

**SÜREKLİ DÖKÜM TANDIŞLERİNDEKİ CÜRUF İLE  
REFRAKTER ETKİLEŞİMLERİ**

**2016  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**İsmail ŞİŞLİ**

**SÜREKLİ DÖKÜM TANDIŞLERİNDEKİ CÜRUF İLE REFRAKTER  
ETKİLEŞİMLERİ**

**İsmail ŞİŞLİ**

**Karabük Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK  
Ocak 2016**

İsmail ŞİŞLİ tarafından hazırlanan "SÜREKLİ DÖKÜM TANIŞILARINDAKİ CÜRUF İLE REFRAKTER ETKİLEŞİMLERİ" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğuna onaylarım.

Prof. Dr. Ali GÜNGÖR

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. **Bol** 2016

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Mustafa Sabri GÖK (Bartın Üniversitesi)

Üye : Prof. Dr. Ali GÜNGÖR (Karabük Üniversitesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Memiş İŞİK (Karabük Üniversitesi)



**23.01.2016**

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

İsmail ŞİŞLİ

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **SÜREKLİ DÖKÜM TANDIŞLARINDEKİ CÜRUF İLE REFRAKTER ETKİLEŞİMLERİ**

**İsmail ŞİŞLİ**

**Karabük Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. Ali GÜNGÖR**

**Ocak 2016, 74 sayfa**

Bu tez çalışmasında sürekli döküm tandişlerinde karşılaşılabilecek farklı cürufların kullanılan tandiş çalışma astarı refrakterlerine olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, pota fırınındaki işlem sonunda farklı dökümlerden on adet cüruf numunesi alınmıştır. Cüruflar öğütüldükten sonra, cürufların kimyasal kompozisyonları ve fazlar spektral analiz ve X-ışınları kırınımı metoduyla belirlenmiştir.

Farklı cürufların refrakter üzerindeki etkileri belirlemek için bütün deneylerde aynı özellik ve kimyasal kompozisyondaki tandiş çalışma astar refrakteri kullanılmıştır. Refrakter krozeler %83 civarında MgO içeren tandiş püskürtme malzemesi kullanılarak ve refrakter toz-su karışımı standart kalıplara dökülerek üretilmiştir. Refrakter-cüruf korozyon testleri öncesi, krozeler 1200 °C sıcaklığa kadar ısıtma ve sonrasında fırında oda sıcaklığına soğutma ile sinterlenmiştir.

Cüruf-refrakter korozyon testleri 1550 °C'da 2,5 saat bekletme ve sonrasında fırında oda sıcaklığına soğutularak yapılmıştır. Korozyon testleri sonrasında farklı cürufların refrakter üzerindeki etkileri ilk olarak görsel olarak incelenmiştir. Daha sonra, refrakter ile etkileşime girmiş cürufların XRF, XRD ve SEM metotları ile kimyasal, faz ve yüzey analizleri yapılmıştır.

Korozyon öncesi alınan XRF sonuçlarından cürufların ağırlıklı olarak CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Korozyon sonrası yapılan XRF analizlerinden bütün cüruflardaki SiO<sub>2</sub> ile K<sub>2</sub>O miktarının arttığı, S, TiO<sub>2</sub>, MnO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in ise azaldığı belirlenmiştir. Refrakter ve cüruf arasındaki oksit geçişi refrakterin kimyasal kararlılığı bozarak aşınmaya veya korozyona neden olmaktadır.

Yapılan difraksiyon (XRD) analizlerinden oksitlerin bireysel halde bulunmadığı, diğer metalik elementlerle reaksiyona girerek kompleks oksitler oluşturduğu belirlenmiştir. Bu oksitler genellikle kalsiyum bazlı oksitlerdir (kalsiyum silikat, kalsiyum alüminat gibi).

SEM analizlerinden refrakter-cüruf ara yüzeyinde ıslatmanın iyi olduğu belirlenmiştir. Fakat cürufun refraktere pek nüfuz edemediği gözlemlenmiştir. EDX analizlerinden, cüruftaki oksitlerin C, Mg, Si ve Al elementlerince zengin olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** Refrakter, sürekli döküm, tandiş, cüruf, etkileşim.

**Bilim Kodu** : 915.1.122

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

**Slag and refractory interactions in continuous casting tundishes**

**İsmail ŞİŞLİ**

**Karabük University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Metallurgy and Materials Engineering**

**Thesis Advisor:**

**Prof. Dr. Ali GÜNGÖR**

**January 2016, 74 pages**

In this thesis study, the effects of different slag that is encountered in continuous casting tundishes on the refractory lining of the tundish was examined. For this purpose, ten different slag samples were taken at the end of the ladle furnace process. After grinding the slags, chemical composition of the slags and phases were determined using spectral analysis and X-ray diffraction methods.

Tundish working lining refractory of the same nature and chemical composition were used in all experiments to determine effects on different refractory slag. Refractory crucibles were produced using tundish spray materials containing about 83% MgO and pouring the refractory powders-water mixture into the standard mold. Before the refractory-slag corrosion tests, the crucibles were sintered by heating them to 1200 °C temperature and then furnace cooling to room temperature.

The refractory-slag corrosion tests were done at 1550 °C for 2.5 hours and then samples were furnace cooled to room temperature. Effects of different slags on the refractories after corrosion tests were examined first visually. After that, chemical composition, phases and surface analysis of the slags interacted with the refractories were determined using XRF, XRD and SEM methods.

XRF results taken before corrosion tests showed that slags are formed mainly from CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides. From the XRF results after corrosion tests, it was determined that the amount of SiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O increased but S, TiO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreased in all slags. Transition of oxides between the refractory and slag degrades the chemical stability of the refractory and causes wear or corrosion.

From the XRD analyses, it was determined that individual oxides are not present in the slags but they forms complex oxides by reacting other metallic elements. These oxides are mainly calcium based oxides (Calcium silicate, calcium aluminate etc.).

From SEM analyses, it was determined that there was a good wetting in refractory-slag interface. However, it was observed that there was not enough slag penetration into the refractory. From the EDX analyses, it was seen that the oxides in the slags are rich by Ca, Mg, Si, and Al elements.

**Key Word** : Refractory, continuous casting, tundish, slag, interaction.

**Science Code** : 915.1.122



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım esnasında verdiği destek ve katkılardan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Ali GÜNGÖR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalardaki katkılarından dolayı Araştırma görevlisi Sn. Sedef ŞİŞMANOĞLU'na teşekkür ederim.

Testler aşamasında kullandığımız fırının yapımındaki malzeme yardımlarından ötürü Sn. İsmail ÖN'e ve tüm SÜPERATEŞ firması ailesine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar esnasında yardımlarını esirgemeyen tüm KARDEMİR Kalite Yönetim ve Laboratuvarlar Müdürlüğü çalışanlarına ve özellikle Sn. Gülüm ÖZDUMAN'a teşekkür ederim.

Özellikle sürekli döküm yöntemi ile ilgili kısmın kaleme alınmasındaki yardımlarından ötürü Kardemir A.Ş. Sürekli Dökümler Başmühendisi Sn. Ayberk ÖZDUMAN'a teşekkür ederim.

Tez aşamasındaki yardımlarından dolayı KÜMAŞ ailesine ve Dr. Beyhan ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarına KBÜ-BAP-13/2-YL-042 kodlu BAP projesi ile verdikleri desteklerden dolayı Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Sabır ve destekleri için aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvi
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	2
REFRAKTER MALZEMELER .....	2
2.1. REFRAKTERLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİ .....	3
2.1.1. Ergime Noktası .....	3
2.1.2. Ölçü ve Boyutsal Kararlılık .....	3
2.1.3. Porozite .....	3
2.1.4. Hacim Ağırlığı .....	3
2.1.5. Soğukta Basınca Dayanım .....	4
2.1.6. Refrakterlik (Seğer Konileri) .....	4
2.1.7. Yük Altında Refrakterlik .....	4
2.1.8. Yüksek Sıcaklıkta Sünme (Creep) .....	5
2.1.9. Sıcakta Kırılma Mukavemeti (Hot Modules of Rupture, HMOR) .....	5
2.1.10. Yüksek Sıcaklıkta Boyut Değişiklikleri .....	5
2.1.11. Termal Şok Direnci .....	5
2.2. REFRAKTERLERİN SINIFLANDIRILMASI .....	5
2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma .....	5

	<u>Sayfa</u>
2.2.2. Üretim Yöntemlerine Göre Sınıflandırma.....	6
2.2.3. Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	6
<b>BÖLÜM 3 .....</b>	<b>8</b>
<b>ÇELİK ÜRETİMİNDE SÜREKLİ DÖKÜM YÖNTEMİ .....</b>	<b>8</b>
3.1. SÜREKLİ DÖKÜM PROSESİNİN İŞLEYİŞİ.....	8
3.2. TANDIŞ METALURJİSİ.....	11
3.3. SÜREKLİ DÖKÜM TANDIŞLARI VE KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELER.....	14
3.4. TANDIŞ PÜSKÜRME MALZEMELERİ.....	17
3.5. TANDIŞ PÜSKÜRME MALZEMELERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER .....	19
3.5.1. Refrakter Malzeme Üretiminde Manyezit.....	19
3.6. SÜREKLİ DÖKÜM TANDIŞLARINDA REFRAKTER AŞINMALARI....	22
3.7. CÜRUF REFRAKTER ETKİLEŞİMLERİ .....	27
3.7.1. Cürufun Bazikliği Ve Optik Baziklik.....	29
3.7.2. Cüruflarda Flux Etkisi .....	31
3.7.3. CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Cüruf Yapısı .....	32
<b>BÖLÜM 4 .....</b>	<b>34</b>
<b>DENEYSEL ÇALIŞMA .....</b>	<b>34</b>
4.1. DENEYDE KULLANILAN REFRAKTER VE CÜRUF ÖRNEKLERİ .....	34
4.1.1. Refrakter Krozelerin Hazırlanması.....	34
4.1.2. Cüruf Numunelerinin Hazırlanması .....	36
4.1.2. Cüruf Refrakter Korozyon Testinin Uygulanması .....	37
<b>BÖLÜM 5 .....</b>	<b>40</b>
<b>DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>40</b>
5.1. CÜRUF NUMUNELERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONLARI.....	40
5.2. CÜRUF KOROZYON TESTİ SONRASI REFRAKTER KROZELERİN GÖRSEL İNCELEMESİ.....	44
5.3. ENERJİ DAĞILIM X-IŞINLARI (EDX) SPEKTRUMU (EDS) İLE YAPILAN KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI .....	47

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.3.1. Numune-1 EDS sonuçları .....	47
5.3.2. Numune-2 EDS sonuçları .....	50
5.3.3. Numune-3 EDS sonuçları .....	51
5.3.4. Numune-4 EDS sonuçları .....	52
5.3.5. Numune-5 EDS sonuçları .....	53
5.3.6. Numune-6 EDS sonuçları .....	54
5.3.7. Numune-7 EDS sonuçları .....	55
5.3.8. Numune-8 EDS sonuçları .....	56
5.3.9. Numune-9 EDS sonuçları .....	57
5.3.10. Numune-10 EDS sonuçları .....	58
5.4. CÜRUF NUMUNELERİNİN KOROZYON TESTİ ÖNCESİ VE SONRASI XRD SONUÇLARI .....	59
BÖLÜM 6 .....	61
SONUÇLAR .....	61
BÖLÜM 7 .....	63
EKLER .....	63
7.1. KOROZYON TESTİ ÖNCESİ CÜRUF LARIN XRD GRAFİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI .....	63
7.2. KOROZYON TESTİ SONRASI CÜRUF LARIN XRD GRAFİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI .....	66
7.3. CÜRUF LARIN KOROZYON TESTİ ÖNCESİ VE SONRASI XRD GRAFİKLERİ .....	69
KAYNAKLAR .....	72
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Seger konileri .....	4
Şekil 3.1. Dikey sürekli döküm makinasının şematik görünümü .....	9
Şekil 3.2. Sürekli döküm prosesinin kesit görünümü .....	10
Şekil 3.3. Farklı tandiştir dizaynları .....	12
Şekil 3.4. Tandiştirte oluşan cüruf ve toz tabakasının yapısı .....	13
Şekil 3.5. Sürekli döküm tandiştir .....	15
Şekil 3.6. Tandiştir püskürtme makinası .....	16
Şekil 3.7. Tandiştir püskürtme uygulaması örnekleri .....	17
Şekil 3.8. MgO-CaO-SiO <sub>2</sub> üçlü faz diyagramı .....	22
Şekil 3.9. Sürekli döküm tandiştirinde MgO esaslı astar uygulaması .....	23
Şekil 3.10. Tandiştirlerdeki cüruf bölgesi aşınmaları .....	24
Şekil 3.11. MgO oranları ile döküm sayılarının karşılaştırılması .....	26
Şekil 3.12. CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> faz diyagramı .....	32
Şekil 3.13. 1600 °C'da MgO ve CaO'in, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranına bağlı olarak çözünebilirliği .....	33
Şekil 4.1. Teflon refrakter kalıbı .....	35
Şekil 4.2. Hazırlanan refrakter harcı numunelerinin şekil ve ölçüleri .....	35
Şekil 4.3. Tandiştir harcı ön ısıtma grafiği .....	36
Şekil 4.4. Cüruf refrakter korozyon testi sıcaklık eğrisi .....	38
Şekil 5.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oranına bağlı olarak MgO ve CaO değerleri .....	41
Şekil 5.2. Numune-1 ve Numune-2 (Cüruf korozyon testi sonrası) .....	44
Şekil 5.3. Numune-3 ve Numune-4 (Cüruf korozyon testi sonrası) .....	44
Şekil 5.4. Numune-5 ve Numune-6 (Cüruf korozyon testi sonrası) .....	45
Şekil 5.5. Numune-7 ve Numune-8 (Cüruf korozyon testi sonrası) .....	45
Şekil 5.6. Numune-9 ve Numune-10 (Cüruf korozyon testi sonrası) .....	45
Şekil 5.7. Numune-1, cüruftan alınan EDX spektrumu .....	48
Şekil 5.8. Numune-1, refrakterden alınan EDX spektrumu .....	49
Şekil 5.9. Numune-2, cüruftan alınan EDX spektrumu .....	50
Şekil 5.10. Numune-3, cüruftan alınan EDX spektrumu .....	51

Şekil 5.11. Numune-4, cüruftan alınan EDX spektrumu. ....	52
Şekil 5.12. Numune-5, cüruftan alınan EDX spektrumu. ....	53
Şekil 5.13. Numune-6, cüruftan alınan EDX spektrumu. ....	54
Şekil 5.14. Numune-7, cüruftan alınan EDX spektrumu. ....	55
Şekil 5.15. Numune-8, cüruftan alınan EDX spektrumu. ....	56
Şekil 5.16. Numune-9, cüruftan alınan EDX spektrumu. ....	57
Şekil 5.17. Numune-10, cüruftan alınan EDX spektrumu. ....	58
Şekil 5.18. Numune-1'e ait korozyon testi öncesi ve sonrası XRD grafiği. ....	60
Şekil 5.19. Numune-2'e ait korozyon testi öncesi ve sonrası XRD grafiği. ....	60
Şekil 7.1. 1 ve 4 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	63
Şekil 7.2. 1 ve 6 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	63
Şekil 7.3. 1 ve 7 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	64
Şekil 7.4. 1 ve 8 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	64
Şekil 7.5. 1 ve 9 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	64
Şekil 7.6. 1 ve 10 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	65
Şekil 7.7. 2 ve 3 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	65
Şekil 7.8. 2 ve 5 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri. ....	65
Şekil 7.9. 1 ve 4 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	66
Şekil 7.10. 1 ve 6 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	66
Şekil 7.11. 1 ve 7 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	67
Şekil 7.12. 1 ve 8 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	67
Şekil 7.13. 1 ve 9 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	67
Şekil 7.14. 1 ve 10 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	68
Şekil 7.15. 2 ve 3 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	68
Şekil 7.16. 2 ve 5 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri. ....	68
Şekil 7.17. 3 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri. ....	69
Şekil 7.18. 4 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri. ....	69
Şekil 7.19. 5 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri. ....	69
Şekil 7.20. 6 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri. ....	70
Şekil 7.21. 7 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri. ....	70
Şekil 7.22. 8 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri. ....	70
Şekil 7.23. 9 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri. ....	71

Şekil 7.24. 10 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri..... 71

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1. Şekli ve şekilsiz refrakterler. ....	7
Çizelge 3.1. Manyezitin fiziksel özellikleri .....	21
Çizelge 3.2. Döküm sonunda cüruf numunelerinin kimyasal kompozisyonları. ....	25
Çizelge 3.3. Örnek bir çelik cürufunun kimyasal kompozisyonu .....	28
Çizelge 3.4. Sık karşılaşılan cüruf bileşenlerinin optik baziklik değerleri ( $\Lambda$ ).....	30
Çizelge 3.5. Saf oksitlerin ergime sıcaklıkları. ....	31
Çizelge 4.1. Tandış püskürtme harcının fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	34
Çizelge 4.2. Refrakter krozelerin ön ısıtma öncesi ve sonrası ağırlıkları. ....	37
Çizelge 4.3. Cüruf numunelerinin ısıtma işlem öncesi kimyasal analizleri.....	39
Çizelge 5.1. Cüruf numunelerinin korozyon testi sonrası kimyasal analizleri. ....	42
Çizelge 5.2. Korozyon testi sonrası kimy. kompozisyonlardaki %'de değişimler. ...	43
Çizelge 5.3. Numunelerin optik baziklik değerleri ve MgO çözünebilirlikleri. ....	47



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

MgO	: Magnezyum oksit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Hematit
SiO <sub>2</sub>	: Silisyum dioksit
ZrO <sub>2</sub>	: Zirkonyum dioksit
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Kromit
Cr	: Krom
FeO	: Demir oksit (Wüstite)
MnO	: Mangan oksit
CaF <sub>2</sub>	: Florit
V	: Baziklik değeri (CaO/SiO <sub>2</sub> )
Λ	: Optik Baziklik
MoSi <sub>2</sub>	: Molibden disilis

### KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
PCE	: Pyrometric Cone Equivalent (Pirometrik Koni Eşdeğeri)
HMOR	: Hot Modules of Rupture (Sıcakta Kopma Modülü)
LPG	: Liquefied Petroleum Gas (Likit Petrol Gazı)
pH	: Power of Hydrogen (Asitlik Derecesi)
XRF	: X-Ray Fluorescence (X-Işınları Floresan Spektrometresi)
EDX	: Energy - Dispersive X-Ray (X-Işınları Enerji Dağılımı)
EDS	: Energy - Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektrumu)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işınları Kırınımı)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Yüksek sıcaklık ve/veya aşındırıcı ortamların söz konusu olduğu hemen hemen bütün proseslerde refrakter malzemeler kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ki mükemmel kimyasal ve fiziksel dirençleri nedeniyle genellikle endüstriyel fırınların veya kapların yalıtımında ve korunmasında kullanılırlar. Kullanılan refrakterlerde yaşanan problemler genellikle üretim, malzeme ve ekipman kayıplarına, dolayısıyla ciddi maddi zararlara neden olmaktadır.

Ülkemizde ham çelik üretiminin tamamı, dünyada ise %96'sı sürekli döküm yöntemi ile yapılmaktadır [1]. Sürekli döküm makinalarında üretimin aralıksız olarak ne kadar devam edeceği genellikle tandiş ömrü ile sınırlanmaktadır. Tandiş refrakterlerinin maruz kaldıkları şartlarda daha uzun süre servis verebilmeleri yönünde birçok iyileştirmeler yapılmış ve farklı tiplerde refrakterler geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı MgO esaslı tandiş püskürtme malzemeleridir.

Tandiş refrakterlerinin servis ömürlerini belirleyen farklı etkenler olmasına rağmen en önemlilerinden biri tandişteki cüruf tabakasıdır. Döküm sıcaklığındaki cüruf sürekli olarak refrakter ile etkileşim halindedir. Sürekli döküm tandişlerinde, farklı kimyasal yapılarıdaki cürufların birbirinden çok farklı refrakter aşınmalarına sebep olduğu izlenmektedir.

Bu çalışmada, pota fırınından işlem sonrasında alınan farklı kimyasal kompozisyondaki cürufların MgO esaslı tandiş püskürtme malzemesi ile etkileşimleri ve refrakter aşınmasında etkili olan faktörler incelenmiştir.

## BÖLÜM 2

### REFRAKTER MALZEMELER

Refrakterler, termal olarak kararlı mineral agregalar, bağlayıcılar ve bazı katkılardan oluşan inorganik, metalik olmayan, poroz ve heterojen malzemelerdir. Refrakterlerin üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler: silisyum, alüminyum, magnezyum, kalsiyum ve zirkonyum oksitler ile karbür, nitrür, borür, silikat ve grafit gibi oksit olmayan bileşiklerdir [2].

Diğer bir tanıma göre refrakterlik, yüksek sıcaklığa ve bu sıcaklıkta, katı, sıvı ve gazların fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilme özelliği olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre de, bu özelliği gösteren maddelere refrakter malzeme denilmesi doğaldır. Yine tanımdan anlaşılacağı üzere, kömür sobalarından izabe fırınlarına ve hatta uzay araçlarına kadar yüksek sıcaklığın söz konusu olduğu her yerde refrakter malzemelerin kullanımı söz konusudur [3].

Refrakter malzemeler genellikle metalürji endüstrisinde, fırınların, kireç ocaklarının ve cüruf-metal potaları gibi çeşitli kapların örümlelerinde kullanılmaktadır. Metalürji endüstrisinin dışında ise ısıtıcılar, hidrojen dönüştürücüler, amonyak dönüştürücüler, hava ısıtıcıları, kazanlar, bacalar, sülfür fırınları gibi çok çeşitli ekipmanlarda kullanılmaktadırlar.

Refrakter malzemelerden beklenen özellikler genellikle aşağıdaki gibidir:

1. Yüksek sıcaklıklara dayanabilmeleri ve fırınlar gibi sınırlandırılmış bölgelerde ısıyı izole etmeleri
2. Yüksek sıcaklıkta, metal, cüruf ve gazların aşındırıcı etkilerine dayanabilmeleri
3. Uygulama yerlerindeki şartlarda, maruz kaldıkları mekanik yüklere dayanabilmeleri

4. Temas halinde olduğu malzemelerin kirletici etkilerine karşı direnç gösterebilmeleri
5. Termal şoklara dirençli olması
6. Isı tasarrufu sağlamaları [2].

## **2.1. REFRAKTERLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİ**

### **2.1.1. Ergime Noktası**

Ergime noktası (sıcaklığı), malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri bozulmadan dayanabildikleri sıcaklık olarak tanımlanabilir.

### **2.1.2. Ölçü ve Boyutsal Kararlılık**

Refrakterlerin özellikle kullanım yerlerindeki uygulama dizaynları açısından önem arz etmektedir.

### **2.1.3. Porozite**

Porozite refrakter malzemelerin içindeki açık porların ölçülmesi ile tespit edilir. Porozitenin yüksek olması, metal, cüruf veya gazların refrakter malzeme içine nüfuz etmesini, dolayısıyla refrakter aşınmalarını kolaylaştırdığından genellikle tercih edilmez. Ancak porozitenin artmasıyla malzemenin izolasyon yeteneği de artmaktadır. Sonuç olarak fırın veya pota tasarımları yapılırken düşük poroziteli malzemeler sıvı metal ve/veya cüruf temasının olduğu kritik yerlerde kullanılırken yüksek poroziteli malzemeler ise, ısı izolasyonu sağlamak için bu malzemelerin arkasında kullanılırlar.

### **2.1.4. Hacim Ağırlığı**

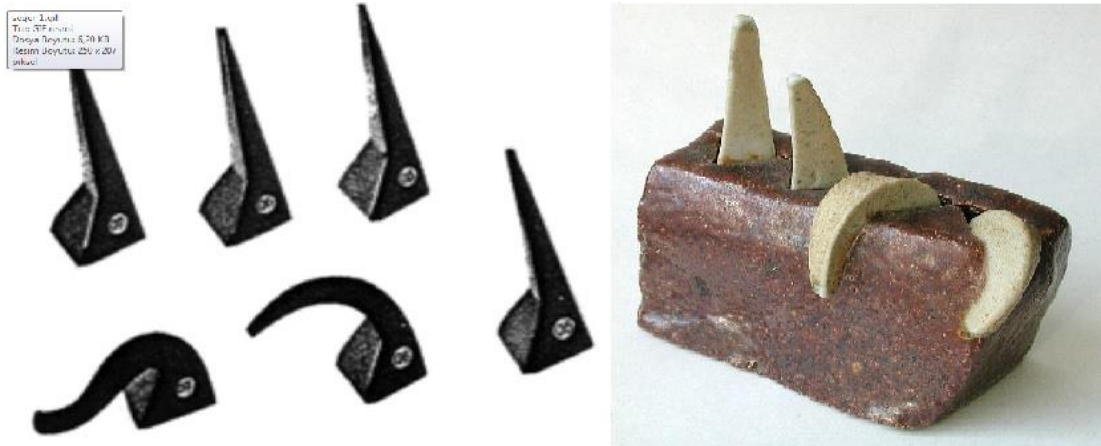
Hacim ağırlığı genellikle malzemenin porozitesi ile ters orantılıdır. Malzemenin ağırlığının hacmine oranı olarak tanımlanabilir. Birçok refrakter malzeme için hacim ağırlığı ürünün kalitesi hakkında fikir vermektedir.

### 2.1.5. Soğukta Basınca Dayanım

Refrakter malzemeler için, çalışma ortamlarındaki şartları yansıtmadığından tek başına çok önemli bir gösterge değildir. Daha çok malzemenin taşınma, stoklama ve uygulama esnasındaki dayanımını temsil etmektedir.

### 2.1.6. Refrakterlik (Seger Konileri)

Saf bileşikler ve metaller belli bir sıcaklıkta ergirken refrakter ve seramik malzemeler belirli bir sıcaklık aralığında olmak üzere önce yumuşar sonra akıcılaşır ve nihayetinde ergirler. Refrakterlerin bu davranışının ölçülmesi seger konileri metodu ile ASTM C24-01 (Pyrometric Cone Equivalent, PCE) standardına göre yapılır.



Şekil 2.1. Seger konileri [4].

### 2.1.7. Yük Altında Refrakterlik

Özellikle magnezit gibi yumuşama ve ergime sıcaklıkları birbirinden farklı olan refrakterler için önemlidir. MgO'in ergime sıcaklığı 2800 °C olmasına rağmen içindeki bağların veya safsızlıkların türüne göre 1500 °C'larda yumuşama başlayabilmektedir. ASTM C16 metoduna göre hazırlanan refrakter numunenin belirli bir yük altında tutulurken sıcaklığın yükseltilmesi ile tespit edilir. Numunenin boyu genişleme ile önce uzar, sonra çökme nedeni ile kısalır.

### **2.1.8. Yüksek Sıcaklıkta Sünme (Creep)**

Malzemede belirli bir sıcaklıkta ve sürede uygulanan yükün etkisiyle oluşan deformasyondur. ASTM C832 standardına göre ölçülür.

### **2.1.9. Sıcakta Kırılma Mukavemeti (Hot Modules of Rupture, HMOR)**

ASTM C583–15 standardına göre, hazırlanan numunelerin fırın içinde istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra iki destek arasında kırılması şeklinde uygulanır.

