

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MgO CÜRUF SİSTEMİNİN MgO-C
REFRAKTERLERDE KOROZYON ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serdar KORKMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

MAYIS 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MgO CÜRUF SİSTEMİNİN MgO-C
REFRAKTERLERDE KOROZYON ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Serdar KORKMAZ
(506201214)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cevat Bora DERİN

MAYIS 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**CORROSION EFFECT OF $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-MgO}$ SLAG SYSTEM ON
 MgO-C REFRACTORIES**

M.Sc. THESIS

**Serdar KORKMAZ
(506201214)**

**Department of Metallurgical and Materials Engineering
Production Metallurgy and Technologies Engineering Programme**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Cevat Bora DERİN

MAY 2024

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506201214 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Serdar KORKMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “CaO-Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃-MgO CÜRUF SİSTEMİNİN MgO-C REFRAKTERLERDE KOROZYON ETKİSİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cevat Bora DERİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet TURAN
Yeditepe Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2024**
Savunma Tarihi : **27 Mayıs 2024**





Mustafa Kemal Atatürk'e...



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesindeki motivasyonumu daima yüksek tutmaya çalışan; karşılaştığım problemlere bilgi ve tecrübesi ile daima çözüm odaklı yaklaşan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Cevat Bora DERİN'e,

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarında altyapısını kullandığım ve mensubu olmaktan mutluluk duyduğum MATİL Malzeme Test ve İnovasyon Laboratuvarları A.Ş. bünyesinde başta Sn. Çetin BAĞLAN ve Sn. Sinan ARAS olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma,

Tez çalışmam boyunca bana destek olan ve yol gösteren değerleri arkadaşlarım Sn. Okan AYDIN, Sn. Özkan KESEN ve Sn. Osman Furkan CERAN'a,

SEM incelemeleri için laboratuvarlarının kapısını açan ALUTEAM çalışanlarına,

Beni hayatım boyunca destekleyen ve cesaretlendiren; bu tez sürecinde de moral ve motivasyonumu yüksek tutmak için elinden gayreti sarf eden sevgili aileme,

Sonsuz şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2024

Serdar KORKMAZ
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1 Küresel Ölçekli Çelik Üretimi ve Eğilimler	1
1.2 Refrakter Malzemeler ve Çelik Endüstrisi ile İlişkisi	4
1.3 Tez Çalışmasının Amacı ve Organizasyonu	7
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	9
2.1 MgO-C Refrakterler ve Özellikleri	9
2.1.1 MgO-C refrakterlerin uygulama alanları	10
2.1.1.1 Elektrik ark ocağı konstrüksiyonu ve refrakter seçimi	11
2.1.2 MgO-C tuğla bileşenlerinin özellikleri ve etkileri	14
2.1.2.1 Magnezyum oksit	15
2.1.2.2 Grafit	20
2.1.2.3 Bağlayıcılar	22
2.1.2.4 Anti-oksidanlar	24
2.1.2.5 Fenolik reçine içeren MgO-C tuğla üretimi	27
2.1.3 Metalurjik cüruf sistemleri	28
2.1.3.1 Oksitlerin yapısı	29
2.1.3.2 Metal-oksiyen bağlarının asitlik ve bazlık üzerine etkisi	32
2.1.3.3 Cürufların yapısı	34
2.1.3.4 Cürufların özellikleri	38
2.1.3.5 EAO cürufunun kimyasal ve mineralojik özellikleri	45
2.2 MgO-C Refrakterlerde Korozyon	47
2.2.1 Termodinamik bakış açısı	49
2.2.2 Elektrik ark ocağı cürufu ve MgO-C refrakter etkileşimi	52
2.2.2.1 Kinetik bakış açısı	56
2.2.2.2 Difüzyon	57
2.2.2.3 Penetrasyon	61
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
3.1 Refrakter Karakterizasyon Çalışmaları	66
3.1.1 Numune hazırlama	66
3.1.2 Soğuk basma dayanım analizi	67
3.1.3 Görünür porozite ve yoğunluk testi	68
3.1.4 Kimyasal analiz (XRF)	70

3.2 Cüruf Sentezi	71
3.3 Termokimyasal Modelleme Çalışmaları	72
3.3.1 Korozyon modelleme çalışmaları.....	73
3.4 Korozyon Deneyleri	74
3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri	76
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	79
4.1 Refrakter Karakterizasyon Sonuçları	79
4.1.1 Fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonuçları	79
4.1.2 Mikroyapı incelemeleri	79
4.1.2.1 Optik mikroskop incelemeleri	79
4.1.2.2 SEM incelemeleri	80
4.2 Termodinamik Modelleme Sonuçları.....	82
4.2.1 Artan FeO miktarının MgO doygunluk sınırına etkisi	82
4.2.2 Artan FeO miktarının viskoziteye ve likidüs sıcaklığına etkisi	83
4.2.3 Refrakter-cüruf etkileşimi modeli	87
4.3 Statik Küp Korozyon Test Sonuçları.....	88
4.3.1 Korozyon arayüzey SEM-EDS incelemeleri.....	90
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101
KAYNAKLAR.....	105
EKLER	111
ÖZGEÇMİŞ.....	119

KISALTMALAR

EAO	: Elektrik Ark Ocağı
BOF	: Bazık Oksijen Fırını
YF	: Yüksek Fırın
MgO-C	: Magnezya-Karbon Tuğla
MV	: Magnezyavüstit
FT-IR	: Common Gateway Interface
SEM	: Taralamalı Elektron Mikroskobu
XRF	: X-Işını Floresan Analizi
SBD	: Soğuk Basma Dayanımı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DRI	: Direkt Redüklenmiş Demir (Sünger Demir)



SEMBOLLER

F	: Bağ kuvveti
R_k	: Katyon yarıçapı
R_a	: Anyon yarıçapı
η	: Viskozite
E_n	: Aktivasyon enerjisi
T	: Sıcaklık
R	: Gaz sabiti
e	: Elektron yükü
A	: Arrhenius sabiti
γ	: Yüzey serbest enerjisi
α_{FeO}	: FeO aktivitesi
α_{MgO}	: MgO aktivitesi
χ	: Molar konsantrasyon



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : EAO çatısının farklı bölgelerinde kullanılan refrakterlerin özellikleri	12
Çizelge 2.2 : EAO yan duvarlarının farklı bölgelerinde kullanılan refrakterler ve özellikleri	13
Çizelge 2.3 : MgO-C refrakter bileşenleri ve kullanım amaçları	15
Çizelge 2.4 : Deniz suyu ve doğal manyezit ürünü sinter ve ergimiş magnezya agregalarının fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
Çizelge 2.5 : C/S oranına göre magnezya tane sınırlarında oluşabilecek fazlar.....	18
Çizelge 2.6 : Ağırlıkça %5 reçine içeren numunelerde reçine türlerinin fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi	24
Çizelge 2.7 : Bazı katyon ve anyonların atom çapları	30
Çizelge 2.8 : Katı oksitlerin Rk/Ra oranlarına ve koordinasyon numaralarına göre yapıları	30
Çizelge 2.9 : Oksitlerin bağ özellikleri ve katyonlar ile O^{2-} anyonu arasındaki çekim kuvveti	33
Çizelge 2.10 : O/Si oranının silikatların yapısına etkisi	35
Çizelge 2.11 : Bazikliğin (C/S) CaO–SiO ₂ –Al ₂ O ₃ –MgO–FeO sisteminde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artan MgO ve FeO viskoziteye etkisi.....	40
Çizelge 2.12 : EAO cürufalarının kimyasal kompozisyonları.....	46
Çizelge 2.13 : EAO cüruf kompozisyonunda bulunması muhtemel kristalin fazlar .	47
Çizelge 3.1 : Çalışma cürufaların kimyasal kompozisyonları.....	71
Çizelge 3.2 : B500 kalite yapı donatı çeliğinin kimyasal kompozisyonu.....	76
Çizelge 4.1 : MgO-C refrakter fiziksel özellikleri.....	79
Çizelge 4.2 : MgO-C mikroyapısı EDS element sonuçları	82
Çizelge 4.3 : CaO-FeO-SiO ₂ -5MgO-10Al ₂ O ₃ (C/S=1,5) cüruf sisteminde artan FeO miktarının cürufun 1550 °C'deki fiziksel özelliklerine etkisi (FactSage™ 8.1).....	86
Çizelge 4.4 : A1 ve A2 penetrasyon cürufalarının EDS nokta analizi sonuçları	98



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : YF-BOF ve EAO çelik üretim yöntemleri için genelleştirilmiş akış şeması	2
Şekil 1.2 : 2023 yılı itibariyle küresel ölçekte çelik üretim kapasitelerinin yöntemlere ve ülkelere göre dağılımı	3
Şekil 1.3 : Küresel ölçekte refrakter tüketiminin yıllara göre sektörel bazlı dağılımı.	5
Şekil 1.4 : Tez kapsamına dahil edilen araştırma konuları ve ilişkisi	8
Şekil 2.1 : Çelik döküm potalarında bölgesel astarlama konsepti	10
Şekil 2.2 : EAO kontrüksiyonu ve bölümleri	11
Şekil 2.3 : EAO iç konstrüksiyon görüntüsü	14
Şekil 2.4 : Magnezyum oksit kristal yapısı ($Fd \bar{3}m$).....	15
Şekil 2.5 : $CaO-SiO_2$ ikili faz denge diyagramı.....	18
Şekil 2.6 : Grafit HSP kristal yapısı ($P6_3/mmc$)	20
Şekil 2.7 : Grafit miktarının $MgO-C$ tuğlanın fiziksel özelliklerine etkisi.....	21
Şekil 2.8 : Novalac A tipi reçine miktarının (a) $MgO-C$ tuğlalarda görünür porozite ve (b) soğuk basma dayanımına etkisi	23
Şekil 2.9 : 1300 ve 1500 °C’de 6 saat süreyle yapılan oksidasyon testleri nihayetindeki farklı anti-oksidanların grafit kaybı üzerindeki etkisi.....	25
Şekil 2.10 : Reçine bağlı $MgO-C$ refrakter tuğlaların üretim süreç akış şeması	27
Şekil 2.11 : SiO_4 tetrahedrasının kristallografik gösterimi	31
Şekil 2.12 : SiO_2 ’in polimorfları olan (a) β -Kristabolit ($Fd3_m$) birim hücresi (b) α -Kuartz ($P3_221$)	31
Şekil 2.13 : Saf silikanın tetrehedral ağ yapısının iki boyutlu şematik gösterimi: (a) katı kristalin silika, (b) sıvı haldeki silika	32
Şekil 2.14 : Bazik oksit varlığında silika tetrahedraların ortak oksijen bağının kırılmasının şematik gösterimi	35
Şekil 2.15 : Silikat yapının bazik oksit ilavesiyle kademeli ayrışmasının şematik gösterimi	36
Şekil 2.16 : Suda soğutulmuş cürufaların FT-IR Spektra sonuçları.....	37
Şekil 2.17 : $(SiO_2-P_2O_5)-(CaO-MnO-MgO)-(FeO+Fe_2O_3)$ kompleks cürufunda FeO aktivite değişimi	44
Şekil 2.18 : Refrakter hasarlarının kök-neden analizi	48
Şekil 2.19 : Mg ve C oksidasyonu için serbest enerji-sıcaklık diyagramı.....	51
Şekil 2.20 : $MgO-FeO$ ikili faz denge diyagramı	52
Şekil 2.21 : Farklı sıcaklık ve oksijen kısmi basınçları için $Fe-O$ ikili sisteminin faz diyagramı	53
Şekil 2.22 : (a) Odaklanmış iyon ışını yöntemi kullanılarak numune hazırlama ve (b) $(Mg,Fe)O$ fazının seçilmiş alan elektron kırınım modeli	54
Şekil 2.23 : 1700 °C’ de 6 saat süreyle (a) EAO ve (b) BOF cürufalarının $MgO-C$ refrakterler etkileşim nihayetindeki SEM-BSE görüntüleri	55

Şekil 2.24 : Magnezyavüstit katı çözelti tabakasının oluşumunda Fe^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının karşı difüzyon mekanizmasının şematik gösterimi.	56
Şekil 2.25 : Değişen baziklik oranlarında ($B_2 = CaO/SiO_2$) FeO ve Al_2O_3 miktarlarının MgO çözünürlüğüne etkisinin FactSage™ 7.3 tahminleri ..	59
Şekil 2.26 : Genel izotermal doygunluk diyagramı.	60
Şekil 2.27 : CaF_2 miktarı değişimine göre cürufun penetrasyon derinliği.....	62
Şekil 2.28 : (a) $MgO-C$ refrakterlerinin erimiş cüruf ile ıslatma işlemi: (1) saf MgO , (2) %3 C, (3) %8 C, (4) %12 C, (5) %16 C ve (6) saf grafit. (b) Zamana bağlı ıslatma açısının değişimi.....	63
Şekil 3.1 : Tez çalışmasının deney kurgusu.....	65
Şekil 3.2 : Statik küp korozyon testi için numune hazırlama safhaları : (a) $MgO-C$ tuğla (b) gönye testere ile kesim işlemi (c) $MgO-C$ tuğla küp numunesi (d) küp delme işlemi.....	66
Şekil 3.3 : (a) Ünal Mühendislik™ halkalı değirmen (b) öğütülmüş refrakter numunesi.....	67
Şekil 3.4 : (a) Natek™ etüv fırını (b) Test Center™ beton test presi cihazı ile numunelerin soğuk basma dayanım testi.....	68
Şekil 3.5 : (a) vakum porozite test cihazı (b) vakum ortamındaki tuğla numuneleri	69
Şekil 3.6 : (a) Protherm™ PLF kül fırını (b) fırın iç haznesi	69
Şekil 3.7 : XRF numune hazırlama süreci: (a) EquiLab™ F1 eritiş enstrümanı (b) numune hazırlama (c) eritiş numunesi.....	70
Şekil 3.8 : Bruker™ S6 Jaguar XRF enstrümanı.....	70
Şekil 3.9 : Sentetik cüruf hazırlamada takip edilen süreç şeması.....	71
Şekil 3.10 : Cüruf hazırlama safhaları: (a) fırın iç haznesi ve $\alpha-Al_2O_3$ pota, (b) ergitme sonrası su verme işlemi, (c) su verilmiş sentez cürufu.....	72
Şekil 3.11 : FactSage™ 8.1 yazılımı arayüz görüntüsü.....	73
Şekil 3.12 : C/S+R oranı olarak tanımlanan X reaksiyon oranının bir fonksiyonu olarak cüruf ve pota arasındaki etkileşimin simülasyon modeli.....	74
Şekil 3.13 : Statik küp korozyon testinin şematik gösterimi	75
Şekil 3.14 : Korozyon deney süreci: (a) çelik numunesinin yerleştirilmesi (b) cüruf numunesinin yerleştirilmesi (c) deney sonrası oksidasyona uğramış refrakter numunesi	76
Şekil 3.15 : Taramalı elektron mikroskopları: (a) Zeiss™ Evo MA 10 (b) Hitachi™ SU3500 T2.....	77
Şekil 4.1 : $MgO-C$ tuğla mikroyapısı OM görüntüleri (100x).....	80
Şekil 4.4 : $MgO-C$ tuğla mikroyapısındaki safsızlıkların (a) SEM-BSE görüntüsü (b) EDS çizgi analizi spektrumu	81
Şekil 4.5 : 1550 °C ve $a_{Fe}=1$ şartlarında MV fazı izo-aktivte çizgileri içeren $CaO-FeO-SiO_2-5MgO-10Al_2O_3$ (ağ. %) faz diyagramı	83
Şekil 4.6 : %10 FeO ihtiva eden $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-FeO$ (C/S=1,5) cürufunun soğuma denge faz diyagramı	84
Şekil 4.7 : %20 FeO (A1) ihtiva eden $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-FeO$ (C/S=1,5) cürufunun soğuma denge faz diyagramı.....	85
Şekil 4.8 : %30 FeO (A2) ihtiva eden $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-FeO$ (C/S=1,5) cürufunun soğuma denge faz diyagramı.....	85
Şekil 4.9 : $CaO-FeO-SiO_2-5MgO-10Al_2O_3$ cüruf sisteminde artan FeO miktarının likidüs sıcaklığına ve viskoziteye etkisi	86
Şekil 4.10 : DeneySEL koşullar altında cüruf ve $MgO-C$ tuğla arasındaki termokimyasal etkileşim süreci	87

Şekil 4.11 : Reaksiyon oranına bağlı olarak MV fazını oluşturan MgO ve FeO'nun aktivite değişimleri	88
Şekil 4.12 : (a) A1 cürufu etkileşimi nihayetinde enine kesit alınan korozyon test numunesi (b) SEM-EDS inceleme bölgesi; (c) A2 cürufu etkileşimi nihayetinde enine kesit alınan korozyon test numunesi (d) SEM-EDS inceleme bölgesi.	89
Şekil 4.13 : Oksijen transferi ile birlikte CO gazı oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	89
Şekil 4.16 : A2 cürufunun MgO-C refrakter etkileşimi sonucu korozyon yüzeyinin (a) SEM görüntüsü-EDS çizgi taraması ve (b) EDS element haritası	92
Şekil 4.17 : A2 cürunun etkileşimi neticesinde oluşan MV yığının katmanının kalınlık değişimi	92
Şekil 4.18 : A1 cürufunun MgO-C refrakter etkileşimi sonucu korozyon yüzeyinin (a) SEM görüntüsü-EDS çizgi taraması ve (b) EDS element haritası	93
Şekil 4.19 : A1 cürufunun etkileşimi neticesinde oluşan MV yığın katmanının kalınlık değişimi	93
Şekil 4.20 : Literatür çalışmalarına dayalı FeO miktarının MV katman kalınlığına olan etkisi.....	95
Şekil 4.21 : Cüruf içerisine dağılan MV katmanı SEM-BSE görüntüsü	96
Şekil 4.22 : a) A2 b) A1 cüruflarının MgO-C tuğla bünyesine penetrasyonu	97
Şekil 4.23 : Penetrasyon cürufunun CaO-MgO-SiO ₂ üçlü denge faz diyagramı üzerinde gösterimi	99
Şekil 5.1 : Elektrik ark ocağı cürufunun MgO-C tuğla üzerindeki korozif etkisinin konsept çizimi.....	102
Şekil A.1 : Çizelge 4.4'de verilen (A2) 1 numaralı noktanın EDS spektrası	112
Şekil A.2 : Çizelge 4.4'de verilen (A2) 2 numaralı noktanın EDS spektrası	112
Şekil A.3 : Çizelge 4.4'de verilen (A2) 3 numaralı noktanın EDS spektrası	112
Şekil A.4 : Çizelge 4.4'de verilen (A2) 4 numaralı noktanın EDS spektrası	113
Şekil A.5 : Çizelge 4.4'de verilen (A2) 5 numaralı noktanın EDS spektrası	113
Şekil A.6 : Çizelge 4.4'de verilen (A1) 1 numaralı noktanın EDS spektrası	113
Şekil A.7 : Çizelge 4.4'de verilen (A1) 2 numaralı noktanın EDS spektrası	113
Şekil A.8 : Çizelge 4.4'de verilen (A1) 3 numaralı noktanın EDS spektrası	113
Şekil A.9 : Çizelge 4.4'de verilen (A1) 4 numaralı noktanın EDS spektrası	113
Şekil A.10 : Çizelge 4.4'de verilen (A1) 5 numaralı noktanın EDS spektrası	113
Şekil B.1 : Çizelge 4.2'de verilen 1 numaralı noktanın EDS spektrası	116
Şekil B.2 : Çizelge 4.2'de verilen 2 numaralı noktanın EDS spektrası	116
Şekil B.3 : Çizelge 4.2'de verilen 3 numaralı noktanın EDS spektrası	116
Şekil B.4 : Çizelge 4.2'de verilen 4 numaralı noktanın EDS spektrası	117
Şekil B.5 : Çizelge 4.2'de verilen 5 numaralı noktanın EDS spektrası	117



CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MgO CÜRUF SİSTEMİNİN MgO-C REFRAKTERLERDE KOROZYON ETKİSİ

ÖZET

Günümüzde, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan refrakter malzemelerin geliştirilmesi ve kullanımı, endüstriyel süreçlerin verimliliği ve dayanıklılığı için ayrılmaz bir öneme sahiptir. 1950 yıllarından sonra karbon, refrakter malzemelerin önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Refrakterlere karbon ilavesinin daha iyi termal iletkenlik ve kimyasal direnç ile sonuçlandığı ve bu sayede refrakter ömrünün arttığı; dolaylı olarak üretim maliyetlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu anlamda, magnezya-karbon (MgO-C) refrakter tuğlalar, çelik sektöründe yaygın olarak kullanılan ve olağanüstü performans gösteren malzemeler arasında yer almaktadır. En iyi işletme şartlarında spesifik tüketimleri bir ton çelik üretimi başına Bazık Oksijen Fırını (BOF) için 3 kilogram ve Elektrik Ark Ocağı (EAO) için 2,5 kilogram mertebelerine çıkabilmektedir.

Çelik endüstrisi, yüksek miktarda sera gazı emisyonuna sahip bir sektördür. 197 ülke tarafından imzalanmış Paris Anlaşması küresel sera gazı salınımının azaltması ve iklim değişikliği ile mücadeleyi amaçlamakta ve 2100 yılına kadar kademeli olarak atmosferdeki sera gazı konsantrasyonunu dengelemeyi hedeflemektedir. Bunun, çelik endüstrisi gibi sera gazı yoğun sektörlerde emisyonların azaltılmasına yönelik teşvik edici bir rol oynaması beklenmekte, yeşil teknolojilere yatırımların artacağı ön görülmektedir. Özellikle çelik sektörü için 2050 yılı itibarıyla dünya genelinde EAO ile çelik üretiminin %57 oranına artacağı tahmin edilmektedir. Zira, 2019 yılı itibarıyla demir-çelik sektörünün sebep olduğu toplam 3.6 Gt CO₂ emisyonunun %86'na yüksek fırın-bazık oksijen fırını (YF-BOF) ile çelik üretimi sebep olmuştur.

Bu tez çalışmasında gelecek yıllar içerisinde küresel ölçekte artması beklenen elektrik ark ocağı (EAO) ile çelik üretiminde oluşan ve zengince FeO içeren CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-FeO cüruf sisteminin MgO-C tuğla üzerindeki korozif etkisi laboratuvar çalışmaları ile incelenmesi ve sonuçların bilgisayar tabanlı termodinamik modeller ile desteklenerek korozyon mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda öncelikle yerli bir refrakter üreticisinden EAO cüruf seviyesinde kullanılan pul grafit ve ergimiş magnezya bileşenlerinden oluşan MgO-C tuğla temin edilmiştir. Bu kompozit refrakterlerin öncelikle fiziksel, kimyasal ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında %20 ve %30 FeO ihtiva eden 1,5 bazıklık oranına (CaO/SiO₂) sahip CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MgO cüruf sistemi sentetik olarak hazırlanmıştır. Refrakter ile sentetik cürufların karakterizasyonu işlemleri neticesinde elde edilen sonuçlara müteakip FactSage™ 8.1 yazılımıyla cüruf sistemi ve cüruf-refrakter arayüzey reaksiyonları özelinde termodinamik ve termokimyasal modellemeler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan cürufların MgO-C refrakterlerdeki korozyon etkisini incelemek üzere 1550 °C'de statik küp testleri gerçekleştirilmiş; enine kesit alınan numunelerde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) analizleri yapılarak artan miktarda FeO ihtiva eden

CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO cüruf sistemlerinin MgO-C refrakter üzerindeki korozyon etkisi irdelenmiştir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve cüruf-refrakter arayüzey termokimyasal modelleme çalışmaları birbirleriyle uyumludur. Model sonuçlarından beklenildiği üzere deneysel çalışmalar neticesinde refrakter dış yüzeyinde sırasıyla koruyucu MV katı çözelti yığın katmanı ve MgO katmanlarının oluşumu SEM-EDS analizleriyle tespit edilmiştir. Artan FeO miktarının MV katı çözelti katmanının kalınlığının artmasına sebep olmuştur. ImageJ ile yapılan ölçüm analizlerinde %30 FeO ihtiva eden cüruf ile MgO-C refrakterin teması sonucunda MV katı çözeltisinin kalınlığın ortalama 934 µm; %20 FeO ihtiva eden cüruf sonucunda ise 649 µm kalınlık tespit edilmiştir. Korozyonun erken safhasında bazıklığı (CaO/SiO₂) 1,5 olan ve %20 ve %30 FeO ihtiva eden her iki cüruf da tuğla numunesi içerisine tane sınırlarından; por ve kanallardan penetre olduğu gözlemlenmiş ve penetre olan cürufun CaO-SiO₂-MgO sisteminden oluştuğu tespit edilmiştir. Penetrasyon cürufu MgO doygunluğuna ulaşınca dek MgO agregasını meydana getiren taneleri çözdüğü gözlemlenmiştir.



CORROSION EFFECT OF $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-MgO}$ SLAG SYSTEM ON MgO-C REFRACTORIES

SUMMARY

In today's world, the development and use of refractory materials in high temperature applications are important for the efficiency and durability of industrial processes. Producing any metal without the use of refractory materials is almost impossible. In fact, refractory materials are a crucial component in the production of steel, with approximately 63% of refractories produced annually being used in the steel industry. Since the 1950s, carbon has become an important component of refractory materials. The addition of carbon to refractories has been observed to result in better thermal conductivity and chemical resistance, leading to extended refractory lifetime and reduced production costs. In this sense, magnesia-carbon (MgO-C) refractory bricks are widely used in the steel industry and have shown outstanding performance. Under optimal operating conditions, the specific consumption can reach 3 kilograms for Basic Oxygen Furnace (BOF) and 2.5 kilograms for Electric Arc Furnace (EAF) per ton of steel production. The steel industry is one of the most greenhouse gas emitting sectors. The Paris Agreement, signed by 197 countries, aims to reduce global greenhouse gas emissions and balance the concentration of greenhouse gases in the atmosphere gradually by 2100. It is expected to play an incentivizing role in reducing emissions in greenhouse gas-intensive industries such as the steel sector, and investments in green technologies are predicted to increase. It is estimated that by 2050, EAF steel production will account for 57% of global steel production. As of 2019, 86% of the total 3.6 Gt CO_2 emissions caused by the iron and steel sector were attributed to BF-BOF steel production.

The aim of this thesis is to investigate the corrosive effects of a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-FeO}_t$ slag system with high FeO content, formed during EAF steel production, on MgO-C refractory bricks using laboratory experiments and supported by computer-based thermodynamic models, and to explain the corrosion mechanism. In general, the corrosion process of refractory materials can be defined as a complex process involving the penetration of a metal or molten oxide system into the refractory material and the chemical and/or physical interactions between the solid and liquid phases. This process is dependent on the operational temperatures and the equilibrium relationships between the refractory and slag.

These interactions can lead to serious damages, disruptions in production, increased costs, and occupational hazards, making it important to monitor the wear of refractory materials under operating conditions. Studying the mechanism of corrosion by tracking the process can increase our understanding of which conditions lead to faster erosion of refractories and which chemicals have a greater impact. This knowledge is vital in taking appropriate measures, selecting refractories based on the corrosive environment, and developing new refractories. Despite numerous experimental studies conducted on corrosion, the development of new steel grades

and optimization of working conditions necessitate the need for new refractory designs as well.

In this context, MgO-C bricks containing a mixture of pulped graphite and molten magnesia, commonly used in EAF slag levels, were obtained from a local manufacturer. The physical, chemical, and microstructural analyses of these composite refractories were carried out. Following the characterization of the refractories and synthetic slags containing wt. %20 and wt. %30 FeO at a basicity ratio (CaO/SiO_2) of 1.5 were prepared. To study the corrosion effects of the prepared slags on MgO-C refractories, static cube tests were performed in at 1550 °C, and the resulting corroded samples were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) to examine the increasing strength of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag systems with increasing FeO content on the MgO-C refractory.

Thermodynamic and thermochemical modeling of the slag system and slag-refractory interface reactions were carried out using the FactSage™ 8.1 software. The experimental studies and slag-refractory interface thermochemical modeling results are in good agreement. Slag penetration is related with physicochemical properties of slag system directly. The penetration of slag is directly related to its physicochemical properties. FactSage™ 8.1 calculations reveal that the increase in FeO content led to higher MgO saturation limits for slags containing 10, 20, and 30 wt.% FeO under the same basicity, with values of 11.78, 12.02, and 12.27 wt.%, respectively. The corresponding liquidus temperatures were found to be 1624, 1394, and 1312 °C, and the viscosities were 9.82, 6.92, and 4.92 dPaS, respectively. This suggests that the increased FeO content at the same basicity makes the slag more aggressive towards the refractory. On the other hand, as expected from the FactSage™ thermochemical modelling results, SEM-EDS analyses revealed the formation of an magnesio-wustite (MW) solid solution and MgO layers on the outer surface of the refractory.

The increased FeO content led to an increase in the thickness of the MV solid solution layer. The measurements made using ImageJ software showed that the average thickness of the MV solid solution layer was 934 µm when the refractory was in contact with a slag containing 30% FeO, and 649 µm when the slag contained 20% FeO. In the early stages of corrosion, both slags with a basicity ratio of 1.5 and containing 20% and 30% FeO, respectively, were observed to penetrate into the refractory samples through grain boundaries, pores, and channels.

As a consequence, penetrating slag was found to be composed of the CaO-SiO₂-MgO slag system to form low melting phases such as C₃MS₂. It was also observed that the penetrating slag dissolved the grains that make up the MgO aggregates until MgO saturation was achieved. Studies have shown that up to a temperature of 1400 °C, the direct oxidation mechanism of carbon is dominant, while above this temperature, the indirect oxidation mechanism of carbon through the refractory structure of MgO prevails. At a temperature of 1550 °C, without the addition of antioxidants, the reduction of MgO to Mg vapor and oxidation of graphite become unavoidable in the refractory. Model studies have shown that although an increase in FeO content makes the slag more aggressive, MW-MgO layers formed under appropriate conditions act as a barrier against penetration of the slag into the refractory structure.

Literature suggests that the formation of the MW layer is a result of direct interaction between the slag and MgO-C refractory, with earlier studies indicating the presence

of a MgO bulk layer. However, the results of this thesis demonstrate that the formation of the MgO bulk layer occurs first, followed by the interaction of the slag with this layer, resulting in the formation of the MW layer.





1. GİRİŞ

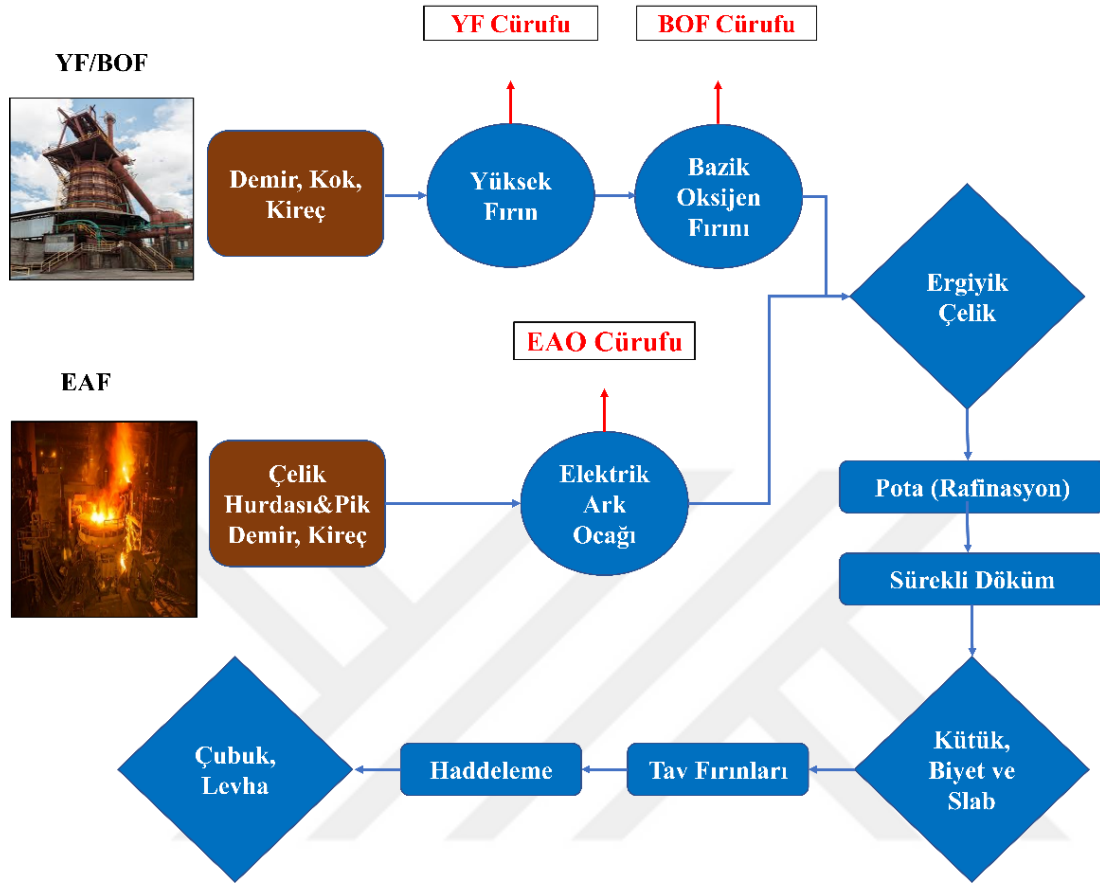
Sanayileşmenin arkasındaki ana faktörlerden birisi kuşkusuz metal kullanımıdır. Metaller arasında ise temelde bir demir-karbon alaşımı olan çelik, dünyada endüstriyel ürünlerin yapımında en önemli ve yaygın olarak kullanılan malzemelerden biridir. Değişen miktarlarda karbon ve alaşım elementleri ile ısıtma işlem ve plastik deformasyon uygulamaları bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini çok geniş bir aralıkta değiştirebilmektedir. Bu sebeple farklı endüstrilerdeki değişen talepleri karşılaması dolayısıyla dünya genelinde çeliğin kullanımı geçtiğimiz yüzyıl boyunca sürekli olarak artış göstermiştir. Bu malzeme hem hammadde hem de ara ürün olduğundan, çelik üretimi ve tüketimi genellikle bir ülkenin ekonomik gelişiminin bir ölçüsü olarak alınmaktadır.

1.1 Küresel Ölçekli Çelik Üretimi ve Eğilimler

Farklı yöntemler olsa da çelik üretimi dünyada konvansiyonel şekilde primer olarak entegre tesislerde Yüksek Fırın-Bazık Oksijen Fırını (YF-BOF) ve sekonder olarak Elektrik Ark Ocakları (EAO) ile gerçekleştirilmektedir (Rudrapati vd., 2018). Şekil 1.1 her iki yöntem için genelleştirilmiş üretim rotalarını ifade etmektedir.

YF-BOF yöntemi ile çelik üretiminde, yüksek fırınlarda demir cevherinin metalurjik kokun yüksek kalorifik ısısı ile ergitilmesi neticesinde pik demir üretimi gerçekleştirilir. Daha sonrasında pik demir, işletme pratiklerine bağlı olarak çelik hurdası ve bazı durumlarda DRI ile bazık oksijen fırınlarına şarj edilir. Burada eriyiğe oksijen üflenir ve ham demirdeki karbon oranının azaltılması ile çelik üretimi sağlanır. Diğer yandan EAO' lar için ana besleme stoğu çelik hurdasıdır ancak pik demir veya sünger demir de şarja ilave edilebilir. Bu fırınlar, eritme işlemi için kullanılan büyük bir reaktör içerisindeki metal beslemesi ile grafit elektrotlar arasında doğrudan elektrik akımı uygulayarak çalışmaktadır. Temel olarak, yüksek akım ve düşük gerilim kullanarak grafit elektrotlar ve metal yük arasında bir ark oluşturulur. Yüksek ısı açığa çıkmasına sebep olan bu ark vasıtasıyla metal yükünün eritme işlemi gerçekleştirilir. Ergimiş metal yükünün sıcaklığı 1800 °C iken ark

sıcaklığı 3500 °C'ye kadar çıkabilir. Neticede istenilen çelik alaşımını oluşturmak üzere gereken diğer metalurjik operasyonlar için eriyik çelik elde edilmiş olur.

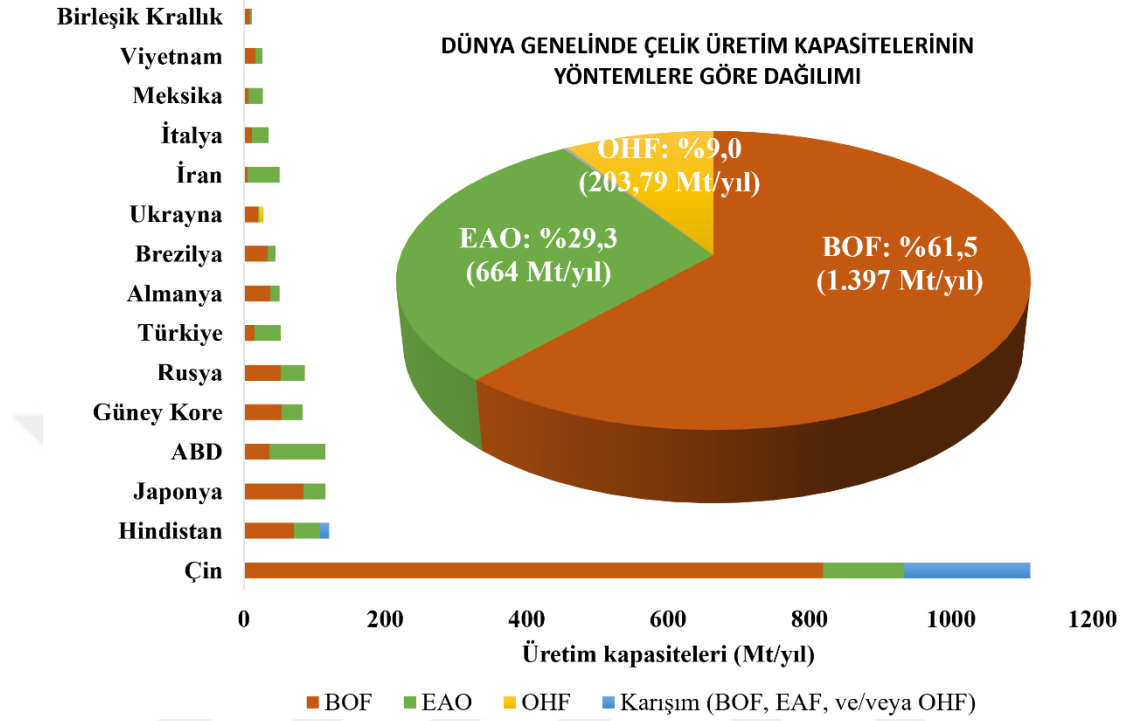


Şekil 1.1 : YF-BOF ve EAO çelik üretim yöntemleri için genelleştirilmiş akış şeması.

Eriyik çelik eldesinden sonra rafinasyon, gaz giderme ve döküm gibi metalurjik operasyonlar işletme kabiliyetlerine ve istenilen ürün kalitesine göre değişiklik göstermekte olup YF-BOF ve EAO için temelde aynıdır (Rudrapati vd., 2018). Şekil 1.2, küresel ölçekte çelik üretim yöntemlerine ve ülkelere göre kapasite dağılımlarını göstermektedir.

Buna göre, 2023 Mart ayı itibarıyla küresel ham çelik kapasitesinin yaklaşık %61,5' ini (1.397 mt/yıl) YF-BOF, %29,3' ünü (664 mt/yıl) EAO, ve %0,2'sini (5 mt/yıl) Siemens-Martin Ocakları (OHF) yöntemleri oluşturmaktadır. Kapasitenin geri kalan %11,2'si (248 mt/yıl) BOF, EAO ve OHF arasında ayırt edilmemiştir. 2023 yılı itibarıyla küresel ölçekte çelik üretim kapasitesinin %69'unu BOF, %31'ini EAO ve %1'den azını OHF yöntemleri oluşturmaktadır (Swalec, 2022). Bu oran ülkemizde ise tam tersi olarak, %69 EAO ve %31 BOF şeklindedir. WAS (World Steel Association) verilerine göre 2022 yılında dünyada 1.887.738 (bin ton) ham çelik

üretimi gerçekleştirilmiş olup bunun %53,98'i Çin tarafından üretilmiştir. Türkiye ise 35.134 (bin ton) ham çelik üretimi ile üretim tonajı itibariyle dünyada 8. sırasında yer almıştır (Swalec, 2022).



Şekil 1.2 : 2023 yılı itibariyle küresel ölçekte çelik üretim kapasitelerinin yöntemlere ve ülkelere göre dağılımı.

Çelik endüstrisi, yüksek miktarda sera gazı emisyonuna sahip bir sektördür. Bununla birlikte 197 ülke tarafından imzalanmış Paris Anlaşması küresel sera gazı salınımının azaltması ve iklim değişikliği ile mücadeleyi amaçlamakta ve 2100 yılına kadar kademeli olarak atmosferdeki sera gazı konsantrasyonunu dengelemeyi hedeflemektedir. Diğer yandan Avrupa Birliği tarafından 2023 yılında devreye alınması hedeflenen Sınırda Karbon Vergisi uygulamasıyla birlikte, AB ülkelerinin ihraç ettikleri ürünlerin üretim sürecinde ve taşınmasında ortaya çıkan sera gazı emisyonlarını hesaba katarak vergi ödemesi zorunlu hale getirilmektedir. Bunun, çelik endüstrisi gibi sera gazı yoğun sektörlerde emisyonların azaltılmasına yönelik teşvik edici bir rol oynaması beklenmekte, yeşil teknolojilere yatırımların artacağı ön görülmektedir (Gu vd., 2023). Özellikle çelik sektörü için 2050 yılı itibariyle dünya genelinde EAO çelik üretiminin %57 oranına artacağı tahmin edilmektedir. Zira, 2019 yılı itibariyle demir-çelik sektörünün sebep olduğu toplam 3,6 Gt CO₂ emisyonunun %86'na YF-BOF ile çelik üretimi sebep olmuştur (Swalec, 2022). Diğer yandan EAO teknolojisi son 20-30 yıl içerisinde ciddi gelişim

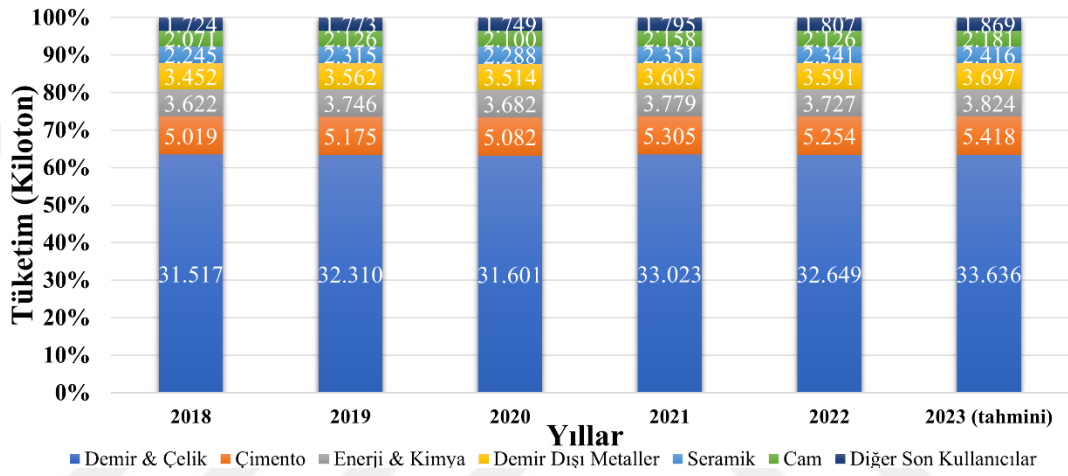
göstermiştir. Gerçekleştirilen etkileyici inovasyonlar sayesinde bugün EAO çelik üretiminde, döküm süreleri sadece hurda şarjı yapılan 100-130 tonluk fırınlarda 30-35 dakikaya kadar kısalmış olup saatlik üretim 40 tondan 240 tona, 6 kat, artış göstermiştir. Elektrik enerjisi tüketimi ton başına 630 kWs' den 340 kWs' e, 1.8 kat, düşürülmüştür. Elektrot tüketimleri ise 6 kat azaltılmıştır (Toulouevski & Zinurov, 2013). Bu ocaklar, şarj malzemesi seçimi konusunda son derece esnek hale gelmiştir. Halihazırda çelik hurdası, pik demir, ön ısıtılmış eriyik, direkt redüklenmiş demir (DRI) kombinasyonları kullanılabilir. Ancak geleneksel EAO'larda fırına hurda şarjı hurda sepeti vasıtasıyla bir ya da birkaç porsiyonda yapılmaktayken Consteel ve şaft fırınları gibi inovatif EAO çözümlerinde hurda ön ısıtmayla birlikte devamlı olarak konveyör ya da yan duvar kapısından bir hidrolik itici vasıtasıyla fırına beslenebilmektedir (Monti vd., 2015). Bu gibi yaşanan teknolojik gelişmeler EAO'ların rekabet gücünün gelecek yıllar içerisinde artacağını göstermektedir.

