

Çemtaş Çelik Fabrikasında Hidrojen Kontrolü

• *Hydrogen Control at Çemtaş Steel Plant*

Hazal Suna¹, İsmail İrfan Ayhan¹, Mehmet Akpınar¹,
Naci Sevinç²

¹Çemtaş Çelik Makine Sanayi, ²Atılım University - Türkiye

Abstract

With the previous research done at ÇEMTAŞ, it has been understood that the factor effecting the internal defects found in final products is not only inclusions but also hydrogen content. In the light of this finding, a study on investigating the source of hydrogen pick up during steelmaking was initiated. ÇEMTAŞ steelmaking practice was investigated by making hydrogen pick up measurements at different stages of steelmaking. Various modifications on steelmaking practice were done in order to prevent hydrogen pick up and effects of these modifications were also analyzed. The results have shown that amount of hydrogen pick up and thereby production losses that arise from internal defects are significantly reduced by these modifications.

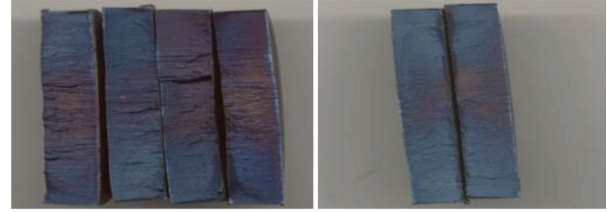
Özet

ÇEMTAŞ'ta daha önce oksit kalıntılarının azaltılması amacı ile yapılan araştırmalarda son ürünlerdeki iç hata miktarı için sadece kalıntıların değil, hidrojenin de önemli bir faktör olduğu görülmüştür. Bu yüzden hidrojen kaynaklı iç hataları azaltarak çeliğin kalitesini arttırmak için yeni proje kapsamında çelik üretim prosesinin sıvı çeliğin hidrojen kapması açısından kritik olduğu belirlenen aşamalarında hidrojen ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler ile beraber çeliğin üretim sırasında hidrojen kaptığı aşamaların belirlenmesi ve bunların etkilerinin azaltılması için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda fire miktarlarında önemli azalmalar kaydedilmiştir.

1. Giriş

ÇEMTAŞ'ta daha önce yapılan çalışma^[1] ile beraber oksit kalıntılarında kaynaklanan üretim kayıpları önemli derecede azaltılmış ancak tamamen ortadan kaldırılamamıştır. Bunun üzerine ÇEMTAŞ'ta Şekil 1'deki gibi görülmeye devam eden iç hataların sebeplerinin araştırılması için bu çalışma başlatılmıştır.

İç hatalı bölgelerden alınan mavi kırılma örneklerinin mikroskopik incelemesinde malzemenin merkezinde mikro boyutta çatlakların olduğu görülmüştür. Aynı zamanda ürünlerin haddelendiği çapın azalması yani ezme oranının artması ile iç hata kaynaklı fire miktarlarında bir azalma olduğu saptanmıştır. Bu durum göz önüne alınarak çelikte bulunan hidrojen ile iç hatalar arasında bir ilişki olduğu düşünülmüştür.



Şekil 1. İç hatalı bölgeden alınan mavi kırılma örnekleri

Çelikteki ana hidrojen kaynağı çeliğe temas eden su buharıdır ve Raksiyon 1'e göre çeliğe girmektedir.

$$H_2O = 2H \text{ (ppm)} + O \text{ (ppm)} \quad (1)$$

Ayrıca, element veya bileşik halinde hidrojen bulunduran ve üretim esnasında sıvı çelik ile temas olan maddelerden de çeliğe hidrojen girebilmektedir.^[2]

$$\frac{1}{2} H_2 = H \quad (2)$$

Sıvı çelikteki hidrojen çözünürlüğü Reaksiyon 2'ye göre analiz edilmektedir. Reaksiyon 2 ile sıvı çeliğe hidrojen girişi olmamakta ancak bu reaksiyonun tersi olarak hidrojen çelikte H₂ gazı oluşturarak kalabilmektedir.^[3] Katılma sırasında çelik içerisinde hapsolan bu hidrojen son üründe görülebilecek bazı hatalara yol açabilmektedir. Bu yüzden katılma öncesi sıvı çelik içerisindeki hidrojen miktarının olabildiğince az tutulması gerekmektedir.

