu iç yapılarda genel olarak düşük oranlarda MnS inklüzyonları tespit edilmiş, Al₂O₃ inklüzyonları gözlenmemiştir.

C₁₂A₇ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının haddeleme sırasında şekil değiştirmeyerek oldukça düzgün küresel formda kaldıkları, genel olarak CaS ve MnS kabuk ile çevrelenmiş olarak bulundukları görülmüştür. C₁₂A₇ tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının hakim olduğu iç yapılarda MnS ve Al₂O₃ inklüzyonları gözlenmemiştir.

CaS inklüzyonları, çelik üretim şartlarında katı fazda olan ergime sıcaklığı yüksek, haddeleme sırasında deforme olmadan küresel formda kalan, nihai üründe kusur oluşturma riskleri düşük inklüzyonlardır. Yüksek miktarda CaS inklüzyonu içeren çeliklerde ise sürekli döküm prosesi sırasında nozul tıkanması ve nihai üründe şekillendirme sırasında kusur oluşumu görülmektedir.

(Ca,Mn)S inklüzyonlarının genel olarak haddeleme sırasında şekil değiştirmeyerek küresel formda kaldıkları, MnS içeriğinin artmasına bağlı olarak haddeleme yönünde

hafif oranda şekil değiştirdikleri, iç yapılarda düşük miktarlarda bulunmaları durumunda nihai üründe zararlı etkilerinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

CA₂, CA₆ ve C₃A tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ergime sıcaklıklarının yüksek olması nedeniyle çelik üretim şartlarında katı fazda oldukları, karıştırma ile sıvı çelikten uzaklaştırılma oranlarının düşük olduğu tespit edilmiş, sürekli döküm prosesinde nozul tıkanmasına, nihai kullanım aşamasında ise kusur oluşumuna neden oldukları görülmüştür.

Kalsiyum işlemi uygulanan çeliklerde tespit edilen inklüzyonların küresellik dereceleri incelenmiş, sıcak haddeleme sırasında deforme olmadan kalan en küresel inklüzyonların C₁₂A₇ tipinde (Ca,Mn)S ring ile çevrelenmiş dubleks kalsiyum aluminat tipleri olduğu belirlenmiştir. Kısmen modifiye olmuş CA₆, CA₂ ve C₃A tipindeki kalsiyum aluminat inklüzyonlarının ise küresel forma yakın olmakla birlikte küresellik derecelerinin düşük olduğu görülmüştür. Kalsiyum aluminat tiplerinin küresellik derecelerinin yüksekten düşüğe, C₁₂A₇>CA>CA₂>C₃A>CA₆ şeklinde sıralandığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Freuhan, R.J.**, 1985. *Ladle Metallurgy Principles and Practices*, Iron and Steel Society, U.S.A.
- [2] **Zhang, L., Thomas, B.G.**, 2002. Alumina Inclusion Behavior During Steel Deoxidation, *7th European Electric Steelmaking Conference*, May 26-29, Venice, Italy.
- [3] **Rackers, K.G.**, Thomas B.G, 1995. *Clogging in Continuous Casting Nozzles*, *78th Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. **78**, pp. 723-734, Nashville, TN, April 2, Iron and Steel Society, Warrendale, PA.
- [4] **Zhang, L. and Thomas, B.G.**, 2003. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness, *ISIJ International*, Vol. **43**, No. 3, pp. 271-291.
- [5] **Zhang, L., Thomas, B.G.**, 2003. Inclusion Investigation during Clean Steel Production at Baosteel, *ISS Tech 2003 (Conf. Proc.)*, pp. 141-156, April.27-30, ISS-AIME, Warrendale, PA.
- [6] **Ghosh, A.**, 2000. *Secondary Steelmaking Principles and Applications*, Part 9, Inclusions and Inclusion Modification, CRC Press, USA.
- [7] **Zhang, L., Thomas, B.G., Wang, X., Kaike, C.**, 2002. Evaluation and Control of Steel Cleaness, *85th Steelmaking Conference Proceedings*, ISS-AIME, Warrendale, PA, USA.
- [8] **Doostmohammadi, H.**, 2009. A Study of Slag/Metal Equilibrium and Inclusion Characteristics during Ladle Treatment and after Ingot Casting, *Ph.D. Thesis*, Royal Institute of Technology, Sweden.
- [9] **Millman, M.S.**, 1998. Secondary steelmaking developments in British Steel, *Bessemer Centenary Conference*, 18–19 June 1998, U.K.
- [10] **Kanga, Y., Kanga, B., Kimb H.S., Zhanga, J., Leea, H. G. and Leea, G.**, 2005. Practical application of thermodynamics to inclusions engineering in steel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. **66**, pp. 219-225.
- [11] **Coletti, B., Smets, S., Blanpain B., Wollants, P., Plessers, J., Vercruyssen, C. and Gommers, B.**, 2003. Measurement of ladle slag oxygen activity using electrochemical sensor, *Iron Making and Steel Making*, Vol. **30**, No. 3, pp. 217-222.
- [12] **Turkdogan, E.T., Fruehan, R.J.**, 1998. Fundamentals of Iron and Steelmaking, *The Making, Shaping and Treating of Steel*, Chapter 2, 11th Edition, Pittsburgh, USA.
- [13] **Das, N. K., Sen N., Ghosh, M. and Sau, R.**, 2005. Effect of simultaneous addition of CaO–Al₂O₃ flux and CaSi on the modification of inclusions in aluminium-killed steel, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. **34**, 276-282.
- [14] **Lind, M. and Holappa, L.**, 2010. Transformation of Alumina Inclusions by Calcium Treatment, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. **41B**, April, 359-366.