1.2 Refrakter Malzemeler ve Çelik Endüstrisi ile İlişkisi

Bilimsel ve teknolojik buluşların ve gelişmelerin çoğu, refrakter malzemeler olmadan mümkün olmazdı. Bir refrakter malzeme, yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal etkilere karşı aşınmaya, bozulmaya veya parçalanmaya dirençli olan; mukavemetini ve şeklini koruyan malzemelerdir. ASTM C71 standardı, refrakter malzemeleri, kimyasal ve fiziksel özellikleri itibarıyla 538 °C üzerindeki sıcaklıklara maruz kalan sistemlerde veya yapılarda uygulanabilirliği bulunan metalik olmayan malzemeler olarak tanımlamaktadır. Bu malzemeler genellikle, silisyum, alüminyum, magnezyum, kalsiyum, bor, krom ve zirkonyum gibi elementlerin oksitleri, karbürleri ya da nitrürlerinden oluşmakta olup genellikle polikristalin, inorganik ve poroz yapıya sahiptirler (ASTM, 2018). Metal, cam, seramik, çimento üretimi gibi endüstriyel uygulamalarda reaktörler, kalıplar ve rezervuar tanklarının iç çalışma astarlarında ve destek bölgelerinde kullanılmaktadırlar. Maruz kaldıkları ortama göre termal şok dayanımı göstermeli, kimyasal olarak inert olmalı; ısı iletim ve termal genleşme katsayıları operasyon şartlarına göre spesifik olmalıdır. Diğer bir ifadeyle kullanılacak refrakter malzeme türünü ortam şartları belirlemektedir (Vert, 2016). Genel olarak refrakterler iki farklı gruba ayrılır: (a) hammaddelerine göre refrakterler: asidik (zirkon, ateş tuğlası, ve silika), bazik (dolomit, manyezit, magnezya-karbon, alümina-magnezya-karbon, krom manyezit) ve nötr (alümina,

kromitler, silisyum karbür, karbon ve mullit) ve (b) üretim sürecine bağlı olarak refrakterler: şekilli refrakterler ve dökülebilir (monolitik) refrakterler.

Herhangi bir metalin refrakter kullanılmadan üretilmesi neredeyse imkansızdır. Nitekim çelik üretiminin ana tüketim malzemelerinin başında da refrakter malzemeler gelmekte olup günümüzde yılda üretilen refrakterlerin yaklaşık %63'ü çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Şekil 1.3, 2018-2023 yılları arasında dünya genelinde üretilen toplam refrakter miktarının sektörel bazlı tüketim dağılımlarını göstermektedir.



Şekil 1.3 : Küresel ölçekte refrakter tüketiminin yıllara göre sektörel bazlı dağılımı (Mordor Intelligence, 2023).

Demir-çelik endüstrisi zorlu yüksek sıcaklık proseslerini içermektedir. Bu proseslerde refrakter malzemeler, demir ya da çeliğin ergitilmesi, rafinasyonu, taşınması gibi devamlı operasyonlarda kullanılan reaktörler, potalar, tandişler ve sıcak şekillendirme için yeniden ısıtma fırınlarının iç çalışma arayüzeyleri ve destek bölgelerinde kullanılmaktadır. 1700 °C operasyon sıcaklıklarına varan bu uygulamalarda refrakter malzemelerin sıcaklık ve basınç gibi etkiler ile birlikte ergimiş çeliğin ve cürufun kimyasal ve fiziksel etkilerine karşı dayanıklı olması iş güvenliği ve proses devamlılığı için son derece önemlidir. Bu etkilerin niteliği prosesten prosese ve hatta aynı reaktör içerisinde farklı bölgeler için dahi değişiklik gösterebilmektedir. Yüksek fırın içerisinde refrakterler yukarı bölgelerde abrazyona maruz kalırken fırının alt bölgelerinde ise yüksek ısıya, eriyik cürufa ve metal temasına maruz kalırlar. Metal ve cüruf oluştuktan sonra, sıvı demir aralıklı olarak açılıp kapanan bir musluk deliğinden dışarı alınır. Musluk deliği malzemesinin gereksinimi, erimiş demirin ve cürufun alınabilmesi için uygun bir şekilde

delinebilmesi ve daha sonra demirin akıtılmaya hazır olduğu zaman işlemin tekrarlanması için deliğin kapatılabilecek şekilde olmalıdır. Eriyik demir ve cüruf, musluk deliğinden çıktıktan sonra, demir ve cürufun ayrıldığı dökümhanedeki oluğa akar. Demir, demir yolluklardan rezervuar potalara alınırken cüruf, cüruf yolluklarından cüruf potasına ya da cüruf çukuruna atılır. Buradaki refrakter malzemeler, çelik ve cüruf sıçramasına ve özellikle cüruf ve demir arayüzey temas bölgesinde aşınmaya karşı dayanıklı olmalıdır. BOF ile yapılan çelik üretimi prosesinde, yüksek fırından gelen erimiş demir içerisine bir miktar hurda şarjı yapılarak eriyikte bulunan ve cevherden gelen empürütelerin giderilmesi adına BOF reaktörüne oksijen üflenir. Proseste, silisyumun ekzotermik oksidasyonu sonucunda eriyik metal yoğun ısıyla birlikte kuvvetli bir şekilde karışır. BOF reaktöründeki refrakter astar, proseste oluşan yüksek ısıya ve eriyik bazik cürufa karşı direnç özelliği göstermelidir. Bu bağlamda, bu reaktörler içerisinde yüksek sıcaklık ve bazik cüruf direnci sağlayan şekillendirilmiş MgO-C tuğla kullanılmaktadır. Elektrik ark ocağında (EAO) gerekli olan refrakterlerin özellikleri BOF'unkinden biraz farklıdır. Burada refrakter malzeme, hurda demirin mekanik darbesini ve elektrik akımından kaynaklanan arkı tolere edebilecek nitelikte olmalıdır. Astardeki arklar bazen sıcak noktalar olarak adlandırılan lokal bölgelerde yoğun ısıya neden olur. Refrakter özelliği gereksinimi, iyi mekanik dayanıma, yüksek refrakterliğe ve bazik cüruf direncine sahip olmaktır. Özellikle de pota metalurjisinde değişen trendlere uygun olarak, yüksek performanslı şekillendirilmiş refrakterler son yıllarda artan bir talep görmektedir. Başlangıçta potalar sadece çeliği, çelik üretim ünitesinden döküm sahasına taşımak için kullanılırken, günümüzde rıfanasyon işlemi de aynı potada yapılmaktadır. Potaların refrakterlik özellikleri, gerektiğinde erimiş metalin yeniden ısıtılmasının yanı sıra alaşımlama işlemlerine de dayanabilecek şekilde olmalıdır. Yeni çelik kalitelerinin üretim operasyonları; bu tür şekillendirilmiş refrakterlerin yüksek sıcaklık mekanik mukavemeti, erozyon ve korozyon direnci performansları ile belirlenir. Bu sebeple potaların kullanım ömrünün uzatılması, rasyonelizasyon, çalışma ortamının iyileştirilmesi, enerji tasarrufu ve karbon emisyonlarının düşürülmesi gibi talepleri son yıllarda refrakter teknolojilerinde de ciddi bir değişim yaşanmasına sebep olmaktadır (Charles A., 2004).

Çelik üretiminde refrakter malzeme seçimi, üretim sürecinde kullanılan cürufun bileşimi ve çalışma sıcaklıkları tarafından belirlenir. İdeal olarak, refrakter malzeme

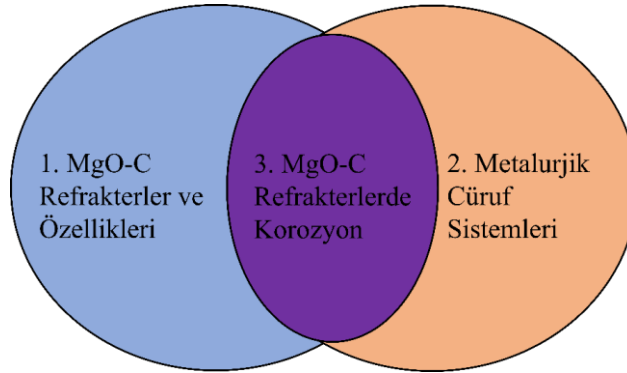
hem yüksek sıcaklık dayanımı göstermeli hem de çelik eriyiği ve cüruf ile uyumlu olmalıdır. Eriyikteki empüriteler asidik veya bazik cüruf kullanımına bağlı olarak farklı şekilde rafine edilir. Buna bağlı olarak refrakter malzeme asidik, bazik veya nötr olabilmektedir. Günümüzde çelik üretimi çoğunlukla bazik cüruf prosesi ile üretilmekte olup buna bağlı olarak yoğunlukla magnezya, magnezyum oksit, (MgO) esaslı refrakterler kullanılmaktadır (Vert, 2016). Günümüz çelik endüstrisinde yukarıda bahsi geçen reaktörler ve potaların çalışma astarlarında en çok kullanılan magnezya-karbon kompozit (MgO-C) refrakterlerdir. Bu refrakter malzemeler, MgO yansira grafit, bağlayıcılar ve antioksidanlar gibi bileşenler ihtiva etmektedir. MgO-C tuğlaları, cüruf ile karbonun (grafitin) ıslanmama özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklıklarda üstün cüruf penetrasyon direncine ve mükemmel termal şok direncine sahip oldukları için cüruf ve çelik hatlarında yoğun olarak kullanılmaktadır (Engel, 2013). Ürün geliştirme çalışmaları için özellikle bu malzemelerin uğramış olduğu korozyon ya da erozyon hasarı iyi irdelenmeli ve ilgili etkileşimin mekanizmasının ortaya konulması gerekmektedir. Bu hem doğru kalitede refrakter seçimine hem de yeni kalitelerin geliştirilmesine öncü olmaktadır.

1.3 Tez Çalışmasının Amacı ve Organizasyonu

Bu tez çalışmasında gelecek yıllar içerisinde küresel ölçekte artması beklenen EAO çelik üretiminde oluşan ve zengince FeO içeren $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ cüruf sisteminin MgO-C tuğla üzerindeki korozyon etkisi laboratuvar çalışmaları ile incelenmesi ve korozyon mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır. Korozyonla ilgili çok sayıda deneysel araştırma yapılmış olmasına rağmen, yeni çelik kalitelerinin geliştirilmesi ve çalışma koşullarındaki optimizasyonlar, yeni refrakter tasarımlarını da gerekli kılmaktadır. Bu tür deneyler pahalı ve zaman alıcı olması sebebiyle doğru termodinamik veri tabanlarıyla donatılmış modelleme yazılımları yeni refrakterlerin tasarımına yardımcı olmakla birlikte proses koşullarının optimize edilmesine olanak sağlayabildiğinden tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar termodinamik modelleme yazılımı olan FactSage™ 8.1 ile desteklenmiştir.

Şekil 1.4’de verilen venn şemasında görüleceği üzere MgO-C tuğlalarda korozyon mekanizması doğrudan metalurjik cüruf sistemleri ve bu refrakterlerin özellikleriyle ilişkilidir. Okuyucu tarafından MgO-C refrakter ve cüruf arasındaki korozyon

etkileşiminin anlaşılabilmesi adına literatür araştırmalarının üç farklı konu özelinde gerçekleştirilmesi gerekliliği düşünülmüştür.



Şekil 1.4 : Tez kapsamına dahil edilen araştırma konuları ve ilişkisi.

Bu kapsamda öncelikle elektrik ark ocaklarının farklı bölgelerinde kullanılan refrakter malzemeler ve MgO-C tuğlalar özelinde yapılan araştırmalar paylaşılmıştır. Daha sonra metalurjik cüruf sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri anlatılmıştır. EAO cürufunun kimyasal ve mineralojik özellikleri incelemelerini, EAO cüruf sisteminin MgO-C tuğlalar üzerindeki korozyon etkisine dair literatür araştırmaları takip etmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1 MgO-C Refrakterler ve Özellikleri

Günümüzde, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan refrakter malzemelerin geliştirilmesi ve kullanımı, endüstriyel süreçlerin verimliliği ve dayanıklılığı için ayrılmaz bir öneme sahiptir. 1950 yıllarından sonra karbon, refrakter malzemelerin önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Refrakterlere karbon ilavesinin daha iyi termal iletkenlik ve kimyasal direnç ile sonuçlandığı ve bu sayede refrakter ömrünün arttığı; dolaylı olarak çelik üretim maliyetlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu anlamda, magnezya-karbon (MgO-C) refrakter tuğlalar, çelik sektöründe yaygın olarak kullanılan ve olağanüstü performans gösteren malzemeler arasında yer almaktadır (Ewais, 2004). En iyi işletme şartlarında spesifik tüketimleri bir ton çelik üretimi başına BOF için 3 kilogram ve EAO için 2,5 kilogram mertebelerine çıkabilmektedir (Engel, 2013). Yüksek sıcaklık dayanıklılığı, kimyasal direnç ve mekanik mukavemet gibi özellikleri sayesinde çelik üretimi süreçlerindeki aşınma, erozyon ve termal gerilmelere karşı etkili bir koruma sağlamakta olup aşağıdaki karakteristik özelliklere sahiptir (Potschke, J., 2013):

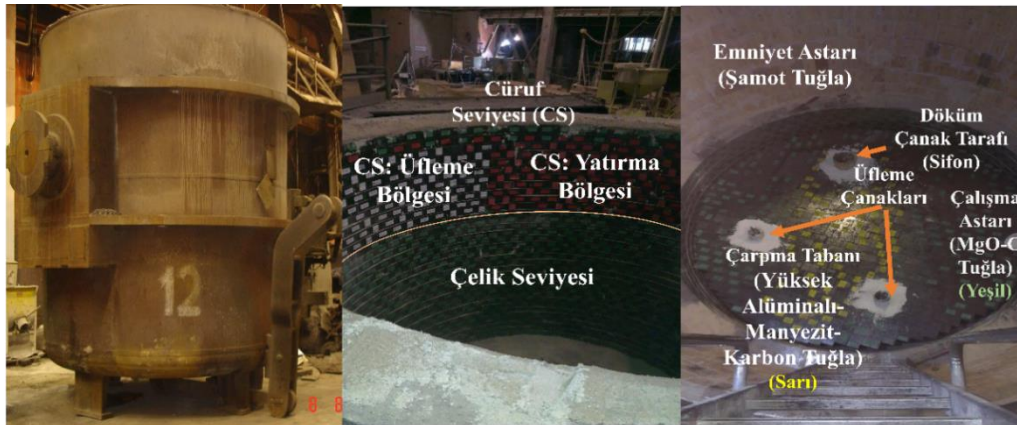
- MgO ve C arasında düşük erime noktalı ötektik oluşmadığından yüksek refrakterlik özellikleri gösterirler.
- Karbon kaynağı olan grafit, çok düşük termal genleşmeye sahiptir; dolayısıyla MgO-C refrakterlerin termal genleşmeleri düşüktür.
- Ortaklanmamış bir serbest elektrona sahip olan grafit MgO-C refraktere yüksek termal iletkenlik özelliği kazandırır.
- Düşük termal genleşme ve yüksek termal iletkenlik özellikleri sergilediğinden MgO-C refrakterlerin termal şok direnci yüksektir.
- Grafitin ıslanmama özelliği MgO-C refrakterlere cüruf ve ergiyik çelik penetrasyonuna karşı direnç sağlar.

- Stresi daha iyi absorbe etme yeteneği sergilerler ve böylece çatlaklardan kaynaklanan süresiz aşınma miktarını azaltır.

2.1.1 MgO-C refrakterlerin uygulama alanları

Gelinen teknolojik seviyede MgO-C tuğlalar, elektrik ark ocaklarında, bazik oksijen fırınlarında, çelik potalarında ve torpido gibi çelik üretim reaktörlerinin astar bölgelerinde kullanılmaktadır. Tasarım sürecinde bu reaktörlerin astar bölgeleri birbirlerine göre değişen frekansta ve sürede farklı hasar mekanizmalarına maruz kaldığı göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sebeple günümüzde, reaktör iç yüzeyindeki hasarı tekdüze hale getirmek üzere farklı MgO-C tuğla kaliteleri ve kalınlıklarının dikkate alındığı bölgesel astarlama konsepti geliştirilmiştir (Vert, 2016). Her ne kadar pota ömrünü arttırmak üzere cüruf sıçratma gibi işletme teknikleri zamanla gelişmişse de ömrü önemli ölçüde belirleyen maruz kalınan etkiye göre seçilen refrakter kalitesidir (Yuan vd., 2013).

Şekil 2.1, eriyik çeliğin taşınması ve rafinasyonu için kullanılan çelik potaları için örüm çalışmasını göstermekte olup bölgesel astarlama konseptine örnek sunmaktadır. Bu potalar, farklı çelik kalitelerini üretmek üzere zorlaşan servis koşullarına karşı dayanıklı olması gerekmektedir.



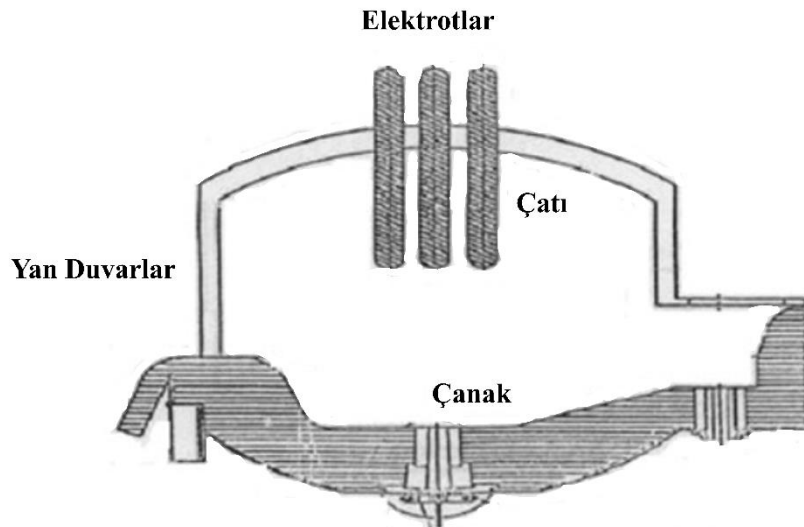
Şekil 2.1 : Çelik döküm potalarında bölgesel astarlama konsepti.

Çelik döküm potalarında refrakter malzeme olarak, dıştan içe olmak üzere sırasıyla izolasyon malzemesi, yüksek alüminalı emniyet astarı tuğlası, pota dolgu malzemesi ve karbon-manyezit çalışma astarı kullanılmaktadır. Çalışma astarının bölgesel olarak farklı etkilere maruz kalmaktadır. Bu sebeple şekilde sınırlarla ayrıldığı üzere pota yukarıdan aşağıya cüruf ve çelik seviyesi olmak üzere iki farklı kalitede MgO-C tuğla ile astarlanmaktadır. Diğer yandan rafinasyon sırasında pota altından gaz

üfleme çanakları vasıtasıyla eriyik banyo içerisine argon gazı üflenerek karıştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Yukarı doğru çıkan gaz kabarcıkları cüruf seviyesinin üfleme bölgesinde abrazif etki yaratmaktadır. Bu sebeple cüruf seviyesi de iki farklı bölgeye ayrılmıştır. Diğer bölge ise, potanın yatırılması esnasında sıvı çeliğin mekanik etkilerine maruz kalmaktadır. Pota tabanında ise çeliğin, potaya ilk şarjı itibarıyla çarptığı bölge olması dolayısıyla daha yüksek mukavemet gereksinimi doğurmakta olduğundan yüksek alüminalı manyezit karbon tuğla kullanılmaktadır.

2.1.1.1 Elektrik ark ocağı konstrüksiyonu ve refrakter seçimi

Bir elektrik ark ocağı (EAO), yüklü bir malzemeyi bir elektrik arkı vasıtasıyla ergiten bir fırındır. Bir ton hurda çeliği eritmek için gereken teorik minimum enerji miktarı 300 kWh'dir (1520 °C ergime noktası) (Kirschen vd., 2009). Fırın silindir şeklinde olup yan duvarlar dairesel bir taban üzerine oturmakta ve hurda şarjının yapılabilmesi adına yana kaydırılarak açılıp kapatılabilen hareketli bir çatı bu yapıyı kapatmaktadır. Hem çatı hem de cüruf bölgesi olan yan duvarlar su soğutmalı paneller tarafından sarılan refrakter konstrüksiyonu ile meydana gelmektedir. En yeni EAO tasarımlarında alt kabuk ya da yan duvarlar çıkarılabilmektedir. Bu tasarım, yan duvarların ya da tabanın ihtiyaca göre çıkartılarak değiştirilmesi ya da tamir edilebilmesini mümkün kılmaktadır. Bu sayede olası arıza durumlarında bekleme sürelerinin azaltılması mümkündür. Bir EAO reaktörü şekil 2.2'de görüleceği üzere hareketli fırın çatısı, silindirik yan duvarlar, çanak ve elektrotlardan meydana gelmektedir (Biswas & Sarkar, 2020).



Şekil 2.2 : EAO konstrüksiyonu ve bölümleri.

Çatı

Çatının tamamı refrakter astardan oluşmakta olup elektrotların görev yapabilmesi ve gerektiğinde karbon ya da alyaj ilavesi adına çatıda delta bölgesi olarak adlandırılan dairesel açıklıklar bulunmaktadır. Çatı bölgesinin sıcaklığı 1700 °C'yi aşabilmekte olup termal şoktan kaynaklı gerilmelere, cüruf atağına, ark radyasyonuna ve FeO, CO, CO₂ ve SO₂ gibi gazlara maruz kalmaktadır. Bu sebeple çatı tasarımı ve malzeme seçimi son derece kritiktir.

Çatı astarlamasında önceleri silika tuğlalar kullanılırken bu tuğlalar zamanla yerini %75-85 Al₂O₃ ihtiva eden tuğlalara bırakmıştır. Silika tuğlalara kıyasla yüksek alüminalı tuğlalar, daha yüksek refrakterlik özelliği (> 1800 °C), geniş bir sıcaklık aralığında daha iyi termal şok dayanımı, iyi cüruf direnci ve daha düşük yeniden ısıtma süresi gibi avantajlar sağlamaktadır. Günümüzde ise EAO kapasitelerinin artması ve ultra yüksek güç ark ocaklarının geliştirilmesiyle birlikte magnezya ve magnezya-krom tuğlalar da çatının iç yüzeyinde kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte elektrotları çevreleyen delta bölgesi ciddi bir ark ısısına maruz kalmaktadır. Önceleri bu bölgede kullanılan şekilli tuğlalar, pullanma ve dökülme hasarı dolayısıyla ciddi duruşların yaşanmasına yol açtığından günümüzde yerini pişmiş prekast bloklara bırakmıştır (Biswas & Sarkar, 2020). Çizelge 2.1'de EAO çatısının farklı bölgelerinde kullanılan refrakter malzemelerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : EAO çatısının farklı bölgelerinde kullanılan refrakterlerin özellikleri (Biswas & Sarkar, 2020).

Özellik	Birim	Yüksek Alüminalı Tuğla		Bazık Tuğla	Yüksek Alüminalı Prekast
		Çeper	Tavan	Çatı Bütünü	Delta Bölgesi
SiO ₂	%	10,5-15,5	5,5-7,5	3,4-4,5	4,5-5,5
Al ₂ O ₃	%	76-80	85-90	-	80-85
Fe ₂ O ₃	%	1,5-2,5	1,2-1,5	1,5-2,5	1,2-1,8
MgO	%	-	-	62-65	-
Cr ₂ O ₃	%	-	8,5-10,5	11,5-12,5	10
Görünür porozite	%	18-19	13-16	12,5-14,5	4,5-6,4
Yığın yoğunluk	g/cm ³	2,75	3,05	3,05	2,72
Soğuk basma dayanımı	kg/cm ²	440-520	700-900	850-960	>1200
1500 °C'de termal genleşme	%	1,65	1,27	1,9	1,2

Yan duvarlar

Yan duvarlar, silindirik kabuk yapının silindirik bölümleri olup aşağı metal bölgesinden cüruf bölgesine kadar uzanmaktadır. Kenar iç duvarları eriyik çelik ve cüruf saldırısına ve ark radyasyonuna bağlı olarak termal şoka, hurda şarjı sırasında mekanik darbeye ve yakıcılar ve lansların sebep aşındırmalara maruz kalmaktadır. Operasyonel sıcaklığa ve korozyon etkisine göre bu yapı döküm bölgesi, sıcak bölge ve cüruf hattı bölgesi olarak üçe ayrılmaktadır. Arka yakın olması ve de cüruf varlığında korozyona uğraması dolayısıyla cüruf hattı ve sıcak bölgeler EAO'nın en kritik bölgeleridir. Cüruf hattın refrakter seçimi, cüruf kimyası temelinde gerçekleştirilmektedir. Yüksek karbonlu çelik üretiminde kireç bakımından zengin FeO-SiO₂ cüruf meydana gelmekte olup bazik ve yüksek karbon ihtiva eden tuğla tercih edilmektedir. Diğer yandan paslanmaz çelik üretiminde ise nötre yakın olan elektro füzyon taneli magnezit-krom tuğla kullanılabilir. Duvarların ömrü yüksek erozyon ve korozyon hasarına bağlı olup malzeme seçimi konusunda son derece dikkat edilmelidir (Biswas & Sarkar, 2020).

Günümüzde, yan duvarlarda manyezit, dolomit, krom-manyezit ve manyezit-karbon (MgO-C) tuğlalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Yan duvarların kalınlığı fırın hacmine bağlı olarak 450-600 mm arasında değişiklik gösterir. Özellikle 1980 yılından itibaren üstün refrakter performansı gösteren MgO-C tuğlalar EAO yan duvarlarında kullanılmaya başlanmış olup günümüzde kullanımı yaygın olarak devam etmektedir. Bununla birlikte termal bariyer sağlayan anti-korozif kaplamalar ayrıca spesifik refrakter tüketimini ciddi oranda düşürebilmektedir (Biswas & Sarkar, 2020). Çizelge 2.2'de yan duvarların farklı bölgelerinde kullanılan refrakter ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 : EAO yan duvarlarının farklı bölgelerinde kullanılan refrakterler ve özellikleri (Biswas & Sarkar, 2020).

Özellik	Birim	MgO-C Tuğlalar (Pişmemiş)			MgO-Cr ₂ O ₃ Tuğlalar (Direkt Bağlı)	
		Döküm Deliği	Sıcak Bölge	Cüruf Bölgesi	Cüruf Hattı	Cüruf Döküm Deliği
Kimyasal Kompozisyon						
SiO ₂	%	0,5-1,5	0,5-1,5	1,5-2,5	1,5	1,5-2,5
Cr ₂ O ₃	%	-	-	-	20-22	16-20
MgO	%	82-84	84-86	74-78	60-65	65-70
Sabit Karbon	%	14-16	10.5-12.5	>20	-	-
Fiziksel Özellikler						
Görünür porozite	%	2,5	3,6	3,9	1,5	1,5-2,5
Yığın yoğunluk	g/cm ³	2,98	3,04	2,83	3,25	3,27
Soğuk basma dayanımı	kg/cm ²	450-500	550-600	400-450	860-900	940-980

Ocak dibi

Ocak dibi, çalışma astarı ve yüzey altı olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır. Yüzey altı bölgede çelik cürufuna ve çeliğe iyi direnç göstermesi sebebiyle genellikle manyezit ya da zift bağlı manyezit tuğla kullanılmaktadır. Bu yüzey altı astarı, eriyiğin çalışma astarını geçip penetre olması halinde ocak dibinin hasar görmesini önlemektedir. Ayrıca yüzey altı astarından çelik kabuğa doğru yüksek sıcaklıkta pişmiş manyezit tuğla ve yüksek alümina tuğlaları yerleştirilebilmektedir. Bu ilave katmanlar, termal iletkenliğinin düşük olması sebebiyle ocak dibinin aşırı ısınmasını engellemektedir. Diğer yandan çalışma astarı, çoğu elektrik ark ocağında magnezya bazlı monolitik dövülebilir refrakter kullanılmaktadır. Bu refrakter, su verildikten sonra titreşimli döküm yoluyla dökülebilmekte ve ön ısıtmayla mukavemet kazandırılmaktadır. Monolitik refrakter bünyesindeki emprütelerden olan Fe_2O_3 sinterleme ajanı olarak görev almakta ve refrakterin sertleşmesine olanak sağlamaktadır. Modern EAO'larda ayrıca eriyiği daha homojen hale getirmek ve de fırın genelinde tekdüze sıcaklık sağlamak için alttan gaz karıştırma iyi bilinen bir pratiktir. Bu pratikte fırın altına yerleştirilen poroz refrakterden inert gaz verilmektedir. Üfleme gazı dolayısıyla yaşanan türbilans bu bölgede şiddetli erozyon hasarına sebep olabilmektedir (Biswas & Sarkar, 2020). Şekil 2.3'de yan duvarlar ve ocak dibi örüm çalışmasına ait görüntü verilmiştir.



Şekil 2.3 : EAO iç konstrüksiyon görüntüsü (Biswas & Sarkar, 2020).

2.1.2 MgO-C tuğla bileşenlerinin özellikleri ve etkileri

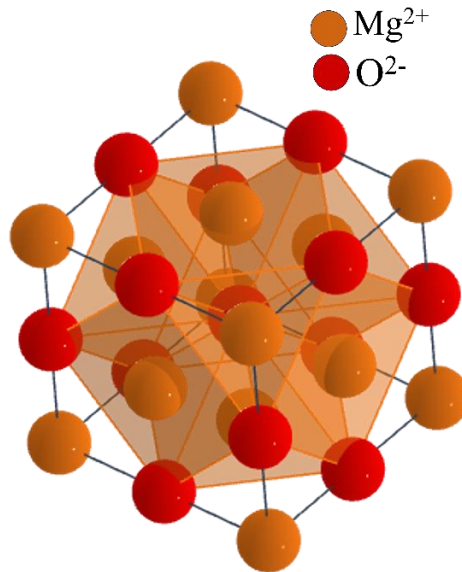
MgO-C tuğlalar, temelde magnezya, grafit, reçine ve anti-oksidan katkılardan meydana gelen kompozit refrakterlerdir. Bu bileşenlerin, özellikleri ve rolleri çizelge 2.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 : MgO-C refrakter bileşenleri ve kullanım amaçları.

Bileşen	Açıklaması
MgO	MgO-C kompozitlerin ana bileşenidir. Bazik cürufa karşı çok yüksek direnç gösterir. Ancak termal şok dirençleri düşüktür.
Grafit	Grafit, MgO-C refraktere ıslatılmazlık özelliği kazandırarak cüruf atağını yavaşlatır. Bununla birlikte refrakterin termal şok dayanımını iyileştirir. Ancak oksidasyon dezavantajı vardır.
Antioksidanlar	Antioksidanlar grafitin oksidasyon dezavantajının önüne geçerler. Karbür oluşturma eğilimleri sebebiyle yüksek sıcaklık dayanımlarını artırırlar.
Reçine	Bağlayıcılar refrakterin ihtiva ettiği bileşenleri bir arada tutarlar.

2.1.2.1 Magnezyum oksit

Magnezyum oksit (MgO) veya magnezya, ~1300 ppm ile deniz seviyesinde en çok bulunan üçüncü; anakarada ise ~%2,3 ile en çok bulunan sekizinci elementtir (Nobre vd., 2020). Doğada deniz suyunda ve yer kürede dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), manyezit (MgCO_3) ve silikat kaya oluşumlarında bulunmaktadır (Neelameggham, 2013). Şekil 2.4'de gösterildiği üzere Mg^{2+} katyonu ve O^{2-} anyonunun latiste iyonik bağ ile bir arada kaldığı ve oksijen iyonlarının oktahedral boşlukları işgal ettiği NaCl tipi kübik kristal yapısına sahiptir. Saf MgO' in ergime sıcaklığı 2852 °C olup teorik yoğunluğu 3,6 g/cm³'tür. Bazik karakterlidir (Haynes, 2014). Saf MgO refrakterinin termal genleşme katsayısı çok yüksektir; örneğin, 1400 °C'de, minimum safsızlıklar içeren ve ergimiş veya izostatik olarak preslenmiş ve pişirilmiş MgO' nun doğrusal genleşmesi yaklaşık %2'dir (Biswas & Sarkar, 2020).



Şekil 2.4 : Magnezyum oksit kristal yapısı (Fd $\bar{3}m$) (Jain vd., 2013).

Magnezya, MgO-C tuğlaların harman kompozisyonunda yaklaşık %80'den fazla içermelerinden mütevellit bu tuğlaların ana bileşenidir. Refrakterlerde kullanılan magnezya agregaları için zamanla farklı hammaddeler kaynak olmuştur. Bunun sebepleri, ekonomi, teknoloji, mevcudiyet ve refrakter özelliklerinin sürekli olarak iyileştirilme hedefleridir. Günümüzde çoğu MgO-C refrakterler için MgO agregaları her ikisi de sentetik bir ürün olan sinterlenmiş veya ergimiş magnezya olabilmekte ya da bunların kombinasyonları kullanılmaktadır. Bu agregaların üretim hammaddesi ise deniz suyu, manyezit ya da dolomit cevherleridir (Nobre vd., 2020). Ergimiş magnezya, ham ya da kısmen kalsine manyezit hammaddesinin, elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüştürülerek ergitildiği elektrik ark ocaklarında izabe edilmesiyle üretilir. Ergitme sıcaklığı 2750 °C'yi aşan sıcaklıklardaki bu füzyon prosesi 12 saati bulabilmektedir. Eritme işleminin sonunda, eriyik şarjı kristalleştirmek üzere fırın yavaşça soğutulmakta ve sonunda ingot halinde ergimiş magnezya elde edilmektedir. Elde edilen ingotun kabuk oluşturmuş dış yüzeyi, magnezya kristallerinin eş eksenli olmaması sebebiyle kırılarak elenebilir. Proses, çok büyük periklaz kristalleri vaat etmekte olup üretilen periklaz yoğunluğu teorik yoğunluğa çok yakındır (Biswas & Sarkar, 2020). Ergimiş magnezya üretimindeki temel kısıtlamalar, elektrik ark ocaklarının kapasiteleri, sayısı ve enerji maliyetleridir. Zira üretim, ton başına 3500-4500 kW's enerji gereksinimi duymaktadır (Yang vd., 2020).

Diğer yandan sinter magnezya, zenginleştirilmiş manyezit ($MgCO_3$) ya da dolomit ($MgCO_3.CaCO_3$) cevherlerinin kalsinasyon sonrasında ya da direkt olarak 1500-2000 °C sıcaklıklara varan döner ya da dik fırınlarda sinterlenmesiyle üretilmektedir. Magnezyanın ergime sıcaklığının altındaki bu sıcaklıklarda, birbirleriyle temas halinde olan agregalar katı-hal difüzyon mekanizması ile aglomere olmakta ve başlangıçtaki poroz yapısını zamanla kaybederek yoğunluğu artmaktadır (Nobre vd., 2020). Deniz suyu ve doğal manyezitten elde edilmiş sinter ve ergimiş magnezyanın fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.4'de verilmiştir.

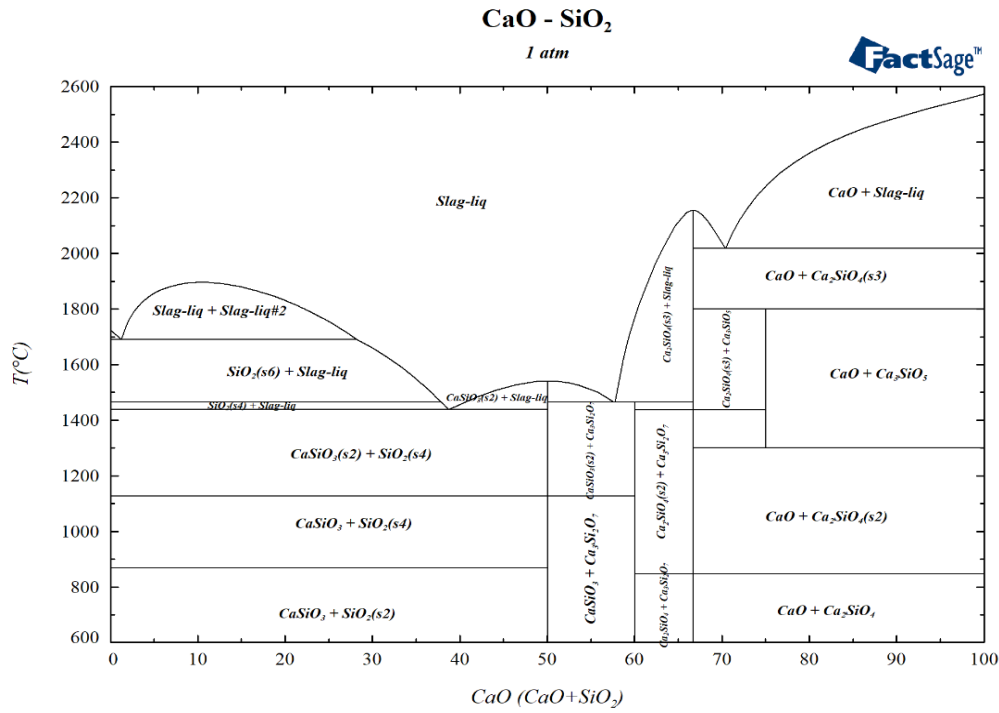
Magnezya agregasının, saflığı, kristal tane büyüklüğü, tane sınırlarındaki CaO/SiO_2 (C/S) oranı ve porozitesi gibi özellikleri nihai MgO-C tuğlanın korozyon ve aşınma direncine son derece etkilidir.

Çizelge 2.4 : Deniz suyu ve doğal manyezit ürünü sinter ve ergimiş magnezya agregalarının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Tsutsui vd., 2020).

Özellikler		Deniz Suyu		Doğal	
		Ergimiş	Sinter	Ergimiş	Sinter
Kimyasal Kompozisyon (%)	MgO	99,02	99,14	96,56	98,22
	SiO ₂	0,22	0,23	1,29	0,57
	CaO	0,57	0,51	1,19	0,58
	Al ₂ O ₃	0,06	0,06	0,12	0,08
	Fe ₂ O ₃	0,11	0,04	0,75	0,44
	B ₂ O ₃	0,02	0,04		
Görünür Porozite (%)		2,60	1,50	1,10	0,80
Yığın Yoğunluk (g/cm ³)		3,46	3,40	3,54	3,55
Ortalama Tane Boyutu (µm) (Biswas & Sarkar, 2020)		800-1000	150-350	800-1000	20-60

Safsızlıkların etkisi

CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ ve B₂O₃ gibi oksitler magnezya agregalarında bulunabilen ve hammaddeden gelen safsızlıklardır. Bu safsızlıklar, magnezya kristali ile katı çözelti oluşturmada tane sınırlarına difüze olmaktadır (Gürçan, 2002). CaO' in magnezya içerisinde çözünürlüğü çok düşük olduğundan yüksek C/S oranlarında tane sınırlarında serbest olarak bulunması nemli ortamda kalsiyumun hidratlaşmasına ve genişlerken tanelerin birbirlerinden ayrılmasına sebep olmaktadır. Diğer yandan düşük C/S oranlarında düşük ergime sıcaklığına sahip kalsiyum silikat fazları oluşabilmektedir. Taneyi ince bir film şeklinde saran bu fazlar, magnezya kristallerinin birbirleriyle olan direkt bağının azalmasına yol açmakta ve bu sebeple refrakterlik özelliklerinde düşüş görülmektedir. Operasyon sıcaklıklarında ise bu fazların ergimesi ya da yumuşamasıyla birlikte magnezya agregaları dağılmakta ve bu da cüruf penetrasyonunu sağlayacak por ve kanallar meydana getirebilmektedir. Yüksek kaliteli MgO-C tuğlaları oluşturan MgO agregalarındaki safsızlıkların %2,5'ten az olması gerekmektedir. En yüksek kaliteli agregalarda ise tercihen %1'den az safsızlık içermesi tercih edilmektedir. CaO/SiO₂ oranı 2,5'in üzerinde, tercihen 3'ten büyük olmalıdır. Genel olarak, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ mümkün olduğunca düşük, en fazla %0,1 ila %0,2 arasında olmalıdır. B₂O₃, %0,02'nin altında, tercihen %0,01'den az olmalıdır (Charles A., 2004). Şekil 2.5' de verilen CaO-SiO₂ ikili faz denge diyagramında artan CaO miktarına göre oluşabilecek fazlar gösterilmiş olup CaO/SiO₂ oranlarına göre magnezya agregasında oluşabilecek fazlar ve ergime sıcaklıkları çizelge 2.5' de verilmiştir.



Şekil 2.5 : CaO-SiO₂ ikili faz denge diyagramı.

Diyagramdan görüleceği üzere CaO/SiO₂ oranı, MgO agregasında hangi mineralin var olacağını belirlemektedir. Şayet CaO/SiO₂ oranı 2,8'den büyükse trikalsiyum silikat, Ca₃SiO₅, ve serbest CaO oluşmakta olup ilk sıvılaşma sıcaklığı ~1850 °C'dir. Bu oran 2,8-1,86 arasında ise trikalsiyum silikat ve dikalsiyum silikat, Ca₂SiO₄, emprüte olarak magnezya agregasında bulunmakta olup ilk sıvılaşma sıcaklığı ~1790 °C'dir. CaO/SiO₂ oranı 1,87 olduğu durumda sadece dikalsiyum silikat var olmaktadır. CaO/SiO₂ oranı 1,87-1,4 aralığında ise dikalsiyum silikat ve mervinit, Ca₃MgSi₂O₈, fazları bir arada bulunmakta olup ilk sıvılaşma sıcaklığı ~1575 °C'dir. CaO/SiO₂ oranı 1,4-0,93 aralığında ise mervinit ve montisellit, CaMgSiO₄, oluşumu gerçekleşmekte olup ilk sıvılaşma sıcaklığı ~1490 °C'dir (Biswas & Sarkar, 2020).

Çizelge 2.5 : C/S oranına göre magnezya tane sınırlarında oluşabilecek fazlar.

C/S Oranı	Faz İsmi	Kompozisyon	Ergime Noktası (°C)
0,90-1,40	Montisellit + Mervinit	CaMgSiO ₄ + Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	1488
1,40-1,86	Mervinit + C ₂ S	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ + Ca ₂ SiO ₄	1576
1,86-2,80	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄ + Ca ₃ SiO ₅	2130
>2,80	C ₃ S + s-CaO	Ca ₃ SiO ₅ + CaO	1899

Diğer yandan demir oksit, daha sonraki bölümlerde anlatılacağı üzere MgO-C refrakter bünyesindeki grafit ile redüksiyonu sonucu refrakterin grafitçe fakirleşmesine yol açabilmekte; redüklenmiş demir, oksijen kısmi basıncına bağlı olarak magnezyum ile magnezyavüstit, $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, veya magnezyaferrit, $(\text{Mg,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$, katı çözeltileri magnezya kristallerinde var olabilmektedir (Charles A., 2004). Ergimiş magnezya, sinter magnezyaya kıyasla daha düşük empürite ihtiva edebilmektedir. Ergime sonunda kompozisyonda bulunan safsızlıklar ingotun yüzey bölgelerine doğru difüze olmakta ve bu bölgelerin kırılıp ayrılmasıyla başlangıç durumuna göre daha saf ve eşeksenel kristallere sahip magnezya agregaları elde edilmesi mümkündür (Yang vd., 2020).

Kristal boyutun etkisi

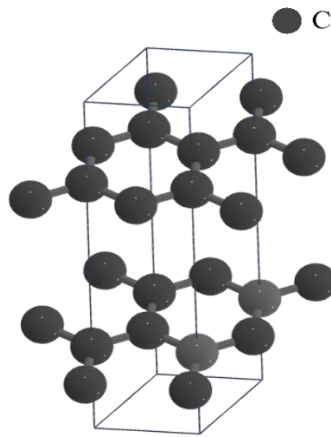
MgO-C tuğlaların çelik üretim cürufu karşısında korozyona dayanıklılığında MgO kristali boyutu önemli bir rol oynamaktadır. Cüruf penetrasyonu tane sınırlarından ve açık olan porlardan gerçekleştiğinden refrakter kompozisyonunda kullanılan agregaların toplam tane sınırı düşük olmalı; diğer bir ifadeyle magnezya kristal boyutu büyük olmalıdır. Bunun sebebi, refrakter korozyonunun mevcut kristal yüzey alanı ile bağlantılı olmasıdır. Kristal boyutunun büyümesi, diğer bir ifadeyle yüzey alanının artması termodinamik perspektifte taneyi daha kararlı hale getirmekte; periklaz tanelerinin reaktivitesinin düşmesine sebep olmaktadır. Öncelerde sinter MgO'nun ortalama kristal boyutları 25 ila 100 μm arasında değişirken günümüzde 100 ila 200 μm arasında değişen kristal boyutlarına sahip sinter magnezya üretimi gerçekleştirelebilmektedir. Ayrıca, en iyi korozyon direncine ihtiyaç duyulduğunda kristal boyutu birkaç milimetre aralığında değişen ve agregaların tek MgO kristallerinden oluşabildiği ergimiş MgO kullanmaktır (Biswas & Sarkar, 2020). Benavidez ve diğerleri, yüksek bazikliğe ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=6,7$) sahip $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ cüruf sisteminin, ergimiş magnezya, sinter magnezya ve ikisinin karışımını ihtiva eden MgO-C tuğlalar üzerindeki korozyon etkisini statik küp testiyle araştırdıkları çalışmada SEM-EDS incelemesi neticesinde tane sayısı ve boyutu daha yüksek olan ve ergimiş magnezya içeren tuğlaların, sinter magnezya içeren tuğlalara göre daha az korozyona uğradığı sonucuna ulaşmışlardır. Sinter magnezya ile karşılaştırıldığında ergimiş magnezya, ergime sonrası yavaş soğumanın bir sonucu olarak daha büyük kristal çapına sahip olup daha düşük porozite içermektedir. Bu

sebeple ergimiş magnezyanın korozyon dayanımları daha yüksektir (Benavidez vd., 2015).