2. Deneysel Çalışmalar

ÇEMTAŞ'ta çelik üretimi sırasında elektrik ark ocağı, 1. pota ocağı, vakumda gaz alma ünitesi (VD), 2. pota ocağı ve sürekli döküm makinası ile yapılmaktadır. Çelikhanede üretilen bu kütüklerin haddelenmesi ile

üretileen yuvarlak ürünler tahribatsız test ünitelerinde yüzey ve iç hatalara karşı test edilmektedir.

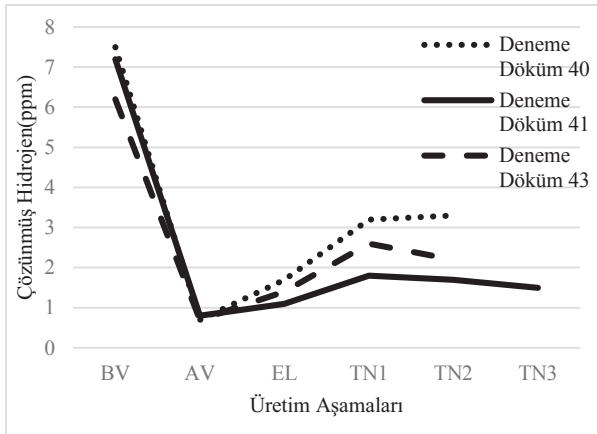
Yapılan bu çalışma kapsamında deneme olarak seçilen dökümlerde için ÇEMTAŞ'ta rutin olarak yapılandır daha fazla ölçüm yapılmıştır. Çelik yapım sürecinin birçok aşamasında çelik içerisinde bulunan çözünmüş oksijen ve hidrojen miktarları Electronite marka ölçüm kartuşları kullanılarak ölçülmüştür. Farklı aşamalarda sıvı çelikten alınan örneklerin kimyasal analizleri ARL 4460 optik emisyon spektrometresi ile yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Hidrojen Seviyelerinin Belirlenmesi

Son üründe ortaya çıkarabileceği olumsuzluklardan dolayı katılaşıma öncesinde sıvı çelik içerisinde bulunan hidrojen miktarı oldukça önemlidir. Çalışmanın başında tandište altı farklı döküm için hidrojen ölçümleri yapılmış ve ölçümlerden tandište bulunan sıvı çelik içerisindeki hidrojen miktarının 3.5 ppm civarında olduğu görülmüştür. ÇEMTAŞ'ta daha önce yapılan ölçümlerde 10-15 dakikalık vakum işlemi ile hidrojen miktarının 1 ppm'den daha az seviyelere indirildiği belirlenmiştir.^[1]

Yapılan ölçümler ile vakum sonrası çeliğin hidrojen kaptığı kesinleştirildikten sonra üç farklı dökümde vakum öncesi (BV), vakum sonrası (AV), pota ocağı sonu (EL), tandiş (TN1, TN2, ..) aşamalarında hidrojen ölçümleri yapılmıştır.