- [15] **Turkdogan, E.T.**, 1988. Metallurgical Consequences of Calcium Retention in Liquid and Solid Steel, *1st International Calcium Treatment Symposium*, pp. 3-13, Scotland.
- [16] **Holappa, L., Hamalainen, M., Liukkonen, M. and Lind, M.**, 2002. Thermodynamic Examination of Inclusion Modification and Precipitation from Calcium Treatment to Solidified Steel, *Clean Steel 6 Conference*, 12 August 2002, Finland.
- [17] **Carlos, J., Garcia, A.**, 2004. Modification of oxide inclusions present in aluminum-killed low carbon steel by addition of calcium, *Revista Escola de Minas*, Vol. **57**, No.3, pp. 183-189.
- [18] **Wilson, A.D.**, 1999. Clean Steel Technology - Fundamental to the Development of High Performance Steels, Advances in the Production and Use of Steel with Improved Internal Cleanliness, *ASTM*, USA.
- [19] **Szezesni, R.**, 1997. Ladle Treatment of Metal with the Addition of Wire, *Metallurgist*, Vol. **41**, No. 1-2, pp. 48-52.
- [20] **Holappa, L.E.K and Hele, A.S.**, 1995. Inclusion Control in High-Performance Steels, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. **53**, 177-186.
- [21] **Han, Z.J., Liu, L., Lind, M., Holappa, L.**, 2006. Mechanism and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions by Calcium Treatment, *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. **19**, No. 1, pp. 1-8.
- [22] **Kabamba, T.**, 2010. Determination of inclusions in liquid steel after calcium treatment, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Volume **17**, Number 1, February, Page 28.
- [23] **Chris, P.**, 2006. Magnesium: origin and role in calcium-treated inclusions, *SOHN International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials*, pp.373-378, California.
- [24] **Yuan, F., Wang, X., and Yang, X.**, 2006. Influence of Calcium Content on Solid Ratio of Inclusions in Ca-Treated Liquid Steel, *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, Vol. **13**, No. 6, pp. 486-489.
- [25] **Lind, M.**, 2006. Mechanism and Kinetics of Transportation of Alumina Inclusions in Steel By Calcium Treatment, *PhD Thesis*, Helsinki University of Technology, Finland.
- [26] **Teresa, L.**, 2009. Modification of Oxygen and Sulphur Inclusions in Steel by Calcium Treatment, *Metalurgia*, Vol. **48**, No.2, pp.95-98.
- [27] **Rocabois, P., Lehmann, L., Gatellier, C., Teres, J.P.**, 2002. Non-metallic inclusion entrapment by slags: laboratory investigation, *Clean Steel 6 Conference*, 10–12 June, Balatonfured, Hungary.
- [28] **Ghosh, A.**, 2000. *Secondary Steelmaking Principles and Applications*, Part 10, Clean Steel Technology, CRC Press, USA.
- [29] **Pellicani, F., Durand, B., Gueussier, A.**, 1988. Guidelines for Calcium Treatment of Steel and State of Calcium Retained, *1st International Calcium Treatment Symposium*, Scotland.

- [30] **Holappa, L., and Ylönen, H.,** 1986. The Effect of Sulfur on Non-metallic Inclusions in Ca Treated Al-killed Steel, *Fifth International Iron and Steel Congress, Steelmaking Proceedings*, Publication of ISS/AISE, Vol. **69**, pp. 277-283, Washington D.C, USA.
- [31] **Turkdogan, E.T,** 1996. *Fundamentals of Steelmaking, Chapter 9.* Steel Refining in the Ladle, 245-292, The Institute of Materials, The University Press, Cambridge, UK.
- [32] **Holappa, L. E. K.,** 1982. Ladle Injection Metallurgy, *International Materials Reviews*, Vol. **27**, pp. 53-76.
- [33] **Cui J., Zheng Y., Zhu L.,** 2005. Development of Production Technology of Clean Steel in Baosteel, *CNKI Journal*, Vol. **6**, China.
- [34] **Björklund, J.,** 2008. Thermodynamic Aspects on Inclusion Composition and Oxygen Activity During Ladle Treatment, *PhD Thesis*, Royal Institute of Technology, Sweden.
- [35] **Dekkers, R.,** 2002. Non Metallic Inclusions in Liquid Steels, *PhD Thesis*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- [36] **Cheng, J., Eriksson, R., Jonsson, P.,** 2003. Determination of macroinclusions during clean steel production, *Ironmaking & Steelmaking*, Vol. **30**, No.1, pp. 66-72.
- [37] **Engh, T.A,** 1992. *Principles of Metals Refining*, Oxford University Press, pp. 19-31, New York, U.S.A.
- [38] **Gladman, T.,** 1992. Developments in inclusions control and their effects on steel properties, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. **19**, Issue 6, 457-463.
- [39] **Coletti, B.,** Vantilt S., Blanpain B., Sridhar S., 2003. Observation of Calcium Aluminate Inclusions at Interfaces Between Ca-Treated, Al-Killed Steels and Slags, *Metals, Slags, Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. **34B**, pp. 533-538.
- [40] **Juvonen, P.,** 2004. Effects of Non-metallic Inclusions on Fatigue properties of Calcium Treated Steels, *PhD Thesis*, Helsinki University of Technology, Finland.
- [41] **Andersson, M., Hallberg M., Jonsson L. and Jonsson P.,** 2000. Slag–Metal reactions during ladle treatment with focus on desulphurisation, *6th International Conference on ‘Molten slags, fluxes, and salts’*, 12–16 June, Finland.
- [42] **Zhang, L. and Thomas, B.G.,** 2003. Inclusion in Continous Casting of Steel, *XXIV National Steelmaking Symposium*, Vol. **26**, pp. 138-183, Mexico.
- [43] **Oikawa, K., Ohtani H., Ishida, K. And Nishizawa, T.,** 1995. The Control of the Morphology of MnS Inclusions in Steel during Solidification, *ISIJ International*, Vol. **35**, No. 4, pp. 402-408.
- [44] **Karakus, M., Smith, J.D., Peaslee, K. D.,** 2002. Study of Non-metallic Inclusions in Continuously Cast Steel Using Cathodoluminescence Microscopy, *St. Louis Section/RCD 38th Annual Symposium*, March 21, USA.