2.1.2.2 Grafit

Grafit, karbonun iki polimorfundan biri olup doğada yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında karbon sedimentinin yoğun metamorfizmaya maruz kalması sonucunda oluşur. Bu dönüşümde karbon, metamorfik kayalarda ağı. %2-20 bulunan grafit olarak kristallenir. Grafit yataklarından ayrılan kayaçlarından kırma, öğütme, yukarı yüzdürme ve santrifüjleme gibi cevher zenginleştirme prosesleriyle %99.8 saflığında grafit elde sağlanır. Doğal grafit, amorf, pul ve damar olmak üzere üç farklı türe ayrılmaktadır. Her üç grafit türü de iyi XRD paternleri üretmektedir. Refrakterlerde kullanılan grafitin, geniş partkül boyut dağılımına sahip olması, karbon miktarı çok yüksek olması ve minimum seviyede uçucu kül ve nem içermesi beklenmektedir. Tuğla harmanında kullanılacak grafitin, dikkat edilmesi gereken bir diğer özelliği ise kullanılan bağlayıcı ile arasındaki ıslatılabilirlik özelliğidir. Yukarı yüzdürme gibi cevher zenginleştirme proseslerinde kullanılan kimyasallar, grafitin bağlayıcı karşısında fobik olması ile sonuçlanmakta olup karıştırma ve şekillendirme de sorunlara sebep olmaktadır (Charles A., 2004).

Grafit, sağladığı üstün avantajlar sebebiyle MgO-C tuğlalarda önemli bir rol oynamaktadır. Bu özellikler, onun kristallografik özelliğinin bir sonucudur. Grafit, şekil 2.6'de verilen hekzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısındadır. Bu, altıgen karbon düzlemlerinin zayıf Wan-der Walls bağlarıyla bir arada kaldığı tabakalı bir yapıdır. Her düzlemde, karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu 0,142 nm ve düzlemler arasındaki mesafe 0,335 nm'dir (Ewais, 2004).



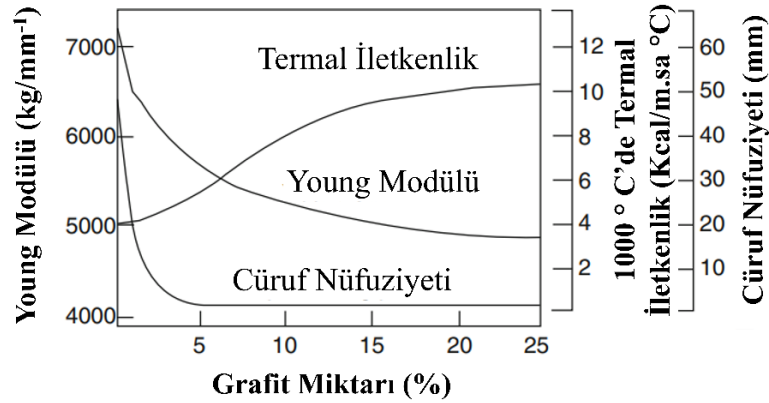
Şekil 2.6 : Grafit HSP kristal yapısı (P6₃/mmc) (Jain vd., 2013).

Grafitin, termal iletkenlik, sıkıştırılabilirlik, termal genleşme gibi özellikleri kristal yapısının bir özelliğidir. Grafitteki her karbon, bir elektronunun serbest olduğu sp^2 hibritleşmesi göstermesi, grafitin termal ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasıyla sonuçlanır. Düzlemlerdeki karbon atomları birbirlerine güçlü kovalent bağları ile bağlandığından ergime sıcaklığı 3500 °C olup ayrıca düşük genleşme katsayısına sahiptir. Bu sayede yüksek sıcaklıklarda formunu ve mukavemetini koruyabilmekte ve aynı zamanda magnezyanın termal genleşme konusundaki dezavantajını bastırmaktadır. Grafiti oluşturan ardışık katmanların düzlemler boyunca birbiri üzerinde kayması, grafitte yağlayıcılık özelliği kazandırır (Ewais, 2004).

Grafitin MgO-C tuğlalardaki sağladığı başlıca avantajlar:

- Magnezya tanelerini arasındaki boşlukları sarar ve tuğladaki poroz yapıyı doldurur.
- Cüruf ve eriyik çelik ile yaptığı ıslatma açısı çok yüksektir. Bu sayede ortam eriyiğinin tuğla yapısına penetrasyonunu bastırır.
- Yüksek termal iletkenlik ve düşük termal genleşmesi, tuğlaların termomekanik özelliklerini iyileştirmekte; kabuk atma direncini yükseltmektedir.

Şekil 2.7, MgO-C tuğlalarda artan grafit oranı ile elastik modül, ısı iletkenliği ve cüruf penetrasyon derinliği üzerindeki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 2.7 : Grafit miktarının MgO-C tuğlanın fiziksel özelliklerine etkisi (Hayashi, 1983).

Tuğla harmanındaki grafit miktarının artışı, cüruf penetrasyonunu ve elastik modülü azaltırken termal iletkenliğin artmasına sebep olmaktadır (Hayashi, 1983). Grafit, Fe_2O_3 'ün FeO ' ya redüklenmesine olanak sağladığı gibi oksijen kısmi basıncının düşük olduğu kısımlarda FeO 'nun da Fe ' ye redüklenmesini mümkün kılar. Bu

fenomen beraberinde CO₂ gaz çıkışı sağlamakta ve cürufun köpürerek enerji verimliliği sağlanmasına olanak sağlamasına karşın refrakter yüzeyinin grafitçe fakirleşmesine sebep olarak korozyon fenomenini hızlandırmaktadır. Bu sebeple MgO-C tuğlalarda kullanılan grafit oranı ve çeşidi üzerine son yıllarda pek çok çalışma yapılmıştır. B. Hashemi ve diğerleri, gerçekleştirdikleri çalışmada MgO-C refrakterlerde değişen oranda grafit miktarının, refrakterin yoğunluk, porozite, oksidasyon direnci ve soğuk basma dayanımları üzerine etkisini araştırmışlardır. Diğer bileşenlerin aynı tutularak hazırlanan numunelerde %5'ten %20'ye artan grafit oranıyla birlikte yapının daha yığın hale gelmesinden dolayı numunelerin görünür porozitesinin %13,4'ten %11,5'e; yoğunluğunun ise 2,91 g/cm³' den 2,83 g/cm³'e düştüğü sonucuna ulaşılmıştır. 1100 °C' de yapılan oksidasyon testleri ve zamana bağlı termogravimetrik analizler (TGA), artan grafit miktarıyla birlikte oksidasyon tabakasının kalınlığının düştüğü ve ağırlık kaybının daha yüksek olduğunu göstermiştir (Hashemi vd., 2006).

2.1.2.3 Bağlayıcılar

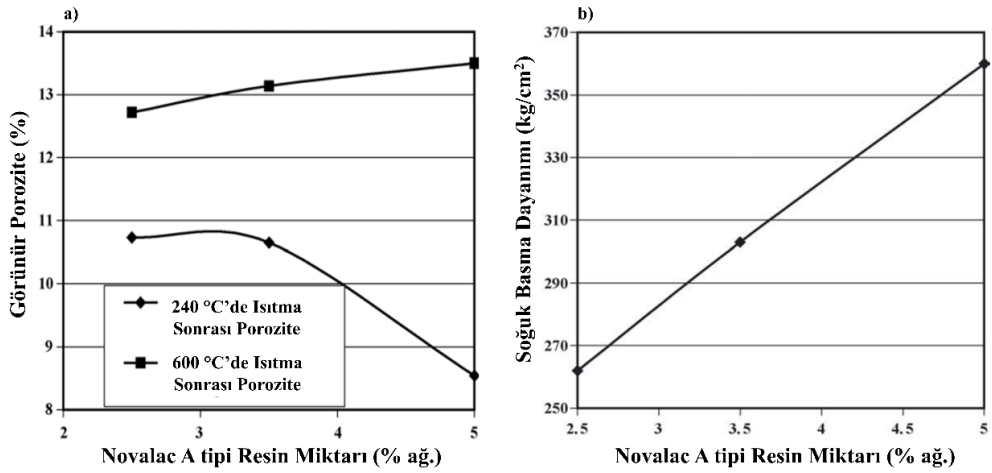
MgO-C tuğlaların ihtiva ettiği bileşenlerin bir arada kalabilmeleri için bağlayıcı kullanılması gerekmektedir. Karıştırma ve harmanlama işlemi sırasındaki görevleri, mümkün olduğu kadar çok sayıda tanecik ve ince parçacığı kaplamak ve böylece partiküller arası maksimum sayıda bağ oluşturmaktır. Bağlayıcı, aynı zamanda MgO-C refrakterin nihai özellikleri belirlemede önemli bir bileşen olup bağlayıcı özellikleri, refrakterin mukavemeti ve tuğla yoğunluğunu doğrudan etkilemektedir. MgO-C tuğla üretiminde yoğunlukla her biri inorganik olan zift, katran ve reçineler tercih edilmektedir.

Başlarda bu amaçla zift kullanılmaktaydı. Zift veya katran bağlı karbon refrakterler, üretici tarafından kürlendiğinde veya kullanıcı tarafından devreye alındığında büyük miktarda benzo-alfa pirenler (BAP) gibi zehirli polisiklik aromatik gazlar açığa çıkmaktadır (Biswas & Sarkar, 2020). Ayrıca zift kullanılan harmanın sıcak preslenmesi gerekmektedir. Bu gereksinim, yüksek grafit oranlarında, grafitin elastik karakteri nedeniyle refrakterin genleşmesiyle birlikte grafitin matrise zayıf yapışmasına neden olmaktadır (Ewais, 2004). Günümüzde grafit ile daha iyi ıslanabilirlik, ısıyla sertleşme davranışı, daha yüksek sabit karbon içermeleri, mükemmel yoğurma ve preslenme özellikleri göstermeleri ve çevre dostu olmaları sebebiyle fenolik reçineler bağlayıcı olarak en iyi alternatif haline gelmiştir. Reçine

kullanımıyla birlikte sıcak presleme gereksinimi ortadan kalkmış ve yüksek grafit oranına sahip tuğla üretimi mümkün hale gelmiştir. Bu kapsamda fenolik reçineler karbon ihtiva eden refrakterler arasında en iyi bağlayıcılardan birisidir. Grafit ve refrakter agregalarına çok yüksek kimyasal afinite gösterdiğinden yapı içerisinde homojen olarak dağılabilmektedir. (Aneziris vd., 2004).

Fenolik reçinenelerin resol (termoset) ve novolac (termoplastik) olmak üzere iki türü vardır. Resol tipi fenolik reçineler daha fazla kuru mukavemet ve daha yüksek laminasyon direnci gösterirken novolac tipi reçineler karışımda daha iyi laminasyon direnci gösterirler. Bununla birlikte novolac tip fenolik reçineler, hegzaamin gibi sertleştirici aktivatörler ile birlikte kullanılır.

Magnezya-karbon refrakterler için, magnezya agregası veya grafit seçimi kadar doğru reçine seçimi de son derece önemlidir. B. Hashemi ve diğerleri, (Hashemi vd., 2006) yaptıkları araştırmada Novalac A, Novalac B ve Resol tipi reçinelerin MgO-C tuğlaların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Reçinelerin viskoziteleri sırasıyla 14,5, 10,5 ve 6 Pa.S⁻¹ olup Novalac tipi reçinelerin yoğunlukları aynıdır. Numuneler hazırlandıktan sonra 240 °C kürlleme ve 600 °C'de ön ısıtmaya tabii tutulmuştur. Buna göre artan miktarda Novalac A tipi reçinenin görünür poroziteye ve soğuk basma dayanımına etkisi şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8 : Novalac A tipi reçine miktarının (a) MgO-C tuğlalarda görünür porozite ve (b) soğuk basma dayanımına etkisi (Hashemi vd., 2006).

Buna göre kürlenmiş numunelerde, reçine miktarı arttıkça gözeneklilik azalmıştır. Bu etki, reçine içeriği arttıkça, presleme sırasında gözeneklerin dolmasıyla birlikte sıkıştırmanın iyileştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak, 600°C'de ön ısıtmaya tabi tutulan numunelerde, reçine içeriği arttıkça gözeneklilik artmıştır, bunun

reçinenin toplam organik kısmının (ağırlıkça yaklaşık %70) yanmasından kaynaklanmasına bağlanmıştır. Daha yüksek reçine içeriği, daha yüksek yanma veya ağırlık kaybına ve dolayısıyla daha yüksek gözenekliliğe neden olmaktadır. Öte yandan, Şekil 2.8 (b)' de görüldüğü üzere soğuk basma mukavemeti, reçine miktarı arttıkça gözenekliliğin azalması ve reçine bağlarının iyileşmesi nedeniyle artmıştır. Aynı çalışmada, aynı oranda farklı reçine türleri ile hazırlanmış numunelerin 240 °C'de kürlleme ve 600 °C'de ön ısıtılmış numunelerin fiziksel özellikleri çalışılmış olup sonuçlar çizelge 2.6'de verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Ağırlıkça %5 reçine içeren numunelerde reçine türlerinin fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi (Hashemi vd., 2006).

Reçine Çeşidi	Reçine ağırlık kaybı (ağ. %)			Görünür porozite (%)		Yığın yoğunluk (g/cm ³)		SBD (kg/cm ²)
	240 °C	600 °C	Toplam	240 °C	600 °C	240 °C	600 °C	
Novalac A	40	30	70	8,45	13,5	2,77	2,72	360
Novalac B	39	34	73	6,87	11,97	2,82	2,77	320
Resol	41	19	60	8,55	11,15	2,81	2,79	250

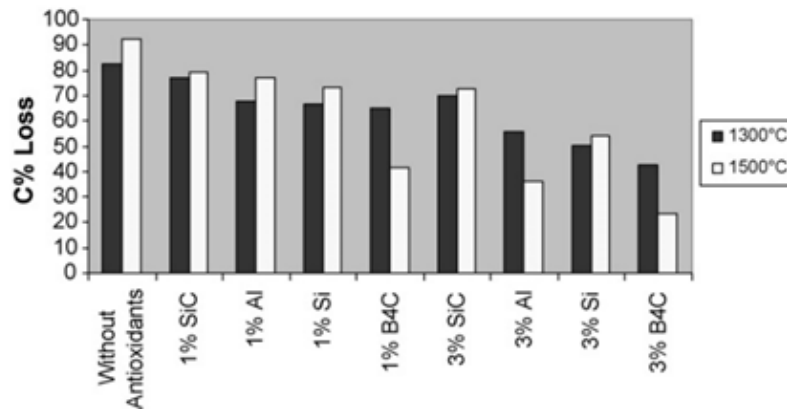
Novalac A içeren numune, daha yüksek viskozitesi ve dolayısıyla daha düşük sıkıştırılabilirliği nedeniyle daha düşük yoğunluk sunmuştur. Novalac B ile karşılaştırıldığında, resol içeren numune kürllemeden sonra hemen hemen aynı veya biraz daha düşük yoğunluğa sahiptir, ancak 600 °C'de ön ısıtmadan sonra en yüksek yoğunluğa sahip olan numune olmuştur. Çizelge 2.6'da belirtildiği gibi, temperleme sırasında daha fazla miktarda uçucu salmasına rağmen, Resol içeren numuneler 600 °C'de ön ısıtmadan sonra daha yüksek karbon kalıntısına sahiptir (daha düşük toplam ağırlık kaybı). Resol'ün düşük viskozitesi ayrıca numunenin sıkıştırılabilirliğini de geliştirmiştir. Sonuç olarak MgO-C tuğlalarda reçine özellikleri ve miktarları nihai fiziksel ve mekanik özellikler üzerinde son derece etkilidir.

2.1.2.4 Anti-oksidanlar

Her ne kadar grafit, MgO-C tuğlalara benzersiz özellikler kazandırsa da yüksek sıcaklarda oksidasyon dezavantajı bulundurur. Bu fenomen oksidatif ortamlarda oksijen, cüruf fazındaki demir oksit ya da refrakter bünyesindeki magnezya ile gerçekleşebilir. Grafitin oksidasyonu, MgO-C refraktere kazandırdığı özelliklerden yoksun kalmasına sebep olması bir yana; açığa çıkan gazların bünyeyi terk ederken cüruf penetrasyonunu arttıracak por ve kanallar oluşturduğundan son derece

tehlikelidir. Bu sebeple MgO-C tuğlaların oksidasyon direncini yükseltmek ve refrakter ömrünü uzatmak üzere Al, Si, ve B₄C gibi anti-oksidan malzemeler kullanılmaktadır. Bu katkıların oksijen afinasyonu, karbondan daha yüksek olup yüksek sıcaklıklarda gazlaşmış karbon ile reaksiyona girerek karbonun tekrar çökmesine sebep olmaktadır. Bu katkılar sadece oksidasyon direncini iyileştirmekle kalmayıp aynı zamanda tuğlaların sıcak mukavemetlerini de geliştirmektedir. Düşük maliyetleri ve efektif koruma sağlamaları sebebiyle Al ve Si çokça kullanılan anti-oksidan malzemelerdir. Anti-oksidan etkileri ve tuğla bünyesinde gerçekleşen karbürler, oksikarbürler, oksikarbonitrürler gibi fazların oluşmasına sebep olan karmaşık reaksiyonlar içermekte olup reaksiyonlar sıcaklığın yanı sıra O₂, N₂ ve CO kısmi gaz basınçlarına son derece bağlıdır. Bu sebeple literatürde yer alan mekanizmalar kesin fenomenler değildir (Atzenhofer & Harmuth, 2021).

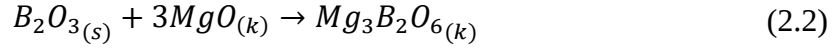
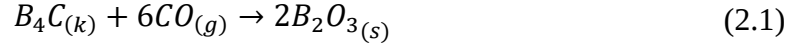
Gökçe ve diğerleri, Al, Si, SiC ve B₄C katkılarının MgO-C tuğlalarda oksidasyon direnci üzerindeki 1300 ve 1500 °C olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta 6 saat süreyle yaptıkları oksidasyon testleri ile incelemişlerdir (Gokce vd., 2008). Sonuçlar şekil 2.9'da verilmiş olup ağırlıkça karbon kaybı ve oksidasyon bölgesindeki SEM-EDS ve XRD incelemelerine göre yazarlar en etkili katkının B₄C olduğu sonucuna ulaşmışlardır.



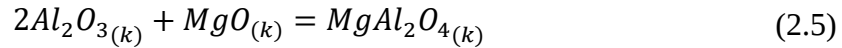
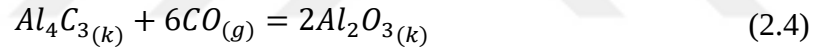
Şekil 2.9 : 1300 ve 1500 °C’de 6 saat süreyle yapılan oksidasyon testleri nihayetindeki farklı anti-oksidanların grafit kaybı üzerindeki etkisi (Gokce vd., 2008).

B₄C, denklem 2.1-2.2’de gösterildiği üzere önce oksitlenmekte ve devamında MgO reaksiyona girerek magnezyum borat oluşturmaktadır. B₄C, 1300 °C’ye kıyasla 1500 °C’de daha iyi bir oksidasyon direnci sunmuştur. Yazarlar, bunu oluşan magnezyum boratın ergime sıcaklığının 1360 °C olması dolayısıyla 1500 °C’de ergiyerek porları

doldurduğuna ve tuğla yüzeyinde ince bir katman oluşturarak oksijen penetrasyonunu engellemesine bağlamaktadır.

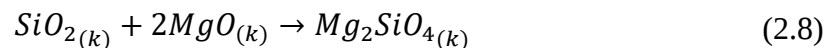
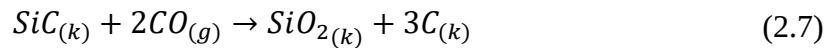


Benzer bir mekanizma, alüminyum katkısında gözlemlenmektedir. Denklem 2.3-2.5’de gösterildiği üzere 750 °C’den yüksek sıcaklıklarda karbonun alüminyum ile reaksiyonu, Al_4C_3 ile sonuçlanmaktadır. 1100 °C’den yüksek sıcaklıklarda ise $CO_{(g)}$ ve $Al_4C_{3(k)}$ arasındaki reaksiyon karbonun tekrar çökmesine ve Al_2O_3 oluşmasına sebep olmaktadır. 1400 °C üstü sıcaklıklarda ise Al_2O_3 ve tuğla bünyesindeki MgO arasında spinel oluşumu gözlemlenmektedir. Spinel oluşumu, porları doldurarak hacimsel genişlemeye ve nihayetinde görünür porozitenin düşmesine sebep olduğundan korozyon direncini yükseltmekte ve oksidasyon devamını engellemektedir (Sadrnezhaad vd., 2007).



Ancak burada Al_4C_3 ’ ün oda sıcaklığında dahi hidratlaşma eğilimi tuğlaların hacimsel olarak genişlemesine ve çatlamasına yol açabilmektedir (Gokce vd., 2008). Dolayısıyla Al katkısının miktarı, tuğlanın çalışma sıcaklığına göre optimize edilmesi son derece önemlidir.

Diğer yandan Si katkısının yüksek miktarda forsterite (Mg_2SiO_4) oluşumu ve bu fazın porları doldurması sebebiyle oksidasyon direnci üzerinde pozitif etkiye sahiptir (H. Liu vd., 2015).

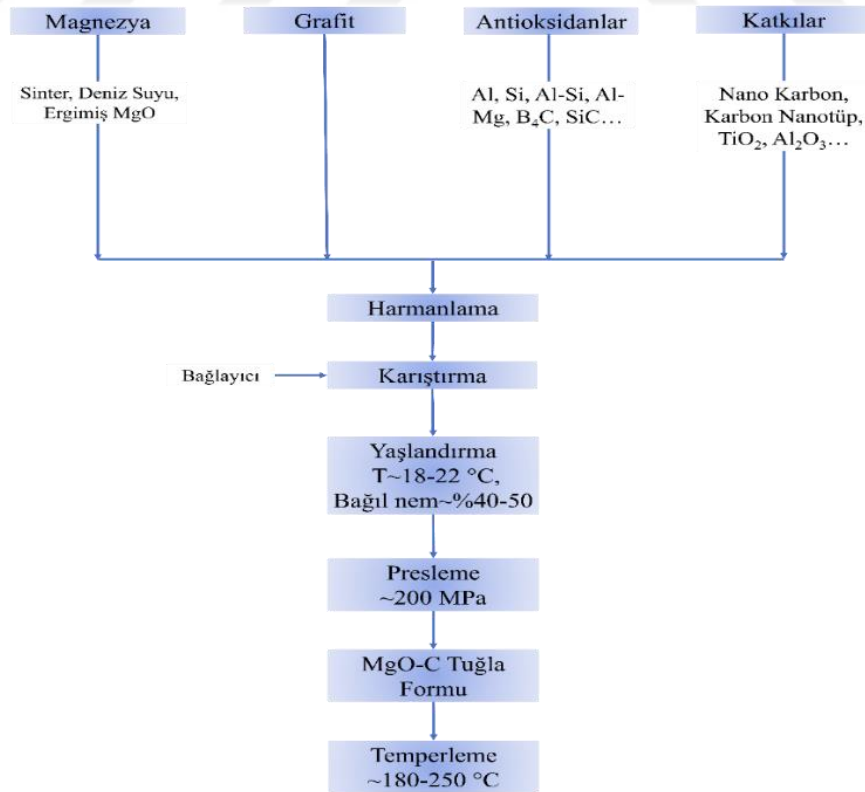


Si, denklem 2.6-2.8 ile gösterildiği üzere ilk olarak grafit, $C_{(k)}$, ile reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucunda SiC oluşumu gerçekleşmekte olup reaksiyon CO ile devam etmektedir. Oluşan SiO_2 ise refrakter bünyesindeki MgO ile reaksiyona girmekte ve Mg_2SiO_4 oluşumu gerçekleşmektedir.

2.1.2.5 Fenolik reçine içeren MgO-C tuğla üretimi

MgO-C tuğla üretimi, reçetede tercih edilen bağlayıcı tipine bağlı olarak değişebilmekte olup şekil 2.10'da tipik MgO-C refrakter tuğla üretiminin süreç akış şeması gösterilmiştir.

Reçine bağlı MgO-C tuğlalar için MgO kaynağı olarak yüksek kristal çapa sahip ergimiş ve sinter magnezya; karbon kaynağı olarak grafit; kaliteye bağlı olarak antioksidanlar ve sıvı ya da katı formda bulunabilen resol veya novalak tipi reçineler üretilen tuğla kalitesinin kompozisyonuna göre karıştırılarak MgO-C tuğla harmanı hazırlanır. Ziftin aksine reçinelerin pirloizi katı aşamada gerçekleşir. Daha sonrasında reçine bağlı bu harman soğuk şartlarda yüksek kapasiteli pnömatis veya hidrolik vasıtasıyla preslenir. Akabinde preslenen tuğla formları $\sim 180-250$ °C'de tünel fırınlarda kürlenerek mukavemet kazandırılır (Biswas & Sarkar, 2020).



Şekil 2.10 : Reçine bağlı MgO-C refrakter tuğlaların üretim süreç akış şeması.

2.1.3 Metalurjik cüruf sistemleri

Değerli metallerin yanı sıra pek çok metalin pirometalurjik ekstraksiyon yöntemlerinde kayda değer miktarda cüruf adı verilen ve nispeten atık olarak değerlendirilen malzemenin oluşumu gerçekleşir. Cüruflar, gang minerallerinden oksitler, yakıttan sülfürler ve bazı durumlarda flaks malzemesinden gelen halojenürlerin endotermik reaksiyonuyla oluşan karmaşık oksit sistemlerdir. Pirometalurjide, cürufların fiziksel ve kimyasal birçok işlevsellikleri bulunmaktadır. Karışmazlık aralığı göstermeleri ve de metalik fazdan daha hafif olmalarından dolayı banyo yüzeyini kaplarlar. Bu sayede kapladıkları metal veya matı oksidasyondan ve fırın atmosferi ya da yakıtların yanma ürünlerinden gelebilecek kirliliklere karşı korurlar. Primer ekstraksiyonda, bir rezervuar görevi görerek gang ve redüklenmemiş oksitleri bünyelerine kabul ederler. Düşük termal iletkenliğe sahip olmalarından dolayı da yüzeyini kapladığı ergiyiği ısı kaybından korurlar (Parker, 1978a).

Bu amaçların gerçekleştirilebilmesi için cüruflarının optimum fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması beklenir. Fiziksel özellikler için ergime sıcaklığı, viskozite, yüzey gerilimi ve difüzyon hızı; kimyasal özellikler için baziklik, oksidasyon potansiyeli ve termodinamik özellikler ön plana çıkmaktadır. Gerekli olan bu özellikler cürufun kompozisyonu ve yapısı ile kontrol edilmektedir. Nitekim, daha büyük bir cüruf hacmi daha büyük bir ısı gerektirdiğinden enerji maliyetlerini olumsuz yönde etkileyebileceği gibi eriyikten cürufa metal kaçması tehlikesini arttırabilir (Parker, 1978a). Çelik yapımı, ergiyik metaldeki empüritelerin sisteme oksijen lans edilerek rafine edildiği bir oksidasyon prosesidir. Oksitler, sülfürler ve fosfatlar gibi oksidasyon ürünleri cüruf fazına transfer olurken ergiyikteki karbon, karbon monoksit oksitlenerek sistemden gaz olarak uzaklaşır. Gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları, BOF/LF, EAO gibi reaktör türlerine bakılmaksızın çelik yapımında ortaktır. Kütle kanunu perspektifinde optimum şartlar reaktanların, örneğin emprütelerin, aktivitelerini arttırmak ve ürünlerin aktivitelerini düşürmek suretiyle elde edilebilir. Kimyasal bileşimi bilinen herhangi bir demir ergiyiği için, emprütelerin aktiviteleri sabit olup bu arttırılamayacağı gibi oksidasyon ajanının oksidasyon potansiyeli örneğin hava yerine ($a_{O_2}=0.21$ atm) saf oksijen ($a_{O_2}=1$ atm) kullanılmak suretiyle arttırılabilir olmasına karşın sistem tasarımında bu bir kez belirlendikten sonra değiştirilebilir değildir. Ancak ürünlerin aktiviteleri, asidik karakterli bir ürüne bazik karakterli karşı bir kimyasal oksit kullanılarak azaltılabilir.

Silisyum ve fosfor asidik karakterli oksitler oluşturması dolayısıyla bunların demir ergiyiğinden efektif rafinasyonu ancak uygun bir cüruf oluşturmak üzere bazik karakterli bir flaks ilavesi ile mümkündür. Diğeryandan manganın oksidi bazik olduğu için ise tam tersi asidik flaks gereklidir. Çelik yapımında demirin kendisi ilk olarak ositlenir ve bazik karakterli olan FeO meydana gelir. Ergiyikteki Si ve Mn içeriğini, rafinasyon sırasında oluşan FeO ve MnO dolayısıyla FeO-MnO-SiO₂ tipinde bir cüruf ve bunun içinde sabitlenmiş silikon oluşturabileceğı şekilde ayarlamak mümkündür. FeO-MnO-SiO₂ cürufunda FeO ve MnO, SiO₂ ile güçlü bir bağı sahiptir; dolayısıyla FeO serbestçe mevcut değıldir, yani cürufun oksijen potansiyeli azalır. Böyle bir cürufta P₂O₅ stabil değıldir çünkü bazik oksitler olan FeO ve MnO, birlikte P₂O₅'i cürufta tutacak kadar güçlü değıldir. Ergiyikteki fosforu oksitlemek için, CaO ve/veya MgO gibi güçlü harici bazik oksitlerin, P₂O₅'i geri dönüş tehlikesi olmaksızın tutacak güçlü bazik cüruf oluşturmaya yetecek oranda olması gerekir. Fosfor en iyi şekilde CaO-FeO-P₂O₅ cürufuyla elimine edilir. Bu bazik cüruf aynı zamanda demir eriyiğinden kükürdü giderme yeteneğine de sahiptir (Dutta & Chokshi, 2020). Temel olarak çelik üretim prosesleri iki geniş kategoriye ayrılabilir:

- Asidik çelik üretim prosesi: Fosfor ve kükürdün hiçbir şekilde ortadan kaldırılmasına gerek olmadığı; ergiyikteki ana rafinasyon emprütesinin silisyum olduğu durumlarda
- Bazik çelik üretim prosesi: Silisyumun ile birlikte fosfor ve kükürdün (bir dereceye kadar) eriyikten bir miktar Si ile birlikte uzaklaştırılması gereken ana emprüteler olduğu durumlarda (Dutta & Chokshi, 2020)

Sıvı cüruflar iyonik yapıdadır, bu sebeple cürufu oluşturan eriyik oksitler katyonlar ve anyonlar halindedir. Katyonların ve anyonların relatif boyutları önemli olduğu gibi bunlar arasındaki bağı özellikleri de oksitlerin yapısını etkileyen faktörlerdir. Çoğı cüruf sistemi büyük oranda oksit fraksiyonları içerdiklerinden, saf oksitlerin yapısının bilinmesi cürufların yapısının anlaşılabilirliğı için önemlidir (M Shamsuddin & TMS, 2016).

2.1.3.1 Oksitlerin yapısı

Katı oksitlerde, metalik katyonlar üç boyutlu olarak oksijen anyonları ile çevrelenmiştir. Pauling' in ilk yasasına göre, sıkı-paket yapıda her bir katyon,

koordinasyon numarası (KN) olarak da adlandırılan maksimum sayıda oksijen anyonları ile sarılmaktadır. Bu sayı katyonların relatif boyutlarına ve anyonlar ile katyonların yüklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Periyodik tabloda elementlerin atom çapları yukarıdan aşağıya elektron kabuklarının proton sayısına görece daha fazla artış göstermesinden dolayı artmaktadır. Ancak bu durum, aynı satırda soldan sağa doğru gidildiğinde verilen her bir elektron karşılığında elektron katmanlarının çekirdekte bulunan daha yüksek bir proton kütlesi tarafından çekildiği için tam tersidir. Atomların elektron vermesi durumunda katyonlar, elektron alması durumunda ise anyonlar meydana gelmektedir. İyonlar söz konusu olduğunda ise iyon çapı sadece atom çapına bağlı olmamakla birlikte, ayrıca iyonun yüküne de bağlıdır. Katyonların çapı anyonlardan çok daha küçüktür. Örneğin, üç elektron vererek oluşan Fe^{3+} iyonunun çapı, iki elektron vererek oluşan Fe^{2+} iyonuna göre daha düşüktür ve buna bağlı olarak R_k/R_a oranı ve aynı zamanda koordinasyon numarası da değişiklik göstermektedir. Çizelge 2.7’de bazı katyon ve anyonların çapları verilmiştir (Pauling L., 1960).

Çizelge 2.7 : Bazı katyon ve anyonların atom çapları.

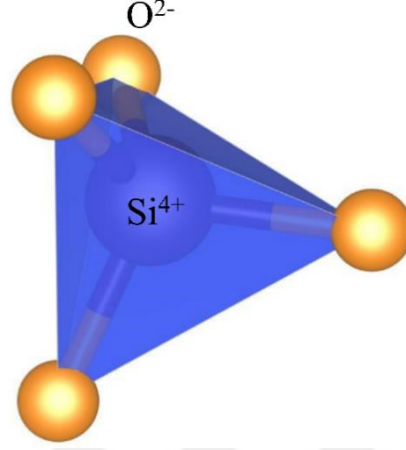
Katyonlar	Si^{4+}	P^{5+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}
R_k (Å)	0,41	0,35	0,93	0,65	0,60	0,75	0,80	0,50
Anyonlar	O^{2-}	S^{2-}	F^-	Cl^-	I^-			
R_a (Å)	1,40	1,84	1,36	1,81	2,20			

R_k/R_a ve KN özelliklerine göre oksitlerin iyonik yapıları tahmin edilebilir. Çizelge 2.8’de KN ve R_k/R_a oranlarına göre oksit yapılarının ne olduğu özetlenmiştir. Çizelge incelendiğinde Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi daha büyük katyonlara sahip oksitler oktahedral yapıya sahipken Si^{4+} , P^{5+} , Al^{3+} gibi daha küçük katyonlardan oluşan oksitler ise tetrahedral yapıya sahiptir.

Çizelge 2.8 : Katı oksitlerin R_k/R_a oranlarına ve koordinasyon numaralarına göre yapıları.

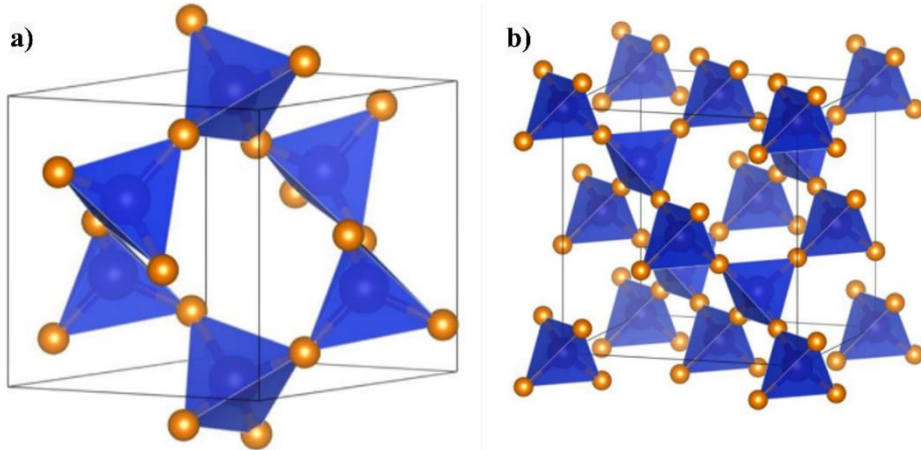
Yapı	KN	R_k/R_a	Örnekler
Kübik	8	1-0,732	
Oktohedral	6	0,732-0,414	CaO , MgO , MnO , FeO
Tetrahedral	4	0,414-0,225	SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3
Trigonal	3	0,225-0,155	

Çoğu cüruf sisteminin ortak bileşeni olan SiO_2 incelendiğinde, şekil 2.11’de görüldüğü üzere dört O^{2-} iyonu tetrahedron yapının çerçevesini oluştururken daha küçük Si^{4+} iyonları ise çerçevenin merkezinde konumlanırlar.



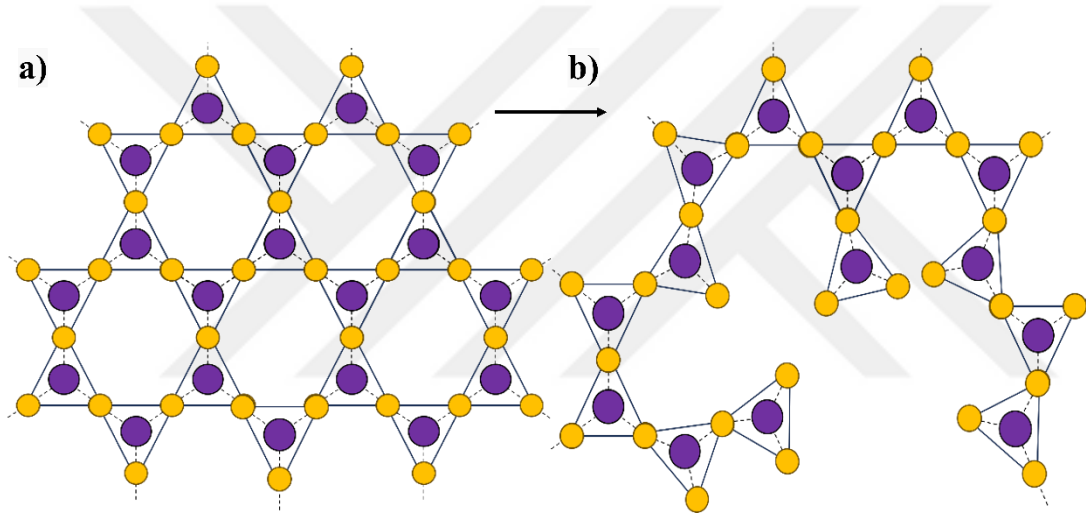
Şekil 2.11 : SiO_4 tetrahedrasının kristallografik gösterimi.

Komşu katyonlar birbirleri için karşılıklı olarak itici güç olduklarından Pauling’in ikinci yasasına göre iki Si^{4+} iyonu arasındaki mesafe maksimum olmalıdır. Bu durum, her bir köşede iki silika tetrahedrasının birleşerek üç boyutlu bir altıgen ağ yapısı oluşturması ile sonuçlanır. Bu ağ yapısında, her bir silisyum atomu dört oksijen atomu ile bağ oluştururken, her bir oksijen atomu iki silisyum atomu ile bağ oluşturur. Katı halde bu, yapısal bir $(\text{SiO}_2)_n$ formülü veya basitçe SiO_2 ile ifade edilir. Silisyum ve oksijen arasındaki ana kovalent bağ çok güçlüdür, bu da silikanın refrakter bir malzeme olması ile sonuçlanmaktadır (Pauling L., 1960). Şekil 2.12’de SiO_2 ’in polimorfları olan α -kuartz ve β -kristabolit fazlarının kristalografik gösterimleri verilmiştir.



Şekil 2.12 : SiO_2 ’in polimorfları olan (a) β -Kristabolit (Fd3_m) birim hücresi (b) α -Kuartz (P3_{221}).

Ergime sırasında iyonlar arasındaki bağlar termal ajitasyon ile kırılır ve silika ağı yok olmaya başlar. Bu durum, artan sıcaklığa bağlı olarak bağların birer birer kırılması ve viskozitenin kademeli olarak azalmasıyla gerçekleşir. Başlangıçta, sadece birkaç bağın kırılmasıyla, $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{-13}$ gibi büyük anyonlar ve az miktarda Si^{4+} katyonu oluşurken zaman geçtikçe daha fazla bağ kırılarak $\text{Si}_3\text{O}_8^{-10}$ gibi daha küçük anyonlar oluşur. Son olarak, çok yüksek bir sıcaklıkta tüm bağlar kırıldığında, her bir tetrahedron birbirinden ayrılarak eşit sayıda SiO_4^{-4} anyonu ve Si^{4+} katyonu meydana gelir. Bu sebeple, silika sabit bir ergime noktası göstermemekte, katıdan sıvıya geçiş artan sıcaklığa bağlı olarak bağların kırılması ve neticede viskozitenin düşmesiyle kademeli olarak gerçekleşmektedir. Katı ve ergimek üzere olan silikanın yapısı şekil 2.13’de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 : Saf silikanın tetrehedral ağ yapısının iki boyutlu şematik gösterimi: (a) katı kristalin silika, (b) sıvı haldeki silika.

2.1.3.2 Metal-oksiyen bağlarının asitlik ve bazlık üzerine etkisi

Kristallerde temel olarak iki bağ yapısı vardır: iyonik (elektrovalent) ve kovalent. Bir oksit oluşumunda öncelikle metalden oksijen atomuna bir veya daha fazla elektron aktarılır. Bu, metalin yükseltgenmesi ve oksijenin anyon olan O^{2-} ‘ye indirgenmesiyle sonuçlanır. Katyonlar ve anyonlar arasındaki Coulomb veya çekim kuvveti, üzerlerindeki yüklerin azalması ve zıt yüklü iyonlar arasındaki mesafenin artmasıyla azalır. Bir katyon ile O^{2-} anyonu arasındaki bağ kuvveti denklem 2.9’daki gibi ifade edilir (Pauling L., 1960).

$$F = \frac{z^+ + z^- - e^2}{R_k + R_a} \quad (2.9)$$

Bu denklemde z^+ ve z^- sırasıyla katyon ve anyonun valans değerklerini, R_k ve R_a katyon ve anyonların yarıçaplarını ve e , elektron yükünü ifade etmektedir.

Kovalent bağlar, molekülleri bir arada tutmak için elektron paylaşımına dayanır. Kovalent molekülleri oluşturan bağ kuvveti çok büyük olup bu bağların kırılması için çok yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bağ kuvvetinin düşük olduğu kovalent bağ yapısı gösteren oksitlere CO_2 ve SO_2 örnek verilebilir. Bu oksitler bağ kuvvetinin düşük olması sebebiyle gaz halindedir (Pauling L., 1960).

Cüruflarda ise oksitler hem iyonik hem de kovalent bağ özelliği gösterebilirler. Çizelge 2.9'de gösterilen iyonik bağ fraksiyonu, sodyum oksitten, Na_2O , fosfor pentaoksit, P_2O_5 , kadar azalmaktadır. İyonik fraksiyon, oksidin sıvı halde basit iyonlara ayrılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Ayrıca tablodan görüleceği üzere iyonik fraksiyon, iyonlar arasındaki çekim kuvvetinin artmasıyla birlikte azalmaktadır. Bu çekim kuvveti, denklem 2.9'da belirtildiği üzere iyonların boyutu ve yüklerinin bir fonksiyonu olup elementin oksijene olan afınasyonu olarak karıştırılmamalıdır. Oksijen afınasyonu moleküllerin bir termodinamik özelliğidir (M Shamsuddin & TMS, 2016).

Çizelge 2.9 : Oksitlerin bağ özellikleri ve katyonlar ile O^{2-} anyonu arasındaki çekim kuvveti.

Oksitler	İyonik Bağ Fraksiyonu	$z/(R_k + R_a)$	Katı Koordinasyon Numarası	Oksit Karakteristiği
P_2O_5	0,28	1,66	4	Ağ yapıcılar ya da asidik oksitler
SiO_2	0,36	1,22	4	
TiO_2	0,41	0,93	4	
Al_2O_3	0,44	0,83	6	Amfoterik Oksitler
Fe_2O_3	0,36	0,75	4	
Cr_2O_3	0,41	0,72	4	
BeO	0,44	0,69	4	Ağ kırıcılar ya da bazik oksitler
MgO	0,54	0,48	6	
ZnO	0,44	0,44	6	
FeO	0,38	0,44	6	
MnO	0,47	0,42	6	
CaO	0,61	0,35	6	
SrO	0,61	0,32	8	
BaO	0,65	0,27	8	
Na_2O	0,65	0,18	6	

İlk grupta bulunan SiO_2 ve P_2O_5 genel olarak kovalent bağlıdır ve bağ gücü, koordinasyon numarası 4 olan küçük katyonların taşıdığı yüksek yük sebebiyle

güçlüdür. Bu faktörler nedeniyle katyonlar ve O^{2-} anyonları arasındaki bağ güçlüdür. Bu basit O^{2-} anyonları, denklem 2.10-2.11’de gösterildiği üzere SiO_4^{4-} ve PO_3^{4-} gibi daha kompleks anyonları oluşturarak cüruf sistemi içerisinde stabil olan hekzagonal ağ yapısı oluştururlar. Bu sebeptendir ki bu oksitler “ağ yapıcılar” ya da asidik oksitler olarak adlandırılır (Moore, 1990).



Çizelge 2.9’da bulunan son gruptaki yüksek iyonik fraksiyona sahip oksitler ergime sıcaklarının üstünde sıvı silikat cüruf içerisine denklem 2.12-2.13’de gösterildiği gibi her bir mol oksit için bir O^{2-} iyonu sağlarlar (Moore, 1990).



Sisteme sağlanan her O^{2-} iyonu iki silika tetrahedrasının arasındaki dört bağdan birinin bağlantı noktasına yerleşerek oksijen köprüsünü kırabilir. Bu yüksek iyonik fraksiyona sahip oksitlerin sağladığı O^{2-} iyonunun üç boyutlu Si-O hekzagonal ağ yapısını yok etmesi sebebiyle bu oksitler, “ağ kırıcılar” ya da bazik oksitler olarak da adlandırılırlar (Moore, 1990).

