



Makale / Research Paper

Sürekli Döküm Tufalinden Metalotermik Yöntemle Ferronikel Üretimi

Levent ÖNCEL

Sinop Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 57000
Sinop/TÜRKİYE,
loncel@sinop.edu.tr

Received/Geliş: 12.03.2020

Accepted/Kabul: 02.05.2020

Öz: Bu çalışmada, sürekli döküm işlemlerinden elde edilen tufalden başlayarak ve alüminotermik yöntem kullanılarak bir demir bazlı alaşım olan ferronikelin üretimi gerçekleştirilmiştir. Tufaller entegre demir-çelik üretim tesislerinde tavlama işlemi sırasında kütüklerin yüzeyinde oluşan ve +2 ile +3 değerlikli demir oksit içeren oksitlenmiş çelik tabakalarıdır. Metalotermik deneylerde, farklı başlangıç karışım oranlarındaki oksit tozlarına [Tufal (Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), NiO] alüminyum (Al) tozunun ilavesinin metal geri kazanım verimleri ve sonuç ürün alaşım bileşimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneylerden önce indirgeme koşulları FactSage 6.4 veri tabanı üzerinden modellenerek uygun stokiometrik bileşimler belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen örnekler kimyasal analiz (AAS), XRD, XRF ve optik mikroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Deneyler sonucunda en yüksek metal kazanım verimi %110 stokiometrik bileşimde Al kullanılan deneyde elde edilmiş ve bu değer %81,24 olmuştur.

Anahtar kelimeler: Tufal; ferroalaşım; ferronikel; metalotermik redüksiyon.

Production of Ferronickel from Mill-scale via Metallothermic Process

Abstract: In this study, the production of ferronickel (Fe-Ni), which is an iron-based alloy, was carried out by aluminothermic methods. Mill scale obtained from continuous casting process was used as starting material. Mill scale is oxidized layers of steel alloys containing iron oxide with +2 and +3 values, it is formed on the surface of slabs and billets during annealing process at integrated iron and steel plants. In the metallothermic experiments, effect of aluminium (Al) powder addition to various ratios of starting oxide powders [mill scale (Fe, Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄), NiO] on metal recovery and alloy compositions were investigated. Before the experiments, reduction conditions were simulated via FactSage 6.4 database and convenient stoichiometric ratios were determined. Samples were characterized by chemical analysis (AAS), XRD, XRF and optical microscopy techniques. Highest metal recovery was obtained as 81.24% by using 110% stoichiometric Al containing mixture.

Keywords: Mill Scale; ferroalloys; ferronickel, metallothermic reduction.

1. Giriş

Sürekli döküm sırasında çelik yüzeyinde oluşan atık oksit tabakasına tufal adı verilmektedir. Bu tabaka çelik ingotların soğuması sırasında yüzeyde oluşmakta ve yapısında vüstit (FeO), hematit (Fe₂O₃) gibi demir oksitlerin yanında elementel demir bulunmaktadır. Tufalin toplam demir içeriği yaklaşık olarak %70'tir [1]. Dünyada ortaya çıkan tufal miktarı yıllık olarak 13,5 milyon ton civarındadır [2]. Çelik üretiminde ortaya çıkan tufalin miktarı düşünüldüğünde, bu yan ürünün geri dönüşümünün yapılmasının gerekli olduğu ortadadır.

Tufalin katkı maddesi olarak kullanıldığı birçok uygulama bulunmaktadır. Tufalin döküm kumu ve cüruf ile portland çimentosuna katkı maddesi olarak eklenmesi en bilindik kullanımlarından biridir

Bu makaleye atıf yapmak için

Öncel, L., "Sürekli Döküm Tufalinden Metalotermik Yöntemle Ferronikel Üretimi," El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2020, 7 (2); 824-834.

How to cite this article

Öncel, L., "Production of Ferronickel from Mill-scale via Metallothermic Process," El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2020, 7 (2); 824-834.

[3]. Tufal, farklı renklerin elde edilmesinde pigment ana bileşeni olarak [4]; sinterleme uygulamalarında demir oksit kaynağı olarak [5]; sıvı atıklardan kurşunun adsorbe edilmesinde [6]; toprağın stabilize edilmesinde [7]; nano boyutlu partiküller haline getirildiğinde hidrojenle çalışan yakıt pillerinde, medikal görüntüleme ve su kalitesinin iyileştirilmesinde [8]; elektromanyetik girişim koruyucularında kullanılmakta olan bir katkı maddesidir [9].

Bu çalışma kapsamında tufal ile bir araya getirilmek sureti ile ferroalaşım üretilecek olan nikel 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Nikelin keşfedilmesinden önce, Çinlilerin gümüşün alaşımında master alaşım olarak bakır-nikel kullandığı tarihi kaynaklarda belirtilmektedir. Modern tarihte, nikelin kullanımına dair ilk kayda değer durum 1820'lerde Alman Gümüşü olarak isimlendirilen nikel-bakır-çinko alaşımıdır [10].

Nikel bir geçiş grubu metalidir ve periyodik tabloda VIII. grupta bulunmaktadır. Nikelin atom numarası 28 ve atom ağırlığı 58,6934'tür. İki valans elektronu bulunan nikelin dış yörüngesinin elektron dizilimi $3d^8 4s^2$ şeklindedir. Nikelin ergime ve kaynama noktaları sırası ile 1455 °C ve 2915 °C'dir. Nikelin yoğunluğu $8,92 \text{ g/cm}^3$ 'tür ve bu değer demirin yoğunluğundan daha yüksektir [11].

Nikelin tek stabil fazı yüzey merkezli kübiktir (YMK). Çelik ve alaşımlara nikel ilave edilmesi genellikle östenit (YMK) fazını stabilize eder, bu özelliği demir ile alaşım oluşturmalarını mümkün kılar. Paslanmaz çelik üretiminde nikelin östeniti stabilize edici etkisinden faydalanılmaktadır. Nikel paslanmaz çeliklerin yanı sıra düşük alaşımlı çeliklerde kullanılmaktadır ve bununla birlikte demir dışı malzemelerin; yüksek sıcaklığa dayanıklı süper alaşımların; sıcaklığa, oksidasyona ve korozyona dirençli malzemelerin ana bileşim elementlerinden biridir [11,12].