- [45] **Herrera, M., Castrol, F., Castro, M., Me'ndez, M., Soli's, H., Castella, A. and Barbaro, M.,** 2005. Modification of Al_2O_3 inclusions in medium carbon aluminium killed steels by AlCaFe , *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. **33**, No.1, pp. 45-51.
- [46] **Kiessling, R.,** 1989. *Non-Metallic Inclusions in Steel*, Part V, The Institute of Materials, London, UK, USA.
- [47] **Murakami, Y., Kodama, S. and Konuma, S.,** 1989. *International Journal of Fatigue*, Vol. **11**, Issue 5, pp. 291-298.
- [48] **Bertrand C., Molinero J., Landa S., Elvira R., Wild M., Barthold G., Valentin P. and Schifferl H.,** 2002. Metallurgy of plastic inclusions to improve fatigue life of engineering steels, *Clean Steel 6 Conference*, Hungary.
- [49] **Sridhar, S., Cramb, A.W.,** 2000. Kinetics of Al_2O_3 Dissolution in $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slags, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. **31**, pp. 406-410.
- [50] **Cox, T.B., Low, J. R.,** 1974. Investigation of the Plastic Fracture of AISI 4340 and 18 Ni-200 Grade Maraging Steels, *Metallurgical Transactions A*, Vol. **5A**, pp.1457-1470.
- [51] **Atkinson, H. V., Shi, G.,** 2003. Characterization of Inclusions in Clean steels: a review including the statistics of extremes methods, *Progress in Materials Science*, Vol. **48**, Issue 5, Pages 457-520.
- [52] **Japanese Standards Association,** 2001. *JIS Handbook*, Japanese Standards Association, Vol. **1**, p. 404, Tokyo, Japan.
- [53] **Matsuno, F., Nishikida, S. and Ikesaki, H.,** 1984. Mechanical Properties of Manganese Sulphides in the Temperature Range between Room Temperature and 1000°C , *107th ISIJ Meeting*, April 1984, Chiba Institute of Technology in Narashino, Japan.
- [54] **Choudhary, S. K., Ghosh, A.,** 2008. Thermodynamic Evaluation of Formation of Oxide-Sulfide Duplex Inclusions in Steel, *ISIJ International*, Vol. **48**, No.11, India.
- [55] **Lu, D., Irons, G. A. and Lu, W. K.,** 1992. Kinetics and Mechanisms of Calcium Absorption and Inclusion Modification of Steel, Scaninject VI, Luleå, 2-4 June, pp. 239-263, Sweden.
- [56] **Hamburg, E. G., Wilson, A. D.,** 1990. Hydrogen Induced Cracking (HIC) Resistant A516 Grade 70 Plate Steel, *Metallurgy of Vacuum Degassed Steel Products*, The Mineral, Metals and Materials Society, pp. 417-436, U.S.A.
- [57] **Wakoh, M., Sawa, T. and Mizoguch, S.,** 1996. Effect of S Content on the MnS Precipitation in Steel with Oxide Nuclei, *ISIJ International*, Vol. **36**, pp. 1014-1021.
- [58] **Garrison, W. M.,** 2007, Controlling Inclusion Distributions to Achieve High Toughness in Steels, *AIST Transactions*, Vol. **4**, pp.132-139.
- [59] **Singh, V., Lekakh, S., Martinez, E., Peaslea, K.,** 2009. *AIST Steel Properties & Applications Conference Proceedings*, Materials Science and

Technology, Inclusions and Steel Properties: General Session, pp. 223-235, Japan.