### **2.1.10 Yüksek Sıcaklıkta Boyut Değişiklikleri**

Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen boyut değişiklikleri kalıcı ve geçici olarak ikiye ayrılmaktadır. Kalıcı boyut değişiklikleri genellikle kristal değişimi veya sinterleşme gibi nedenlerle gerçekleşir. Geçici boyut değişimi ise tümüyle fizikseldir ve sıcaklığın ortadan kalkması ile kaybolur.

### **2.1.11. Termal Şok Direnci**

Refrakter malzemenin yapısı ve bütünlüğü bozulmadan sıcaklık değişimlerine karşı koyabilme özelliğidir. ASTM C1171 – 15 standardına göre tespit edilir.

## **2.2. REFRAKTERLERİN SINIFLANDIRILMASI**

Refrakter malzemeler için çok çeşitli sınıflandırmalar bulunmakla beraber temelde kimyasal kompozisyonlarına, üretim yöntemlerine ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılırlar [2].

### **2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma**

Refrakterler genellikle etkileşimde oldukları cüruf ile davranışlarına göre üç grupta sınıflandırılırlar.

1. Asidik refrakterler: Asidik cüruf veya atmosferlere karşı dayanıklı olan bu gruba örnek olarak  $Al_2O_3-SiO_2$  ve  $ZrO_2$  esaslı refrakterler verilebilir.
2. Nötr refrakterler: Nötr refrakterler hem asidik hem de bazik cüruf ve ortamlarda kimyasal olarak kararlıdır. Bu gruba örnek olarak karbon-grafit, Kromit( $Cr_2O_3$ ) ve Alümina ( $Al_2O_3$ ) refrakterler verilebilir.
3. Bazik refrakterler: Bazik cüruf veya atmosferlere karşı dayanıklı olan bu gruba örnek olarak Magnezit ( $MgO$ ), Dolomit ( $CaO-MgO$ ) esaslı refrakterler verilebilir.

### 2.2.2. Üretim Yöntemlerine Göre Sınıflandırma

Refrakter malzemeler üretim yöntemlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

1. Kuru pres ile şekillendirilmiş
2. Ergitilerek dökülmüş
3. Elle kalıplanmış
4. Şekillendirilmiş (normal, pişmiş veya kimyasal bağlı)
5. Şekilsiz (dökülebilir, püskürtülebilir, dövülebilir refrakterler gibi)

### 2.2.3. Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflandırma

Refrakter malzemeler fiziksel yapılarına göre şekilli ve şekilsiz refrakterler olarak sınıflandırılabilirler.

1. Şekilli refrakter malzemeler: Kullanılacağı yere göre belirli bir şekli olan refrakter malzemelerdir ve genellikle tuğla olarak anılırlar. Standart veya özel şekillerde üretilebilirler. Standart şekilli olanlar genellikle preslenerek üretilirken standart olmayanlar kalıplara dökülerek şekillendirilirler.
2. Şekilsiz refrakter malzemeler: Herhangi bir şekilleri yoktur. Kullanım yerinde şekillenirler. Şekilsiz refrakterler de uygulama yöntemlerine göre plastik, dövme, püskürtme gibi alt gruplara ayrılabilir.

Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma kendi içinde de gruplara ayrıldığından Çizelge 2.1'deki gibi özetlenebilir.

Çizelge 2.1. Şekilli ve şekilsiz refrakterler.

<b>Şekilli Refrakterler</b>	<b>Şekilsiz Refrakterler</b>
<b>1. Alümina Silika Refrakterler</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Yüksek Alümina</li><li>• Düşük Alümina</li></ul> <b>1. Silika Refrakterler</b> <b>2. Bazik refrakterler</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Magnezit</li><li>• Krom Magnezit</li><li>• Karbon Magnezit</li><li>• Forsterit</li><li>• Dolomit</li></ul> <b>3. Karbon Refrakterler</b> <b>4. Zirkon Refrakterler</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Zirkonyum silikat(<math>ZrSiO_4</math>), Asidik</li><li>• Zirkonyum dioksit (<math>ZrO_2</math>), Nötr</li></ul>	<b>1. Harçlar</b> <b>2. Dökülebilir Refrakterler</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Normal Çimentolu</li><li>• Düşük Çimentolu</li><li>• Çok Düşük Çimentolu</li><li>• Self Flow</li></ul> <b>3. Püskürtme Refrakterler</b> <b>4. Dövme Refrakterler</b> <b>5. Sıvanabilir refrakterler</b> <b>6. Dolgu malzemeleri</b>



## BÖLÜM 3

### ÇELİK ÜRETİMİNDE SÜREKLİ DÖKÜM YÖNTEMİ

Sürekli Döküm Makinaları genellikle yatay ve düşey olmak üzere iki tipte bulunmaktadır. Yatay döküm tarzının düşey döküm tarzlarına göre birçok üstün yönleri olmasına rağmen çeliğin yatay sürekli dökümünde bazı güçlükler mevcuttur. Bu nedenle çeliklerin sürekli dökümünde genellikle dikey sürekli döküm makinaları kullanılmaktadır [5]. Genel hatları ile değinmek gerekirse sürekli döküm makineleri;

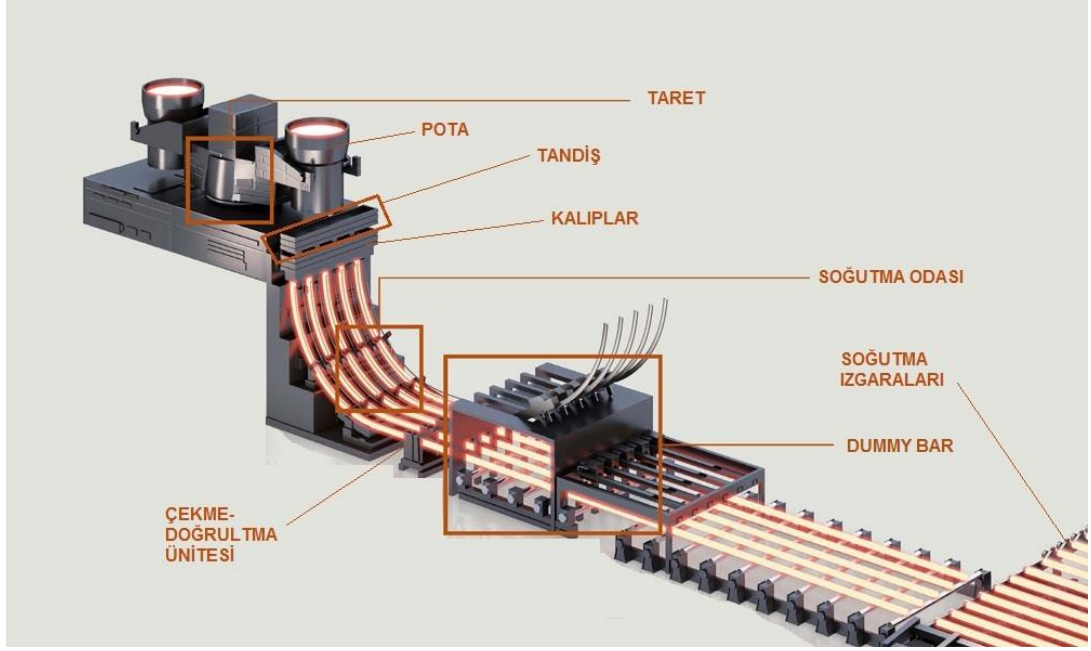
1. Taret
2. Tandış arabası
3. Tandış
4. Kalıplar
5. Osilasyon sistemi
6. Kapalı devre soğutma sistemi (Primer)
7. Açık devre soğutma sistemi (Sekonder)
8. Çekme-doğrultma röleleri
9. Mankenler (Dumy-Bar)
10. Kesme ünitesi
11. Aktarma ve soğutma ızgarası ekipmanlarından oluşmaktadır.

Şekil 3.1’de klasik bir dikey sürekli döküm makinasının şematik görünümü yer almaktadır.

#### 3.1. SÜREKLİ DÖKÜM PROSESİNİN İŞLEYİŞİ

Pota fırınından (ikincil metalürji) sıvı çelik taret üzerine alınır. Taret, pota ile beraber 360° dönebilmektedir. Bu sayede tandış ile beraber pota değişimleri esnasında dökümün sürekliliğini sağlar. Dolu pota taret vasıtasıyla tandışın üzerine gelecek

şekilde çevrilir ve potanın altındaki döküm deliği açılarak tandişe sıvı çelik akışı başlar.

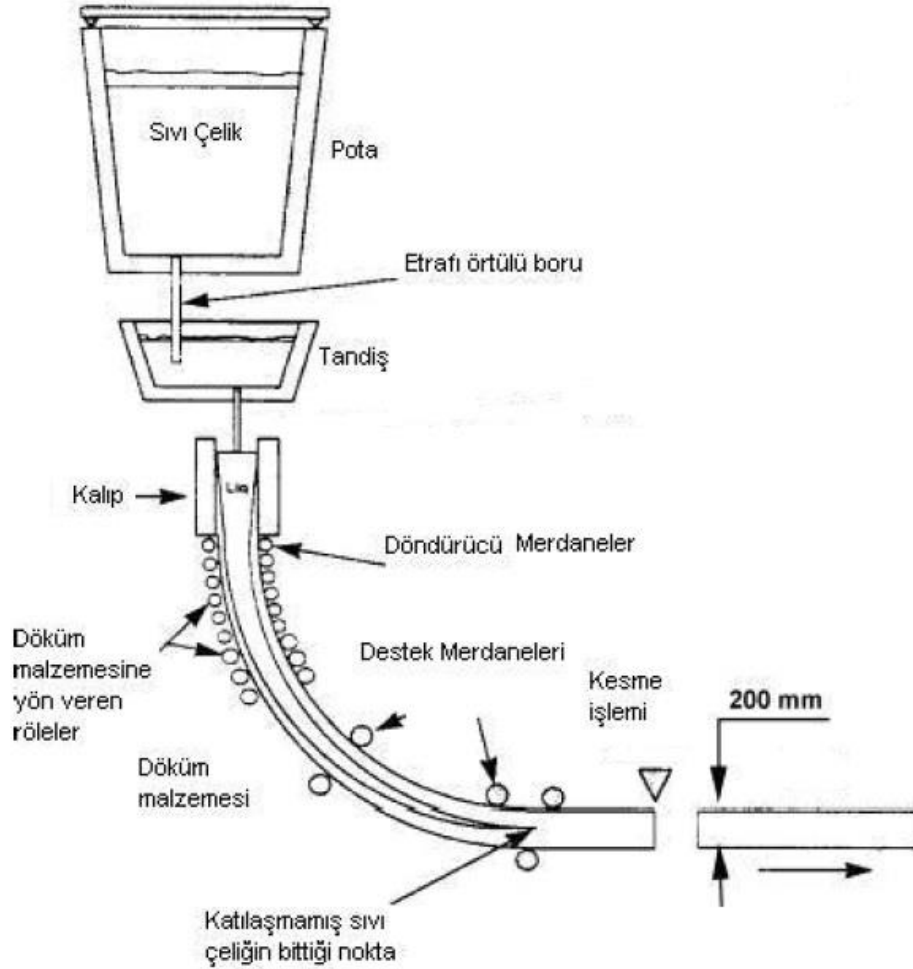


Şekil 3.1. Dikey sürekli döküm makinasının şematik görünümü [6].

Tandiş doldurulduktan sonra tandiş tabanındaki nozullar yardımıyla kalıba sıvı çelik akışı başlar. Tandiş tabanında kullanılan nozullar yüksek refrakterlik ve aşınma direnci sebebi ile genellikle zirkon esaslı refrakterlerden yapılırlar ve sürekli dökümlerde istenilen döküm hızlarına göre istenilen çaplarda ve özelliklerde seçilirler. Tandiş, pota değişimleri esnasında yeni pota döküme başlayıncaya kadar kesinti oluşmaksızın dökümün sürekliliğini sağlayan en önemli ekipmandır.

Dökümün ilk başlangıcında sıvı çelik katılaşıp çekme-doğrultma rölelerine ulaşana kadar mankenler (Dummy-Bar) kullanılır. Mankenler döküm başında kalıp içerisine yerleştirilerek ilk akan sıvı çelik katılaşıncaya kadar kalıbın altını kapatmış olur. Kalıp içerisinde katılaştıran çelik mankenlerin kafasına takılan bir aparatla, çekme doğrultma röleleri ile doğrultma bölgesine gelene kadar çekilir. Mankenler katılaştıranın tamamlanmış olduğu doğrultma rölelerinde hidrolik pistonlar yardımı ile üründen ayrılarak görevini sonlandırır.

Kalıp içerisine aktarılan sıvı çelik bakır kalıp etrafında yüksek hızla dolaştırılan primer kapalı devre suyu ile soğutulmaya başlar. Kalıplar genel olarak üretilecek ürünün kesitine göre ebatlandırılır ve ısı iletim katsayısı yüksek olması nedeniyle yüksek saflıkta (%99,9) bakırdan üretilir. Üretilen ürünün yüzey temizliği ve bakır kalıp ömrünün uzun olması amacıyla bakır kalıp iç yüzeyleri 0,008-0,010mm kalınlığında Cr alaşımı ile kaplanır. Kalıp içerisine aktarılan çelik, kalıp yüzeyiyle temas ettiğinde katılaşma prensibi gereği yüzeylerden uzaklaşarak içe bir miktar büzüşür. Kalıplar bu büzüşmeyi karşılamak için genellikle %1-1,5 oranında çıkış yönünde konik imal edilir. Kalıp içerisinde katılaşmaya başlayan ürünün yüzeylere yapışmasını engellemek için kalıp içerisinde yağlayıcılar ve kalıbın yukarı aşağı hareketini sağlayan osilasyon sistemi kullanılır.



Şekil 3.2. Sürekli döküm prosesinin kesit görünümü [5].

Yağlayıcılar sentetik kalıp yağları ve döküm tozları olarak gruplandırılabilir. Sentetik yağlar bildiğimiz sıvı yağ formunda yüksek parlama noktasına sahip yağlardır. Bu özellikleri sayesinde yanma işlemi öncesinde kalıp ile ürün arasına girerek yağlama işlemini gerçekleştirirler. Döküm tozları ise metal oksit formundadır ve ergiyerek kalıp ile ürün arasındaki boşluğu doldururlar. Bu sayede yüksek ısı iletimi gerçekleştirerek homojen soğutma sağlarlar. Bu özellikleri nedeniyle özel alaşımlı çelik dökümü uygulamalarında tercih sebebidirler.

Osilasyon sistemi ise, üretilen ürünün ebadına ve döküm hızına göre formüle edilerek kalıbın belirli bir frekansta yukarı aşağı salınım yapmasını sağlar. Kalıp içerisinde katılaşmaya başlayan çeliğin seviyesi özel radyoaktif kaynakların (Kobalt 60 veya Sezyum 137 gibi) ışınmasının detektörler vasıtası ile tespit edilmesiyle kontrol edilir. Sıvı çelik birincil soğutma bölgesini (kalıbı) terk ettiğinde yüzeyinde yaklaşık 15-30mm kadar katılaşmış bir kabuk oluşmuştur ve içerisi hala sıvı haldedir.

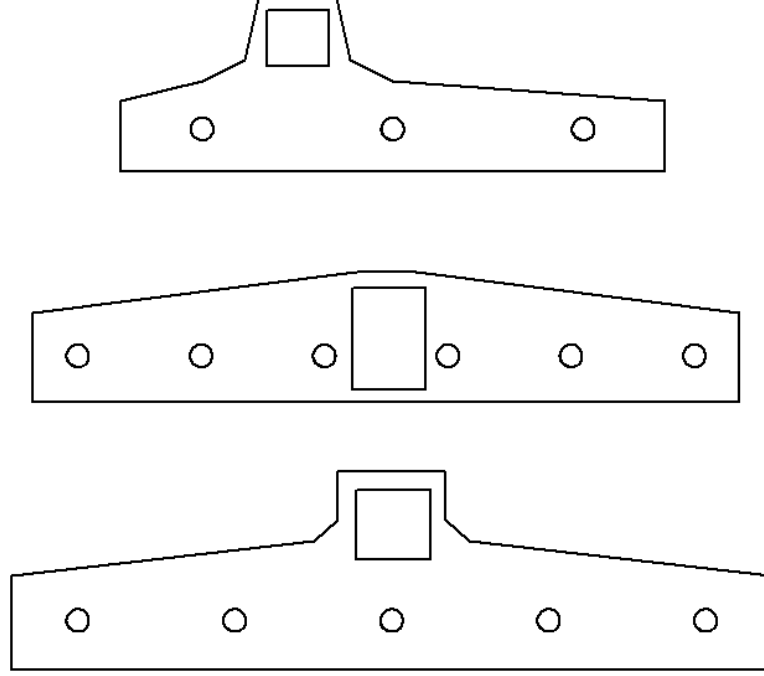
Oluşan bu kabuğun içerisindeki sıvı çeliğin kabuğa uyguladığı ferrostatik basıncın kabuğu parçalamaması için sekonder soğutma bölgesi devreye girer. Sekonder soğutma bölgesi spreyci soğutma bölgesi olarak da adlandırılır ve ürünün katılaşmasının devamı ve çelik kalitesine göre homojen soğutmanın sağlanması için çok önemlidir. Sekonder bölgenin sonunda çekme doğrultma ünitesine gelen çelik tüm kesitte katılaşmasını tamamlar.

Doğrultma röleleri ile doğrultulan ürün torçlar vasıtasıyla istenilen boyda kesilir. Kesme işlemi torçlarda basınçlı oksijen ve LPG ile gerçekleştirir. İstenilen boylarda kesilen ürünler ise daha sonra aktarma röleleri vasıtasıyla soğutma ızgaralarına sevk edilir.

### **3.2. TANDIŞ METALURJİSİ**

Genel hatlarıyla anlatılan sürekli döküm prosesinin en önemli aşamalarından biri tandış metalürjisidir. Çelik dökümü esnasında dikkat edilmesi gereken birçok metalürjik olay tandışlerde gerçekleşir. Tandışler öncelikle çelik temizliği için çok

önemlidir. Bu nedenle de, bu bölgede kullanılan refrakterler ve tandiş geometrisi önemlidir. Şekil 3.3’de kullanılan farklı tandiş tasarımları görülmektedir.



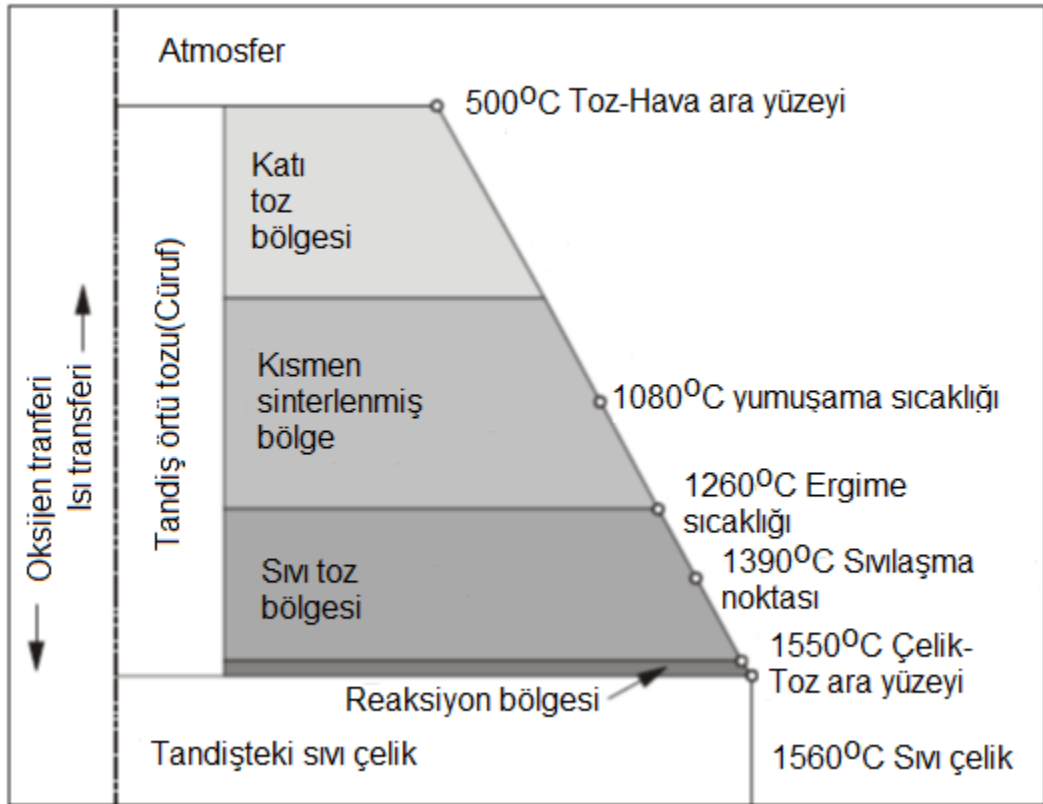
Şekil 3.3. Farklı tandiş dizaynları.

Döküm makinelerinde tandişler dökülen çelik kalitelerine göre farklı işlemler ve pratiklere sahiptirler. Kaliteli çelik dökümünde özel tandiş refrakterlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar tandişin asıl çalışma astarından farklı amaçlarla kullanılırlar. Bunlara örnek olarak refrakter setler, akış yönlendirici duvarlar, inklüzyon yüzdüren delikli duvarlar, tandiş ömrünü arttıracak cüruf seviyesi refrakterleri, taban aşınması için özel havuzlar verilebilir. Şekil 3.4’de bu malzemelerin birçoğu görülmektedir.

Çelik döküm pratiklerinde önemli faktörlerden biri de tandiş örtü tozlarıdır. Kaliteli çelik üretimlerinde tandiş içerisinde bulunan sıvı çeliğin oksidasyonunu engellemek ve çelik içerisinde bulunan inklüzyonların yüzdürülmesini sağlamak için kullanılırlar. Sıvı çelik ve cürufun akışı yönlendirici plakalarla yüzeydeki toza doğru yönlendirilerek inklüzyonların toza yapışması sağlanır. Bu şekilde inklüzyonlardan arındırılmış temiz çelik, tandiş tabanından kalıplara alınır. Ancak tozlar çeliğin üst yüzeyinde cüruf ile beraber tandiş astarıyla etkileşim halinde bulunur ve cürufun kimyasal yapısına etki eder.

Tandış metalürjisinin karakteristiği öncelikle cürufun fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve operasyon şartlarında kullanılabilirliğine bağlıdır [7]. Tandıştan alınan toz ve cüruf örnekleri farklı yapı ve kompozisyonlar gösterirler. Tandışte, çeliğin üzerindeki cüruf Şekil 3.4’de görüldüğü gibi yapısal olarak üç tabakadan oluşur.

1. Üst tabaka hafifçe yapışık ve 20 – 30 mm kalınlığındadır.
2. Kararlı orta tabaka, termomekanik olarak önemli ve hafif plastiktir.
3. En alt tabaka, çeliğin üzerinde yüzer ve metalürjik açıdan en önemli olandır. Kimyasal kompozisyonu ve kalınlığı döküm boyunca önemli ölçülerde değişir.



Şekil 3.4. Tandışte oluşan cüruf ve toz tabakasının yapısı [7].

### 3.3. SÜREKLİ DÖKÜM TANDİŞLERİ VE KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELER

Sıvı çelik üretimi, hurdadan üretim yapılan tesislerde elektrik ark ocaklarında, cevherden üretim yapılan tesislerde ise bazik oksijen fırınlarında başlamaktadır. Ancak her iki üretim yönteminde de sıvı çelik, nihai döküm sıcaklığına ve istenilen çelik kalitesine pota fırınlarında ulaşır. Ergimiş çeliğin sürekli döküm makinasındaki kalıplarda katılaşmaya başlamasından önce son uğrak yeri tandiştir. Tandişlerin sürekli döküm prosesinde kullanılmalarının temel nedenleri:

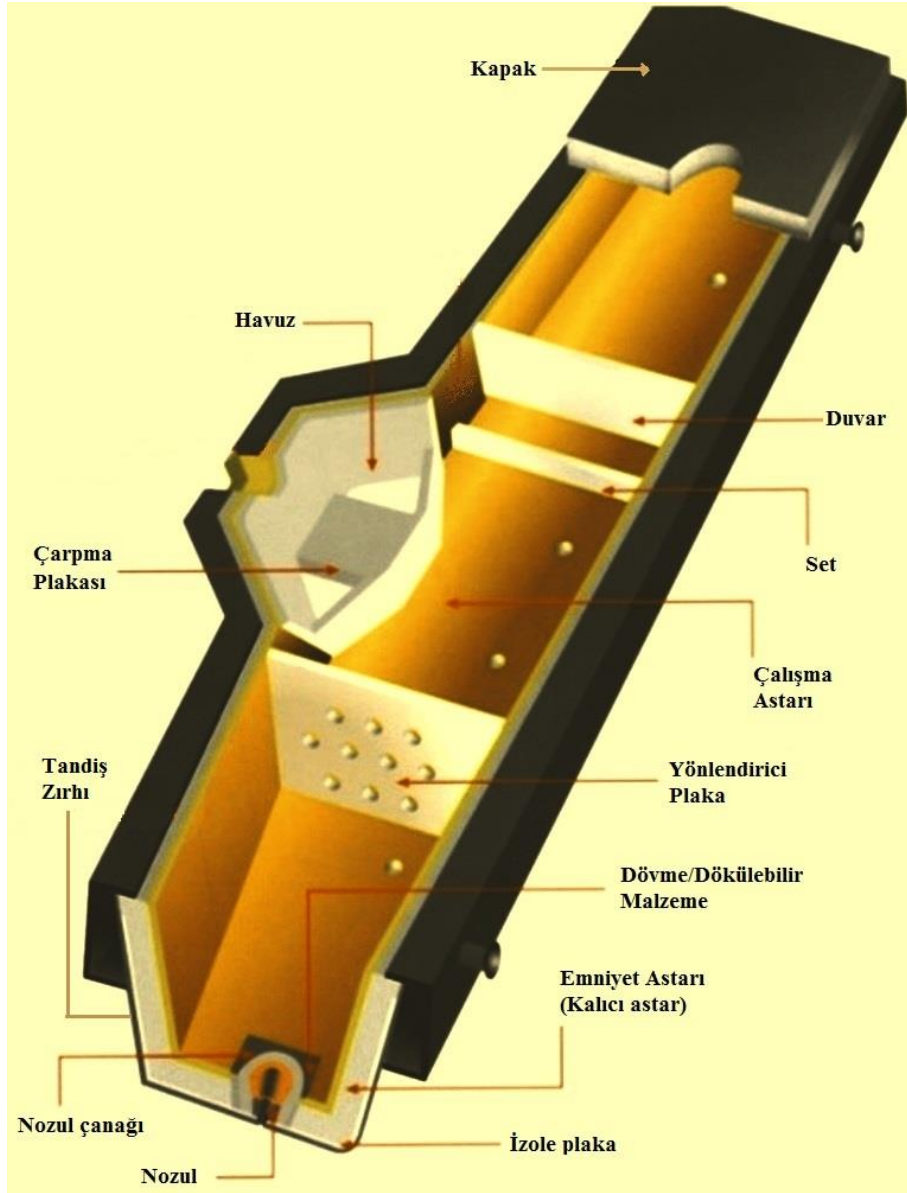
1. Pota değişimlerinde kalıba çelik akışının devamlılığını sağlamak,
2. Potadan tandişe gelen çeliğin döküm makinasının tipine göre adetleri bir ila sekiz arasında değişen kalıplara dağılımını sağlamak,
3. Potadan sıvı çelik ile birlikte gelen cüruf ve inklüzyonların kalıp içerisine kaçmasını engellemek, olarak özetlenebilir.