Ferroalaşımların tarihi bronz ve demirle kıyaslandığında kısadır. Antik çağa ait eserler genellikle saf veya alaşım elementi olarak sadece karbon içeren demirlerdir. Demir içindeki karbon oranının karbürizasyon ve dekarbürizasyon ile kontrol edilebileceği demirciler tarafından keşfedilmiş ve Demir Çağı boyunca uygulanmıştır. Demirci ocaklarında direkt redüksiyon ile üretilen demir, demir oksitin çok düşük sıcaklıklarda redüksiyona uğraması ve demirin katı fazda oluşması sebebi ile o dönemde alaşım elementleri içermemekteydi. Modern çeliklerde tipik olarak bulunan manganez ve silisyum gibi elementler o zamanlar yapıda sadece empürite olarak bulunmaktaydı. Zaman içinde daha yüksek sıcaklıklara çıkılabilmesi ile dökme demir içerisinde çözünebilen karbon miktarı artırılmış ve kullanılan cevherin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak yapıya düşük miktarda silisyum ve manganez girer hale gelmiştir [11].

1751 ile 1824 yılları arasında nikel, oksijen, manganez, krom, molibden ve silisyum gibi elementlerin keşfedilmesi, oksidasyon ve redüksiyon gibi kimyasal reaksiyonların anlaşılması ile birlikte yeni prosesler geliştirme imkânı doğmuştur [13]. Henry Bessemer'in 1855 yılında konverter prosesini geliştirmesi ile Robert Hadfield'in 1880'lerde %11-%14 arasında manganez ve %1 karbon içeren pekleşmiş çeliği geliştirmesi arasındaki süreç çeliği saf elementler yerine ferroalaşımlar kullanarak alaşımlandırmanın daha uygun olduğunu göstermiştir [14]. Bu proseste öncelikle çeliğin alaşımlandırılması işleminde kullanılan alaşım elementlerini saf olarak elde edilememesi problem olarak görülmüştür. Yapısında demir bileşenleri içeren alaşım elementlerini demirden arındırmak, bu alaşım elementinin çeliğin yapısına katılacağı düşünüldüğünde anlamsız hale gelmektedir. Bu elementlerin çelik üretim sıcaklıklarında stabilitelelerini koruyamama olasılığı bulunmaktadır. Alaşım elementlerinin oksijen ve azot afinitelerinin yüksek olması ve bu sebeple alaşımlama işleminden önce oksidasyon gibi reaksiyonlar verme olasılığı bulunmaktadır. Bunlara ek olarak alaşım elementlerinin ferroalaşım formunda maliyetleri daha düşüktür [11].

Bu sebeplerden dolayı metalurjistler alaşım elementlerini çeliğe ferroalaşım şeklinde eklemeye karar vermişlerdir. Ferroalaşımlar demirin en az bir element ile oluşturduğu alaşımlardır. Ferroalaşımların küçük ölçekte üretimi 1860'lı yıllarda pota metalurjisi ile başlamıştır. Bu yıllarda

ferrokrom, ferromanganez, ferrosilisyumun yanı sıra düşük içerikli olsa da ferrotitanyum ve ferrovanadyum üretimi gerçekleştirilmiştir [15]. Elektrik ark fırını teknolojisinin 1800'lerin son yıllarında ortaya çıkması ile ferroalaşımların elektrik izabesi 1900'lerin başında aşama kaydetmiştir ve günümüzde fırın teknolojisi kullanılarak üretilen ferroalaşımların hepsinde elektrik ark fırınları kullanılmaktadır [11].

Çelik üretiminde kullanılan ferronikel alaşımları %5 ile %25 arasında nikel içermektedir. Ferronikelin en çok kullanıldığı alan, bileşimlerinde %35'e kadar nikel bulundurabilen östenitik paslanmaz çeliklerin alaşımlandırılmasıdır. Günümüzde büyük kısmı çeliklerin alaşımlandırılması işleminde kullanılan nikelin oksitli cevherlerinden ferronikele çevrilmesinin tamamına yakını elektrik ark fırını ile gerçekleştirilmektedir [11].

Günümüzde ferroalaşımların birincil üretiminde kullanılan temel yöntem karbotermik redüksiyondur. Karbotermik redüksiyonda metal, metal oksitten karbon ile redüklenmektedir ($MO+C \rightarrow M + CO$). Metalotermik redüksiyon ise metal üretiminde karbotermik redüksiyona alternatif olarak kullanılan bir yöntemdir. Metalotermik redüksiyonda ana prensip metalin metal oksitten, oksijen afinitesi daha yüksek olan bir metal kullanılarak redüklenmesidir ($M_I O + M_{II} \rightarrow M_I + M_{II} O$).

