

46258

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REDOKLEYİCİ ERGİTME YÖNTEMİYLE KOBALTBOR VE NİKELBOR ÖN
ALAŞIMLARININ DC ARK FIRINLARINDA ÜRETİM ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met.Müh. İsmail KARACAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 HAZİRAN 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 HAZİRAN 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Okan ADDEMİR

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Ercan AÇMA

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU Dr. Onuralp YÜCEL
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

HAZİRAN 1995

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstelenen ve bu çalışma süresince her türlü destek ve imkanı sağlayarak, çalışmanın tamamlanmasını sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e şükranlarımı sunarım.

Eleştirileriyle ve yorumlarıyla beni yönlendirerek çalışmalarına büyük ölçüde katkıda bulunan kıymetli hocalarım Sayın Doç.Dr. Ercan AÇMA ve Sayın Y.Doç.Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerde büyük özverileriyle bana yardımcı olan Sayın Araş.Gör. Met.Yük.Müh. Bülent ŞİRİN'e ve Sayın Araş. Gör.Met.Yük.Müh. Filiz ÇINAR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen aileme ve değerli arkadaşlarım Met.Müh. Erol GÖRGÜLÜ, Met.Müh. Nizamettin KARAHAN ve Met.Müh. Murat ATEŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN, 1995

Met.Müh.İsmail KARACAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. KOBALTBOR VE NİKELBOR ÖN ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ.....	4
BÖLÜM 3. KOBALTBOR VE NİKELBOR ÖN ALAŞIMLARININ KULLANIM ALANLARI VE TİCARİ ŞEKİLLERİ.....	6
BÖLÜM 4. KOBALTBOR VE NİKELBOR ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	9
4.1. Karbotermik Yöntem.....	9
4.2. Ergitme İşleminde Daldırmalı Tip, Doğru Akım Elektrik Ark Fırını Kullanımının Avantajları.....	10
BÖLÜM 5. TEORİK İNCELEME.....	12
5.1. Kobaltoksit, Nikeloksit ve Bor Oksitlerin Redüklenme Koşullarının İncelenmesi.....	12
5.1.1. Termodinamik İnceleme.....	12
5.1.1.1. Borikasitten Boroksit Geçiş Şartları- nın Belirlenmesi.....	14
5.1.2. Kinetik İnceleme.....	15
5.2. Alaşım ve Karbür Oluşum Şartlarının Teo- rik İncelenmesi.....	16
5.3. Kobalt-Bor ve Nikel-Bor Denge Diyagramları	16
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	20
6.1. Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Aletler.....	20
6.1.1. Hammaddeler.....	20
6.1.2. Cihaz ve Aletler.....	21
6.2. Deneylerin Yapılışı.....	24
6.2.1. Kobaltbor Deneylerinin Yapılışı.....	24
6.2.2. Nikelbor Deneylerinin Yapılışı.....	25
BÖLÜM 7. DENEY SONUÇLARI.....	27
7.1. Kobaltbor Deneyleri Sonuçları.....	27

7.1.1. Odunkömürü İlavesinin Kobaltbordaki Bor Konsantrasyonuna Etkisi.....	27
7.1.2. Odunkömürü İlavesinin Kobaltbordaki Karbon Konsantrasyonuna Etkisi.....	30
7.1.3. Kobaltbor Deneylerinin Elektriksel Karakteristikleri.....	31
7.1.3.1. Voltaj Değerlerindeki Değişimler.....	31
7.1.3.2. Akım Değerlerindeki Değişimler.....	33
7.1.3.3. Reel Güç Değerlerindeki Değişimler....	35
7.1.3.4. Direnç Değerlerindeki Değişimler.....	35
7.1.4. Elektrot Hareketi ve Tüketimi.....	38
7.2. Nikelbor Deneyleri Sonuçları.....	39
7.2.1. Odunkömürü İlavesinin Nikelbordaki Bor Konsantrasyonuna Etkisi.....	40
7.2.2. Odunkömürü İlavesinin Nikelbordaki Karbon Konsantrasyonuna Etkisi.....	41
7.2.3. Nikelbor Deneylerinin Elektriksel Karakteristikleri.....	43
7.2.3.1. Voltaj Değerlerindeki Değişimler.....	43
7.2.3.2. Akım Değerlerindeki Değişimler.....	43
7.2.3.3. Reel Güç Değerlerindeki Değişimler....	46
7.2.3.4. Direnç Değerlerindeki Değişimler.....,	46
7.2.4. Elektrot Hareketi ve Tüketimi.....	48
7.3.1. Fırın Sütunu ve Üst Elektrot Arasında Gelişen Olaylar.....	49
7.3.1.1. X-Işınları Analizleri ve Sektörlerin Karakterizasyonu.....	50
BÖLÜM 8. SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	53
8.1. Kobaltborda/Nikelborda Bor Konsantrasyonları İle Enerji Tüketim Değerleri Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi.....	53
8.2. Kobaltborda/Nikelborda Bor Konsantrasyonu İle Karbon Konsantrasyonu Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi.....	55
8.3. Fırın Potası İçinde Nikelbor Oluşumu Mekanizmasının İrdelenmesi.....	57
8.4. Fırının Geometrik Faktörünün Belirlenmesi.	61
BÖLÜM 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ÖZET

Kobaltbor ve nikelbor elektrik/elektronik sanayinde kullanılan trafo saçlarının imalinde kullanılan ön alaşımlardır. Bu ön alaşımlar yarı iletken, lehim ve sızdırmazlık malzeme - si, traş bıçağı ve refrakter malzeme üretiminde de kullanı - lıdır.

Bu çalışmada borikasit ve kobalthidroksit/nikeloksit ham - maddeleriyle odun kömürü ve tahta talaşı ilavelerinden oluşan şarj harmanı, yaklaşık 40 kg. şarj alabilen 270 kVA'lık tek fazlı, daldırmalı tip doğru akım elektrik ark fırınında ergi - tilerek farklı konsantrasyonlarda kobaltbor/nikelbor üretil - miştir. Deneylerde ölçülen elektriksel değerler bilgisayar da - ta toplama sistemi yardımıyla depolanmıştır.

Şarj içindeki sabit karbon miktarının ve borikasit mikta - rının artırılmasıyla kobaltbor/nikelbor alaşımlarında bor kon - santrasyonunu artarken, karbon konsantrasyonu ve enerji tüke - timi azalmıştır. $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranının 0.79; ve şarjda sabit karbonun % 14 olduğu şarj bileşiminde, % 17.80 B, % 0.06 C, % 0.3 Si ve % 0 S içeren alaşım 59.1 kWh/kg B enerji tüketi - miyle üretilmiştir. Elektrot tüketimi 250 g/kg kobaltbor'dur.

H_3BO_3/NiO oranının 1.1 olduğu ve şarjda sabit karbon miktarının % 10.02 olduğu deneyde % 15.02 B, % 0.018 C, % 0.2 Si ve % 0 S içeren alaşım 55.4 kWh/kg B değerinde e - nerji tüketimi ve 61 g /kg nikelbor elektrot tüketimiyle ü - retelmiştir.

Redüksiyon reaksiyonunun elektrodun ark yaptığı bölgede toplanan sıg bir curuf fazı üzerinden gerçekleştiği görülmüş - tür. Kobaltbor deneylerinde voltajın 25-40 V, akımın 1300-2100 A ve direncin 0.015-0.025 ohm arasında salındığı görülmüştür. Nikelbor deneylerinde voltaj 25-45 V, akım 1100-1800 A ve di - rencin 0.02-0.04 ohm arasında değiştiği görülmüştür. Ortalama direnci 0.03 ohm olan nikelboratlı curufun spesifik iletken - liği $1.46 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Kobaltbor/nikelbor üretiminde kısa devre voltajının 5-8 V arasında olduğu gö - rülmüştür.

THE DETERMINATION OF PRODUCTION CONDITIONS FOR REDUCTION SMELTING METHOD OF COBALTBORON AND NICKELBORON MASTER ALLOYS IN DC ARC FURNACES

SUMMARY

Cobaltboron and nickelboron are master alloys used in the manufacture of metallic glass and, in the production of semiconductor, refractories, razor blade, and soldering materials. Owing to improvements in the magnetic properties of transformer sheets, cobaltboron and nickelboron has become important role the electrical/electronic sector. The replacement of conventional silicon sheets by nickelboron/cobaltboron sheets has resulted in reduction of 80 % in the are core losses of transformers, making a big impact on energy conservation.

Since elemental boron is an expensive chemical, boron is usually introduced into cobaltboron/nickelboron in the form of cheaper compounds such as H_3BO_3 , B_2O_3 , etc.

Cobaltboron/nickelboron master alloys can be produced three main process; aluminothermic, silicothermic and carbothermic methods.

Production of cobaltboron/nickelboron with either aluminothermic method or silicothermic method, concentration of Al or Si impurities exceed limits for manufacture of metallic glass in products.

The carbothermic method of cobaltboron/nickelboron production yields a better product, which satisfies the impurity limits set by the metallic glass industry.

Thermodynamic consideration of the reduction of NiO/CoO and B_2O_3 in the presence of carbon shows that reduction sequence with solid carbon includes NiO/CoO , $B_2O_3(g)$, and $B_2O_3(l)$. Nickel/cobalt is reduced prior to boron,

and the reduction of gaseous boron starts at 1650°K . Reduction of the liquid phase starts at 1900°K . Under these conditions, vapour pressure of B_2O_3 is 10 mm Hg. For this reason, it can be concluded that the reduction of boric oxide with solid carbon take place preferentially in the gaseous phase. The affinity of boron for nickel/cobalt is also higher than its affinity for carbon. Consequently, at a high nickel/cobalt concentration, the possibility of the formation of nickelboron/cobaltboron is higher than the possible formation of boron carbide.

The charcoal and wood chips in selected ratios of H_3BO_3 and $\text{Co}(\text{OH})_2$ (or NiO) were mixed in a rotary mixer for 60 minutes, and the mixture was fed to furnace which open heated arc. After 30-100 minutes from start of experimental run, the liquid metal was removed from the tap hole at the bottom and the arc was stopped. When the liquid metal was removing the furnace, its temperature was measured with a optic pyrometer. The furnace left to cool for inspection. In the experimental, evaluation, the metal and boron that remained in the furnace were taken into consideration. The energy consumption was also evaluated accordingly. The changes in the electrodes such as consumption, erosion, shape and dimension were carefully inspected and quantified.

Two H_3BO_3 to $\text{Co}(\text{OH})_2$ ratios were used 0.79 and 1.18, and two H_3BO_3 to NiO ratios were used 1 and 1.1. These ratios changed the content of carbon in the furnace. Generally, the addition of the increased amount of fix carbon ratio in the charge increased the concentration of boron in the alloys.

Concentration of aluminium and silicon in cobaltboron/nickelboron master alloy were controlled with initial raw materials and charcoal: Raw materials were high purity and charcoal have very low ash content. The carbon content of the alloys decreased with increasing boron concentration and, for cobaltboron alloy containing 17.80 % boron, the carbon content decreased to 0.06 %, and for nickelboron alloy containing 15.02 % boron, the carbon concentration decreased to 0.018 %.

In this study cobaltboron/nickelboron alloy was produced from boric acid, cobalt hydroxide/nickel oxide charcoal and wood chips. The mixture was smelted in a

270 kVA monophasic DC arc furnace. Production conditions of cobaltboron/nickelboron were determined, with the charge composition, applied voltage and current, resistance, energy and electrode consumption. The boric acid used was 99.5 % pure and contained Fe, Si, Mg, Ca and Na as impurities. The cobalt hydroxide was more than 99 % pure and contained Ni, Fe, Cu, Pb, Mn, Mg, Ca as impurities. The nickel oxide was more than 99 % pure and contained Co, Fe, Na, Mg, Ca as impurities. The particle size of the charcoal and wood chips were 1 to 3 mm and 5 to 20 mm respectively.

The laboratory type monophasic resistant arc furnace has a 40 kg charge capacity. The smelting process was conducted with a dc power supply of 270 kVA. The inner surface of the furnace was lined with graphite and, to provide the necessary heat insulation, refractory bricks were used as a backing for the graphite. The voltage and current readings were fed to a computer-control system for the acquisition of data that were used in the control of the position of the upper electrode.

The energy consumption per kilogram of alloy decreased with increasing boron concentration. The production of cobaltboron alloy containing 17.80 % boron, consumed 10.52 kWh/kg cobaltboron. The production of nickelboron alloy having 15.02 % boron, energy consumption was 8.32 kWh/kg nickelboron.

In all the experiment, curves of voltage-time, current-time, power-time and resistance-time were obtained during the cobaltboron production experiments, the voltage fluctuated between 25-40 V, the amper fluctuated between 1300-2100 A.

During the nickelboron production experiments, the voltage fluctuated between 24-45 V, the amper fluctuated between 1100-1800 A.

Both of cobaltboron and nickelboron production experiments, the system was short-circuited between 5-8 V. The choice of initial voltage was critical.

If voltage was less than 20 V. The arc was lost owing to a short-circuit. For this reason, the electrode spacing was adjusted to ensure the arc and to keep the voltage above 25 V.

The movement of the upper electrode was controlled during the experiments by the use of a photocell. It was observed that electrodes were under the influence of two processes: electrode erosion and the accumulation of metals.

When the metal has formed, the electrode movement was always towards the bottom.

The erosion of the electrode was not from the sides, but from the bottom. For this reason the charged reagents were observed to be relatively unreactive during contact with the sides of the electrode and most of the reaction took place at the arc tip of the electrode.

In cobaltboron experiments, at the best condition, electrode erosion rate was 7.31 cm/h and the consumption was 250 g/kg cobaltboron.

In nickelboron experiments, at the best condition (continuous experiment) electrode erosion rate was 3.31 cm/h and the consumption was 61 g/kg nickelboron.

The nickelborate were formed by drying of H_3BO_3 in the furnace and they flow continued downward until coming to arc zone.

This nickelborate slag is reduced under the electrode, to form nickelboron which accumulated at the bottom of the furnace.

The overall electric resistance, in a slag resistance electric arc furnace, is an important factor in furnace design and performance, and it can be expressed as a function of slag conductivity and furnace geometric factor.

Geometric factor is function of electrode diameter, depth of electrode immersion, electrode spacing, and overall depth of the slag layer.

In this study, they have been found that geometric factor were 0.044 cm^{-1} , average resistance of nickelborate slag was 0.03 ohm .

As a result, the electrical conductivity of the nickelborate slag has been determined as $1.46 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde enerjinin üretimi ve özellikle de enerjinin ekonomik olarak kullanımı konusunda yapılan araştırmalar giderek artmaktadır. Elektrik enerjisinin taşınması ve dönüştürülmesi esnasında büyük kayıplar ortaya çıkmaktadır. Elektrik enerjisinin dönüştürülmesinde kullanılan silisyum içeren saçlardan imal edilen trafo saçlarının yerine amorf saçların kullanılması durumunda çekirdek kayıpları yaklaşık % 80 oranında azalmaktadır [1].

1970'li yıllarda amorf alaşımların elektronik özelliklerinin keşfi ile bu alaşımların elektrik/elektronik sanayinde kullanılabilmesi için araştırmalar başlatılmıştır [2]. Metalik cam olarak da anılan bu amorf alaşımlar çoğunlukla Fe-Ni-Co esaslıdır ve kristalizasyonu geciktirmek amacıyla B,S,P,Si gibi katkı maddeleriyle alaşımlanadırılmışlardır. Bu alaşımların, klasik silisyum içeren çelik saçların yerine kullanılmasıyla sadece A.B.D'de 60 milyar kWh enerjinin tasarruf edilebileceği ve enerji üretimi esnasında açığa çıkan CO_2 'de 40 milyon ton, SO_2 'de ise 1 milyon ton azalma olacağı hesaplanmıştır [3]. Böylece ABD'de yıllık 200 milyon \$ tasarruf yapılırken çevre kirliliği de önemli ölçüde azalmaktadır [4].

Elektrik/elektronik sanayiinde geniş kullanım alanı bulmaya başlayan amorf alaşımlar direkt olarak bileşenlerinden üretilmezler. Bu alaşımlar bünyelerine girecek empürিতে seviyelerini kontrol etmek ve proses ekonomikliği açısından ön alaşım olarak imal edilirler [5]. Ön alaşımların üretilmesinde fiyatı 37.5 \$/kg olan elementel borun kullanılması metalik camların, silisyumlu saçları ikame etmesi ekonomik açıdan imkansızdır. Bu nedenle metalik cam ön alaşımlarının üretiminde, elementel bor'a göre daha ucuz olan

H_3BO_3 yada B_2O_3 gibi hammaddelerin kullanılması ekonomik bir zorunluluktur [6].

Dünyada en büyük bor rezervine (% 34) sahip olan Türkiye, borat cevheri üretimi açısından karşılaştırıldığında, % 32'lik rezerve sahip olan ABD'nin gerisinde kalmıştır. Türkiye, kolemanit ve tinkal cevherleri ile bunların işlenmesinden elde edilen borikasit ve boraksın tamamına yakın kısmını ihraç etmektedir. Ülkemizde henüz bor içeren ileri teknoloji malzemesi üretimi yapılmamaktadır [6].

Ekonomik sebeplerden dolayı genellikle yüksek oranda demir içeren alaşımlar gözönünde tutulmaktadır. Amorf yapıcı element olarak çoğunlukla P ve B seçilmektedir. B ve C içeren alaşımlarda C yumuşak manyetik özellikleri bozmaktadır [7]. Si manyetik özellikleri olumlu yönde etkilemekle birlikte üretim esnasında gevrekliğe sebep olmaktadır [8]. Günümüzde B ve Si içeren demir esaslı alaşımlar uygulama alanına girmiştir [7].

Ferrobor ön alaşımının üretimi konusunda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [6,9,10,11,12]. Bu yöntemlerden en avantajlı olanı karbotermik metodla derin daldırmalı ark ocağında ferrobor üretimidir. Bu yöntemle odun kömürü, tahta talaşı, borik asit ve demiroksit ark ocağında doğrudan indirgenmektedir. Tahta talaşı ve odun kömürü fırın içinde gaz geçirgenliğini sağlayabilen bir şarj sütunu oluşturmaktadır [6,11,12]. Bu uygulama nikelbor ve kobaltbor ön alaşımları için uygulanabilir [13].

Bu çalışmada bor kaynağı olarak borikasit, nikel kaynağı olarak nikeloksit, kobalt kaynağı olarak kobalthidroksit, redükleyici madde olarak odun kömürü, şarj yoğunluğunu azaltıcı ve sinter yapıcı olarak tahta talaşı kullanılmıştır. Farklı oranlarda şarj harmanları hazırlanarak nikelbor/kobaltbor ön alaşımı üretmek amacıyla 270 KVA'lık

daldırmalı tip, tek fazlı, doğru akım elektrik ark fırınında ergitilmiştir. Deneyler sonunda şarj bileşimi, ön alaşımlardaki bor ve empürite konsantrasyonları, enerji ve elektrot tüketimleri ve fırının elektriksel karakteristikleri incelenmiştir. Ayrıca fırın içinde gelişen olaylar ön alaşımların oluşum mekanizmasını açıklamak üzere incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KOBALTBOR VE NİKELBOR ÖN ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ

Metal ve ametal özelliklerin her ikisini birden taşıması nedeniyle metalloid olarak adlandırılan borun atom numarası 5. atom ağırlığı 10.81, ergime sıcaklığı 2300°C ve kaynama sıcaklığı 2550°C dir. Oda sıcaklığında amorf yapıda olan bor, 2.3 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir [14].

Nikel'in atom numarası 28, atomik ağırlığı 58.69, ergime noktası 1453°C , oda sıcaklığında yoğunluğu 8.908 g/cm^3 dür ve yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir. Küri sıcaklığı 357°C 'dir [15].

Bir geçiş metali olan kobaltın atom numarası 27, atomik ağırlığı 58.93, ergime sıcaklığı 1493°C 'dir. 417°C ye kadar sıkıpaket hegzagonal (SPH) yapıda olan kobalt bu sıcaklığın üzerinde yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahiptir. SPH kobalt 8.85 g/cm^3 yoğunluğu, YMK yapıya sahip kobalt ise 8.80 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Küri sıcaklığı 1121°C 'dir [16].

Çeşitli amorf alaşımların özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Bu alaşımların çoğunda amorf yapıcı element olarak bor elementinin kullanıldığı görülmektedir.

Amorf alaşımların üretimi günümüzde hızlı katılaşma tekniği ile 10^4 - 10^6 K/sn soğutma hızlarında üretilmektedir. Üretilen amorf alaşımlar değişik genişlikte 50 μm kalınlıkta olmaktadır [18,19]. Bu malzemeler olağanüstü çekme dayanımı yanında yüksek sertliğe sahiptir [7]. Cr içeren alaşımlar çok iyi korozyon özelliklerine sahiptir [19]. Si manyetik özelliklere olumlu yönde etki etmekle birlikte üretim esnasında gevrekliğe sebep olmaktadır [8].

TABLO 2.1. Bazı Amorf Alaşımların Özellikleri ve Bileşimleri [17]

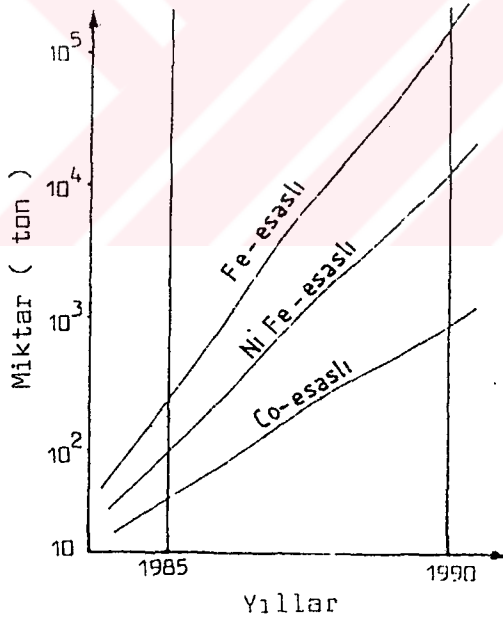
ALAŞIM	ÖZELLİK
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	Yüksek manyetik permeabilite
$\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	Yüksek sertlikte iyi korozyon direnci
$\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$	Yüksek çekme dayanımında yüksek manyetik permeabilite
$\text{Ti}_{50}\text{B}_{40}\text{Zr}_{20}$	Düşük yoğunlukta yüksek çekme dayanımı
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{S}_{19}$	50 Hz transformatör saçlarında kullanılır. Çok düşük çekirdek kaybına sahiptir. (Metglass 2605 S-2)
$\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{12}\text{Si}$	Yüksek frekans uygulamalarında kullanılan (Metglass 2605 Co)
FeNi	Yüksek frekans uygulamalarında kullanılan (Metglass 2626 MB)

Al kolaylıkla oksitlenerek üretim esnasında nozulü tıkayarak problem yaratır [13]. Metalik cam içinde Al konsantrasyonunun % 0.05'e artması ve S konsantrasyonunun % 0.02 ye artışı, çekirdek kayıplarını arttırmaktadır [20]. Amorf alaşımdaki karbon konsantrasyonunun % 0.2'yi aşması da çekirdek kayıplarını artırmaktadır [21].