- [60] **Tanizawa, K., Yamaguchi, F., Inaoka, K., Tanaka, K.,** 1991. Influence of the Steelmaking Conditions on Nonmetallic Inclusions and Product Defects, Vol. **1**, *Proceedings of 1st European Conference on Continuous Casting*, pages 1491-1500, AIM, 23-25 September, Florence, Italy.
- [61] **Millman, S.,** 2004, *IISI Study on Clean Steel*, Corus, U.K.
- [62] **Goto, H., Miyazawa, K., Tanaka, K.,** 1995. Effect of Oxygen Content on Size Distribution of Oxides in Steel, *ISIJ International*, Vol. **35**, No. 3, pp. 286-291, Japan.
- [63] **Kim, H. S., Lee, H. G., Jung W. G.,** 2000. Optimization of Steel Chemistry for MnS Precipitation on Oxide Inclusions in Si-Mn Deoxidized Steel, *ISIJ International*, Vol. **40**, pp. S82-S86.
- [64] **Miyazawa, K.,** 1998. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Non-killed and Al-killed Steels, *ISIJ International*, Vol. **38**, No. 3, pp. 256-259, Japan.
- [65] **Bonilla, C.,** 1995. Slivers in Continuous Casting, *78th Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. **78**, page 41-45, Warrendale, USA.
- [66] **Posch, W.,** 1998. Treatment Methods During Tapping and in Ladle, Clean Steel State of Art and in Ladle, Voestalpine, Austria.
- [67] **Coletti, B., Gommers, B., Vercruyssen, C., Blanpain, B., Wollants, P., Haers, F.,** 2003. Reoxidation During Ladle Treatment, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. **30**, No. 2, pp 101-105.
- [68] **Valentin, P., and Bruch, C.,** 2005. Oxygen Removal and Deoxidation Products of an Aluminium Killed and Calcium Treated Steel with Low Sulfur Contents for Premium Quality, *ICS Proceedings*, page 233-245, Germany.
- [69] **Pluschell, W.,** 1993. Progress in The Oxide Inclusions Control Of Liquid Steel And Steel Products, ECSC Workshop on Steelmaking, Steel Cleanliness and Mould Thermal Monitoring, pp. 23-73, 24-25 November, Belgium.
- [70] **Hansen, T., Jonsson, P.,** 2001. Some Ideas of Determining the Macro Inclusion Characteristic During Steelmaking, *59th Electric Furnace Conference Proceedings*, Vol. **59**, pp. 71-81, 11-14 November, USA.
- [71] **Burns, M. T.,** Schade J., Newkirk C., 1991. Recent Developments in Measuring Steel Cleanliness at Armco Steel Company, *74th Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. **74**, pages 513-523, Warrendale, USA.
- [72] **Cramb, A. W.,** 1999. In Impurities in Engineered Materials: Impact, Reliability and Control, J.W. C. L. Briant, eds., pages 49-89, USA.
- [73] **Gao, H.,** 2000. Source and Control Measures of Hydrogen, Nitrogen and Oxygen in Steel, *Steelmaking (in Chinese)*, Vol. **16**, pp. 38-43.
- [74] **Strandh, J., Nakajima, K., Eriksson, R. and Jönsson, P.,** 2005. Inclusion Transfer at a Steel–Slag Interface with Focus on Tundish Conditions, *ISIJ International*, Vol. **45**, No. 11, pp. 1597–1606, Japan.

- [75] **Zhang, L., and Thomas, B. G.**, 2002. Inclusion Nucleation, Growth and Mixing During Steel Deoxidation, UIUC, Continuous Casting Report No. 200206, March, pp. 1-19, USA.
- [76] **Conejo, A. N. and Hernández, D. E.**, 2005. Analysis of Aluminum Deoxidation Practice in the Ladle Furnace, *AISTech 2005 Proceedings*, Vol. **I**, pp. 947-961.
- [77] **Cicutti, C., Valdez, M., Perez, T., Ares, R., Panelli, R., and Petroni, J.**, 2001. Optimisation of Calcium Treatment to Improve Castability, *Steel Making Conference Proceedings*, Argentina.
- [78] **Turkdogan, E. T.**, 2000. Slag Composition Variations Causing Variations in Steel Dephosphorisation and Desulphurisation in Oxygen Steelmaking, *ISIJ International*, Vol. **40**, No. 9, pp. 827-832.
- [79] **Pretorius, E.**, 2002. Slags and The Relationship with Refractory Life and Steel Production, *ABM Steel Making Seminar*, 5th April, Santos, Brasil.
- [80] **Tsai, H. T., Sammon, W. J., Hazelton, D. E.**, 1990. Characterization and Countermeasures for Sliver Defects in Cold Rolled Products, in *Steelmaking Conf. Proc.*, Vol. **73**, 49-59, Warrendale, USA.
- [81] **Chakraborty, S., Hill, W.**, 1994. Reduction of Aluminum Slivers at Great Lakes No.2 CC, 77th *Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. **77**, 389-395, Warrendale, USA.
- [82] **Hile, K. F., Papay, F. R., Genma, N., Miller, M. L.**, 1991. Slag Control Techniques for high quality steel, 74th *Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. **74**, 419-422, Warrendale, USA.
- [83] **Yoon, B. H., Heo, K. H., Kim, J. S., and Sohn, H. S.**, 2002. Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. **29**, No. 3, pp. 213-217.
- [84] **Trojan, P.**, 1988, *Metals Handbook*, 9th Edition, Vol. **15**, pp. 88-97, ASM International, USA.
- [85] **Payandeh, Y., Soltanieh, M.**, 2007. Oxide Inclusions at Different Steps of Steel Production, *Journal of Iron and Steel Research International*, Vol. **14**, pp 39-46.
- [86] **DIN 50602**, 1985. Metallographic Examination of Special Steels Using Standard Diagrams to Assess the Content of Non-Metallic Inclusion, *German National Standard*.
- [87] **Freuhan, R. J., Carmb, A. W.**, 2004. Clean Steel Technology Short Course, University Holiday Inn, Pittsburgh, U.S.A.
- [88] **Melville, S. D., Brinkmeyer, L.**, 1995. Evaluating Steelmaking and Casting Practice Which Affect Quality, 78th *Steelmaking Conference Proceedings*, 563-569, Warrendale, USA.
- [89] **Kiessling, R.**, 1978. *Non-metallic Inclusions in Steel.*, Second Edition, Part II, page 37, London, UK.
- [90] **Monroe, R. W., Blair, M.**, 1994. Reducing Large Inclusions in Steel Castings, Ninety-Eighth Annual Meeting of the American Foundrymen's Society, 1-4 May, pp. 381-385, Canada.