Metalotermik prosesler karbotermik prosesler ile karşılaştırıldığında reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi ve karbon içermeyen yüksek saflıkta metal üretilebilmesi gibi çeşitli avantajlar sağlamaktadırlar. Metalotermik prosesler ile çeşitli metaller ve ferroalaşımları da içeren çeşitli alaşımlar üretilebilmektedir. Metalotermik reaksiyonlarda, reaksiyon dışardan ısı sağlanarak başlatıldıktan sonra reaktan karışımında hızla ilerleyerek arzu edilen ürün elde edilmektedir. Bu durum, metalotermik proseslerin karbotermik proseslerle karşılaştırıldığında daha düşük enerjiye ihtiyaç duymasını ve dolayısı ile maliyetinin daha düşük olmasını sağlamaktadır. Örneğin, karbotermik yöntemle düşük karbonlu ferrokrom üretmek için 8200 kwh/t'luk bir enerji sarfıyatı gerekirken, metalotermik yöntem kendi enerjisini kendisi ürettiği için herhangi bir enerji gereksinimi bulunmamaktadır [16]. Metalotermik reaksiyonların önde gelen dezavantajlarından biri reaktan maliyetidir. Bununla birlikte metalotermik proseslerle üretilen ürünlerde zaman zaman ortaya çıkabilen homojenite problemi veya reaktanların tam olarak reaksiyona girmemesi gibi dezavantajlar da mevcuttur. Ortaya çıkabilen homojenite problemi ve reaktanların tam olarak reaksiyona girmemesi dezavantajları, katkı maddelerinin eklenmesi ile veya partikül boyutu, tutuşma sıcaklığı ve reaksiyon atmosferi gibi parametrelerin değiştirilmesi ile ortadan kaldırılabilir. Sürekli çelik dökümü sırasında elde edilen tufali içeren bir karışımdan başlayarak, metalotermik indirgeme yoluyla karbon içermeyen Fe bazlı alaşımlar üretmek mümkündür. Karbon içermeyen indirgeme nedeniyle, işlemin karbon ayak izi değeri ticari yöntemden çok daha düşük olmaktadır [17].

Bu çalışma kapsamında, sürekli döküm sırasında ortaya çıkan tufalin metalotermik redüksiyon yöntemi ile indirgenerek ferronikel üretimi gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Böylece döküm sırasında ortaya çıkan ve bir atık malzeme olan tufalin değerlendirilmesi, aynı zamanda ferronikelin karbotermik redüksiyona kıyasla daha ekonomik ve hızlı bir şekilde üretilmesi amaçlanmıştır.

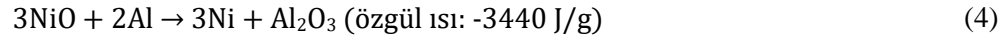
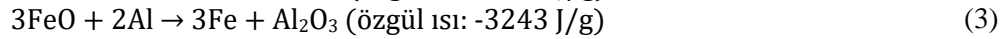
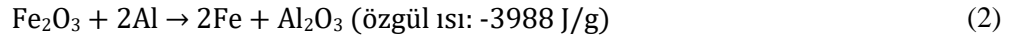
2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Teorik Altyapı

Metalotermik redüksiyonda ana prensip, metal oksitin oksijen afinitesi daha yüksek olan bir metal tarafından indirgenerek metale dönüşmesidir. 1 numaralı denklemin gerçekleşmesi ve M_I 'in $M_I O$ 'ten indirgenebilmesi için M_{II} 'nin oksijen afinitesinin M_I 'den daha büyük olması gerekmektedir.



Metalotermik reaksiyonların kendi kendine ilerleyip ilerlemeyeceğini gösteren iki önemli termodinamik parametre adyabatik sıcaklık (T_{ad}) ve özgül ısıdır. Reaksiyonun başlayıp kendi kendine ilerleyebilmesi için adyabatik sıcaklığın 1527 °C'nin üstünde olması gerekmektedir [17]. Özgül ısı, reaksiyonun 25 °C'deki entalpisinin reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünmesi ile elde edilir. Reaksiyonun özgül ısı -2250 J/g'dan az olduğunda, ısı şarjı eritmek ve yoğunluk farkına göre metal ve cürufu ayırmak için yeterli değildir. Özgül ısı -2250 J/g ile -4500 J/g aralığında olduğunda, kendi kendine devam eden ve kontrollü bir metalotermik reaksiyon oluşur. Özgül ısı -4500 J/g'dan büyük olduğunda reaksiyon şiddetli bir şekilde gerçekleşecektir, reaksiyon sırasında patlama meydana gelme ihtimali vardır ve bu da reaksiyon ürünlerinin saçılma yolu ile kaybına sebep olabilmektedir [17]. Bu çalışmada kullanılan tufal, genel olarak hematit ve vüstit bileşiklerinden oluşmaktadır. Reaktanların redüklenme reaksiyonlarının spesifik ısı değerleri sırasıyla eşitlik 2, 3 ve 4'te verilmiştir.



Özgül ısı değerleri FactSage 6.4 programının “reaction” modülü ile hesaplanarak elde edilmiştir. Olası fazlar ve ürünlerin miktarı, bununla birlikte ürünlerin adyabatik sıcaklıkları FactSage 6.4'ün “Equilib” modülü ile modellenmiştir. Bu modül Gibbs serbest enerji minimizasyon metodunu kullanmaktadır [18]. Burada hesaplamalar için FactPS, FToxid, SGTE (2014) ve BINS veritabanları kullanılmıştır ve çakışmalar “manual” olarak karşılaştırılmıştır. Bu sebeple, sonuçlar seçilen koşullarda en olası reaksiyonlara göre verilmiştir.

Eşitlik 2, 3 ve 4 incelendiğinde modellenen bütün spesifik ısı değerlerinin -2250 J/g ile -4500 J/g aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu durum, tufale NiO ilavesi yapılarak gerçekleştirilen alüminotermik redüksiyonun kendiliğinden ilerleyerek ürün elde edilmesinin olası sonuç olduğunu göstermektedir.

2.2. Materyal

Bu çalışmada, demir ve nikel esaslı alaşımların metalotermik redüksiyon yöntemi ile üretilmesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, tufal ve NiO'nun alüminyum ile redüklenerek alaşım üretilmesi sürecindeki optimum parametrelerin belirlenmesini kapsamaktadır. Deneysel çalışmalardaki amaç, karbotermik yöntemle üretilen alaşımlara yakın safiyette ve kalite standartlarına uygun demir ve nikel esaslı ürünler elde etmektir. Reaksiyonların beklenenden farklı gerçekleşmesi durumunda ortaya çıkma ihtimali olan homojenlikten ufak sapmalar ve indirgeyici olarak kullanılan malzemenin kaybı gibi dezavantajlar olsa da; çok düşük enerji tüketimi (Sadece reaksiyonun başlatılması için enerji gereksinimi vardır), prosesin birkaç saniyede tamamlanması, atık malzeme olan tufalin geri kazanılması, yüksek teknolojik ekipmanlar gerektirmemesi ve reaksiyonun soğuma aşamasının kontrol altına alınabilmesi gibi avantajları sebebi ile metalotermik üretim tekniği tercih edilmiştir.