BÖLÜM 3. KOBALTBOR VE NİKELBOR ÖN ALAŞIMLARININ KULLANIM ALANLARI VE TİCARİ ŞEKİLLERİ

Amorf alaşımların ençok kullanıldığı alan yüksek manyetik özellikleri nedeniyle transformatör sacı üretimidir [7].

Pazar payları açısından bor tüketiminin büyük bir kısmı seramik ve cam sanayinde olmaktadır [6]. Ancak Şekil 3.1'den görülebileceği gibi borun amorf malzeme üretiminde kullanılması yıllara göre büyük artış göstermektedir.



ŞEKİL 3.1. Amorf Alaşım Üretimi İçin Bor-Alaşımlarının Tüketim Değerleri [13]

Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi nikelbor ve kobaltbor master alaşımları manyetik malzeme üretiminde sırasıyla 10.000 t/yıl ve 1000 t/yıl oranında tüketilmektedir [13].

Nikelbor ve kobaltbor 50 kHz'e kadar olan yüksek frekans uygulamalarında kullanılırken diğer bir bor alaşımı olan ferrobor 50 Hz'lik frekans uygulamalarında kullanılmaktadır [1].

ABD, Japonya ve Hindistan'da bor içeren amorf alaşımlardan trafo üretimine geçilmiştir [6]. Ferrobor ön alaşımından yapılan malzemenin fiyatı 5-8 \$/kg iken, nikel ve kobalt esaslı borlu sacların fiyatı sırasıyla 100 \$/kg ve 180 \$/kg dolayındadır [22].

Bu uygulamaların dışında % 60-70 Ni, % 20-30 B ve % 5-20 Al içeren amorf alaşımlar traşbıçağı, yarı iletken, ve otomobil lastikleri için kayış üretiminde kullanılmaktadır [6]. Nikelbazlı yüksek sıcaklık alaşımları için de-oksidan olarak da nikelbor kullanılır [15]. Ayrıca atomik olarak % 30-60 Ni, % 30-60 Mo ve % 5-12 B içeren amorf alaşım ve atomik olarak % 60-70 Ni, % 22-30 W ve % 5-12 B içeren amorf alaşım refrakter olarak kullanılır [23]. Yine camsı refrakter malzeme olarak atomik % 40-70 Co, % 20-50 Mo ve % 5-12 B içeren alaşım ve atomik % 55-77 Co, % 15-40 W ve % 5-12 B içeren alaşımlar kullanım alanı bulmuştur [24]. Nikel ve kobalt bazlı kristal yapılı bor alaşımları, kabuk kalıba döküm yöntemi kullanılarak kap ve saat kordonu olarak kullanılmaktadır [25]. Ağırlıkça % 96'sını demir, nikel yada kobaltın oluşturduğu bor alaşımları vakum sistemlerinde lehim ve sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılmaktadır [6].

Nikelbor ve kobaltbor alaşımları standardize edilmemiştir. Tablo 3.1'de standardize edilmemiş ticari bor alaşımları görülmektedir.

TABLO 3.1. Standardize Edilmemiş Ticari Bor Alaşımlarının Bileşimleri (Ağ.%) [6].

ALAŞIM	B	Al	Si	C	Mn	Ti	Diğer
Mangan-Bor	17.5			3.0	75		
Nikel -Bor	15-18	max.1	1.5				Kalan Ni
Kobalt-Bor	15-18	max.1					Kalan Co
Silikabor	3-6	max.1	36-45	0.2	0.5		Kalan Fe
BATS(x)	0.2	10	1.5			15	25V
BATS 79	0.5	13	5		8	23	Kalan Fe 4 Zr
Aluminyum-Bor	1-2	Kalan					
Al-Titan-Bor	1	Kalan				5	
Bakır-Bor	2-3						Kalan Cu

(x): Bor-Alüminyum-Titan-Silisyum alaşımları

BÖLÜM 4. KOBALTBOR VE NİKELBOR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Kobaltbor ve nikelbor ön alaşımları üretim yöntemleri redükleyici madde olarak kullanılan elementin adıyla anılır. Redüktant olarak alüminyum, silisyum, zirkonyum, titanyum ve karbon kullanılabilir [6,26,27]. Bor içeren alaşımların üretiminde en yaygın olarak kullanılan silisyum alüminyum ve karbondur. Alüminotermik veya silikotermik yöntemlerle elde edilen alaşımlar yüksek oranda alüminyum veya silisyumu içermektedir. Karbotermik yöntemle üretilen alaşımlarda ise minimum empürite içeriği söz konusudur [6]. Bu sebeple kobaltbor ve nikelbor ön alaşımları üretimi için karbotermik yöntem seçilmiştir.

4.1. Karbotermik Yöntem

Alüminotermik ve silikotermik yöntemlerle elde edilen alaşımların empürite açısından zengin olması, özellikle redükleyici madde olarak kullanılan alüminyum ve silisyumun, alaşımların kullanımının sınırlayan boyutlara çıkması, karbotermik yöntemin kullanılmasını zorunlu kılmıştır [28].

Hähn ve arkadaşları tarafından karbotermik metodla, ark fırınında tek kademede kobaltbor ve nikelbor alaşımı üretilmiştir. Bu çalışmada nikelbor üretmek amacıyla ham madde olarak nikel, borikasit, odunkömürü ve tahta talaşı, kobaltbor üretmek amacıyla da kobaltoksit, borikasit, odunkömürü ve tahta talaşı kullanılmıştır. Hammaddelerin şarj harmanı yapıp, ark fırınında ergitilmesi sonucu üretilen nikelbor % 17.7 B, % 0.15 C ve % 0.1 Al içermektedir. Bu yöntemle üretilen kobaltbor ise % 17.2 B, % 0.2 C ve % 0.1 Al içermektedir. Enerji tüketimi Nikelborda 36 kWh/kgB iken kobaltborda 35-36 kWh/kg B olarak gerçekleşmiştir.

Bor kazanımı nikelborda % 91.5, kobaltborda % 93 olarak gerçekleşmiştir [27].

Aynı yöntem İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesinde ferrobor üretmek amacıyla uygulanmış, borikasit, hematit, odunkömürü ve tahta talaşından oluşan şarj harmanı 100 kVA'lık tekfazlı daldırmalı tip doğru akım ark fırınında ergitilmiştir. Üretilen ferrobor % 18 B, % 4 Si, % 0.2 C ve % 0.3 Al içermektedir. % 95 Bor kazanın randımanına ulaşılmıştır. Enerji tüketimi 35.5 kWh/kg B olarak gerçekleşmiştir [6].

Tablo 4.1'de karbotermik yöntemle elde edilmiş bor alaşımlarının bileşimleri görülmektedir.

TABLO 4.1. Karbotermik Yöntemle Üretilmiş Bor alaşımlarının Bileşimleri [13]

	B(%)	C(%)	Al(%)	Si(%)
Nikelbor	16-18	0.10-0.20	0.02-0.05	0.2-0.5
Kobaltbor	16-18	0.10-0.20	0.02-0.08	0.2-0.5
Ferrobor	18-20	0.10-0.20	0.02-0.05	0.2-0.5

4.2. Ergitme İşleminde Daldırmalı Tip Doğru Akım Elektrik Ark Fırını Kullanımının Avantajları

Küçük tane boyutundaki cevher yada konsantreler ark fırınında kolaylıkla işlenebilir. Operasyon şartlarının kolay olması ve üretimi amaçlanan metalin yüksek oranda kazanımı ark fırınlarının avantajıdır. Bu tip fırınlarda yükseklik artırılarak ark zonunda oluşan ısı ve redükleyici gazların şarj sütunu içinde kalması sağlanabilir [29,30, 31].

Tek fazlı elektrik ark fırınlarına, doğruakım (DC) trafolarından güç beslenmeye başlanması önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir. DC ark fırınlarının, üç elektrotlu AC (alternatif akım) fırınlarına göre avantajları elektrot tüketiminin % 40-50 oranında daha az olması elektrik enerjisinin ve refrakter aşınmasının daha az olması, şarj içinde ısı dağılımının daha homojen olması ve ergimiş fazın daha hareketli olması nedeniyle homojen ürün elde edilmesi şeklinde sıralanmaktadır [32,33].



BÖLÜM 5. TEORİK İNCELEME

5.1. Kobaltoksit, Nikeloksit ve Boroksitlerin Redüklenme Koşullarının İncelenmesi

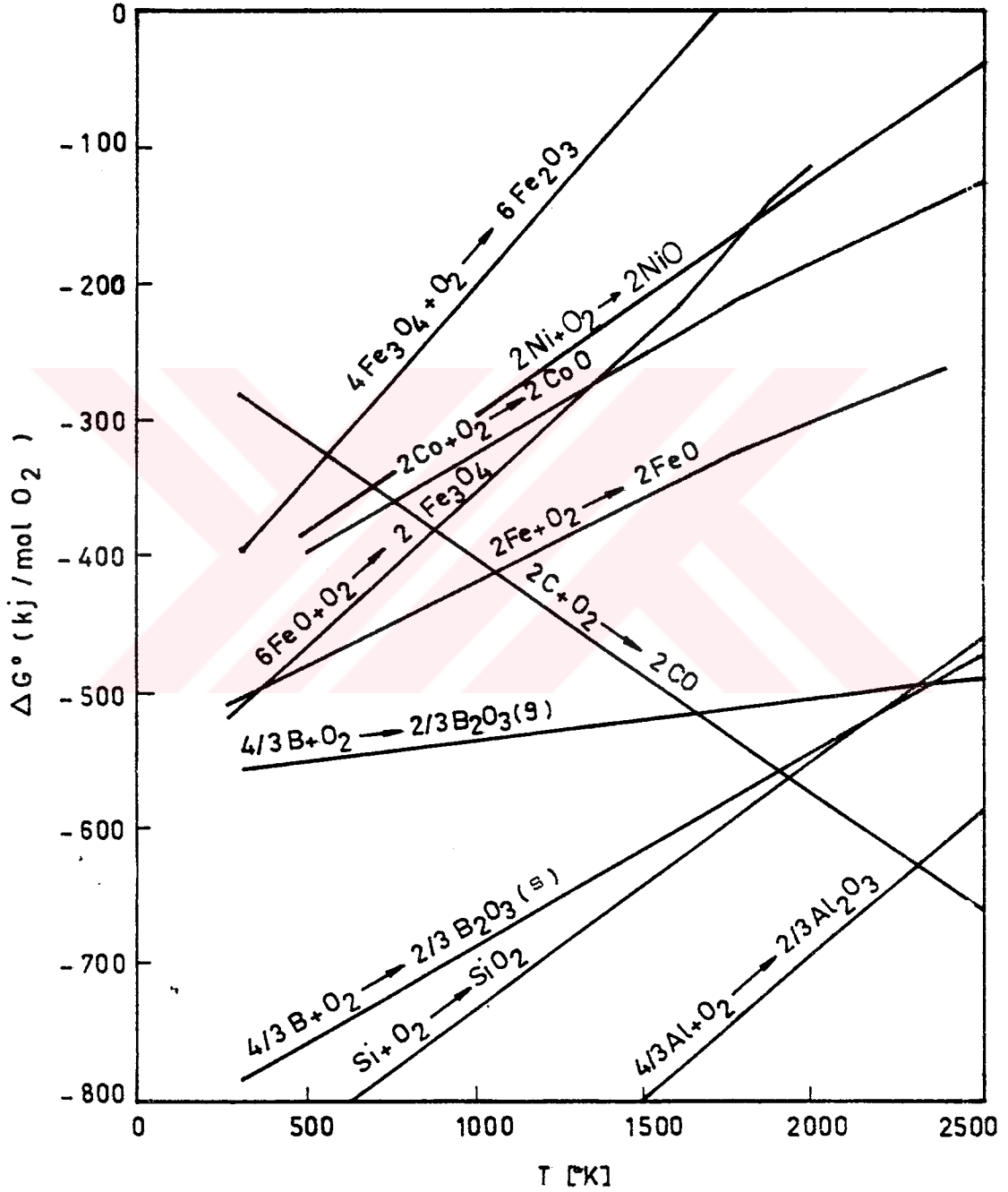
Bor içeren amorf alaşımlar oksitli bileşiklerden redüksiyon ile üretilmektedir. Kullanılan redükleyici madde miktarı ürün kalitesini ve metal verimini doğrudan etkilemektedir. Kobaltoksit, nikeloksit ve bor oksit-redüksiyonlarının koşullarını belirlemek amacıyla yapılan termodinamik ve kinetik inceleme aşağıda verilmiştir.

5.1.1. Termodinamik İnceleme

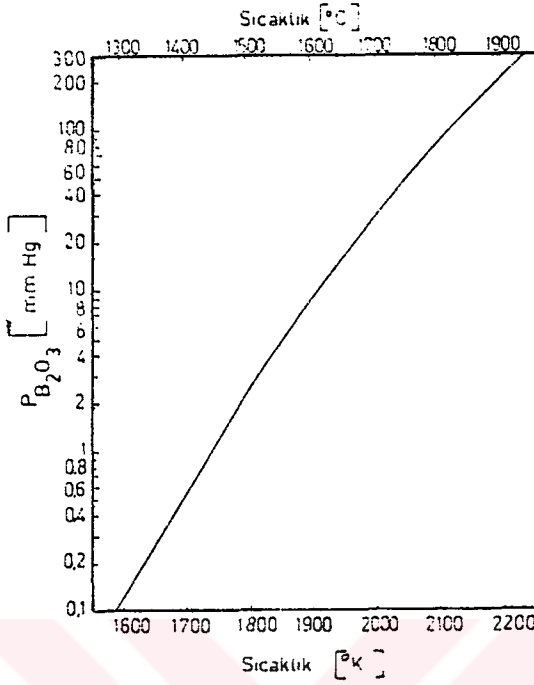
Oksitlerin serbest enerjilerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi mevcut oksitler arasında en kararlı olanı Al_2O_3 en kararsız olanı ise Fe_2O_3 'tür [34]. Karbonmonoksit haricinde bütün oksitlerin kararlılığı artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu şekil, kobalt, nikel ve bor oksitlerin redüksiyonunda redükleyici madde seçimi için kullanılabilir. Uygun şartlar yaratıldığında oksijene ilgisi daha fazla olan element, daha zayıf oksitler için redüktant olarak kullanılabilir. Redüksiyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için oksitlerin oluşum serbest enerjilerinin arasında en az 40 kJ değerinde bir farkın bulunması gerekmektedir. [35]. Bu nedenle kobalt, nikel ve bor oksitler için uygun redükleyici maddeler Alüminyum, Silisyum ve Karbondur.

Redükleyici madde olarak katı karbonun kullanıldığı şartlarda oksitlerin redüklenme sırası NiO , CoO , $B_2O_3(g)$ ve $B_2O_3(s)$ 'dir. Kobalt ve nikel bordan önce redüklenirken gaz bor oksitin redüksiyonu $1650^{\circ}K$ 'de, sıvı boroksitin

redüksiyonu 1900°K 'de gerçekleşmektedir. Diğer taraftan bor oksitinin buhar basıncı da artan sıcaklıkta artmakta (Şekil 5.2) ve 1900°K 'de 9.7 mm Hg değerine ulaşmaktadır [34].



ŞEKİL 5.1. Oksidlerin Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi [34]



ŞEKİL 5.2. Boroksitin Buhar Basıncının Sıcaklık İle Değişimi [34]

Bu bilgiler bor içeren alaşımın oluşumunda iki ihtimalin söz konusu olduğunu göstermektedir. Bunlar;

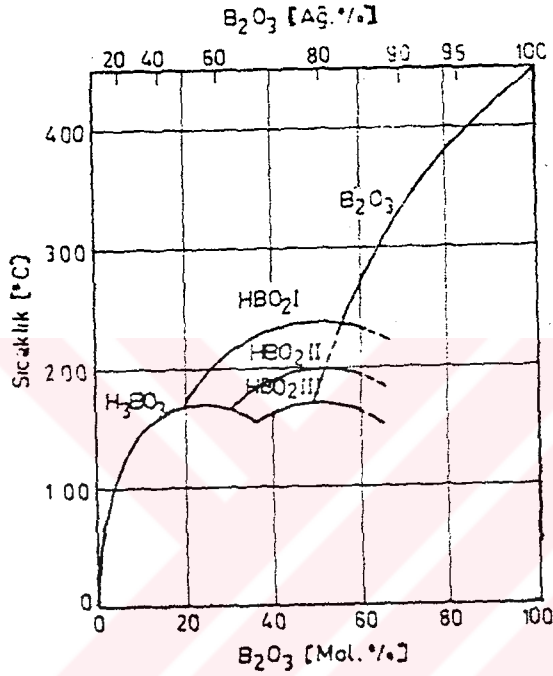
1)- Boroksitin katı karbonla redüksiyonunun gaz fazında olması,

2)- Kobalt ve nikel oksitlerin, metal boratlı bir curuf yapması ve bu curufun üzerinden alaşımın oluşmasıdır.

5.1.1.1. Borikasitten Boroksite Geçiş Şartlarının Belirlenmesi

Kobaltbor ve nikelbor üretiminde bor kaynağı olarak borikasitin seçildiği durumda, artan sıcaklıkla borikasit nemini kaybederek boroksite dönüşmektedir (Şekil 5.3). Bu dönüşüm esnasında sıcaklığa bağlı olarak HBO_2 şeklinde bileşiklerde oluşabilmektedir. Ortamdan uzaklaşan su

buharı miktarının artması sıvılaşıma sıcaklığını artırmaktadır. 450°C 'den itibaren nem içermeyen boroksit viskozitesi yüksek kovalent bağlı bir sıvı olarak tanınmaktadır [36].

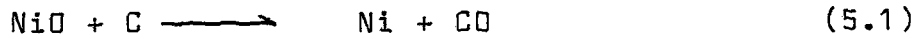


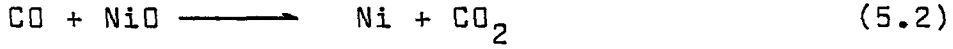
ŞEKİL 5.3. B_2O_3 - H_2O Denge Diyagramı [36]

5.1.2. Kinetik İnceleme

Literatür araştırmalarında boroksit redüksiyon kinetiği ve kobaltoksit redüksiyon kinetiği hakkında bilgi bulunamamıştır. Nikeloksitin redüksiyon kinetiği hakkında ise oldukça az bilgi bulunabilmektedir.

Nikeloksitin karbotermal redüksiyonu demiroksitin karbotermal reaksiyonuna oldukça benzemektedir. Genel nikeloksit redüksiyonu;





olarak yazılabilir [36].

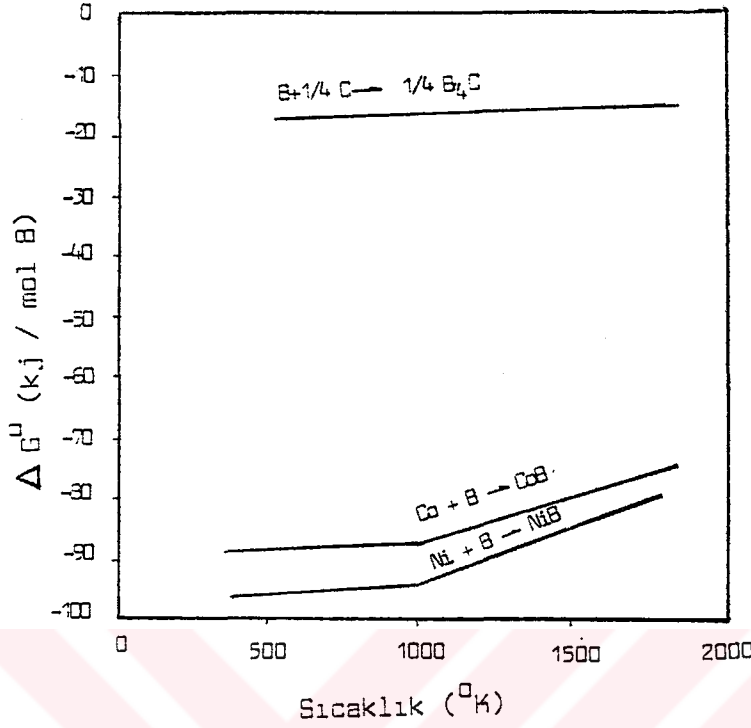
Artan sıcaklığın redüksiyon hızını arttırdığı görülmüştür. -74 µm tane boyutundaki saf NiO, ortalama 353 µm tane boyutundaki odun kömürü ile farklı sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuştur. 760°C'de yapılan deneyin 15. dakikasında NiO'nun % 40'ı redüklenirken, 900°C'de yapılan deneyin 15. dakikasında NiO'nun % 95'i redüklenmiştir [37].