Üretilecek ürünün kalitesi, şekli ve ebatlarına göre çok farklı tiplerde tandişler bulunmakla birlikte, Şekil 3.5’de tipik bir tandiş görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tipik bir tandişte birçok refrakter esaslı temel ve yardımcı ekipman kullanılmaktadır. Bunlardan havuz, duvar, yönlendirici plaka gibi yardımcı bazı ekipmanlar her tandişte kullanılmayabilir.

Ancak temel olarak tandiş zırhından içeriye doğru izole plaka, emniyet astarı (kalıcı astar) ve çalışma astarı tüm tandişlerde zorunlu olarak kullanılmaktadır. Emniyet astarı olarak genellikle yüksek alüminalı düşük çimentolu dökülebilir veya self-flow refrakterler kullanılmaktadır. Tandiş çalışma astarı olarak farklı uygulamalar mevcuttur. Bu farklı uygulamalar aşağıdaki beş farklı grupta toplanabilir [8].

1. Tuğla örümü: Sürekli döküm prosesinin başlamasıyla beraber kullanılmıştır. Kullanılmasındaki zorluk nedeniyle yeni uygulamaların geliştirilmesine neden olmuştur. Günümüzde kullanımı bulunmamaktadır.
2. Kuru püskürtme: Tandişlerde tuğla örümünde yaşanan sıkıntılar üzerine alternatif olarak geliştirilmiştir. Başlarda alümina silika esaslı, sonrasında ise

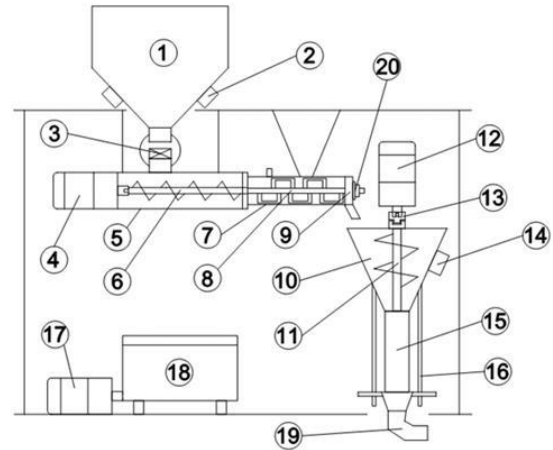
magnezit esaslı malzemelerin püskürtülmesi şeklinde uygulanmıştır. Bu yöntemde toz halindeki refrakter malzeme basınçlı hava yardımıyla püskürtülmekte ve su ile karışım püskürtme hortumunun ucundaki tabancada gerçekleşmektedir. Kendinden önceki yöntemlere göre derz içermemesi ve tandişlerin kolay tumba edilmesi gibi avantajlarına rağmen ön ısıtma süresinin uzunluğu ve yüksek ısı kayıpları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca ön ısıtma periyodunda çatlama ve astarın yüzeyinden kabuk atmalar sıklıkla karşılaşılr. Bu nedenlerle günümüzde kuru püskürtme uygulamasından vazgeçilmiştir.



Şekil 3.5. Sürekli döküm tandişi [9].



3. Plaka Tandış uygulaması: Düşük yoğunluklu, yüksek izolasyon özellikli, tek kullanımlık, önceden şekillendirilmiş ve kürlenmiş refrakter plakaların tandış içine dizilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Kolay tumba edilmesi, uygulama için yardımcı ekipmanlara ihtiyaç duyulmaması ve silika esaslı tiplerinde düşük maliyet nedeniyle tercih sebebi olmuştur. Silika bazlı plakalar sadece soğuk tandış uygulamalarında kullanılmaktadır. Yüksek kaliteli çeliklerin üretiminde istenilen düşük hidrojen nedeniyle ön ısıtma yapılabilen magnezit esaslı plaka uygulamasına geçilmiştir. Ancak bu uygulamanın da, plakaların arkasında dolgu tozları kullanma zorunluluğu, plakalar arasında oluşan derzler ve plakalarda yaşanan kırılmalar gibi handikapları bulunmaktadır. Buna rağmen düşük işçilik maliyeti ve yardımcı ekipmana ihtiyaç duyulmaması nedeniyle hala popülerdir.
4. Püskürtme tandış uygulaması: Günümüzde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde toz halindeki MgO esaslı refrakter malzeme Şekil 3.6'da ki gibi özel makinalarda önce su ile karıştırılarak istenilen kıvama ayarlanır. Sonrasında ise makine üzerindeki pompa ve hortumlar vasıtasıyla taşınarak basınçlı hava ile tandış emniyet astarı üzerine püskürtülür. Şekil 3.7'de bazı uygulama örnekleri görülmektedir.



- |                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1. Silo                     | 11. Pompa helazonu           |
| 2. Silo vibratörü           | 12. Pompa motor ve redüktörü |
| 3. Silo boğaz valfi         | 13. Pompa istavroz           |
| 4. İtici motor ve redüktörü | 14. Pompa silosu vibratörü   |
| 5. İtici haznesi            | 15. Pompa (Rotor&Stator)     |
| 6. İtici helazon            | 16. Pompa saplaması          |
| 7. Kanştırıcı haznesi       | 17. Hidrofor                 |
| 8. Kanştırıcı               | 18. Su tankı                 |
| 9. Ön kapak                 | 19. Pompa çıkış dirseği      |
| 10. Pompa silosu            | 20. Ön kapak rulmanı         |

Şekil 3.6. Tandış püskürtme makinası.



Şekil 3.7. Tandış püskürtme uygulaması örnekleri.

Bu yöntemde tandişe ön ısıtma yapılarak döküme sıcak başlanabileceği gibi ön ısıtmadan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş soğuk da başlanabilir. Ancak uygulanacak ön ısıtmanın kontrollü yapılması gerekmektedir. Püskürtme tandiş uygulaması ile derz boşlukları, dolgu tozu kullanılması zorunluluğu, kuru püskürtme esnasında yaşanan malzeme kayıpları ve zayıf ısı izolasyonu gibi birçok dezavantajın önüne geçilmektedir.

5. Kuru Tandış Çalışma Astarı Uygulaması: Diğer uygulamalardan farklı olarak bu uygulamada suya ihtiyaç yoktur. Uygulama bir kalıp vasıtasıyla yapılır. Toz halindeki refrakter malzeme tandiş emniyet astarı ile kalıp arasındaki boşluğa dökülür. Malzemenin türüne göre uygulama vibrasyonlu veya vibrasyonsuz yapılmaktadır. Daha sonrasında tandiş kalıp çıkartılmadan 150-300 °C civarına ısıtılır. Refrakter malzeme içindeki reçine veya glukoz bazlı bağlayıcıların etkisiyle tozun katılaşması sağlanır. Bu yöntemin yüksek yoğunluk nedeniyle cüruf ataklarına karşı direnç, uygulama süresinin kısalığı gibi avantajları bulunmasına rağmen izolasyon yeteneği düşüktür.

### 3.4. TANDIŞ PÜSKÜRME MALZEMELERİ

Tandış püskürtme malzemeleri, tandiş emniyet astarlarını (kalıcı astar) korozyondan korumak amacıyla püskürtülerek uygulanan bazik, şekilsiz (monolitik) refrakter malzemelerdir. Monolitik refrakter malzemeler, değişik refrakter agregalarının

(şamot, kalsine boksit, ergitilmiş alümina, tabular alümina, sinter manyezit, vb.) uygun tane boyutuna kırılıp, uygun bağlayıcılarla karıştırılmasıyla elde edilir. Bu malzemelerin ana özellikleri; kimyasal kararlılık, mekaniksel dayanım, yüksek sıcaklıklarda termal şok direnci ve aşınma direncidir. Monolitik refrakterler hidrolik, kimyasal ve seramik bağ yapılarıyla çok çeşitli sistemlerde, malzeme ve bileşimlerinden oluşur.

Tandış püskürtme malzemeleri; uygun kimyasal bileşimleri ile zor çalışılan bölgelerde, ince tabakalar halinde püskürtülerek uygulanır. Üretim maliyetlerinin daha ekonomik oluşu ve uygulama yüzeyinde bulunan eski refrakterlerin üzerine, sisteminde bulundurduğu bağlayıcıların da etkisiyle kimyasal olarak kararlı bir biçimde tutunup termal ve kimyasal bir bariyer gibi ısıyı izole ederek emniyet astarının ömrünü uzatması nedeniyle tercih sebebidir.

Tandış harcından beklenen özellikler;

1. Düşük ısı iletkenlik,
2. Kararlılık,
3. Sabit astara karşı kimyasal olarak dengeli olmak (kolay deskulling)
4. Kolay yapışma
5. Tandış cürufuna karşı direnç,
6. Düşük maliyet,
7. Düşük sarf miktarıdır.

Bazık Tandış püskürtme harcının hammaddesi, sıvı çelik ve cürufun korozif etkilerine karşı yüksek dayanıklılık gösteren sinter manyezittir. Harç, refrakter kompozisyonundaki tozlar arasında daha kuvvetli bağlar oluşturmak için düşük miktarlarda bağlayıcı içermektedir. Ayrıca kolay püskürtülebilme için %20 - 30 oranında su kullanılmaktadır. Kullanılan bağlayıcılar;

1. Plastikliği arttırarak yapışmayı sağlama,
2. Set geciktirme,
3. Kapalı por oluşturma,
4. Su kusmayı engelleme,

5. Yoğunluğu düşürerek hafiflik sağlama ve gözeneklilik oluşturma,
6. Akma özelliklerini düzenleme
7. Seramik bağ/ camsı faz oluşturarak kurutma sonrasında dayanımı arttırarak kabuk atma ve çatlamayı engelleme gibi özellikleri sağlamaya yardımcı olan özel bağlayıcılardır.

### **3.5. TANDIŞ PÜSKÜRME MALZEMELERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER**

Tandiş püskürtme malzemeleri genellikle aşağıdaki hammadde ve katkılardan oluşmaktadır [10]:

1. Ana hammadde olarak Magnezit ve Olivin gibi bazik refrakter bileşikler.
2. Yoğunluğu düşürmek için, organik veya inorganik dolgu malzemeleri (seramik veya cam fiberleri, kâğıt fiberi), kullanılmış inorganik veya organik malzemeler (strafor taneleri), köpürmeyi sağlayan ajanlar (sodyum loril sülfat) gibi.
3. Kendisine ve uygulandığı yüzeye yapışma kabiliyetini geliştirmek için toz silika gibi plastikleşmeyi sağlayan katkıları.
4. Malzemenin su ile karıştığında jelleşmesine katkıda bulunan (toprak alkali fosfat veya alüminyum fosfat) bağlayıcılar ve yüksek sıcaklıkta dayanım sağlayan katkıları.

Kuşkusuz bu malzemelerin en önemlisi ana matrisi oluşturan manyezittir. Bu nedenle aşağıda manyezitin üretimi ve özelliklerine dair bilgiler verilmiş fakat tandiş harcının üretiminde kullanılan diğer katkı malzemelerine değinilmemiştir.

#### **3.5.1. Refrakter Malzeme Üretiminde Manyezit**

Magnezit, çelik yapım refrakterleri için son derece önemli bir malzemedir. Manyezitin önemi onun; yüksek refrakterlik özelliğinden, kabul edilebilir düzeydeki hidrasyon direncinden, yüksek sıcaklık ve bazik ortamlardaki kimyasal kararlılığından kaynaklanır. Magnezit refrakterler, “open hearth” proseslerdeki bazik

cüruf uygulamalarında ilk kullanımından bu yana son 120 yıldır çelik endüstrisinin üretkenliğinde ve performansında belirleyici rollerden birini oynamıştır. Diğer ürünler ile birlikte çelik yapım ünitelerinin refrakter astar dizaynlarının vazgeçilmez bir parçası olmuştur [11].

Günümüzde refrakter amaçlı manyezitler üç ana kaynaktan üretilirler:

1. Doğal magnezit
2. Deniz suyundan elde edilen magnezit
3. Karadaki tuzlu su kaynaklarından elde edilen magnezit (Brine)

Refrakter amaçlı manyezitin üretimi hangi kaynaktan olursa olsun üç temel aşamada gerçekleştirilir:

1. Hammadde kaynağından çıkartılması ve zenginleştirilmesi
2. Kalsinasyonu
3. Pişirilmesi ve ergitilmesi

Genel olarak hangi kaynaktan gelirse gelsin magnezit mümkün olduğunca zenginleştirme işlemine ihtiyaç duyar. Kalsinasyon ise karbonatları ve hidroksitleri ayıran bir ısıl işlemdir. Genellikle 1000 °C civarında dikey şaft veya yatay döner fırınlarda gerçekleştirilir. Bu proses sonucunda oluşan ürün son derece aktiftir. Bu yüksek aktivite yüzey alanının fazla olmasından ve düşük tane yoğunluğundan kaynaklanır. Bu nedenle daha kararlı ve refrakter malzeme olarak kullanılabilen ürün üretimi için yüksek sıcaklıkta pişirme işlemi ile yoğunluğunun artırılması gerekmektedir. Bu proses “Dead Burning” yada “Tam Pişirme” olarak adlandırılır. Bu işlem 1700-2000 °C sıcaklıkta ve yine dikey şaft veya yatay döner fırınlarda gerçekleştirilir.

Refrakter amaçlı manyezitin kritik özellikleri;

1. MgO içeriği ve diğer oksitlerin birbirleri arasındaki oran,
2. Yoğunluğu,

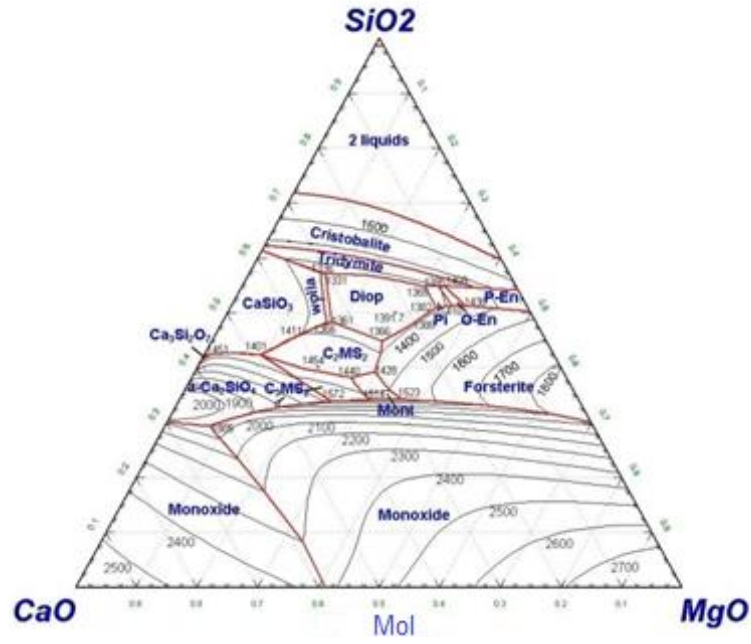
### 3. Kristal çapıdır.

Kritik uygulamalar için üretilecek, refrakter amaçlı manyezit, içinde safsızlıkları minimum miktarda içeren bir malzemedir. Bu yüksek saflılık temel olarak kullanılan hammaddeye bağlıdır. Kalsinasyon prosesi, uçucuların azaltılmasını, pişirme prosesi ise yoğunluğun artırılmasını ve kristal büyümesini sağlar. Yüksek saflığı ve kristal çapı büyümesini sağlayan en önemli proses ise elektrofüzyon prosesidir. Özel elektrik ark ocaklarında gerçekleştirilen ergitme sonucu, manyezitin hem MgO oranı artırılmakta hem de kristal çapının büyümesi sağlanmaktadır.

Çizelge 3.1. Manyezitin fiziksel özellikleri.

Özellikler	Değer
Yoğunluk (kg/cm <sup>3</sup> )	3580
Ergime Sıcaklığı (°C)	2800
Termal Genleşme % (1000 °C)	1,47
Termal iletkenlik (W/mK) (1000 °C)	9

Çizelge 3.1’de görülebileceği gibi magnezit, oldukça yüksek ergime sıcaklığı, termal genleşme ve iletkenliğe sahiptir. Ancak refrakter amaçlı magnezit kalitelerinde, içerdiği safsızlıklar nedeniyle bu özelliklerden önemli oranda uzaklaşma söz konusu olabilmektedir. Bu nedenle safsızlıkların tipi, miktarı ve dağılımının kontrolü refrakter performansını ciddi bir şekilde etkilemektedir. Şekil 3.4’de ki üçlü faz diyagramında MgO ile beraber bulunan CaO ve SiO<sub>2</sub> miktarına göre oluşan fazlar görülmektedir.

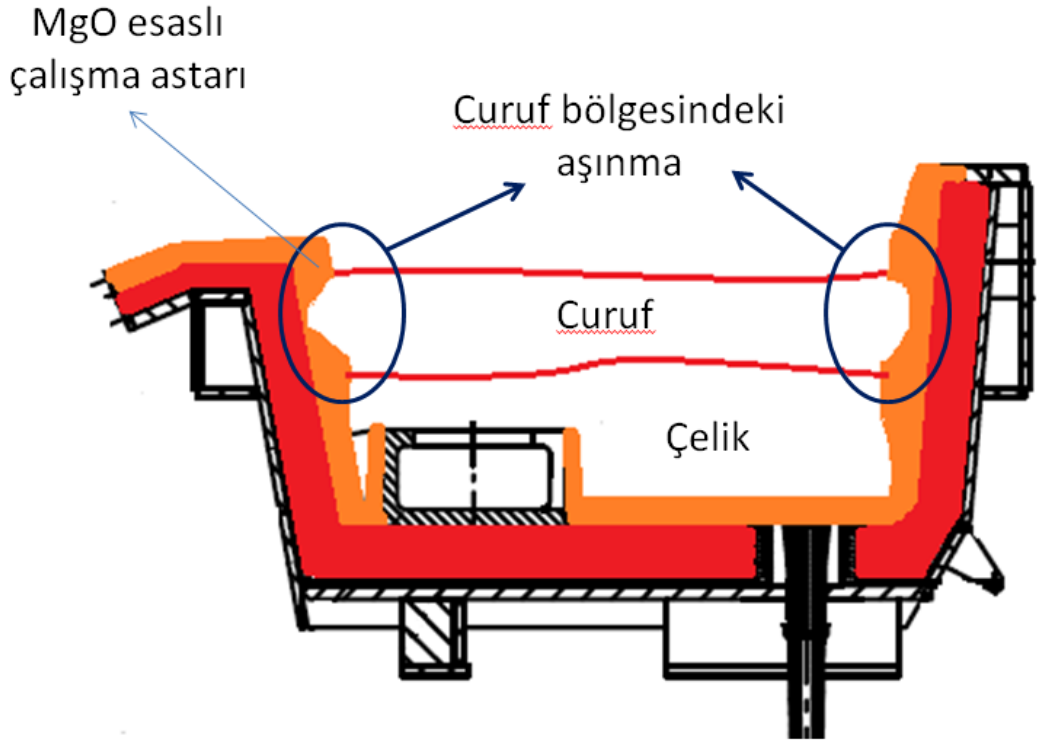


Şekil 3.8. MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> üçlü faz diyagramı [12].

### 3.6. SÜREKLİ DÖKÜM TANDİŞLERİNDE REFRAKTER AŞINMALARI

Sürekli döküm yönteminde tesis kapasitesini etkileyen önemli faktörlerden biri tandiş ömrüdür. Döküm esnasında tandişin döküm aldığı her potaya bir bindirme denir. Belirli bir bindirmeden sonra tandişin kaplandığı refrakter astar kritik bir kalınlığın altına düşmekte ve döküme ara verilmek zorunda kalınmaktadır. Dünyada sürekli döküm tandişleri için farklı uygulamalar bulunmakta, ancak en yaygın uygulama olarak MgO esaslı refrakter malzeme ile püskürtme yapılmaktadır.

Tandişlerde refrakter aşınmaları genellikle cüruf bölgesinde gerçekleşmektedir. (Şekil 3.9) Bundan dolayı, tandiş ömrünü belirleyen bölge genellikle burası olmaktadır. Şekil 3.10'da cüruf bölgesindeki aşınma nedeniyle döküme ara verilen tandişlerden örnekler görülmektedir.



Şekil 3.9. Sürekli döküm tandişinde MgO esaslı astar uygulaması.

Kardemir A.Ş.'de yapılan bir çalışmada cüruf bölgesindeki aşınma nedeni ile düşük dökümde inen ve normal döküm sayılarına ulaşan tandişlerden cüruf numuneleri alınmıştır. Cürufların kimyasal kompozisyonları ile aldıkları döküm sayıları karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.1'de bu tandişlerden, döküm sonunda alınan cüruf numunelerinin kimyasal kompozisyonları sunulmuştur. Şekil 3.11'deki grafikte görülebileceği gibi, cüruf bölgesindeki aşınma nedeni ile döküme ara verilen tandişlerin MgO oranları normal döküm sayılarında inenlere göre daha yüksektir.

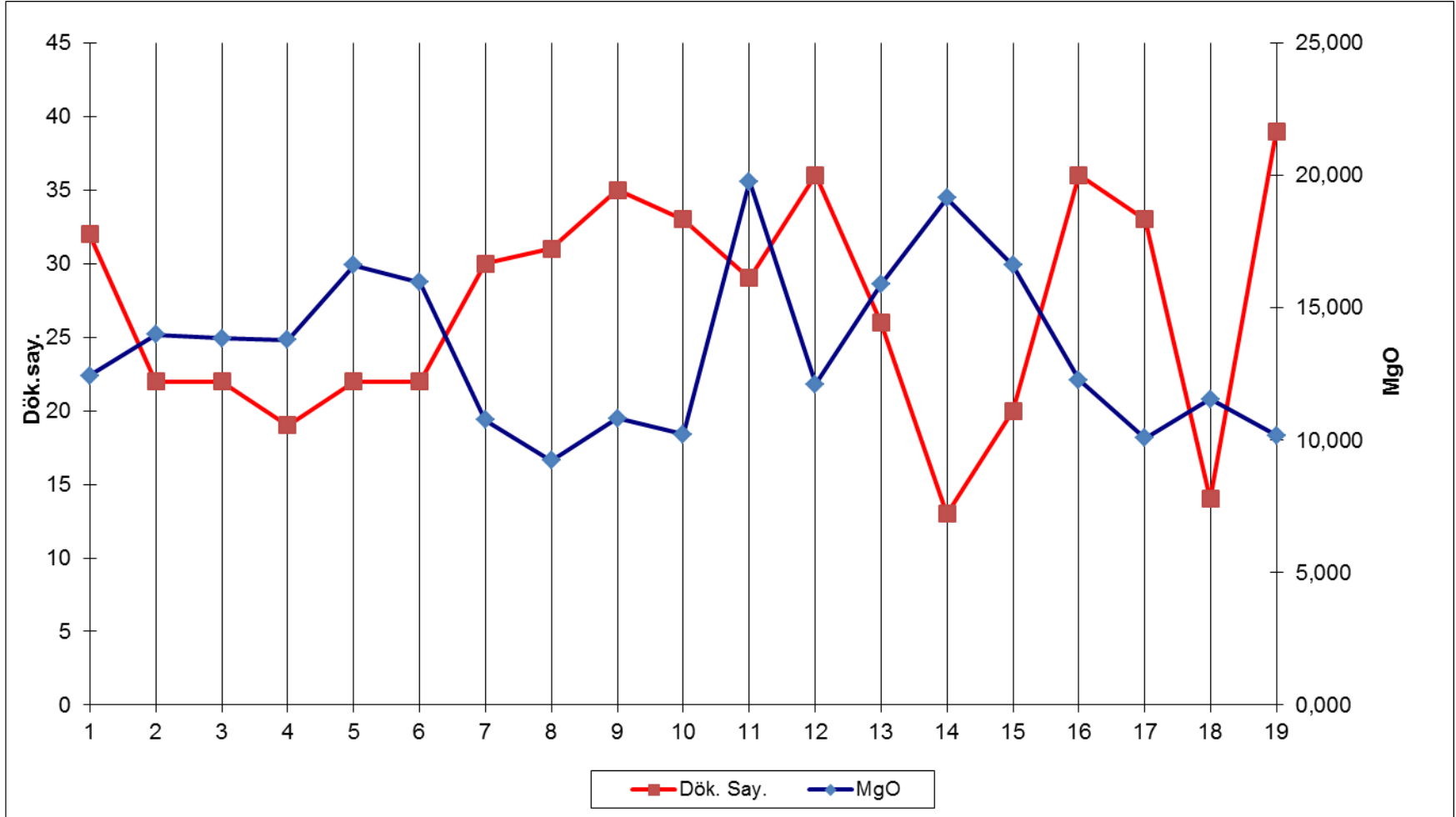




Şekil 3.10. Tandışlerdeki cüruf bölgesi aşınmaları.

Çizelge 3.2. Döküm sonunda cüruf numunelerinin kimyasal kompozisyonları.

S.NO.	Tand. No.	Dök. Say.	AÇIKLAMA	Baziklik	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	5	32	Normal	<b>1,45</b>	0,036	12,440	5,284	33,820	0,043	0,237	0,046	44,340	0,396	1,816	1,167
2	6	22	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,34</b>	0,029	13,980	5,107	34,850	0,046	0,052	0,054	39,510	0,463	4,056	1,745
3	6	22	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,15</b>	0,025	13,840	5,648	35,440	0,048	0,023	0,078	33,450	0,539	7,428	3,253
4	3	19	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,28</b>	0,024	13,790	4,533	34,890	0,035	0,037	0,074	36,510	0,486	7,432	1,997
5	2	22	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,16</b>	0,034	16,610	6,757	36,950	0,020	0,037	0,012	34,250	0,535	3,183	1,219
6	2	22	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,08</b>	0,015	15,960	6,905	37,830	0,019	0,012	0,023	32,480	0,612	4,318	1,271
7	2	30	Normal	<b>0,92</b>	0,023	10,760	5,788	36,460	0,042	0,018	0,027	28,170	0,879	15,160	2,471
8	8	31	Normal	<b>0,73</b>	0,022	9,230	4,286	32,150	0,015	0,032	0,043	17,190	0,890	32,120	3,905
9	1	35	Normal	<b>0,78</b>	0,014	10,820	6,480	35,210	0,027	0,026	0,024	21,680	0,897	21,370	3,296
10	8	33	Normal	<b>0,82</b>	0,019	10,220	5,995	33,380	0,057	0,014	0,021	22,260	0,983	23,310	3,446
11	2	29	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,53</b>	0,021	19,770	6,986	30,150	0,056	0,189	0,023	36,910	0,180	0,299	4,953
12	2	36	Normal	<b>0,78</b>	0,015	12,110	5,330	31,790	0,043	0,028	0,013	16,940	0,919	28,610	3,534
13	5	26	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,09</b>	0,013	15,870	6,380	35,660	0,048	0,074	0,012	29,890	0,569	8,860	2,021
14	6	13	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,40</b>	0,029	19,140	6,108	23,860	0,066	0,108	0,014	22,760	0,231	9,349	17,780
15	3	20	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,10</b>	0,041	16,610	6,872	35,650	0,044	0,047	0,013	30,310	0,498	4,993	4,203
16	5	36	Normal	<b>0,76</b>	0,037	12,280	5,919	37,030	0,054	0,023	0,011	20,520	0,859	20,120	3,067
17	2	33	Normal	<b>0,73</b>	0,025	10,070	4,106	35,510	0,058	0,014	0,013	19,040	0,968	26,970	3,113
18	5	14	Curüf bölgesi aşınması	<b>1,55</b>	0,032	11,540	4,079	33,920	0,028	0,444	0,028	47,330	0,325	0,793	1,233
19	5	39	Normal	<b>0,86</b>	0,041	10,170	8,618	33,090	0,088	0,050	0,012	25,590	0,726	16,050	5,366



Şekil 3.11. MgO oranları ile döküm sayılarının karşılaştırılması.