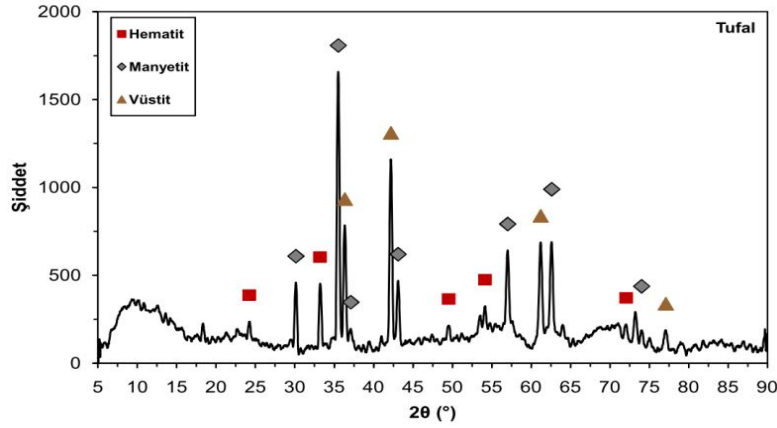
Tablo 1. Sürekli döküm tesislerinden elde edilmiş tufalin kimyasal bileşimi

Bileşen	Oran (ağ. %)
Toplam Fe	70,95
Fe 0	3,56
Fe 2+	24,59
Fe 3+	42,80
Mn	0,75
Cu	0,14



Deneyel çalışmalarda kullanılan hammaddeler tufal, nikel oksit (NiO) ve alüminyum metali (Al) tozlarıdır. Çolakoğlu Metalurji A.Ş. firmasından tedarik edilen tufal yağ içermemekte; elementel demirin yanı sıra vüstit ve hematit gibi demir bazlı bileşiklerden oluşmaktadır. Elektrik ark fırın tesisinde oluşan ve kimyasal bileşimi Tablo 1’de verilmiş olan tufal öğütülmüş ve 53 µm’lik elekten geçirilmiştir. Tufalin kimyasal içeriği titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

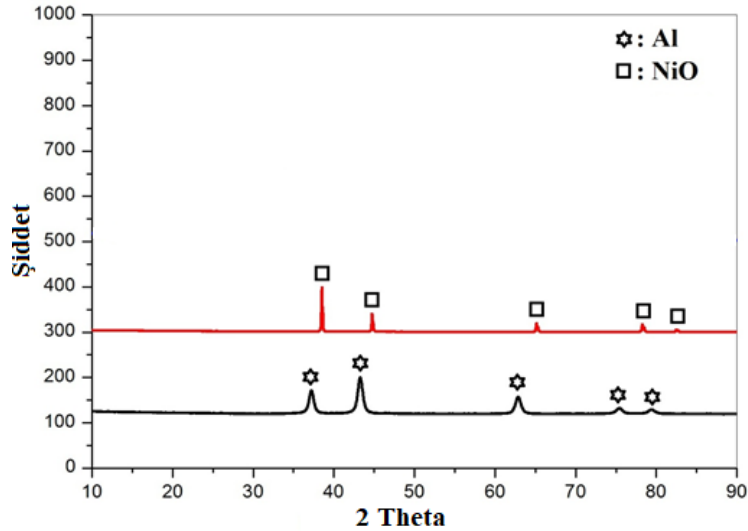
Şekil 1’de tufalin, Şekil 2’de ise Al ve NiO’nun X-ışını analizleri verilmiştir. Hammadde toz karışımları belirlenen stokiyometrilere ve ağırlıklarda hazırlanırken hassas terazi kullanılmıştır. İndirgeyici olarak Metkim A.Ş.’nin %98 safiyetteki alüminyum tozu kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan NiO tozlarının kimyasal analizleri Tablo 2’de verilmiştir. Kimyasal analizler atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Hammadde olarak kullanılan tufalin XRD analizi

Tablo 2. Deneylerde kullanılan NiO’nun kimyasal analizi

Hammadde	Fe, %	Mg, %	Si, %	Ca, %	Co, %	Na, %	Ni, %	NiO, %
NiO	0,008	0,020	0,0110	0,009	0,020	0,080	Kalan	99,030