5.2. Alaşım ve Karbür oluşum Şartlarının Teorik İncelenmesi

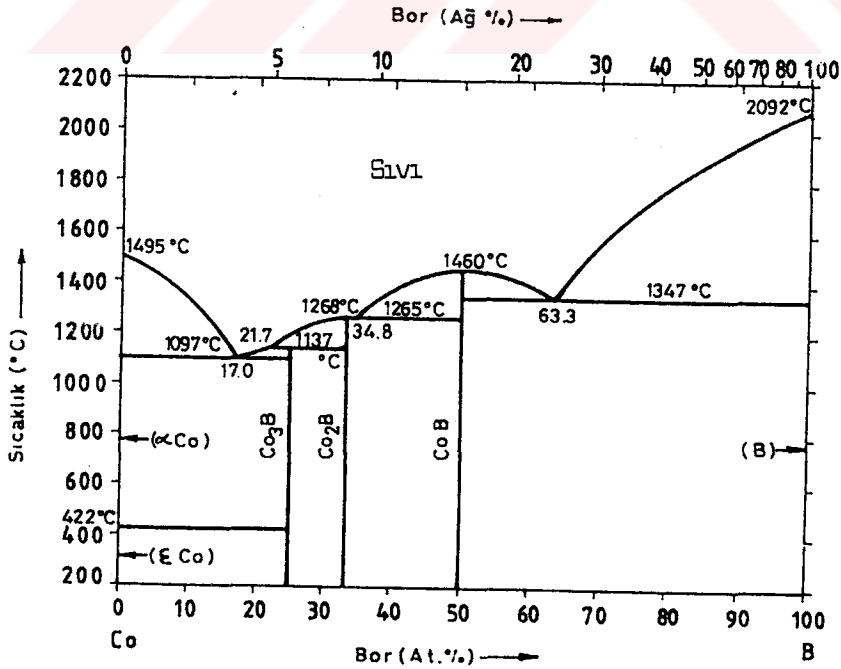
Boroksitin redüklenmesi sonucu elde edilen elementel borun sistemde karbon ile kobalt veya nikelin bulunması durumunda, alaşım yada karbür oluşturmaya olan ilgisi Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Nikelbor, kobaltbor ve borkarbür oluşum serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin verildiği bu şekilden görülebileceği gibi, alaşım oluşum serbest enerjileri, karbür oluşum serbest enerjilerinden beş kez daha büyüktür. Bu sebeple nikelin yada kobaltın bulunduğu şartlarda, karbürün oluşmayıp alaşımın oluşacağını söyleyebiliriz.

5.3. Kobalt-Bor ve Nikel-Bor Denge Diyagramları

Kobaltbor ikili faz diyagramı Şekil 5.5'te verilmiştir. 1495°C'de eriyen kobalt ile 2092°C'de eriyen borun oluşturduğu sistemde %8.66 B içeren Co₂B 1268°C'de, % 16 B içeren CoB 1460°C'de erimektedir. Kobalt içinde borun minimum gözünürlüğü atomik olarak % 0.163 B'dur [37].

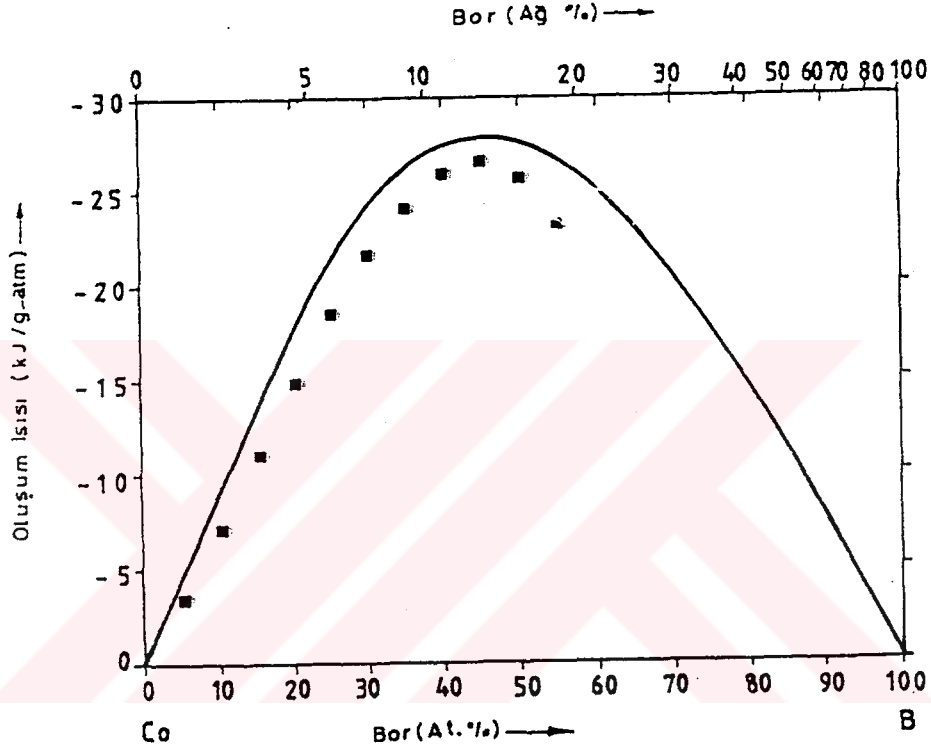


ŞEKİL 5.4. Kobaltbor, Nikelbor ve Borkarbür Oluşumu Serbest Enerjilerinin Sıcaklıkla Değişimi [34]



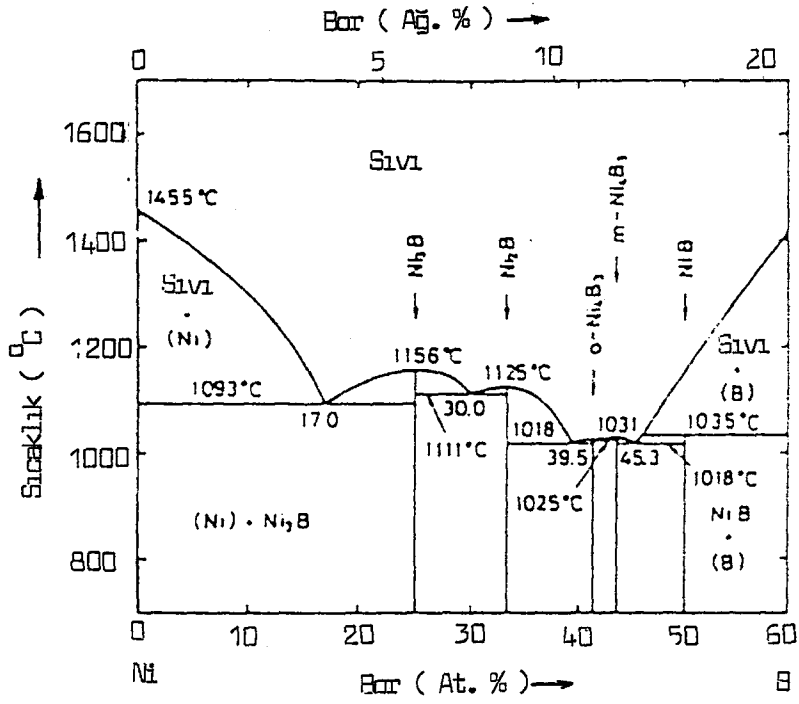
ŞEKİL 5.5. Kobalt-Bor İkili Denge Diyagramı [38]

Kobaltbor alaşımlarında molar oranın 1/1 olduğu şartlarda karışım entalpisi Şekil 5.6'dan görüldüğü gibi minimumdur (-25.1 kJ/g.atom). Karışım entalpisi minimum olan alaşımı yapmak maksimum enerjiyi verdiği için % 15.5 B'a tekabül eden alaşımı üretmek enerji tüketimi açısından zorunlu olmaktadır.



ŞEKİL 5.6. 1567°C 'de Kobaltbor Alaşımlarının Karışım Entalpilerinin Konsantrasyon İle Değişimi [38]

Nikel-Bor ikili denge diyagramı Şekil 5.7'de verilmiştir. 1455°C 'de eriyen nikel ve 2092°C 'de eriyen bor'un oluşturduğu sistemde, % 5.78 B içeren Ni_3B 1156°C 'de, % 8.43 B içeren Ni_2B 1125°C 'de, % 12.13 B içeren Ni_4B_3 1031°C 'de ve % 15.55 B içeren NiB 1035°C 'de erimektedir [39]. Nikel içinde minimum bor çözünebilirliği % 0.083 B'dur [40].



ŞEKİL 5.7. Nikel-Bor İkili Denge Diyagramı [39]

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Aletler

6.1.1. Hammaddeler

Kobaltbor ve nikelbor master alaşımlarının doğru akım elektrik ark fırınında karbotermik redüksiyonla üretilmesi amacıyla yapılan deneylerde bor kaynağı olarak Etibank Bandırma Boraks ve Borik Asit Fabrikalarından sağlanan % 99.5 safiyette kristal borikasit (H_3BO_3) kullanılmıştır. Borik asitte % 0.1 Fe ve % 0.1 SiO_2 ye ek olarak Mg, Ca ve Na gibi empüriteler mevcuttur.

Kobalt taşıyan hammadde olarak Outkumpu of (Finlandiya) firmasından ithal edilen kobalthidroksit ($Co(OH)_2$) kullanılmıştır. Kobalt hidroksit Ağ. %'si olarak, Ni < 0.05, Fe < 0.05, Cu < 0.001, Pb < 0.005, Mn < 0.02, Na < 0.03, Mg < 0.005, Ca < 0.005, S < 0.005, Cl < 0.08 empüritelerini içermektedir. 0.4 g/cm³ yoğunluğuna sahip olan kobalt hidroksidin ortalama tane boyutu 3 µm ve yüzey alanı 22m²/g dır.

Nikel taşıyan hammadde olarak piyasadan temin edilen pigment kalitesinde nikeloksit (NiO) kullanılmıştır. % 99.8 safiyetteki nikeloksit Ağ. %'si olarak, Co < 0.007, Fe < 0.06, Na < 0.06, Mg < 0.02, Ca < 0.02 empüritelerini içermektedir. Nikeloksidin yoğunluğu 6.54 g/cm³ olarak saptanmıştır. Yapılan elek analizi sonucu nikeloksitin tane boyutunun % 2.2 sinin 20-30 mikron, % 19.9'unun 10-20 mikron, % 33.6'sının 6-10 mikron, % 38.7'sinin 2-6 mikron aralığında ve % 5.6'sının 2 mikronun altında olduğu saptanmıştır.

Deneylerde redükleyici madde olarak kullanılan odun kömürü % 6.61 nem içermektedir. Kurutulmuş odun kömürü % 79.31 sabit karbon, % 18.63 uçucu, % 0.14 kükürt ve % 1.92 kül içermektedir. Odun kömürü kül analizleri ise şu şekildedir. % 51.9 SiO_2 , % 17.3 Al_2O_3 , % 19.8 Fe_2O_3 % 5.8 CaO ve % 3.6 MgO . Odun kömürünün tane boyutu 1-3 mm aralığındadır.

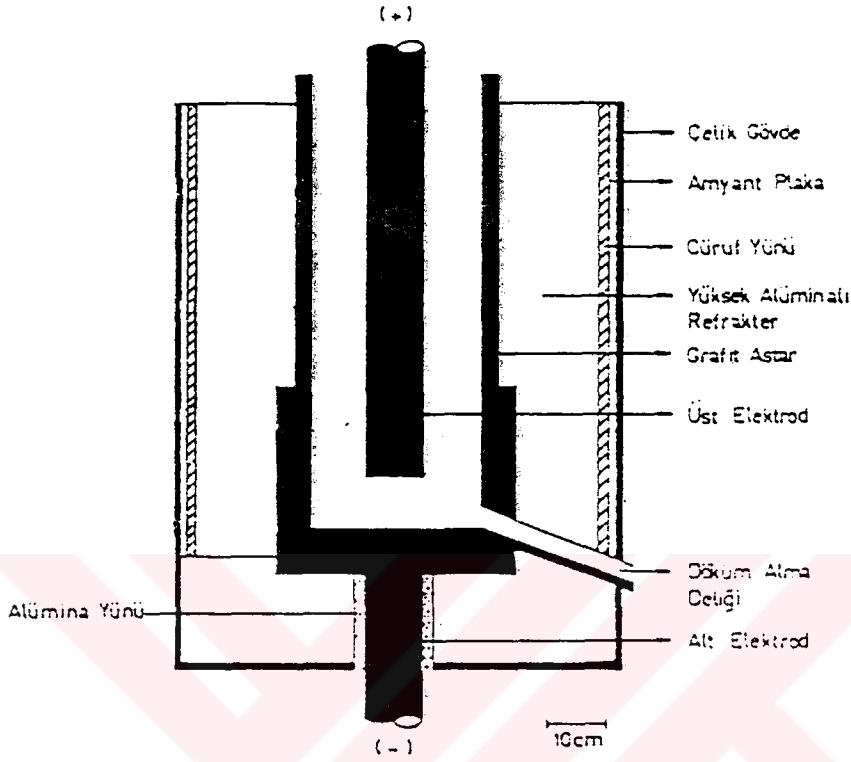
Deneylerde şarj yoğunluğunu artırmak ve sinter oluşturmak amacıyla 5-20 mm boyut aralığında ve % 11.80 nem ieren tahta talaşı kullanılmıştır. Kurutulmuş tahta talaşı % 5.64 sabit karbon, % 93.31 uçucu ve % 0.45 kül içermektedir. Talaş külü % 1.05 Al , % 8.47 Fe ve % 3.4 SiO_2 içermektedir.

6.1.2. Cihaz ve Aletler

Kobaltbor ve nikelbor master alaşımları Üretimine yönelik karbotermik redükleyici ergitme deneyleri daldırmalı tip doğru akım elektrik ark fırınında pilot çapta yapılmıştır. Üretilen metal, curuf ve sinter fazları ile şarjın kimyasal analizleri Perkin elmer 1100B model AAS'de, faz analizleri Rigaku X-ışınları difraktometresinde yapılmıştır. Karbon ve kükürt analizleri C-S cihazında yapılmıştır.

Deneyler 270 KVA'lık, tek fazlı , doğru akım, grafit astarlı, 36 cm çap ve 90 cm yüksekliğe sahip, daldırmalı tip elektrik ark fırınında yapılmıştır. Elektrik ark fırınının teknik resmi Şekil 6.1'de verilmiştir.

10 cm çapındaki elektrotlar vidalanarak birbirine eklenebilmektedir. Her ikiside su soğutmalı olan elektrotlardan üst elektrot (anot) yukarıya/aşağıya doğru hareketli; alt elektrot (katot) ise sabittir. Üst elektrodun hareketi Heiddenhahn marka fotoselli elektronik bir cetvel kullanılarak 0.01 mm hassasiyette ölçülebilmektedir.



ŞEKİL 6.1. Elektrik Ark Fırını Potasının Kesiti

Ark fırınına güç doğrudan güç kaynağı kullanılarak uygulanmıştır. İki adet voltaj kademesi (60 V ve 120 V) olan güç kaynağının elektriksel karakteristikleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

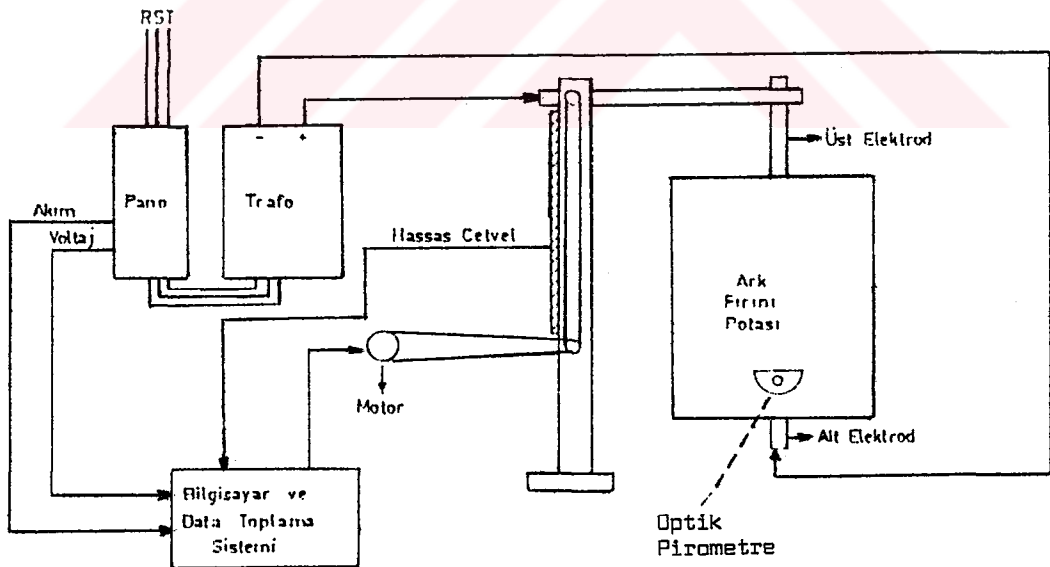
TABLO 6.1. 270 kVA'lık Ark Fırını Güç Kaynağının Elektriksel Karakteristikleri

PRİMER			SEKONDER			
V	A	A _{max.}	A _{min.}	A _{max.}	V _{min.}	V _{max.}
380	410	410	0	4000	0	120

Güç kaynağından ark fırınına güç uygulaması bir pano aracılığıyla yapılmıştır. Panodan okunan akım ve voltaj gibi elektriksel değerler bir bilgisayar programı ve veri toplama sistemi kullanılarak kaydedilmiş ve saklanmıştır. Zamana bağlı olarak kaydedilen voltaj ve akım değerleri kullanılarak fırına verilen reel güç ve şarj direnci hesaplanmıştır.

Metal alma deliğinden metal akıtılırken optik piro-
metre kullanılarak alaşımın sıcaklığı okunmuştur.

Bütün sistemi kapsayan lojik şema Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



ŞEKİL 6.2. Ark Fırını ve Veri Toplama Sisteminin Lojik Şeması

6.2. Deneylerin Yapılışı

6.2.1. Kobaltbor Deneylerinin Yapılışı

Herbir deney için belirli oranlarda 0.90 g/cm^3 yoğunluğundaki borikasit, 0.4 g/cm^3 yoğunluğundaki Co(OH)_2 , 0.28 g/cm^3 yoğunluğundaki odun kömürü ve 0.18 g/cm^3 yoğunluğundaki tahta talaşı ile hazırlanmış 15-30 kg'lık şarj harmanları döner karıştırıcıda 10 dev./dak. hızda, 60 dakika süreyle karıştırılmıştır. Bu şarj karışımı, yaklaşık 30 dakika kapaklı olarak açık ark ile ısıtılmış ark fırını potasına beslenmiştir. Fırının yaklaşık yarısını dolduran şarjın üzerine bor kaçaklarını önlemek amacıyla tahta talaşı ilave edilerek fırın ağızına kadar doldurulmuştur ve ark uygulanmasına devam edilmiştir. Fırına şarj yapılmasından itibaren 20-30 dakika sonra, fırın tabanında oluşan sıvı metal döküm alma deliği açılarak grafit potaya alınmıştır. Deney esnasındaki elektriksel özellikler data toplama sistemi yardımıyla kaydedilmiştir.

Metal alma işlemi yapıldıktan sonra üst elektrodun yukarı doğru çekilmesi ile ark kesilerek fırın soğumaya terkedilmiştir. Fırın tamamen soğuduktan sonra fırın içinde kalan (dışarı alınamamış) metal fazı da, bor kazanma ve enerji tüketim değerlerinin hesaplanmasında metal ağırlığına ilave edilmiştir. Deney sonunda elde edilen metal, curuf ve sinter fazları kimyasal analize tabi tutularak incelenmiştir.

Şarj bileşimi hesaplanırken % 18 B içeren teorik Kobalt-Bor alaşımının üretilebileceği ön görülmüş ve şarj hazırlanırken hammadde ve redükleyici madde olarak kullanılan odun kömürünün stokiometrik miktarları kullanılmıştır. Daha sonra şarjdaki $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Co(OH)}_2$ oranının ve sabit karbon (odun kömürü ve tahta talaşından gelen)miktarının alaşımdaki bor konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir.

6.2.2. Nikelbor Deneylerinin Yapılışı

Kobaltbor deneylerine benzer olarak 0.90 g/cm^3 yoğunluğundaki borikosit, 6.54 g/cm^3 yoğunluğundaki nikeloksit, 0.28 g/cm^3 yoğunluğundaki odunkömürü ve 0.18 g/cm^3 yoğunluğundaki tahta talaşından oluşan şarj harmanı 20 dakika süre ile paletli karıştırıcıda 10 dev./dk. hızla karıştırılmıştır. Yaklaşık 0.5 g/cm^3 yoğunluğundaki bu karışım 1 saat süreyle kapaklı olarak açık arkla ısıtılmış ark fırını potasına beslenmiş ve arka devam edilmiştir.

Şarj bileşiminin alaşım konsantrasyonu, enerji ve elektrot tüketim değerlerini belirlemek amacıyla süreksiz deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde yaklaşık 20 kg'lık şarj karışımı kullanılmıştır. Şarj fırının yaklaşık yarısını doldurduğu için bor kaçaklarını önlemek amacıyla şarjın üst kısmı tahta talaşıyla doldurulmuştur. Deneyleri kobaltbor deneylerine benzer olarak gerçekleştirilmiş ve şarjın yapılmasından itibaren 40 dakika sonra fırın tabanında biriken metal mal alma deliğinden grafik potaya alınmıştır.

Süreksiz deneylerden elde edilen verilerden faydalananlar olarak sürekli deney de yapılmıştır. Bu deneyde 90 kg.'lık şarj kullanılmıştır. Ön ısıtılmış fırın şarj ile ağzına kadar doldurulmuştur. Redüksiyon ve ergitme işlemi başladıktan sonra şarjın kendiliğinden aşağıya doğru hareket etmesiyle fırın ağzında oluşan boşluk yeni şarj ilavesiyle takviye edilmiştir. Böylece bor kayıplarının önüne geçilirken, fırın tabanındaki metal banyosuna doğru B_2O_3 'ün akışı sağlanmıştır. Şarj karışımının fırına verilmesinden itibaren 40 dakika sonra fırın tabanında biriken sıvı metal alınmıştır. Bu işlemden sonra arka 60 dakika süreyle devam edilmiş ve daha sonra üst elektrot yukarı çekilerek ark kesilmiş ve şarj dolu fırın soğumaya terk edilmiştir. Fırın tamamen soğuduktan sonra fırın içindeki sinter fazı ve bu bölgede oluşan metal damlacıkları kimyasal analiz ve

X-ışınları analizine tabi tutularak nikelborun oluşum mekanizması üzerinde araştırma yapılmıştır.