Refrakter aşınması nedeni ile dökümden inen tandişlerde, MgO oranlarının yüksek olmasının nedeni, döküm sıcaklığında cüruf ile etkileşime giren MgO esaslı tandiş çalışma astarı refrakteridir. Potadan gelen cürufun kimyasal kompozisyonu nedeniyle refrakter, kimyasal korozyona uğrayarak cürufun MgO oranının yükselmesine neden olmaktadır. Normal döküm sayılarına ulaşan tandişlerde MgO oranlarının göreceli olarak düşük olması bu durumu doğrular niteliktedir. Tandiş refrakterlerinin kimyasal korozyona uğramasına sebep olan cürufların karakteristiğini incelemek için deneysel çalışmalar bölümünde yapıldığı gibi pota fırınından (döküme girmeden önce) cüruf numuneleri alınarak kimyasal kompozisyonları belirlenmelidir.

### 3.7. CÜRUF REFRAKTER ETKİLEŞİMLERİ

Cüruflar çelik üstünde yüzen erimiş metal oksit ve florürlerden oluşan iyonik eriyiklerdir. Kısmen veya tamamen sıvı halde bulunurlar. Cürufun içindeki katı fazın oranına göre akışkanlığı değişir. Bu orana göre cüruf sıvı, kremi veya katı olarak tanımlanırlar [13].

Çelik üretiminde cürufun işlevleri aşağıdaki gibidir:

1. Elektrik ark ocaklarında ve/veya pota fırınında oluşan arkın yansımalarından refrakteri korumak.
2. Çelik kalitesini arttırmak için deoksidasyon ürünlerini ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) ve inklüzyonları absorbe etmek.
3. Fosfor ve kükürtün giderilmesini sağlamak.
4. Sıvı çeliği oksidasyondan korumak.
5. Sıvı çeliğin  $N_2$  ve  $H_2$  absorpsiyonunu engellemek.
6. Isı kayıplarını minimize etmek.
7. Refrakter aşınmalarını engellemek.
8. Sürekli dökümde kalıp ile çelik arasına girerek yağlama vazifesi görmek [14].

Çelik üretiminde cürufun kötü olması durumunda:

1. Çeliğin kalitesine katkı sağlamaz.

2. Kullanılan refrakter malzemelerin çözünerek erken aşınmasına sebep olur.
3. Büyük oranda indirgenebilir oksitler (FeO, MnO) içerdiklerinden çelik ile reaksiyona girerek Al, Si ve Mn azalmasına neden olur.

Cürufun kompozisyonu denildiğinde içerdiği oksitlerin (veya florürlerin) ağırlıkça yüzdeleri anlaşılır. Çelik üretiminde kullanılan cüruflara örnek olarak Çizelge 3.3'deki kimyasal kompozisyon verilebilir.

Çizelge 3.3. Örnek bir çelik cürufunun kimyasal kompozisyonu.

<b>Bileşen</b>	<b>% (Ağırlıkça)</b>
CaO	55
SiO <sub>2</sub>	20
MgO	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12
CaF <sub>2</sub>	5

Cüruftaki bu bileşenlerin nereden geldiği de etkilerini anlamak açısından önemlidir. Cüruflarda sık rastlanan bileşenlerin kaynakları aşağıdaki gibidir:

1. CaO:
  1. Kireç (%98 CaO)
  2. Dolomit (%58 CaO, %39 MgO)
  3. Kalsiyum Alüminat (%45 CaO, %53 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
  4. Dolomit refrakterler
2. MgO:
  1. Dolomit (%58 CaO, %39 MgO)
  2. Magnezit (%92 MgO)
  3. Refrakter (MgO, Mg-C veya dolomit)
3. SiO<sub>2</sub>:
  1. Hurdadaki silisyumun oksidasyonu ( $Si + O_2 = SiO_2$ )
  2. Çeliğin deoksidasyonu ( $2O + Si = SiO_2$ )
  3. Döküm tozları
  4. Refrakter (Yüksek alümina)

4.  $Al_2O_3$ :
  1. Hurdadaki alüminyumun oksidasyonu ( $2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3$ )
  2. Çeliğin deoksidasyonu ( $3O + 2Al = Al_2O_3$ )
  3. Kalsiyum Alüminat (%45 CaO, %53  $Al_2O_3$ )
  4. Boksit (>%80  $Al_2O_3$ )
  5. Refrakter
5. FeO: Hurda ( $2Fe + O_2 = 2FeO$ )
6. MnO:
  1. Hurda ( $2Mn + O_2 = 2MnO$ )
  2. Çeliğin deoksidasyonu ( $O + Mn = MnO$ )
7.  $CaF_2$ : Florit (%90  $CaF_2$ )

### 3.7.1. Cürufun Bazikliği Ve Optik Baziklik

Bilim adamları ve mühendisler tarafından, cürufun kimyasal kompozisyonunu karakterize edecek universal bir pH değeri üzerinde çalışılmıştır. Cürufu oluşturan bileşenler asidik, bazik veya nötr olarak sınıflandırılabilir. Ancak günümüzde dahi endüstriyel cürufun kimyasal olarak bazikliğini tam olarak tanımlamak mümkün olmamıştır. Buna rağmen cürufun bazikliği için kullanılmakta olan birkaç formül bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı V oranıdır ( $CaO/SiO_2$ ). İlk yaklaşım olarak bu formül kullanışlı olsa da, cüruftaki diğer oksitlerin miktarının fazla olduğu durumlarda oldukça hatalı sonuçlar vermektedir. Sık kullanılan diğer formüller ise aşağıdaki gibidir;

$$B3 = \%CaO / (\%SiO_2 + \%Al_2O_3) \quad (3.1)$$

$$B4 = (\%CaO + \%MgO) / (\%SiO_2 + \%Al_2O_3) \quad (3.2)$$

$$B5 = (\%CaO + \%MgO) / (\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%CaF_2) \quad (3.3)$$

B5 oranı hesaplanırken asidik bileşenlere FeO ve MnO eklenmesi de (toplamları %5'den az oldukça) yaygın bir uygulamadır.

Son zamanlarda optik baziklik olarak adlandırılan daha detaylı bir hesaplama kullanılmaya başlanmıştır. Optik baziklik ( $\Lambda$ ) ilk olarak Duffy ve Ingram tarafından

formüle edilmiştir [15]. Deneysel olarak belirlenen spektrografik bilgiler kullanılarak birçok cüruf bileşeni için optik baziklik değeri hesaplanabilmektedir. Çizelge 3.4’de sık karşılaşılan pota cüruflarının bileşenlerine ait optik baziklik değerleri görülmektedir. Herhangi bir kimyasal kompozisyondaki cürufun optik baziklik değeri aşağıdaki formül vasıtasıyla hesaplanabilir [16].

$$\Lambda = X_a \cdot \Lambda_{th}(a) + X_b \cdot \Lambda_{th}(b) + \dots \quad (3.4)$$

$\Lambda_{th}$ : Cüruf bileşeninin optik baziklik değeri (Çizelge 3.4)

$$X = \frac{\text{Bileşenin mol oranı} \times \text{moleküldeki oksijen atomu sayısı}}{\text{Bileşenin toplam mol oranı} \times \text{tüm bileşenlerdeki oksijen atomu sayısı}}$$

Çizelge 3.4. Sık karşılaşılan cüruf bileşenlerinin optik baziklik değerleri ( $\Lambda$ ).

Oksit	Optik Baziklik ( $\Lambda$ )
Na <sub>2</sub> O	1,15
CaO	1,0
MgO	0,78
CaF <sub>2</sub>	0,67
TiO <sub>2</sub>	0,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61
MnO	0,59
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55
FeO	0,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48
SiO <sub>2</sub>	0,48

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> bileşenlerinden oluşan bir cürufu örnek alacak olursak:

$$X_{CaO} = \frac{N_{CaO}}{N_{CaO} + 3N_{Al_2O_3} + 2N_{SiO_2}} \quad (3.5)$$

$$X_{Al_2O_3} = \frac{3NAl_2O_3}{NCaO+3NAl_2O_3+2NSiO_2} \quad (3.6)$$

$$X_{SiO_2} = \frac{2NSiO_2}{NCaO+3NAl_2O_3+2NSiO_2} \quad (3.7)$$

olarak hesaplanmaktadır.

### 3.7.2. Cüruflarda Flux Etkisi

Cüruflar temel olarak SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi oksitlerden oluşmaktadır. Bu oksitlerin saf hallerinin ergime sıcaklıkları Çizelge 3.5’de görülebileceği çok yüksektir. Örneğin saf MgO 2800 °C’da ergimeye başlamaktadır. Fakat bu oksitler birlikte bulduklarında ergime sıcaklıkları değişmektedir. Ergime sıcaklıkları yüksek olan oksitlere refrakter oksitler (CaO, MgO), cürufun ergime sıcaklığını düşüren oksitlere ise flux oksitler (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaF<sub>2</sub>) denilmektedir.

Çizelge 3.5. Saf oksitlerin ergime sıcaklıkları.

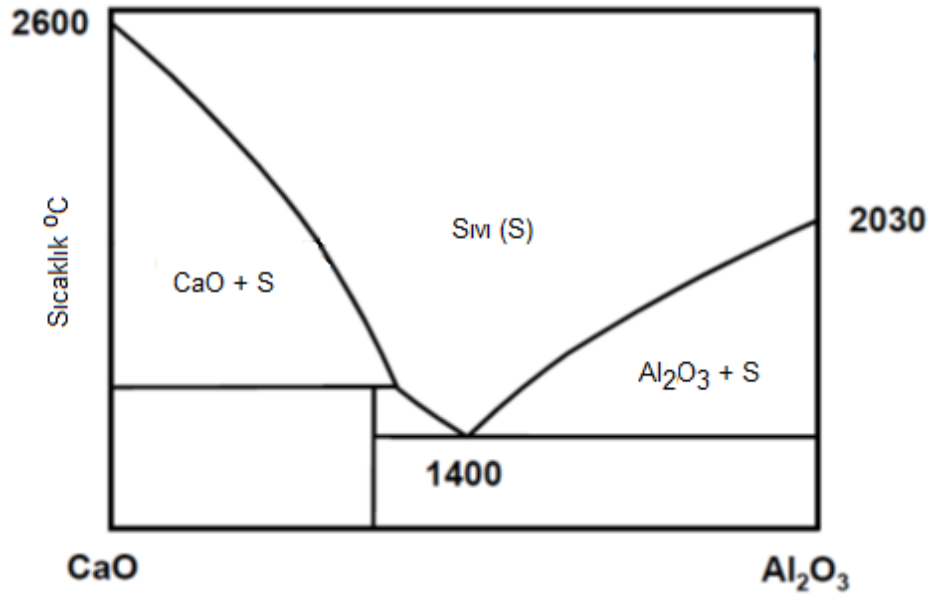
Oksit	Ergime Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°F)
SiO <sub>2</sub>	1720	3128
CaO	2600	4712
MgO	2800	5072
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2030	3686
FeO	1370	2498
MnO	1850	3362
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2260	4100
CaF <sub>2</sub>	1420	2588

Ergime noktası düşük cürufların viskoziteleri düşük olduğundan refrakter ile daha rahat etkileşime geçmekte ve aşınmalara sebep olmaktadır. Şekil 3.12’de CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz diyagramı görülmektedir. Bu diyagramda görüleceği üzere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO’in ergime sıcaklığını 1400 °C’a kadar düşürmektedir.



Cüruflar içerdiği katı veya sıvı fazların oranına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır.

1. Katı: Yüksek CaO ve/veya MgO
2. Kabarık: CaO ve MgO doymuş. Refrakter aşınmaları için iyi fakat desülfürizasyon için elverişsiz.
3. Kremesi: CaO ve MgO ancak doymuş. İdeal cüruf yapısıdır, hem refrakter hem de çelik üretimi için elverişlidir.
4. Sıvı: Refrakterler için çok agresiftir.

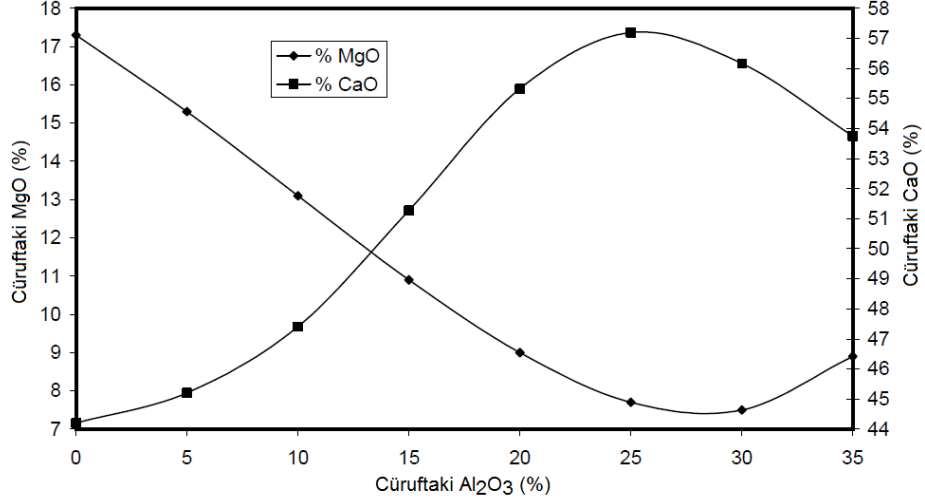


Şekil 3.12. CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz diyagramı [13].

### 3.7.3. CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Cüruf Yapısı

CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> ve CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üçlü faz diyagramları cürufların temel yapısını açıklamakta kullanışlı olmakla beraber çelik üretiminde kullanımları sınırlıdır. Bunun nedeni çelik üretiminde kullanılan cürufların genellikle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub>'i beraber içermeleridir. Haliyle bu dördü sistem daha kullanışlıdır fakat fazların etkileşimi çok komplekstir. Ancak sistem, sadece çelik üretiminde kullanılan cüruflar ve işlem sıcaklığı (1600 °C) dikkate alınarak basitleştirilebilir. Şekil 3.13'de CaO ve MgO'in cüruftaki çözünürlüğü, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına bağlı olarak görülmektedir.

Cüruftaki yüksek CaO çözünebilirliği kükürt giderme için, MgO çözünebilirliği ise MgO ve Dolomit esaslı refrakterler için önemlidir.



Şekil 3.13. 1600 °C'da MgO ve CaO'nun, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına bağlı olarak çözünebilirliği.

Ayrıca bu sıcaklıkta MgO'nun çözünebilirliği, cürufun optik bazıklığına göre aşağıdaki gibi hesaplanabilmektedir.

$$\% \text{MgO} = 1330,5 \Lambda^2 - 2092 \Lambda + 829,9 \quad [13]$$

Bu oran MgO esaslı refrakterlerin aşınmalarının açıklanmasında önemli yer tutmaktadır.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 4.1. DENEYDE KULLANILAN REFRAKTER VE CÜRUF ÖRNEKLERİ

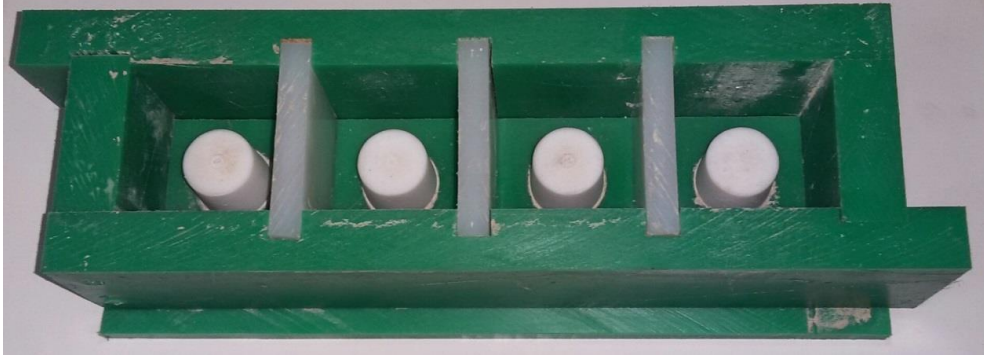
##### 4.1.1. Refrakter Krozelerin Hazırlanması

Sürekli döküm tandişlerinde çelik üzerinde oluşan farklı cürufların tandiş çalışma astarı refrakterlerine olan etkileri incelenmiştir. Bunun için cüruf ile etkileşim halinde olan refrakter malzeme olarak Kümaş A.Ş.'den temin edilen püskürtme harcı kullanılmıştır. Bu harç aynı zamanda Kardemir A.Ş. sürekli döküm tandişlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Harcın kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Tandiş püskürtme harcının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

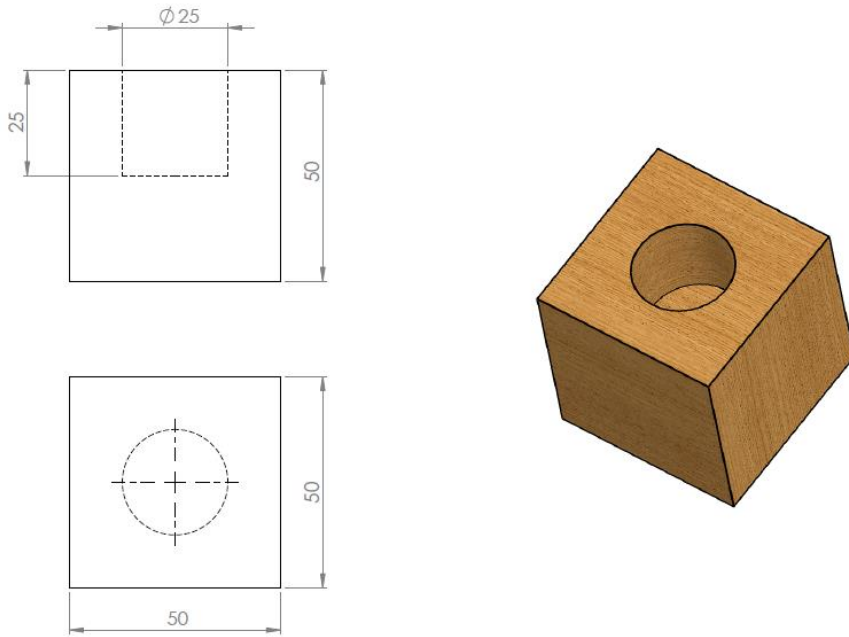
<b>Kimyasal Kompozisyonu (Ağırlıkça)</b>	
MgO (%)	83
SiO <sub>2</sub> (%)	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,7
CaO (%)	3,5
<b>Fiziksel Özellikler</b>	
Hacim Ağırlığı (gr/cm <sup>3</sup> )	1,65
Tane Boyutu (mm)	0-1

Kuru toz halindeki tandiş harcı bir kaptan el ile %22 su ile homojen hale gelene kadar karıştırılarak döküme hazırlanmıştır. Tandiş harcı, normal kullanımında Şekil 3.7'deki gibi makinalar vasıtasıyla püskürtülerek uygulanmasına rağmen, daha standart numuneler elde edebilmek için Şekil 4.1'de görülen ve teflondan yapılan dörütlü kalıplara dökülerek uygulanmıştır. Hazırlanan krozeler ve ölçüleri Şekil 4.2'de görölmektedir.



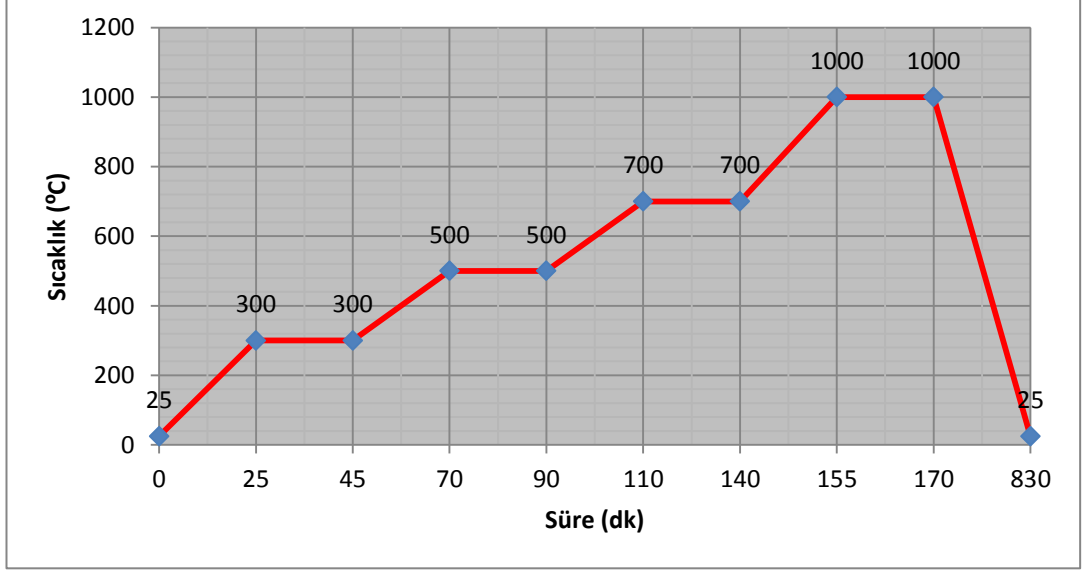
Şekil 4.1. Teflon refrakter kalıbı.

Refrakter harç, kalıplara döküldükten sonra priz alması için oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve sonrasında kalıptan çıkartılmıştır.



Şekil 4.2. Hazırlanan refrakter harcı numunelerinin şekil ve ölçüleri.

Kalıptan çıkarılan krozeler oda sıcaklığında 24 saat daha bekletildikten sonra Protherm PLF-120/18 marka fırında Şekil 4.3'deki eğriye göre ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Numunelerden ön ısıtmadan önce ve sonra alınan tartımlar Çizelge 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.3. Tandış harcı ön ısıtma grafiği.

Refrakter krozeler bu eğriye göre 1000 °C'a kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Çatlama problemi yaşanmaması için fırın kapatılarak kendi halimde soğumaya bırakılmıştır. Bu şartlarda krozeler 11 saatte oda sıcaklığına inmiş ve herhangi bir çatlama veya dökülme gözlenmemiştir.

#### 4.1.2. Cüruf Numunelerinin Hazırlanması

Farklı cürufların refrakter üzerindeki etkilerini kıyaslayabilmek için Kardemir A.Ş.'de, pota fırınındaki işlem sonrasında, farklı dökümlerden on numune alınmıştır. Numuneler alınırken paslanmaz çelik bir boru kullanılmıştır. Boru cürufun içine daldırılarak yapışması sağlanmış, soğuduktan sonra boru yüzeyinden mekanik yolla ayrılmıştır. Alınan cüruf numunelerin bir kısmı öğütülerek Spektro XLab 2000 XRF spektrometresi ile kimyasal analizleri çıkartılmıştır. Cüruf refrakter etkileşiminde önemli bir yeri olduğu bilindiğinden FeO değerlerine yaş analiz metodu ile ayrıca bakılmıştır. Çizelge 4.3'de cüruf numunelerinin kimyasal analizleri görülmektedir.

Çizelge 4.2. Refrakter krozelerin ön ısıtma öncesi ve sonrası ağırlıkları.

Numune	İlk tartım (gr)	Son tartım (gr)	Fark (gr)	Son tartıma göre teorik yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )
<b>Kroze-1</b>	251,37	217,2	34,17	1,927
<b>Kroze-2</b>	252,48	217,7	34,78	1,931
<b>Kroze-3</b>	251,83	218	33,83	1,934
<b>Kroze-4</b>	253,6	219,3	34,3	1,945
<b>Kroze-5</b>	234,93	224,25	10,68	1,989
<b>Kroze-6</b>	230,87	222,38	8,49	1,973
<b>Kroze-7</b>	225	217,09	7,91	1,926
<b>Kroze-8</b>	231,98	221,29	10,69	1,963
<b>Kroze-9</b>	215,63	207,97	7,66	1,845
<b>Kroze-10</b>	231,57	223,26	8,31	1,980
* Teorik hacim 112,73cm <sup>3</sup>				

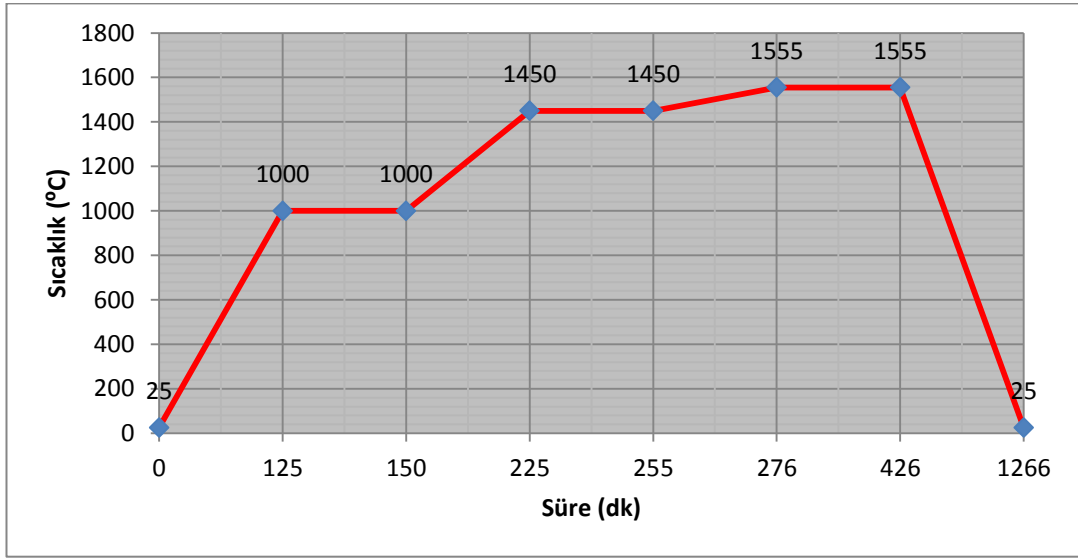
Alınan cüruf numunelerinin kalan kısmı toz öğütme cihazı kullanılarak öğütülmüştür. Isıl işlem için her cüruf numunesinden sekizer gram tartılarak hazırlanmıştır.