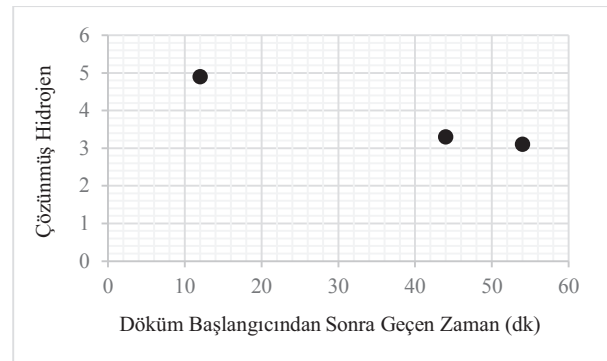


Şekil 2. Çelik üretim aşamaları sırasında hidrojen miktarındaki değişim

Şekil 2'de vakum sonrası pota ocağındaki hidrojen seviyesinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Ancak en büyük artış sıvı çeliğin potadan tandişe transferi sırasında gerçekleşmekte ve tandište geçen zamanla hidrojen miktarı azalmaktadır. Vakum sonrası pota ocağındaki ve sürekli dökümdeki hidrojen kapma miktarları ayrıca incelenmiştir.

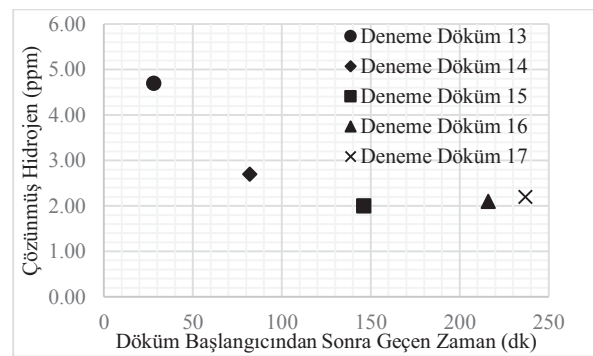
3.2. Sürekli Döküm Sırasında Hidrojen Kapma

Şekil 3'teki çalışma kapsamında yapılan 9 no'lu deneme dökümüne aittir. Görüldüğü gibi ölçümler farklı zaman aralıklarında yapılmış ve 12. dakikada 5 ppm olan tandiş hidrojen miktarı 50. dakika sonunda 3 ppm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar sıvı çeliğin potadan tandişe aktarılırken hidrojen kaptığını ancak tandişteki hidrojen miktarının zamanla azaldığını göstermektedir. Sıvı çelik potadan tandişe aktarılırken hidrojen kaynağı olabilecek pota ara tüpü, tandiş astarı ve tandiş örtü tozu gibi birçok malzemeye temas etmektedir. Hidrojen çeliğe dökümün başlangıcında yoğun olarak girerken zaman geçtikçe sürekli döküm ekipmanlarındaki hidrojenin azalması ile beraber çeliğin kaptığı hidrojen miktarının da azalması beklenmektedir.



Şekil 3. Deneme dökümü 9 için sürekli döküm esnasında tandište yapılan hidrojen ölçümleri

Bazı durumlarda dökümler art arda tek tandiş kullanılarak dökülmekte ve bunlar bindirme döküm olarak adlandırılmaktadır. Yukarıdaki bulguların ışığında üretilen ilk dökümün hidrojen kapma miktarının devam eden bindirme dökümlerden daha fazla olması beklenilmiştir. Çalışma kapsamında deneme olarak üretilen 5 bindirme dökümünün hidrojen ölçümleri Şekil 4'te verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi tandişteki hidrojen miktarı bindirilen her döküm ile düşmektedir.