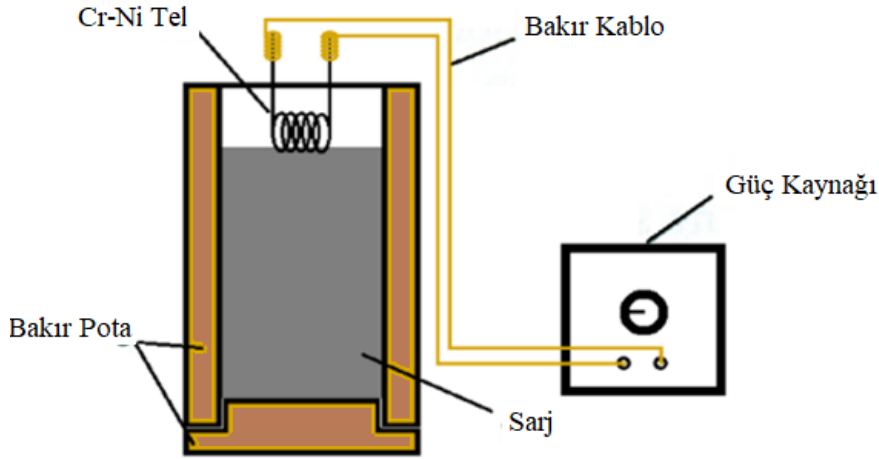


Şekil 2. Reaktan ve indirgeyici olarak kullanılan NiO ve Al’nin XRD analizi

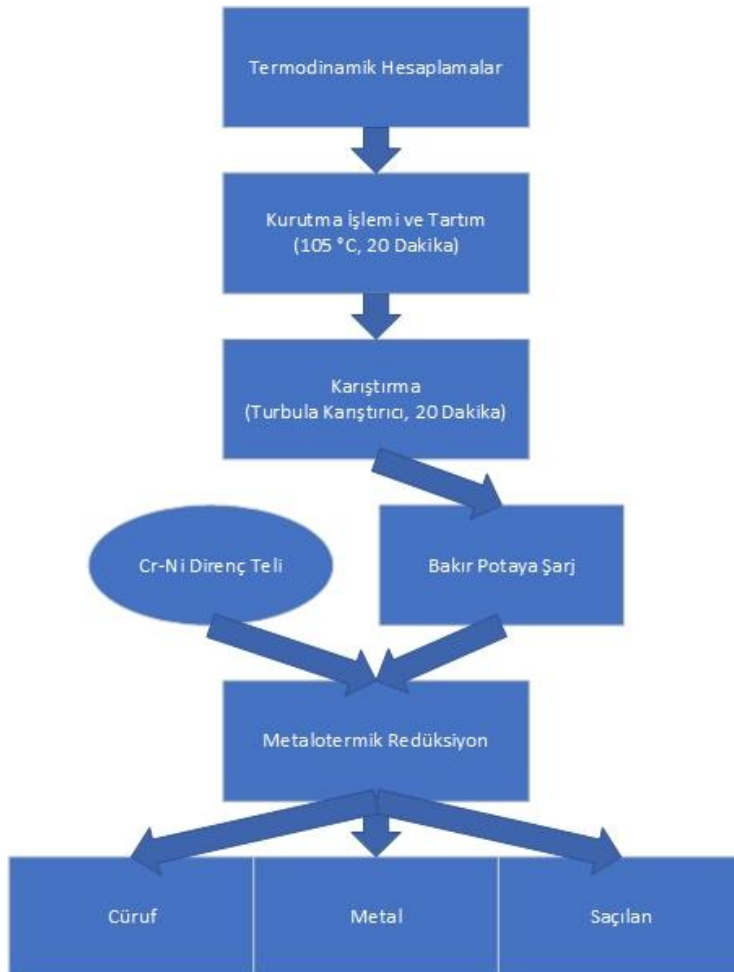
2.3. Metot

Farklı stokiyometrilere tartılmış karışımlar etüv içerisinde 105 °C sıcaklıkta iki saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan karışım WAB marka turbula karıştırıcıda 20 dakika süreyle karıştırılmış

ve homojen bir toz karışımı elde edilmiştir. Ardından, hammadde karışımı bakır bir pota içerisine şarj edilmiş ve sıkıştırılmıştır. Deneylede kullanılan bakır pota iki parçadan oluşan bir tasarıma sahiptir. İlk parça 140 mm. yüksekliğinde, iç çapı 40 mm. ve dış çapı 50 mm. olan bir silindirdir. İkinci parça bu silindire altlık olacak şekilde kullanılmaktadır. İkinci parçanın dış çapı 50 mm., iç çapı 40 mm.'dir ve iç çap boyunca 10 mm.'lik bir yükselti mevcuttur. Pota içerisine şarj edilen toz karışımının üst kısmına krom-nikel (Cr-Ni) direnç teli yerleştirilmiştir. Direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik iletimi seri bağlanan bakır kablo ile sağlanmıştır. Metalotermik redüksiyonlar, güç kaynağından Cr-Ni tele akım verilip ısıtılması ve böylece hammadde karışımı içerisinde reaksiyonunun tetiklenmesi ile başlatılmıştır.



Şekil 3. Metalotermik deney düzeneği



Şekil 4. Deneysel çalışmaların akış şeması

Reaksiyonun tamamlanmasını takiben potanın soğumasının ardından iki parça şeklinde tasarlanan bakır potanın alt kısmı çıkartılarak metal ve cüruf fazları pota dışına alınmıştır. Redüksiyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3'te, sistemin iş akış şeması ise Şekil 4'te verilmiştir. Metalotermik redüksiyon deneylerinde standart bileşim olarak ağırlıkça %22 oranında nikel içeren ferronikel üretimi hedeflenmiştir ve teorik altyapı bölümünde paylaşılan stokiyometrik hesaplamalar kullanılarak 2, 3 ve 4 numaralı reaksiyonlar için şarjlar hazırlanmıştır. Hazırlanan şarjların alüminyum stokiyometrilere %80, %90, %100, %110 ve %120'dir. Kullanılan reaktan ve indirgeyicilerin ağırlıkları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Metalotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları

Deney Adı	Tufal (g)	Al (g)	NiO (g)
80 FeNi	100	30,16	25,40
90 FeNi	100	33,93	25,40
100 FeNi	100	37,70	25,40
110 FeNi	100	41,47	25,40
120 FeNi	100	45,24	25,40

2.4. Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmalar kapsamında, kullanılan tufalin kimyasal içeriği titrasyon yöntemi ile belirlenmiş, metalotermik redüksiyon yöntemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilen alaşım ve cürufun karakterizasyon çalışmalarında sıvı kimyasal analiz (AAS – Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi), XRF (X-Işını Floresans Spektrometresi), X-Işını Difraktometresi (XRD) ve optik mikroskop teknikleri kullanılmıştır.