#### 4.1.2. Cüruf Refrakter Korozyon Testinin Uygulanması

Tartılan cüruf numuneleri, önceden hazırlanan ve ön ısıtması yapılan refrakter krozelerin içindeki boşluklara dökülerek, Protherm marka MoSi<sub>2</sub> ısıtıcı elemanlara sahip, kamara tipi bir yüksek sıcaklık (Maksimum 1600 °C) fırınında Şekil 4.4'deki eğriye göre ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu eğriye göre, cüruf ile tandiş harçları, sürekli dökümlerdeki işlem sıcaklığı olan 1555 °C'da 2,5 saat etkileşim halinde tutulmuştur. Daha sonra fırında kendiliğinden soğumaya bırakılan krozeler, yaklaşık 14 saatte 40 °C'ye düşmüş ve fırından çıkarılmıştır.

Korozyon testi sonrasında refrakter krozeler, içindeki ergimiş cüruf ile beraber elmas testere ile ortasından kesilerek fotoğraflanmıştır. Bu şekilde cüruf-refrakter ara yüzeyleri görsel olarak incelenebilmiştir.

Refrakter krozelerin kesilmesinden sonra cürufun refraktere nüfuz etmeyen kısımları mekanik olarak refrakterden ayrılmış ve öğütülerek aynı spektrometre ile nihai kimyasal analizlerine bakılmıştır. Ancak korozyon testi sonrasında, refrakter krozeler kesilirken oluşan kayıplar ve refraktere nüfuz eden kısımlar nedeniyle zaten 8 gram olan cüruf miktarı çok azalmıştır. Bu nedenle korozyon testi sonrasında yaş analiz yöntemiyle cüruflardaki FeO miktarına bakılamamıştır.



Şekil 4.4. Cüruf refrakter korozyon testi sıcaklık eğrisi.

Çizelge 4.3. Cüruf numunelerinin ısıtılma işlem öncesi kimyasal analizleri.

Numune	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Baziklik	FeO
Numune-1	0,029	<b>4,69</b>	11,32	19,63	0,11	1,021	0,143	57,68	0,584	0,1371	4,399	<b>2,02</b>	8,77
Numune-2	0,054	<b>9,38</b>	4,461	21,22	0,344	0,1837	0,16	54,92	0,2431	2,518	5,778	<b>2,50</b>	6,19
Numune-3	0,047	<b>6,85</b>	2,989	22,25	0,165	0,2149	0,206	55,26	0,2376	3,411	7,636	<b>2,46</b>	8,51
Numune-4	0,054	<b>5,26</b>	9,123	22,86	0,164	0,992	0,186	58,79	0,391	0,1609	1,547	<b>2,00</b>	4,13
Numune-5	0,039	<b>8,75</b>	4,062	22,39	0,302	0,2056	0,119	55,23	0,2558	2,498	5,921	<b>2,42</b>	9,03
Numune-6	0,041	<b>5,78</b>	10,77	20,98	0,068	1,139	0,278	58,24	0,464	0,0822	1,879	<b>2,02</b>	9,8
Numune-7	0,04	<b>8,45</b>	13,91	18,08	0,08	1,2	0,11	55,91	0,33	0,12	1,2	<b>2,01</b>	1,03
Numune-8	0,03	<b>7,75</b>	11,66	20,09	0,07	0,82	0,12	56,39	0,36	0,55	1,44	<b>2,02</b>	1,03
Numune-9	0,03	<b>8,62</b>	12,25	18,55	0,09	0,93	0,16	57,16	0,26	0,15	1,18	<b>2,14</b>	1,29
Numune-10	0,05	<b>7,66</b>	10,52	20,83	0,05	0,91	0,08	56,79	0,32	0,42	1,79	<b>2,06</b>	1,55



## BÖLÜM 5

### DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

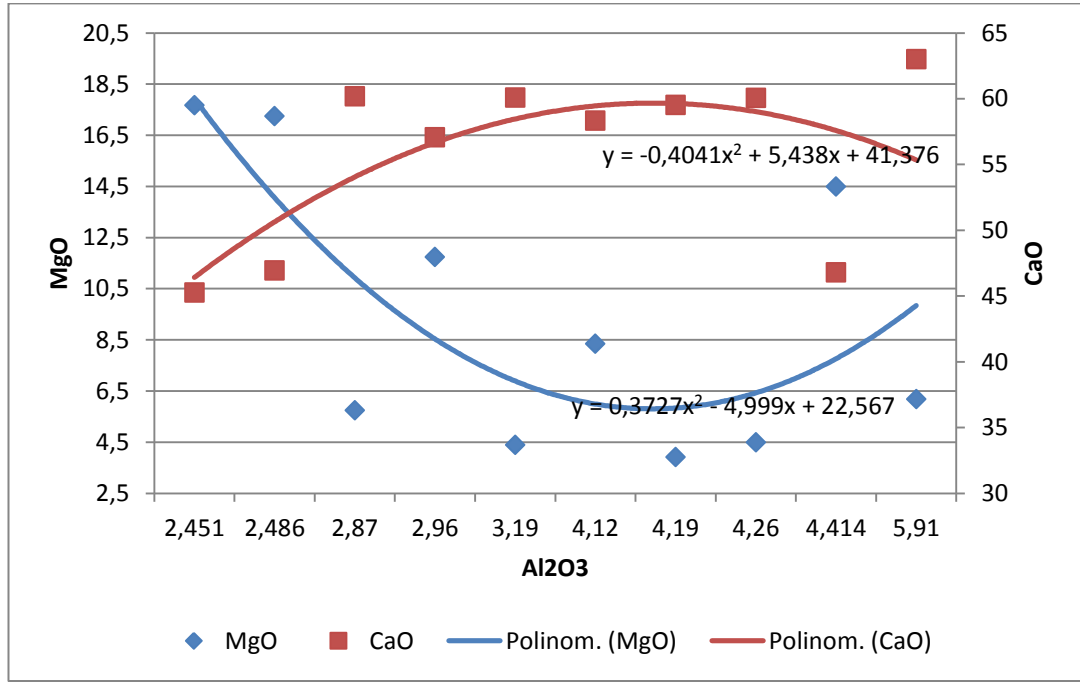
#### 5.1. CÜRUF NUMUNELERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONLARI

Curuf numunelerinin korozyon testi öncesi kimyasal kompozisyonları Çizelge 4.3’de görülmektedir. Kimyasal kompozisyonlar Spektro XLab 2000 marka XRF spektrometresi ile tespit edilmiştir. Korozyon öncesi alınan XRF sonuçlarından cürufların ağırlıklı olarak CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Cüruflardaki CaO %54,92-58,79 aralığında olup ortalama değeri %56,6’dır. İkinci büyük orana sahip olan SiO<sub>2</sub> ise %18,08-22,86 aralığında olup ortalama oranı %20,7’dir. Alüminyum oksit ise %2,989-13,91 gibi geniş bir aralıkta dağılmıştır. Ortalama oranı %9,11dir. MgO ise %4,69-9,38 aralığında dağılmış olup ortalama değeri % 7,32’dir. CaO ve MgO bazik karakterli olup toplamı asidik karakterli SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toplamından büyük olduğundan cüruflar bazik karakterdedir. Çizelge 4.3’de sunulan cürufların baziklik değeri artan SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı ile düşmektedir.

Curuf numunelerinin korozyon testi sonrası kimyasal kompozisyonları Çizelge 5.1’de yüzde değişim oranları ise Çizelge 5.2’de sunulmuştur. Kimyasal kompozisyonlar Spektro XLab 2000 marka XRF spektrometresi ile tespit edilmiştir. Korozyon sonrası cüruf bileşenleri ve oranları incelendiğinde, bütün cüruflardaki SiO<sub>2</sub> ile K<sub>2</sub>O miktarının arttığı S, TiO<sub>2</sub>, MnO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’in ise azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.1’de verilen refrakter kompozisyonu incelendiğinde, refrakterin MgO esaslı olduğu ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitler içerdiği görülmektedir. Cüruf kompozisyonunda azalan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refraktere nüfuz ettiği, SiO<sub>2</sub> ve birkaç numune dışındaki numunelerde CaO ve MgO miktarının cürufta artması bu oksitlerin refrakterden cürufa geçtiğini ifade etmektedir. Cüruf-refrakter etkileşimi esansında bazı oksitlerin refraktere ve refrakterdeki bazı

oksitlerinde cürufa geçmesi, refrakterin kimyasal kararlılığını bozarak aşınmasına/korozyona neden olduğu söylenebilir.

Cürufların korozyon testi sonrası  $Al_2O_3$ , MgO ve CaO değerleri incelendiğinde, Şekil 3.13'e benzer bir grafik (Şekil 5.1) görülmüştür. Bu durum, cüruftaki  $Al_2O_3$  değerine göre MgO ve CaO'in çözünebilirlik oranlarını doğrular niteliktedir.



Şekil 5.1.  $Al_2O_3$  oranına bağlı olarak MgO ve CaO değerleri.

Çizelge 5.1. Cüruf numunelerinin korozyon testi sonrası kimyasal analizleri.

Numune	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Baziklik
Numune-1	0,03	<b>4,49</b>	4,26	28,49	0,01	0,2883	0,168	60,06	0,326	0,01	1,383	1,97
Numune-2	0,022	<b>17,67</b>	2,451	28,53	0,545	0,0844	0,218	45,25	0,175	1,306	3,037	2,03
Numune-3	0,04	<b>11,74</b>	2,96	22,38	0,147	0,055	0,23	57,06	0,1429	1,508	3,205	2,72
Numune-4	0,015	<b>3,92</b>	4,19	29,36	0,01	0,4881	0,366	59,53	0,2671	0,0834	1,16	1,89
Numune-5	0,032	<b>17,24</b>	2,486	27,89	0,444	0,0915	0,16	46,95	0,178	1,173	3,142	2,11
Numune-6	0,04	<b>6,18</b>	5,91	22,02	0,02	0,1615	0,323	63,01	0,1894	0,0353	1,227	2,48
Numune-7	0,042	<b>5,74</b>	2,87	29,12	0,043	0,5253	0,242	60,18	0,1787	0,0056	0,863	2,06
Numune-8	0,019	<b>4,39</b>	3,19	30,33	0,061	0,4654	0,16	60,09	0,1779	0,1278	0,861	1,92
Numune-9	0,03	<b>14,49</b>	4,414	31,74	0,01	0,4976	0,242	46,79	0,1528	0,0658	1,058	1,69
Numune-10	0,02	<b>8,35</b>	4,12	26,47	0,01	0,4435	0,129	58,34	0,1913	0,1463	1,089	2,18

Çizelge 5.2. Korozyon testi sonrası kimyasal kompozisyonlardaki %'de değişimler.

Numune	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Numune-1	0,001	-0,200	-7,060	8,860	-0,100	-0,733	0,025	2,380	-0,258	-0,127	-3,016
Numune-2	-0,032	8,290	-2,010	7,310	0,201	-0,099	0,058	-9,670	-0,068	-1,212	-2,741
Numune-3	-0,007	4,890	-0,029	0,130	-0,018	-0,160	0,024	1,800	-0,095	-1,903	-4,431
Numune-4	-0,039	-1,340	-4,933	6,500	-0,154	-0,504	0,180	0,740	-0,124	-0,078	-0,387
Numune-5	-0,007	8,490	-1,576	5,500	0,142	-0,114	0,041	-8,280	-0,078	-1,325	-2,779
Numune-6	-0,001	0,400	-4,860	1,040	-0,048	-0,978	0,045	4,770	-0,275	-0,047	-0,652
Numune-7	0,002	-2,710	-11,040	11,040	-0,037	-0,675	0,132	4,270	-0,151	-0,114	-0,337
Numune-8	-0,011	-3,360	-8,470	10,240	-0,009	-0,355	0,040	3,700	-0,182	-0,422	-0,579
Numune-9	0,000	5,870	-7,836	13,190	-0,080	-0,432	0,082	-10,370	-0,107	-0,084	-0,122
Numune-10	-0,030	0,690	-6,400	5,640	-0,040	-0,467	0,049	1,550	-0,129	-0,274	-0,701

## 5.2. CÜRUF KOROZYON TESTİ SONRASI REFRAKTER KROZELERİN GÖRSEL İNCELEMESİ

Cüruf korozyon testi sonrasında elmas testere ile ortasından kesilen refrakter krozelerin fotoğrafları aşağıda görülmektedir.



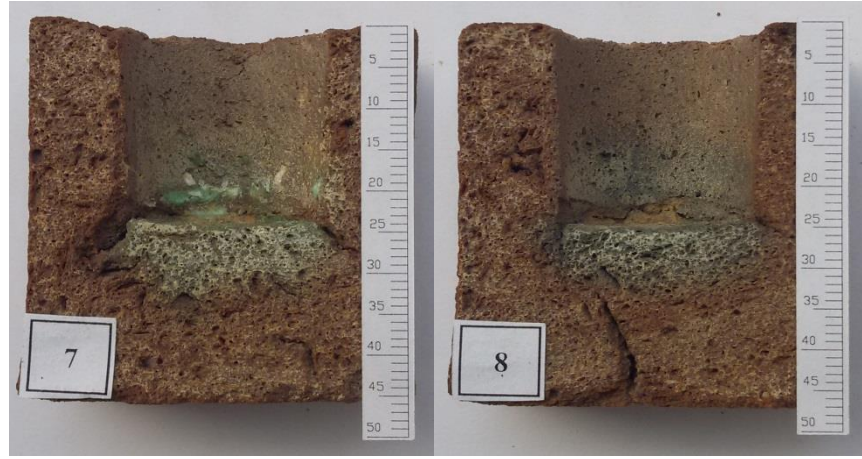
Şekil 5.2. Numune-1 ve Numune-2 (cüruf korozyon testi sonrası).



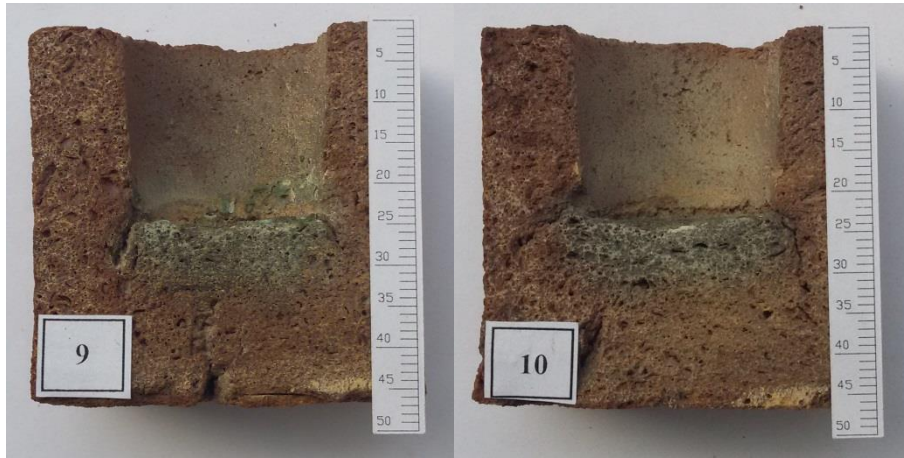
Şekil 5.3. Numune-3 ve Numune-4 (cüruf korozyon testi sonrası).



Şekil 5.4. Numune-5 ve Numune-6 (cüruf korozyon testi sonrası).



Şekil 5.5. Numune-7 ve Numune-8 (cüruf korozyon testi sonrası).



Şekil 5.6. Numune-9 ve Numune-10 (cüruf korozyon testi sonrası).

Korozyon öncesi cüruf numunelerinin optik baziklikleri ve MgO çözünebilirlik oranları Bölüm 3’de bahsedildiği gibi hesaplanmış ve Çizelge 5.4’de sunulmuştur. Çizelgelerde sunulan değerler ve korozyon sonrası görüntüler birlikte değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. Cürufların kimyasal kompozisyonlarına göre optik baziklik değerleri ve buna bağlı olarak da MgO çözünebilirlik oranları hesaplanabilmektedir. Hesaplanan bu değerler ile test sonrasında cürufların MgO oranlarındaki artışlar uyum göstermektedir. MgO çözünürlüğü en yüksek olan Numune-3, Numune-5 ve Numune-2’de korozyon testi sonrasında MgO oranlarının diğerlerine göre daha fazla arttığı belirlenmiştir. Korozyon testi sonrasında cüruftaki MgO oranının artması refrakterden cürufa MgO geçtiğini, yani refrakterin kimyasal olarak korozyona uğradığını göstermektedir.
2. Korozyon testi sonrasında cürufların tamamında  $Fe_2O_3$  oranlarının azaldığı görülmüştür. Bu durum,  $Fe_2O_3$ ’in, refrakter yapısına nüfuz ettiğini ve MgO’ün cürufta çözünmesini sağladığını göstermektedir. Bu numunelere ait krozelerde ki kararmanın da demir oksitler’den kaynaklandığı düşünülmektedir.
3. Bölgesel aşınmaların görüldüğü Numune-7, Numune-8 ve Numune-9’da  $SiO_2$  oranlarının diğerlerine nazaran daha fazla arttığı belirlenmiştir. Bu artış üç numune için ortalama %11,5 civarında olup refrakter malzeme bünyesinde bulunan tüm  $SiO_2$  miktarına eşittir. Refrakter ana yapısındaki zayıf bölgelerde yer alan  $SiO_2$ ’nin cürufa geçmesinin krozelerde hızlı ve bölgesel aşınmalara sebep olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.3. Numunelerin optik baziklik değerleri ve MgO çözünebilirlikleri.

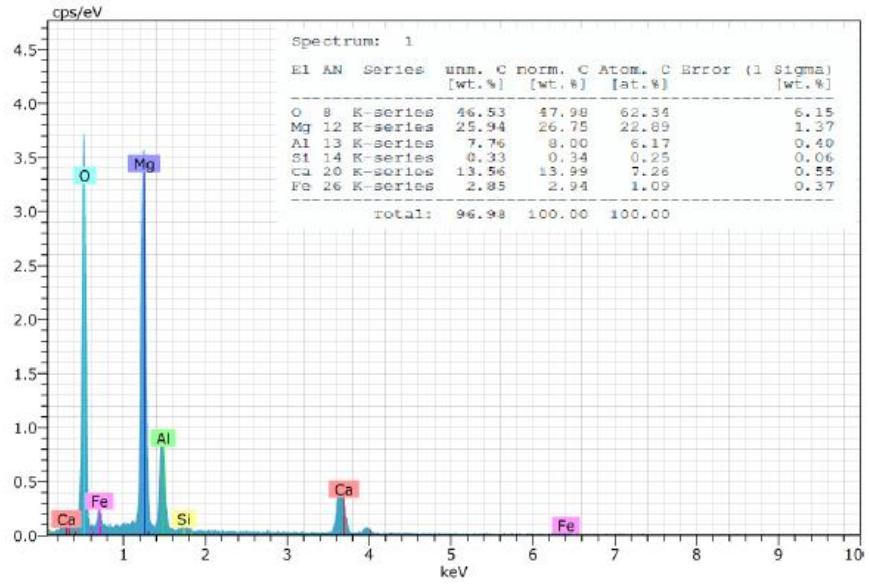
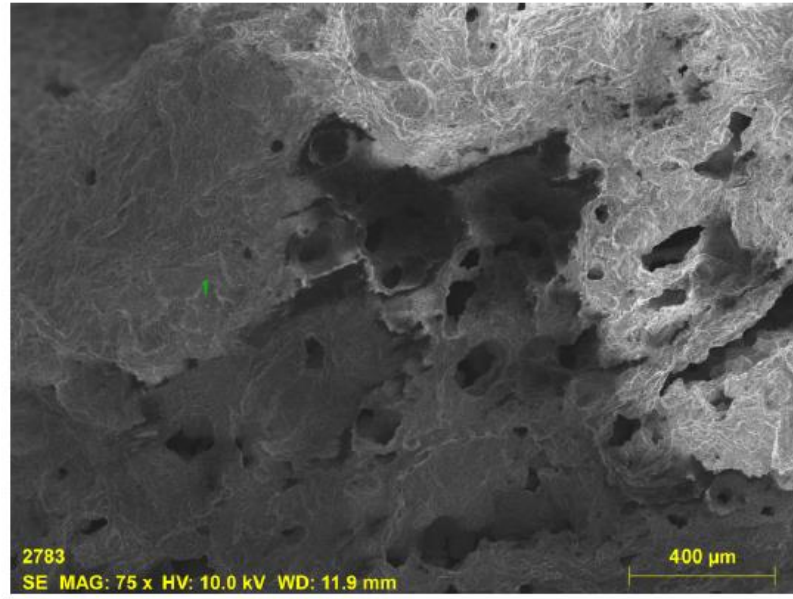
<b>NUMUNE</b>	<b>Optik Baziklik (<math>\Delta</math>)</b>	<b>MgO Çözünebilirliği (%)</b>
<b>Numune-1</b>	0,7431	10,0319
<b>Numune-2</b>	0,7429	10,0526
<b>Numune-3</b>	0,7342	11,1580
<b>Numune-4</b>	0,7498	9,3296
<b>Numune-5</b>	0,7355	10,9862
<b>Numune-6</b>	0,7452	9,7947
<b>Numune-7</b>	0,7610	8,4064
<b>Numune-8</b>	0,7569	8,7053
<b>Numune-9</b>	0,7645	8,1885
<b>Numune-10</b>	0,7555	8,8198

### **5.3. ENERJİ DAĞILIM X-IŞINLARI (EDX) SPEKTRUMU (EDS) İLE YAPILAN KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI**

#### **5.3.1. Numune-1 EDS Sonuçları**

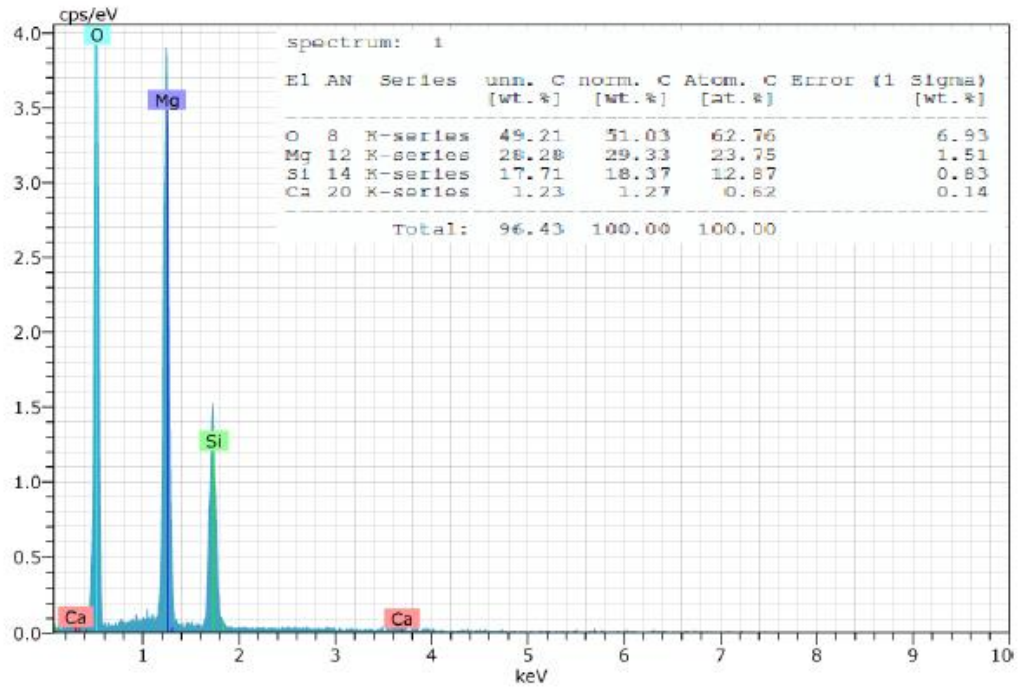
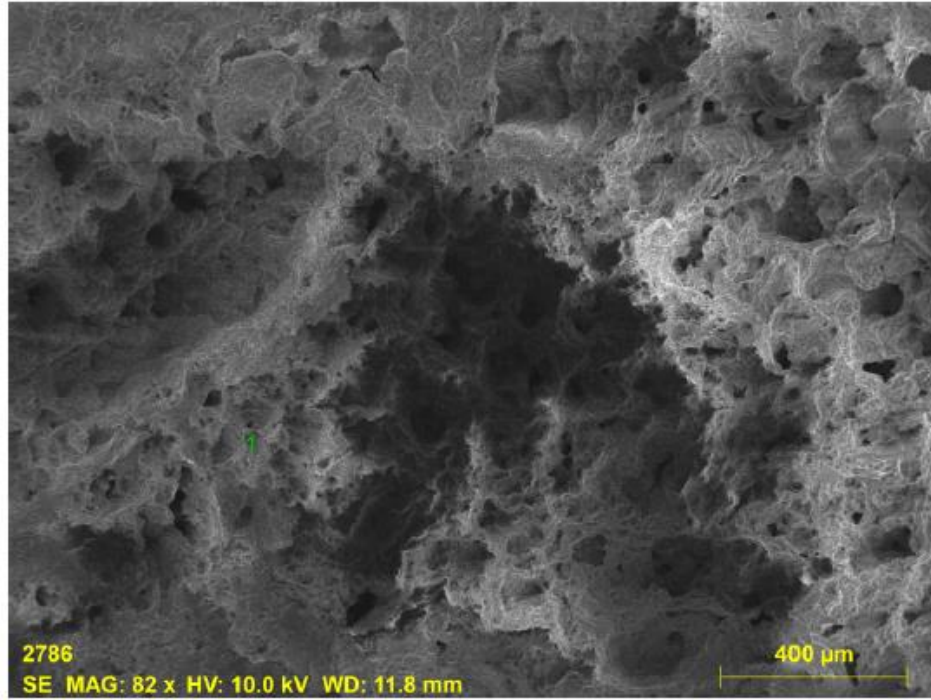
Numune-1'den korozyon testi sonrası cüruftan alınan mikro fotoğraf ve 1 numaralı noktadan alınan EDX spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir. Açık renkli bölge cürufa, koyu renkli bölge refraktere aittir. Spektrumdan, cürufun Mg, Ca ve Al elementlerince zengin oksitlerden oluştuğu görülmektedir.





Şekil 5.7. Numune-1, cüruftan alınan EDX spektrumu.