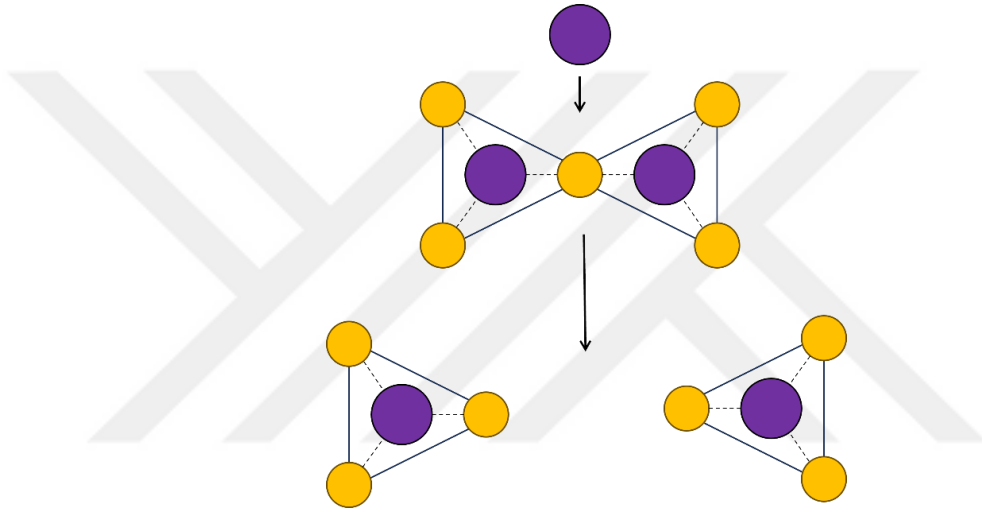
Fe^{2+} ve Fe^{3+} gibi farklı valans değerliğine sahip metallerin oksitleri hem bazik hem de asidik karakteristik gösterebilir. Katyonun daha düşük valans durumunda daha büyük olması, metal-oksijen bağının daha iyonik olmasına sebep olur ve bu nedenle bu oksit daha yüksek valans değerine sahip okside kıyasla daha fazla bazik karakteristik gösterecektir. Örnek vermek gerekirse demirin iki farklı oksitlerinden FeO bazik ve Fe_2O_3 ise asidik karakteristik gösterir. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ve Al_2O_3 gibi oksitler bazik cüruf içerisinde asidik, asidik cüruf içerisinde ise bazik karakteristik göstermelerinden dolayı amfoterik oksit olarak adlandırılırlar (M Shamsuddin & TMS, 2016).

2.1.3.3 Cürufların yapısı

Çoğu cüruf sisteminin silikatlardan meydana geldiği bilinen bir gerçektir. Bir bazik oksit silikanın hekzagonal ağ yapısına katıldığında denklem 2.12-2.13’ göre basit

iyonlar meydana gelmektedir. Bazik oksitlerin sisteme eklenmesiyle birlikte meydana gelen serbest oksijen iyonları, şekil 2.14’de gösterildiği üzere silikat sistemine girmekte ve silikat yapıdaki köprü oksijen bağlarının bozulmasına sebep olmaktadır. Böylece karmaşık silikat ağ yapısı, sistemdeki bazik oksit ilavesinin artmasıyla birlikte basit bir silikat yapıya dönüşmekte ve çok sayıda köprü oluşturmayan oksijen meydana gelmektedir (Moore, 1990).

O/Si oranı olarak ifade edilen bazik oksit fraksiyonu, Si-O bağlarının kırılma sayısında önemli bir rol oynamaktadır. Bazik oksitlerin, silikatların yapısına eklendiğindeki silikatların yapısına olan etkisi çizelge 2.10’da verilmiştir.



Şekil 2.14 : Bazik oksit varlığında silika tetrahedralarının ortak oksijen bağının kırılmasının şematik gösterimi.

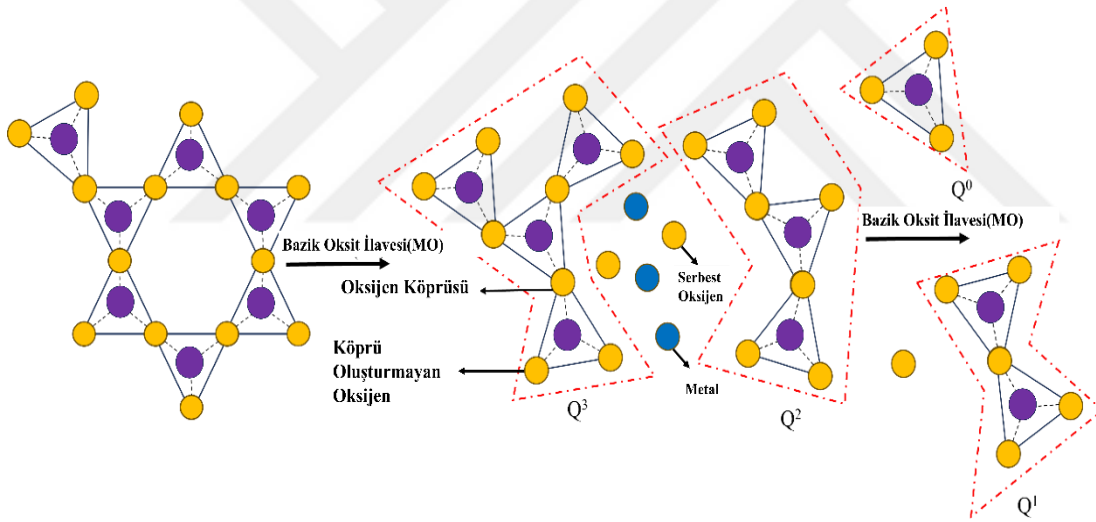
Çizelge 2.10 : O/Si oranının silikatların yapısına etkisi.

O/Si	Molekül Formülü	Yapı
2/1	SiO ₂	Silika tetrahedronları mükemmel bir üç boyutlu hekzagonal ağ yapısı oluşturur.
5/2	MO ₂ .SiO ₂	Tetrahedronların bir köşesindeki bağ kırılarak iki boyutta lamelli bir yapı meydana gelir.
3/1	MO.SiO ₂	Tetrahedronların iki köşesindeki bağ kırılarak lifli bir yapı meydana gelir.
7/2	3MO.2SiO ₂	Tetrahedronların üç köşesindeki bağ kırılır.
4/1	2MO.SiO ₂	Tetrahedronların dört köşesindeki tüm bağlar kırılır.

Örneğin 5/2 O/Si oranına sahip kaolinit [Al₂Si₂O₅(OH)₄], hidratlanmış alüminyum silikat [Al(OH)₃.AlO(OH).2SiO₂] silika tetrahedronlarının iki boyutlu düzlemde yapılandığı lamelli bir yapıya sahiptir. Tetrahedronların kırık köşeleri, alüminyum oktahedra ile birleşir. Her tetrahedron piroksendeki iki köşenin yok olması üzerine,

O/Si= 3/1 olan MgO.SiO₂ meydana gelmektedir. Diğer yandan O/Si=4 olan katı fayalitte, Fe₂SiO₄, Fe²⁺ iyonları bütün silika tetrahedronlarının dört köşesini de kırarak birbirlerinden ayrılmasına sebep olur. Silikanın aksine, silikatlar iyi tanımlanan bir ergime sıcaklığına sahiptir. Basit katyonlar ile SiO₄⁴⁻ kompleks anyonları arasındaki bağ en önce kırılmakta ve artan sıcaklıkla birlikte katı silikat yapısı tamamen yok olmaktadır (Moore, 1990).

Alüminat ve fosfat cürufkların yapıları analiz edildiğinde, Al₂O₃, B₂O₃, ve P₂O₅ oksitleri silikat yapıya Al³⁺, B³⁺ ve P⁵⁺ katyonları ve O²⁻ anyonları sağlamaktadır. Bu katyonlar, anyon/kasyon oranının elektronötrlüğü sağladığı durumda silika tetrahedral ağ yapısındaki Si⁴⁺ katyonlarının yerini alabilir. Si⁴⁺ 'ün Al³⁺ ile yer değiştirmesi elektron alan kuvvetinin azalmasına; Al³⁺ ve O²⁻ arasındaki çekim kuvvetinin artmasına sebep olmaktadır. Bu, Al₂O₃, SiO₂ ve P₂O₅ gibi oksitlerin sisteme dahil olmasıyla bazik oksitlerin aktivitelerinin azalmasına yol açmaktadır.



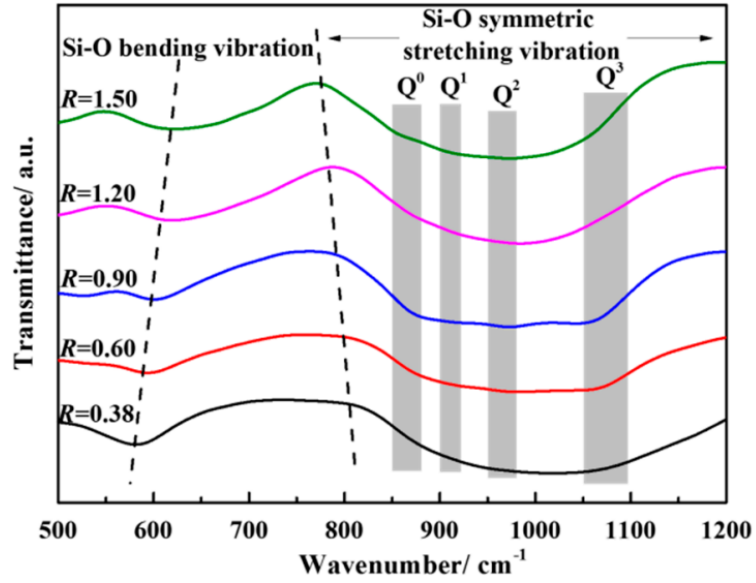
Şekil 2.15 : Silikat yapının bazik oksit ilavesiyle kademeli ayrışmasının şematik gösterimi.

Şekil 2.15, cüruf sistemindeki bazik oksit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte silikat yapının kademeli olarak ayrışmasını göstermektedir. Silikat ağ yapısında aşağıda gösterildiği gibi üç tip oksijen vardır:

- Köprü oluşturan oksijen (O⁰, oksijen atomu iki silisyum atomuna bağlıdır).
- Köprü oluşturmeyen oksijen (O⁻, oksijen atomu bir silisyum atomuna bağlıdır).
- Serbest oksijen (O²⁻, oksijen atomu silikon atomuna bağlı değildir).

Şekil 2.15'deki Q^3 , Q^2 , Q^1 ve Q^0 , her silisyum atomuna bağlı köprü oksijen sayısının 3, 2, 1 ve 0 olduğu durumları gösterir.

Buna örnek olarak Shen ve diğerlerinin CaO-SiO₂-MgO-FeO cüruf sisteminde bazikliğin cürufun ergime karakteristiğine, viskozitesine ve yapısına olan etkisini araştırdıkları çalışmadaki bir FT-IR ölçüm sonucu örnek verilebilir. Shen ve arkadaşları, bazikliği 0,38, 0,60, 0,90, 1,20 ve 1,50 olan ve 1500 °C' de α -Al₂O₃ içinde ergittikleri cürufları suda soğutmuşlar ve soğutulan cüruflarda FT-IR analizleri gerçekleştirmişlerdir (Shen vd., 2019).



Şekil 2.16 : Suda soğutulmuş cürufların FT-IR Spektra sonuçları (Shen vd., 2019).

Şekil 2.16'da verilen FT-IR spektrasında R, baziklik değerini ifade etmektedir. Spektroda 800-1200 cm⁻¹ aralığı (SiO₄)⁴⁻ tetrahedralarının simetrik gerilme titreşim aralığı olup burada dört farklı Si-O bölgesi bulunmaktadır: 1100-1150 cm⁻¹ (Q^3 , katmanlı), 950-980 cm⁻¹ (Q^2 , lifli) 900-920 cm⁻¹ (Q^1 , dimer), 850-880 cm⁻¹ (Q^0 , monomer).

Baziklik 0,3'ten 1,50'ye yükseldikçe, [SiO₄]⁴⁻ tetrahedral simetrik esneme titreşim bölgesinin merkez konumunun kademeli olarak düşük dalga numaralı bölgeye kaydığı ve Si-O eğilme titreşim bölgesinin vadi derinliğinin kademeli olarak azaldığı şekilden görülebilmektedir. Aynı zamanda, Q^0 'ın merkezi konumuna karşılık gelen vadi derinliği kademeli olarak derinleşmekte ve Q^3 'ün merkezi konumuna karşılık gelen vadi derinliği kademeli olarak daha sıkı hal almaktadır. Ancak Q^1 ve Q^2 'nin merkezi pozisyonuna karşılık gelen vadi derinliği belirgin değildir. Bu durum CaO'

in, silikatın karmaşık ağ yapısını yavaş yavaş basit bir dimer (Q^1) veya monomer (Q^0) haline getirerek yok ettiğini ve bunun da silikatın polimerizasyon derecesinin sürekli olarak azalmasına yol açtığını göstermektedir.

2.1.3.4 Cürufların özellikleri

Viskozite

Viskozite, sıvıların akışkanlığı veya akış direnci olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle bir sıvının viskozitesi, akarken ne kadar dirençle karşılaştığını belirler. Daha düşük viskoziteye sahip bir sıvı diğerine kıyasla daha akışandır. Viskozite, metalurjik proseslerin ısı ve kütle transferleri gibi kinetik koşulların üzerindeki doğrudan etkisi göz önüne alındığında cürufların en önemli özelliklerden birisi olup neredeyse tüm kimyasal reaksiyonlarda ve fiziksel dönüşümlerde kritik roller oynamaktadır. Bu sebeple proses modellemesinde dikkate alınması gereken temel faktörlerden biridir. Cüruflarda viskozitenin artması kütle ve ısı transfer karakteristiğini olumsuz olarak etkilemekte ve bu durum genel anlamda cüruf-metal arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon hızının azalması ile sonuçlanmaktadır. Diğer yandan azalan cüruf viskozitesi, cürufun refrakteri daha hızlı aşındırmasına sebep olması muhtemeldir. Dolayısıyla optimum etkiyi sağlayacak cüruf viskozitesiyle çalışmak önem arz etmektedir (Sinelnikov & Kalisz, 2015).

Cürufların viskozitesi büyük oranda kompozisyona ve operasyon sıcaklıklarına bağlıdır. Bu iki faktöre bağlı olarak cüruf yapısı içerisinde askıda kalan iyon ya da moleküler fazların miktarları da viskoziteyi doğrudan etkileyebilir. Bu miktarın artması cürufun viskozitesinin artmasına sebep olmaktadır. Farklı cüruf sistemlerinin viskozitelerini ölçmenin zorluğu ve yüksek maliyeti, çok sayıda Eyring (Kauzmann & Eyring, 1940), (S.Seetharaman, 1997), Weymann–Frenkel (WF) (P.V.Riboud, 1981), Einstein-Roscoe, Modifiye Yarı-Kimyasal (Kaya, 2018) gibi viskozite modellerinin geliştirilmesine yol açmıştır.

Arrhenius modeli, erimiş cürufun viskozite hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmakta olup denklem 2.14 ile hesaplanabilir.

$$\eta = A e^{(E_n/RT)} \quad (2.14)$$

Bu denklemde E_n , viskoz akış için aktivasyon enerjisi; A , sabit; T , sıcaklık ve R , gaz sabitidir. Genel olarak cüruf sisteminin sıcaklığının artması viskozitenin düşmesi ile

sonuçlanmaktadır. Ancak ergimiş silika için sıcaklık artışı E_n aktivasyon enerjisinin yüksek olması sebebiyle çok küçük bir miktar azalma göstermektedir. Bununla birlikte ergimiş silikaya bir bazik oksit eklenmesiyle birlikte E_n , kademeli olarak azalmaktadır. Yüksek iyonik bağ fraksiyonuna sahip bazik oksitler veya halojenürler, viskoziteyi azaltmada daha düşük iyonik bağ fraksiyonuna sahip olanlardan daha etkilidir. CaO-SiO₂ cüruf sisteminde CaO/SiO₂ oranının artması viskozitenin azalması ile sonuçlanmakta olup bu oranın 1,35 olması durumunda ötektik oluşturması sebebiyle en düşük viskozite değerine ulaşmaktadır (M Shamsuddin & TMS, 2016).

Herhangi bir cürufun viskozitesi sıcaklığın artmasıyla azaltılabilir. Yüksek bazik cürufular yüksek sıcaklıkta bile (örneğin 1700 °C) yeterince akışkan değildir. Bu cüruf türlerinin viskozitesi genellikle fluşpat (CaF₂) veya boksit (Al₂O₃) eklenerek azaltılabilir.



Denklem 2.15'deki ayrışmaya göre florin iyonları cüruf kompleksinde oksijen iyonları gibi davranır ve böylece viskoziteyi azaltır. Diğer yandan boksit (Al₂O₃), fluşpat kullanılmadığı durumlarda kullanılır. Alüminyum oksit (Al₂O₃) çok dayanıklı bir oksittir, sisteme ilavesi bazı oksitlerin erime noktasını düşürür ve böylece cürufun viskozitesi azalır (Dutta & Chokshi, 2020).

Baziklığın ve bu çalışmanın da konularından olan FeO ve MgO' in viskozite üzerine etkisine örnek olarak Lee ve diğerlerinin yaptıkları çalışma örnek verilebilir. Bu çalışmada, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO cüruf sisteminde ağırlıkça %0-20 ve %5-10 arasında değişen sırasıyla FeO ve MgO' in viskoziteye etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar, stokiyometrik tartımlarını yaptıkları analitik saflıktaki oksitleri grafit pota içerisinde ve argon atmosferli fırında 1500 °C'de eritmek ve akabinde soğutmak suretiyle elde etmişlerdir. Daha sonrasında ön ergitme cürufları, döner fırındaki, Fe/FeO denge durumunu sağlamak üzere içerisine saf demir daldırılan Pt-%10Rh pota içerisine yerleştirilmiş ve viskozite ölçüm deneyleri 1450, 1425 ve 1400 °C sıcaklıklarda döner fırın yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemiyle cürufların kristalizasyon sıcaklıkları tespit edilmiştir (Lee vd., 2004). Yapılan çalışmalar sonucunda CaO/SiO₂ (C/S) oranı 1,6 olan cüruf

sistemlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak MgO artışının ve C/S 1,5 oranında FeO artışının etkisi belirlenmiş olup sonuçlar çizelge 2.11’da verilmiştir.

Çizelge 2.11 : Baziklığın (C/S) CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO–FeO sisteminde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artan MgO ve FeO viskoziteye etkisi (Lee vd., 2004).

Numune	C/S	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Viskozite (dPa.s)		
					1450 °C	1425 °C	1400 °C
1	1,6	10	5	20	2,2	2,9	5,1
2	1,6	10	7	20	2,6	3,1	3,7
3	1,6	10	10	20	2,6	3,0	
4	1,5	10	5	5	14,4	18,8	
5	1,5	10	5	7.5	5,7	10,6	
6	1,5	10	5	10	3,2	6,5	10,6

Araştırmacılar, MgO içeriğinin tamamen sıvı olan cürufun viskozitesini önemli ölçüde etkilemediğini ancak yaptıkları DTA analizi sonuçlarına göre, kristalleşme sıcaklığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Artan MgO içeriği ile kristalleşme sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara kaydırılmıştır. Bu fenomen, incelenen cüruf kompozisyonlarındaki mellit (2CaO.MgO-2SiO₂-2CaO) ya da mervinit (3CaO.MgO.2SiO₂) gibi birincil katı fazların kimyasal potansiyellerindeki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan FeO içeriğinin artması, 1450 °C’de kristalleşme sıcaklığının ve cüruf viskozitesinin düşmesine neden olmaktadır. Diğer oksitlere göre daha düşük erime sıcaklığına sahip olan FeO’ nun birlikte var olan katı ve sıvı bölgelerin artmasına neden olmaktadır (Lee vd., 2004).

Baziklik

Cürufların yapısı bölümünde bahsedildiği üzere denklem 2.16’da belirtildiği gibi cüruf sistemlerinde bir asidik oksit bir ya da daha fazla O²⁻ anyonu için alıcı durumundayken bazik oksitler sisteme O²⁻ anyonu sağlarlar (Parker, 1978a).



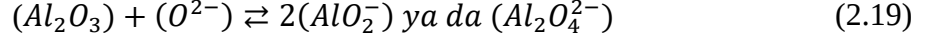
Örneğin, denkem 2.17’de gösterildiği üzere SiO₂ ya da P₂O₅, gibi asidik oksitler O²⁻ anyonlarını kabul ederek karmaşık silikat anyonları meydana getirirler.



Diğer yandan denklem 2.18’de gösterildiği üzere CaO, Na₂O, MnO gibi bazik oksitler sisteme O²⁻ anyonları sağlarlar.



Denklem 2.19 ve 2.20’de gösterildiği üzere Al_2O_3 , Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi amfoterik oksitler asit ya da asitlerin varlığında baz, baz ya da bazların varlığında ise asidik olarak davranırlar.



Asit oksidin her bir tetrahedronunu diğerlerinden bağımsız kılmaya yetecek kadar O^{2-} anyonu içeren bir cüruf, nötr cüruf olarak adlandırılır. CaO-SiO₂ ikili sisteminde %33 mol SiO₂ içeren (2CaO.SiO₂) bir cüruf nötrdür. Bir mol SiO₂ iki mol CaO tarafından iki mol Ca^{2+} katyonu ve bir mol kompleks SiO_4^{4-} anyonu oluşturularak nötralize edilir. Nötralizasyon sonucunda bir mol kalsiyum ortosilikat (2CaO.SiO₂) oluşumu gerçekleşir. Bu sebeptir ki CaO-SiO₂ sisteminde silisyum oksidin molar konsantrasyonunun %33’ den daha fazla, eşit ya da az olması durumunda cüruf asidik, bazik, nötr ya da asidik olabilir. Benzer olarak, üç molekül CaO bir molekül P₂O₅ ve Al₂O₃’i kalsiyum ortofosfat (3CaO.P₂O₅) ya da kalsiyum ortoalüminat (3CaO.Al₂O₃) oluşturarak nötralize etmektedir (M Shamsuddin & TMS, 2016).

Şimdiye dek baziklik indeksini tanımlamak üzere pek çok yöntem önerilmiştir. Bunlardan birisi olan iyonik teorisi, denklem 2.21’de gösterildiği gibi, bazikliği, 100 gram cüruf içerisindeki artık O^{2-} anyonların bir ölçüsü olarak tanımlamaktadır.

$$(n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} + n_{CaO} \cdots - 2n_{SiO_2} - n_{Al_2O_3} \cdots - 3n_{P_2O_5} \quad (2.21)$$

Bu iyonik skala endüstriyel uygulamalar için pek pratik değildir. Baziklik endeksi genel olarak toplam bazik oksitlerin ağırlık oranlarının toplam asidik oksitlerinin ağırlık fraksiyonlarına oranlanmasıyla bulunmaktadır. İki bileşenli cüruf sisteminde, örneğin CaO-SiO₂, baziklik indeksi (B) denklem 2.22’deki gibi tanımlanır.

$$B = \frac{a\%. \% CaO}{a\%. \% SiO_2} \quad (2.22)$$

Cürufun kompozisyonuna bağlı olarak, bu endeks bazlar arasındaki relatif bağ gücüne göre farklı şekilde ele alınabilir. Örneğin defosforizasyon pratiklerinde CaO,

MgO, SiO₂ ve P₂O₅ gibi oksitler ihtiva eden bir cüruf sistemi için baziklik denklem 2.23'ye göre tahmin edilir.

$$B = \frac{\text{ağ. \% } CaO + 2/3 \text{ ağ. \% } MgO}{\text{ağ. \% } SiO_2 + \text{ağ. \% } P_2O_5} \quad (2.23)$$

Moore, MgO' in CaO' e nazaran daha zayıf bir oksit olmasından mütevellit aşağıdaki denkliği önermiştir (Moore, 1990).

$$B = \frac{\text{bazik oksitlerin mol sayısı} - 3 \times (Al_2O_3 + P_2O_5) \text{ mol sayısı}}{2 \times SiO_2 \text{ mol sayısı}} \quad (2.24)$$

Cürufların oksidasyon gücü

Cürufların oksidasyon gücü cüruf ve metal eriyiği arasındaki oksijen transferi olarak tanımlanır. Demir ve çelik yapımındaki metal eriyiği, ana bileşen olan demir ile karşılaştırıldığında daha soy ya da daha kararsız empüriteler ihtiva edebilir. Demirin rafinasyonu esnasında, demire göre daha az soy olanlar demire göre çok daha hızlı oksidasyona uğrar ve cüruf fazına transfer edilirler. Daha soy olan empüriteler ise daha az oksidasyona uğrayacakları için metalik banyoda kalmaya devam ederler. Ancak, cüruf fazına transfer olan bazı kararlı oksitler, oksijen bağlarının çok güçlü olmasından dolayı metalik banyoya oksijen sağlayamazlar (Parker, 1978b). Bu nedenle, FeO'nun cüruftaki aktivitesi, demir ve çelik üretiminde cürufun oksidasyon gücünün bir ölçüsü olarak alınabilir. Metalik banyodaki çözünen oksijen ile demir oksit arasındaki denge denklem 2.25'deki gibidir.



Buradaki köşeli parantez metalik fazda çözünen elementi temsil ederken normal parantez bileşen ya da iyonu temsil etmektedir. Bu çözünmenin reaksiyon denge sabiti, K, denklem 2.26'daki gibidir.

$$K = \frac{[a_{Fe}] \cdot [a_O]}{(a_{FeO})} = \frac{[a_O]}{(a_{FeO})} \text{ (düşük alaşımlı çelikte } [a_{Fe}] = 1 \text{ 'dir.)} \quad (2.26)$$

Bu sebeple, eriyikteki oksijenin aktivitesi, $[a_O]$, cüruftaki FeO' in aktivitesiyle, a_{FeO} , doğru orantılıdır. Eriyikteki çözünen oksijen, cüruf fazındaki FeO'nun aktivitesinin azaltılmasıyla azaltılabilir ve bu, sabit bir sıcaklıkta cüruftaki FeO'nun

aktivitesinin arttırılmasıyla arttırılabilir. Bu nedenle metal fazında her zaman bir miktar çözülmüş oksijen bulunur. Bu oksijen, rafinasyon sırasında demirdeki empürileri oksitlemek için önemlidir (Dutta & Chokshi, 2020). 1600 °C’de eriyik demir, saf FeO ile doygunluğa ulaştığında FeO, deklemler 2.27’de gösterildiği üzere %0,23 oksijen elementi çözmektedir. Bu denklemlerde a_{FeO} saf sıvı FeO’ya göre bulunan cürufta bulunan FeO’ in aktivitesidir (M Shamsuddin & TMS, 2016).

$$[\%O] = 0.23 \cdot a_{FeO} \quad (2.27)$$

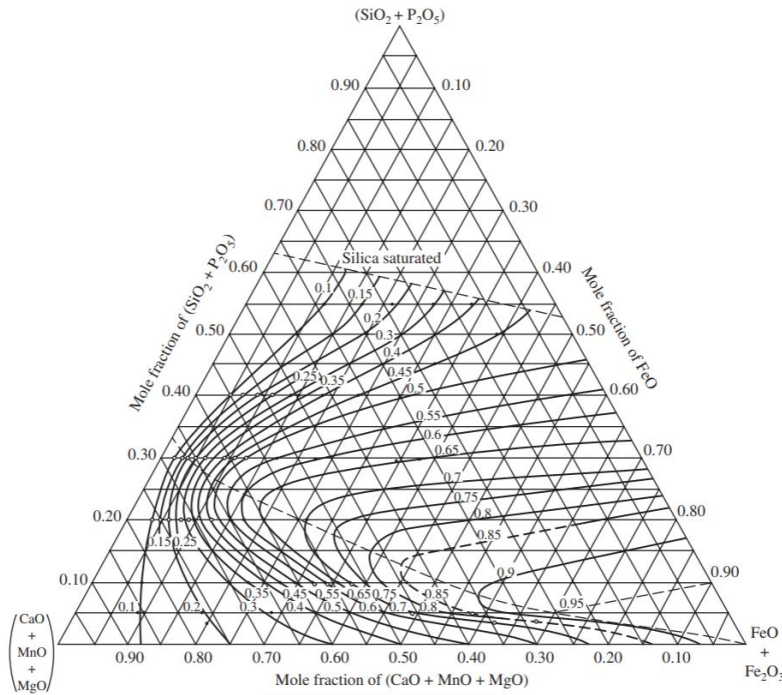
Çeliğin ihtiva ettiği oksijen miktarı, çelik ve cürufun dengede olduğu kabulünde cüruf kompozisyonundan tahmin edilir. Bütün çelik üretim proseslerinde rafinasyon ya da döküm esnasında çeliğin oksijen miktarı ve cüruftaki toplam demir oksit miktarı yüksektir. Ancak, cüruftaki toplam demir oksit miktarıyla çelikteki oksijen miktarı arasında zayıf bir korelasyon mevcuttur. Bu en basit haliyle Fe^{2+} ‘nin Fe^{3+} ’e oksidasyonu ihtimalinden kaynaklanır. Eğer cüruf ile metal dengede değilse bu duruma özen gösterilmelidir. Belirli bir oksijen kısmi basıncında Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı cüruf kompozisyonuna bağlı olarak belirgin şekilde değişim gösterebilir. Örneğin 1550 °C’de farklı eriyiklerde bu oran aşağıdaki gibi değişebilir (M Shamsuddin & TMS, 2016).

- CaO doygunluğundaki eriyiklerde 0.33,
- SiO_2 doygunluğundaki demir silikat ergiyiklerinde 0.002
- Kompleks bazik cüruflarda <0.3

Ancak, günümüz çelik üretim pratiklerinde bu oran 0.3 ile 0.5 arasında değişiklik göstermektedir. Bu oranın yüksek olması çelik üretim cüruflarındaki oksidasyon durumunun, cüruf-metal dengesinden beklenenden çok daha yüksek olduğunu gösterir. Genellikle bazik oksijen fırını (BOF) uygulamalarında %0.1-0.4 arasında değişen çeliğin oksijen miktarı, cüruftaki Fe_2O_3 miktarından tahmin edilir. Bu, sıvı demirin saf sıvı FeO ile dengede olduğu durumdaki %0,23 değerinden daha büyükse cürufun oksitleyici olduğu anlamına gelmektedir. Cürufun oksidasyon gücündeki bu farkedilebilir durum elbette çeliğin aşırı oksidasyona uğramadan empürilerin düzenli olarak oksidasyona uğraması için istenilen bir özelliktir (M Shamsuddin & TMS, 2016).

Cüruf ve metal reaksiyonlarını konu alan pek çok çalışmada, endüstriyel uygulamalardaki cürufların metal ile dengede olduğu kabulü yapılarak FeO' in aktivitesi, üçlü faz diyagramlarının izo-aktivite çizgileri kullanılarak tahmin edilir. Ancak bahsedildiği üzere cürufun oksidasyon potansiyeli, cüruf-metal dengesindeki durumdan daha yüksek olduğu açıktır. Bu şartlar altında cüruf-metal denge kabulünde çalışılan üçlü faz diyagramlarındaki FeO aktivitesi kullanılmamalıdır. Bunun yerine, cürufun oksidasyon gücü cüruftaki Fe^{3+} 'ün konsantrasyonu, ($\chi_{Fe^{3+}}$), ile değerlendirilmelidir (M Shamsuddin & TMS, 2016).

Çeşitli cüruf bileşimleri için belirlenmiş ve iso-aktivite çizgileriyle derlenmiş yalancı (Pseudo) – üçlü faz denge diyagramları, bileşenlerin aktivite değerlerini belirlemek için kullanılabilir. Örneğin, şekil 2.17, E.T. Turkdogan ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada kullandıkları (CaO+MnO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅)-(FeO+Fe₂O₃) üçlü faz denge diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.17 : (SiO₂-P₂O₅)-(CaO-MnO-MgO)-(FeO+Fe₂O₃) kompleks cürufunda FeO aktivite değişimi (E.T. Turkdogan, 2006).

Çelik üretim sıcaklıkları için çalışılmış bu diyagram FeO'nun aktivitesini belirlemek üzere kullanılabilir. Diyagramdan görüleceği üzere herhangi bir FeO miktarında, FeO' nun aktivitesi, cüruf kompozisyonun FeO köşesinden CaO ve SiO₂ arasındaki çekim kuvvetinin yüksek olması sebebiyle oluşan ortosilikat (2CaO.SiO₂) kompozisyonuna yaklaştıkça artmaktadır. SiO₂ konsantrasyonundaki artış demir

silikat; CaO konsantrasyonundaki artış ferrit (Ca_2SiO_4) oluşumuna yol açmaktadır. Bu sebeple, a_{FeO} , kompozisyon ortosilikat çizgisinden diğer tarafa doğru gittikçe azalmaktadır.

Demir ihtiva eden bir cüruf (CaO-FeO-SiO_2) metalik demir ile denge halindeyken ergidiğinde cüruftaki demir çoğunlukla iki değerli durumda olup bir miktar üç değerli demir de ayrıca bulunmaktadır. Saf vüstit, demir ile denge halinde ergidiğinde yaklaşık %10 Fe_2O_3 içermektedir. Fe_2O_3 miktarı SiO_2 ilavesiyle azalmakta ve Fe_2SiO_4 oluşumundan sonra önemsiz hale gelmektedir. Ancak FeO ergiyiğine kireç, Ca(OH)_2 , CaO, eklenmesi Fe_2O_3 miktarını yaklaşık %20'ye kadar çıkartabilir. Sonuç olarak silisyum divalent demir oksidi stabilize ederken kireç trivalent demiri stabilize etmektedir. Bu nedenle, 1600 °C'lik çelik üretim sıcaklığında erimiş cürufların aralığı, diyagram boyunca saf vüstit eriyiğinden CaSiO_3 çevresindeki bileşimlere kadar uzanır ve asit tarafında katı silika ile doygunluk ve baz tarafında katı kireç ve katı Ca_2SiO_4 ile doygunluk ile sınırlar. En düşük erime noktaları, yaklaşık eşit miktarlarda silika, demir oksit ve %10-20 kireç ile bulunur ve 1100 °C'nin altında erir. Çelik üretiminde özellikle ilgi duyulan iki alan vardır:

- Pratik olarak silika ile doyurulmuş ve çok az kireç içeren cüruflar, asidik çelik üretim cüruflarını kapsar. Silika astarlı fırınlar kullanılır
- Pratik olarak katı kireç veya katı Ca_2SiO_4 ile doyurulmuş cüruflar, bazik çelik üretim cüruflarını kapsar. Magnezya veya dolomit astarlı fırınlar kullanılır.

Bazikliği 2 olan bir cüruf herhangi bir FeO miktarı için maksimum oksidasyon gücüne sahiptir. Ancak pratikte, etkili bir fosfor ve kükürt rafinasyonu için daha yüksek baziklik değerleri gerekmektedir. Cürufun baziklik ve oksidasyon gücü birbirinden bağımsız özelliklerdir. Bununla birlikte pratikte baziklik genellikle kireç oranıyla ilintiliyken cürufun oksidasyon gücü, cüruftaki yine bir baz olan FeO konsantrasyonu ile ilintilidir. Bu sebeptendir ki herhangi bir baziklikte cürufun, viskozitesine, termal iletkenliğine, yüzey gerilimine bağlı olarak herhangi bir oksidasyon gücüne sahip olması mümkündür (M Shamsuddin & TMS, 2016).

2.1.3.5 EAO cürufunun kimyasal ve mineralojik özellikleri

EAO cürufu, esas olarak erimiş çeliğin rafine edilmesi işlemi sırasında oluşan silikatlar ve oksitlerden oluşan metalik olmayan bir yan üründür. Genel olarak

üretileen çelik cürufunun özellikleri, üretici firmaya, üretileen çelik tipine ve cürufun soğutma koşullarına bağılı olarak değışiklik göstermektedir (Teo vd., 2020). EAO cürufları prosesleri itibariyle iki tür halinde kategorize edilebilir. Bunlar;

- Daha düşük CaO içeren oksitleyici EAO (EAFOC) cürufları,
- Daha yüksek CaO içeren redükleyici EAO (EAFRC) cüruflarıdır.

Çizelge 2.12’de literatür araştırmasına bağılı olarak oksitleyici ve redükleyici EAO cüruflarının kimyasal kompozisyon aralıkları verilmiştir.

Çizelge 2.12 : EAO cüruflarının kimyasal kompozisyonları.

Karakterizasyon yöntemi	Bileşenler (%)	EAO-OC1 (Luxán vd., 2000)	EAO-OC2 (Chiang & Pan, 2017)	EAO-OC3 (Chang vd., 2016)	EAO-RC (Chiang & Pan, 2017)
XRF (Katı Faz)	SiO ₂	6,0-15,4	13,1-23,3	14,9-42,2	26,6-28,2
	CaO	24,4-29,1	23,9-33,0	5,6-39,6	40,8-49,4
	Al ₂ O ₃	12,2-14,1	4,1-7,4	1,8-12,3	8,4-17,6
	Fe ₂ O ₃	27,4-34,4	24,1-36,8	0,9-48,3	1,1-1,6
	Na ₂ O	0,1-0,2	-	-	-
	P ₂ O ₅	1,19-1,24	-	-	-
	MgO	2,9-3,4	5,1-12,0	1,9-17,6	6,2-9,8
	Cr ₂ O ₃	0,7-1,0	0,8	-	-
	TiO ₂	-	0,6-0,9	-	-
	SO ₃	-	0,03-0,14	0,01-0,08	0,04-0,38
	K ₂ O	1-1,5	-	-	-
	PbO	0,22-0,32	-	-	-
	MnO	5,6-15,6	4,2	-	-

Diğer EAO cürufları ile karşılaştırıldığında oksitleyici EAO cürufları, yüksek miktarda (%24-37) demir oksit içermektedir. Bununla birlikte serbest kireç ve sülfat (SO₃) miktarları genellikle %0.1 ila %0.6 arasında değışmektedir (Luxán vd., 2000).

EAO cüruflarının yapısında bulunan ana kristalin fazlar işletme şartlarına göre cüruf soğuma koşullarına bağılı olarak değışkenlik gösterebilmektedir. Çizelge 2.13’de EAO kompozisyonunda bulunabilecek kristalin fazlar verilmiştir (Frías Rojas & Sánchez De Rojas, 2004; Luxán vd., 2000).

Çizelge 2.13 : EAO cüruf kompozisyonunda bulunması muhtemel kristalin fazlar.

Demir Oksitler	Silikatlar	Mangan Oksitler
Vüstit [FeO]	Larnit [Ca ₂ SiO ₄]	Birmesit [(Na _{0.3} Ca _{0.1} K _{0.1})(Mn ⁴⁺ ,Mn ³⁺) ₂ O ₄ .1.5H ₂ O]
Magnezyavüstit [MgFe ₂ O ₄]	Bredigrite/Mervinit [(Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈]	Hausmanit [Mn ₃ O ₄]
Manyetit [Fe ₃ O ₄]	Gehlenit [Ca ₂ Al(Al, Si) ₂ O ₇]	Rutile/Hollandit [MnO ₂]
Hematit [Fe ₂ O ₃]		

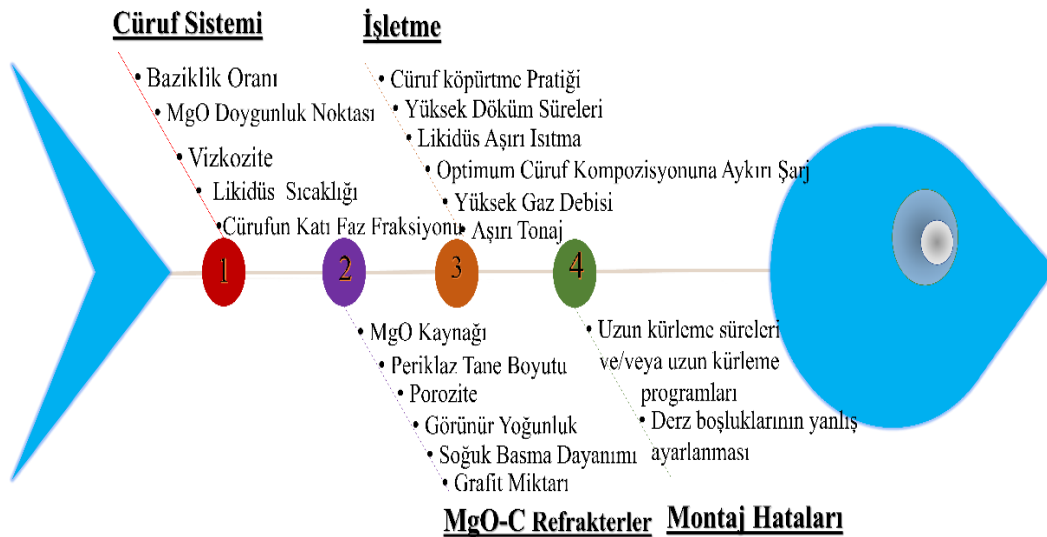
2.2 MgO-C Refrakterlerde Korozyon

Genel olarak refrakter malzemenin korozyon süreci, metal veya ergimiş oksit sisteminin refrakter malzemeye penetrasyonu sonucu katı ve sıvı faz arasındaki kimyasal ve/veya fiziksel etkileşimleri içeren karmaşık bir süreç olarak tanımlanmaktadır. Bu süreç, refrakter ve cürufun operasyonel sıcaklıklardaki özelliklerine ve aralarındaki denge ilişkilerine bağlıdır. Cüruf ve refrakter arasındaki arayüzey reaksiyonları, refrakterin bağlayıcı bileşimi, porozitesi, gözenek boyutu, kapalı veya açık gözenekler gibi refrakter özelliklerine ve cüruf ile refrakter arasındaki MgO çözünürlüğü, oksit bileşenlerin aktivitesi ve viskozite dahil fizikokimyasal reaksiyonlara bağlı olarak farklı şekilde gerçekleşir. Kütle dengeliği şartları dışında refrakter malzeme zaman içerisinde cüruf içerisinde çözünebilmekte ve bu da neticede refrakter astarının incilmesiyle birlikte cüruf özelliklerinin de değişmesine yol açabilmektedir. Diğer yandan doğrudan cüruf ile refrakter arasındaki fiziksel özellik farkından dolayı diferansiyel genleşme veya büzülme sonucunda astarda gerilmeler ve çatlaklar meydana gelebilmektedir. Bu etkileşimler neticesinde üretimi sektöre uğratabilecek duruşlara, maliyetlere ve iş güvensizliğine sebep olabilecek ciddi hasarlar meydana gelebileceğinden işletme şartlarında refrakter malzemenin aşınma durumunun kontrol edilmesi önemlidir. Korozyon sürecinin takip edilerek mekanizmasının araştırılması, refrakterin hangi koşullarda daha hızlı aşındığı veya hangi kimyasalların daha büyük etki yarattığı konusunda anlayışı arttırmaktadır. Bu da doğru önemlerin alınmasına, korozif etkiye sahip ortama göre refrakter seçimi ve yeni refrakterlerin geliştirilmesi için son derece önemlidir.

Daha önce bahsedildiği üzere çelik endüstrisinin ana tüketim malzemelerinden olan refrakterler arasında bazik cüruf pratikleri için çalışma astarı olarak kullanımı en yoğun olan MgO-C refrakterlerdir. MgO-C refrakterler, yüksek termal şok ve korozyon direnci özelliklerine sahip karbon kompozit refrakterlerdir. Bazik çelik üretim pratiklerinde sıklıkla çalışma astarları olarak kullanılmakta ve özellikle cüruf seviyelerinde ciddi tahribata uğramaktadır. Bu refrakterlerin cüruf, çelik ve atmosfer etkileşiminde uğradıkları hasar mekanizmaları pek çok araştırmacı tarafından ele alınmıştır. Bu hasar süreci üç ana mekanizmadan biri ya da daha fazlasının aynı anda çalışmasından kaynaklanmaktadır. Bu mekanizmalar;

- Çözünme (Difüzyon): Refrakter malzemenin sürekli olarak erimiş cüruf içinde çözüldüğü kimyasal bir süreçtir.
- Penetrasyon: Cürufun refraktere por veya tane sınırlarından nüfuz ettiği ve böylece mekanik ve kimyasal etkilere neden olduğu bir süreçtir.
- Erozyon: Gaz ve cüruf hareketine maruz kalan refrakter malzemenin aşındırma işlemidir.

Bunlar dışında çelik üretim reaktörlerinde çalışma astarı olarak kullanılan refrakterlerin hasara uğramasındaki bağızı kök nedenler şekil 2.18’de verilen balık kılçığı grafiğinde özetlenmiştir.



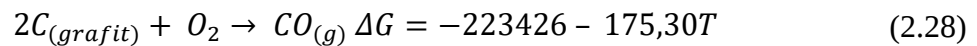
Şekil 2.18 : Refrakter hasarlarının kök-neden analizi.

2.2.1 Termodinamik bakış açısı

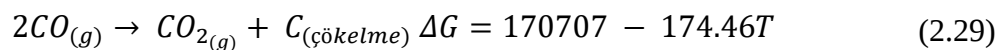
MgO-C refrakterlerde bulunan grafit, cürufun refrakteri ıslatabilirliğini azaltması sebebiyle cürufun tuğla yapısına penetrasyonunu azaltmaktadır. Diğer yandan, yüksek termal iletkenliğe ve düşük termal genleşme özelliği sergilemesi sebebiyle de astarın termomekanik olarak dağılmasını önler. Ancak her ne kadar yüksek kimyasal stabiliteye sahip grafit, bu gibi avantajlar sergilese de oksidasyon dezavantajı mevcuttur. MgO-C refrakter tuğla, uygun termodinamik şartlar altında ergimiş bir cüruf ile temas ettiğinde grafit, cüruftaki demir oksit, refrakter bünyesindeki magnezyum oksit ya da ortam gazı tarafından oksitlenebilir. Gaz fazı oksidasyonu, ortam atmosferindeki oksijen ve karbon dioksitin refrakterdeki karbon ile reaksiyona girmesinden kaynaklanır. Bu sebeple hava atmosferine sahip çelik üretim reaktörlerinin üfleme, döküm ya da hazırlık aşamalarında oksidasyon süreci daha ciddi boyutlara ulaşmaktadır.