Alaşım ve cürufun sıvı kimyasal analizleri için Perkin Elmer Aanalyst 800 model AAS kullanılmıştır. Alaşım ve cürufun sıvı kimyasal analizlerinde farklı çözeltiler kullanılmıştır. Alaşımlarda demir (Fe), nikel (Ni) ve alüminyum (Al) elementlerinin yüzde bileşimleri; cüruflarda ise demir oksit (FeO), nikel oksit (NiO) ve alüminyum oksit (Al₂O₃) elementlerinin yüzde bileşimleri ölçülerek hesaplanmıştır. Metalotermik deneyler sonucunda oluşan alaşım ve cüruf numunelerinin XRF analizleri Thermo Scientific Qualitative XL2 Plus XRF ile gerçekleştirilmiştir.

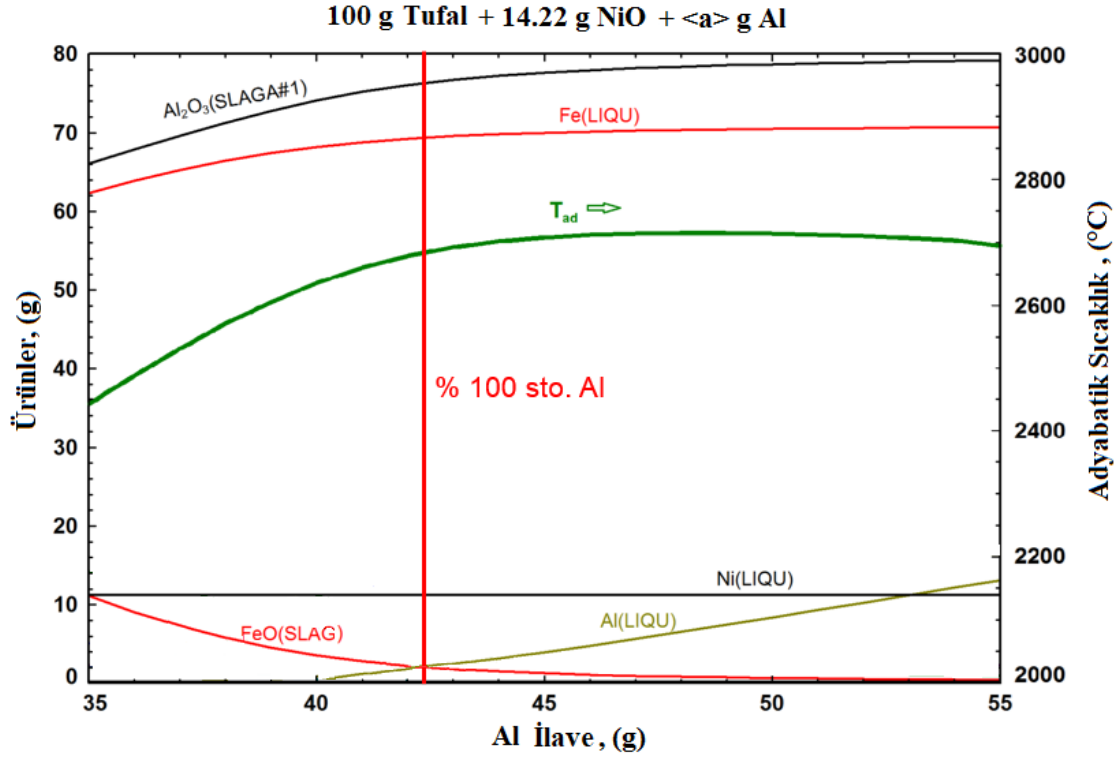
Hammaddelerin X-Işını difraktometreleri (XRD) Rikagu MiniFlex 300 cihazı kullanılarak çekilmiştir. XRD analizlerinde tarama açısı 10-90° olarak seçilmiştir. Bu analizlerde adım aralığı 0,026°, hız ise 7°/dakikadır. Anot malzemesi bakırdır ve güç 30kV - 15 mA'dir. Analizi yapılacak olan numuneler derinliği 3 mm. ve çapı 16 mm. olan numune tutucularına yerleştirilmiştir. Analizler neticesinde ortaya çıkan sonuçlar X'Pert HighScore Plus 2.2b programının ICSD ve ICDD veri tabanları ile analiz edilmiştir.

Numunelerin optik mikroskop mikrograflarının çekilmesinin öncesinde numunelere zımparalama, parlatma ve elektrolitik dağlama işlemleri uygulanmıştır. Zımparalama aşamasında 600, 1000 ve 2500 grid zımparalar kullanılmıştır. Parlatma aşamasında 1 mikronluk elmas pasta kullanılmıştır. Dağlama aşamasında hacmen %10'luk okzalik asit solüsyonu kullanılmıştır. Dağlama işleminde DC güç kaynağı kullanılmış olup uygulanan gerilim 6V'tur. 45 saniye boyunca elektrolitik olarak dağlanan numunelerin optik mikrografları LEICA marka optik mikroskop kullanılarak çekilmiştir.

3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deneylere başlamadan önce redüksiyon sisteminde oluşacak muhtemel fazlar FactSage 6.4 programı ile termodinamik olarak modellenmiş olup, sonuçlar Şekil 5'te paylaşılmıştır. Şekil 5'e göre 35 g Al ilavesiyle birlikte Ni fazının stabil olarak oluştuğu ve artan alüminyum ilavesi ile

Ni'nin miktarını koruduğu görülmektedir. Fe miktarının, Al ilavesi %100 stokiyometrik bileşime ulaşıncaya kadar arttığı, sonrasında ise sabit kaldığı saptanmıştır. Adyabatik sıcaklıktaki değişim de Fe redüksiyonuna paralel gerçekleşmiştir. Adyabatik sıcaklık Al %100 stokiyometrik bileşime ulaşana kadar artmış, sonrasında ise sabit kalmıştır. Bu verilerin ışığında, deneyler %100 stokiyometrik bileşim baz alınarak planlanmıştır.