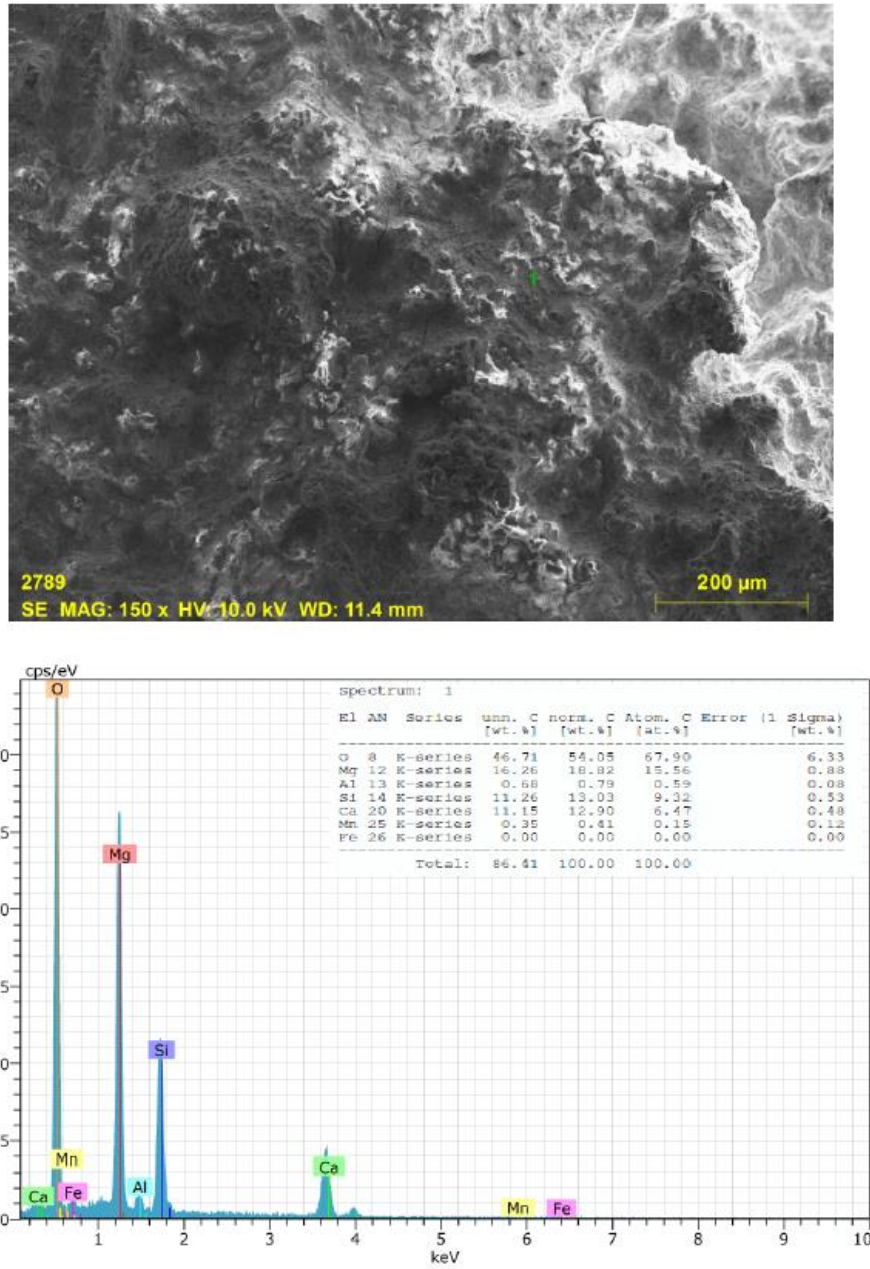
Numune-1 için korozyon testi sonrası refrakterden alınan EDX spektrumu Şekil 5.8'deki gibidir. Enerji dağılım spektrumu, refrakterin Mg ve Si oksitlerden az olsa Ca oksit içerdiğini göstermektedir.



Şekil 5.8. Numune-1, refrakterden alınan EDX spektrumu.

### 5.3.2. Numune-2 EDS Sonuçları

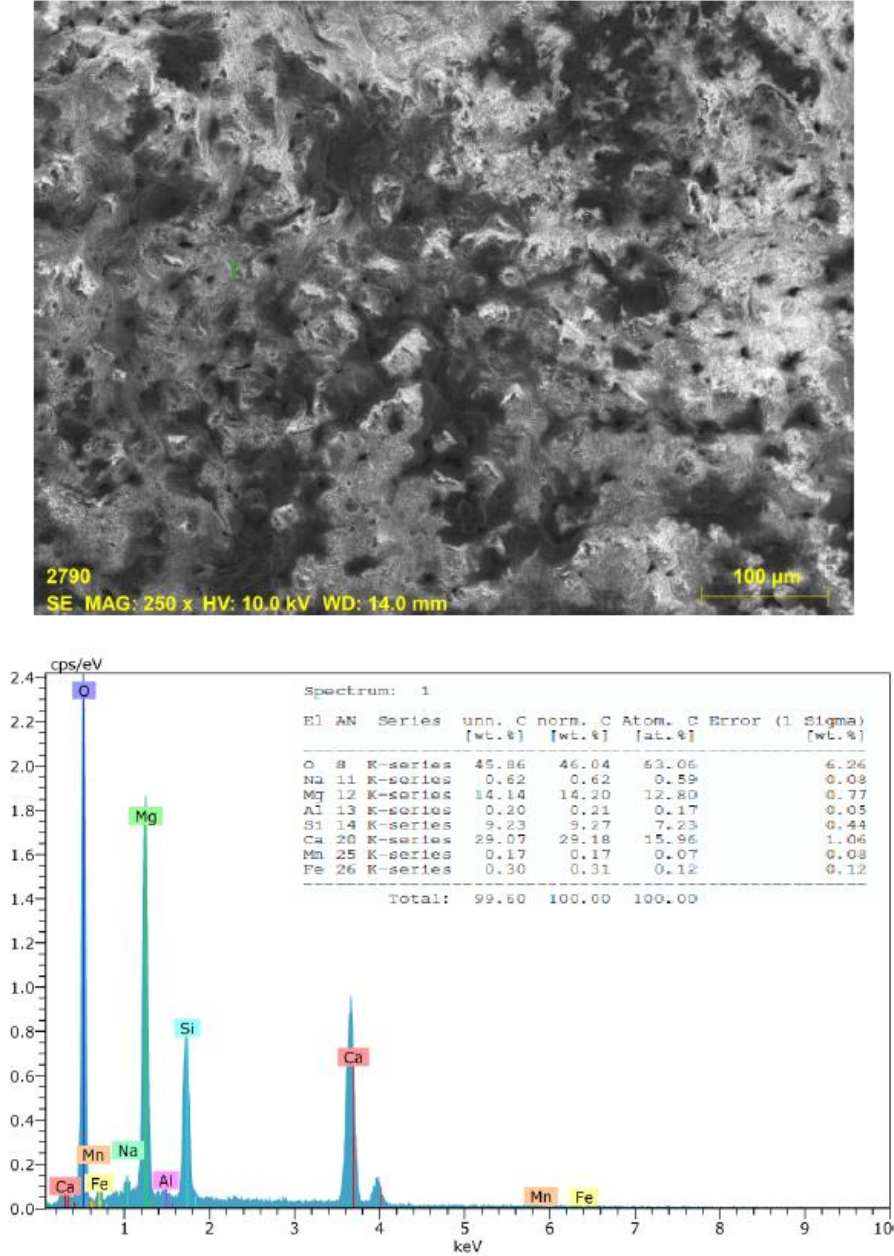
Numune-2'den korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.9'daki gibidir. Bir numara ile gösterilen noktadan alınan enerji dağılım spektrumundan cürufun Mg, Ca ve Si elementlerinin oluşturduğu oksitlerce zengin olduğu görülmektedir.



Şekil 5.9. Numune-2, cüruftan alınan EDX spektrumu.

### 5.3.3. Numune-3 EDS Sonuçları

Numune-3 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.10'daki gibidir. Üç numaralı cüruf numunesinin nokta analizinden, cürufun Ca, Mg ve Si oksitlerce zengin olduğu belirlenmiştir.

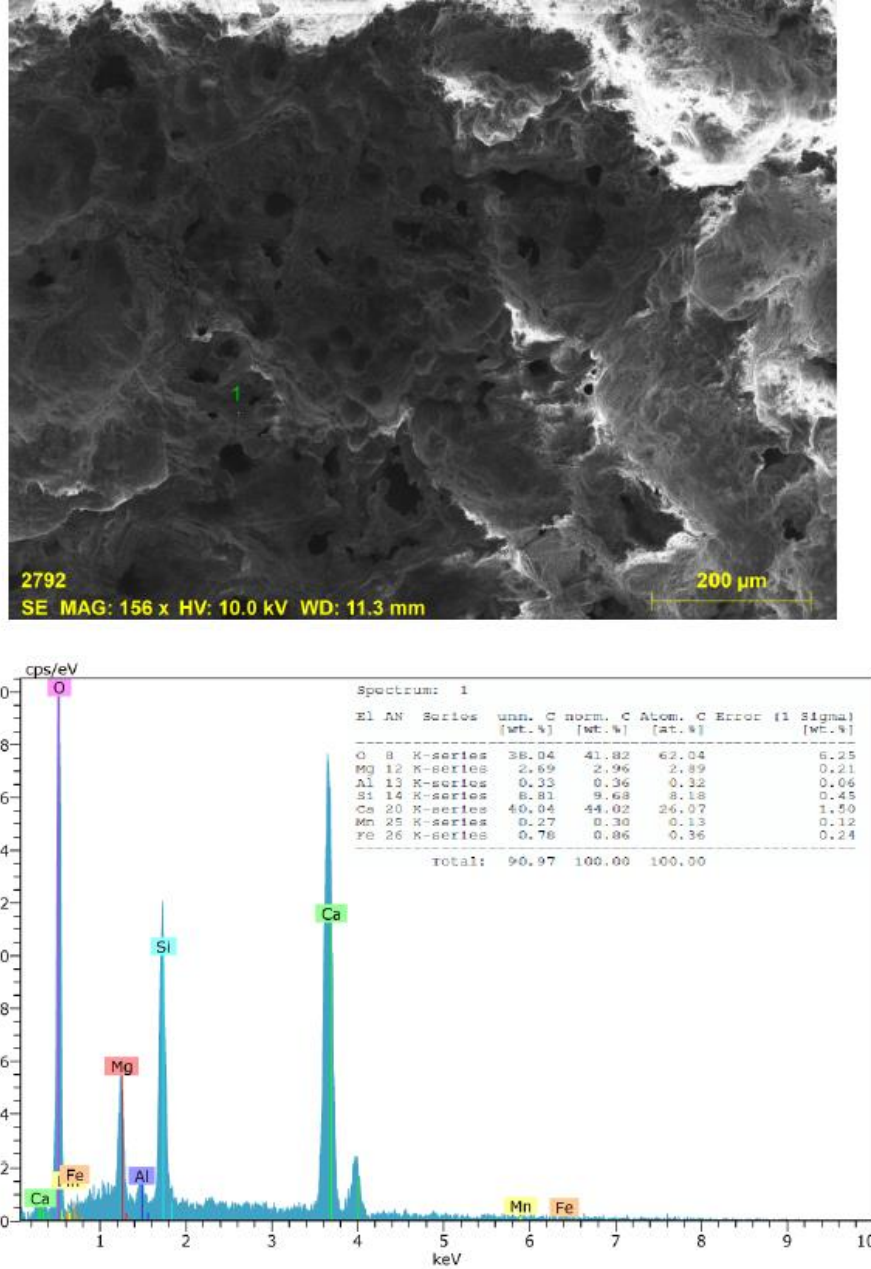


Şekil 5.10. Numune-3, cüruftan alınan EDX spektrumu.



### 5.3.4. Numune-4 EDS Sonuçları

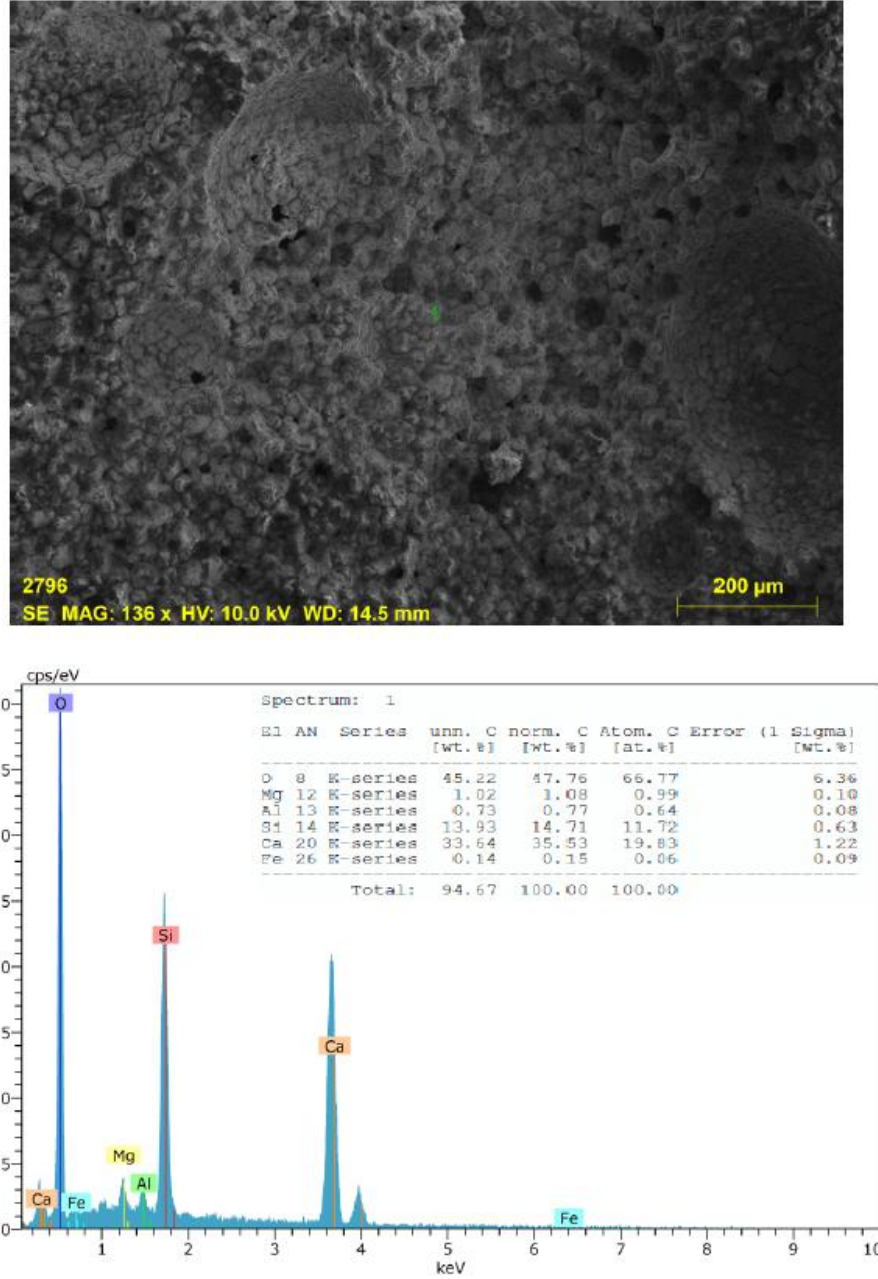
Numune-4 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.11’de verilmiştir. Üç numaralı cürufa benzer şekilde dört numaralı cüruf numunesinin nokta analizinden, cürufun Ca, Si ve Mg oksitlerce zengin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.11. Numune-4, cüruftan alınan EDX spektrumu.

### 5.3.5. Numune-5 EDS Sonuçları

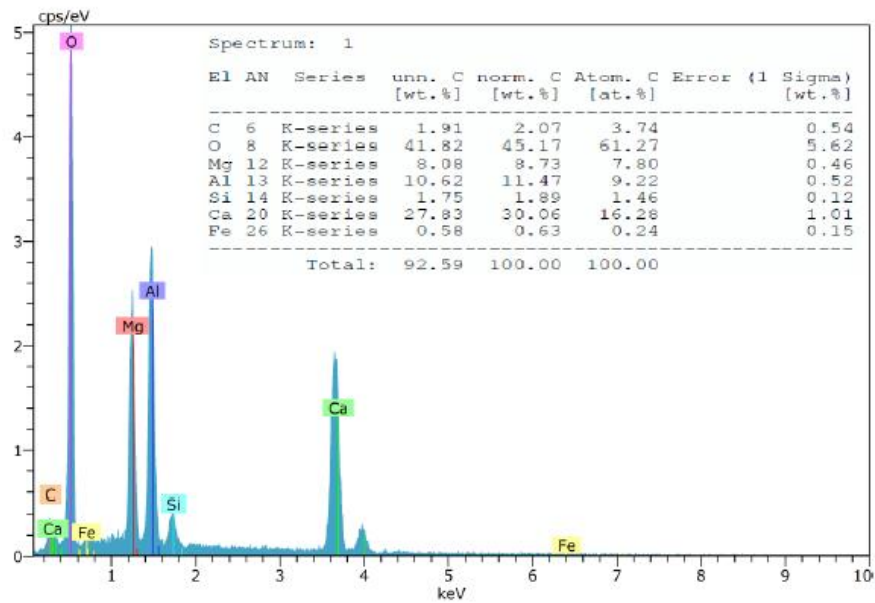
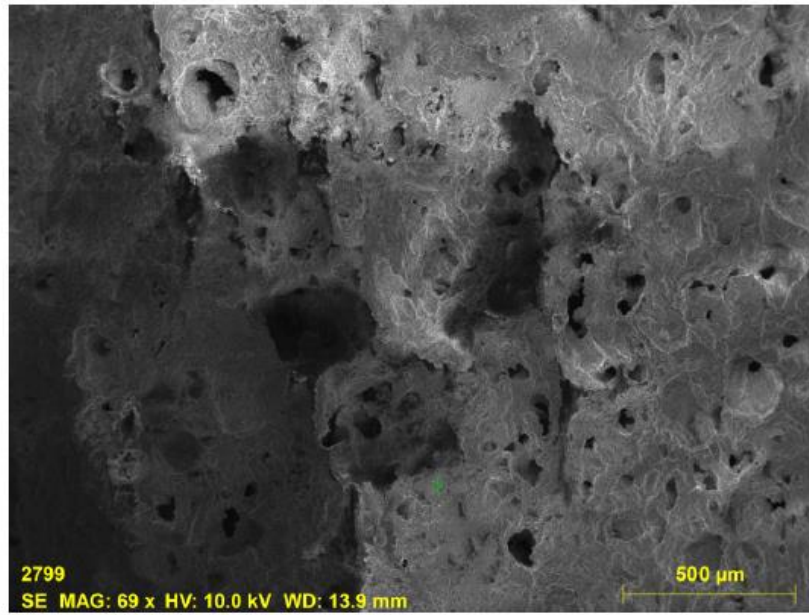
Numune-5 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.12’de sunulmuştur. Beş numaralı cüruf numunesinin nokta analizinden de, cürufun Ca, Si ve Mg oksitlerce zengin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.12. Numune-5, cüruftan alınan EDX spektrumu.

### 5.3.6. Numune-6 EDS Sonuçları

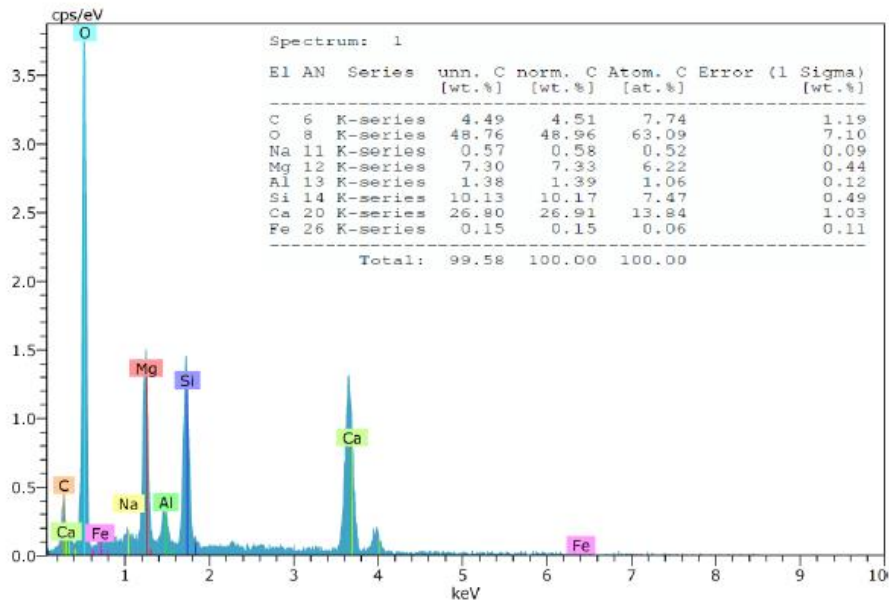
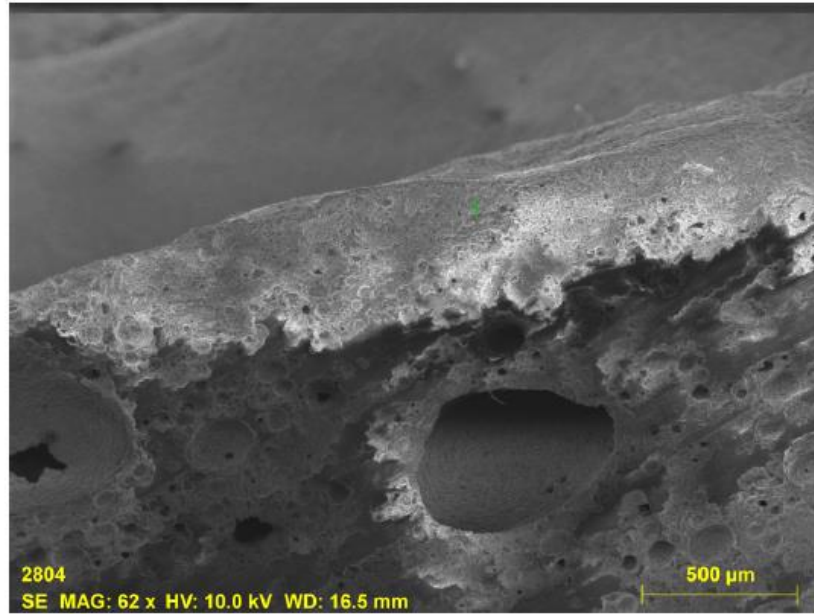
Numune-6 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.13'de verilmiştir. Altı numaralı cürufun mikro görüntüsünden cüruf refrakter ara yüzeyi de görülmektedir. Açık renkli bölge cürufa ve koyu renkli bölge refraktere aittir. Ara yüzeyde cüruf-refrakter teması, cürufun refrakteri iyi ıslattığını göstermektedir. Bu cürufun Ca, Al ve Mg oksitlerce zengindir. Spektrumda görülen karbonun cüruf numunelerinin alındığı çelik potası refrakterlerinden geldiği düşünülmektedir.



Şekil 5.13. Numune-6, cüruftan alınan EDX spektrumu.

### 5.3.7. Numune-7 EDS Sonuçları

Numune-7 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.14'de verilmiştir. EDX spektrumu için alınan mikro görüntüden cüruf-refrakter ara yüzeyi net görülmektedir. Ara yüzey görüntüsünden cürufun refraktere pek fazla nüfuz edemediği belirlenmiştir. Diğer cüruflara benzer şekilde bu cürufta Ca, Si ve Mg elementlerince zengindir. Spektrumda görülen karbonun cüruf numunelerinin alındığı çelik potası refrakterlerinden geldiği düşünülmektedir.

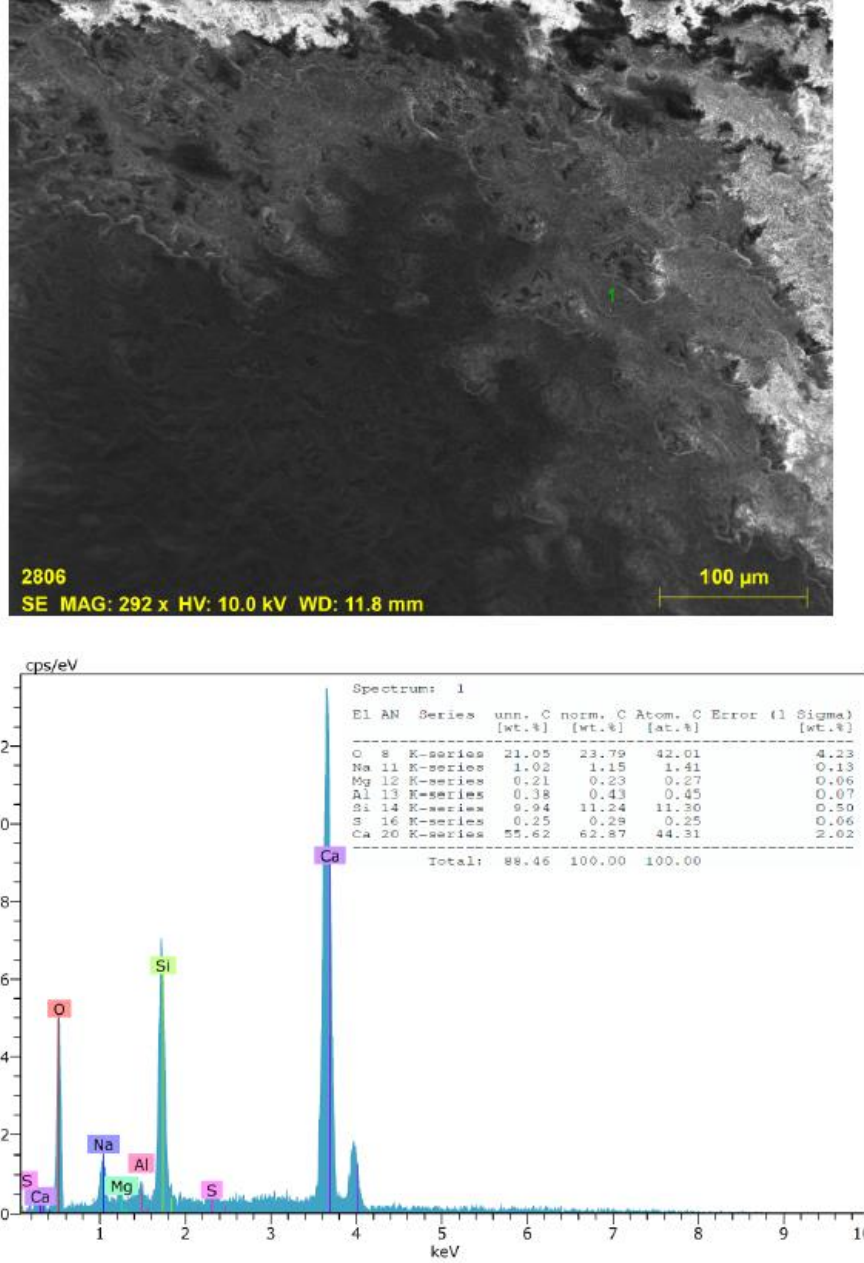


Şekil 5.14. Numune-7, cüruftan alınan EDX spektrumu.