- [91] **Eijk, C., Grong, Ø., Walmsley, J.**, 2000. Effects of Deoxidation Practice on the Inclusion Formation in Low Alloy Structural Steels, *Sixth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, 12-17 June 2000, Finland.
- [92] **Goto, H., Miyazawa, K.**, 1998. Reoxidation Behavior of Molten Steel in Non-killed and Al-killed Steels, *ISIJ International*, Vol. **38**, No. 3, pp. 256-259.
- [93] **Margareta, A.T. Andersson, Jonsson Lage, T. I. And Jönssona, P. G.**, 2000. Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace, *ISIJ International*, Vol. **40**, No. 11, pp. 1080-1088.
- [94] **Fredriksson, P., Seetharaman, S.**, 2005. Thermodynamic Studies of Slags Containing FeO Effect and their Impact on Ladle Refining Process, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. **32**, No.1, p.p. 47-53.
- [95] **Ito, Y., Masumitsu, N. and Matsubara, K.**, 1981, Formation of Manganese Sulfide in Steel, *Transactions ISIJ*, Vol. **21**, pp. 477-484.
- [96] **Hino, M., Susumu Kitagawa, S., Banya, S.**, 1993. Sulphide Capacities of CaO-Al₂O₃-MgO and CaO.Al₂O₃-SiO₂ Slags, *ISIJ International*, Vol. 33, No. 1, pp. 36-42, Japan.
- [97] **Dyson, D. J., Rose A. J., Whitwood, M.**, 1998. Studies in Development of Clean Steels, *Ironmaking and Steelmaking*, 1998, Vol. **25**, Issue 4, pp. 279-286, USA.
- [98] **Monroe, R. W., Blair, M.**, 1995. Important Factors in Production of Clean Steel Continuous Casting Industry, *AFS Trans.*, Vol. 103, pp. 633-640.
- [99] **Wang, L., Lee, H.G., Hayes, P.**, 1996. Prediction of the Optimum Bubble Size for Inclusion Removal from Molten Steel by Flotation, *ISIJ International*, Vol. **36**, No. 1, pp. 7-16, Japan.
- [100] **Holappa, L.**, 1982. Int. Met. Rev., Advent of Cored Wire Injection for In Ladle Metallurgy, E. Vachieri, 1988, *First International Calcium Treatment Symposium*, London.
- [101] **Kazakov, S. V., Neretin, A. A., Chumakov, S. M., Zinchenko, S. D., and Lyatin, A. B.**, 1998. Treatment of Converter Steel with Calcium-Aluminum Wire, *Metallurgist*, Vol. **42**, No. 5, Rusia.
- [102] **Blais, C., L'EspCrance, G., Hoang, L., Forget, C.**, 1997. Development of an Integrated Method for Fully Characterizing Multiphase Inclusions and Its Application to Calcium-Treated Steels, *Materials Characterization*, Vol. **38**, pp. 25-37.
- [103] **Fujiwara, H., Tano, M., Yamamoto, K., and Ichise, E.**, 1995. Solubility and Activity of Calcium in Molten Iron in Equilibrium with Lime and Thermodynamics of Calcium Countaining Iron Melts, *ISIJ International*, Vol. **35**, No. 9, pp. 1063-1071.
- [104] **Samuelsson, E.**, 1981. Removal of Calcium Containing Inclusions During Vacuum Arc Remelting, *Msc. Thesis*, Royal Institute of Technology, Stockholm.