Tüm deneylerde elektriksel karakteristikler data toplama sistemi vasıtasıyla kaydedilmiş ve deney sonunda elde edilen metal, sinter ve curuf fazları kimyasal analize tabi tutulmuştur.

Nikelbor deneyleri için şarj hesabı kobaltbor deneylerine benzer olarak yapılmış ve stokiometrik olarak % 15.5 bor içeren nikelbor alaşımının üretimi hedef seçilmiştir. Üretimin % 90 verimle yapılacağı göz önünde tutularak % 18 B içeren alaşımın üretilmesi öngörülmüş ve stokiometrik hesaplamalar yapılmıştır. Şarjdaki H_3BO_3/NiO oranının ve sabit karbon miktarının alaşımdaki bor konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 7. DENEY SONUÇLARI

7.1. Kobaltbor Deneyleri Sonuçları

Elektrik ark fırınında yapılan deneylerin başlangıç şartları Tablo 7.1'de, deney sonuçları Tablo 7.2'de verilmiştir.

Deneylerde seçilmiş $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranlarında şarja ilave edilen odun kömürü miktarları değiştirilerek konsantrasyon, enerji ve elektrot tüketimi, elektriksel karakteristiklerdeki değişimler ve üretimi sınırlayan fiziksel şartlar araştırılmıştır.

TABLO 7.1. Kobaltbor Deneyleri Başlangıç Şartları

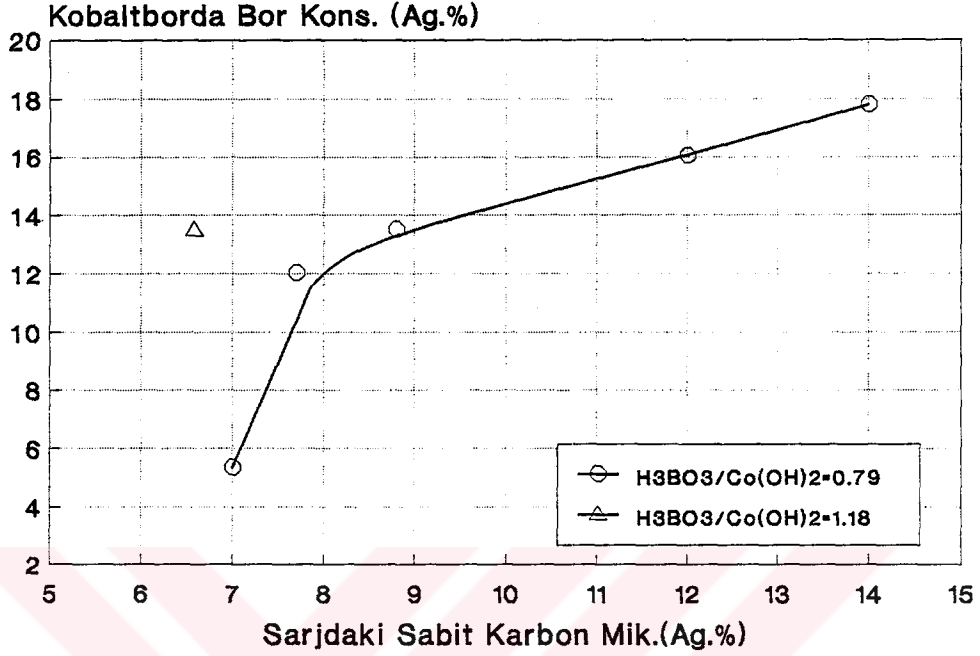
Deney No	$\frac{H_3BO_3}{Co(OH)_2}$	Odun Kömürü (%)	Tahta Talaşı (%)	Sabit Karbon (%)	Şarj Miktarı (gr)
1	0.79	7.38	14.26	7.00	14.726
2	0.79	8.41	14.10	7.70	29.785
3	0.79	9.93	13.87	8.80	15.143
4	0.79	14.48	13.17	12.00	15.950
5	0.79	17.40	14.30	14.00	16.530
6	1.18	7.18	12.05	6.58	17.431

7.1.1. Odun Kömürü İlavesinin Kobaltbordaki Bor Konsantrasyonuna Etkisi

Şekil 7.1'de şarjdaki sabit karbon miktarı ile alaşımdaki bor konsantrasyonu değişimi görülmektedir.

TABLO 7.2. Kobaltbor Deney Sonuçları

DENEY NO	ÜRÜN AĞIRLIĞI (%)	ÜRÜNDE BOR MİKTARI (%)	ÜRÜNDE KARBON (%)	ENERJİ TÜKETİMİ (kWh/kg ürün)	ELEKTROT TÜKETİMİ (g/kg ürün)	SÜRE (DAKİKA)
1	2.500	5.34	0.41	22.05	250	65
2	3.160	12.02	0.29	20.00	310	35
3	3.930	13.50	0.23	18.48	154	40
4	4.040	16.05	0.07	12.60	240	44
5	4.180	17.80	0.06	10.52	250	65
6	2.300	13.48	0.15	14.59	261	30



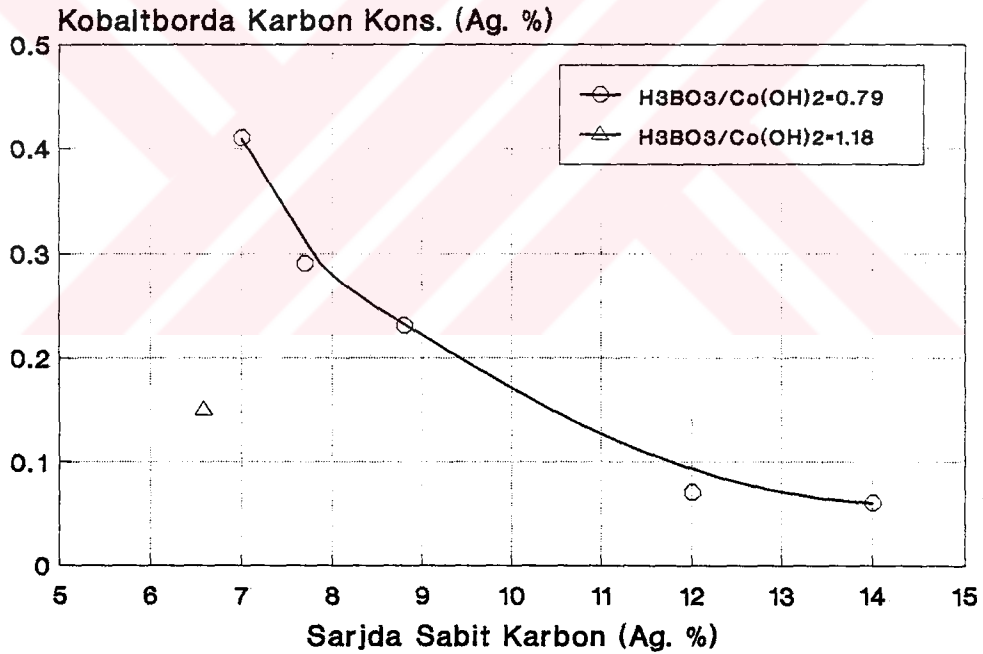
ŞEKİL 7.1. Alaşımda Bor Konsantrasyonunun, Şarjdaki Sabit Karbon Miktarıyla Değişimi

Şekilden görülebileceği gibi şarjdaki sabit karbonun artması alaşımda bor konsantrasyonunun artması ile sonuçlanmaktadır. Enerjinin en verimli tüketildiği % 17.80 B içeren alaşım şarjda % 14 sabit karbon olması durumunda üretilmiştir. Enerji tüketimi 10.52 kWh/kg kobaltbor olmuştur.

Şarjdaki odun kömürünün (dolayısıyla sabit karbon) miktarının azaltıldığı şartlarda curuf fazının miktarı artmıştır. Redüksiyon reaksiyonlarının ilerleyebilmesi için yeterli redükleyici madde bulunmaması nedeniyle kobaltbordaki bor konsantrasyonu azalmış, fırına verilen elektrik enerjisi metalin yanısıra curufun ergitilmesinde kullanılmıştır.

7.1.2. Odunkömürü İlavesinin Kobaltborda Karbon Konsantrasyonuna Etkisi

Kobaltbordaki empüriteler yüksek safiyette hammadde kullanılarak limitlerin altında tutulmuştur. Al, Si, C, ve S empüriteleri sadece odun kömürü ve odun talaşı üzerinden sisteme girmiştir. Sisteme giren Al, Si ve S empüriteleri son derece düşük miktardadırlar ve elde edilen kobaltborda limitlerin altında kalmışlardır (% 0.2-0.4 Si, % 0 S). Sistemde karbonun yüksek oranda bulunmasından dolayı karbonun davranışı incelenmiştir. Şarjdaki sabit karbon miktarına bağlı olarak, kobaltbordaki karbon konsantrasyonu Şekil 7.2'de görülmektedir.



ŞEKİL 7.2. Kobaltborda Karbon Konsantrasyonunun Şarjdaki Sabit Karbon Miktarına Bağlı Olarak Değişimi.

Şarjda $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranının 0.79 olduğu durumda şarjdaki sabit karbonun % 7'dan % 14'e çıkarılması kobaltborda karbon konsantrasyonunu % 0.41'den, % 0.06'ya düşürmüştür.

Şarjda $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranının 0.79 ve sabit karbon miktarının % 7 olduğu şartlarda % 0.41 C içeren alaşım üretilmiştir. Şarjdaki H_3BO_3 miktarı arttırılarak $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranının 1.18'e çıkarıldığı ve % 6.58 sabit karbon kullanıldığı durumda üretilen kobaltbor ön alaşımı % 0.15 C içermektedir.

Buradan görüldüğü gibi şarjda sabit karbon miktarının ve H_3BO_3 miktarının artırılması üründe karbon konsantrasyonunu azaltmaktadır.

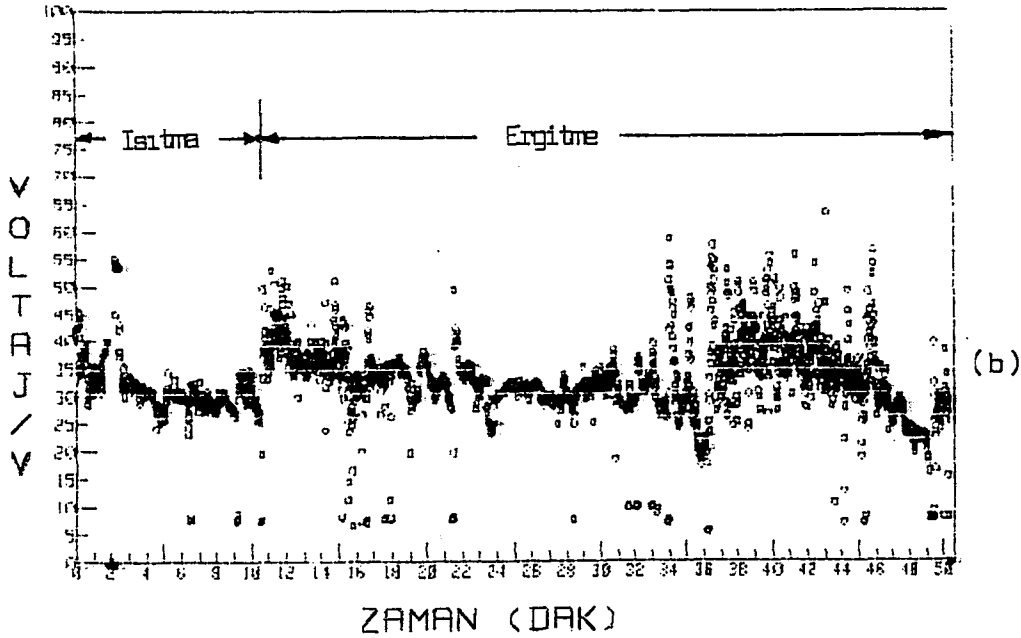
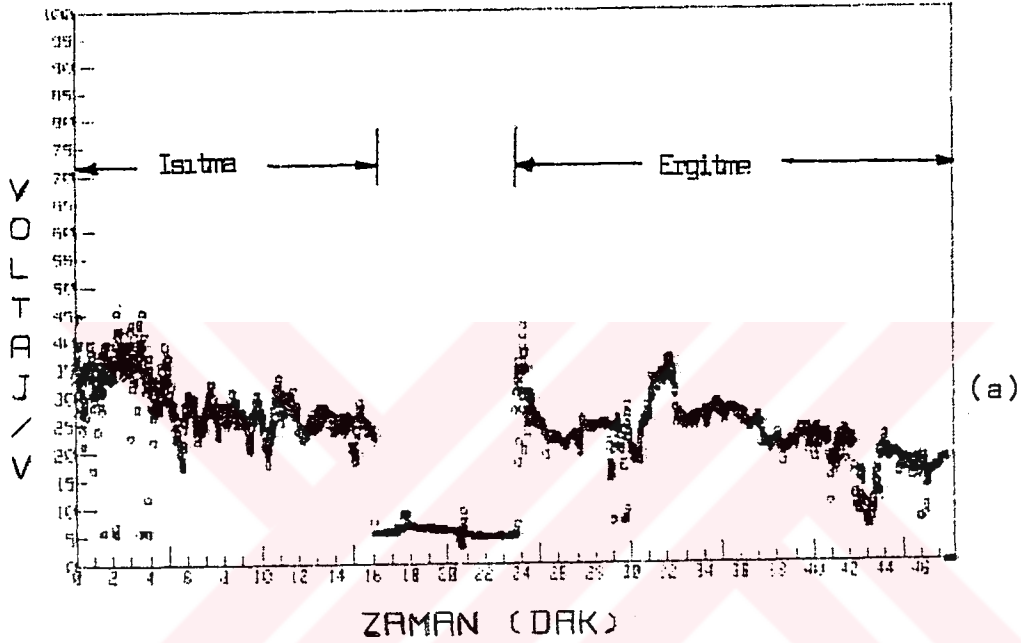
7.1.3. Kobaltbor Deneylerinin Elektriksel Karakteristikleri

Mevcut bilgisayar programı ve data toplama sistemi yardımıyla saniyede birkere olmak üzere kaydedilmiş elektriksel özellikler, ergitme esnasında oluşan olayları gözümleyebilmek için incelenmiştir. Data toplama sisteminde derlenen voltaj ve akım değerleri kullanılarak fırına uygulanan reel güç, ortalama güç ve ark direnci hesaplanmıştır. Bakır uzatma kabloları, temas, noktaları ve elektrotlardaki elektriksel kayıplar ihmal edilerek, elektriksel datalar güç kaynağı çıkışından okunmuştur.

7.1.3.1. Voltaj Değerlerindeki Değişimler

Güç kaynağından fırına uygulanan voltajın zamana göre değişimi birbirinden çalışma rejimi bakımından farklı iki deney için Şekil 7.3'de verilmiştir. Her iki deneyde de $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranı 0.79'dur. Şekilde(a) bölümünde verilmiş değerler şarjda sabit karbon miktarının %12.00 (b) bölümünde verilmiş değerler ise % 7.70 olduğu

deneylere aittir. (a) bölümündeki değerlerin gerçekleştiği deneyde % 16.05 B konsantrasyonuna ulaşılrken (b) bölümündeki değerlerin gerçekleştiği deneyde % 12.02 B konsantrasyonuna ulaşılmıştır (a) bölümündeki deneyde oldukça az camsı faza rastlanırken, (b) bölümündeki deneylerde camsı faz miktarı artmıştır. Enerji tüketimi de (b) bölümündeki deneyde daha fazladır.



ŞEKİL 7.3. İki Farklı Deneyin Voltaj Değerlerinin Zamanla Değişimi

Şeklin (a) bölümü incelendiğinde voltaj değerinin dar bir alanda salındığı ve ortalama 25-30 V civarında olduğu görülmektedir. Kısa devre voltajı 5-8 V arasında değişmektedir. Bu deneyde % 16.05 B içeren alaşım üretilmiştir.

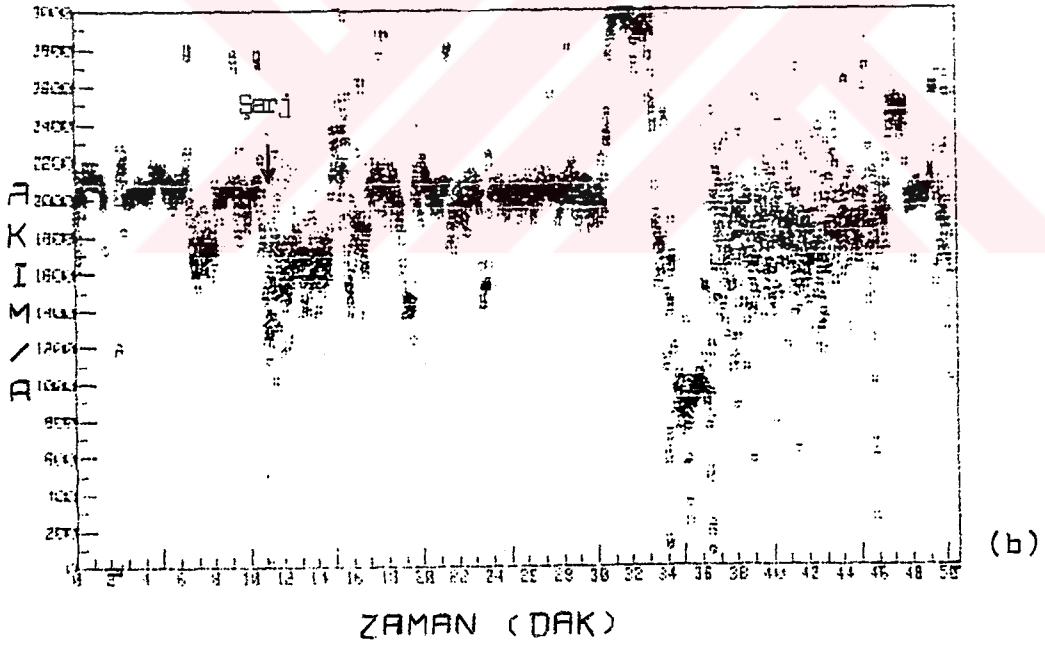
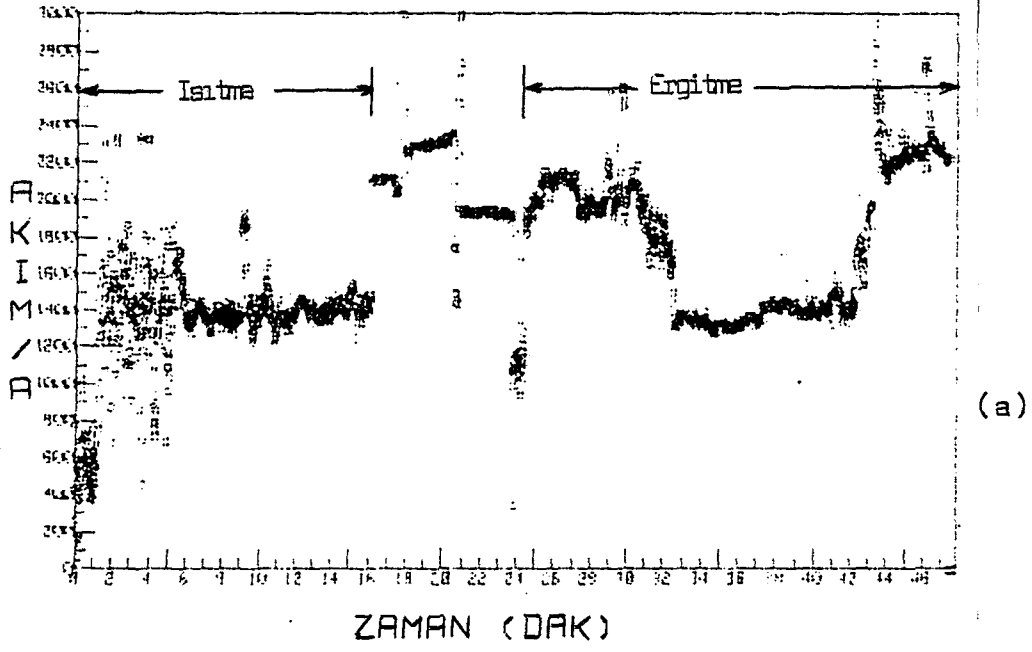
Şeklin (b) bölümünde voltaj değerleri, şarjın yapılmasından itibaren 20. dakikaya kadar dar bir alanda salınmış, ortalama 30-35 V civarında kalmıştır. 20. dakikadan sonra voltaj değerlerinin salınım aralığı artmış ve ortalama 30-40 V civarında kalmıştır. Kısa devrenin 5-8 V aralığında olduğu görülmektedir. Bu deneyde üretilen metal miktarı azalmıştır.

7.1.3.2. Akım Değerlerindeki Değişimler

Fırına uygulanan akımın zamanla değişimi birbirinden farklı iki deney için Şekil 7.4'te verilmiştir. Deney koşulları 7.1.3.1 ile aynıdır.

Metal Üretiminin fazla olduğu deneyde akım değerleri zamana ve fırına uygulanan güce bağlı olarak dar bir alanda salınmıştır. Deneyin ilk 10 dakikası 1900-2000A, daha sonra 1300-1500 A'lık akım değerleri elde edilmiştir. Deneyin sonlarında fırına uygulanan ücü artırmak amacıyla akım 2000 A' in üzerine çıkılmıştır (Şekil 7.4.a)

Metal Üretiminin ve şarjda sabit karbon miktarının daha az olduğu deneye ait, akım değerlerinin zamanla değişimi Şekil 7.4.b.'de verilmiştir. Akım değerlerinin geniş bir aralıkta salındığı ortalama 1700-2100 A aralığında olduğu görülmektedir.