Literatürde MgO-C refrakterlerdeki karbonun oksidasyon mekanizmasını ele alan pek çok çalışma mevcuttur. Sadrnezhaad ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada MgO-C refrakterlerin korozyon mekanizması detaylı bir şekilde ele alınmıştır (Sadrnezhaad vd., 2006). Buna göre temel olarak grafitin oksidasyon mekanizması direkt ve dolaylı olarak olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Direkt oksidasyon, karbonun gazlaşmış oksijen tarafından oksidasyonunu tanımlarken dolaylı oksidasyon, karbonun refrakter bünyesindeki MgO gibi oksijen afinitesi daha yüksek bir oksit ile reaksiyonudur. Direkt ve dolaylı oksidasyon mekanizmaları refrakterin aşınması ve korozyon sürecinin yaşanabilmesi üzerinde önemli etkiye sahiptir.

1400 °C altındaki sıcaklıklarda denklem 2.28'deki reaksiyon, direkt oksidasyon mekanizmasının ana reaksiyonudur. Ekzotermik reaksiyon olan direkt oksidasyon mekanizması refrakter yüzeyinde sıcaklığın artmasına sebep olmaktadır.



Diğer yandan denklem 2.29 ve denklem 2.30'de gösterildiği üzere CO₂ kısmi basıncındaki artış ile birlikte boudourd reaksiyonları da direk oksidasyon mekanizmasının bir parçasıdır.



$$2C_{(grafit)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \Delta G = 170707 - 174.46T \quad (2.30)$$

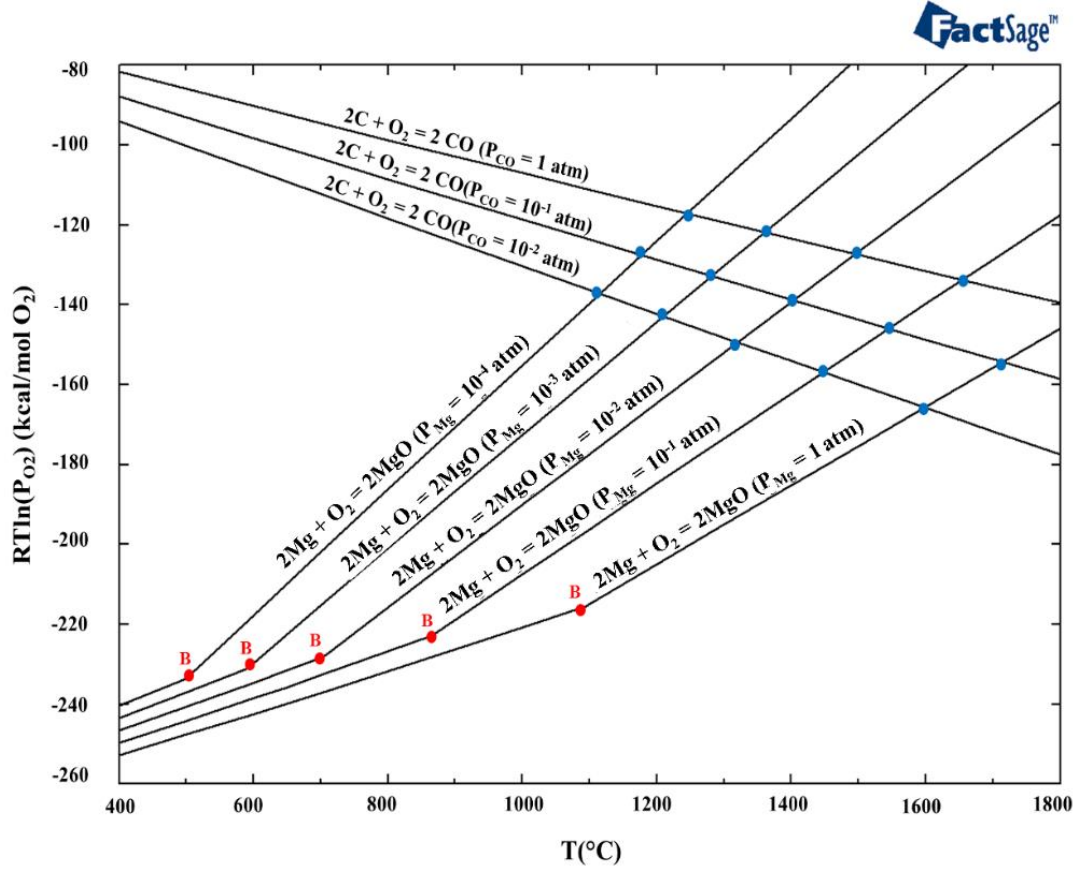
1400 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda ise denklem 2.31'de gösterildiği üzere refrakterdeki MgO ile C arasında gerçekleşen reaksiyon daha önemli hale gelmekte olup bu, dolaylı oksidasyon olarak adlandırılmaktadır.

$$MgO_{(k)} + C_{(grafit)} \rightarrow Mg_{(g)} + CO_{(g)} \Delta G = 648101 - 30,84 \log T + 404,38T \quad (2.31)$$

Leonard ve Herron, dolaylı oksidasyon reaksiyonun çelik üretim şartları altında MgO ve C içeren tüm refrakterlerde gerçekleştiğini bildirmişlerdir (Leonard & Herron, 1972). Ayrıca bu iç oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda önemli ölçüde magnezyum buhar basıncıyla sonuçlanmaktadır. Bu magnezyum buharı, oksijen kısmi basıncının yüksek olduğu bölgelerde tekrar oksitlenmekte ve refrakterin sıcak iç yüzeyinde yığın bir MgO tabakası oluşturmaktadır. Literatürde bu bu tabakanın direkt oksidasyon reaksiyonlarını yavaşlattığına dair kanı vardır..

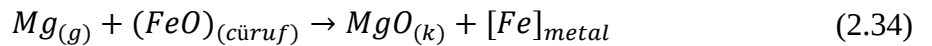
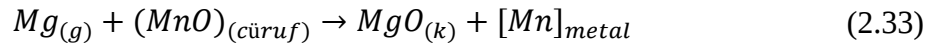
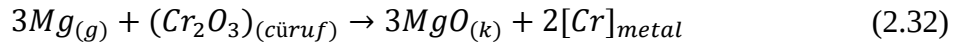
Şekil 2.19, FactSageTM 8.1 kullanılarak gerçekleştirilmiş olup MgO ve CO_(g) oluşumu için sıcaklığın ve kısmi basıncın fonksiyonu olarak serbest enerji değişimini göstermektedir. $2MgO + O_2 = 2MgO$ reaksiyon çizgisindeki ani kırılım noktası magnezyum metalinin buharlaşma sıcaklığıdır. MgO ve CO grubundaki diğer çizgiler magnezyum metalinin ve CO gazlarının kısmi basınçlarının düştüğü durumlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak denge durumlarını göstermektedir. Çizgilerin kesiştiği noktada MgO' in karbon ile redüksiyonu, diğer bir ifadeyle karbonun oksidasyonunun gerçekleşmesi termodinamik olarak mümkündür.

Şekil 2.19'daki veriler kullanılarak gazların değişen kısmi basınç ve sıcaklık şartları için MgO' in karbon ile redüksiyonu tahmin edilebilir. Buna göre, MgO' in C ile redüksiyonu rafinasyon sıcaklıklarında meydana gelebilmesi magnezyum ve karbon monoksit gazlarının kısmi basınçlarının düştüğü durumlarda daha mümkündür. Bu sebeple, dolaylı oksidasyon mekanizmasının vakum altı gaz giderme potalarında gerçekleşmesi daha muhtemeldir.

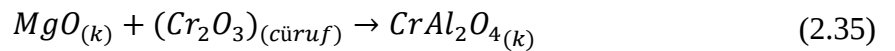


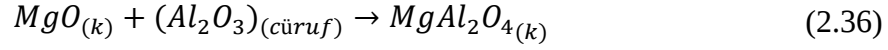
Şekil 2.19 : Mg ve C oksidasyonu için serbest enerji-sıcaklık diyagramı.

Guo ve diğerleri zengin Al₂O₃ içeren paslanmaz çelik cürufunun MgO-C refrakter ile etkileşimini araştırdıkları çalışmada bu magnezyum buharının, denklem 2.32, 2.33 ve 2.34’de gösterildiği gibi cüruf fazındaki oksitler ile tekrar oksidasyona uğrayarak refrakterin sıcak yüzeyinde magnezyum yığın bir tabaka oluşturabildiğini ve bu tabaka oksidasyonun ilerlemesini yavaşlattığı bulgularına ulaşmışlardır (Guo vd., 2007).



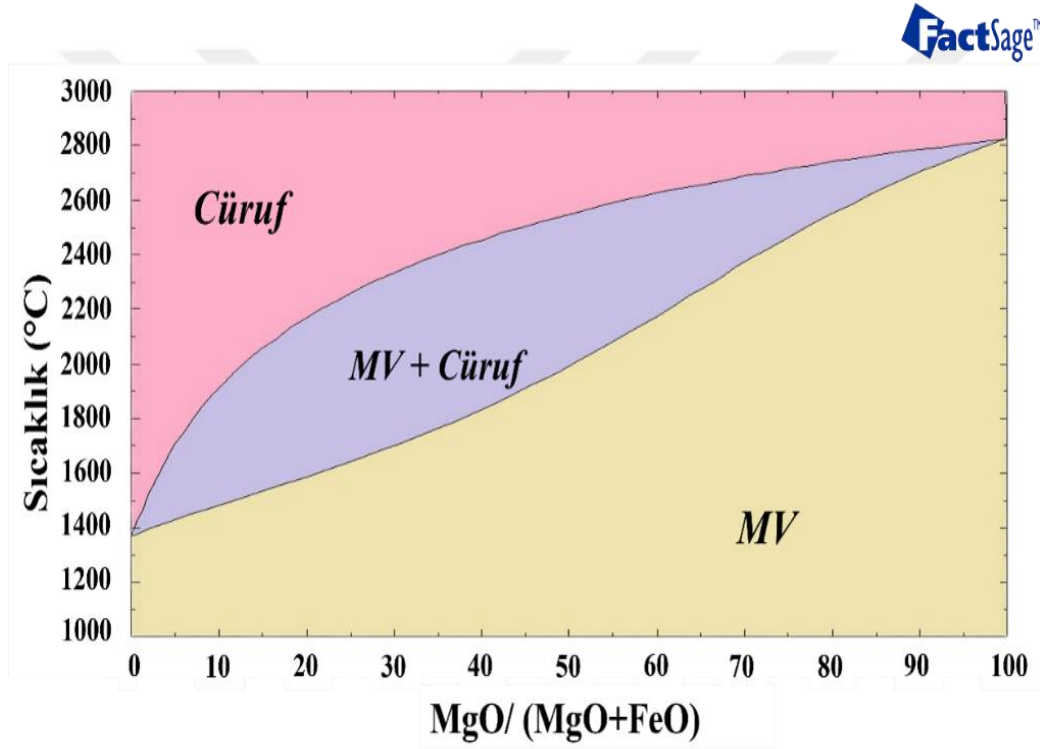
GuO ve diğerleri, ayrıca denklem 2.35 ve 2.36’ göre cüruf-refrakter arayüzeyinde Mg(Al, Cr)₂O₄ spinel fazın oluştuğunu tespit etmişlerdir (Guo vd., 2007).





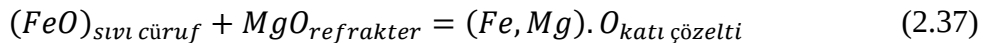
2.2.2 Elektrik ark ocağı cürufu ve MgO-C refrakter etkileşimi

Elektrik ark ocakları gibi zengince FeO içeren cüruf sistemleriyle çalışılan reaktörler baz alındığında, MgO-C refrakterdeki karbonun oksidasyonu ile birlikte, cüruf sistemindeki FeO ile reaksiyona giren magnezya (MgO)'dır (Sarkar vd., 2020). Bu sebeple mevcut çalışmada dikkate alınması gereken sistem FeO-MgO-O₂ sistemidir. Bu etkileşim neticesinde oluşabilecek fazlar şekil 2.20'deki FactSage™ 8.1 ile çizilen sabit basınçtaki MgO-FeO ikili faz diyagramından belirlenebilir.



Şekil 2.20 : MgO-FeO ikili faz denge diyagramı.

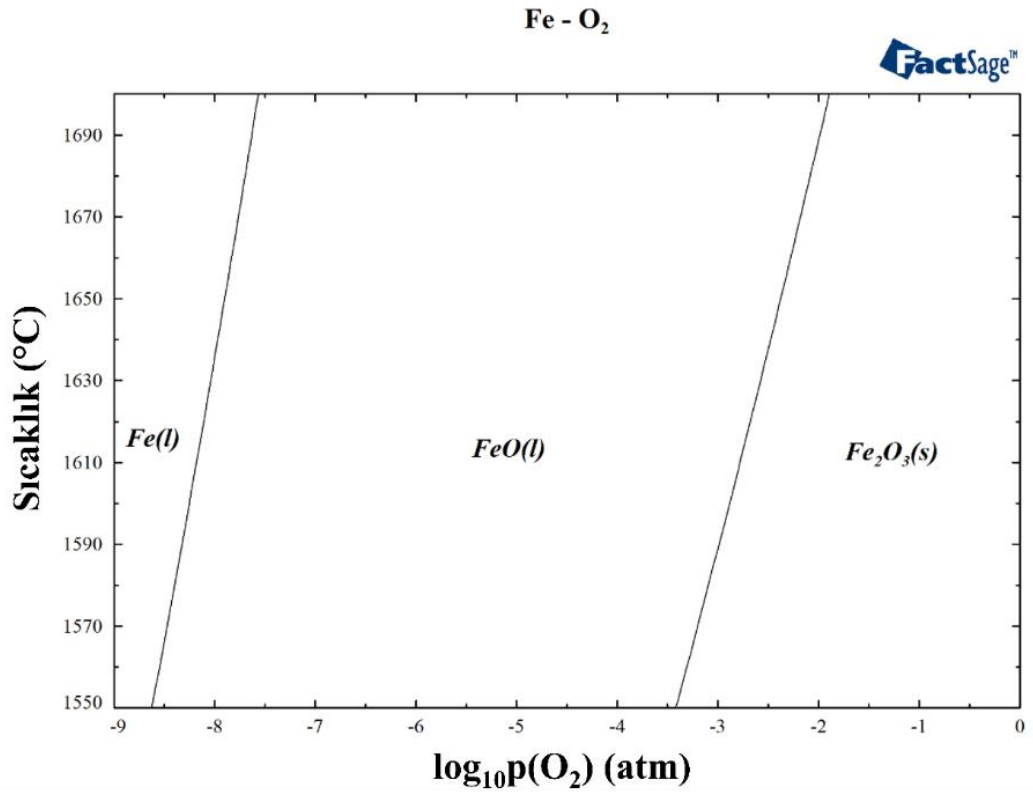
Şekil 2.20'deki faz diyagramı incelendiğinde MgO ve FeO arasında oluşabilecek tek katı çözeltinin denklem 2.37'e göre magnezyavüstit ($Mg_xFe_{1-x}O$) fazı olduğu görülebilmektedir.



MgO ve FeO bileşenleri birbirleri içerisinde tamamen çözünebilen izomorf özellik göstermesinden dolayı bu fazın kompozisyonu saf MgO' dan saf FeO' ya kadar değişiklik gösterebilmektedir. Magnezyavüstit, biri oksijen anyonlarından (O^{2-}) ve

diğeri Fe^{2+} veya Mg^{2+} kationundan oluşmakta ve iç içe geçmiş iki kübik kristal sisteminde bir kaya tuzu yapısına sahiptir.

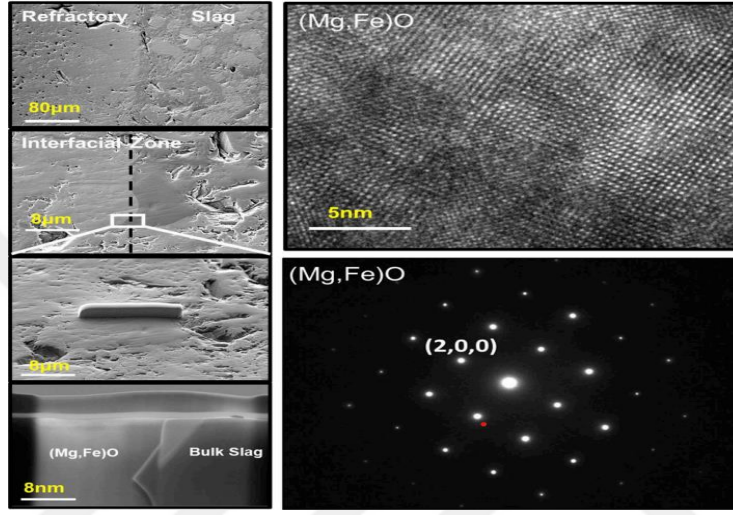
Bununla birlikte, burada demir oksidin, oksijenin demire oranının asla basitleştirilmiş “FeO” formülüne karşılık gelen 1:1 kadar düşük bir değere ulaşmadığı bilinmelidir. Daha önce belirtildiği üzere $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oranı, sıcaklık, oksijen kısmi basıncı ve cürufun bazikliğine göre değişiklik gösterebilmektedir. Şekil 2.21’ deki Fe-O₂ diyagramına göre oksijen kısmi basıncının yaklaşık 10^{-9} – 10^{-13} atm olduğu şartlarda $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oranı ihmal edilebilecek kadar küçük olur ve dolayısıyla Fe^{3+} kasyonlarının varlığı göz ardı edilebilir.



Şekil 2.21 : Farklı sıcaklık ve oksijen kısmi basınçları için Fe-O ikili sisteminin faz diyagramı.

Jin Sung Han ve diğerleri yaptıkları çalışmada zengince FeO ihtiva eden CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO-MgO-MnO cüruf sisteminin MgO-C refrakterler ile arayüzey reaksiyonlarını incelemişlerdir (Han vd., 2019). Bu çalışmada araştırmacılar, deney süreçlerini gerçek çelik üretim şartlarına uyarlayabilmek için yüksek frekanslı indüksiyon fırını kullanmışlardır. MgO-C pota içerisinde önce kimyasal kompozisyonu bilinen çelik numunesi 1600 °C’de ergitildikten sonra cüruf ilaveleri yapılmış ve 1 saat süreyle aynı sıcaklıkta beklenmiştir. Deneysel çalışmalar akabinde

cüruf ve refrakter arayüzeyinde yapılan SEM-EDS çizgi tarama, EDS element haritalama ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) incelemeleri arayüzeyde magnezyavüstit fazının oluşumunu kanıtlamaktadır. Ayrıca MV fazının kristal yapısı FIB (Odaklanmış İyon Işın) - TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve elektron kırınım modeli şekil 2.22’de verilmiştir. Elektron kırınım modeli oluşan MV fazının kristal yapısının NaCl kübik kristal yapısında (PDF#01-077-2368) olduğu tespit edilmiştir (Han vd., 2019).

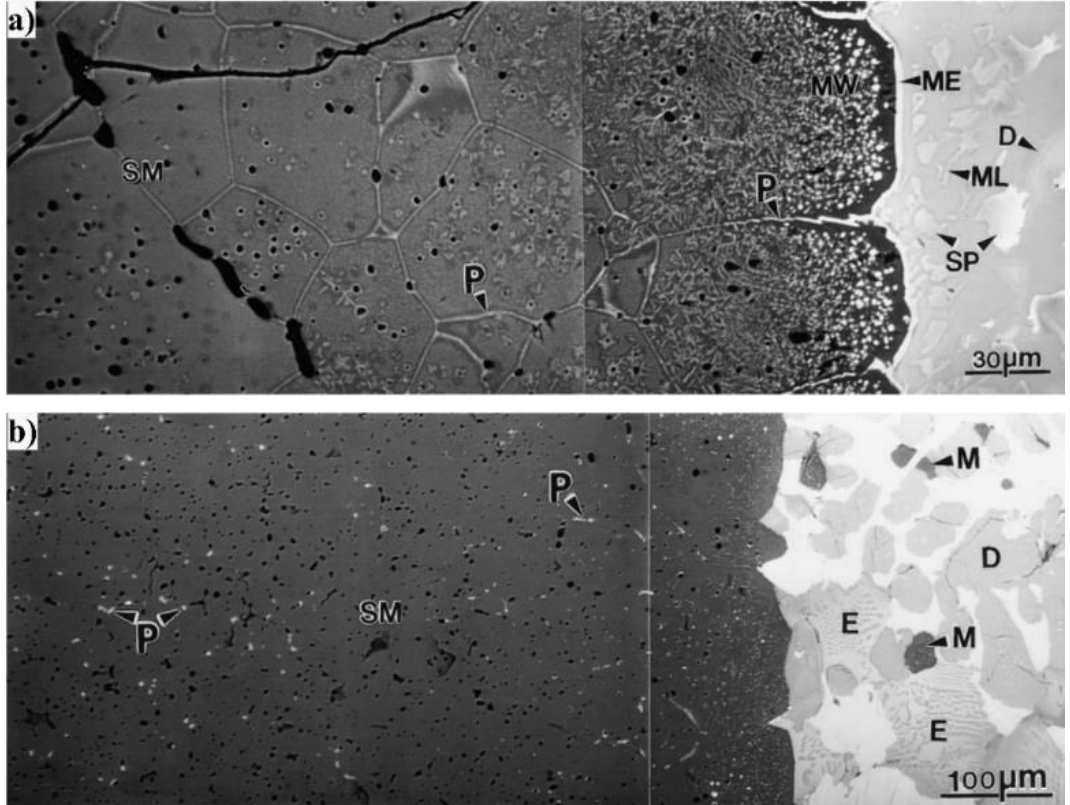


Şekil 2.22 : (a) Odaklanmış iyon ışını yöntemi kullanılarak numune hazırlama ve (b) (Mg,Fe)O fazının seçilmiş alan elektron kırınım modeli (Han vd., 2019).

Yazarlar ayrıca, belirli aralıklarla fırın içerisinden aldıkları cüruf numunelerinin XRF analizlerini yaparak kompozisyon değişimlerini takip etmişlerdir. Buna göre, çalışan cüruflardaki MgO konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. Bu, MgO-C refrakterin cüruf içerisinde çözünmesinin açıkça bir göstergesidir. Çözünmeyle birlikte cürufun MgO konsantrasyonunun artması, cüruf-refrakter arayüzeyinde FeO ile reaksiyona girerek MV katmanının oluşumunu daha potansiyel hale getirmektedir. Diğer yandan, cüruftaki FeO’ nun aktivitesi arttıkça MV katmanının oluşumu daha belirgin gözlemlenmiştir (Han vd., 2019).

Oluşan MV katı çözelti katmanının cürufun penetrasyonunu yavaşlattığını ve bu sebeple koruyucu olduğuna dair literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Zhang ve diğerleri, EAO ve BOF cürufları için sırasıyla ikili baziklik değeri 1,4 ve 3,3; Fe₂O₃ miktarı 17 ve 23 olan CaO-SiO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃-MgO-MnO cüruf sistemlerinin 1600 °C’de statik koşullar altında sinter magnezya içeren MgO-C refrakter ile arayüzey etkileşimini araştırmışlardır (Zhang & Seetharaman, 1994). Başlangıç kompozisyonu

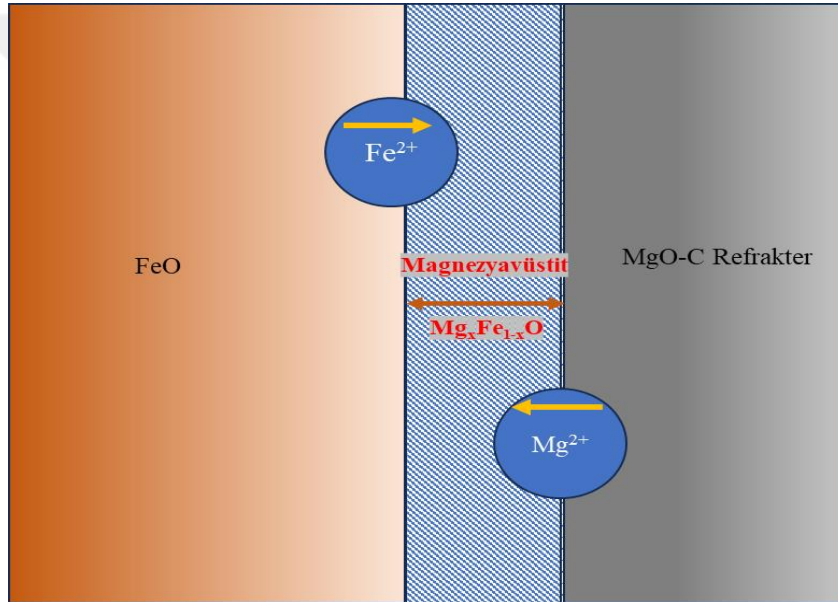
itibariyle EAO cürufuna göre MgO' e aşırı doymun olan BOF cürufunun MgO-C refrakteri çözmediği ve buna bağlı olarak refrakterin korozyon direncini etkileyen faktörün karbonun direkt oksidasyon mekanizması olduğu raporlanmıştır. Yazarlar, EAO cürufunda FeO' nun sinter magnezyaya difüze olarak arayüzeyde MV katı çözelti katmanının oluştuğunu ve bu katmanın cürufun refrakter iç yüzeyine penetrasyonunu yavaşlattığını belirlemişlerdir. Yazarlar, Mg' un çözünmesiyle birlikte MV katmanı ile cüruf arasında mervinit, C_3MS_2 , gibi düşük ergime sıcaklığına sahip fazların oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Yüksek bazikliğe sahip BOF cürufu için MV katmanı belirgin olarak gözlemlenememiştir. Bunun sebebi, BOF cürufunun yüksek bazikliği sebebiyle Fe^{2+}/Fe^{3+} oranının düşmesidir. Bu sebeple BOF cürufunun refraktere, tane sınırları boyunca çok daha fazla penetre olduğu yapılan SEM incelemelerinde gözlemlenmiştir. Refrakter arayüzey etkileşim görüntüleri şekil 2.23'de verilmiş olup burada SM: Sinter Magnezya, P: Penetrasyon Cürufu, ME: Mervinit, SP: Sipinel, D: Dikalsiyum Silikat, MW: Magnezyavüstit, SP: Spinel, E: Ötektik Fazı temsil etmektedir.



Şekil 2.23 : 1700 °C' de 6 saat süreyle (a) EAO ve (b) BOF cüruflarının MgO-C refrakterler etkileşim nihayetindeki SEM-BSE görüntüleri (Zhang & Seetharaman, 1994).

2.2.2.1 Kinetik bakış açısı

Bydgen ve diğerleri, MgO' nun CaO-FeO-SiO₂ cürüfları ile etkileşimlerini araştırırken, magnezyavüstit tabakasının büyümesinin Fe²⁺ ve Mg²⁺ katyonlarının karşı difüzyonu ile kontrol edildiğini ileri sürmüşlerdir. Bu yapıda, oksijen anyonunun hareketliliği, Fe²⁺ veya Mg²⁺ katyonlarına kıyasla küçüktür. Bunun nedeni, oksijen iyonunun boyutunun önemli ölçüde daha büyük olması ve bu nedenle çok yavaş yayılmasıdır. Bu nedenle, FeO-MgO sistemindeki katı hal difüzyonu, en iyi şekilde, Fe²⁺ ve Mg²⁺ katyonlarının, nispeten rijit oksijen iyonu kafesine karşı difüzyonu ile açıklanabilir. Bu mekanizmanın şematik bir temsili şekil 2.24'de gösterilmektedir (Bydgen vd., 1994).



Şekil 2.24 : Magnezyavüstit katı çözelti tabakasının oluşumunda Fe²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının karşı difüzyon mekanizmasının şematik gösterimi.

P. Zhang ve S. Seetharaman CaO-FeO-CaF₂-SiO₂ cüruf sisteminde MgO çözünme mekanizmasını statik koşullar altında 1300-1400 °C aralığında incelemişlerdir. Buna göre araştırmacılar, MgO' in ilgili cüruf sistemlerinde çözünmesinin iki paralel adımdan meydana geldiğini öne sürmüşlerdir. Bu adımlar: (a) refrakter ara yüzeyinde MV katı çözeltisinin oluşması ve (b) bu katı çözeltinin cüruf içerisine çözünmesidir. Bu sebeple, MV katı çözelti tabakasının büyüme oranı sadece Mg²⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının difüzyonun bir fonksiyonu değil, aynı zamanda bu katı çözeltinin cüruf içerisine çözünme oranına bağlı olarak değişmektedir. Yazarlar, bu sonuca cüruf testleri boyunca silindirik şeklindeki refrakter numunenin çapındaki değişim (ΔR) ile arayüzeyde oluşan MV katı çözelti katmanının kalınlığının değişimi (Δx) arasındaki

farkın zaman bağılı olarak değişim ölçümleri neticesinde $((\Delta R - \Delta x)/t)$ ulaşmışlardır. Buna göre, bu fark deney sürecinin başlarında parabolik olarak artmaktadır. Bu, arada oluşan MV katı çözelti katmanının çözünme hızının başlangıçtaki büyüme hızından daha büyük olduğunu göstermektedir. Belirli bir zaman sonra aradaki fark azalma eğilimi göstermektedir. Bu ise MV katı çözelti katmanının çözünme hızının büyüme hızından daha küçük olduğunu göstermektedir. Yazarlar, bu durumu cürufun zaman içerisinde MgO'e doymuş hale gelmesine bağlamaktadırlar (Zhang & Seetharaman, 1994).

2.2.2.2 Difüzyon

Çözünme ya da difüzyon, refrakter malzemenin devamlı olarak sıvı cüruf içerisinde çözündüğü kimyasal bir süreçtir ve sıklıkla refrakter cidarının incelmeye yol açmaktadır. Çözünme derecesi ile ifade edilen bu süreçte baskın kontrol fenomeni kütle transferidir. Refrakterdeki MgO' in çözünmesindeki itici güç cürufun MgO çözünabilirlik sınırı ile doğru orantılıdır. Nitekim MgO doymuşluğuna ulaşmış bir cürufun refrakteri difüzyon ile daha fazla aşındırması beklenmez. Cürufun MgO doymuşluk sınırı ile mevcut MgO konsantrasyonu arasındaki fark ne kadar büyükse bu termodinamik olarak daha büyük bir itici güç oluşturmaktadır (Jansson vd., 2005). Dolayısıyla daha uzun ömürlü refrakter astarı için EAO çelik üretiminde ağırlıklı olarak MgO ile doymuş bir cüruf tercih edilmelidir. Bu aynı zamanda elektrik ark ocaklarında enerji verimliliği ve de iyi bir rafinasyon verimi sağlamak için uygulanan cüruf köpürtme pratikleri için de gereklidir (Luz vd., 2011). Bununla birlikte, Seetharman ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışma neticesi de göstermektedir ki refrakterin çözünmesi, FeO ihtiva eden cüruf ile MgO-C refrakter arasında oluşan MV katmanından da gerçekleşmektedir. Etkileşim başlangıcında MgO'in refrakterden direkt çözünmesi baskınken reaksiyoların ilerlemesiyle birlikte MgO çözünmesi MV katı çözelti katmanından gerçekleşmektedir (Zhang & Seetharaman, 1994).

Heo ve Park, silindirik geometriye sahip laboratuvar ölçekli elektrik ark ocağında yaptıkları çalışmada, DRI ilavesiyle birlikte değişen EAO cürufunun MgO-C refrakter ile etkileşimini araştırmışlardır. MgO-C refrakterin çözünme derinliği denklem 2.38'de gösterildiği üzere MgO' in cüruf ve refrakter arasındaki kütle dengeli ilişkisine dayalı basit bir matematiksel empirik üzerinden tahmin edilebilir.

$\Delta W_{MgO}^t, W_{MgO}^t, W_{MgO}^i, \rho_{MgO}, V_{MgO}, V_{cüruf}, r, d$ ve h sırasıyla t zamanında cüruftaki MgO miktarının değişimi (gr), t zamanında cüruftaki MgO miktarı (gr), cürufun başlangıç MgO miktarı (gr), MgO yoğunluğu (g/cm^3), MgO pota hacmi (cm^3), cüruf hacmi (cm^3) MgO-C refrakter çözünme derinliği (cm), cüruf yüksekliği (cm). Bu denklemde çözünmenin homojen olduğu kabulü yapılmalıdır (Heo & Park, 2022).

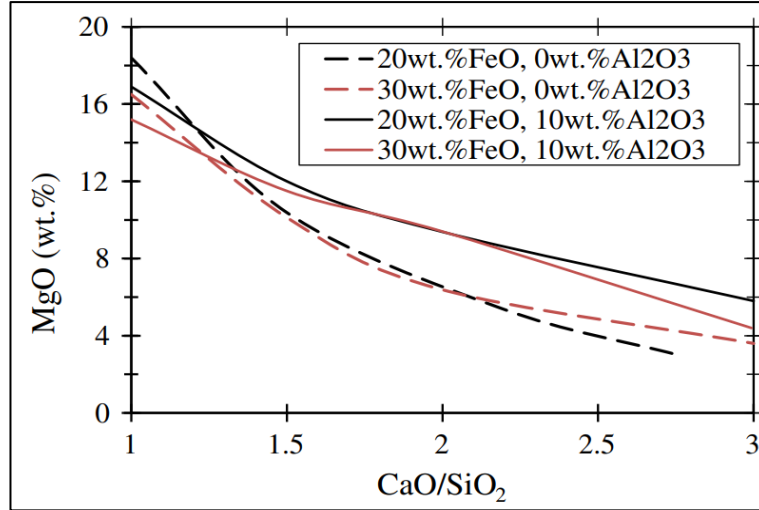
$$\Delta W_{MgO}^t = W_{MgO}^t - W_{MgO}^i = \rho_{MgO} \cdot V_{MgO-C \text{ pota hacmi}} \quad (2.38a)$$

$$V_{MgO-C \text{ pota hacmi}} = \pi[(r + d)^2 - r^2] \cdot h \quad (2.38b)$$

Yazarlar silindirik geometriye sahip refrakter için etkileşim nihayetindeki çözünme derinliğini denklem 2.38' deki kütle denklğine dayalı olarak denklem 2.39 ile hesaplamışlardır.

$$d = \sqrt{\frac{\Delta W_{MgO}^t \times r^2}{\rho_{MgO} \times V_{cüruf}}} r^2 - r \quad (2.39)$$

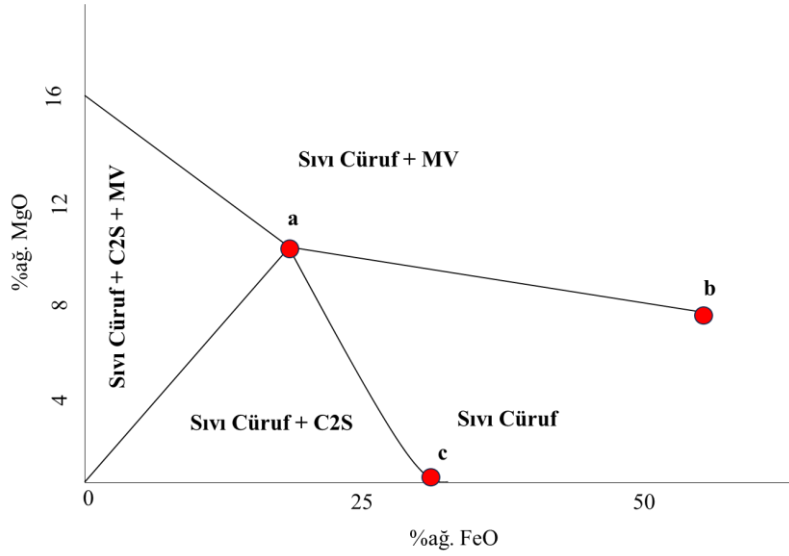
Cürufun MgO doygunluk sınırı ile mevcut MgO konsantrasyonu arasındaki farkın refrakterin çözünmesinde itici güç oluşturması sebebiyle EAO cüruflarının MgO ve CaO doygunluk sınırlarının bilinmesi önemlidir. Bu amaçla Tayeb ve diğerleri CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MgO cüruf sisteminde FeO, CaO, P₂O₅ ve Al₂O₃ bileşenlerinin ve bazikliğin (B₂=CaO/SiO₂) MgO doygunluğu üzerindeki etkisini araştırmışlardır (Tayeb vd., 2015). Yazarlar, bazikliğin, magnezya doygunluk sınırını belirleyen en önemli faktör olduğunu belirtmişlerdir. Baziklik arttıkça cürufun MgO çözünürlüğü ciddi anlamda düşmektedir. Diğer yandan alümina, genel olarak bazik cürufta asidik karakterli davranmasından dolayı MgO çözünürlüğünü arttırmaktadır. Yazarlar, düşük baziklik değerlerinde FeO miktarının etkisinin önemli ancak yüksek baziklik değerlerinde önemsiz olduğu sonucuna varmışlardır. FeO miktarı arttıkça MgO çözünürlüğü düşmektedir. Şekil 2.25, yazarların, %20-30 ve %0-10 arasında değişen sırasıyla FeO ve Al₂O₃ oranlarının MgO doygunluk sınırına olan etkisini incelemek üzere FactSage™ 7.3 kullanarak yaptıkları termodinamik tahmin sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 2.25 : Değişen baziklik oranlarında ($B_2 = \text{CaO/SiO}_2$) FeO ve Al_2O_3 miktarlarının MgO çözünürlüğüne etkisinin FactSage™ 7.3 tahminleri (Tayeb vd., 2015).

Yazarlar, FactSage™ hesaplamalarını yaparken demirin mevcut tek oksidinin FeO olduğunu varsaymışlardır. Ancak daha önce de bahsedildiği üzere demirin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak Fe^{3+} 'e oksidasyonu mümkündür ve bu bazik bir cürufta MgO çözünürlüğünün artmasına sebep olacaktır. Ancak yazarlar, FactSage™ hesaplamalarında FeO' nun Fe_2O_3 ile ikame edildiği durumun MgO çözünürlüğünde önemsiz bir artışa sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, FactSage™ tahminleri, yazarların yapmış oldukları laboratuvar deneylerine kıyasla %1-2 arasında daha düşük göstermektedir.

Cürufların CaO ve MgO doygunluğunun tespiti için izotermal doygunluk diyagramları ayrıca bir alternatif oluşturmaktadır. İlk olarak Pretorius tarafından açıklanan izotermal doygunluk diyagramları, sabit sıcaklık ve baziklik oranlarında cürufun MgO ve CaO ile doygunluk sınırlarını göstermektedir (Pretorius vd., 1998). Cürufun bu oksitlerce doygun olması, cüruf içerisinde katı faz fraksiyonunun artmasına sebep olmaktadır. Bu katı fazlar köpük oluşumu için çekirdeklenme noktaları oluşturarak iyi bir köpürtme pratiği sağlamakta ve bu da refrakter astarın aşınmasını yavaşlatmaktadır. Dolayısıyla bu diyagramlar hem refrakter astarın korunması için doygunluk durumunu görmek için gerekse cüruf köpürtme pratikleri için önem taşımaktadır. Şekil 2.26' cürufun genel bir izotermal doygunluk diyagramını tarif etmektedir.



Şekil 2.26 : Genel izotermal doyumluk diyagramı.

Likidüs çizgileri, aynı zamanda doyumluk sınır çizgileri, çift doyumluk noktası olan a noktasından başlayarak CaO ve MgO için sırasıyla a-c ve a-b çizgileri olarak tanımlanır. Likidüs çizgilerinin altında MgO, magnezyavüstit (MV); CaO ise dikalsiyumsilikat (C₂S) olarak sıvı faz içerisinde katılaşmakta ve cürufun katı faz fraksiyonunu arttırmaktadır. Şekilden görüleceği üzere diyagramda tamamı sıvı olan geniş bir sıvı cüruf alanı mevcuttur. Bu alana düşen cüruflar, cürufun düşük viskozitesi ve ikinci faz partiküllerinin olmaması nedeniyle zayıf köpürme özelliklerine sahip olacağı gibi refrakterin cüruf içerisinde çözünmesi ve cürufun refraktere penetrasyonunu daha mümkün hale getirmektedir. Likidüs eğrilerinin konumu, cürufun tamamen sıvı hale gelmesinden önce tolere edilebilecek maksimum FeO miktarını gösterdiği için önemlidir. Ayrıca bu diyagramda açıkça gösterilen, FeO miktarı ile cüruftaki sıvı miktarı arasındaki ilişkidir. FeO seviyesi arttıkça cüruftaki katı faz fraksiyonu azalmakta ve dolayısıyla cüruf viskozitesi düşmektedir. Bu diyagramda gösterilen bir diğer önemli özellik, CaO ile doymamış cüruflar için artan FeO ile birlikte MgO çözünürlüğündeki azalmadır (MgO doyma eğrisi a –b üzerinde).

Izotermal doyumluk diyagramları için yapılan bir diğer çalışmada Almeida ve diğerleri tarafından FactSage™ 6.4 kullanarak ikili baziklik oranıyla birlikte alüminanın CaO ve MgO doyumluk sınırlarına olan etkisi incelenmiştir (Almeida vd., 2017). Yazarlar, aynı ikili baziklik oranlarında alümina ihtiva eden ve etmeyen diyagramları karşılaştırdıklarında cüruf fazında alümina miktarının artmasıyla birlikte MgO doyumluk sınırının arttığı ve çift doyumluk noktasının da sola doğru,

diğer bir ifadeyle daha düşük FeO konsantrasyonlarına kaydırıldığını raporlamışlardır. Ayrıca bazikliğin artmasıyla birlikte cürufların MgO doygunluk sınırının düştüğü sonuçlarını paylaşmışlardır.

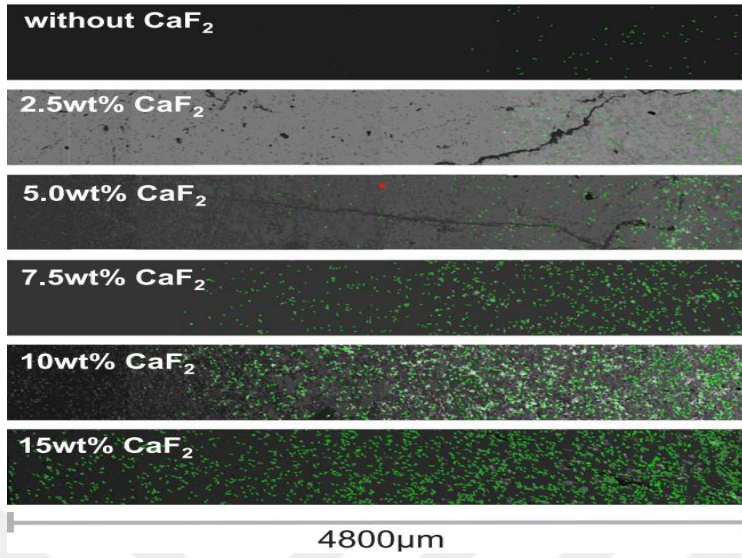
2.2.2.3 Penetrasyon

Cüruf, refrakterde yüzeyinden açık olan por ve kanallardan refrakter iç yüzeyine nüfuz edebilir ve tane sınırları boyunca hareket ederek kimyasal ve fiziksel etkilere sebep olabilmektedir. Penetrasyon, cürufun fizikokimyasal; ve de refrakterin fiziksel özelliklerine bağlı bir mekanizmadır. Refrakter için porozite miktarı ve ortalama por büyüklüğü, onu oluşturan tanelerin büyüklüğü ve cinsi, kullanılan bağlayıcı etkin faktörlerken cürufun viskozitesi, ve refrakter yüzeyi ile yapmış olduğu ıslatma açısı süreci etkileyen diğer etkin faktörlerdir. Penetrasyon derinliği denklem 2.37’de verilen Washburn eşitliği olarak kantitatif olarak tahmin edilebilir (Washburn, 1921). Bu eşitlikte l , t , γ , r ve θ sırasıyla penetrasyon derinliği, penetrasyon süresi (saniye), yüzey gerilimi (N/m), por çapı (mm) ve ıslatma açısıdır.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\gamma}{4l} \cdot \frac{r}{n} \cdot \cos\theta \quad (2.37)$$

Literatürde cürufun penetrasyonunun düşen viskoziteye bağlı olarak arttığına dair pek çok çalışma mevcuttur. Oh ve diğerleri kalsiyum-alüminat temelli cüruflarda %0 ila %15 arasında CaF_2 ilavesinin MgO-C refrakterler üzerindeki korozyon sürecini indüksiyon ark ocağında yaptıkları dinamik korozyon çalışmaları ile açıklamışlardır (Oh & Park, 2021). Buna göre CaF_2 ilavesi sonucu düşen viskoziteye bağlı olarak etkin olan korozyon mekanizması penetrasyon. CaF_2 ilavesiyle birlikte cürufların viskozitesi 2,1 dPa.s’ dan 0,6 dPa.s’ya inmiştir. Bununla birlikte cürufun refraktere olan penetrasyonu düşen viskoziteye bağlı olarak artmıştır. Yazarlar, daha akışkan hale gelen cürufun, refrakterin tane sınırları boyunca hareketi ile birlikte bağlayıcının çözünmesine vesile olduğu ve bu sebeple MgO tanelerinin cüruf içerisinde dağıldığını da gözlemlemişlerdir. Yazarlar, ayrıca penetrasyon derinliğini denklem 2.37’ de verilen Washburn eşitliği ile teorik olarak hesaplamış ve deney sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Buna göre, Washburn eşitliği ile deneysel çalışmalar örtüşmemektedir. Washburn eşitliği ile hesaplanan değerler deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlara kıyasla daha küçüktür. Yazarlar bunu, ilgili eşitlikte

por yollarının refrakter içine doğru düz olduğu kabulüne; ancak refrakterdeki porların doğrusal olmadığı gerçeğine bağlamaktadırlar.