- [105] **Kor, G. J. W., Glaws, P. C.**, 1999. Ladle Refining and Vacuum Degassing, Chapter 11, *Steel Making and Refining Volume*, The Making, Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, U.S.A.
- [106] **Vachieri, E.**, 1988. Advent of Cored Wire Injection for In Ladle Metallurgy, *1st International Calcium Treatment Symposium*, Scotland.
- [107] **Ototani, T.**, 1986. Calcium Clean Steel, *Springer-Verlag and Heidelberg GmbH*, Tokyo.
- [108] **Wilson, A. D.**, 1984. Characterizing Inclusion Shape Control in Low Sulphur C-Mn-Cb, HSLA Steels, Technology and Applications, *ASM, Fundamental to the Development of High Performance Steels*, 419-428, USA.
- [109] **Kiessling, R.**, 1980. Clean Steel-a debatable concept, *Metal Science*, Vol. **14**, No. 5, 161-172.
- [110] **Cramb, A. W.**, 1997. High Purity, Low Residual and Clean Steels, Continuous Casting of Steel Billets, Blooms and Slabs, *Imputies in Engineering Materials*, 8.41-8.78.
- [111] **Mu, D., and Holappa, L.**, 1993. Production of Clean Steel: Literature Survey, Report No. PB93-179471/XAB, Gov. Res. Announc. Index, USA.
- [112] **Nurse, R. W., Welch, J. H., Majumdar, A. J.**, 1965. The $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Phase in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ System, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, Vol. **64**, No. 6, 323-332, Austria.
- [113] **Kang, Y. B., Chang, C. H., Park, S. C., Kim, H. S., Jung, I. H. and Lee, H. G.**, 2005. Thermodynamics of Inclusions Engineering in Steelmaking and Refining, *ICS Proceedings*, U.S.A.
- [114] **Gaye, H., Gatellier, C., Nadif, M., Riboud, P.V., Saleil, J. and Faral, M.**, 1986. Slags and Inclusions Control in Secondary Steelmaking, *Clean Steel 3*, June 2-4, pp. 137-147, Balatonfüred, Hungary.
- [115] **Grigorovich, K. V., Shibaev, S. S.**, 2007. Optimization Of the Clean Steels Ladle Treatment And Non-Metallic Inclusion Control, *Metal 2007 Congress*, 22-24 May, Czech Republic.
- [116] **Kato, T.**, 1986. Stirring in the Steelmaking Processes, commemoration of his receiving G. Watanabe Medal in the 11th ISIJ Meeting on April 2, The University of Tokyo in Tokyo, Japan.
- [117] **Lachmund, H., Tacke, H., Xie, Y.**, 2002. High purity steels - a challenge to improved steelmaking processes, *Proceedings of the 6th International Conference on Clean Steel*, pp. 185 -194, June 10 -12, Balatonfüred, Hungary.
- [118] **Geldenhuis, J. M. A., and Pistorius, P. C.**, 2000. Minimisation of calcium additions to low carbon steel grades, *Ironmaking Steelmaking*, Vol. **27**, No. 6, pp. 442-449.
- [119] **Sardar, M. K., Mukhopadhyay, S.**, 2007. Optimisation of Inclusion Chemistry by Improved Steel Cleanliness, *Steel Research Int.*, Vol. **78**, No. 2, pp. 136-140.

- [120] **Kor, G. J. W.**, 1988. Calcium Treatment of Steel for Castability, Metallurgical Consequences of Calcium Retention in Liquid and Solid Steel, *1st International Calcium Treatment Symposium*, Scotland.
- [121] **Story, S., Piccone, R.**, 2001. Analysis of the Influence of Slag, Metal and Inclusion Chemistry on the Cleanliness and Castability of Steel, *Steel Making Conference Proceedings*, pp. 883-894, U.S.A.
- [122] **Lu, D., Lu, W. K.**, 1988. A Kinetic Study of Calcium Wire Injection into Steel, Metallurgical Consequences of Calcium Retention in Liquid and Solid Steel, *1st International Calcium Treatment Symposium*, Scotland.
- [123] **Larsen, K., Fruehan, R. J.**, 1991. Calcium Modification of Oxide Inclusions, *ISS Transactions*, Vol. **12**, pp. 125-132.
- [124] **Väinölä, R. V., Holappa, L. E. K., and Karvonen, P. H. J.**, 1995. Modern Steelmaking Technology for Special Steels, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. **53**, Issues 1-2, pp. 453-465.
- [125] **Kawahara, J., Watanabe, K., T. Banno, T., and Yoshida, M.**, 1992. Advance of Valve Spring Steel, *Wire J. Int.*, Vol. **11**, pp.55-61.
- [126] **Imagubmai, M. and Takedaji, T.**, 1994. Influence of Calcium-treatment on Sulfide- and Oxide-inclusions in Continuous-cast Slab of Clean Steel-Dendrite Structure and Inclusions, *ISIJ International*, Vol. **34**, No. 7, pp. 574-583.
- [127] **Matsuno, H., Kikuchi, Y.**, 1995. Shape Control of Inclusions in High Nickel Content Steel, *ISIJ International*, Vol. **35**, No. 11, pp. 1368-1373.
- [128] **Andersson, M., Berlin, D., Jönsson, P., Löwnertz, M.**, 2001. The influence of different calcium-based additions on desulphurisation and inclusion characteristics, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. **30**, Issue 3, pp. 127-136.
- [129] **Turkdogan, E. T.**, 1975. Discussion of Sulfide Inclusions in Steel, *Metallurgical Transactions B*, Vol. **6B**, No.4, pp. 663-664.
- [130] **Higuchi, Y., Numatas, M., Fukagawa, S., and Shinme, K.**, 1996. Inclusion Modification by Calcium Treatment, *ISIJ International*, Vol **36**, Supplement, pp. 151-154.
- [131] **Holappa, L.**, 2006. Mechanism and Kinetics of Transformation of Alumina Inclusions by Calcium Treatment, Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering, *PhD Thesis*, Finland.
- [132] **Lehmann, J., Rocabois, P., Gaye, H.**, 2001. Kinetic model of non-metallic inclusions' precipitation during steel solidification, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **282**, pp. 61-71.
- [133] **Kusano, Y., Kawauachi, Y., Wajima, M., Sugawara, K., Yoshida, M., Hayashi, H.**, 1996. Calcium Treatment Technologies for Special Steel Bars and Wire Rods, *ISIJ International*, Vol. **36**, pp. 77-80.
- [134] **Davies, I. G., Morgan, P.C.**, 1985. Secondary Steelmaking Developments on Engineering Steels at Stocksbridge Works, *CSA Illumina*, pp. 153-164, Institute of Metals, UK.