ŞEKİL 7.4. İki Farklı Deneyin Akım Değerlerinin Zamanla Değişimi

7.1.3.3. Reel Güç Değerlerindeki Değişimler

Güç kaynağından fırına uygulanan voltaj ve akım değerleri (7.1) eşitliği kullanılarak reel güç değişimleri bilgisayarda hesaplanmış ve reel güç değişiminin zamanla değişimi Şekil 7.5'te gösterilmiştir.

$$\text{Reel Güç} = \text{Voltaj} \times \text{Akım} \quad (7.1)$$

Şarjda sabit karbon miktarının % 7.70 olduğu ve daha az metal üretiminin olduğu deneye ait, (a) bölümündeki güç değerleri 45-55 kW ve 30-40 kW aralıklarında salınmıştır.

Şeklin (a) bölümünde şarjda sabit karbon miktarı % 12.00'dir. Güç değerlerinin 55-75 kW aralığında salındığı görülmektedir.

7.1.3.4. Direnç Değerlerindeki Değişimler

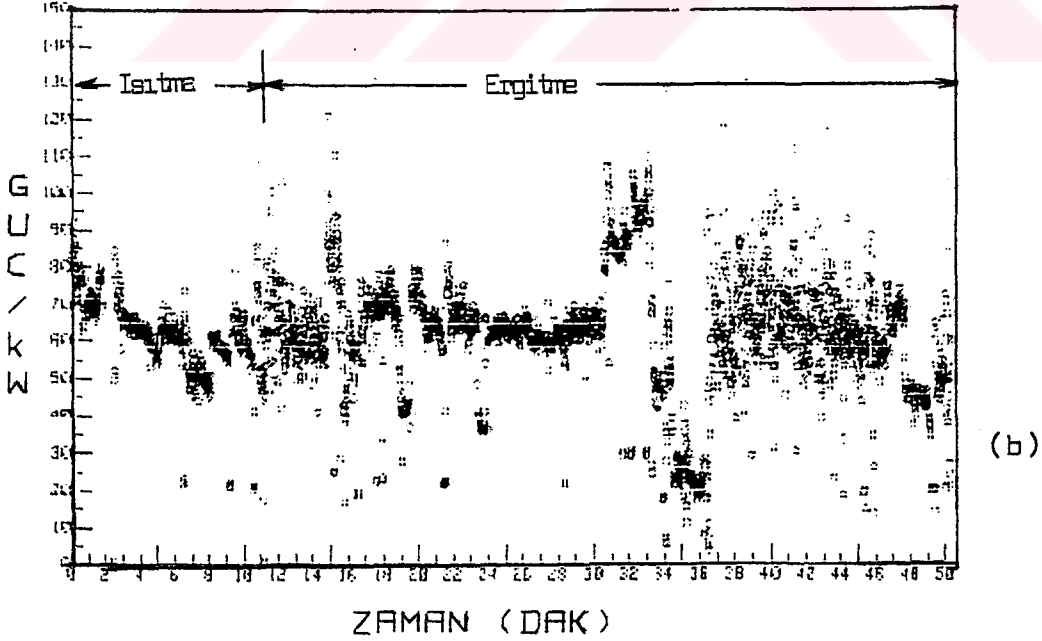
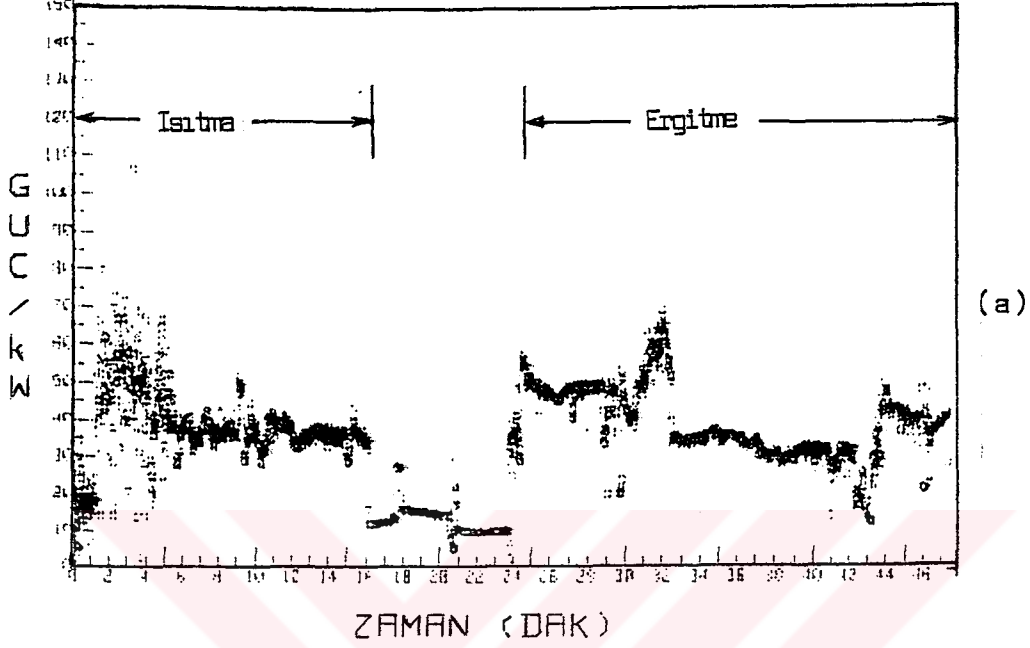
Fırına uygulanan voltaj ve akım değerleri, data toplama sistemi yardımıyla toplanmış ve (7.2) eşitliği kullanılarak ortam direnci hesaplanıp, direncin zamanla değişimi grafiğe dökülmüş ve Şekil 7.6'da verilmiştir.

$$\text{Direnç} = \frac{\text{Voltaj}}{\text{Akım}} \quad (7.2)$$

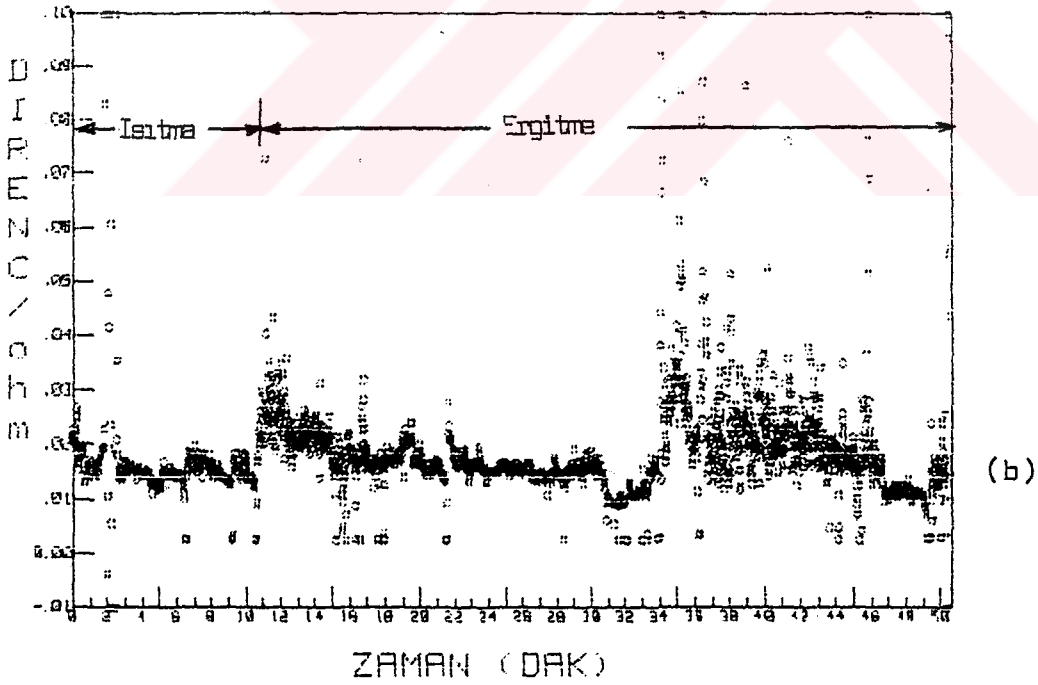
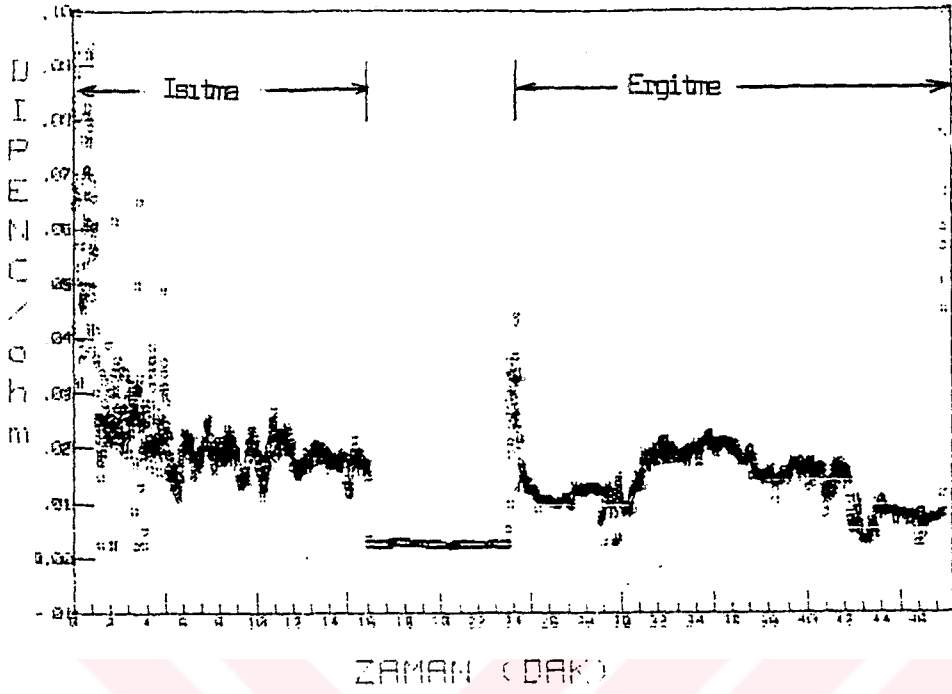
Şartları 7.1.3.1 ile aynı olan farklı iki deney incelenmiştir. Şeklin (a) bölümünde şarjda % 12.00 sabit karbon bulunmaktadır. Bu deneyde direnç değerlerinin dar bir alanda salındığı ve ortalama direncin yaklaşık 0.015-0.020 ohm olduğu görülmektedir.

Şeklin (b) bölümünde şarjda sabit karbon miktarının % 7.70 olduğu deneye ait direnç-zaman ilişkisi verilmiştir. Deneyin 20. dakikasına kadar 0.015-0.020 ohm

aralığında değişen direnç değerleri bu dakikadan sonra geniş bir aralıkta salınmış ve ortalama 0.015-0.025 ohm aralığında kalmıştır.



ŞEKİL 7.5. İki Farklı Deneye Ait Güç Değerlerinin Zamanla Değişimi



ŞEKİL 7.6. İki Farklı Deneye Ait Direnç Değerlerinin Zamanla Değişimi

7.1.4. Elektrot Hareketi ve Tüketimi

Deneylerde üst elektrodun hareketi optik okuyuculu hassas bir cetvel yardımıyla okunarak kaydedilmiştir. Şarja ilave edilen odun kömürü miktarına bağlı olarak üst elektrodun aşınma hızı ve tüketiminde görülen değişim Tablo 7.3'de görülmektedir.

TABLO 7.3. Elektrot Tüketimi ve Hareketi

$R = \frac{H_3BO_3}{Ca(OH)_2}$	Şarjda Odun Kömürü Ağ. (%)	Şarjda Sabit Karbon Ağ. (%)	Elektrod Tüketimi ve Hareketi		
			g/kg Metal	cm/saat	Yön.
0.79	7.38	7.00	250	7.30	Aşağı
	8.41	7.70	310	7.78	Aşağı
	9.93	8.83	154	7.31	Aşağı
	14.48	12.00	240	6.47	Aşağı
	17.40	14.00	250	7.31	Aşağı
1.18	7.18	6.58	261	9.50	Aşağı

Şarj ile dolu fırına daldırılmış olan üst elektrodun aşınma hızı, metalin banyoda toplanma hızından daha yüksek olmuştur. Bu nedenle elektrot sürekli olarak aşağıya indirilmiştir.

Tüm deneylerde elektrot hareketi aşağıya doğru olmuştur. Elektrot tüketim miktarı ve hızları arasında herhangi bir korelasyon bulunamamıştır.

Deney sonunda üst elektrodun ark yaptığı ucun incelenmesi, elektrotların yandan değil sadece uçtan aşındığını göstermiştir.

7.2. Nikelbor Deneyleri Sonuçları

Karbotermik yöntemle elektrik ark fırınında nikelbor ön alaşımı üretim parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerin başlangıç şartları Tablo 7.4'de ve ürün analizleri Tablo 7.5'de verilmiştir.

TABLO 7.4. Nikelbor Deneyi Başlangıç Şartları

DENEY NO	$\frac{H_3BO_3}{NiO}$	Odun Kömürü (%)	Tahta Talaşı (%)	Sabit Karbon (%)	Şarj Miktarı (gr)
1	1	5.27	15.79	3.90	19.000
2	1	7.69	15.39	6.57	19.500
3	1	13.46	14.42	10.78	20.800
4	1	16.01	13.99	12.65	21.341
5	1.1	12.43	14.59	10.02	87.150

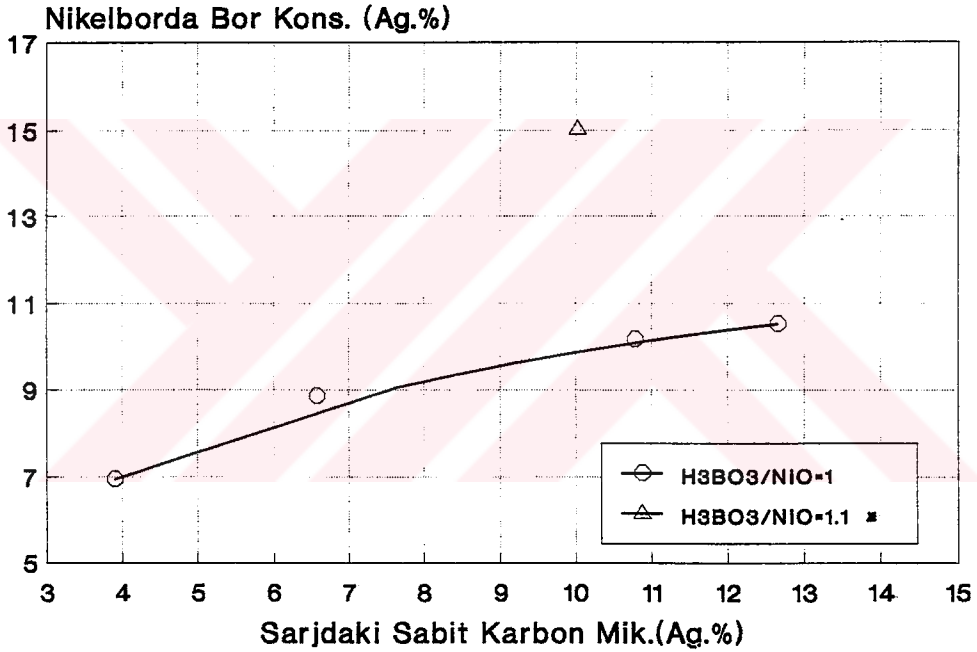
TABLO 7.5. Nikelbor Deney Sonuçları

Deney No	Nikelbor Miktarı	B (Ağ. %)	C (Ağ. %)	Elektrik Enerjisi Tük. (kWh/ kg ürün)	Elektrot Tük. (gr/kg ürün)	Süre (Dakika)
1	3293	6.93	0.051	12.25	179	40
2	4570	8.86	0.024	11.57	126	43
3	4450	10.17	0.023	10.27	132	52
4	3020	10.52	0.020	8.78	172	40
5	13500	15.02	0.018	8.32	61	100

Nikelbor deneylerinde seçilmiş H_3BO_3/NiO oranlarında şarja ilave edilen odun kömürü miktarları değiştirilerek, konsantrasyon, enerji ve elektrot tüketimi ile elektriksel karakteristiklerdeki değişimler incelenmiştir.

7.2.1. Odun Kömürü İlavesinin Nikelbordaki Bor Konsantrasyonuna Etkisi

Şarjdaki sabit karbon (odun kömürüne ve tahta talaşından gelen) miktarının üretilen nikelbordaki bor konsantrasyonuna etkisi Şekil 7.7'de görülmektedir.



* Sürekli Deney

ŞEKİL 7.7. Nikelborda Bor Konsantrasyonunun Şarjdaki Sabit Karbon Miktarına Bağlı Olarak Değişimi

H_3BO_3/NiO oranının 1 olduğu, nikelbor deneylerinde şarjda % 12.65 sabit karbon bulunması durumunda üretilen nikelbordaki bor konsantrasyonu % 10.52'ye çıkartılmıştır. Ancak şarj içinde yüksek oranda karbon bulunması şarj iletkenliğini artırmıştır ve üretilen metal miktarında azalma olmuştur. Şarjda sabit karbon miktarının % 3.9

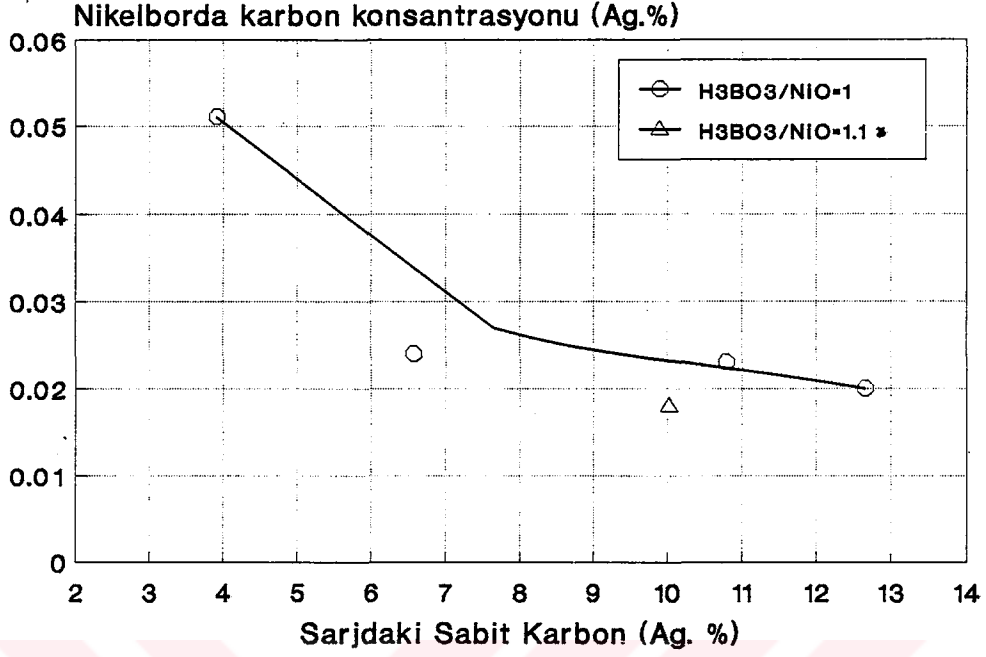
olduğu durumda, nikel oksitle bor konsantrasyonu % 6.93 olarak gerçekleşmektedir. Bu durumda redüksiyon için gerekli redükleyici madde yetersiz olmasından ötürü % 22'ye kadar bor içeren curuf fazının miktarı artmıştır. Bu durum enerji tüketiminde artışla sonuçlanmıştır.

Yüksek bor konsantrasyonlu Nikelbor Üretiminin amaçlandığı, H_3BO_3/NiO oranının 1.1 olduğu sürekli deneyde şarjdaki sabit karbon miktarı % 10.02 olarak seçilmiştir. Ve üründe bor konsantrasyonu % 15.02 çıkarılmıştır. Bu deneyle, H_3BO_3/NiO oranının 1 ve şarjda % 10.78 sabit karbon bulunan deney karşılaştırıldığında; nikelbordaki bor konsantrasyonu yaklaşık 1.5 katına çıkmış, elektrik enerjisi tüketim % 19 azalmış ve elektrot tüketimi de yaklaşık % 50 azalmıştır.

Sonuç olarak şarjda sabit karbonun artışı alaşımdaki bor konsantrasyonunu artırmaktadır. Şarjdaki sabit karbon miktarı sabit tutulup H_3BO_3/NiO oranı artırıldığında alaşımdaki bor konsantrasyonu artarken, tüketim değerleride düşmektedir.

7.2.2. Odun Kömürü İlavesinin Nikelbordaki Karbon Konsantrasyonuna Etkisi

Nikelbordaki empüriteler yüksek safiyette hammadde kullanımıyla kontrol edilmiştir. Yüksek safiyette NiO ve H_3BO_3 kullanılmış ve Al, Si, C ve S empüritelerinin girişi sadece odunkömürü ve odun talaşı üzerinden olmuştur. Tüm deneylerde üretilen nikelbordaki Si ve S empüriteleri belirtilen sınırın altında gerçekleşmiştir. (% 0.2-0.3 Si , % 0 S). Deney ortamında yüksek oranda karbon bulunduğundan dolayı, şarjdaki karbonun davranışı üzerinde durulmuştur. Şekil 7.8'de şarjdaki sabit karbona bağlı olarak nikelbordaki karbon konsantrasyonunun değişimi görülmektedir.



* Sürekli Deney

ŞEKİL 7.8. Nikelbordaki Karbon Konsantrasyonunun Şarjdaki Sabit Karbon Miktarına Bağlı Olarak Değişimi

Şekil 7.8'den de görüldüğü gibi H_3BO_3/NiO oranının 1 olduğu durumda şarjdaki sabit karbon miktarının % 3.9 dan % 12.65'e çıkarılması nikelborda karbon konsantrasyonunu % 0.051'den, % 0.02'ye düşürmüştür. H_3BO_3/NiO oranının 1.1 olduğu şartlarda şarjda % 10.02 sabit karbon bulunması durumunda nikelborda karbon konsantrasyonu % 0.018 olarak gerçekleşirken, şarjda % 10.78 sabit karbon ve, H_3BO_3/NiO oranının 1 olduğu deneyde ise % 0.023 karbon içeren alaşım üretilmiştir.