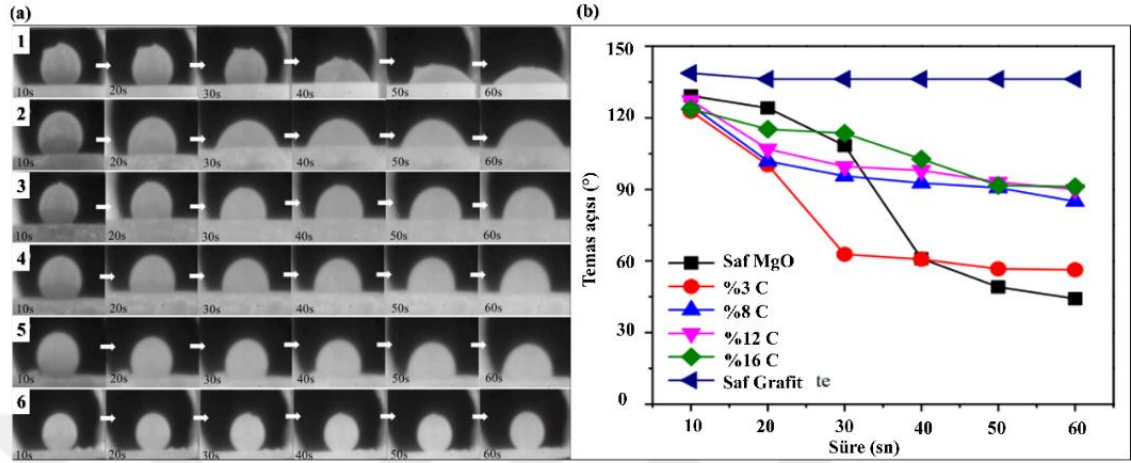


Şekil 2.27 : CaF₂ miktarı değişimine göre cürufun penetrasyon derinliği (Oh & Park, 2021).

Diğer yandan cürufun refrakter yüzeyi ile yapmış olduğu ıslatma açısı ile penetrasyon arasında ciddi bir bağlam söz konusudur. Cürufun ıslatma açısının artması penetrasyonun azalması ile sonuçlanmaktadır. Liu ve diğerleri, ikili baziklik endeksi (CaO/SiO_2) 1,9 olan $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemindeki pota rafinasyon cürufunun ağırlıkça %3, %8, %12 ve %16 grafit ihtiva eden MgO-C refrakterler ile yaptığı ıslatma açılarını araştırmışlardır. Refrakterler, sadece grafit oranı bakımından farklı olup diğer reçete bileşenleri ve üretim yöntemi aynı tutulmuştur. Yazarlar, aynı zamanda saf MgO ve grafit için yaptıkları deney çalışmalarını, argon atmosferli fırın içerisinde gerçekleştirmişlerdir. 1300 °C'ye ısıtılan fırın içerisine incelenen refrakter üzerindeki granül hale getirilmiş cüruf servis edilmiştir. Görünür çap, yükseklik gibi ıslatma parametreleri verileri, yüksek çözünürlüklü kamera ile belirli periyotlarla alınmış görüntüler üzerinden elde edilmiştir. Araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen deney sonuçları şekil 2.28'de verilmiştir (Z. Liu vd., 2018).

Çalışma sonuçları göstermektedir ki refrakterdeki grafit miktarı arttıkça ergimiş cüruf ile refrakter arasındaki ıslatma açısı artmaktadır. Ağırlıkça %3 grafit ihtiva MgO-C ile diğer refrakterler karşılaştırıldığında ıslatma açısında belirgin bir artış gözlemlenirken ağırlıkça %8, 12 ve 16 grafit ihtiva eden refrakterler arasında ıslatma açısındaki artış görece daha azdır. Artan ıslatma açısıyla birlikte cürufun refraktere penetrasyonunu düşmektedir. Saf grafitten saf magnezyaya kadar ki deney

çalışmalarında cürufların görünür hacimlerinin azalması, cürufun refrakter yüzeyine yayılmasıyla birlikte açık olan por ve kanallardan içeriye penetre olduğunun bir kanıtıdır (Z. Liu vd., 2018).

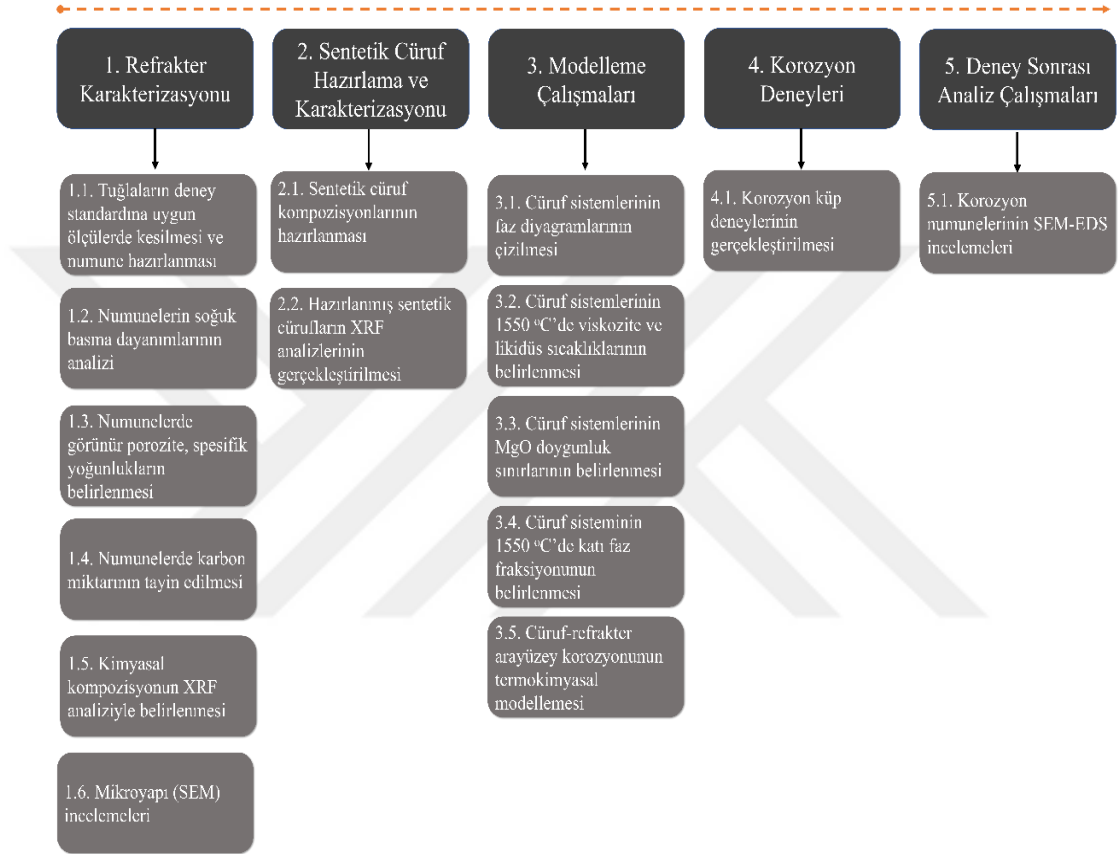


Şekil 2.28 : (a) MgO-C refrakterlerinin erimiş cüruf ile ıslatma işlemi: (1) saf MgO, (2) %3 C, (3) %8 C, (4) %12 C, (5) %16 C ve (6) saf grafit. (b) Zamana bağlı ıslatma açısının değişimi (Z. Liu vd., 2018).



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması şekil 3.1’ de verilen deneysel kurguda ilerletilmiştir.



Şekil 3.1 : Tez çalışmasının deney kurgusu.

Bu kapsamda öncelikle yerli bir refrakter üreticisinden EAO cüruf seviyesinde kullanılan pul grafit ve ergimiş magnezya bileşenlerinden oluşan MgO-C tuğla temin edilmiştir. Bu kompozit refrakterlerin öncelikle fiziksel, kimyasal ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Daha sonrasında %20 ve %30 FeO_t ihtiva eden 1.5 bazıklık oranına (CaO/SiO₂) sahip CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO-MgO cüruf sistemi sentetik olarak hazırlanmıştır.

Refrakter ile sentetik cürufların karakterizasyonu işlemleri neticesinde elde edilen sonuçlara müteakip FactSage™ 8.1 termodinamik modelleme yazılımıyla cüruf

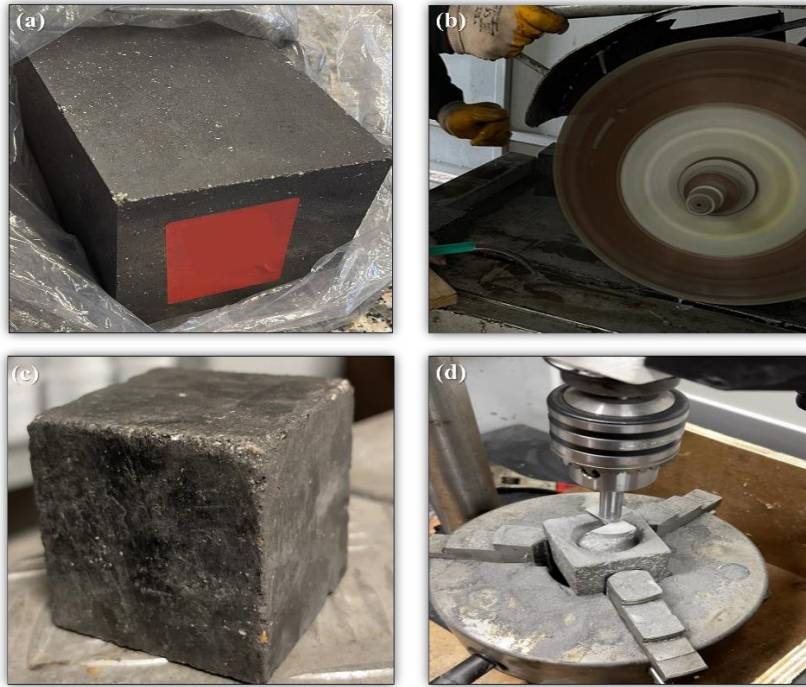
sistemi ve cüruf-refrakter arayüzey reaksiyonları özelinde termodinamik ve termokimyasal modellemeler gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan cürufların MgO-C refrakterlerdeki korozyon etkisini incelemek üzere statik küp testleri gerçekleştirilmiş; enine kesitler alınarak Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) analizleri yapılarak artan miktarda FeO ihtiva eden CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO cüruf sistemlerinin MgO-C refrakter üzerindeki korozyon etkisi irdelenmiştir. Tez çalışmasında artan oranda FeO içeren sentetik cüruflar %10, A1 (%20) ve A2 (%30) olarak isimlendirilmiştir.

3.1 Refrakter Karakterizasyon Çalışmaları

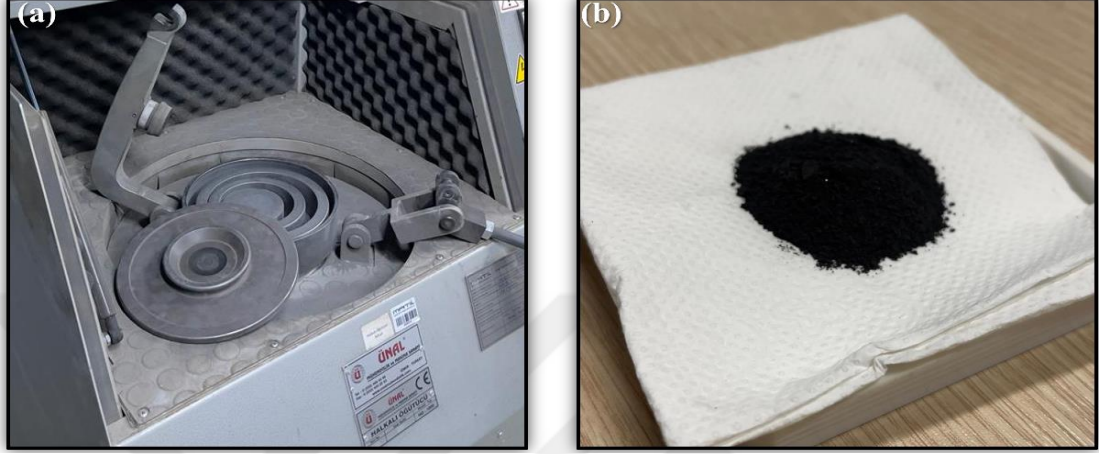
3.1.1 Numune hazırlama

MK-7 ölçülerindeki tuğlalardan şekil 3.2’de görüleceği üzere statik küp korozyon testleri ve soğuk basma dayanım analizleri için sulu gönye testere kullanılarak 5x5x5 (cm) ölçülerinde küpler çıkartılmıştır. Bu küpler daha sonrasında dikey matkap ile 35 mm çapında silindirik olarak delinerek statik küp korozyon testine hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numuneler oksidasyonu engellemek için kapalı muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2 : Statik küp korozyon testi için numune hazırlama safhaları : (a) MgO-C tuğla (b) gönye testere ile kesim işlemi (c) MgO-C tuğla küp numunesi (d) küp delme işlemi.

XRF ve kızdırma kaybı analiz numuneleri için görece daha küçük boyutlara kesilen numuneler, şekil 3.3’de verilen halkalı değirmen (Ünal Mühendislik™, Türkiye) kullanılarak 60-300 µm boyut aralığına öğütülmüştür. Öğütücü haznede kontaminasyonu engellemek adına aynı refrakter için ön bir öğütme işlemi yapılmış ve ilk öğütme dökülerek analiz kapsamına alınmamıştır.



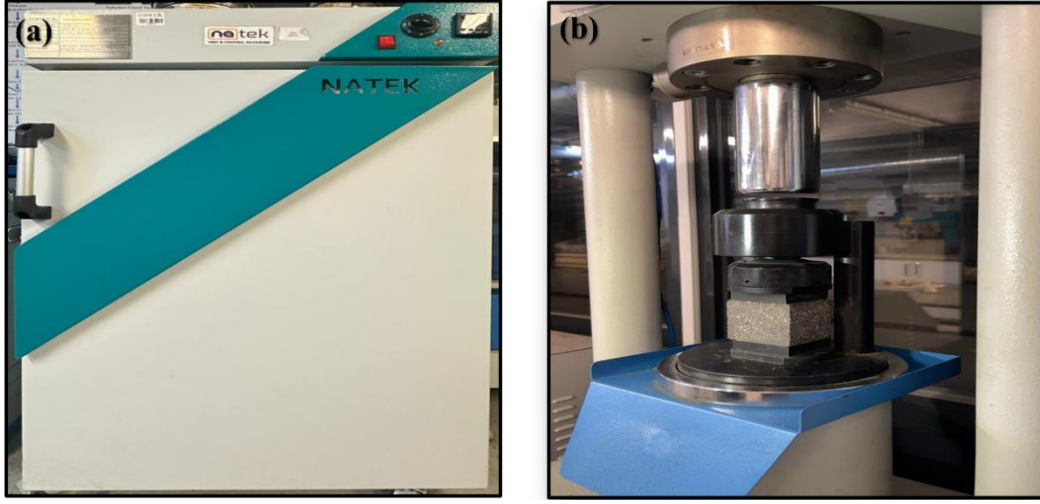
Şekil 3.3 : (a) Ünal Mühendislik™ halkalı değirmen (b) öğütülmüş refrakter numunesi.

3.1.2 Soğuk basma dayanım analizi

Soğuk basma mukavemeti, oda sıcaklığındaki refrakter malzemenin hasar meydana gelmeden önce dayanabileceği birim alan başına maksimum yük olarak tanımlanır ve denklem 3.1’de belirtildiği üzere hasarın meydana geldiği yükün, yükün uygulandığı enine kesit alanına bölünerek hesaplanır. Bu denklemde C: soğuk basma dayanımını (N/mm²), F: hasar anındaki maksimum yükü (N), A: yükün etki ettiği yüzey alanını (mm²) temsil etmektedir.

$$C = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Şekil 3.4’ de görüldüğü üzere 5x5x5 cm ölçülerinde kesilen numunelerin 110 °C ortam sıcaklığındaki etüvde (Natek™, Türkiye) 2 saat kurutulması akabinde ASTM C133-97 standardına göre Beton Test Presi (Test Center™, Türkiye) kullanarak soğuk basma dayanım ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Refrakter malzemenin soğuk basma mukavemetinin pres yönüne göre değişiklik göstermesinden dolayı testler, üretici firmadan alınan pres yönü bilgisine müteakip üçer kez gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.4 : (a) Natek™ etüv fırını (b) Test Center™ beton test presi cihazı ile numunelerin soğuk basma dayanım testi.

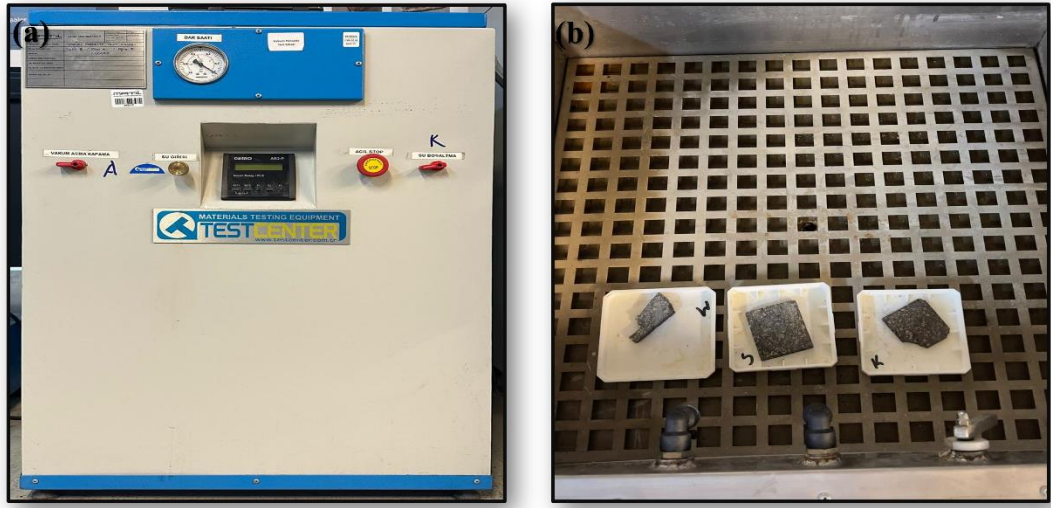
3.1.3 Görünür porozite ve yoğunluk testi

Refrakter malzemelerden alınan ve ilk ağırlık tartımları yapılan hurda refrakter numunelerde ASTM C-20 standardı baz alınarak Arşimet prensibine göre görünür porozite, yoğunluk ve su emme miktarları belirlenmiştir. Bu kapsamda ilk ağırlık tartımları yapılan numuneler, şekil 3.5’de görülen vakum porozite test cihazı (Test Center, Türkiye) kullanılarak 0,5 bar basınçtaki sulu vakum ortamında 24 saat bekletilmiş ve doyurulmuş numunelerde ikincil ağırlık tartımı yapılmıştır. Daha sonrasında numuneler saf distile su ortamında askıda bırakılmış ve sudaki ağırlıkları ölçülerek denklem 3.2, 3.3 ve 3.4’e göre ilgili fiziksel özellikleri hesaplanmıştır. Bu denklemlerde m_1 : kuru ağırlık, m_2 : doyurulmuş ağırlık ve m_3 : doyurulmuş numunenin su ortamındaki askı ağırlığını ifade etmektedir.

$$\text{Su emme miktarı (\%)} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Görünür porozite (\%)} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Katı yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \left(\frac{m_1}{m_2 - m_3} \right) \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.5 : (a) vakum porozite test cihazı (b) vakum ortamındaki tuğla numuneleri.

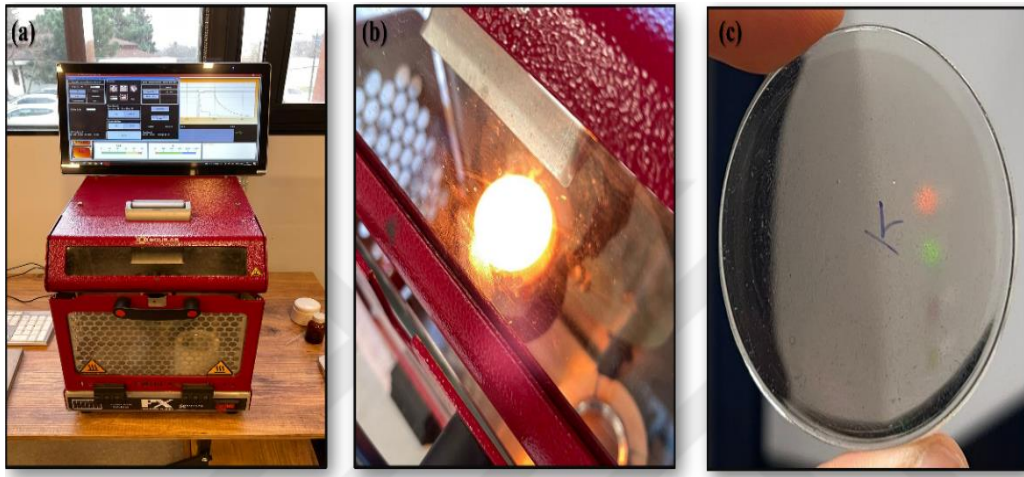
Refrakter malzemelerde karbon miktarı tayini, kızdırma kaybı analizi prensibine göre ASTM D7348 standardı baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş numuneler hassas tartım yapılarak ağırlığı bilinen α -Al₂O₃ pota içerisinde alınmış ve etüvde (Natek™, Türkiye) 110 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek bünyedeki muhtemel nem uzaklaştırılmıştır. Tekrar tartım alındıktan sonra, potalar şekil 3.6’da gösterilen atmosferik ortamı kül fırınında (Protherm™ PLF, Türkiye) 920 °C sıcaklıkta 12 saat bekletilmiştir. Numuneler daha sonrasında desikatörde 2 saat soğumaya bırakıldıktan sonra tekrar tartım alınarak aşağıdaki denkleme göre kızdırma kaybı miktarları belirlenmiştir. Bu analizde bünyeden toplam grafit ile reçine de uzaklaşmaktadır. Üretici firmadan alınan bilgiye göre tuğla harmanında kullanılan reçine miktarı toplam kızdırma kaybı miktarından çıkartılmıştır.



Şekil 3.6 : (a) Protherm™ PLF kül fırını (b) fırın iç haznesi.

3.1.4 Kimyasal analiz (XRF)

Öğütülmüş ve kızdırma kaybı gerçekleştirilmiş numunelerde kimyasal kompozisyonu belirlemek üzere dalga boylu XRF analizi gerçekleştirilmiştir. Numuneler, şekil 3.7’ de görülen indüksiyon ısıtmalı eritiş cihazında (EquiLab™ F1 Electric Fluxer, İspanya) 9 gr %66 LiB₄ ve %34 LiBO₂ karışımına 1 gr kızdırma kaybı yapılmış numune olacak şekilde karıştırılmış ve 900 °C’ye kademeli ısıtılarak füzyona uğratılması akabinde platin kalıp içerisinde dökülerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.7 : XRF numune hazırlama süreci: (a) EquiLab™ F1 eritiş enstrümanı (b) numune hazırlama (c) eritiş numunesi.

Kimyasal analizler, Rh X-ışını tüplü WDXRF analizi enstrümanı (Bruker™ S6 Jaguar, Almanya) ile 30 kV ve 10 mA şartlarında enstrümanın Smart-Quant WD yazılımı kullanılarak kantitatif olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 : Bruker™ S6 Jaguar XRF enstrümanı.

3.2 Cüruf Sentezi

Öncü cüruf sentezi ve karakterizasyon işleminde şekil 3.9’ de gösterilen süreç takip edilmiştir.



Şekil 3.9 : Sentetik cüruf hazırlamada takip edilen süreç şeması.

Bu bağlamda önce çizelge 3.1’ de kompozisyonları verilen %20 ve %30 FeO ihtiva eden ve baziklik oranı ($B_2=CaO/SiO_2$) 1,5 olan cüruf sistemleri analitik kalitede toz oksitler (CaO: %99,5 ZAG, Al_2O_3 : %98,5 Merck, MgO: %99 Merck, SiO_2 : %99 Alfa Aesar, Fe_2O_3 : %99,9 Alfa Aesar) kullanılarak hazırlanmıştır.

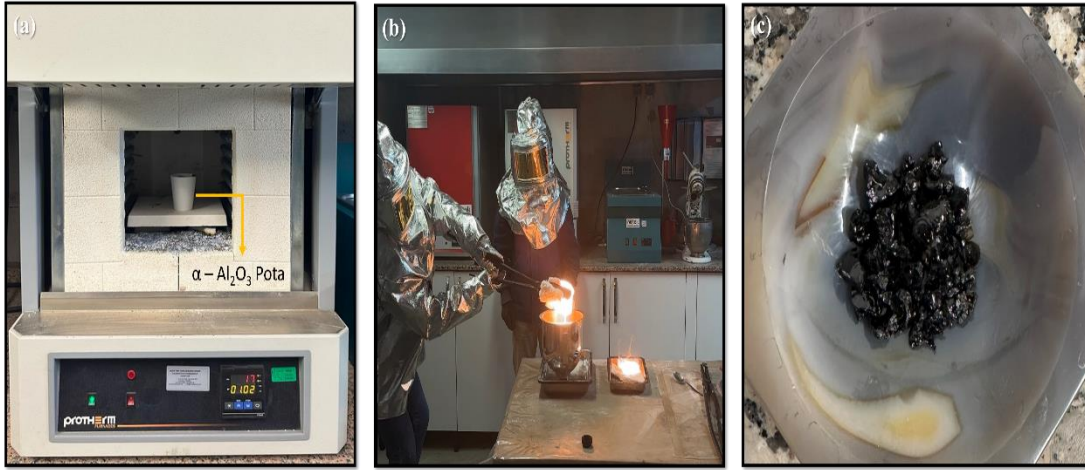
Çizelge 3.1 : Çalışma cürufların kimyasal kompozisyonları.

Nu	Bileşenler (% ağı.)					Baziklik (CaO/SiO ₂)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO _t	
A ₁	39	10	26	5	20	1,5
A ₂	33	10	22	5	30	1,5
A1 (XRF)	37,38	11,54	26,15	4,49	20,44	1,43
A2 (XRF)	33,38	11,29	22,08	4,01	29,24	1,44

Sistemde demir (II) oksidi, FeO, stabil kılmak için stokiyometrik olarak demir (III) oksit, Fe_2O_3 ve metalik demir tozu ilave edilmiştir. Tartımlar Fe_2O_3 ’in FeO’ ya indirgenme reaksiyonuna müteakip denklem 3.5’e göre yapılmıştır.



Ergitme işlemi, $\alpha-Al_2O_3$ pota içerisinde cüruf sistemlerinin FactSage™ 8.1 yazılımında likidüs sıcaklıklarının belirlenmesine müteakip bu sıcaklığın 30 °C üstüne 12 °C/dakika ısıtma hızında ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıkta 40 dakika bekletilen cüruflar akabinde saf distile suya dökülerek camlaştırılmıştır. Sentezlenen cüruflar daha sonrasında filtre edilerek kurutulmuş ve volfram karbür, WC, hazneli öğütücü içerisinde öğütülerek gerek korozyon testi gerekse kimyasal analiz için hazır hale getirilmiştir. Sentezlenen cürufların kimyasal analizleri (XRF) refrakter işlemlerinde takip edilen deneysel prosedür ile aynı olarak gerçekleştirilmiştir. Sürece ait görüntüler şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10 : Cüruf hazırlama sahfları: (a) fırın iç haznesi ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pota, (b) ergitme sonrası su verme işlemi, (c) su verilmiş sentez cürufu.

3.3 Termokimyasal Modelleme Çalışmaları

Termodinamik veri tabanları, yüksek sıcaklıktaki üretim süreçlerinde meydana gelen karmaşık kimyasal reaksiyonları analiz etmek için çok faydalıdır. Fiziksel ve sağlam termodinamik modellere dayanan veri tabanları, üretim süreçlerinde ve araştırma safhalarında yol gösterici faz diyagramları ve bu tez çalışmasının da konusu olan çelik üretim süreçlerinde refrakter korozyonu gibi kimyasal reaksiyonlar için kapsamlı bilgi sağlayabilir. Korozyonla ilgili çok sayıda deneysel araştırma yapılmış olmasına rağmen, yeni çelik kalitelerinin geliştirilmesi ve çalışma koşullarındaki optimizasyonlar, yeni refrakter tasarımlarını da gerekli kılmaktadır. Bu tür deneyler pahalı ve zaman alıcı olduğundan doğru termodinamik veri tabanlarıyla donatılmış modelleme yazılımları yeni refrakterlerin tasarımına yardımcı olmakla birlikte proses koşullarının optimize edilmesine olanak sağlayabildiğinden giderek popüler bir araç haline gelmektedir. Son zamanlarda ticari termodinamik yazılımlarda yaygın olarak kullanılan termodinamik modelleri detaylı bir şekilde irdelemiştir. Elementlerin veya örneğin oksitler gibi stokiyometrik örneklerinin Gibbs enerjileri tanımlandıktan sonra, bunlar çözeltinin Gibbs enerjisini tanımlamak üzere birleştirilebilir. Termodinamik modeller arasındaki en belirgin fark, çözeltinin entropisini tanımlama şeklidir. Pek çok model, çözeltide veya çözeltinin belirli bir alt örgü çözüm bölgesinde çözeltiyi oluşturan bileşenlerin ideal karışımına dayanır. Ergimiş cüruf için yaygın olarak kullanılan en güçlü modellerden biri, ergimiş silikat yapının ağ kırma davranışındaki kısa sıralama davranışını baz alan Modifiye Kuasikimyasal Modeldir (Jung vd., 2015).

Bu tez çalışmasında, diğer ticari yazılımlar arasında oksit sistemleri için en kapsamlı termodinamik veri tabanlarından birisine sahip olan ve çelik üretimi de dahil olmak üzere birçok pirometalurjik süreçlerin analizi ve modellenmesinde kullanılan ve arayüzü şekil 3.11’de verilen FactSage™ 8.1 termodinamik modelleme yazılımı kullanılmıştır. FactSage™, bileşikler ve çözeltiler olmak üzere iki tür veri tabanından oluşur. Bileşik veri tabanları temel olarak stokiometrik katı, sıvı ve gaz bileşenler içindir. Çözelti verileri, katı ve sıvı alaşımlar, seramikler, cüruflar, tuzlar vb. içindir (Bale vd., 2016).

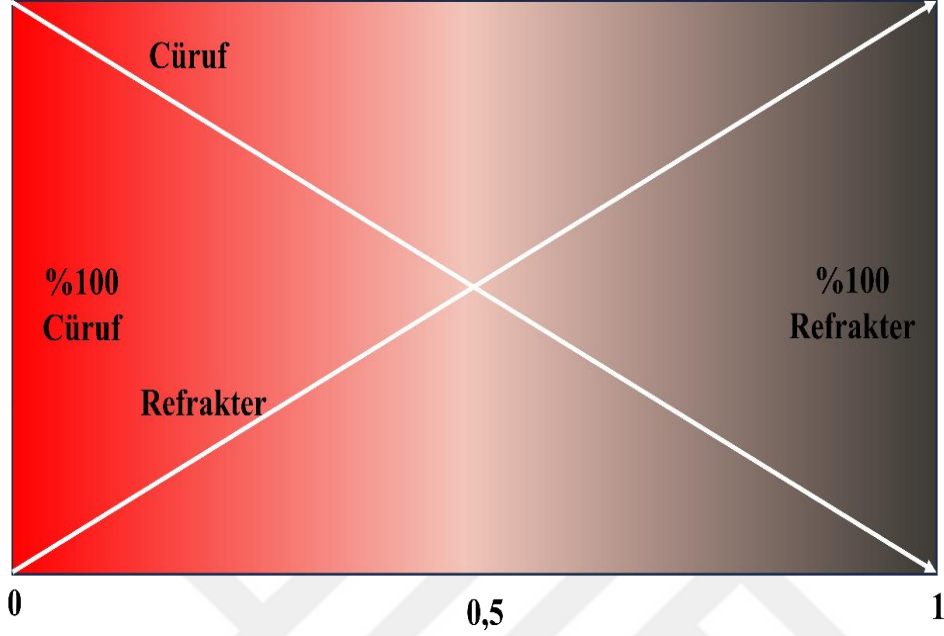


Şekil 3.11 : FactSage™ 8.1 yazılımı arayüz görüntüsü.

3.3.1 Korozyon modelleme çalışmaları

Cüruf ve refrakter arayüzeyinde gerçekleşen yüksek sıcaklık reaksiyonları FactSage™ 8.1 termodinamik modelleme yazılımının FTOxid ve FactPS veritabanları kullanılarak “Equilib” modülüyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12, cüruf ve refrakter arasındaki etkileşimin simülasyon modelini göstermektedir. Model, cüruf ile refrakter arasındaki termodinamik dengenin, cürufun sürekli olarak refraktere penetre olduğu durumdaki değişimini yansıtmaktadır. K, reaksiyon oranı; R, refrakter, C, cüruf olduğu durumda reaksiyon oranı $C/(C+R)$ olarak tanımlanır. K, ne kadar büyükse korozyon o kadar ciddidir. Model çalışmaları, refrakter ve cüruf

kimyasal kompozisyonları belirlendikten sonra C: $\langle A \rangle$ ve R: $\langle 1-A \rangle$ ve A: 0-1 arasında her bir reaksiyon adımı 0.1 olacak şekilde, 1550 °C’ de ve $a_{(Fe)} = 1$ olduğu şartlarda sadece çözelti fazları dahil edilerek çalışılmıştır.



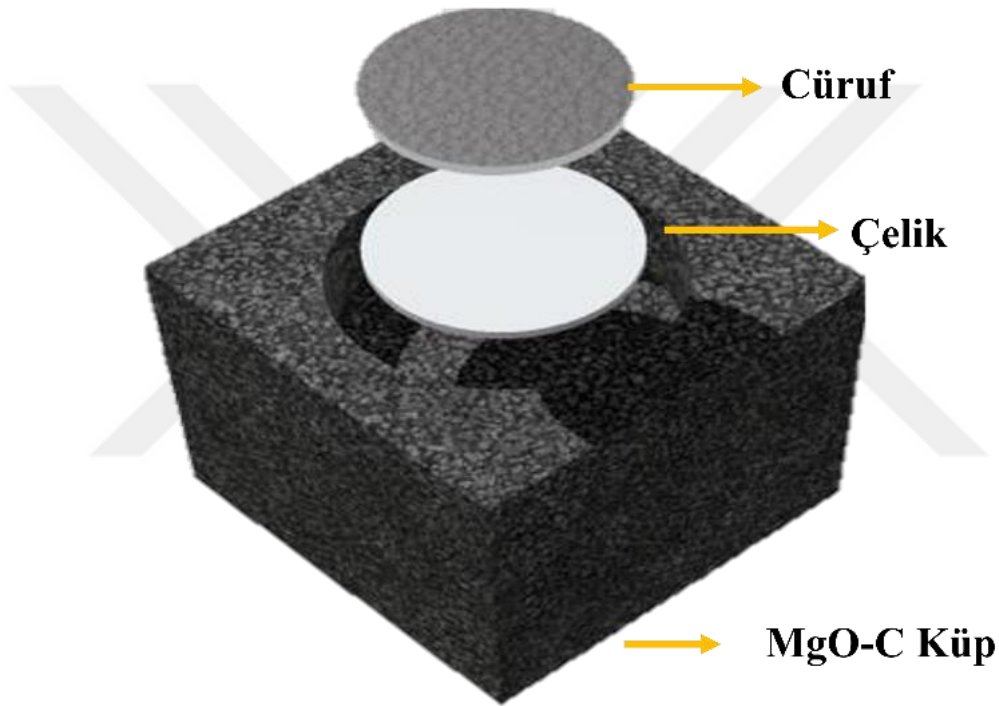
Şekil 3.12 : C/S+R oranı olarak tanımlanan X reaksiyon oranının bir fonksiyonu olarak cüruf ve pota arasındaki etkileşimin simülasyon modeli.

3.4 Korozyon Deneyleri

Reynaert ve diğerleri, cüruf-refrakter korozyon araştırmalarında kullanılan test yöntemlerini dinamik ve statik grup altında incelemişlerdir. Statik testler, cürufun ve de refrakterin herhangi bir karıştırma dinamiği altında olmadığı testlerdir. Bu testler genellikle çalışma koşulları altında fiilen gözlemlenene kıyasla düşük korozyon hızları ile sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte, refrakterler ile aşındırıcı ortam arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları incelemek için faydalıdırlar. Diğer yandan, dinamik testler, aşındırıcı ortamın veya refrakterin bir karıştırma dinamiği altında olduğu testlerdir. Dinamik testlerdeki deneysel koşullar, statik testler ile karşılaştırıldığında genellikle endüstriyel çalışma koşullarına daha yakın olmakla birlikte deneylerin gerçekleştirilebilmesi daha zordur (Reynaert, 2020).

Bu tez çalışmasında mevzubahis cüruf sistemlerinin korozi etkisi şekil 3.13’de gösterilen statik küp testi ile incelenmiştir. Bu test yöntemi tipik olarak küp şeklinde refrakter malzemenin ortasında silindirik bir delik açılması ve aşındırıcı ortamın bu çukura yerleştirilmesinden sonra numuneler, ilgili atmosfer koşullarına maruz

kalacağı bir ortamda belirli bir sıcaklığa ısıtılır. Bu sıcaklıkta arayüzey reaksiyonlarının gerçekleşmesi için belirli bir süre beklendikten sonra refrakter ani olarak soğutulabilir ya da fırın ortamında kendiliğinden soğumaya bırakılabilir. Benzer şekilde farklı atmosferik şartlarda çalışılarak bunun etkisi incelenebilir. Test sonrasında numune üzerinde temel görsel incelemeler yapılabilir. Kalitatif olarak aşınma miktarları çalışılabilirken; kantitatif olarak aşındırıcı ortam ve refrakter arayüzeyinde oluşan yeni fazlar X-Işını Kırınım (XRD) metodu ile çalışılabilir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ile birlikte elementel haritalama yapılabilir.



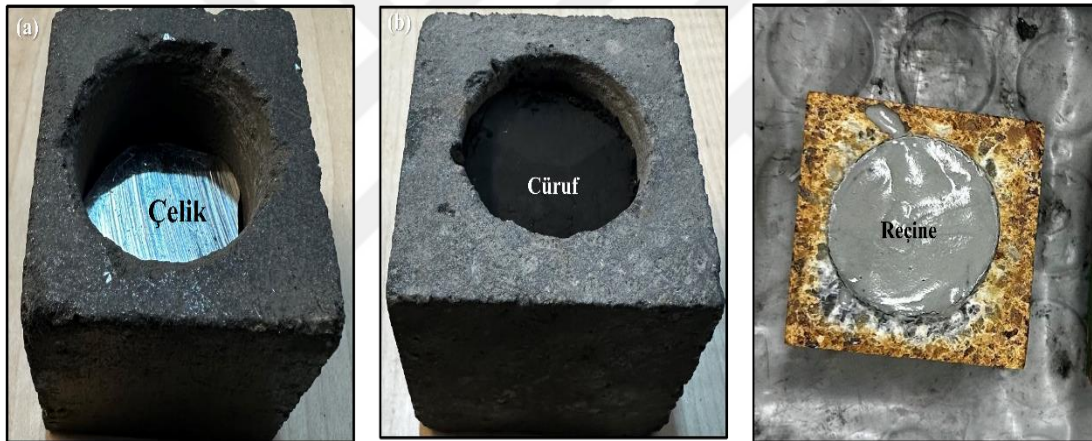
Şekil 3.13 : Statik küp korozyon testinin şematik gösterimi.

Numune hazırlama başlığında anlatıldığı üzere MgO-C tuğla sulu testere ile kesilerek kenar uzunluğu 50 mm olan küpler çıkartılmış ve numunelerin ortası 35 mm çap genişliğinde ve 30 mm derinliğinde delinmiştir. Ön sentez cürufları, kimyasal kompozisyonu optik emisyon spektrometresi ile belirlenen ve çizelge 3.2’de verilen B500 kalite yapı donatı çeliği üzerlerine yerleştirilmiştir. Bunun amacı atmosferik fırın içerisinde yapılan deneylerde cüruf kompozisyonunda etkisinin incelenmesi hedeflenen demir (II) oksidin, FeO, metal banyo ile dengede kalmasına vesile olarak aktivitesini 1 kılmaktır. Bu sayede Fe^{2+} nin Fe^{+3} e yükseltgenmesinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 3.2 : B500 kalite yapı donatı çeliğinin kimyasal kompozisyonu.

Kimyasal Kompozisyon (ağ. %)						
C	Mn	Si	Cr	S	P	Fe
0,19	1,2	0,18	0,009	0,0049	0,0109	Denge

Öğütülmüş ve 25 gram tartılmış cüruf numuneleri, sulu testere ile kesilen ve ağırlıkları 50 grama gelinceye dek taşlanan çelik numuneleri üzerine yerleştirilmiştir. SiC rezistanslı ve atmosferik ortamlı fırın içerisinde (Natek Technology, numuneler 15 °C/dakika ısıtma hızlarında 1550 °C'ye çıkartılmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dakika tutulduktan sonra numuneler, fırın kapatılarak içeride soğutmaya bırakılmış ve çıkarıldıklarında küp çukuru zarar görmemesi adına reçine ile doldurulmuştur. Numuneler daha sonrasında enine kesilerek SEM ve EDS analizlerine tabii tutulmuştur. Sürece dair görüntüler şekil 3.14'de verilmiştir.

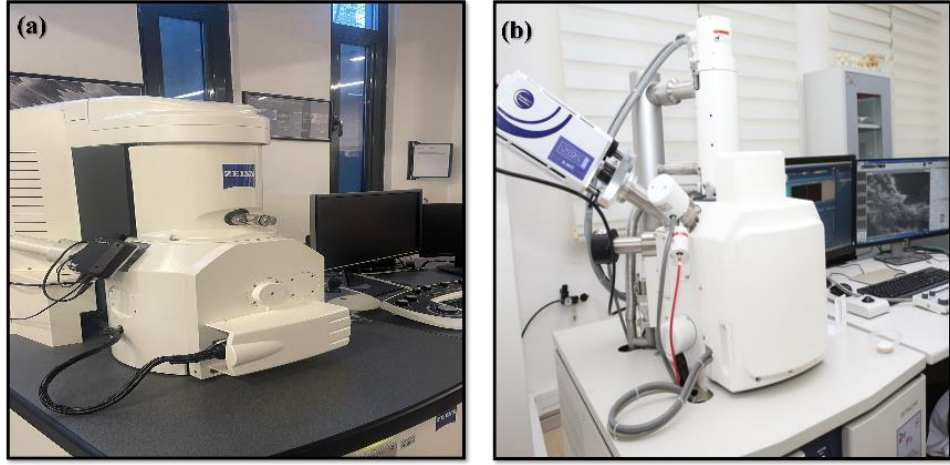


Şekil 3.14 : Korozyon deney süreci: (a) çelik numunesinin yerleştirilmesi (b) cüruf numunesinin yerleştirilmesi (c) deney sonrası oksidasyona uğramış refrakter numunesi.

3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Mikroyapı incelemeleri, numuneleri herhangi bir yüzey hazırlama işlemine tabii tutmadan iletken bakır bant ile kaplanarak taramalı elektron mikroskobunda (Zeiss™ Evo MA 10, Almanya; Hitachi™ SU3500 T2) refrakter numuneleri için ikincil elektron (SE) ve korozyon arayüzeyleri için geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleri alınarak gerçekleştirilmiştir. EDS, (EDAX™, Japonya; Oxford™ XACT) ile çizgi, nokta ve alan taramaları yapılarak arayüzey fazların belirlenmesi ve korozyon mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır. Bununla birlikte MgO-C tuğla

numunelerinin mikroyapı görüntüleri optik mikroskop (Zeiss™ M2M Imager) kullanarak incelenmiştir.



Şekil 3.15 : Taramalı elektron mikroskopları: (a) Zeiss™ Evo MA 10 (b) Hitachi™ SU3500 T2.



4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

4.1 Refrakter Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1 Fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonuçları

MgO-C tuğla numunelerinde yapılan kimyasa analiz, soğuk basma dayanımı, görünür porozite ve yığın yoğunluk analiz sonuçları çizelge 4.1’de verilmiştir.