Şekil 5. Tufal – alüminyum redüksiyon sisteminde oluşacak muhtemel fazlar

Metalotermik redüksiyon deneylerinde indirgeyici olarak kullanılan alüminyumun farklı stokiyometrilere kullanımının etkisi incelenmiş ve sonuçlar aşağıda irdelenerek sunulmuştur. Deneylerde kullanılan hammadde bileşimleri Tablo 3'te verilmiştir. Metal kazanım verimleri ise 5 numaralı eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\text{Metal Kazanım Verimi} = 100 \times \frac{\text{Metalotermik Redüksiyon Sonrasında Oluşan Metal Ağırlığı (g)}}{\text{Metalotermik Redüksiyon Sonrasında Oluşması Beklenen Metal Ağırlığı (g)}} \quad (5)$$

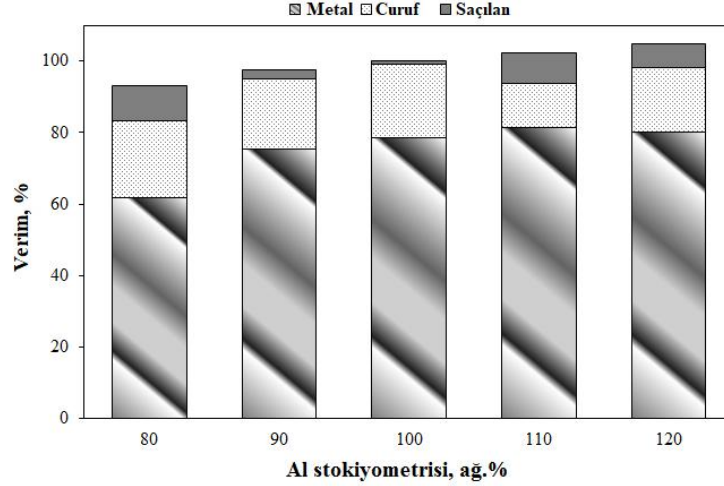
Deneyler sonucunda elde edilen alaşım ve cürufların XRF analiz sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. XRF analizleri yapılırken metal numuneler cihazın veri tabanında bulunan metal modda analiz edilirken, cüruflar mining (copper-zinc) modda analiz edilmiştir.

Tablo 4. Metalotermik deneyler sonucunda oluşan alaşım ve cüruf numunelerinin XRF analizleri

Al Stok., %	Metal			Cüruf		
	Fe	Ni	Al	Fe	Ni	Al
80	67,98	30,47	0,00	33,95	0,84	7,64
90	71,52	23,35	0,00	23,62	1,49	15,27
100	72,18	22,79	2,38	18,70	1,36	13,60
110	70,89	21,79	2,53	7,99	0,64	16,40
120	66,39	23,72	2,61	15,84	1,19	21,38

Tablo 4 incelendiğinde, %90, %100, %110 stokiyometrik şarjlarda gerçekleşen deneylerde hedeflenen alaşımın başarılı bir biçimde elde edildiği görülmektedir. %80 stokiyometrik oranda alüminyum içeren deneyde nikel miktarının beklenenden yüksek, demir oranının beklenenden

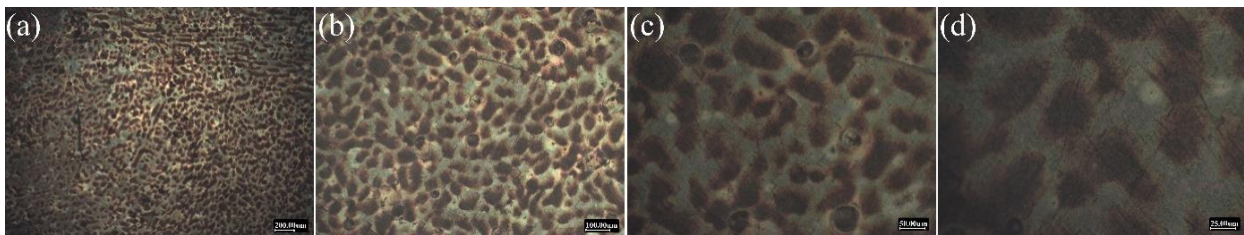
düşük olması nikelin ilk olarak indirgenip reaksiyon enerjisinin önemli bir miktarını tüketmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda demiri indirgeyebilecek miktarda enerjinin oluşmadığı görülmüştür. Cüruftaki demir oranının yüksekliği bu teoriyi destekler niteliktedir, nitekim kalan deneylerin hiçbirinde cüruf yapısında %30 demir miktarına ulaşılmamıştır. Deneyler sonucunda alaşıma ve cürufa geçen veya saçılma sonucu kayıp olan metal dağılım oranları Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Metalotermik deneyler sonucunda elde edilen alaşım, cüruf ve saçılma oranları

Şekil 6 incelendiğinde %80 stokiometrik bileşimdeki şarjda metal kazanım verim değeri %61,70 olarak belirlenirken, bu değer %110 stokiometrik Al içeren deneyde %81,40'a kadar yükselmiştir. Sonrasında yapılan %10'luk stokiometrik alüminyum ilavesi ile metal kazanım verimi %1,4 azalarak %80 olmuştur. Şekil 6'ya bakıldığında, alüminyum stokiometrisinin %110'a kadar artmasının metal kazanım verimini yükselttiği ve stokiometri %110'un üstüne çıktığında verimde düşüş olduğu görülmektedir. Stokiometrik alüminyum oranının artması adyabatik sıcaklığı arttırmış, bu da metal kazanım verimini bir noktaya kadar yükseltmiştir. Alüminyum stokiometrisinin %120'ye çıkmasıyla birlikte verimin düşme sebebi gereğinden fazla olan alüminyumun kendi kendini redükleyebilen hale gelmesidir. Bu durum, alüminyum miktarının daha da artmasının metal kazanım verimini olumsuz etkileyeceğini göstermektedir. Bu sebeple %120'nin üzerindeki alüminyum stokiometrisi ile ilgili deney yapılmamıştır. Metalotermik yöntemle yapılan deneyler sonucunda %110 alüminyum stokiometrisinin optimum parametre olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda değişen alüminyum stokiometrisiyle optimum koşullar belirlendikten sonra, en iyi sonucun elde edildiği %110 Al ilaveli numunenin mikroyapı incelemesi optik mikroskop kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu numunenin optik mikroskop mikrografları Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde açık renkli olarak görülen demir yapısı üzerinde Ni fazlarının homojen çökeltiler halinde konumlandığı görülmüştür. Şekil 7 (b) ve (c)'de Ni'ye kıyasla daha koyu olarak görülen kısımlar yapıda belirli miktarda porozitenin olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. %110 stokiyometrik alüminyum içeren metalotermik redüksiyon deneyinde elde edilen numunenin optik mikroskop mikrografları: (a) 40x büyütme, (b) 100x büyütme, (c) 200x büyütme, (d) 400x büyütme