Buradan görüldüğü gibi şarjda sabit karbonun ve H_3BO_3/NiO oranının artması, üretilen alaşımdaki karbon konsantrasyonunu düşürmektedir.

7.2.3. Nikelbor Deneylerinin Elektriksel Karakteristikleri

Kobaltbor deneylerine benzer şekilde deney esnasında kaydedilen elektriksel bilgiler, ergitme esnasında oluşan olayları çözümleyebilmek amacıyla incelenmiştir.

7.2.3.1. Voltaj Değerlerindeki Değişimler

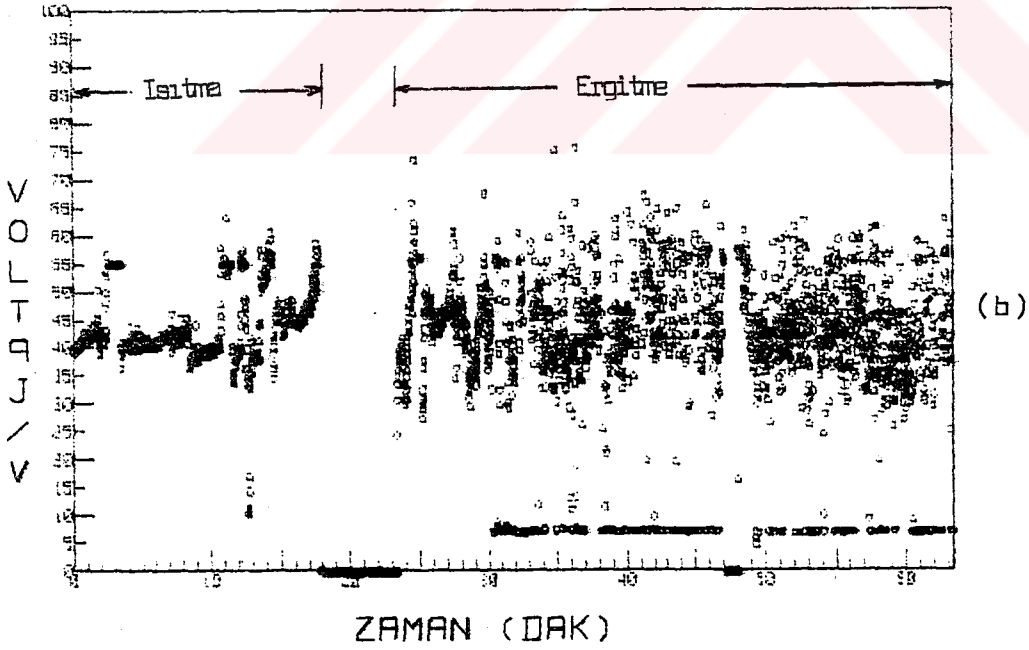
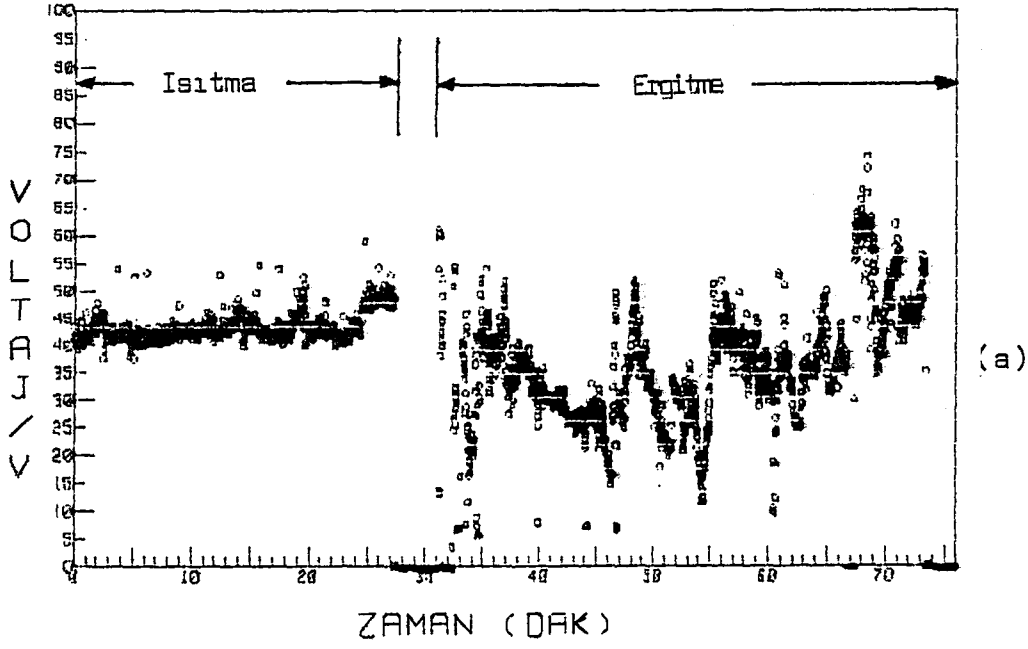
Güç kaynağından fırına uygulanan voltajın zamana göre değişimi çalışma rejimi bakımından birbirinden farklı iki deney için Şekil 7.9'da verilmiştir. Her iki deney de H_3BO_3/NiO oranı 1'dir. Şekil 7.9.a şarjda sabit karbon miktarının % 12.65, Şekil 7.9.b ise şarjda sabit karbon miktarının % 3.90 olduğu deneylere aittir. Şekil 7.9.a'daki değerlerin elde edildiği deneyde metal alımında zorluk çıkarken, Şekil 7.9.b'deki değerlerin elde edildiği deneyde metal dışarıya rahatlıkla alınmıştır.

Şekil 7.9.a. incelendiğinde, voltaj değerlerinin 20-50 V arasında değiştiği ve voltajın 20 V'un altına düşmesi durumunda arkın kaybolduğu görülmektedir. Arkın kaybolması voltajın 5-8 V arasında kalarak kısa devre oluşmasıyla sonuçlanmıştır. Deneyin son bölümünde metalin dışarı alınması için voltaj artırılmış, bu da enerji tüketiminin artmasına sebep olmuştur.

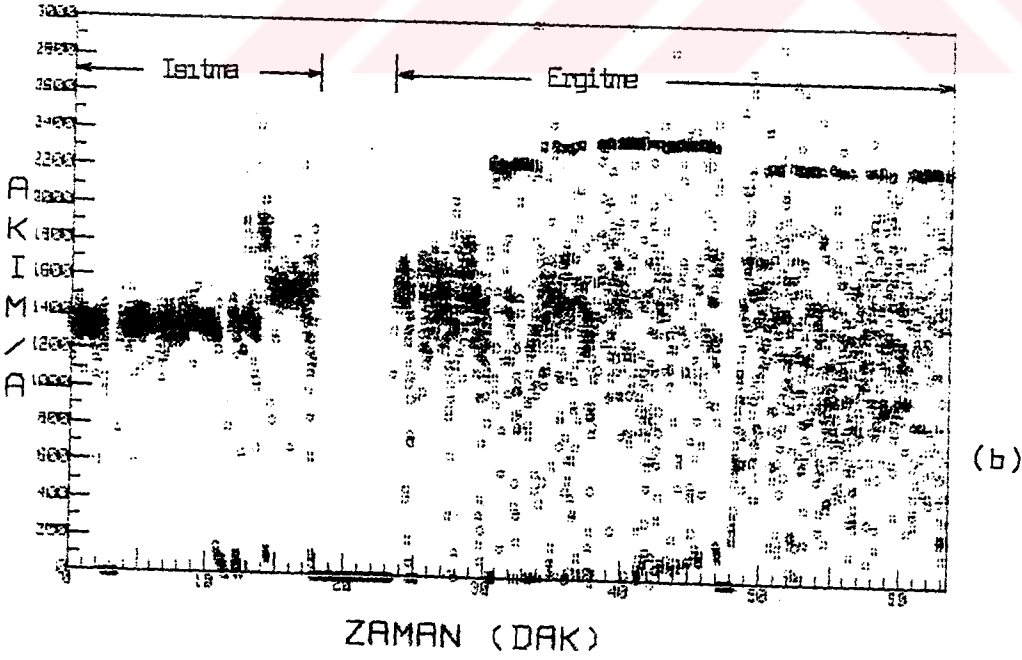
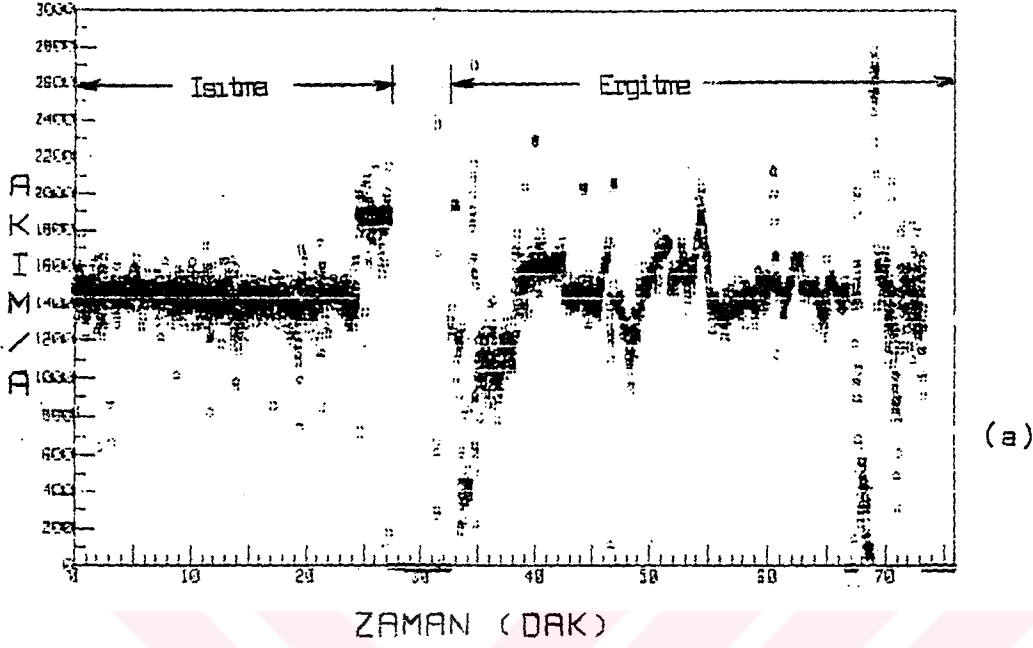
Şarjda sabit karbonun % 3.9 olduğu deneye ait olan Şekil 7.9.b incelendiğinde voltajın yoğun olarak 35-50 V aralığında salındığı görülmüştür. Kısa devre voltajı yine 5-8 V arasında değişmiştir.

7.2.3.2. Akım Değerlerindeki Değişimler

Fırına uygulanan akımın zamanla değişimi farklı iki deney için Şekil 7.10'da verilmiştir. Bu deneylerdeki koşullar 7.2.3.1'de verildiği gibidir.



ŞEKİL 7.9. Farklı İki Deneye Ait Voltaj Değerlerinin Zamanla Değişimi



ŞEKİL 7.10. İki Farklı Deneye Ait Akım Değerlerinin Zamanla Değişimi

Şarjdaki sabit karbonun % 12.65 olduğu deneyde akım değerleri (Şekil 7.10.a) yoğun olarak 1300-1600 A arasında değişmiştir. Şarjdaki sabit karbonun % 3.90 olduğu deneyde ise (Şekil 7.10.b) akım değerleri çok büyük bir aralıkta salınım göstermiş ve yoğun olarak 1100-1800 A arasında değişmiştir.

7.2.3.3. Reel Güç Değerlerindeki Değişimler

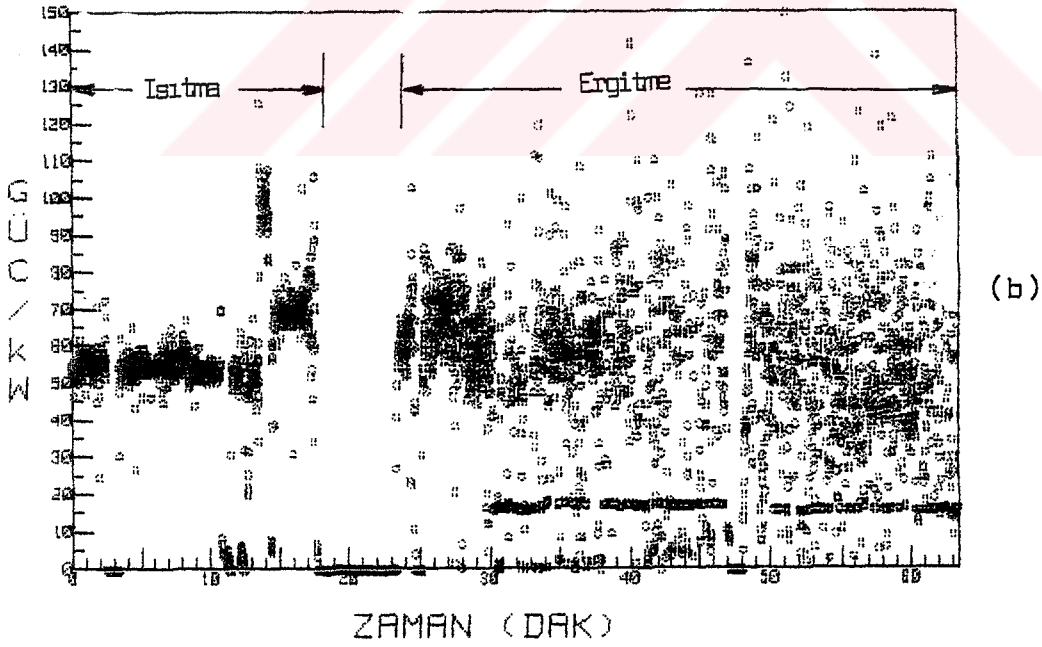
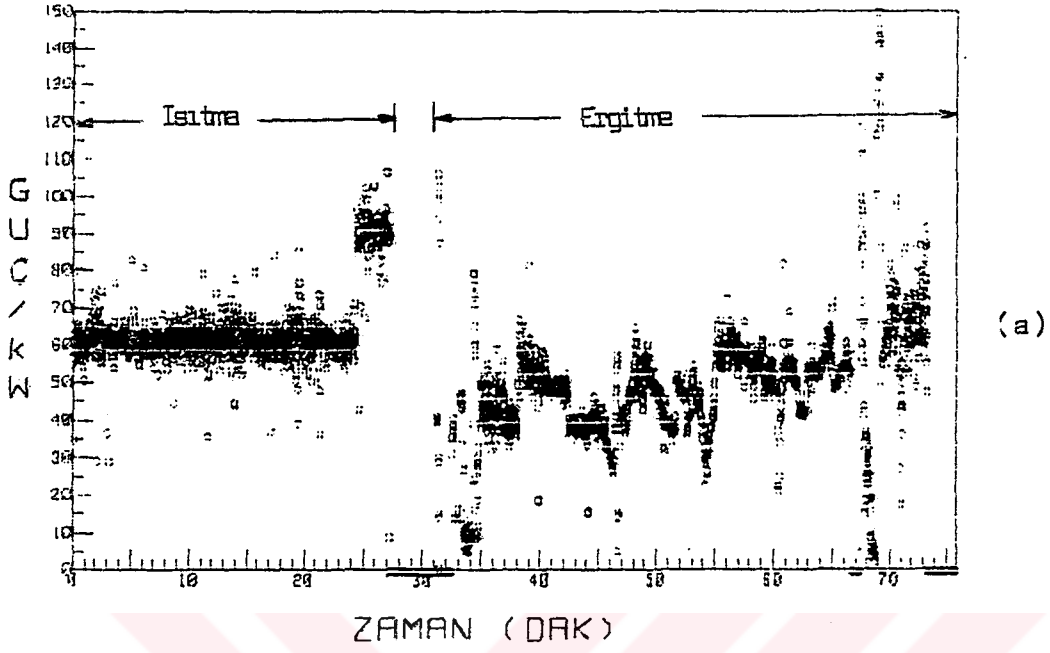
Kobaltbor deneylerinde olduğu gibi reel güç kaynağından fırına uygulanan güç değerleri(7.1) eşitliği vasıtasıyla reel güç değerleri hesaplanmıştır.

Şarjda sabit karbonun % 12.65 olduğu deneyde (Şekil 7.11.a) güç değerleri 35-60 kW arasında değişirken şarjda sabit karbon miktarının % 3.9 olduğu deneyde (Şekil 7.11.b) güç değerleri, deneyin ilk 7 dakikasında 50-80 kW arasında değişmiş, deneyin sonraki bölümlerinde ise 30-80 kW gibi çok geniş bir aralıkta salınmıştır.

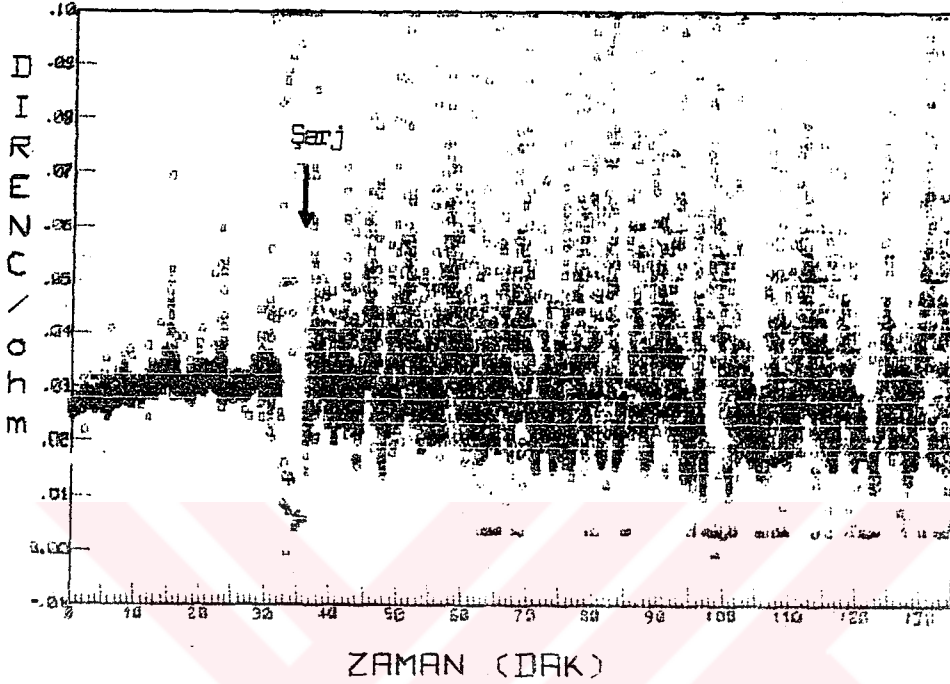
7.2.3.4. Direnç Değerlerindeki Değişimler

Fırına uygulanan voltaj ve akım değerlerini okuyan ve depolayan bilgisayar programı (7.2) eşitliği vasıtasıyla ortam direncini hesaplayıp kaydetmektedir. Şekil 7.12'de, H_3BO_3/NiO oranının 1.1 olduğu ve şarjda sabit karbon oranının 10.02 olduğu deneye ait direnç değerlerinin zamanla değişimi yer almaktadır.

Şekil 7.12'den de görüldüğü gibi direnç değerleri yoğun olarak 0.02-0.04 ohm aralığında salınmıştır.



ŞEKİL 7.11. İki Farklı Deneye Ait Güç Değerlerinin Zamanla Değişimi



ŞEKİL 7.12. Sürekli Deneye Ait Direnç Değerlerinin Zamanla Değişimi

7.2.4. Elektrot Hareketi ve Tüketimi

Kobaltbor deneylerinde olduğu gibi, nikelbor deneylerinde de üst elektrodun hareketi optim okuyuculu hassas bir cetvel ile okunarak kaydedilmiştir. Şarja ilave edilen odun kömürü miktarına bağlı olarak üst elektrodun aşınma hızı ve tüketiminde görülen değişim Tablo 7.6'da verilmiştir.

Ark esnasında, üst elektrodun ark yapın ucunun, fırın tabanında oluğan sıvı metalden uzaklığı hassas cetvel yardımıyla ölçülmüş ve bu mesafenin yaklaşık 7 mm olduğu görülmüştür.

TABLO 7.6. Şarja İlave Edilen Odun Kömürüne Bağlı Olarak Elektrot Tüketimi ve Hareketi

H_3BO_3 NiO	Şarjda Odun Kömürü (Ağ. %)	Şarjda Sabit Karbon (Ağ. %)	Elektrot Tüketimi ve Hareketi		
			g/kg metal	cm/saat	Yön
1	5.27	3.90	179	7.00	Aşağı
1	7.69	6.57	126	6.84	Aşağı
1	13.46	10.78	132	5.36	Aşağı
1	16.01	12.65	172	6.16	Aşağı
1.1	12.43	10.02	61	3.91*	Aşağı

* Örtülü Ark Yapılmıştır

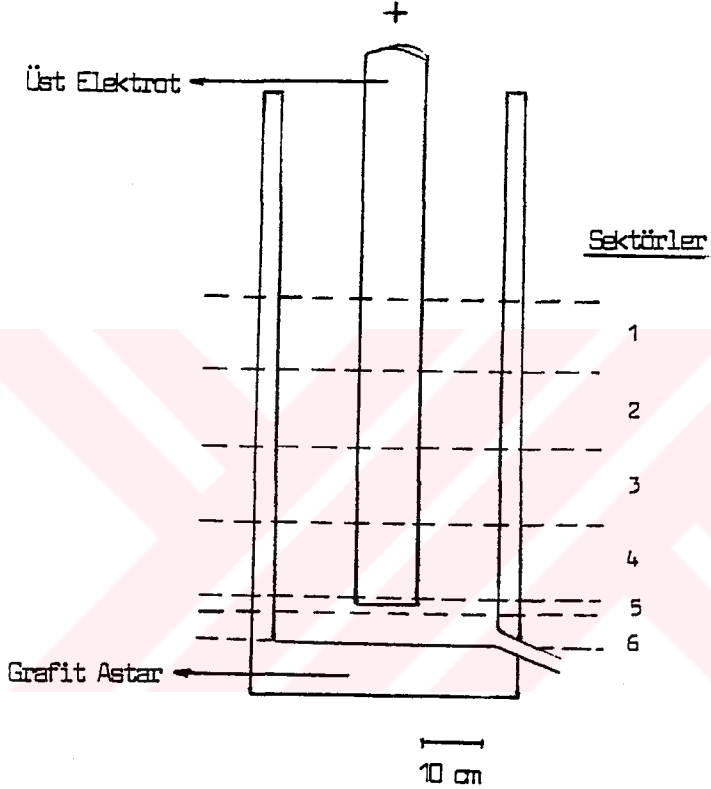
Şarj ile dolu fırına daldırılmış olan üst elektrodun aşınma hızı metalin banyoda toplanma hızından daha yüksek olmuş ve elektrot sürekli olarak aşağıya doğru itilmiştir. Deney sonunda elektrot incelendiğinde elektrodun sadece uçtan aşındığı görülmüştür.