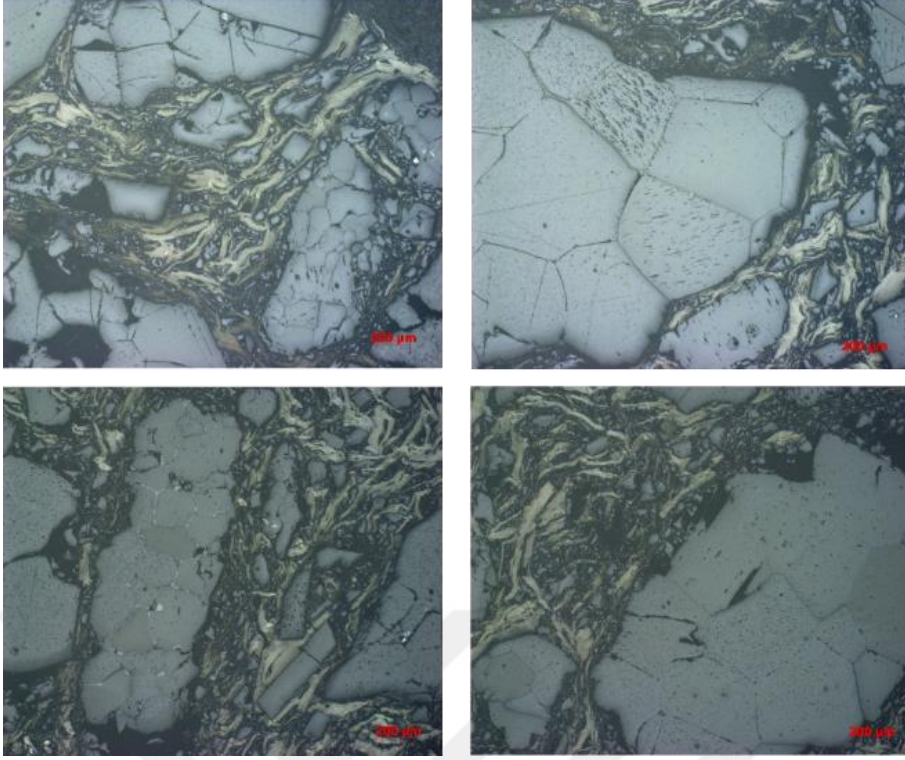
Çizelge 4.1 : MgO-C refrakter fiziksel özellikleri.

		Değerler
Kimyasal Kompozisyon (ağ. %)	MgO	86,08
	SiO ₂	0,91
	CaO	1,50
	Al ₂ O ₃	0,74
	Fe ₂ O ₃	0,28
	Na ₂ O	0,38
	C	10,02
Soğuk Basma Dayanımı (MPa)		56
Görünür Porozite (%)		4,88
Yığın Yoğunluk (g/cm ³)		3,02

4.1.2 Mikroyapı incelemeleri

4.1.2.1 Optik mikroskop incelemeleri

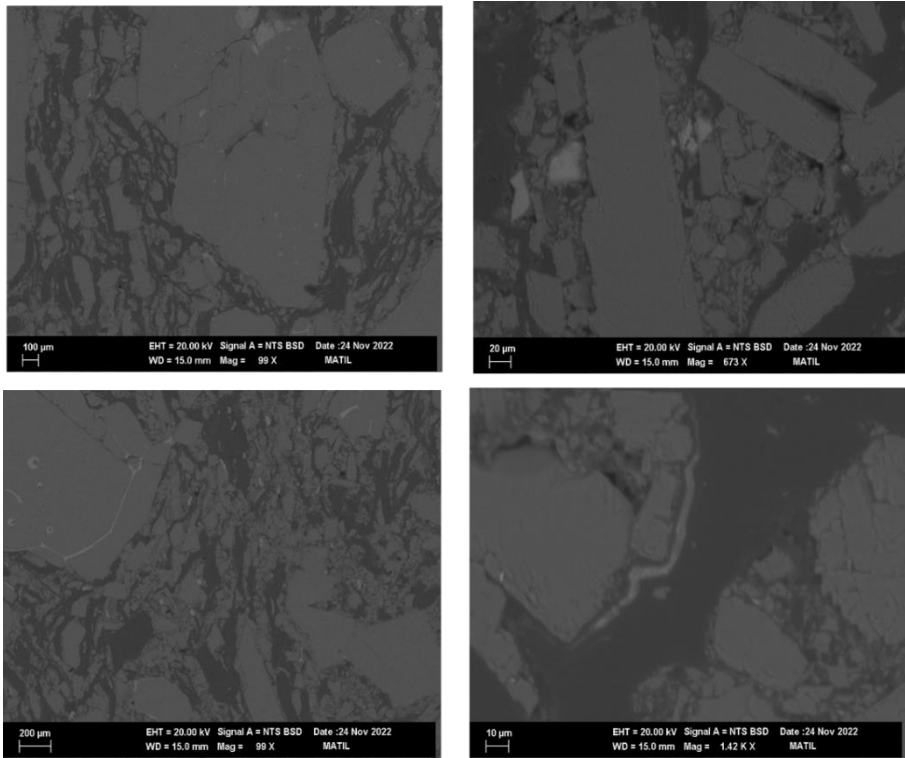
Optik mikroskop ile MgO-C tuğla numunelerinde yapılan mikroyapı incelemeleri şekil 4.1’de verilmiştir. Buna göre refrakterin ergimiş magnezya agregalarından ve grafitten oluştuğu görülmekte olup yapıyı oluşturan agrega boyutları birkaç milimetreden 100 mikron boyutlarına kadar değişiklik göstermektedir.



Şekil 4.1 : MgO-C tuğla mikroyapısı OM görüntüleri (100x).

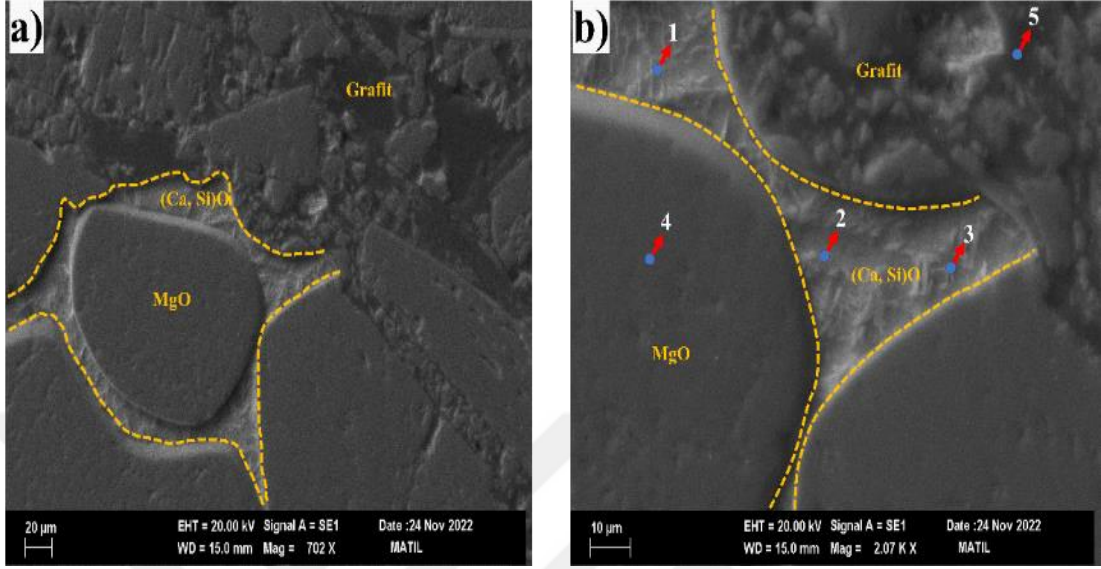
4.1.2.2 SEM incelemeleri

MgO-C tuğla numunelerinin SEM incelemeleri şekil 4.2’de verilmiştir.



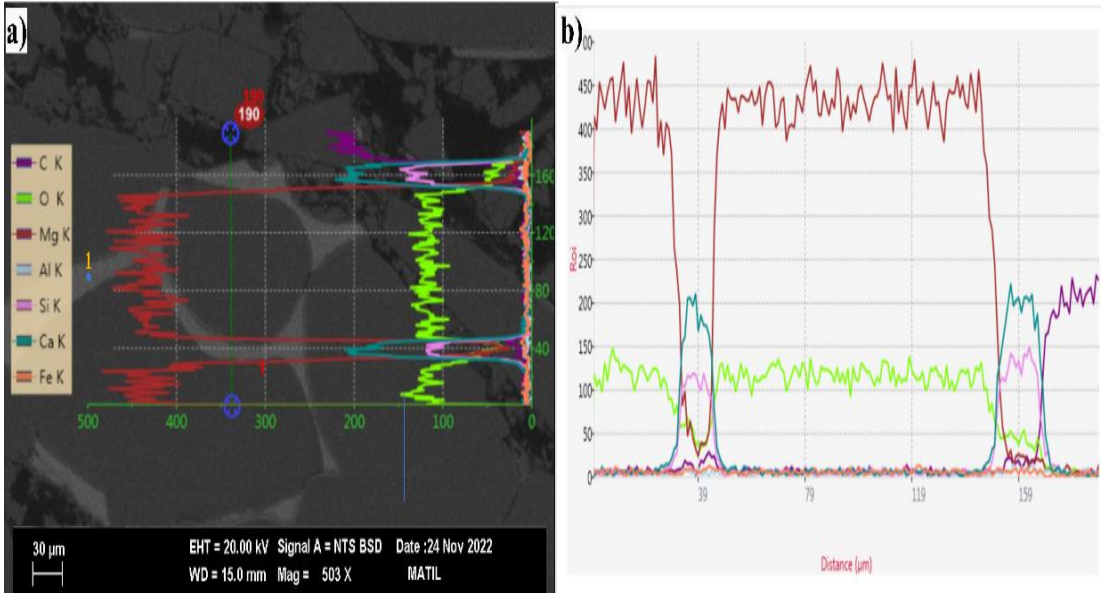
Şekil 4.2 : MgO-C tuğla mikroyapısı SEM incelemeleri.

Yapılan SEM incelemelerinde agregaları oluşturan magnezya taneleri arasında taneyi bir film gibi şeklinde saran safsızlıklar tespit edilmiş olup ilgili safsızlıkların SEM görüntüsü şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3 : MgO-C mikroyapısının SEM (SE) görüntüsü (a) 700x (b) 2000x.büyütmede EDS analizi noktaları

MgO-C bünyesindeki agregaları film şeridi şeklinde saran safsızlıkların tespiti için EDS çizgi ve nokta analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4 : MgO-C tuğla mikroyapısındaki safsızlıkların (a) SEM-BSE görüntüsü (b) EDS çizgi analizi spektrumu.

Şekil 4.4’de verilen SEM-EDS analizine göre safsızlık bölgesinin Ca, Si ve O’ce zengin olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.3’de gösterilen noktaların EDS analiz sonuçları çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : MgO-C mikroyapısı EDS element sonuçları.

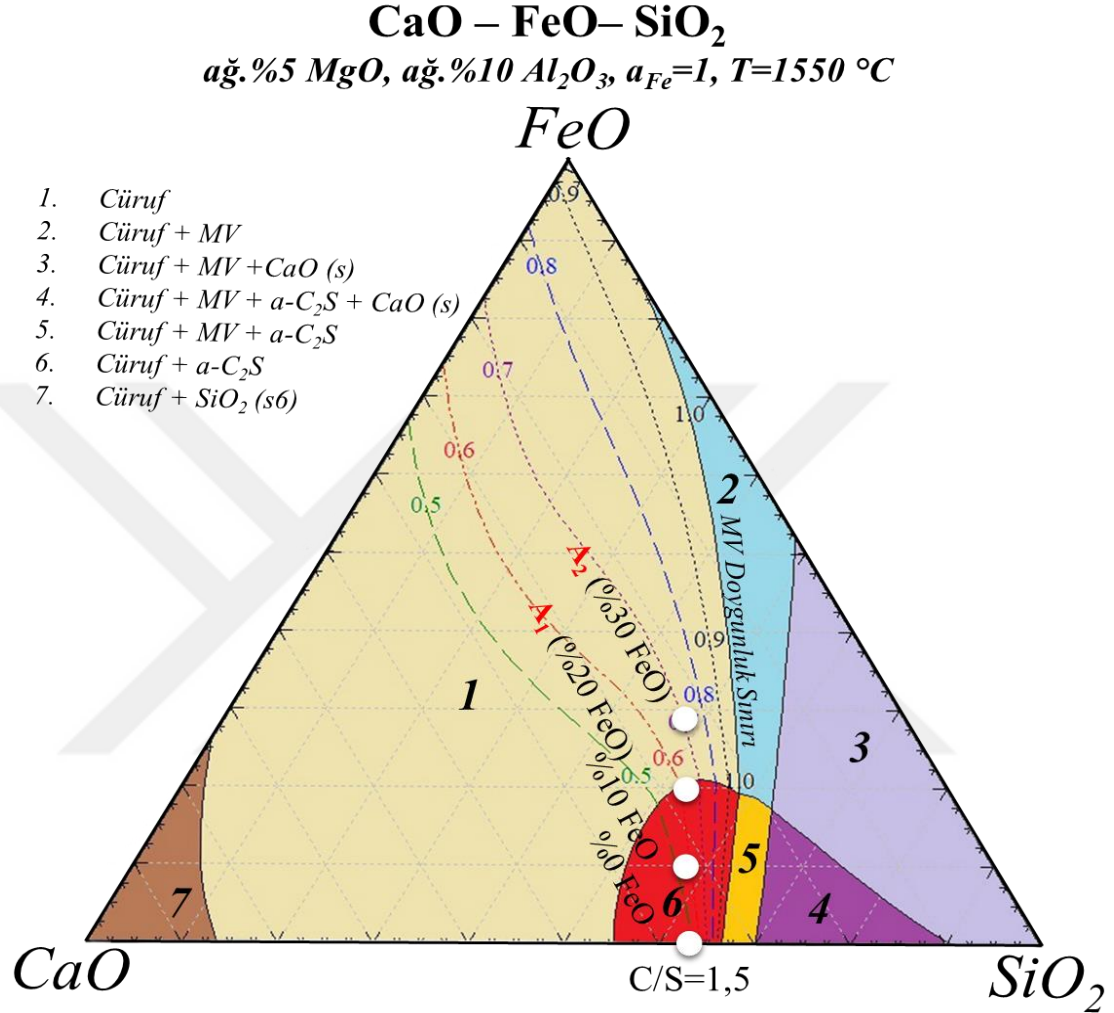
Nu.	Elementel kompozisyon (ağ. %)								Muhtemel Faz
	Ca	Al	Si	Mg	Fe	O	C	S	
1	38,89	-	14,26	3,56	-	37,69	5,59	-	C ₂ S
2	41,92	-	15,28	1,13	-	41,66	-	-	C ₂ S
3	38,80	-	15,06	3,33	-	42,81	-	-	C ₂ S
4	-	-	-	65,75	-	34,25	-	-	MgO
5	-	-	-	0,78	-	12,28	83,24	3,70	Grafit

4.2 Termodinamik Modelleme Sonuçları

4.2.1 Artan FeO miktarının MgO doygunluk sınırına etkisi

Bu tez çalışmasında söz konusu olan cüruf sisteminin faz diyagramı FactSage™ 8.1 kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 4.5’deki CaO-FeO-SiO₂ üçlü faz denge diyagramı, 1550 °C sıcaklıkta ve demir aktivitesi, a_{Fe} , 1 olduğu şartlarda A1 ve A2 cüruflarına ek olarak %10 FeO içeren cüruf kompozisyonların faz denge durumlarını göstermektedir. Diyagramda 1 numaralı faz alanından 2 numaralı faz sınırını ayıran sınır, MV doygunluk sınır çizgisi olup 2 numaralı bölgede cüruf MgO bakımından doygun hale gelmekte ve sistemdeki demir ile magnezyavüstit (MV) katı çözelti fazını oluşturmaktadır. Bu MV fazının aktivite değerleri, diyagram üzerinde izo-aktivite çizgileri ile gösterilmiştir. Diğer yandan diyagramda 1 numaralı faz alanından 6 numaralı faz sınırını ayıran sınır ise CaO doygunluk sınır çizigisi olup bu bölgede CaO sistemdeki SiO₂ ile dikalsiyum silikat (C₂S) katı çözelti fazını oluşturmaktadır. Her iki sınırın kesiştiği nokta ise çift doygunluk noktasıdır. Bu noktanın üzerinde olduğu 5 numaralı faz sınırları bölgesinde cüruf MV ve C₂S fazlarınca doygun hale gelmektedir. Cürufun bu bölgedeki durumu EAO operasyonlarında gerek refrakterin çözünmesini yavaşlatmak gerekse iyi bir cüruf köpürtme pratiği sağlayabilmek adına önemlidir. FacSage 8.1, aynı baziklikte

%10'dan %30'a artan FeO artışının cürufun MgO doygunluk sınırında önemsiz bir artış olduğunu göstermektedir (%11,784'den %12,276' a artış olmuştur).



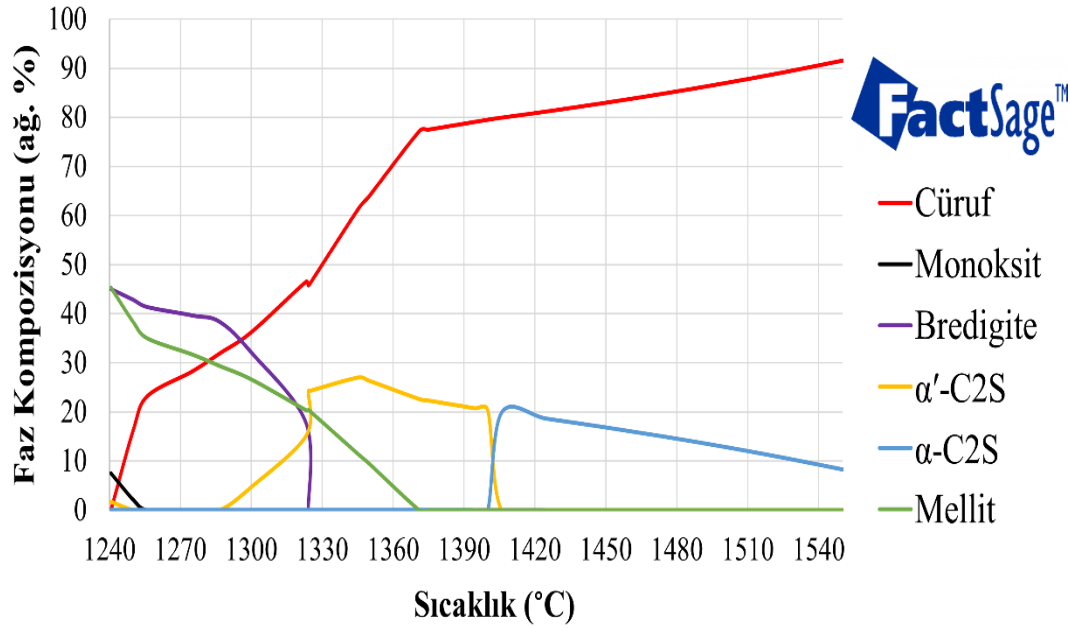
Şekil 4.5 : 1550 °C ve a_{Fe}=1 şartlarında MV fazı izo-aktivte çizgileri içeren CaO-FeO-SiO₂-5MgO-10Al₂O₃ (ağ. %) faz diyagramı.

Daha uzun refrakter ömrü için MgO doygun cüruf çalışmanın daha uzun refrakte ömrü için gereklidir. Ancak FeO artışının, refrakteri çözünme yoluyla aşındırması üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Şekil 4.5'den görüleceği üzere MgO doygunluk sınırının düşürülmesi, baziklik artışı ile daha güçlü olarak ilintili olduğu ilgili faz diyagramının yorumlamasının bir sonucudur.

4.2.2 Artan FeO miktarının viskoziteye ve likidüs sıcaklığına etkisi

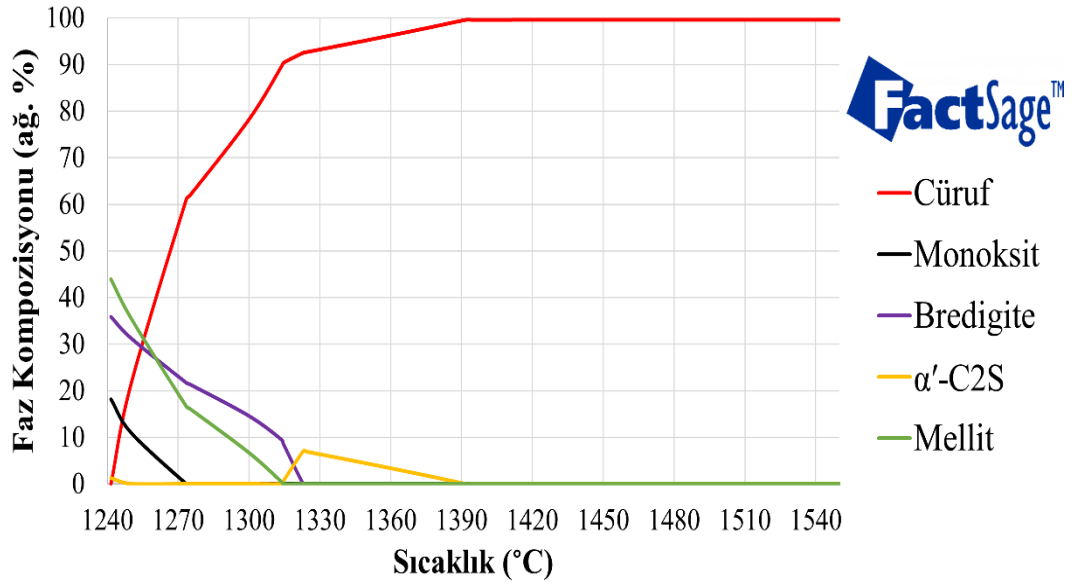
FactSage™ 8.1 yazılımının FTOxid ve FactPS veritabanları kullanılarak cürufların 1550 °C'den itibaren soğumaya bağlı denge faz kompozisyonları belirlenmiş ve 1550

°C sıcaklığında viskozite değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 sırasıyla %10 FeO, A1 (%20 FeO) ve A2 (%30 FeO) cürufplarının denge koşullarında soğumaya bağlı faz dönüşümlerini göstermektedir. Grafiklerin en sol tarafı, cürufun sistemden tamamen kaybolduğu solidüs sıcaklığını gösterirken en sağ tarafı cürufun, bu tez çalışmasında korozyon deneylerinin gerçekleştirildiği 1550 °C sıcaklığındaki faz kompozisyonunu göstermektedir.



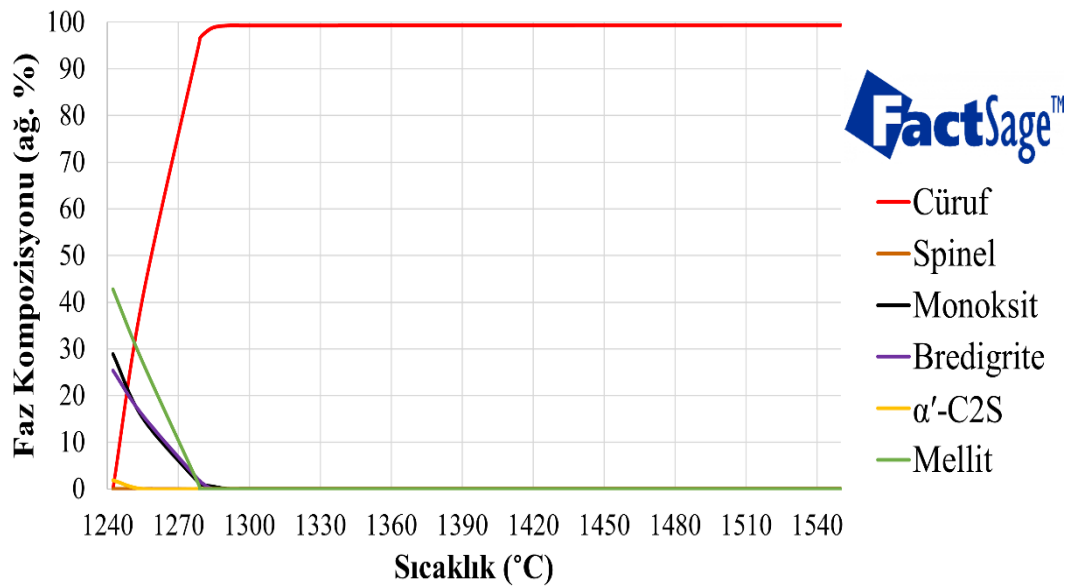
Şekil 4.6 : %10 FeO ihtiva eden CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-FeO (C/S=1,5) cürufunun soğuma denge faz diyagramı.

%10 FeO içeren cüruf, 1550 °C sıcaklığında %8,5 α-C₂S ve %91,5 cüruf fazlarından meydana gelmektedir. Bu sıcaklıktan itibaren denge koşullarında soğuduğunda 1405 °C'de α-C₂S fazı, daha kararlı olan α'-C₂S fazına dönüşmektedir. 1371 °C sıcaklığından itibaren sistemde Mellit fazı (Ca₂MgAl₂O₇, Ca₂MgSi₂O₇, Ca₂AlSi₂O₇^[1+], Ca₂Al₃O₇^[1-] oluşmaktadır. 1324 °C'den itibaren sistemdeki α'-C₂S fazı kaybolmakta ve Bredigite fazı (Ca₇Mg(SiO₄)₄) oluşmaktadır. Solidüs sıcaklığı olan 1241 °C'de cüruf tamamen Mellit, Monoksit ve Bredigite fazlarına dönüşmektedir.



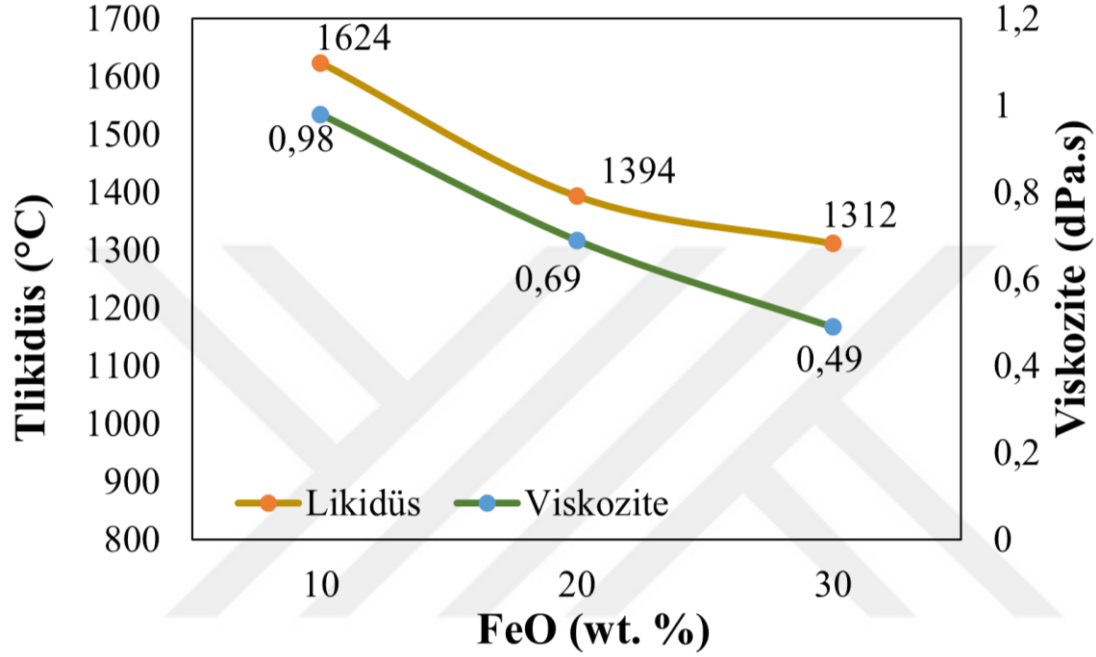
Şekil 4.7 : %20 FeO (A1) ihtiva eden CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-FeO (C/S=1,5) cürufunun soğuma denge faz diyagramı.

%20 FeO ihtiva eden A2 cürufu, 1550 °C’de herhangi bir katı faz içermemekte olup tamamen sıvı haldedir. Bu sıcaklıktan itibaren denge koşullarında soğuduğunda 1391 °C’den itibaren α’-C₂S fazı oluşmakta ve katı faz fraksiyonu artmaktadır. 1323 °C’de Bredigite fazı (Ca₇Mg(SiO₄)₄) ve 1313 °C’de sistemde α’-C₂S fazı kaybolarak Mellit fazı (Ca₂MgAl₂O₇, Ca₂MgSi₂O₇, Ca₂AlSi₂O₇^[1+], Ca₂Al₃O₇^[1-]) oluşmaktadır. Solidüs sıcaklığı olan 1240 °C’de cüruf tamamen Mellit, Monoksit ve Bredigite fazlarına dönüşmektedir.



Şekil 4.8 : %30 FeO (A2) ihtiva eden CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-FeO (C/S=1,5) cürufunun soğuma denge faz diyagramı.

%30 FeO ihtiva eden A2 cürufu, 1550 °C sıcaklığında herhangi bir katı faz içermemekte olup tamamen sıvı haldedir. Bu sıcaklıktan itibaren denge koşullarında soğuduğunda 1284 ve 1279 °C sıcaklıklarında sırasıyla Monoksit ve Bredigite ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) ile Mellit ($\text{Ca}_2\text{MgAl}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{AlSi}_2\text{O}_7^{[1+]}$, $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_7^{[1-]}$) fazları kristallenmektedir. Solidüs sıcaklığı olan 1239 °C’de cüruf tamamen Mellit, Monoksit ve Bredigit fazlarına dönüşmektedir.



Şekil 4.9 : CaO-FeO-SiO₂-5MgO-10Al₂O₃ cüruf sisteminde artan FeO miktarının likidüs sıcaklığına ve viskoziteye etkisi.

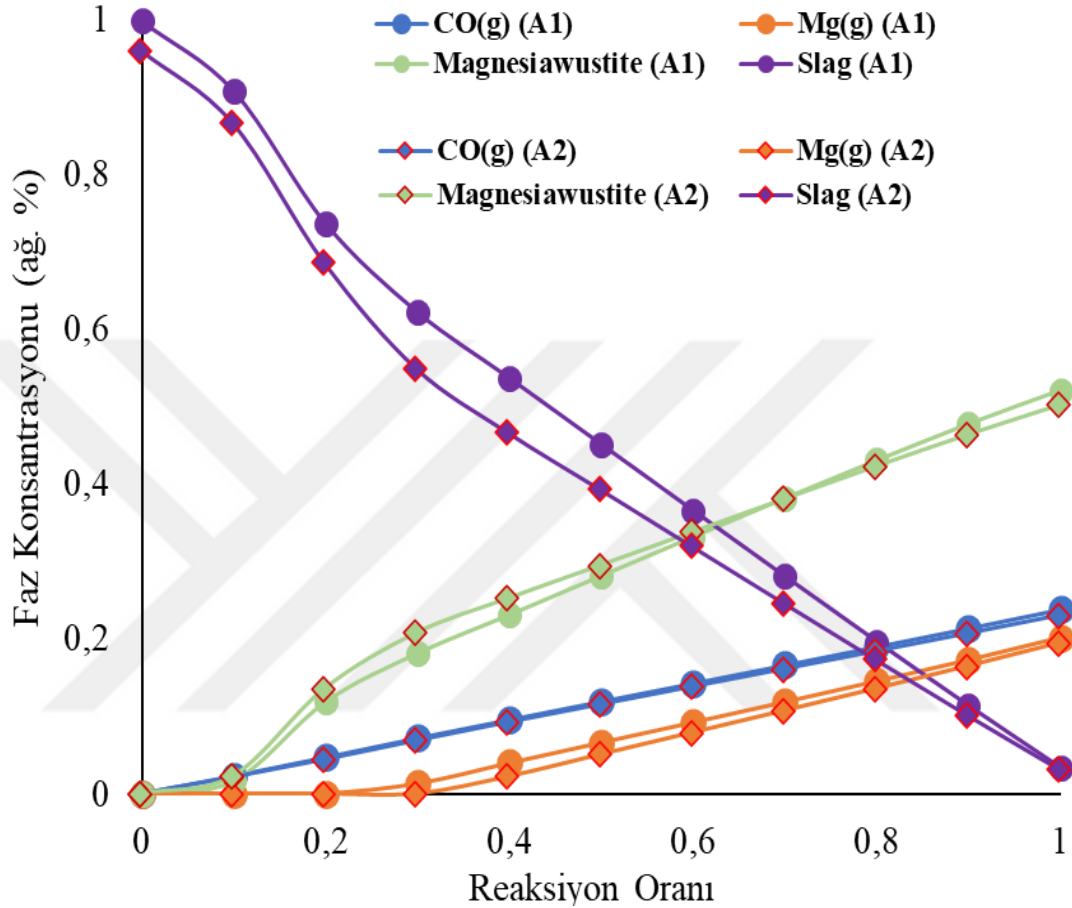
İkili bazıklık değeri 1,5 olan CaO-FeO-SiO₂-5MgO-10Al₂O₃ cüruf sisteminin 1550 °C’deki viskoziteleri FactSage™ 8.1 viskozite modülü ile hesaplanmış olup FeO artışına bağlı viskozite ve likidüs sıcaklık değişimleri şekil 4.9’daki grafikte verilmiştir. FeO’nun cürufun fiziksel özelliklerine ilişkin etkisi çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3 : CaO-FeO-SiO₂-5MgO-10Al₂O₃ (C/S=1,5) cüruf sisteminde artan FeO miktarının cürufun 1550 °C’deki fiziksel özelliklerine etkisi (FactSage™ 8.1).

FeO miktarı (% ağı.)	T _{Likidüs} (°C)	T _{Solidüs} (°C)	1550 °C’deki viskozite (dPa.S)	1550 °C’deki faz fraksiyonu (% ağı.)	1550 °C’deki MgO doymuluk sınırı (% ağı.)
10	1624	1239	0,98	%91,5 Cüruf + %8,5 C ₂ S	11,784
20 (A1)	1394	1240	0,69	%100 Cüruf	12,082
30 (A2)	1312	1241	0,49	%100 Cüruf	12,276

4.2.3 Refrakter-cüruf etkileşimi modeli

FactSage™ 8.1 tarafından deneysel çalışma koşulları altında ($T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$) gerçekleştirilen refrakter ile cüruflar arasındaki termokimyasal etkileşim modellemesinin sonuç grafiği şekil 4.10'da verilmiştir.

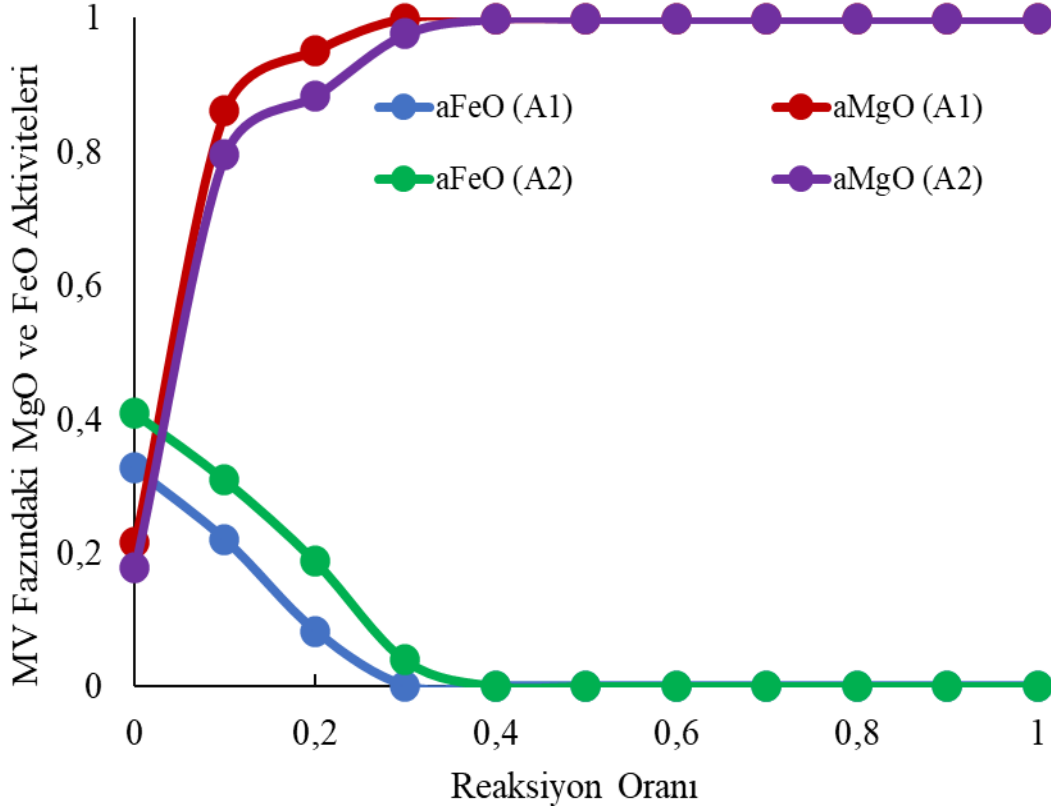


Şekil 4.10 : Deneysel koşullar altında cüruf ve MgO-C tuğla arasındaki termokimyasal etkileşim süreci.

Şekil 4.10'daki cüruf ve refrakter arasındaki termokimyasal modelleme grafiğinin sol tarafı tamamen cüruf ve sağ tarafı tamamen MgO-C refrakteri tanımlamaktadır. Model sonucuna göre cüruf, refrakter içerisine penetre oldukça magnezyavüstit katı çözeltisi (MV), $\text{CO}_{(g)}$ ve $\text{Mg}_{(g)}$ oluşmaktadır. Model sonucunda $\text{Mg}_{(g)}$ ve $\text{CO}_{(g)}$ gazlarının refrakter bünyesinde gerçekleşen grafitin MgO ile dolaylı oksidasyonundan olabileceği düşünülmektedir. Artan FeO miktarı sonucunda oluşa MV katı çözelti konsantrasyonu, diğer bir ifadeyle MV katman kalınlığı, artmaktadır.

MV fazı MgO-FeO oksitlerinden oluşan bir katı çözelti olup A1 ve A2 cüruflarının MgO-C refrakter ile etkileşimi sonucunda bu katı çözeltiyi meydana getiren oksitlerin aynı modele göre aktivite değişimleri şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil

4.11'deki aktivite hesabına göre penetrasyon derinliği itibari ile oluşan MV katı çözeltisindeki MgO aktivitesi giderek artarken FeO aktivitesi azalmaktadır. %10 oranında daha yüksek FeO konsantrasyonuna sahip A2 cürufunun etkileşimi nihayetinde oluşan MV fazında FeO aktivitesi daha büyük ve penetrasyon derinliği daha yüksektir. Bu sebeple A2 cürufunun etkileşimi sonucu oluşan MV fazı katmanının kalınlığının daha yüksek olması beklenir.

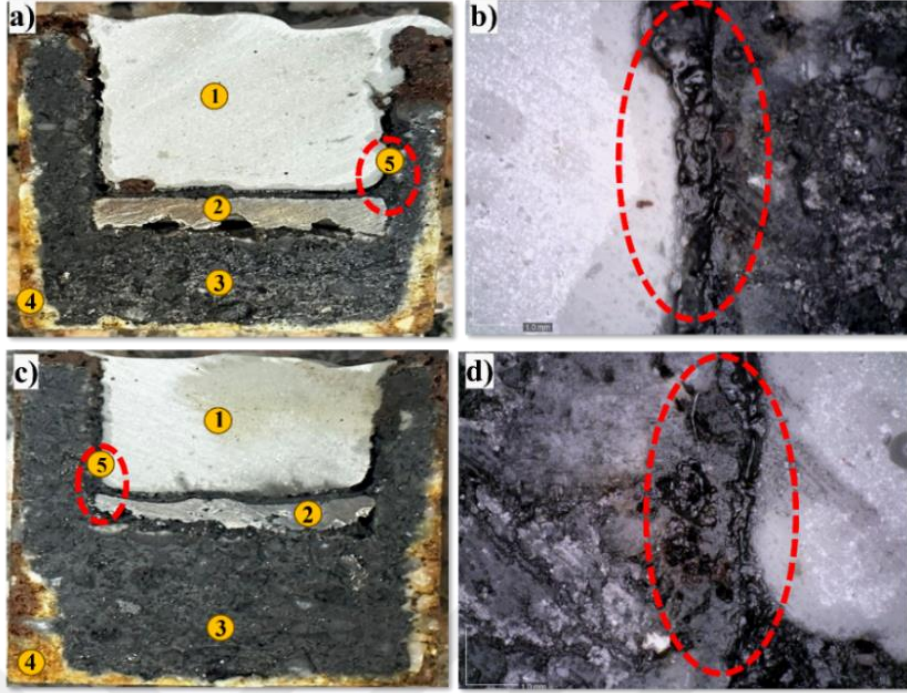


Şekil 4.11 : Reaksiyon oranına bağlı olarak MV fazını oluşturan MgO ve FeO'nun aktivite değişimleri.

4.3 Statik Küp Korozyon Test Sonuçları

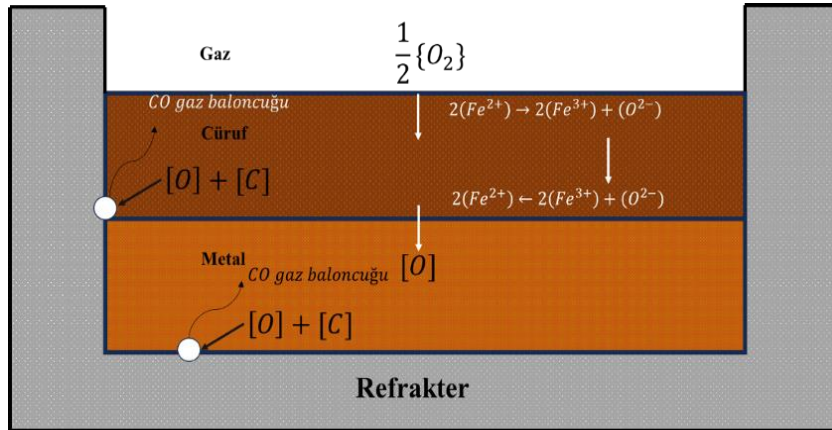
Deneyisel çalışmalar akabinde enine kesit alınan korozyon test numuneleri görüntüleri şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilde 1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı bölgeler sırasıyla reçine, çelik numunesi, MgO-C iç bölgesi, oksidasyon katmanı ve SEM-EDS inceleme bölgeleridir.

Korozyon deney sürecinde beklendiği üzere cürufun köpürdüğü ve refrakter küpleri dışarısına taşıdığı gözlemlenmiştir. Buna sebep olarak cüruf-metal ve metal-refrakter arayüzeyinde çeliğin ve refrakterin ihtiva ettiği karbonun oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12 : (a) A1 cürufu etkileşimi nihayetinde enine kesit alınan korozyon test numunesi (b) SEM-EDS inceleme bölgesi; (c) A2 cürufu etkileşimi nihayetinde enine kesit alınan korozyon test numunesi (d) SEM-EDS inceleme bölgesi.

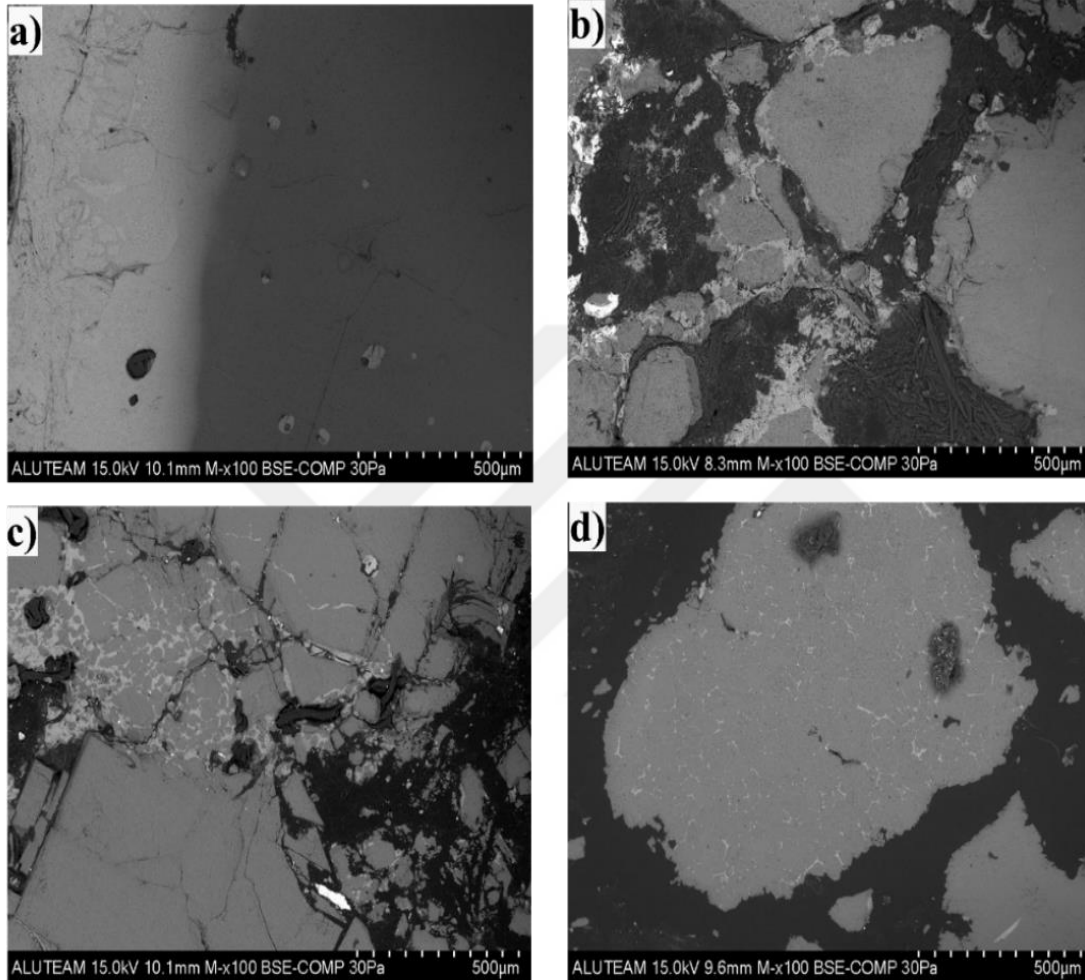
Gaz-metal arayüzeyi C-O reaksiyonları için gerekli geçiş bölgesini oluşturmaktadır. C-O reaksiyonları, refrakter porlarında gaz baloncuğunun içerisindeki pCO dengeye ulaşınca kadar devam etmektedir. Gaz baloncuğu, por çapına ulaştığında yarım küre şeklini almakta ve bu aşamadan sonra gaz baloncuğunun giderek büyümesi, refrakter astarından ayrılarak ergiyikten yüzeye doğru çıkması ve cürufu köpürtmesi ile sonuçlanmaktadır. Bu mekanizma şekil 4.13’ de gösterilmiştir. Diğer yandan refrakter yüzeyindeki grafit, cüruf ve çelik ısıtmasına karşı direnç göstermekte ve bu durumun köpürmeye teşvik ettiği düşünülmektedir.