### 5.3.8. Numune-8 EDS Sonuçları

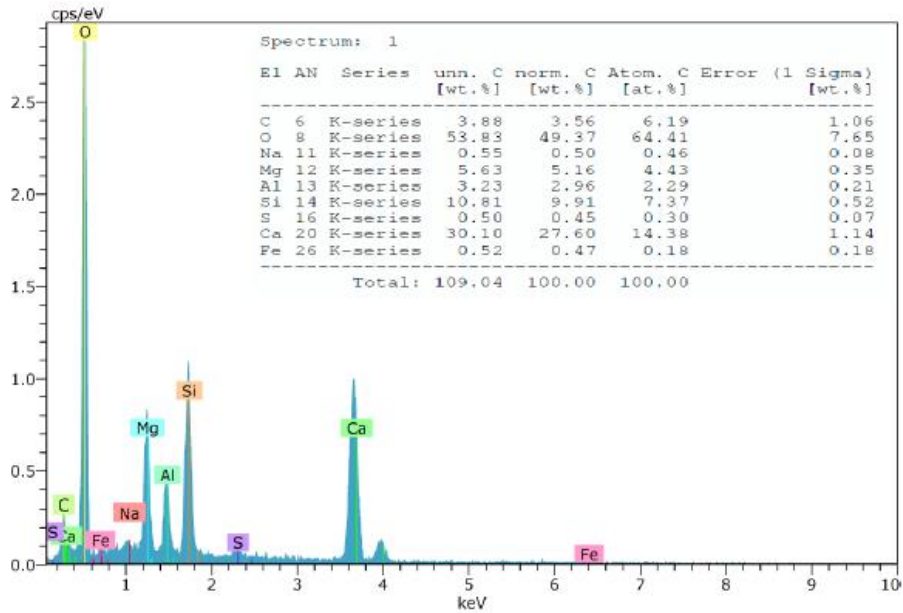
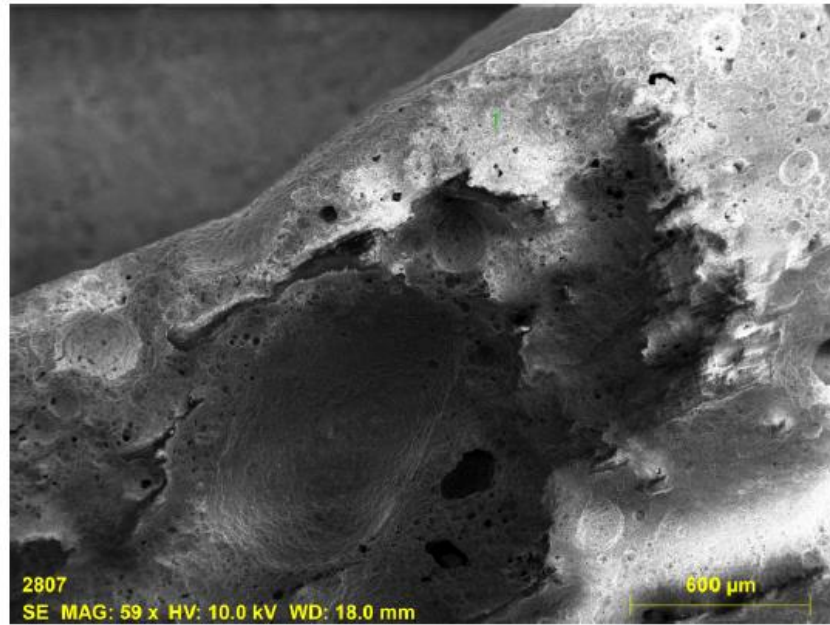
Numune-8 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.15’de gösterilmiştir. Cürufun nokta enerji dağılım spektrumundan ağırlıklı olarak Ca ve Si oksitlerden oluştuğu görülmüştür.



Şekil 5.15. Numune-8, cüruftan alınan EDX spektrumu.

### 5.3.9. Numune-9 EDS Sonuçları

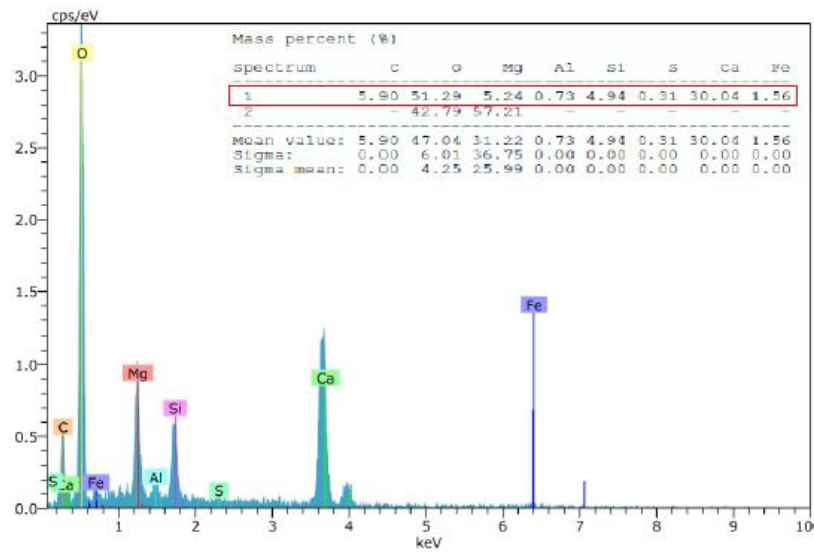
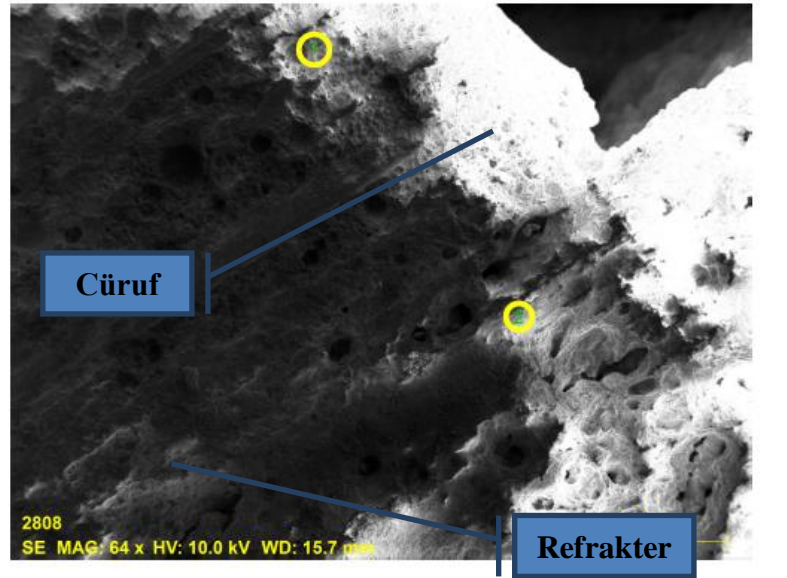
Numune-9 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.16'da verilmiştir. Spektrumun alındığı noktayı gösteren mikro görüntüden cürufun bir miktar refraktere nüfuz ettiği görülmüştür. Cürufun Ca, Si, Mg ve Al elementlerince zengin olduğu belirlenmiştir. Spektrumda görülen karbonun cüruf numunelerinin alındığı çelik potası refrakterlerinden geldiği düşünülmektedir.



Şekil 5.16. Numune-9, cüruftan alınan EDX spektrumu.

### 5.3.10. Numune-10 EDS Sonuçları

Numune-10 için korozyon testi sonrası cüruftan alınan EDX spektrumu Şekil 5.17’de verilmiştir. Mikro görüntüden cüruf-refrakter ara yüzeyinin kısmen girintili olması, cürufun bir miktar refraktere nüfuz ettiğini göstermektedir. Cüruf ve refrakterden (sırasıyla 1 ve 2 numaralı noktalar) alınan spektrumlardan cürufun Ca, Si ve Mg elementlerince zengin olduğu, refrakterinde hemen hemen saf MgO olduğu görülmektedir. Spektrumda görülen karbonun cüruf numunelerinin alındığı çelik potası refrakterlerinden geldiği düşünülmektedir.



Şekil 5.17. Numune-10, cüruftan alınan EDX spektrumu.

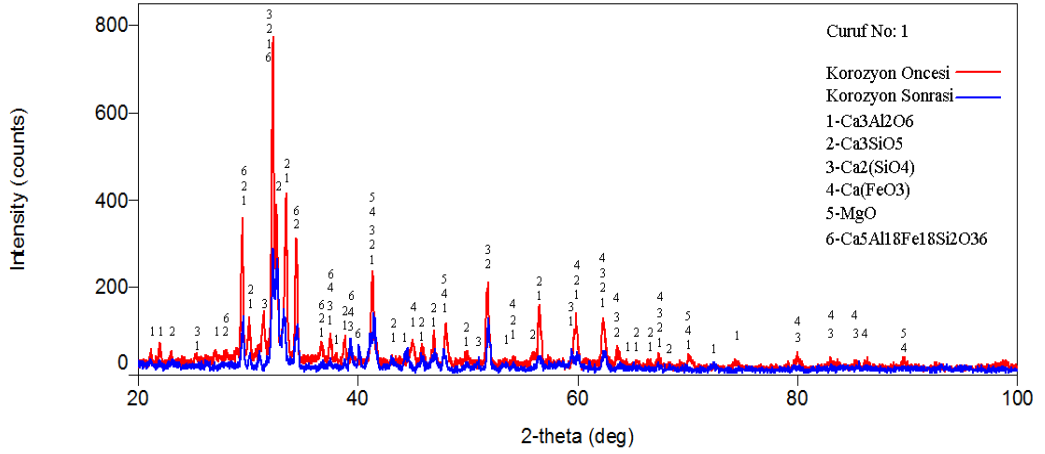
#### **5.4. CÜRUF NUMUNELERİNİN KOROZYON TESTİ ÖNCESİ VE SONRASI XRD SONUÇLARI**

Cüruf numuneleri korozyon testi öncesinde ve sonrasında X-Işını Kırınım yöntemi ile incelenmiştir. Bu işlem esnasında Rigaku marka X-Işınları difraktometresi kullanılmıştır.

Yapılan difraksiyon analizlerinden oksitlerin bireysel halde bulunmadığı, diğer metalik elementlerle reaksiyona girerek kompleks oksitler oluşturduğu belirlenmiştir. Bu oksitler genellikle kalsiyum bazlı (kalsiyum silikat, kalsiyum alüminat gibi) olup XRD grafikleri üzerinde verilmiştir.

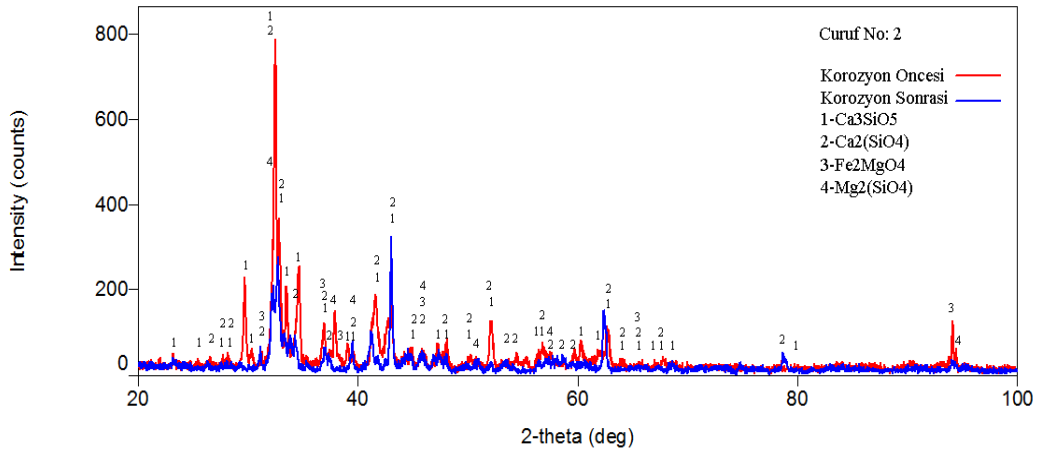
Numune-1'e (bir numaralı cürufa) ait korozyon testi öncesi ve sonrası XRF grafiği Şekil 5.18'de sunulmuştur. Difraksiyon grafiği incelendiğinde farklı oksitlerin birçok pikinin çakıştığı belirlenmiştir. Tanımlamalar, açıkta kalan pikleri karşılayan ve içeren oksitlere göre yapılmıştır. Cürufta çok sayıda farklı oksit bulunmakta ve oksitlerin kompleks kristal yapılarından dolayı çakışan difraksiyon piklerinin ayrıştırılması mümkün olmamaktadır. Bir numaralı cürufun korozyon öncesi ve sonrası difraksiyon pikleri üst üste oturduğundan korozyon sonrası da aynı oksitler oluşmuştur.

Pik çakışmalarından dolayı, korozyon sonrası düşen veya çıkan difraksiyon piklerinden hangi oksitin net olarak arttığını veya azaldığını söylemek mümkün değildir. Ayrıca korozyon sonrası kesme kayıplarından dolayı azalan cüruf miktarı da difraksiyon pik şiddetini olumsuz etkilemiş olabileceği söylenebilir. Bununla birlikte, kaybolan piklere bakarak, kalsiyum alüminat ve kalsiyum demir oksitin azaldığı söylenebilir. Elde edilen bu sonuç ta XRF analizinden elde edilen sonucu destekler niteliktedir.



Şekil 5.18. Numune-1'e ait korozyon testi öncesi ve sonrası XRD grafiği.

Numune-2'ye ait korozyon testi öncesi ve sonrası XRD grafiği Şekil 5.19'da görülmektedir. İki numaralı cürufun XRD analizinde demir-magnezyum oksit ve magnezyum-silisyum oksit gibi oksitler tespit edilmiştir. Korozyon testi öncesi ve sonrası difraksiyon pikleri karşılaştırıldığında, piklerin aynı Bragg açılarında oluştuğu fakat şiddetlerinde artış/azalma olduğu gözlemlenmiştir. Korozyon öncesi ve sonrası difraksiyon piklerinin aynı yerlerde oluşması esasta cüruf bileşenlerinin değişmediğini ifade etmektedir.



Şekil 5.19. Numune-2'e ait korozyon testi öncesi ve sonrası XRD grafiği.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

SEM ve EDX analizleri ile cüruf-refrakter ara yüzeyi ve cürufun kompozisyonu incelenmiştir. Ara yüzeyin incelenebildiği numunelerde cürufun refrakteri yeterince ıslattığı, fakat refraktere pek nüfuz edemediği görülmüştür. EDX nokta analizlerinden, refrakterin MgO esaslı olduğu, cürufların ise ortalama %93,75 oranında Ca, Mg, Si ve Al elementlerinin oluşturduğu oksitlerden oluştuğu belirlenmiştir.

Korozyon öncesi alınan XRF sonuçlarından cürufların ağırlıklı olarak CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerinden oluştuğu belirlenmiştir.

Korozyon testi sonrası yapılan XRF analizlerinden, bütün cüruflardaki SiO<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>O miktarının arttığı, S, TiO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in ise azaldığı belirlenmiştir. Cüruf-refrakter etkileşimi esnasında cüruftaki bazı oksitlerin refraktere, refrakterdeki bazı oksitlerinse cürufa geçmesi, refrakterin kimyasal kararlılığını bozarak aşınmasına veya kimyasal korozyona uğramasına neden olmaktadır.

Korozyon testi öncesi cüruf numunelerinin optik baziklik değerleri kullanılarak MgO'in cüruftaki çözünürlükleri hesaplanmış ve bu değerlere göre MgO'in en fazla Numune-3, Numune-5 ve Numune-2'de çözüldüğü belirlenmiştir.

Bölgesel aşınmaların görüldüğü Numune-7, Numune-8 ve Numune-9'da SiO<sub>2</sub> oranlarının diğerlerine nazaran daha fazla arttığı belirlenmiştir.

Yapılan difraksiyon (XRD) analizlerinden oksitlerin bireysel halde bulunmadığı, diğer metalik elementlerle reaksiyona girerek kompleks oksitler oluşturduğu

belirlenmiştir. Bu oksitler genellikle kalsiyum bazlı kalsiyum silikat, kalsiyum alüminat gibi oksitlerdir.

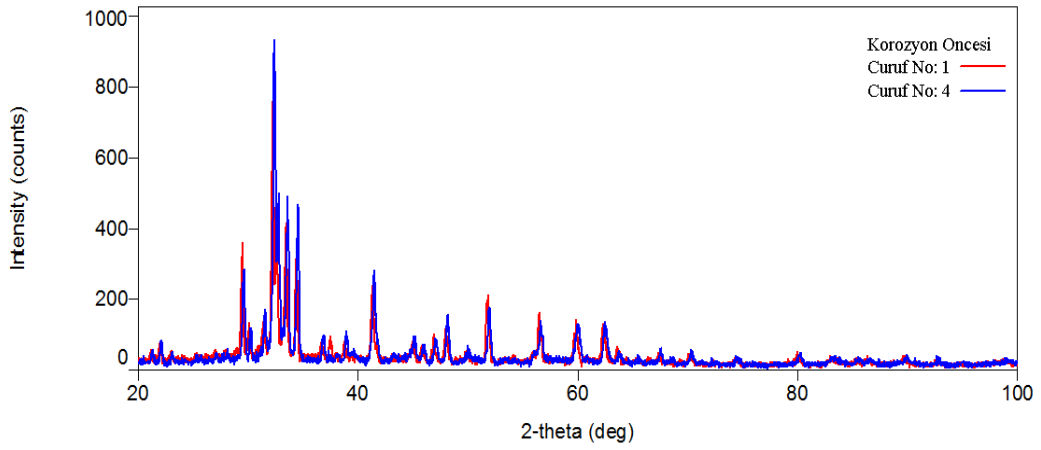
Cürufların faz analizinden bir ve iki numaralı cürufların farklı oksitlerden oluştuğu, diğerlerinin ise bu iki cüruftan birine uyduğu belirlenmiştir.

## BÖLÜM 7

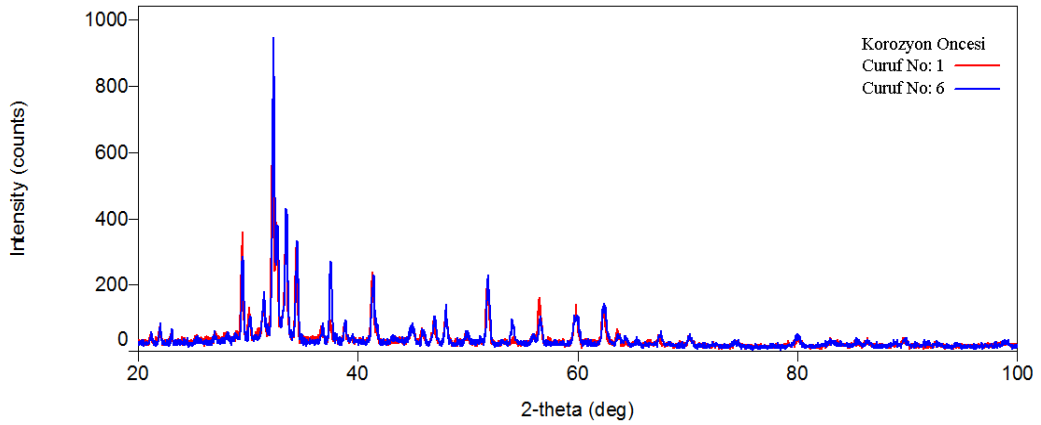
### EKLER

#### 7.1. KOROZYON TESTİ ÖNCESİ CÜRUF LARIN XRD GRAFİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Cürufların korozyon testi öncesine ait XRD grafikleri aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.

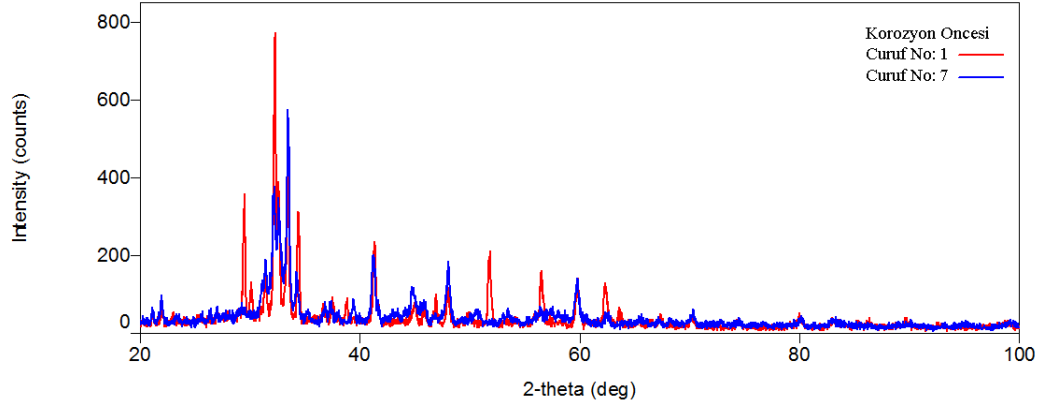


Şekil 7.1. 1 ve 4 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.

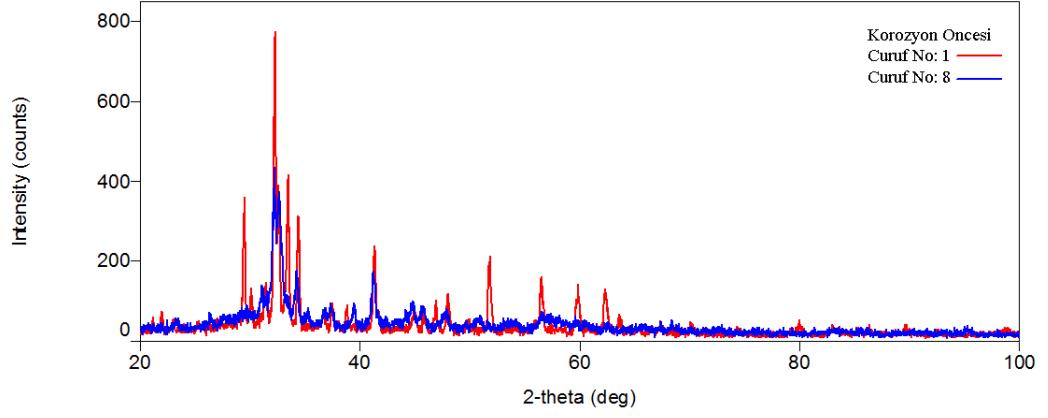


Şekil 7.2. 1 ve 6 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.

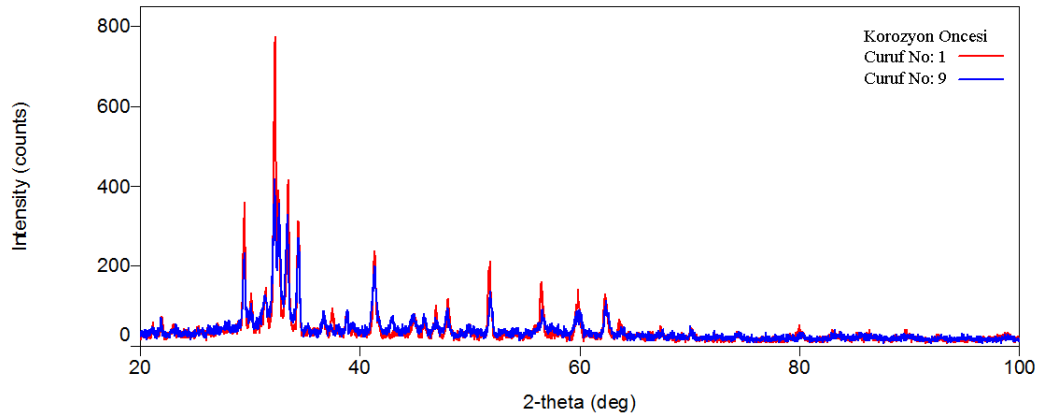




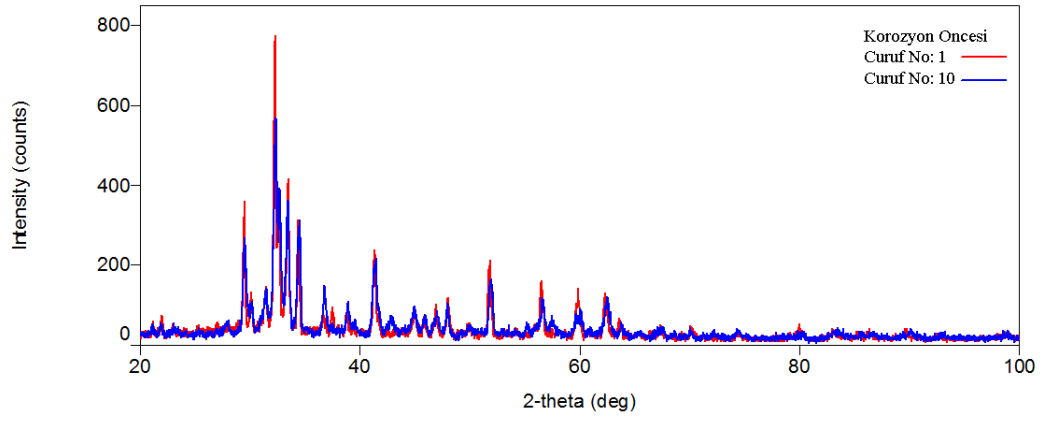
Şekil 7.3. 1 ve 7 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.



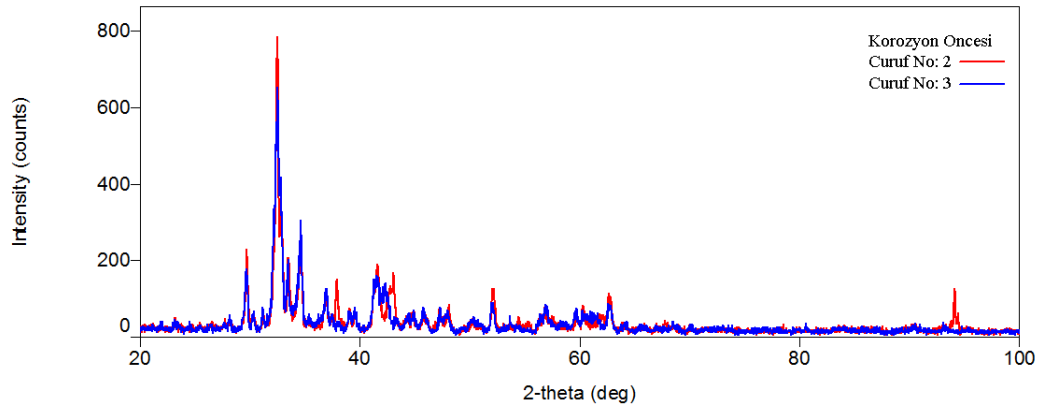
Şekil 7.4. 1 ve 8 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.



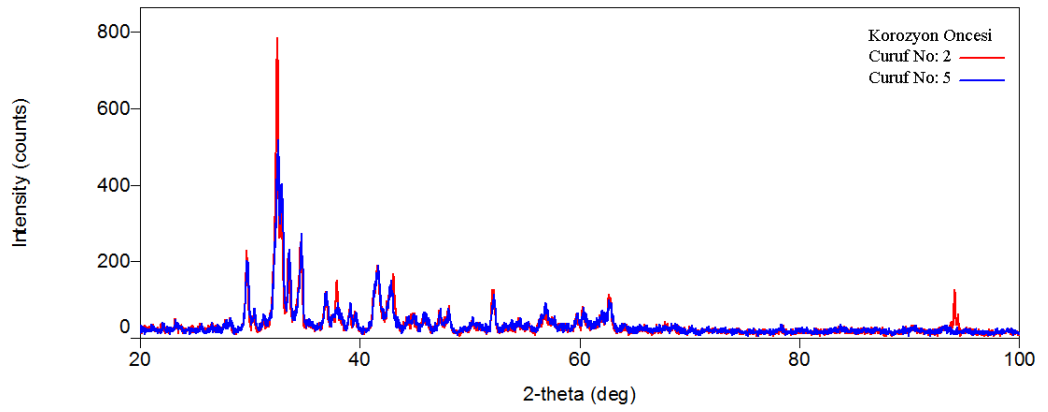
Şekil 7.5. 1 ve 9 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.



Şekil 7.6. 1 ve 10 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.