H_3BO_3 /NiO oranının 1.1'e çıkarıldığı ve sürekli deneyin yapılması durumunda elektrot tüketim hızında düşüş kaydedilmiştir.

7.3.1. Fırın Sütunu ve Üst Elektrot Arasında Gelişen Olaylar

Ark fırınında nikelbor üretim koşullarının optimizasyonu için yapılan ergitme işlemleri sonunda, üst elektrot yukarıya çekilerek ark durdurulmuş fırın potası soğumaya terk edilmiştir. Fırın potası soğuduktan sonra, fırın içerisindeki sinterleşmiş şarj, farklı sektörlerden numune alınarak analiz edilmiştir. Sektörler fırın yüksekliğinin altı parçaya bölünmesi ile belirlenmiştir (Şekil 7.13).

Ergimiş alaşımın metal alma deliğinden alınması esnasında optik pirometre ile sıcaklığı ölçülmüştür. Nikelbor deneylerinde, sıvı metal 1210-1250°C'de alınırken kobaltbor deneylerinde sıvı metal 1450-1500°C'de alınmıştır.



ŞEKİL 7.13. Ark Fırını Potasından Numune Alınan Sektörler

7.3.1.1. X-Işınları Analizleri ve Sektörlerin Karakterizasyonu

Sektörlerin incelenmesi nikelbor deneylerinde, şarjda % 10.02 sabit karbon ve H_3BO_3/NiO oranının 1.1 olduğu sürekli deneyde yapılabilmektedir. Süreksiz deneylerde metal üzerinde kalan sinter fazı yüksekliklerinin az olması sebebiyle sektörler ayrılamamış ve incelenememiştir.

Sektörlerden alınan sinter fazı numuneleri X-ışınları ve kimyasal analize tabi tutulmuştur. Sektörlerin fırından alınması esnasında, üst elektrot çevresinde ve camsı fazda metal damlacıklarına rastlanmıştır. Bu metal damlacıkları kimyasal analize tabi tutularak incelenmiştir. Bu analizlerin Sonuçları Tablo 7.7'de verilmiştir.

Tablo 7.7'den görüldüğü gibi 1. ve 2 no'lu sektörlerde aynı bileşikler yer almaktadır. Bu bölgede NiO , B_2O_3 ve C'un yanında redüklenmiş Ni'nin mevcut olduğu görülmüştür. H_3BO_3 'e ise rastlamamıştır. 3. ve 4. sektörlerde nikelboratların olduğu, 5. sektörde camsı fazın teşekkül ettiği görülmüştür. 6. sektör fırın içinde bırakılan metal fazıdır.

1. sektörden 5. sektöre kadar üst elektrodun etrafında oluşan ve 5. sektördeki camsı faz içinde bulunan metal damlacıklarının kimyasal analizi sonucu, metal damlacıklarındaki bor içeriğinin 1. sektörden 5. sektöre doğru arttığı görülmüştür. Metal damlacıkları 5. sektörde, yani camsı fazın bulunduğu bölgede % 6.63 B içerirken 6. sektörde % 15.02 B içeriğine ulaşarak NiB bileşiğini oluşturmaktadır. Bu bileşik ancak 5. bölgede oluşan camsı fazın (curufun) redüklenmesiyle oluşabilmektedir.

Üst elektrot çevresinde oluşan metal damlacıklarının, reaksiyonlar sonucu çıkan gazların elektrot çevresinden geçerek fırını terkmesi ve bu sebeple o bölgenin sıcaklığının nispeten yüksek olması sonucu olduğu düşünülmüştür.

TABLO 7.7. Sürekli Deneyde Bileşiklerin Sektörel Değişimi ve Bu Sektörlerde Oluşan Metal Damlacıklarında Bor Konsantrasyonunun Sektörel Değişimi

Sektörler	B_2O_3	NiO	Ni	$Ni_2B_2O_5$	Camsı Faz	Ni_2B	Ni_3B	Ni_4B_3	NiB	C	Sektörde Bor Konsant. (Ağ. %)	Metal Damlacıklarında Bor Konsant. (Ağ. %)
1	x	x	x							x	7.81	3.38
2	x	x	x							x	10.51	4.61
3				x			x			x	19.30	6.43
4				x			x			x	21.72	6.59
5					x	x	x			x	16.31	6.64
6								x	x			15.02*

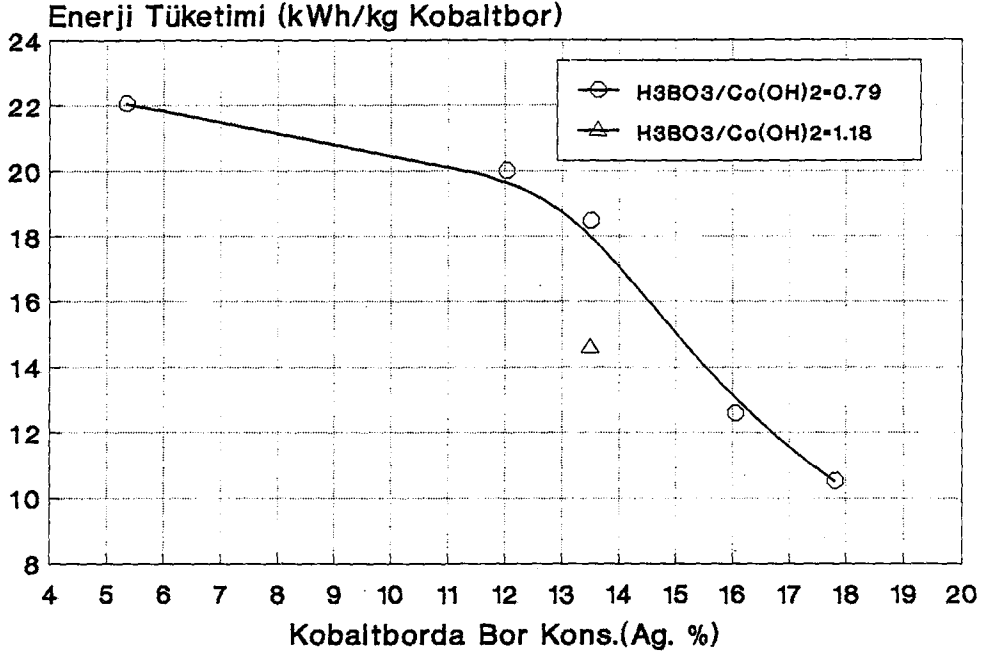
* Fırın tabanındaki metal kütlesi

BÖLÜM 8. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Borikasit, kobalthidroksit/nikeloksit, odun kömürü ve tahta talaşı kullanarak kobaltbor/nikelbor ön alaşımları üretmek amacıyla doğru akım ark fırınında yapılan ergitme deneyleri sonucunda kobaltbor/nikelbor ön alaşımlarının üretim parametreleri, hammadde ve redükleyici maddenin şarjdaki miktarları, enerji ve elektrot tüketim değerleri ve elektriksel karakteristikler olarak belirlenmiştir. Bor konsantrasyonunun en yüksek olduğu şartlar optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Gerek kobaltbor gerekse nikelbor ön alaşımlarında, tüketilen enerjinin ön alaşımların bor konsantrasyonu doğrudan etkilediği görülmüştür. Üretim esnasında oluşan elektriksel karakteristikler ve ön alaşımların bileşimi başlangıç şarj bileşimiyle değişmektedir.

8.1. Kobaltborda/Nikelborda Bor Konsantrasyonları İle Enerji Tüketim Değerleri Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi

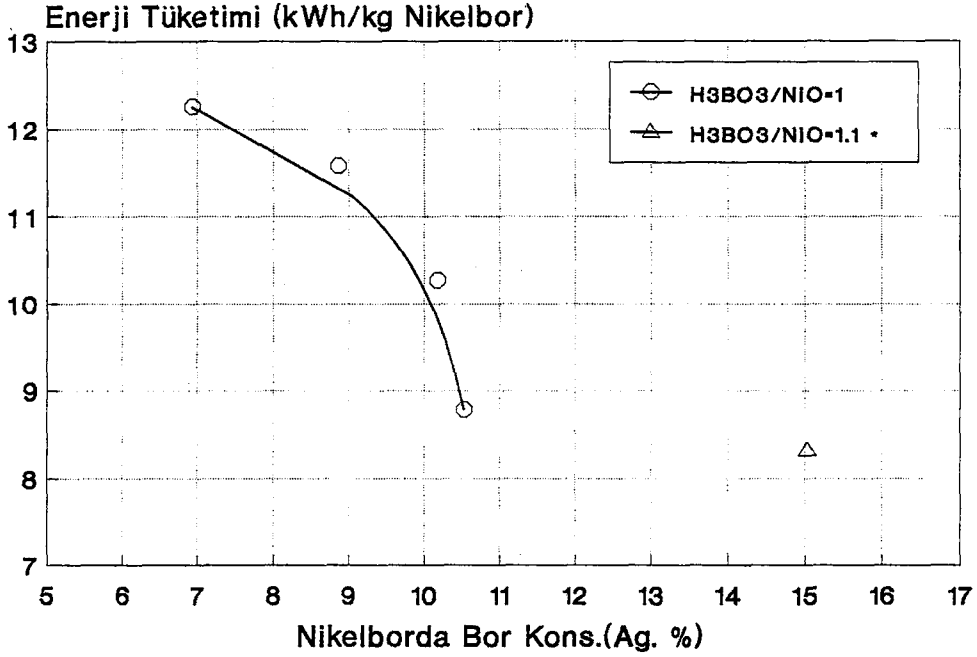
Kobaltbor ön alaşımında bor konsantrasyonu, başlangıç şarj harmanı içinde borikasit ve odun kömürü miktarının artmasıyla artmaktadır. En düşük bor konsantrasyonuna (% 5.34 B) sahip ön alaşımların üretildiği deney şarjda % 7.00 sabit karbon bulunduğu ve $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranının 0.79 olduğu şartlarda yapılmış ve 22.05 kWh/kg kobaltbor enerji harcanmıştır. Şarjda sabit karbonun % 14 olduğu ve $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranının 0.79 olduğu deneyde % 17.80 B içeren kobaltbor alaşımı 10.52 kWh/kg kobaltbor enerji harcanarak üretilmiştir. Şarjda sabit karbonun % 6.58 olduğu ve $H_3BO_3/Co(OH)_2$ oranının 1.18'e artırıldığı deneyde % 13.48 B içeren kobaltbor ön alaşımı üretilmiştir. Bu deneyde enerji sarfiyatı 14.59 kWh/kg kobaltbor olmuştur (Şekil 8.1).



ŞEKİL 8.1. Kobaltbor Ön Alaşımında Bor Konsantrasyonunu İle Enerji Tüketimi Arasındaki İlişki

Nikelbor ön alaşımının üretimi esnasında, şarjda borik asit ve odun kömürünün artışı kobaltbor deneylerinde olduğu gibi enerji sarfiyatını düşürücü ve alaşımdaki bor konsantrasyonunu yükseltici etki göstermiştir. Şarjda H_3BO_3/NiO oranının 0.79 olduğu deneylerde, şarjda % 3.90 sabit karbon bulunması durumunda % 6.93 B içeren alaşım 12.25 kWh/kg nikelbor'luk enerji sarfiyatı ile üretilmiştir. Şarjdaki sabit karbonun % 12.65'e çıkarılması durumunda % 10.52 B içeren alaşım üretilmiş ve enerji tüketimi 8.78 kWh/kg nikelbor olarak gerçekleşmiştir.

Şarjda H_3BO_3/NiO oranını 1.1'e artırılıp sabit karbon miktarının % 10.02 olması ve deneyin sürekli yapılması durumunda % 15.02 B içeren alaşım üretilmiş ve 8.32 kWh/kg nikelbor enerji tüketilmiştir (Şekil 8.2).



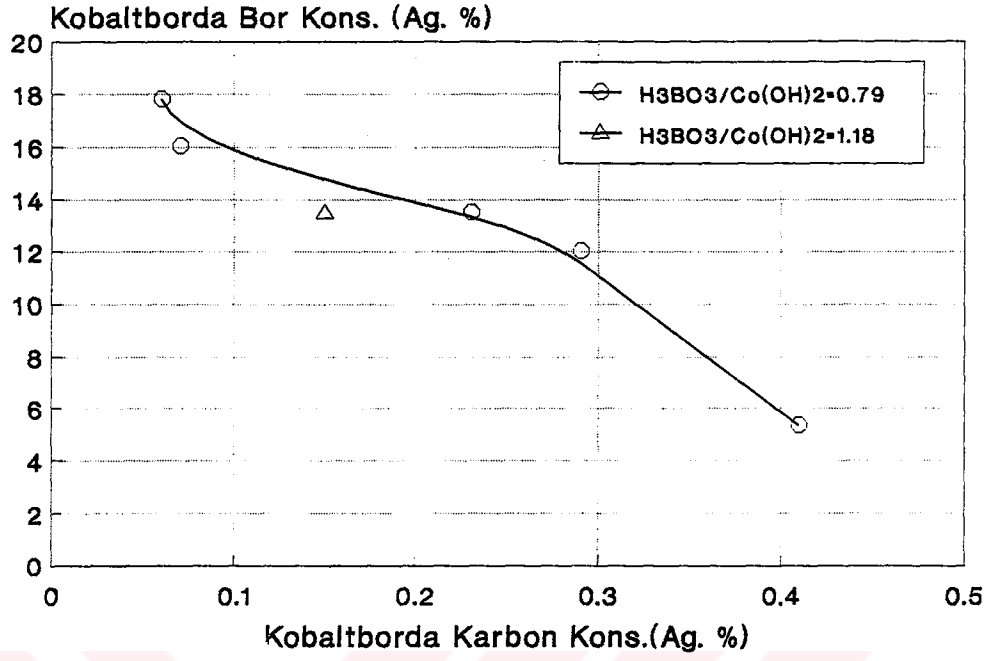
x Sürekli Deney

ŞEKİL 8.2. Nikelbor Ön Alaşımında Bor Konsantrasyonu-Enerji Tüketimi İlişkisi

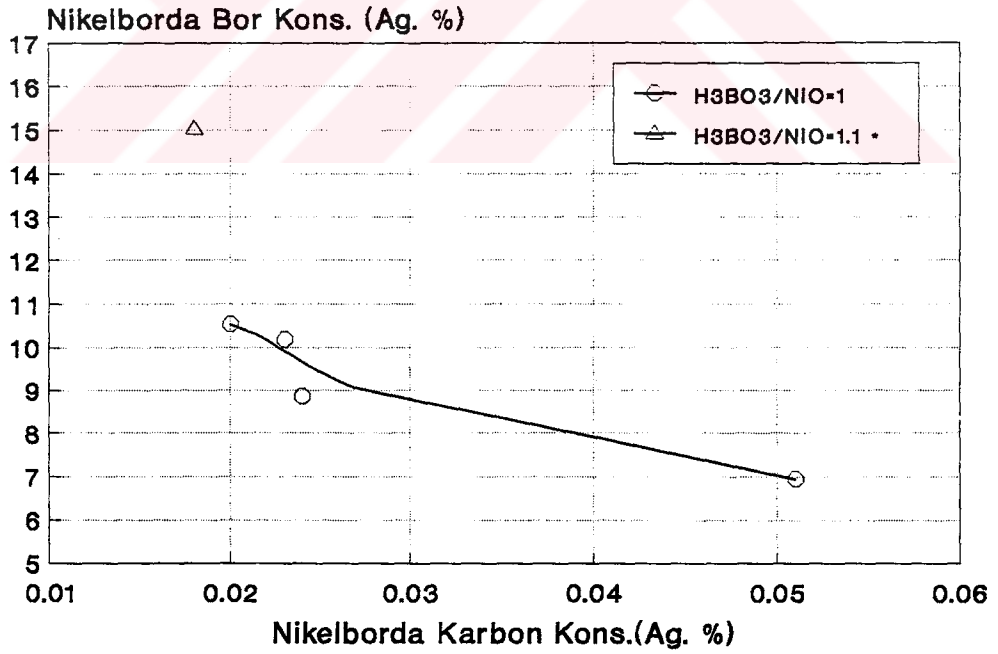
8.2. Kobaltborda/Nikelborda Bor Konsantrasyonu İle Karbon Konsantrasyonu Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi

Kobaltbor ön alaşımında bor konsantrasyonunun artışı, alaşımdaki karbon konsantrasyonunu düşürmektedir. Alaşımdaki bor konsantrasyonunun % 5.34'ten % 17.80'e artışı, karbon konsantrasyonunun % 0.41'den % 0.06'ya düşmesiyle sonuçlanmaktadır (Şekil 8.3).

Kobaltbor ön alaşımında olduğu gibi, alaşımdaki bor konsantrasyonunun artışı, nikelbor ön alaşımında da karbon konsantrasyonunun azalmasıyla sonuçlanmıştır. Şekil 8.4'te nikelbor ön alaşımında bor konsantrasyonunun karbon konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi, H₃BO₃/NiO oranının 0.79 olduğu şartlarda bor konsantrasyonunun % 6.93'ten % 10.52'ye artışı, karbon konsantrasyonunun % 0.051'den % 0.018'e düşmesiyle sonuçlanmıştır.



ŞEKİL 8.3. Kobaltbor Ön alaşımında Bor Konsantrasyonunun Karbon Konsantrasyonu İle Değişimi



* Sürekli Deney

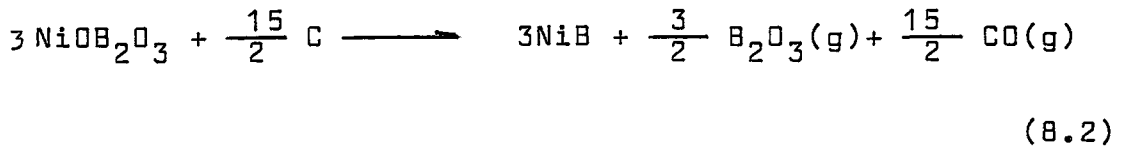
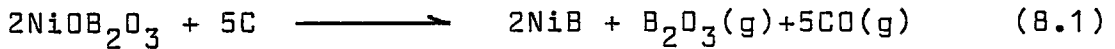
ŞEKİL 8.4. Nikelbor Ön Alaşımında Bor Konsantrasyonunun Karbon Konsantrasyonu İle Değişimi

Şarjdaki H_3BO_3/NiO oranının 1'den 1.1'e artırılması ve sürekli deneyin yapılması alaşımında bor konsantrasyonunu % 10.17'den % 15.02'ye artırarak karbon konsantrasyonunun da % 0.23'ten % 0.018'e düşmesine sebep olmuştur.

8.3. Fırın Potası İçinde Nikelbor Oluşum Mekanizmasının İrdelenmesi

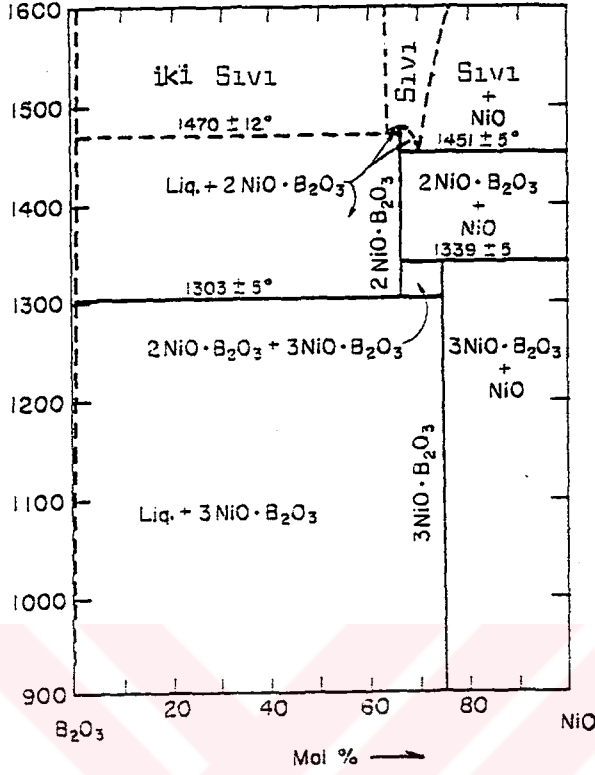
Borikasit, nikeloksit, odunkömürü ve tahta talaşı karışımından oluşan şarj fırına beslenip ergitildikten sonra fırın soğumaya terk edilmiş ve reaksiyon mekanizmalarını ortaya çıkarmak amacıyla potanın sektörel incelemesi yapılmıştır.