Oksitlerin Ellingham Diyagramı incelendiğinde, magnezyumun oksijen afinitesinin alüminyumdan yüksek olduğu görülmüş, daha düşük stokiyometrilere indirgeyici olarak alüminyum yerine magnezyum kullanılmasının daha iyi sonuç verebileceği düşünülmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, çelik sürekli döküm tesislerinde oluşan tufalden, metalotermik indirgeme işlemi ile bir demir esaslı alaşım olan ferronikel (FeNi) üretimi gerçekleştirilmiştir. Metalotermik redüksiyon deneyleri gerçekleştirilirken, artan alüminyum stokiyometrisinin metal kazanım verimleri üzerindeki etkisi incelenmiş, %110 stokiyometrik karışımda elde edilen %81,40 metal kazanım verimi ulaşılan en iyi sonuç olmuştur. Deneylerin XRF analiz sonuçları incelendiğinde, hedef alaşıma %90, %100 ve %110'luk alüminyum stokiyometrilere ile çalışılan deneylerde ulaşıldığı görülmüştür. En iyi sonucun elde edildiği %110 stokiyometrik bileşimdeki yapı optik mikroskop ile incelenmiş, Fe matrisin üzerinde Ni yapılarının homojen olarak dağıldığı ve yapıda herhangi bir empüritenin bulunmadığı görülmüştür.

Teşekkür

Yazar karakterizasyon çalışmalarındaki yardımları için Selçuk Kan'a, numune hazırlama konusundaki yardımları için Gizem Baran'a teşekkür eder.

Kaynaklar

- [1]. Martin M. I., Lopez F. A., Torralba J.M., 2012. Production of Sponge Iron Powder by Reduction of Rolling Mill Scale, *Ironmaking & Steelmaking*, 2012, 39 (3), 155-162.
- [2]. Cho S., Lee J., Metal Recovery from Stainless Steel Mill Scale by Microwave Heating, *Metals and Materials International*, 2008, 14 (2), 193-196.
- [3]. Türkiye Çelik Üreticileri Derneği, Demir Çelik Cüruf Raporu, 2015, Ankara, Türkiye.
- [4]. Legodi M. A., De Waal D., The Preparation of Magnetite, Goethite, Hematite and Maghemite of Pigment Quality from Mill Scale Iron Waste, *Dyes and Pigments*, 2007, 74 (1): 161-68.
- [5]. Wang Z., Pinson D., Chew S., Monaghan B. J., Pownceby M. I., Webster N. A. S., Rogers H., Zhang G., Effect of Addition of Mill Scale on Sintering of Iron Ores, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47 (5), 2848-2860.
- [6]. Martin M. I., Lopez F. A., Alguacil F. J., Use of By-Products of the Steelmaking Industry for Removing Pb+2 Ions from Aqueous Effluents, 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy, 34-37, 12-13 Kasım 2009, Madrid, İspanya.
- [7]. Murthy Y. I., Stabilization of Expansive Soil Using Mill Scale, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2012, 4 (2), 629-632.
- [8]. Azad A. M., Kesavan S., Al-Batty S., Redemption of Microscale Mill Waste into Commercial Nano Scale Asset, *Key Engineering Materials*, 2008, 380, 229-255.
- [9]. Bantsis, G., Sikalidis C., Betsiou M., Yioultsis T., Xenos Th., Electromagnetic Absorption, Reflection and Interference Shielding in X-band Frequency Range of Low Cost Ceramic Building Bricks and Sandwich Type Ceramic Tiles Using Mill Scale Waste as an Admixture, *Ceramics International*, 2011, 37 (8), 3535-3545.
- [10]. Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport, W. G., *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier, 2011, Amsterdam.
- [11]. Gasik, M., *Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology*, Butterworth Heinemann, 2013 Oxford.

- [12]. Yildiz I., Erol A., Investigation of Mechanical Properties of Fe-Doped Intermetallic NiAl, *El-Cezerî Journal of Science and Engineering* 2017, 4 (3), 349-354.
- [13]. Engels, S., Nowak, A., *Auf der Spur der Elemente (Searching for the Elements)* (3rd Ed.), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983, Leipzig.
- [14]. Tylecote, R. F., *History of Metallurgy* (3rd Ed.), The Metals Society, 1984, London.
- [15]. Volkert, G., Frank, K. D., *Metallurgie der Ferrolegierungen*, 2nd edition, Springer-Verlag, 1972, Berlin.
- [16]. Gungor M. N., Benzesik K., Bugdayci M., Yucel O., Production of Molybdenum, Nickel, Chromium Containing Iron Based Alloys Via Metallothermic Process, XIV. INFACON: International Ferro-Alloys Congress, 2015, Kiev, Ukrayna.
- [17]. Bugdayci M., Alkan M., Turan A., Yucel O., Production of Iron Based Alloys from Mill Scale through Metallothermic Reduction, *High Temperature Materials and Processes*, 2018, 37 (9-10), 889–898.
- [18]. Bale, C. W., Bélisle E, Chartrand P., Deckerov S. A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., *FactSage Thermochemical Software and Databases - Recent Developments*, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2009, 33 (2), 295-311.