- [135] **Guenard, G., Nadif, M.**, 1988. Behavior of Ladle Refractories and Influence of Steel Quality, *Rev.de. Metal.*, Vol. **85**, No.3, pp. 218-229.
- [136] **Le, T., Ichikawa, M.**, 1994. Optimization of Calcium Treatment at Dofasco. *Proc. Second Can.-Jpn. Symp. on Modern Steelmaking and Casting Techniques*, pp. 29-38.
- [137] **Tomita, Y.**, 1990. Fracture toughness of calcium-modified ultra-high strength 4340 steel, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. **21A**, No. 10, pp. 2739-2745.
- [138] **Tomita, Y.**, 1994, Effect of desulphurization and calcium treatments on the inclusion morphology of 0.4C Cr-Mo-Ni steel, *Journal of Materials Science*, Vol. **29**, No.11, pp. 2873-2878.
- [139] **Gustaffson, S.**, 1990. Alloying by wire feeding, *Steel Times Int.*, Vol. **14**, 18-20.
- [140] **Choudhary, S. K., and Ghosh, A.**, 2009. Mathematical Model for Prediction of Composition of Inclusions Formed during Solidification of Liquid Steel, *ISIJ International*, Vol. **49**, No. 12, pp. 1819–1827.
- [141] **Kozakevitch P., Olette M.**, 1972. Production and application of clean steels, The Iron and Steel Institute, London.
- [142] **Shannon, G. N., and Sridhar, S.**, 2005. Modelling Al_2O_3 inclusion separation across steel-slag interfaces, Department of Materials Science and Engineering, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, Vol. **34**, pp. 353–362.
- [143] **Nicholson, A, Gladman, T.**, 1986. Non-Metallic Inclusions and Developments in Secondary Steelmaking, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. **13**, No.2, pp. 53-69.
- [144] **Lee, S. H., Tse, C., Yi, K. W., Misra, P., Chevrier, V., Orrling, C., Sridhar, S., and Cramb, A. W.**, 2001. Separation and dissolution of Al_2O_3 inclusions at slag-metal interfaces, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **282**, pp. 41-48.
- [145] **Allibert, M., Eisenhüttenleute, V. D.**, 1985. *Slag Atlas*, 2nd edition, page 39, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, Germany.
- [146] **Guozhu, Y., Jönsson, P., Lund, T.**, 1996. Thermodynamics and Kinetics of the Modification of Al_2O_3 Inclusions, *ISIJ*, Vol. **36**, pp. 105-108.
- [147] **Flemings, M.C.**, 1977. Formation of Oxide Inclusions During Solidification, *International Metals Reviews*, Vol. **22**, pp. 201-207.
- [148] **Söder, M.**, Growth and Removal of Inclusions During Ladle Refining, 2004. Royal Institute of Technology, *PhD Thesis*, Sweden.
- [149] **Cho, J. S., and Lee, H. G.**, 2001. Cold Model Study on Inclusion Removal from Liquid Steel Using Fine Gas Bubbles, *ISIJ International*, Vol. **41**, No. 2, pp. 151–157.
- [150] **Aoki, J., Zhang, L., Thomas, G. B.**, 2005. Modeling of Inclusion Removal in Ladle Refining, 3rd *International Congress on Science & Technology of Steelmaking*, pp. 319-332, Charlotte, NC, May 9-11, Association for Iron & Steel Technology, Warrendale, USA.

- [151] **Fernandes, M., Pires, J. C., Cheung, N., and Garcia, A.,** 2003. Influence of refining time on nonmetallic inclusions in a low-carbon, silicon killed steel, *Materials Characterization*, Vol. **51**, 301–308.
- [152] **Miki, Y., Thomas, B.G., Denisov, A., Shimada, Y.,** 1997. Model of Inclusion Removal During RH Degassing of Steel, *Iron and Steelmaker*, Vol. **24**, 31-38, Warrendale, USA.
- [153] **Robert, B., Jeffrey, D., and Peasle, K. D.,** 2005. Interaction of Alumina Inclusions in Steel with Calcium-Containing Materials, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. **36B**, No.6, pp. 885-892.
- [154] **Tshilombo, K.,** 2009. Determination of Inclusions in Liquid Steel After Calcium Treatment, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. **17**, Number 1, Page 28, South Africa.
- [155] **Allibert, M. Eisenhüttenleute V. D.,** 1981. *Slag Atlas*, 1st edition, page 282, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, Germany
- [156] **Url-1** <<http://www.factsage.com>>, 2010
- [157] **Dub, A. V., Barulenkova, N. V., Morozova, T. V., Efimov, S. V., Filatov, V. N., Zinchenko, S. D., and Lamukhin, A. M.,** 2005. Nonmetallic Inclusions in Low-Alloy Tube Steel, *Metallurgist*, Vol. **49**, pp. 3–4.
- [158] **Jerebtsov, D.A., Mikhailov, G. G.,** 2001. Phase diagram of $\text{CaO} \pm \text{Al}_2\text{O}_3$ system, *Ceramics International*, Vol. **27**, 25-28.
- [159] **Hilty, D.C., and Farrell J.W.,** 1975. Modification of Inclusions by Calcium, *Iron Steelmaker*, Vol. **2**, Issue 5, pp. 17–22.
- [160] **Faulring, G.M., Farrell, J.W., and Hilty, D.C.,** 1985. Steel Flow Through Nozzles: Influence of Calcium, *Continuous Casting*, Vol. **1**, pp. 57-66.
- [161] **Wilson, F. G.,** 1987. Effect of Fluid Flow Characteristics on Nozzle Blockage in Aluminum-Killed Steels, *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. **14**, No. 6, pp. 296-309.
- [162] **Nadif, M., Burty, M., Soulard, H., Boher, M., Pussé, C., Lehmann, J.,** 2007. Control of Steel Re-oxidation and CC Nozzle Clogging, *La Revue de Métallurgie*, Vol. **104**, Issue 10, pp. 493-500.
- [163] **Bergmann, B., Bannenberg, N., and Piepenbrock, R.,** 1991. Castability Assurance of Al-Killed Si-Free Steel by Calcium Cored Wire Treatment, *1st European Conference on Continuous Casting*, September 1991, Florence, Italy.
- [164] **Mapelli, C., Vedani, M., and Zambon, A.,** 2002. On Microstructure Development and Inclusion Generation in a Continuously Cast Resulphurised Steel, *Latin American Applied Research*, Vol. **32**, No. 3.
- [165] **Kohatsu, I., and Brindley, G. W.,** 1968. Solid State Reactions Between CaO and $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Vol. **60**, pp. 79-89.