Şarj içindeki borikasit üst sektörlerde su kaybedip, bor oksite dönüşürken, nikeloksitte nikel redüklenmeye başlamaktadır. Bu sektörlerde kısmen de olsa nikelbor alaşımları oluşmaya başlamaktadır. 3. ve 4. sektörde ise NiO yada B_2O_3 'e tekbaşlarına rastlanmamış, $Ni_2B_2O_5$ ve $Ni_3(BO_3)_2$ şeklinde nikelborata rastlanmıştır. Bu bölgeden sonra camsı faza rastlanmaktadır. Bu camsı fazdaki metal damlacıkları % 6.64 B içerirken, bu fazın hemen altındaki metal fazı % 15 B konsantrasyonuna ulaşmaktadır. Bu nedenle bor redüksiyonunun camsı fazda gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Camsı fazın kimyasal analizi sonucu bu fazın $2NiOB_2O_3$ ve $3NiOB_2O_3$ bileşiklerinden oluştuğu görülmüştür. Bu durumda redüksiyon reaksiyonlarının;

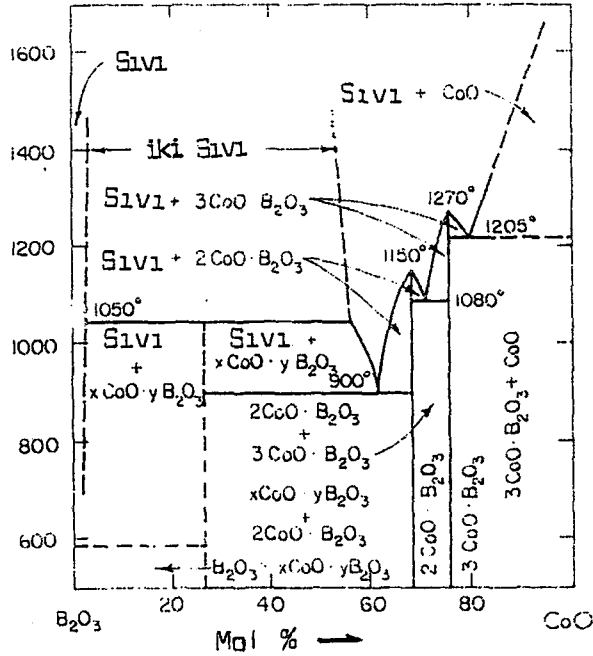


şeklinde olması kuvvetle muhtemeldir.

B_2O_3-NiO faz diyagramı Şekil 8.5'te, B_2O_3-CoO faz diyagramı Şekil 8.6'da verilmiştir.

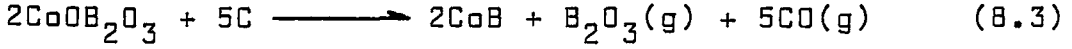


Şekil B.5. B_2O_3 - NiO İkili Sistemi [41].



Şekil B.6. B_2O_3 - CoO İkili Sistemi [42].

Kobaltborda ise metalin hemen üstünde yani elektrodun alt ucunda $2\text{CoOB}_2\text{O}_3$ fazına rastlanmıştır ve bu faz üzerinden reaksiyonun gerçekleştiği tahmin edilmiştir. Redüksiyon reaksiyonunun ise aşağıdaki şekilde olduğu düşünülmüştür.



Yukarıdaki reaksiyonlarda açıklanan şarj sütunundaki nikelbor oluşum mekanizması Şekil 8.5'de gösterilmiştir. Borikasit, nikeloksit, odun kömürü ve tahta talaşından oluşan şarj fırınının ağzından beslenmeye başlanmasından itibaren rutubetini kaybetmekte, boroksitin erimeye başlamasıyla birlikte sinterleşen şarj tahta talaşının koklaşmasıyla redüksiyonun ilerlemesi için gerekli poroziteye sahip olmaktadır.

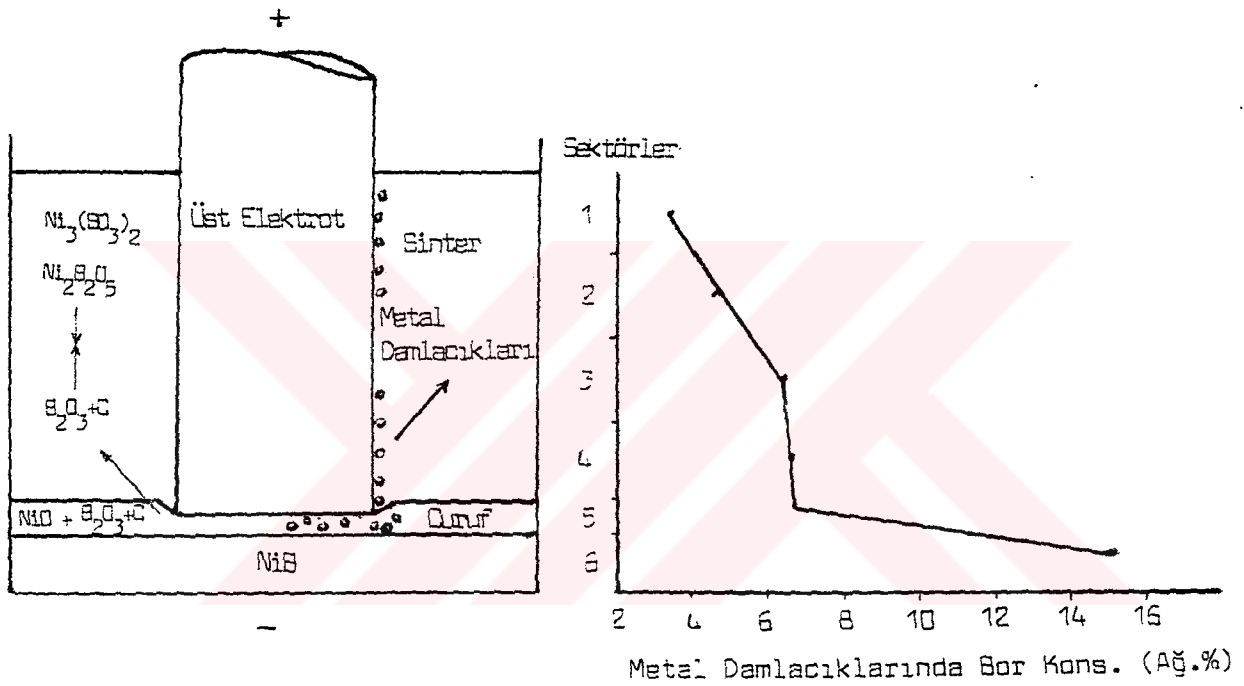
Sinter sütunundaki karbon, metalde kalan karbon ve reaksiyonlar için harcanan karbonun yaklaşık olarak şarjdaki sabit karbon ve elektrot tüketimine eşit olduğu görülmüştür. Reaksiyonlarda harcanan karbonun sabit karbonun % 60-70'ini oluşturduğu görülmüştür.

Şarjdaki sabit karbonun kobaltbor deneylerinde %14'e nikelbor deneylerinde % 12'ye çıkartılması elektrot tüketimini azaltmazken, nikelbor deneylerinde şarjdaki H_3BO_3 oranının artırılması ve deneyin sürekli yapılması elektrot tüketiminde azalmaya sebep olmuştur.

Bu çalışmada görülen curuf fazının yüksek oranda kovalent bağlı B_2O_3 içermesi sebebiyle viskozitesinin ve özgül direncinin yüksek olması beklenmektedir [43].

Özgül direnci yüksek olan vizkoz curuf bünyesinde taşıdığı karbon taneleri ile birlikte üst elektrodun alt ucuna geldiğinde yüksek sıcaklık yardımıyla redüksiyon

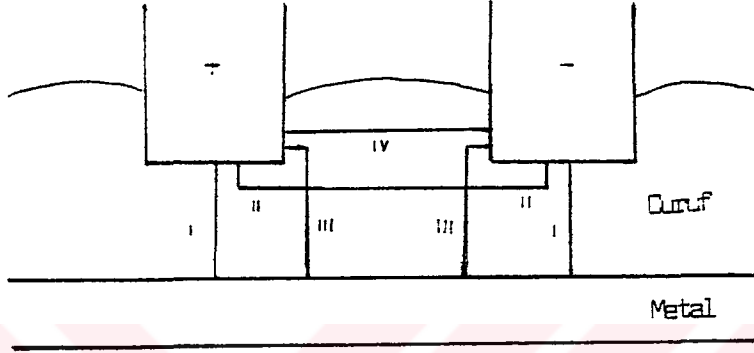
reaksiyonları gerçekleştirmekte ve nikelbor oluşturmaktadır. Reaksiyon gereği açığa çıkan bor oksit ise redüksiyon sonucu oluşan CO ile birlikte fırının soğuk bölgelerine doğru taşınmaktadır. CO sistemi terkederken B_2O_3 soğuk olan fırının üst bölgesinde kalarak tekrar sisteme dönmektedir. (Şekil 8.7).



ŞEKİL 8.7. Nikelbor Oluşumunun Temsili Gösterimi ve Metal Damlacıklarındaki Bor Miktarının Sektörlere Göre Artışı

8.4. Fırının Geometrik Faktörünün Belirlenmesi

Daldırmalı tip ark fırınlarında ark oluşumunda elektrik akımının taşınma yönü Şekil 8.8'de verilmiştir.



ŞEKİL 8.8. İki Elektrotlu Bir Ark Fırınında Elektrik Akımının İzleyeceği Muhtemel Yollar [44].

İki elektrotlu bir ark fırınında elektrik akımının izleyebileceği dört yol vardır [44];

- I. Anot → Curuf → Metal → Curuf → Katot
- II. Anot → Curuf → Katot
- III. Anot cidarı → Curuf → Metal → Curuf → Katot cidarı
- IV. Anot cidarı → Curuf → Katot cidarı

Yapılan deneyler sonunda üst elektrot çıkarılıp incelenmiş ve elektrodun yanlardan aşınmadığı, sadece uçtan aşındığı gözlenmiştir. Kullanılan ark fırınının da tek elektrotlu olduğu gözönünde tutulduğunda elektrik akımının izleyeceği yol muhtemelen anot → curuf → Metal → katot yönünde olacaktır.

Ark oluşturmak için curuf direncinden yararlanılan bu tip fırınlarda, ortalama elektriksel direnç;

$$R = \frac{f_g}{\sigma} = \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}} = \text{ohm} \quad (8.4)$$

şeklinde tarif edilmektedir. Burada R: iki elektrot arasındaki elektriksel direnç, f_g : fırının geometrik faktörü, σ : curufun özgül itkenliğıdir [44,45].

İki elektrotlu bir ark fırını için fırının geometrik faktörü (f_g), elektrot çapının (d), elektrotun curufa dalma derinliğinin (h), elektrotlar arasındaki mesafenin (s) ve ortalama curuf yüksekliğinin bir fonksiyonudur [43].

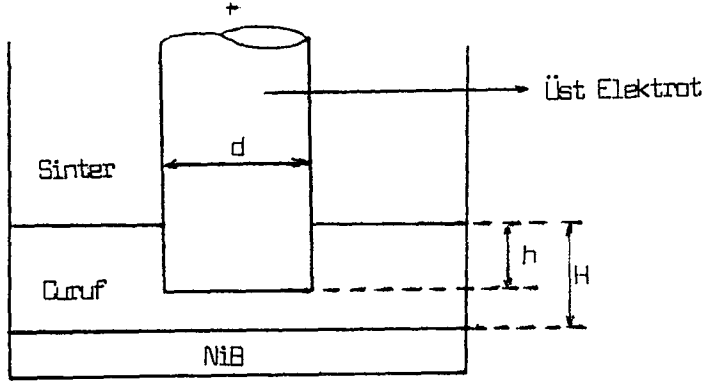
Tek elektrotlu ve elektrik akımının sadece elektrot ucundan taşındığı, ark fırınlarının geometrik faktörü Nil- sen tarafından;

$$f_g = \frac{0.3034}{d} \frac{[(H-h)/d]^{0.45}}{(h/d)^{0.24}} \quad (8.5)$$

şeklinde empirik bir formülle ifade edilmiştir [6,45]

Tek elektrotlu bir ark fırınında geometrik faktörü etkileyen değişkenler (d,h,H) şekil 8.9'de şematik olarak gösterilmiştir.

Deney esnasında yapılan ölçüm ve hesaplamalar 10 mm yüksekliğinde bir curuf fazının olduğunu ve üst elektrodun metale olan uzaklığının yaklaşık 3 mm olduğunu göstermiştir. Bu değerler eşitlik 8.5'te kullanılarak geometrik faktörün 0.044 cm^{-1} olduğu bulunmuştur.



ŞEKİL 8.9. Tek elektrotlu Ark Fırınlarında Geometrik Faktörü Belirleyen Değişkenlerin Şematik Gösterimi [6].

Ortalama direncin 0.03 ohm olduğu nikelbor deneylerinde fırın tabanındaki metalin direnci ihmal edilmiş ve eşitlik 8.5 kullanılarak, fırındaki sığ curuf fazının özgül iletkenliği $1.46 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1)- 270 KVA'lık tek fazlı doğru akım elektrik ark fırınında, elektrik/elektronik sektöründe kullanılacak kalitede kobaltbor/ nikelbor üretilmiştir.

2)- Kobaltbor ve nikelborda bor konsantrasyonu, şarjda sabit karbon miktarının artmasıyla artmıştır.

3)- Kobaltbor ve nikelborda bor konsantrasyonunun artması kg/B başına harcanan elektrik enerjisini azaltmaktadır. Kobaltborda bor konsantrasyonunun % 5.34 'den % 17.80'e artışı, enerji değerini 206 kWh/kg B'dan, 59.1 kWh/kg B'a düşürmüştür. Kobaltborda bor konsantrasyonunun % 17.80 'a artışı enerji tüketimini azaltmıştır. Nikelborda bor konsantrasyonunun % 6.93'ten, % 15.02'ye artışı enerji tüketim değerini 176.8 kWh/kg B'dan, 55.40 kWh/kg B'ya düşürmüştür.

4)- Kobaltbor ve nikelborda bor konsantrasyonunun artması karbon konsantrasyonunu azaltmaktadır.

5)- Şarjdaki H_3BO_3 oranının artması, aşımelerde bor konsantrasyonunu artırmaktadır.

6)- Borikasit, kobalthidroksit/nikeloksit, odunkömürü ve tahta talaşından oluşan şarj harmanı kullanılmıştır. Fırın potasının nispeten soğuk olan üst bölgesinde borikasit nemini kaybederek bor oksite dönüşmüştür. Nikelboratlar oluşarak elektrodun alt ucuna doğru kömür taneleriyle birlikte inmişler ve bu bölgede yaklaşık 10 mm kalığında curuf tabakası oluşturmuşlardır. Curuf oluşurken aynı zamanda redüksiyon gerçekleşmiş ve nikelbor oluşmuştur. Redüklenemeyen bor oksit yüksek sıcaklıktaki yüksek

buhar basıncı nedeniyle fırının üst bölgesine doğru yükselmiştir. Bu bölgenin sürekli şarj beslenmesiyle nispeten soğuk olması sebebiyle boroksit bu bölgede yoğunlaşmıştır. Yoğuşan, boroksit sintlerle birlikte tekrar redüksiyon bölgesine taşınmıştır.

7)- Ark fırınında yapılan ergitme deneylerinin bilgisayar programı yardımıyla okunan ve toplanan elektriksel karakteristiklerin incelenmesi sonucu kobaltborda voltajın 25-40 V, akımın 1300-2100 A ve direncin 0.015-0.025 ohm değerleri arasında salındığı görülmüştür. Nikel borda ise voltajın 25-45 V, akımın, 1100-1800 A ve direncin 0.02-0.04 ohm değerleri arasında salındığı görülmüştür.

Voltajın 20 V'nin altına düşmesi kısa devreye sebep olmaktadır. Kısadevre voltajı 5-8 V'dir.

KAYNAKLAR

- [1] VITROVAC, Vakuumschmelze, Germany.
- [2] DE CRISTOFARD, N., "Transformer Market Considerations" Journal of Metals, p.17, January, (1986).
- [3] HASEGAWA, R., "Application of Rapidly Solidified Metals in USA and in Japan", Allied-Signal Inc. Metglass Products, 6 Eastmas Road, Rapsippony NJ 0705 Y, USA.
- [4] JASCHINSKI, W., "Amorphe Metalle-Entwickling Einer Neuen Werkstoffklasse", Tech.Mitt. Krupp, Forsch. Ber. Band 39. 1t.1, (1981).
- [5] ADDEMİR, O., "Bor Alaşım Metalleri Üretim Etüdü" (Ferrobor)", İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, (1992).
- [6] YÜCEL, O., "Karbitermik Ferrobor Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu", Doktora Tezi İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, (1992).
- [7] JASCHINSKI, W., WOLF, W., KONIG, V., HARTWIG, J., Tech.Mitt.Krupp, Forsch.Ber.39 1,1-2, (1981).
- [8] KOON, N.C., HASEGAWA, R., "Rapidly Solidified Crystalline Magnetic Alloys", Rapidly Solidified Crystalline Alloys, Metallurgical Society Inc., Ma, 1-3, (1985).
- [9] J.P. 60016/73 Mitsvi Minning & Smelting G. 1 1t(1971).
- [10] US 4486226 Allied Corp. (1984).
- [11] DE-PS 3409311 Gessellschaft Für Elektrometalurgie Erfinder:Dr.Hahn.,Dr.Retelsdorf, Dr. Fütthe, (1984).
- [12] DE-PS 3501 403 Gessellschaft für Elektrometalurgie, Erfinder:Dr.Hann, Dr.Retelsdorf, Dr. Fütthe, (1985).

- [13] HAHN, R., RETELSDORF, H.J., "Borlegierungen für Amorphe Legierungen", Metall, 39.Jahrgang, Heft 12, 3:1148-1150, Dezember (1985).
- [14] LAURENCE, E.S., "Boron and Boron Alloys", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Edition, V.2, (1964).
- [15] EDWARD, G.B., "Nickel and Nickel Alloys", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Edition, V.13, (1964).
- [16] WILLIAM, V.F., "Cobalt and Cobalt Alloys", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Edition, V.5, (1964).
- [17] GILMAN, J.J., Metallic Glasses: a New Technology in E. Kaldis, II. Scheel (ed.): Crystal Growth and Materials, North Nolland Publishing Company.
- [18] WORLIMONT, H., Z.Metallkunde, 69, 4, pp.212-230, (1978).
- [19] HOASEN, P., Physikalsche Blatter 34, 12, pp.573-584, (1978).
- [20] SHISHIDO, H., KAN, T., "Influence of Small Amounts of Aluminum and Sulfur on Magnetic Properties in Amorphous Ribbons", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-18, No.6, pp 1382-1384, Nov. (1982).
- [21] NATHASING, D.M., "Effects of Chromium and Carbon Additions on the High-Frequency Magnetic Properties of an Fe-B-Si, Alloy", J.Appl, Phys. 55 /5), pp. 1793-1795, March, (1984).
- [22] METGLAS, O., Allied Signal inc. Metglas Products 6 Gastmas Road Parsippany" N.J. 0 7054.
- [23] US 4133681 Allied Chemical Corp. Jan. (1979).
- [24] US 4133682 Allied Chemical Corp. Jan. (1979).
- [25] US 4572747 Allied Chemical Corp. Feb. (1986).
- [26] US 4336215 GTE Products Corp. Aug. (1985).
- [27] US 4623386 GFE Gessellschaft für Elektrometallurgie m6H, Nov. (1986).
- [28] WERNER, D.H., "Bor und Borlegierte Stähle, Verlag Stahlersen m6H, (1990).

- [29] DYASON, G.J., SEE, J.B., "Burden Movement in Submerged-Arch Ferromanganese Furnaces", Metallurgical Transactions B, Vol. 12, B, p.p. 149-160, March, (1981).
- [30] BOGDANDY, L., ENGELL, H.J., "Die Reduktion der Eisenerze, Springer-Verlag, (1967).
- [31] MANNESMANN DEMAG, "Submerged, Arc Furnaces", Özel Yayın.
- [32] MOORE, J.J., "Developments in Ferrous Production Metallurgy in (1983)," Journal of Metals, pp.74-83, April, (1984).
- [33] BOCHSLER, W., STICKLER, H., "The ABB DC Arc Furnace" ABB Metallurgy, Özel Sayı.
- [34] BARIN, İ., Thermochemical Data of Dune Substances, VCH Verlags-Gesellschaft m6H, (1989).
- [35] EDNERAL, F.P., Electrometallurgy of Steel and Ferroalloys, Mir Publishers, Moscow, Vol 2, pp 203-204, (1979).
- [36] ULLMANMS, Encyclopaedia der Technischem Chemi, Bor and Ferrobör, Band 8, S. 644-675, (1974).
- [37] SATISH, B.J., BHARAT, B.K., ASHOK, N.G., "Carbotermic Reduction of Nickel Oxide, Effect of Catalysis on Kinetics," Metallurgical Transactions B, Vol. 23 B, Feb. (1992).
- [38] LIAO, P.K., SPEAR, K.E., "The B-Co System", Bulltein of Alloy Phase Diagrama, Vol 9, No.4, (1988).
- [39] USHIO, R., OGAWA, O., "Activities of Boron in the Binary Ni-B and the Ternary Co-Fe-B Melts", Metallurgical Transactions B, Vol.22 B, Feb. (1991).
- [40] BETTERIOGE, W., Nickel and its Alloys, Ellis Horwood Crmited, New York, (1984).
- [41] LEVIN, E.M., McMURDIE, H.F., Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, (1975).
- [42] LEVIN, E.M., McMURDIE, H.F., ROBBINS, C.R., Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Ohio, (1964).
- [43] RICHARDSON, F.D., Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol. 1, pp. 59-61, Academic Press, (1974).

- [44] WESTCOTT, R.M., THEMELIS, N.J., An Experimental Slag Resistance Furnace, EPD Congress, (1994).
- [45] JIAO, Q., THEMELIS, N.j., Correlation of Geometric Factor For Slag Resistance Electric Furnaces, Metallurgical Transactions B, Vol, 22B, pp 183-192, April (1991).



T.C. İLİŞKİLERİ KURULU
KONTROL VE İZLEME MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

İsmail KARACAN 1970 yılında Şereflikoçhisar'da doğdu. İlk öğrenimini Mustafacık İlkokulu, orta öğrenimini Şereflikoçhisar Lisesi'nde tamamladı. 1988 yılında İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümüne giren İsmail KARACAN 1992 yılında Metalurji Mühendisi Unvanıyla mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
AKADEMİK PERSONEL MERKEZİ