Şekil 4. Bindirme dökümlerdeki hidrojen değişimi

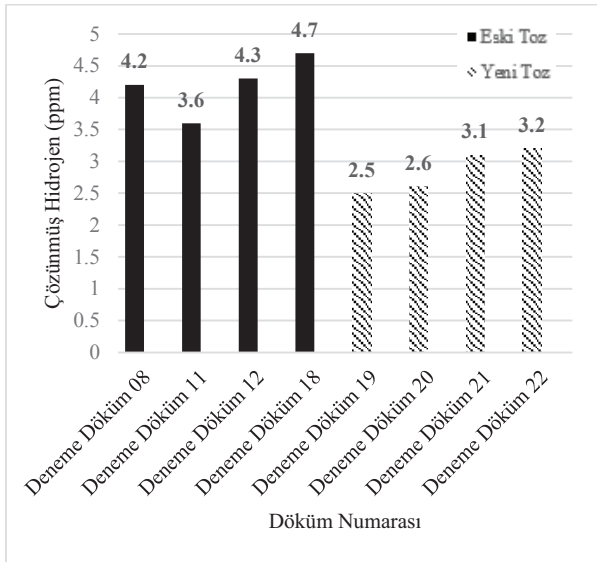
Bu sonuçlar, çeliğe giren hidrojen miktarının genellikle dökümün başlangıcında sıvı çeliğin pota ara tüpü, tandiş

ve döküm tozları (tandış örtü tozu ve yalıtım tozları) ile yaşanan ilk teması sırasında yükseldiğini göstermektedir.

Tandış örtü tozunun etkisi

Tandış örtü tozu tandış yüzeyinde oluşturduğu sıvı faz ile dökümün hava ile temasını ve ısı kaybını engellemek için kullanılmaktadır. ÇEMTAŞ çelik üretiminde kullanılan örtü tozu oldukça yüksek MgO (%45-55) içermektedir.

Bu tozun yüksek miktardaki MgO içeriğinden dolayı erime noktasının tandışteki sıvı çeliğin sıcaklığından (yaklaşık 1550 °C) yüksek olabileceği düşünülmüştür. Üretim sırasında da bu tozun tamamen erimiş bir yapı oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Buna dayanarak daha düşük MgO (%12-14) içeren başka bir tozun denenmesine karar verilmiştir.



Şekil 5. Tandış örtü tozunun değiştirilmesinin çelikteki hidrojen miktarına etkisi

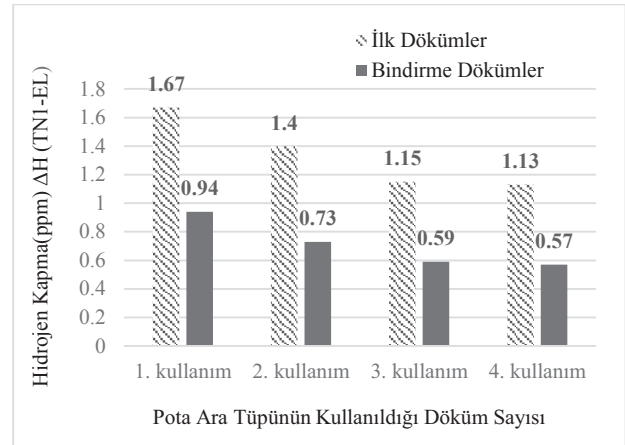
Şekil 5'teki veriler incelendiğinde yeni tozun kullanıldığı dökümlerde hidrojen miktarının çok daha az yükseldiği görülmüştür. Bu sonuçların ardından ÇEMTAŞ'ta çelik üretiminde yeni alınan toz kullanılmaya başlanmıştır.

Pota ara tüpünün etkisi

Al_2O_3 , SiO_2 ve karbon içeren pota ara tüpü sıvı çeliğin potadan tandışe geçişi sırasında çeliğin hidrojen kaynaklarından biri olan hava ile temasını kesmek için kullanılmaktadır. ÇEMTAŞ'ta pota ara tüplerinin H_2O ve diğer uçucu maddelerin uzaklaştırılması için ısıtılmasında kullanılacak herhangi bir düzenek olmadığı için ısıtma yapılamamaktadır. Ancak pota ara tüpleri birden fazla dökümde kullanılabilirdiği için ilk döküm sonrasında yeterli miktarda ısıtmanın sağlanması ile bu maddelerin pota ara tüpünden uzaklaştırılması da

sağlanmaktadır. Bu sebeple ilk kez kullanılan pota ara tüpüyle üretilen dökümlerin devam eden bindirme dökümlerden daha fazla hidrojen içermesi beklenmektedir.