- [166] **Hugichi, Y., Numata, M., Fukagawa, S., Shinme, K.,** 1996. Inclusion Modification by Calcium Treatment, *ISIJ International*, Vol. **36**, pp. 151-154.
- [167] **Gatellier, C.,** 1997. Progress in the control of non metallic residuals and inclusions during secondary steelmaking, *5th International Conference on Clean Steel*, Vol. **1**, 2-4 June, pp. 13-28, Balatonfűred, Hungary.
- [168] **Wang, Y., Valdez, M., and Sridhar, S.,** 2002. Formation of CaS on Al₂O₃-CaO Inclusions during Solidification of Steels, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. **33**, No.4, pp. 625-632.
- [169] **Andersson, M.,** 2000. Some Aspects of Oxygen and Sulphur Reactions Towards Clean Steel Production, *PhD Thesis*, Sweden.
- [170] **Pellicani, F., Durand, B., Gueussier, A.,** 1988. Guidelines for Calcium Treatment of Steel and State of Calcium Retained, *1st International Calcium Treatment Symposium*, Scotland.
- [171] **Ozturk, B., Turkdogan, E.T.,** 1984. Equilibrium S distribution between molten calcium aluminate and steel, *Metal Science*, Vol. **18**, No. 6, pp. 299-305.
- [172] **Gaye, H., Cramb, A. W.,** 2000. Inclusion formation in steels, *The Making, Shaping and Treating of Steel*, 11th edition, Casting Volume, The AISE Steel Foundation, USA.
- [173] **Dekkers, R., Blanpain, B., Wollants, P.,** 2003. Crystal Growth in Liquid Steel During Secondary Metallurgy, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. **34B**, pp. 161 -170.
- [174] **Tiekink, W., Bogert, R., Breedijk, T., and Ferguson, A.,** 2002. Some aspects of behaviour of calcium in Si killed steel, *Clean Steel 6 Conference*, 10–12 June 2002, Hungary.
- [175] **Gaye, H., Lehmann, J., Rocabois, P., and Ruby Meyer, F.,** 2001. Kinetic model of non-metallic inclusions' precipitation during steel solidification, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **282**, pp. 61-71.
- [176] **Park, J. H., Kim, D. S., and Lee, S. B.,** 2005. Inclusion Control of Ferritic Stainless Steel by Aluminum Deoxidation and Calcium Treatment, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. **36B**, pp. 67-73.
- [177] **HSC Chemistry 6.1, 2007.** Outotec Thermochemical Software, UK.
- [178] **Gordon & Breach,** 1988. Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of Science, USA.
- [179] **Elliott, J.F., Gleiser, M., and Ramakrishna, V.,** 1960. *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. **1**, (2), U.S.A.
- [180] **Sigworth, G. K., and Elliott, J. F.,** 1974. *Metal Science*, Vol. **8**, page 298, UK.
- [181] **Kubaschewski, O., Alcock, C. B., and Spenscer, P. J.,** 1993. *Materials Chemistry*, 6th Edition, page 619, UK.
- [182] **Rein, R.H., and Chipman, J.,** 1965. *Transactions of Metallurgical Society of AIME*, Vol. **233**, page 415.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Yılmaz KAÇAR

Doğum Yeri ve Tarihi : Kdz. Ereğli / 1973

Adres : Bağlık Mah. Erdemir Loj. Foster Evler B-107
Kdz. Ereğli

Doktora : İTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. (2003-2011)

Y. Lisans Üniversite : İTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. (2003)

Lisans Üniversite : İTÜ Metalurji Müh. (1997)

Lise : Kdz. Ereğli Teknik Lisesi / Elektronik (1991)

Çalıştığı Kurumlar :

1997 - 1998 Yüksek Fırınlar Müdürlüğü / Kardemir

1998 - 2002 Yüksek Fırınlar Müdürlüğü / Erdemir

2002 - Kalite Metalurji ve Arge Müdürlüğü / Erdemir

Yayın Listesi:

Kaçar, Y., 2001: Pulverize Kömür Enjeksiyonunun Yüksek Fırın Prosesine Etkisi, *1. Demir Çelik Sempozyumu*, 3-5 Ekim, Kdz. Ereğli.