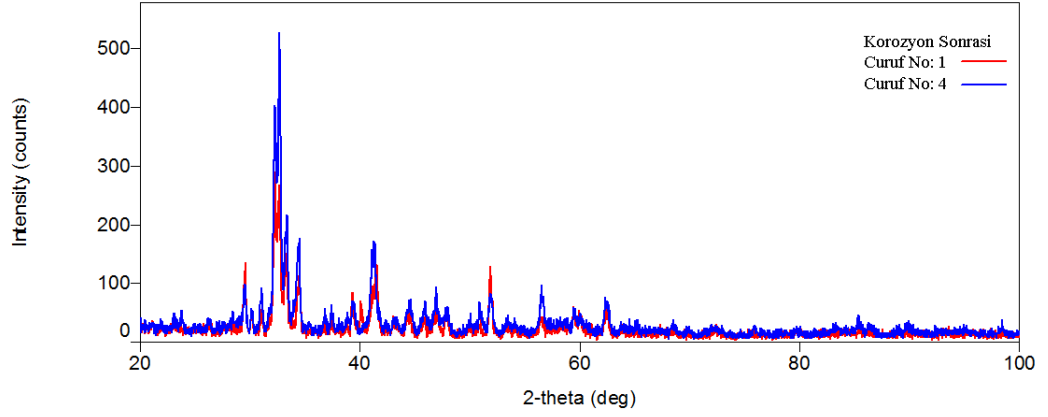
Şekil 7.7. 2 ve 3 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.



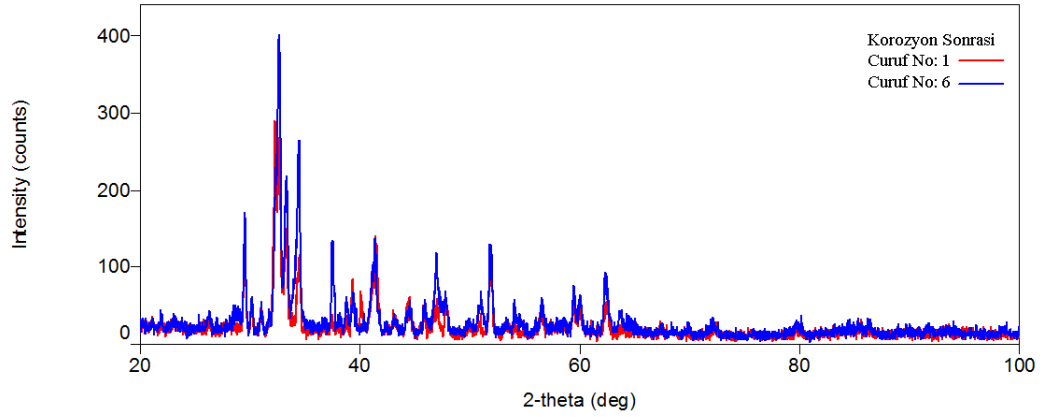
Şekil 7.8. 2 ve 5 no.lu numunelerin korozyon öncesi XRD grafikleri.

## 7.2. KOROZYON TESTİ SONRASI CÜRUF LARIN XRD GRAFİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

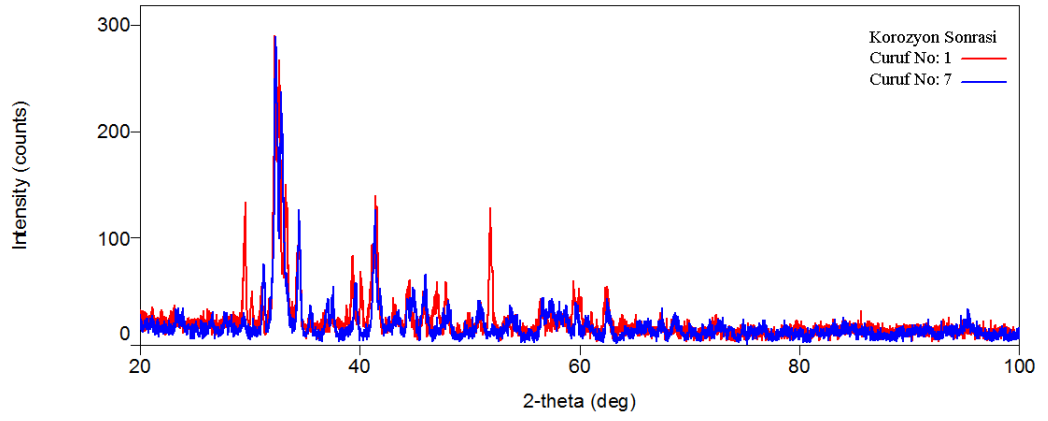
Cürufların korozyon testi sonrasına ait XRD grafikleri aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



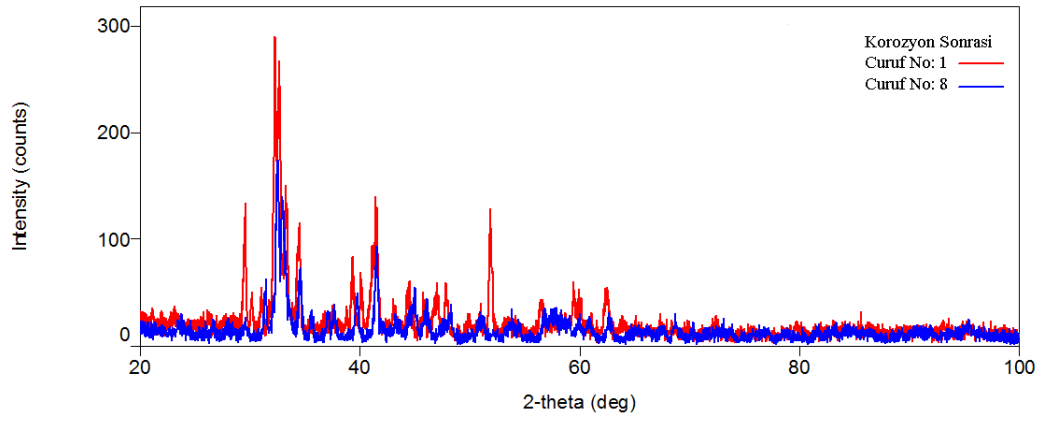
Şekil 7.9. 1 ve 4 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.



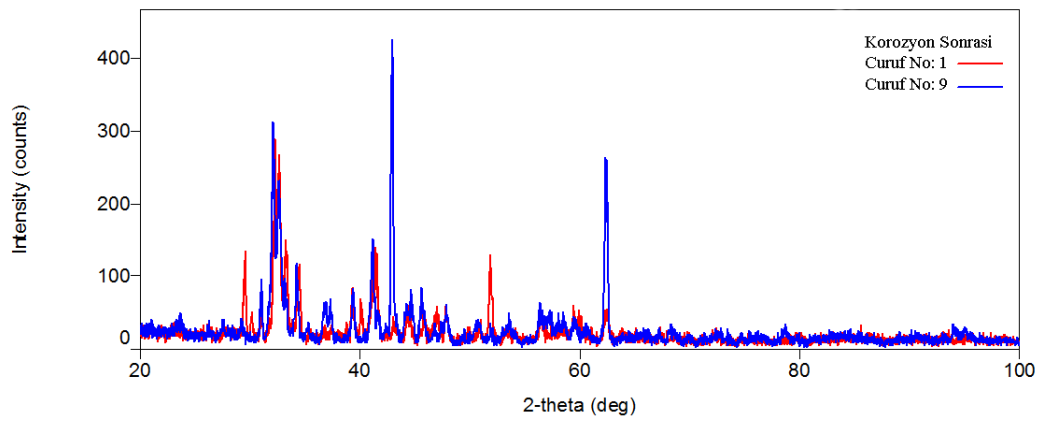
Şekil 7.10. 1 ve 6 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.



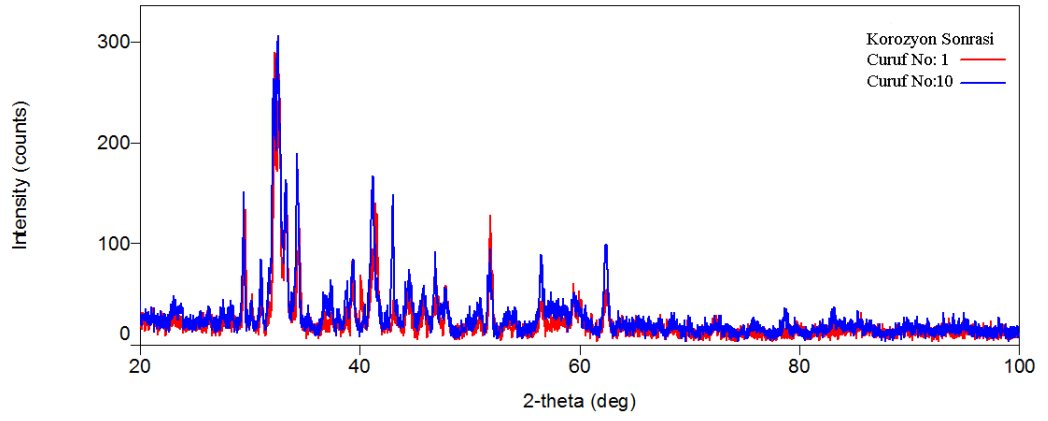
Şekil 7.11. 1 ve 7 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.



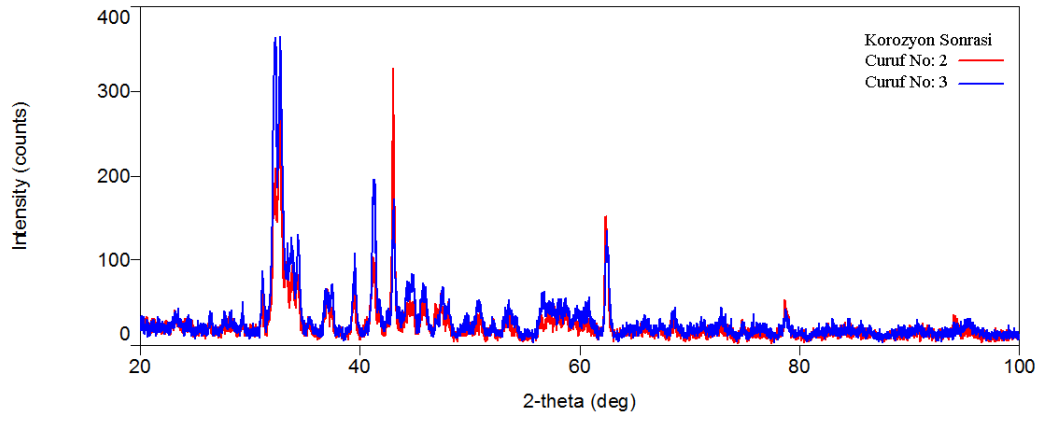
Şekil 7.12. 1 ve 8 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.



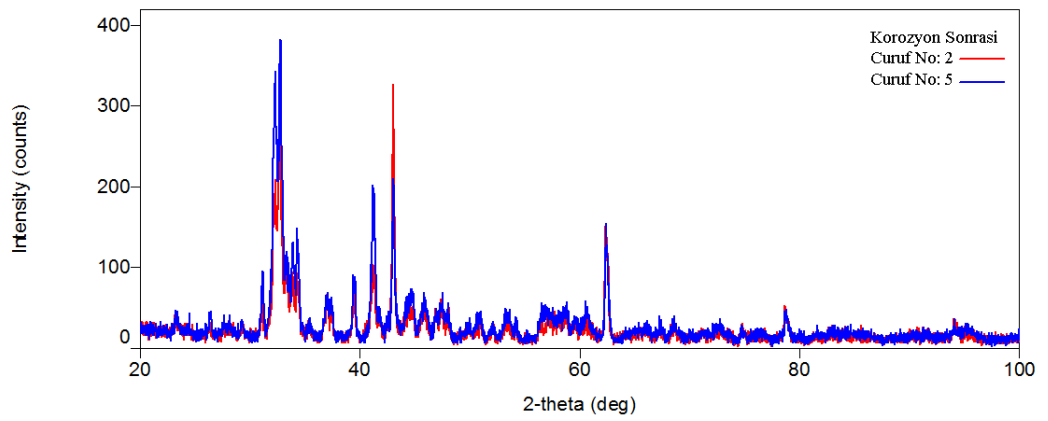
Şekil 7.13. 1 ve 9 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.



Şekil 7.14. 1 ve 10 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.

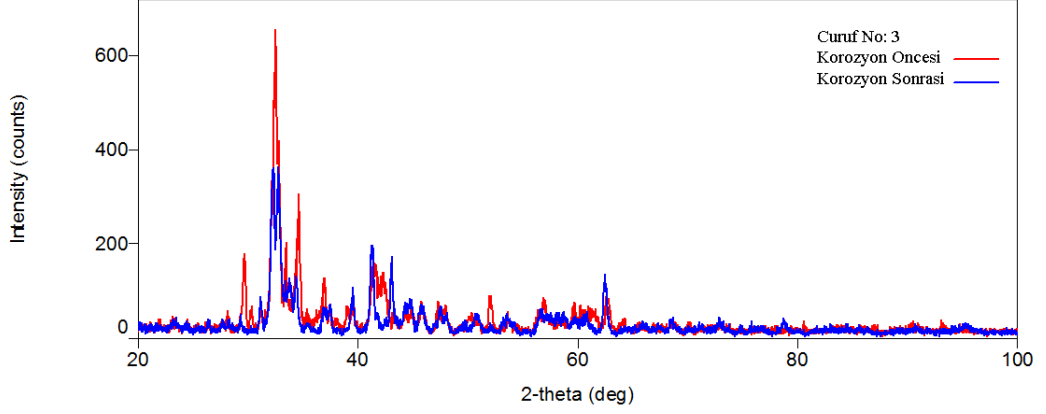


Şekil 7.15. 2 ve 3 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.

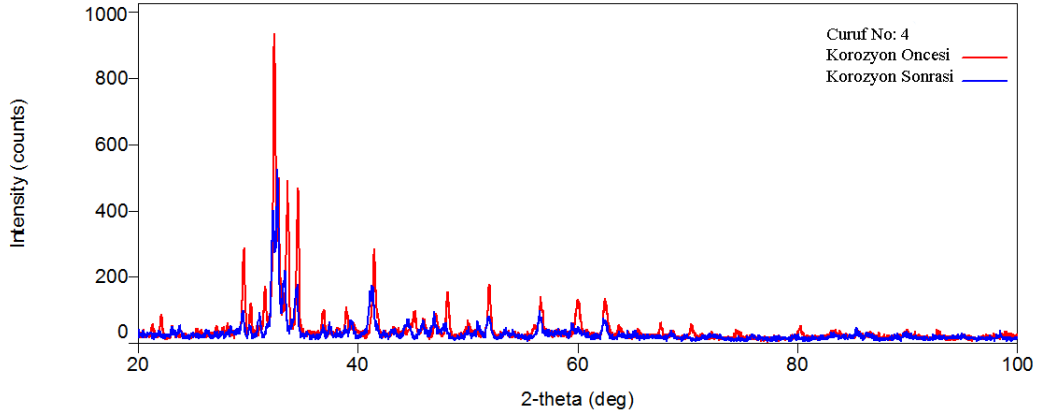


Şekil 7.16. 2 ve 5 no.lu numunelerin korozyon sonrası XRD grafikleri.

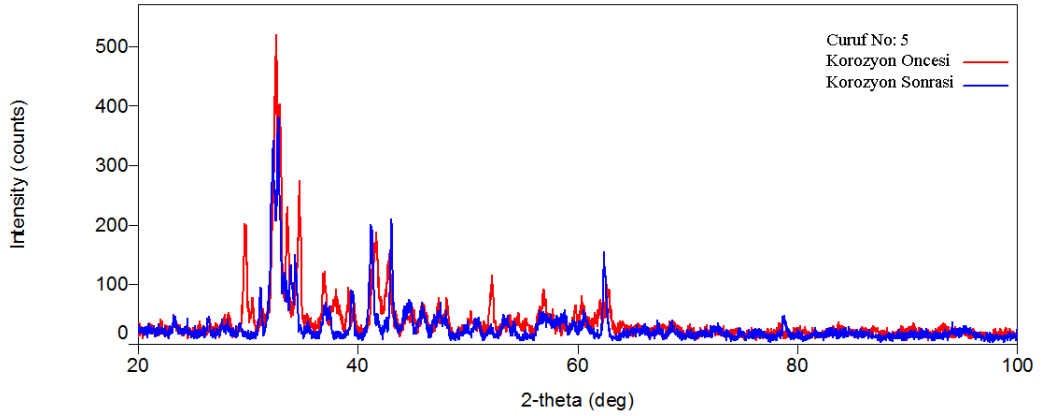
### 7.3. CÜRUFLARIN KOROZYON TESTİ ÖNCESİ VE SONRASI XRD GRAFİKLERİ



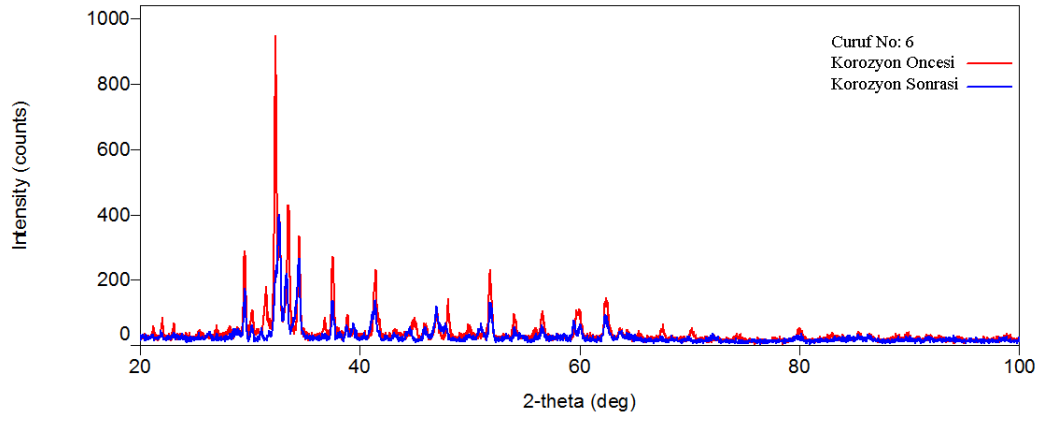
Şekil 7.17. 3 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



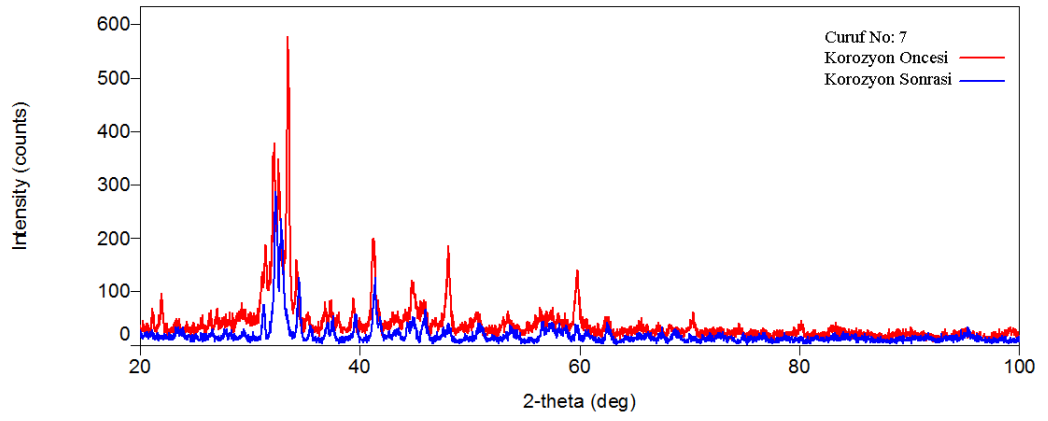
Şekil 7.18. 4 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



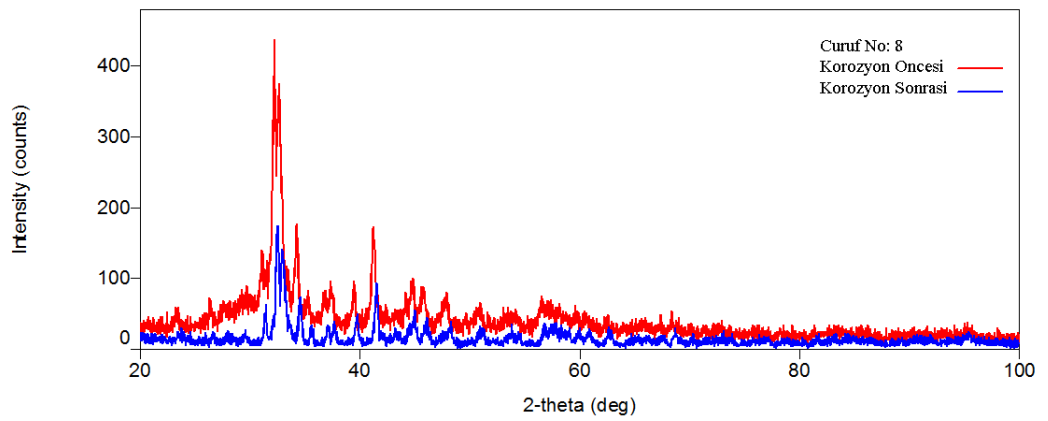
Şekil 7.19. 5 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



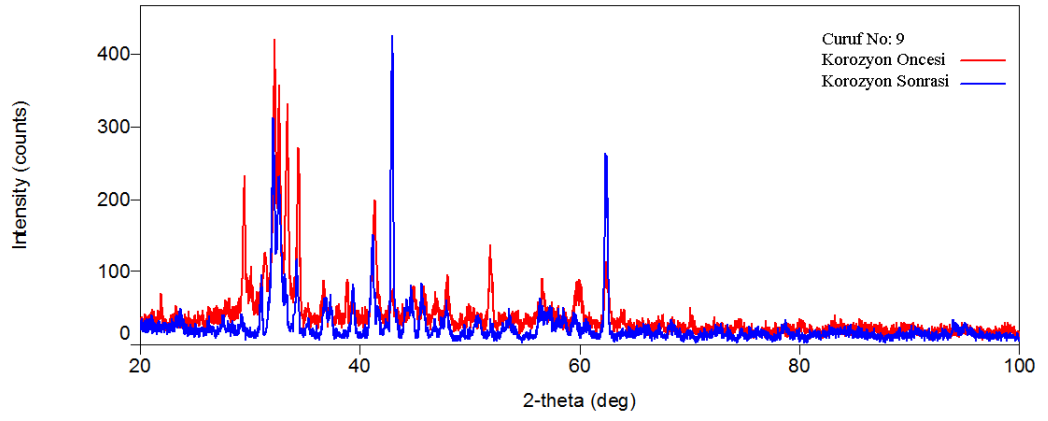
Şekil 7.20. 6 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



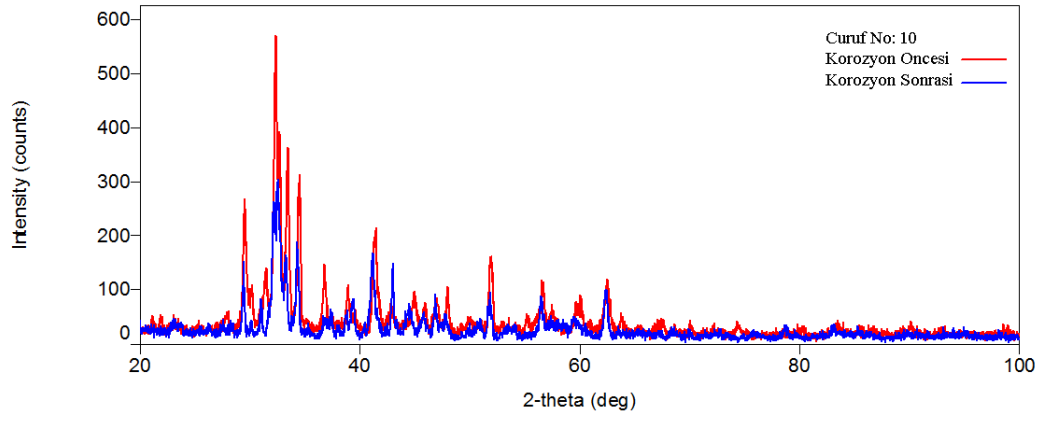
Şekil 7.21. 7 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



Şekil 7.22. 8 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



Şekil 7.23. 9 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



Şekil 7.24. 10 no.lu numunenin korozyon öncesi ve sonrası XRD grafikleri.



## KAYNAKLAR

1. İnternet: World Steel Association, “Steel Statistical Yearbook, 2015”, <https://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive/yearbook-archive.html> (2016).
2. Bhatia, B. E, “Overview of Refractory Materials”, *PDH Center*, Fairfax VA, 3-12 (2012).
3. Hocaoğlu, K., “Refrakter Malzemeler Teknolojisi ve Uygulamaları”, *Çimento, Beton Araştırma ve Eğitim Enstitüsü Başkanlığı*, 4 (1995).
4. İnternet: Wikipedia, “Pyrometric Cone”, [https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrometric\\_cone](https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrometric_cone) (2016).
5. Atalay, G., “Sürekli dökümde katılaşma ve soğumanın incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 5-7 (2008).
6. İnternet: PMP Industries, “Continuous Casting”, <http://www.pmp-industries.com/en/continuous-casting.html> (2016).
7. Kijac, J., “The current status of tundish covering slags in a slab caster plant”, *Metalurgija*, 43: 59-62 (2004).
8. İnternet: Satyendra, K. S., “Tundish and Its Role in Continuous Casting”, <http://ispatguru.com/tundish-and-its-role-in-continuous-casting/> (2016).
9. İnternet: Satyendra, K. S., “Refractory Lining of a Continuous Casting Tundish”, <http://ispatguru.com/refractory-lining-of-a-continuous-casting-tundish/> (2016)
10. Siadati, S., “Hot corrosion of salg line in plaster of tundish in continuous casting of steel”, *International Journal of ISSI*, 5 (2): 2 (2008).
11. Bilgiç, M., “Magnezya'nın ve çelik yapım refrakterlerinin geleceğine kısa bir bakış”, *Metalurji Dergisi*, 127: 43-46 (2001).
12. İnternet: Steeldata.info, “Diagram 9”, <http://www.steeldata.info/inclusions/demo/help/images/diagram9.jpg> (2016)
13. Pretorius, E., “Slags and the relationship with refractory life and steel production”, *LWB Refractories* (2002).

14. Mills, K., “The Estimation of Slag Properties”, *Imperial College*, London, 5 (2011).
15. Ghosh, D., Krishnamurthy, V., Sankaranarayanan, S., “Application of optical basicity to viscosity”, *Journal of Mining and Metallurgy*, 46: 41-49 (2010).
16. Math, K., “Optimization of steel production: Ladle furnace slag and caster productivity”, Yüksek Lisans Tezi, *McGill University Department of Mechanical Engineering*, 15 (2012).

## ÖZGEÇMİŞ

İsmail ŞİŞLİ, 1977 yılında Karabük'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Karabük'te tamamladı. 1995 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 1999 yılında mezun oldu. 2003 yılında, Kardemir A.Ş. Refrakter Başmühendisliğinde mühendis olarak göreve başlamış ve halen çalışmaya devam etmektedir. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans programını sürdürmektedir.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Kardemir A.Ş./ KARABÜK  
Tel : +90 (506) 274 46 61  
E-posta : ismail\_sisli@hotmail.com