Pota ara tüpünün birden fazla dökümde kullanılmasının dökümlerin hidrojen kapma miktarı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 39 deneme dökümü üretilmiştir. Şekil 6'da pota ara tüpünün 1., 2., 3. ya da 4. kullanımda oluşuna göre ortalama hidrojen kapma miktarları ilk ve bindirme dökümler için görülmektedir. Burada pota ara tüpünün kullanım sayısı arttıkça sıvı çeliğin hidrojen kapma miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum pota ara tüpünün hidrojen kaynaklarından biri olduğunun da göstergesidir.



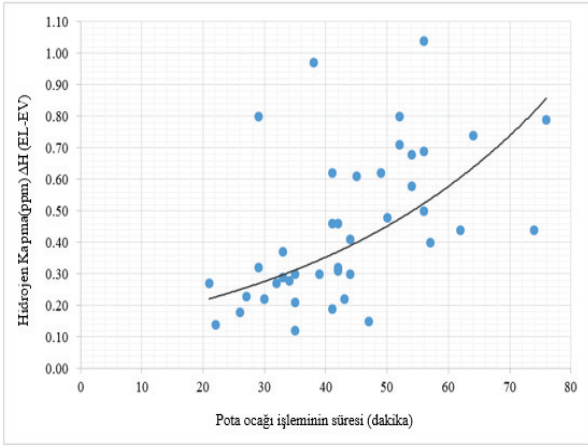
Şekil 6. Ara tüp kullanma sayısının ilk ve bindirme dökümlerde çeliğin hidrojen kapmasına etkisi

3.3. Pota Ocağında İşlemleri Sırasında Hidrojen Kapma

Pota ocağı işlemleri sırasında çeliğin kaptığı hidrojen miktarının belirlenmesi için 41 farklı dökümde vakum sonrası ve pota ocağı işleminin sonunda hidrojen ölçümleri yapılmıştır. Şekil 7'de pota ocağında kapılan ortalama hidrojen miktarının 0.45 ppm olduğu ve bununla beraber zamanla neredeyse doğrusal olarak arttığı görülmektedir.

Vakum işlemi sonrasında pota ocağında çeliğin kimyasal kompozisyonuna göre tel beslemesi, sürekli döküm için gerekli sıcaklığa ısıtılması, homojenliğinin sağlanması ve henüz yüzdürülemeyen kalıntıların uzaklaştırılması için hafifçe karıştırılması gibi işlemler yapılmaktadır. Bu süreçlerin hepsi hidrojen kapma kaynağı olarak kabul edilmektedir.

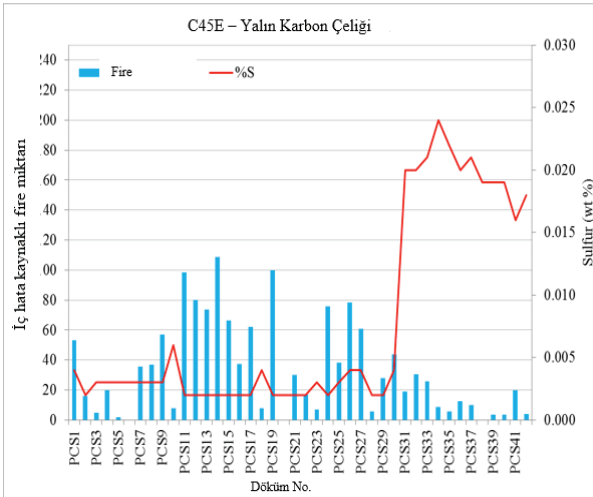
ÇEMTAŞ üretiminde pota ocağı işlemi ortalama 30 dakika sürmektedir ve bu sürenin çeliğin hidrojen kapması için kısa olduğu düşünülmektedir. Şekil 7'de görüldüğü gibi de pota ocağı işlemleri sırasında çeliğin hidrojen kapması dökümün bu proseste kalış süresinin kısa tutulması ile önlenmektedir.



Şekil 7. Pota ocağında geçen süreye göre hidrojen kapma miktarı

3.4. Kükürdün Etkisi

ÇEMTAŞ'ta hem uluslararası standartlardan oldukça düşük bir seviye olan %0.005 oranında kükürt içeren çelikler hem de yüksek işlenebilirlik talep eden müşteriler için daha yüksek miktarlarda kükürt içeren çelikler üretilebilmektedir.



Şekil 8. Farklı kükürt miktarlarına sahip C45E kalitesindeki çeliklerde üretim kayıpları

Şekil 8'de C45E kalitesine ait çeşitli dökümlerin içerdiği kükürt miktarları ve iç hata ayırım oranları arasındaki ilişki gösterilmektedir. Kükürdün iç hataların azalmasını sağlayan bu olumlu etkisinin hidrojen ile ilişkili olduğu düşünülmüştür.

Kükürdün çelik içerisinde oluşturduğu kalıntılar üzerindeki boşluklar H_2 gazının difüzyonu ile doldurulmaktadır. Kalıntılar üzerindeki bu boşlukların hacimleri sabit olduğundan, bir kalıntı üzerinde birikecek hidrojen miktarı ve dolayısıyla hidrojen gazının basıncı sülfid kalıntılarının sayısı azaldıkça artmaktadır. Bu sebeple hidrojen kaynaklı çatlak oluşma olasılığı da sülfid kalıntılarının sayısının artması ile azalmaktadır.

Kükürdün etkisi üzerine yapılan bu çalışmanın sonuçları Fruehan^[4] tarafından düşük hidrojen içeren çelikler ile yapılan ve hidrojen çatlamlarının görülmesinin daha düşük miktarda kükürt içeren çeliklerde görülme olasılığının fazla miktarda sülfür içeren çeliklere göre daha yüksek olasılığa sahip olduğunu ortaya koyan çalışmanın sonuçları ile uyuzmaktadır.

4. Sonuç

Yapılan çalışma sonucunda çelikteki hidrojen miktarında sürekli dökümde görülen artışın çeliğin tandiş örtü tozu ve pota ara tüpüyle olan temasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Alınan önlemler ve yapılan değişiklikler ile hidrojen miktarları önemli ölçüde düşürülmüştür.

Pota ocağında yapılan ölçümlerde ise ÇEMTAŞ üretim pratiğindeki sıvı çeliğin pota ocağında kalış süresinin çeliğin hidrojen kapmasının önlenmesi için yeteri kadar kısa olduğuna karar verilmiştir.

Bunlara ek olarak, yapılan çalışma ile iç hataların azalmasını sağlayan kükürt ilavesinin tüm kalitelere uygulanmasına karar verilmiştir. Ayrıca kükürdün iç hataların azalmasını sağlayan olumlu etkisinin detaylı araştırılması için ÇEMTAŞ'ta yeni bir Ar-Ge projesi başlatılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK (3120766 no'lu TEYDEB projesi) ve ÇEMTAŞ tarafından finanse edilmiştir.

Referanslar

- [1] Şahin, B. (2012) Inclusion Control at Çemtaş Steel Plant (Master's Thesis) Retrieved from Middle East Technical University's Catalog
- [2] Misra, S., YUN, L., & Sohn, I. (2009). Hydrogen and nitrogen control in steelmaking at US Steel. Iron & steel technology, 6(11), pp. 43-52.
- [3] Turkdogan, E. T. (1996). Fundamentals of Steelmaking London: Institute of Materials.
- [4] Fruehan, R.J., "A Review of Hydrogen Flaking and its Prevention," ISS Transactions, pp. 61-69, August 1997, ISS Foundation, Pittsburgh, PA