Şekil 4.13 : Oksijen transferi ile birlikte CO gazı oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

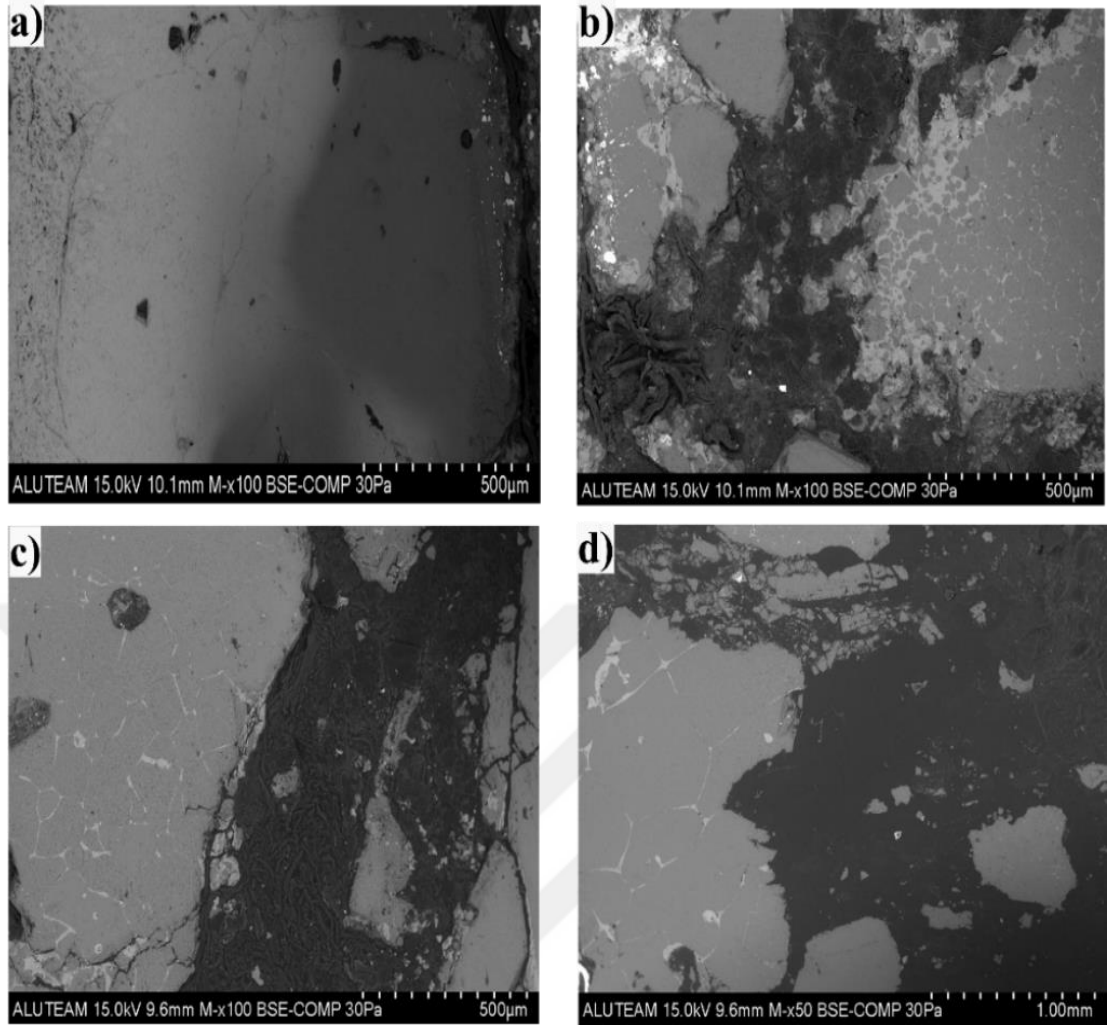
4.3.1 Korozyon arayüzey SEM-EDS incelemeleri

Enine kesit alınan küplerde çelik, refrakter ve cüruf kesişimindeki menisküs hattında ve iç bölgede SEM-EDS arayüzey incelemeleri yapılmış olup görüntüler A1 ve A2 cürufları etkileşimleri için sırasıyla şekil 4.14 ve 4.15’de verilmiştir.



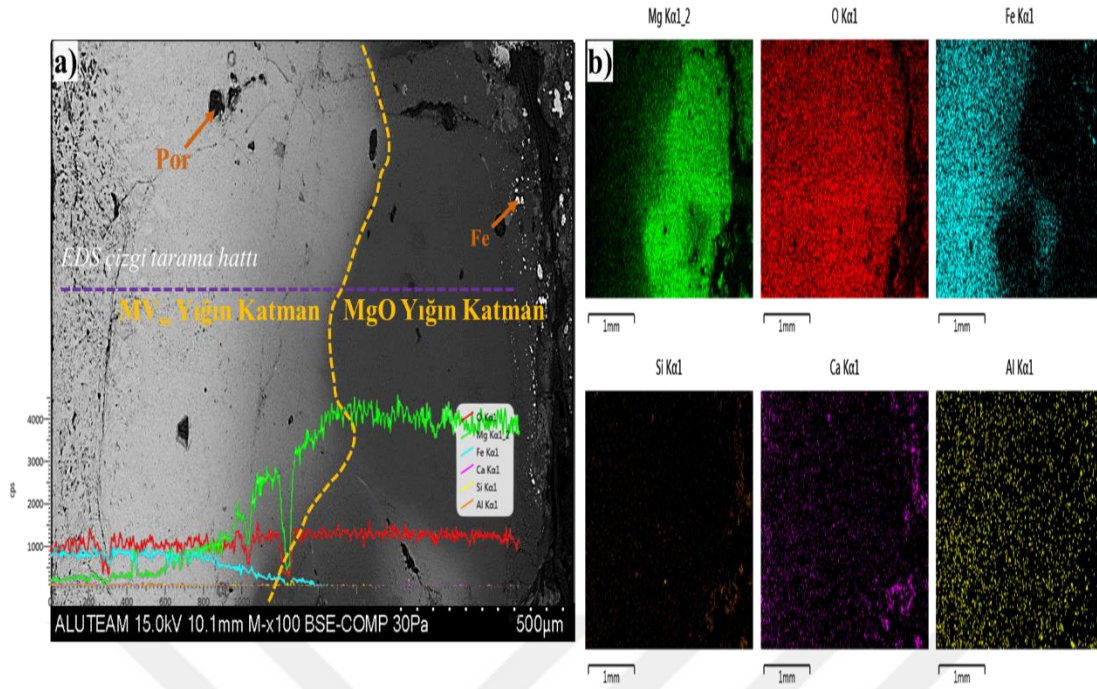
Şekil 4.14 : A1 (%20 FeO) cürufunun MgO-C tuğla üzerindeki korozyon etkisi: (a) en dış kesit bölgesi; (b),(c) ve (d) iç nüfziyet bölgesi.

Şekil 4.14 ve 4.15’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde refrakter numunelerin en dış kesit bölgesinde MgO-C matris mikroyapısından farklı olarak yığın katmanların ve bu katmanlardan içeriye doğru ise cüruf penetrasyonu gözlemlenmektedir. Penetrasyon magnezya agregalarını oluşturan periklaz tane sınırları boyunca hareket ettiği ve yer yer periklaz tanelerini çözdüğü anlaşılmaktadır.



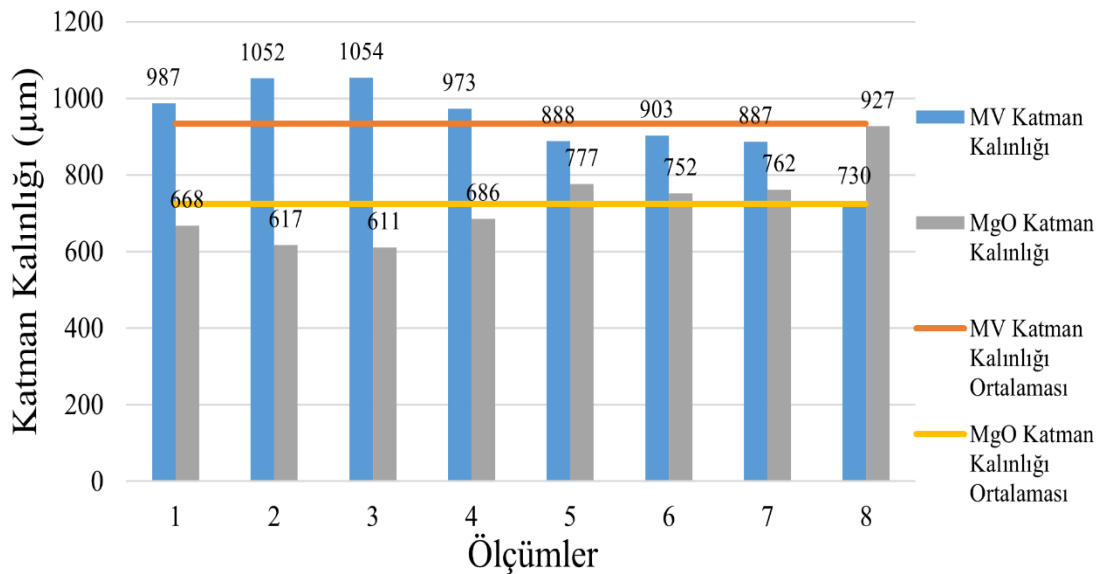
Şekil 4.15 : A2 (%30 FeO) cüruflarının MgO-C tuğla üzerindeki korozyon etkisi: (a) en dış kesit bölgesi; (b),(c) ve (d) iç nüfuziyet bölgesi.

Şekil 4.16 ve ve 4.18 sırasıyla A2 ve A1 cüruflarının MgO-C refrakter ile etkileşiminin en dış bölgesi görüntüleri olup belirtilen hat üzerindeki EDS çizgi analizi sonuçları görüntülerin altında servis edilmiştir. SEM incelemelerine ait BSE görüntülerinde refrakterin cüruflar temas yüzeyinin her noktasında eşit kalınlıkta olmamakla birlikte en dış kısmından içe doğru yığın katmanların sırasıyla MV-MgO olduğu anlaşılmıştır. Bu katmanların bittiği ve MgO-C refrakter matrisinin başladığı bölgede redüklenmiş Fe ve kompozisyonu Ca, Si, Mg ve O'den oluşan fazlar tespit edilmiştir.

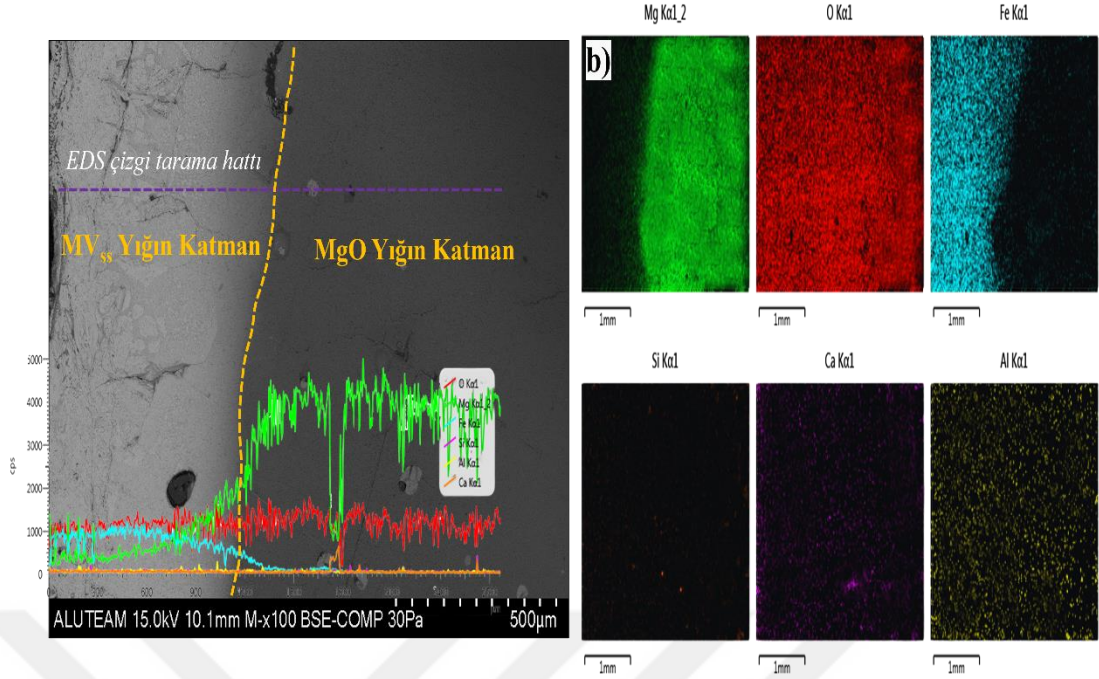


Şekil 4.16 : A2 cürufunun MgO-C refrakter etkileşimi sonucu korozyon yüzeyinin (a) SEM görüntüsü-EDS çizgi taraması ve (b) EDS element haritası.

Tespit edilen MV ve MgO yığın katman kalınlıklarının FeO artışına bağlı olarak değişimini anlamak üzere ImageJ kullanılarak ölçeklendirilmiş görüntülerde kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17’de verildiği üzere ImageJ ile yapılan ölçümlerde A2 cürufunun etkileşimi neticesinde oluşan MV tabakasının kalınlığının ortalama 905 μm olduğu tespit edilmiştir. Bu tabakanın ise ortalama 725 μm kalınlığında MgO yığın tabakası ile desteklenmektedir.

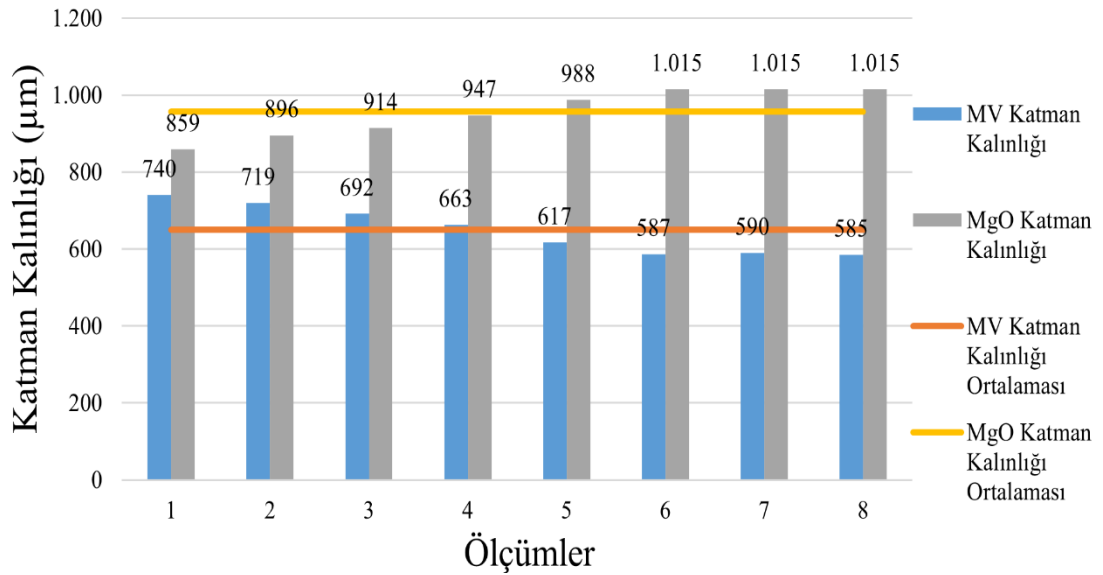


Şekil 4.17 : A2 cürunun etkileşimi neticesinde oluşan MV yığın katmanının kalınlık değişimi.



Şekil 4.18 : A1 cürufunun MgO-C refrakter etkileşimi sonucu korozyon yüzeyinin (a) SEM görüntüsü-EDS çizgi taraması ve (b) EDS element haritası.

Şekil 4.19’de verildiği üzere ImageJ ile yapılan ölçümlerde A1 cürufunun etkileşimi sonucunda MV tabakasının kalınlığı ortalama 649 μm iken MgO tabakasının kalınlığı 956 μm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.19 : A1 cürufunun etkileşimi neticesinde oluşan MV yığın katmanının kalınlık değişimi.

Şekil 4.10’deki FactSage™ ile gerçekleştirilen termokimyasal etkileşim modeli sonucundaki MV katı çözeltilisini oluşturan MgO ve FeO aktivite değişim değerleri, deney sonucunda tespit edilen MV fazı üzerinde yapılan EDS çizgi analizi

sonucundaki Mg ve Fe konsantrasyon pikleri ile özdeşleşmektedir. Buna göre, en dıştan içe doğru Mg konsantrasyonu artarken Fe konsantrasyonu azalmaktadır. Bu durum, Bydgen ve diğerlerinin MV katmanının oluşum mekanizmasını, Fe^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının karşı difüzyonu ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Ancak, araştırmacılar MV katmanının kinetik modelinde MgO ara katmanını dahil etmemişlerdir (Bydgen vd., 1994)..

Bununla birlikte FeO aktivitesi ile MV katman kalınlığı arasında doğrudan bir ilişki söz konusudur. Şekil 4.11'deki modelde gösterildiği üzere A2 cürufunun daha yüksek FeO konsantrasyonuna sahip olması MV katmanının kalınlığının artması ile sonuçlanmıştır. Bu sonuç, Heo, J. ve Park, J. H.'ın DRI ilavesiyle birlikte EAO ($CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-FeO-MnO$) cürufunun saf MgO refrakter üzerindeki korozif etkisini araştırmak üzere gerçekleştirdikleri çalışma sonucu ile paralellik göstermektedir. Yazarlar, laboratuvar ölçekli elektrik ark ocağındaki çelik ve ikili baziklik değeri (CaO/SiO_2) 1,18 olan ve yaklaşık ağ. %40 FeO ihtiva eden EAO cürufuna ağ. %5 SiO_2 , ağ. %1 CaO , ağ. %9 FeO ve kalanı metalik demir olan DRI ilavesi yaparak cüruf etkileşiminin MgO tuğla üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar, refrakter arayüzeyinde MV katmanı tespit etmişler ve DRI ilavesiyle birlikte cüruftaki FeO aktivitesinin arttığı ve buna bağlı olarak arayüzeyde oluşan MV katman kalınlığının arttığını raporlamışlardır. Ancak ilgili çalışmada bu çalışmanın aksine MgO yığın tabaka oluşumu gözlemlenmemiştir. (Heo, J., & Park, J. H., 2022).

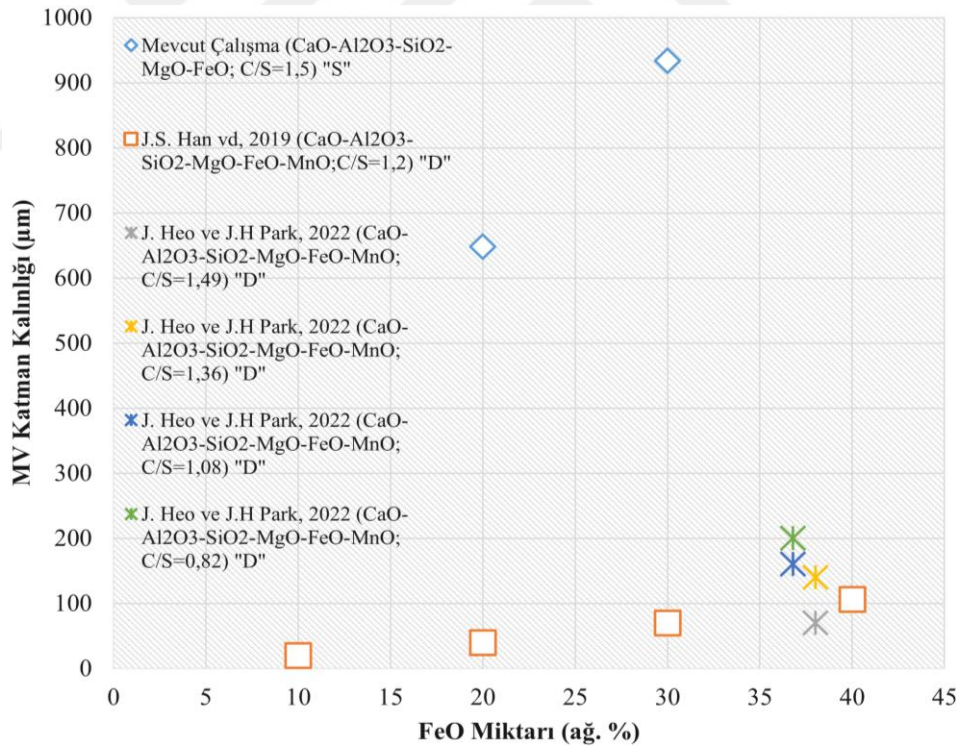
Umakoshi ve diğerleri, yanmış dolomit refrakterin $CaO-SiO_2-xFeO$ ($CaO/SiO_2 = 1$, $x =$ ağ. %20-70) cürufu ile etkileşimini döner silindir dinamik testiyle inceledikleri çalışma sonunda cüruftaki FeO konsantrasyonu arttıkça dolomit refrakterin cüruf içerisine daha fazla çözünmesine engel olan MV yığın katmanı oluşumu daha kolay gerçekleşmiştir (Umakoshi vd., 1984).

Benzer olarak Oh ve Park'ın DRI ve CaF_2 ilavesinin ikili baziklik değeri (CaO/SiO_2) 0,9-1,2 arasında değişen ve ağ. % yaklaşık %20-25 arsında FeO ihtiva eden cürufların saf MgO refrakterle etkileşimini inceledikleri çalışmada MV yığın katmanı tespit edilmesine karşın MgO yığın katmanından söz edilmemiştir. Bununla birlikte araştırmacılar, artan CaF_2 ilavesiyle birlikte cürufun viskozitesinin düştüğü ve bu sebeple penetrasyon derinliğinin ve çözünen refrakter miktarının arttığı; düşen

viskozitenin bu katmanın oluşumunda itici güç oluşturduğunu raporlamışlardır. (Oh, M. K., & Park, J. H., 2021).

Cürufun düşen viskozitesinin ara katman oluşumunda itici güç oluşturduğuna dair diğer bir çalışmada Chen ve diğerleri, 1200 °C’de $\text{CaO}_y\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-xZnO}$ ($\text{FeO/SiO}_2 = 1,0\text{-}2,2$, $\text{CaO/SiO}_2 = 0,1\text{-}0,3$, $x = \text{ağ. \%}20$, $y = \text{ağ. \%}5$) cürufunun statik koşullar altındaki MgO potada etkileşimi neticesinde (Fe, Zn, Mg)O katı çözelti oluşumunu incelemişlerdir. Araştırmacılar, FeO/SiO_2 oranının artmasının cürufun viskozitesinin düşmesine ve böylece FeO’nun difüzyonunda itici güç oluşturması dolayısıyla refrakter yüzeyinde oluşan katı çözelti kalınlığının artmasına yol açtığını; benzer olarak CaO/SiO_2 oranının artmasıyla birlikte viskozitenin düşmesi dolayısıyla da bu sonucun yine tekerrür ettiğini raporlamışlardır.

Şekil 4.20, mevcut çalışma ve literatür araştırmasına bağlı MV katmanı kalınlığının FeO miktarına göre değişiminin bir karşılaştırması olup “S” deneylerin statik olarak, “D” ise dinamik olarak gerçekleştirildiğini tanımlamaktadır.

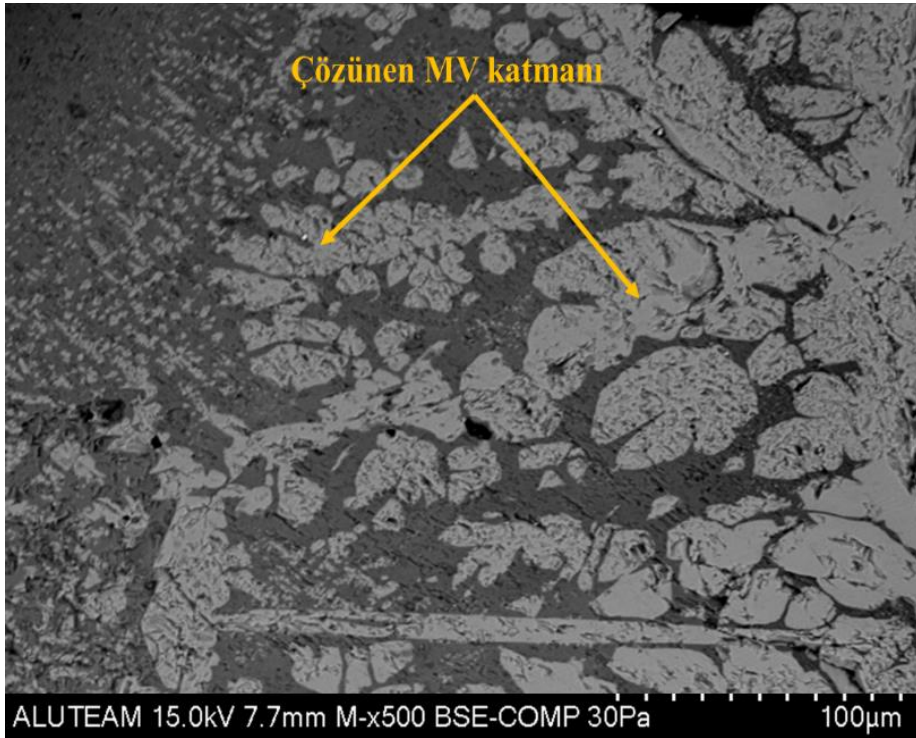


Şekil 4.20 : Literatür çalışamalarına dayalı FeO miktarının MV katman kalınlığına olan etkisi.

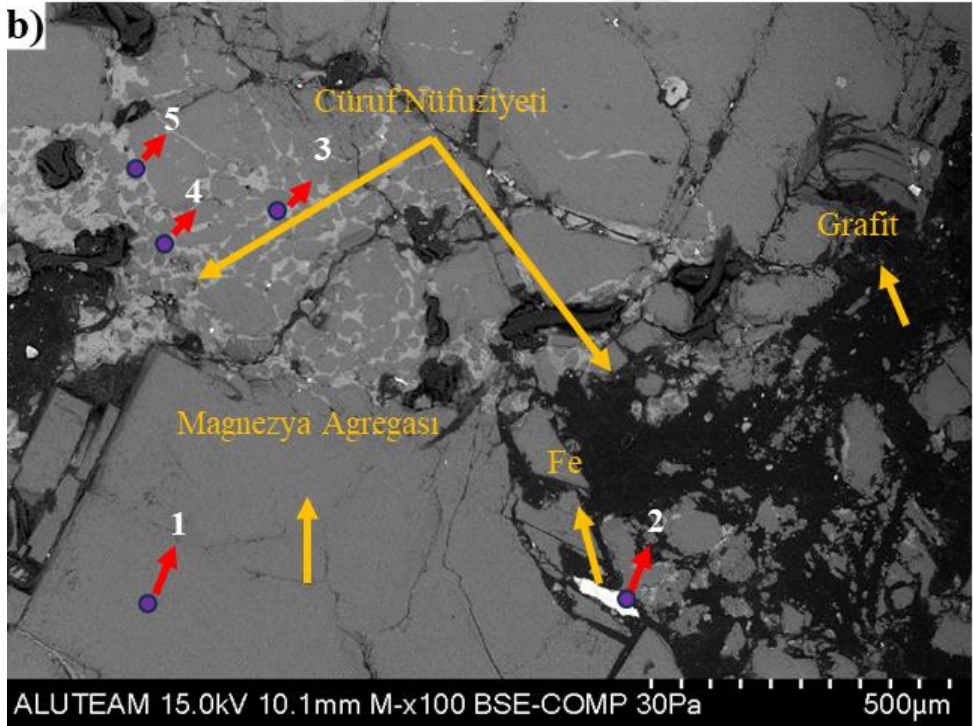
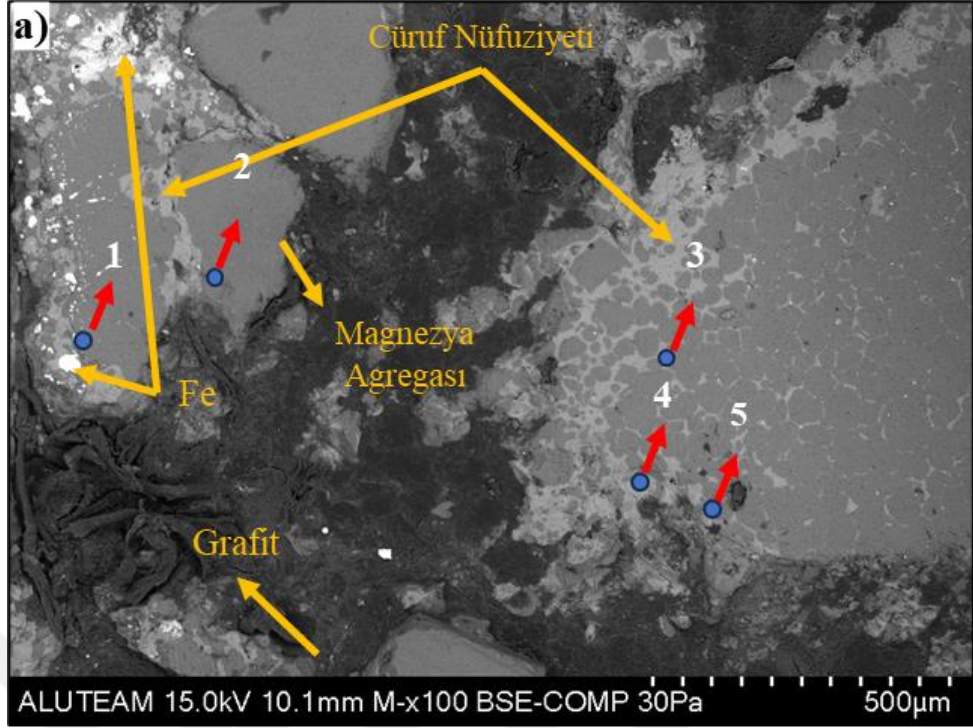
İlgili araştırmacıların çalışmalarında, bu çalışmadaki MV-MgO sıralı koruyucu katman tespitinin aksine sadece MV katmanı tespit edilmiştir. Bunun, araştırmacıların deney sistemindeki inert atmosfer ortamı ve/veya araştırmalarda saf

MgO kullanılması dolayısıyla gerçekleřtiđi dűřűnűlmektedir. Bu sayede yűksek sıcaklıklarda MgO' in grafit ile redűksiyonu sonucu oluřan Mg buharının direkt olarak MV oluřumuna katılmaktadır. Ancak EAO operasyonlarının atmosfer kořullarında gerçekleřtirildiđi gűz űnűnde bulundurulduđunda refrakterdeki Mg buharının refrakter bűnyeyi terk ederken oksijen kısmi basıncının yűkseldiđi bűlgede refrakter dıř yűzeyinde tekrar oksitlenerek MgO katman oluřturması ve eř zamanlı olarak katmanın cűruf teması neticesinde MV oluřumu için kaynak oluřturduđu dűřűnűlmektedir. Diđer yandan çalıřma refrakterinin saf MgO olması durumunda ilgili sıcaklıklarda Mg buharı oluřmasına olanak sađlayacak herhangi bir oksidasyon-redűksiyon reaksiyonu vuku bulmamaktadır.

Oluřan MV ve MgO yıđın katmanlarının cűrufun penetrasyonunu bastırdıđı literatűr tarafından desteklenmekle birlikte bu tez çalıřmasında yapılan deneysel çalıřmalar sonrası yapılan karakterizasyon sonuçları, cűruf penetrasyonun her halűkarda gerçekleřtiđini gűstermektedir. řekil 4.21'de verilen SEM gűrűntűsűnde olduđu gibi MV katmanının yer yer cűruf içerisine dađıldıđı gűzlemlenmiřtir. Buna sebep, kimyasal olarak cűrufun bařlangıç MgO konsantrasyonunun doygunluk sınırının altında olması; fiziksel olarak ise CO₂ gaz çıkıřının yűzeyde yarattıđı kavitasyon etkisi olabileceđi dűřűnűlmektedir.



řekil 4.21 : Cűruf içerisine dađılan MV katmanı SEM-BSE gűrűntűsű.



Şekil 4.22 : a) A2 b) A1 cürüflarının MgO-C tuğla bünyesine penetrasyonu.

Şekil 4.22, cüruf penetrasyonunu ve MgO yığın tabakanın bitiş sınırında kümeli halde redüklenmiş Fe yığınlarını gösteren SEM-BSE görüntüsüdür. Fe'nin cüruf atağı sonucu demir oksidin refrakter bünyesindeki grafit tarafından redüklenmesi sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. MgO-C refrakterdeki grafitin atmosfer, cüruf ve MgO tarafından oksidasyon mekanizmalarının tamamı cüruf temas

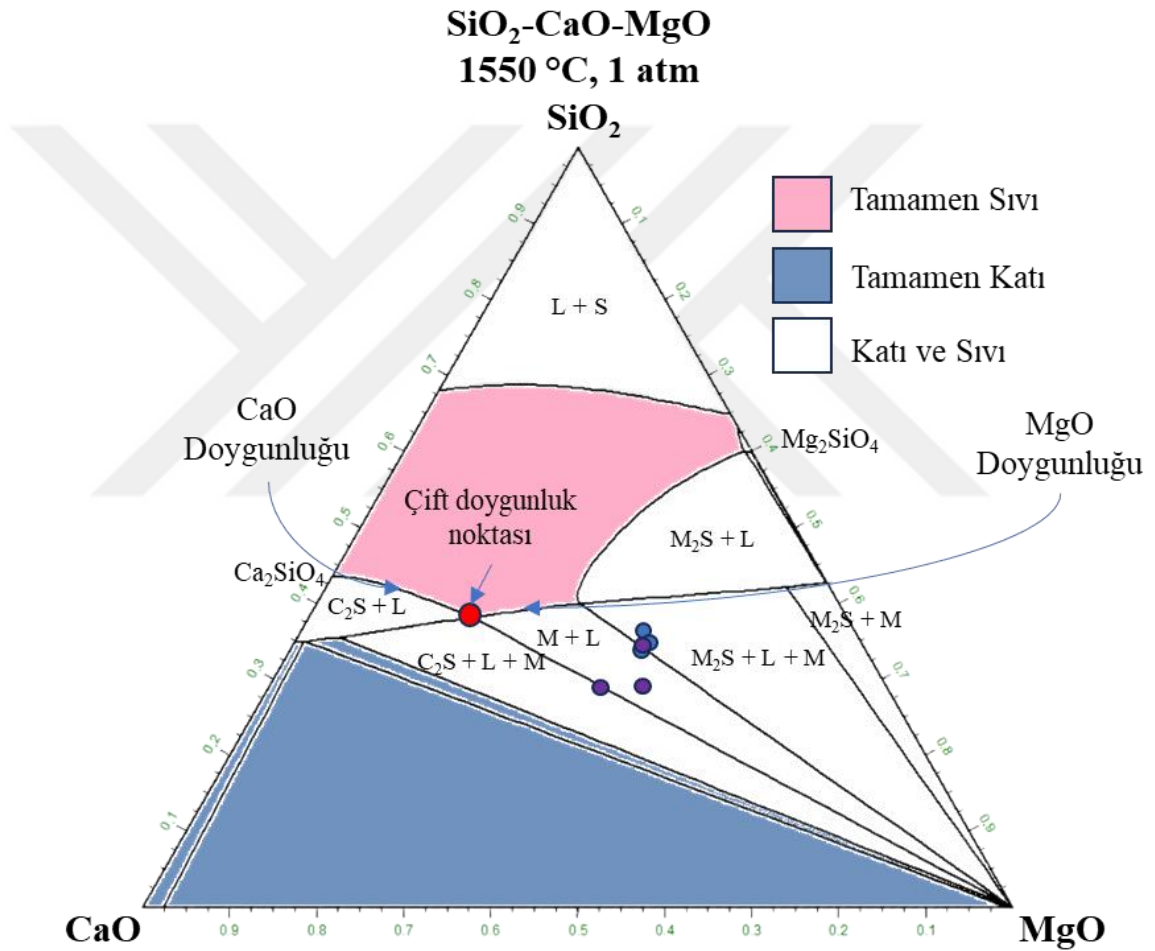
yüzeyinin grafitçe fakirleşmesine ve cürufun refraktere daha kolay penetrasyonuna yol açmaktadır. Görüntünün sol tarafı MgO yığın tabakanın bittiği sınırdır. MgO yığın tabakasının bittiği ve refrakter iç yüzeyinin başladığı bölge sınırında redüklenmiş metalik Fe varlığı söz konusudur. Bu, henüz MV-MgO katmanları oluşmadan önceki düşük sıcaklıklarda cüruf etkileşimi neticesinde uygun termodinamik koşullar altında FeO'nun refrakter bünyesindeki grafit tarafından redüksiyonu sonucu olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan şekil 4.22'de görüldüğü üzere cürufun magnezya agregasını oluşturan tane sınırları boyunca hareket ederek penetre olduğu ve taneyi çözdüğü görülmektedir. Çözünmenin şiddeti ve penetrasyon derinliği soldan sağa doğru gittikçe azalmaktadır. A1 ve A2 cürufları için veirilen SEM görüntülerinde belirtilen noktalar üzerinde EDS analizleri yapılmış ve ölçüm sonuçları çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : A1 ve A2 penetrasyon cüruflarının EDS nokta analizi sonuçları.

	Nu.	Kompozisyon Bileşenleri (ağ. %)					1550 °C'deki Faz Kompozisyonu (FactSage™ 8.1)
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	
A2 (%30 FeO)	1	0,82	-	1,08	13,36	84,74	MV
	2	1,05	-	-	98,95	-	Periklaz
	3	24,61	-	36,46	38,46	0,46	%82 Cüruf + %9,1 Monoksit + %8,9 Olivin
	4	24,89	-	35,33	39,78	-	%82,4 Cüruf + %11,9 Monoksit + %5,2 Olivin
	5	25,79	-	34,38	39,38	-	%86,5 Cüruf + %13,5 Monoksit
A1 (%20 FeO)	1	0,62	-	-	99,38	-	Periklaz
	2	1,13	-	2,13	10,02	86,73	MV
	3	34,82	-	30,19	33,64	1,35	%60,6 Cüruf + %19,9 Monoksit + %19,4 Mervinit
	4	28,95	5,55	30,37	35,13	-	%82,2 Cüruf + %17,7 Monoksit
	5	25,56	-	34,69	39,75	-	%85,8 Cüruf + %13,3 Monoksit + %0,8 Olivin

EDS sonuçlarına müteakip penetrasyon cürufu kompozisyonunun 1550 °C'deki faz kompozisyonları tahmin edilmiştir. Penetre eden cürufun MV fazı oluşumu dolayısıyla FeO içermediği ve baskın olarak CaO-SiO₂-MgO sisteminden olduğu tespit edilmiştir. Buna göre 1550 °C sıcaklığındaki penetrasyon cüruf kompozisyonu cüruf ile cüruf ve olivin fazlarının sınır kesişim bölgesindedir. İlgili sıcaklıkta cürufun MgO doygunluğuna ulaşmış olmasına karşın henüz sıvı cüruf

kompozisyonunun yüksek olması, cürufun refrakter bünyesinde sıvı hareketi dolayısıyla aşınmanın muhtemel olabileceği düşünülmektedir. EDS nokta analiz sonuçları, FactSage™ 8.1 kullanılarak elde edilen şekil 4.23’de verilen CaO-MgO-SiO₂ üçlü faz denge diyagramı üzerinde gösterilmiştir. Penetrasyon cürufunun MgO bakımından doymun olması cüruftaki M₂S (Mg₂SiO₄) faz fraksiyonunun artmasına sebep olurken bu, penetrasyon cürufunun çözünme yoluyla refrakteri daha fazla aşındırmayacağını göstermektedir. Diğer yandan CaO bakımından doymun olması penetrasyon cürufunda C₂S (Ca₂SiO₄) faz fraksiyonunun artmasına sebep olmaktadır.

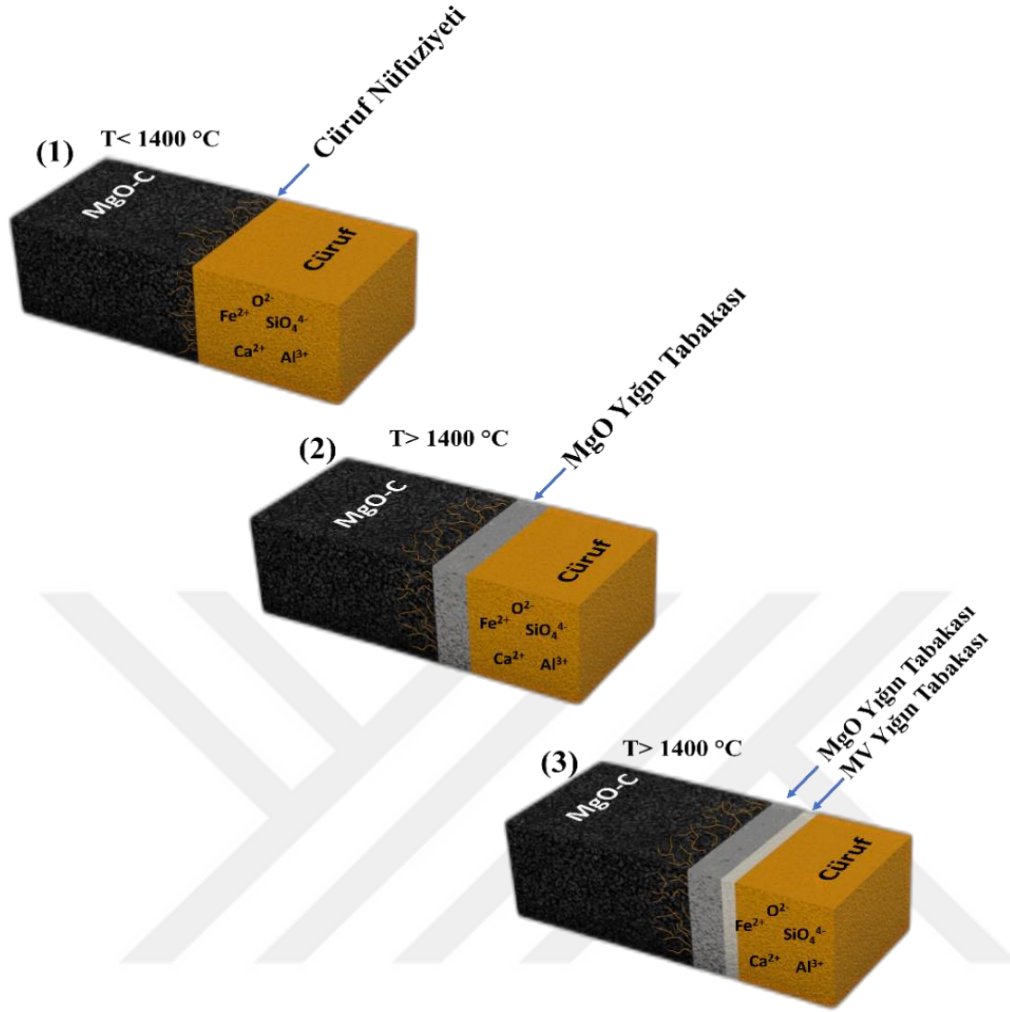


Şekil 4.23 : Penetrasyon cürufunun CaO-MgO-SiO₂ üçlü denge faz diyagramı üzerinde gösterimi.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve cüruf-refrakter arayüzey termokimyasal modelleme çalışmaları birbirleriyle uyumludur. Model sonuçlarından beklenildiği üzere deneysel çalışmalar neticesinde refrakter dış yüzeyinde literatürün aksine sadece MV katı çözelti yığın katmanı değil; aynı zamanda MgO katmanlarının oluşumu SEM-EDS analizleriyle tespit edilmiştir. A2 cürufunun etkileşimi neticesinde oluşan MV-MgO tabakalarının kalınlıkları sırasıyla ortalama 905 ve 725 μm ; A1 cürufunun neticesinde oluşan MV-MgO tabakalarının kalınlıkları ise sırasıyla ortalama 649 ve 956 μm olduğu tespit edilmiştir.
2. Yüksek FeO içeren EAO cürufu yüksek sıcaklıklarda MgO-C arasında çözünme, penetrasyon, arayüzey katmanı oluşumu gibi karmaşık arayüzey reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bu tez çalışmasına göre atmosferik koşullarda MgO-C tuğlanın yüksek oranda FeO ihtiva eden elektrik ark ocağı cürufu tarafından uğradığı korozyon mekanizması şekil 5.1’de verildiği üzere tasvirlenmiştir. Buna göre reaksiyonların üç adıma ayrılabilmesi mümkündür: i) 1400 °C’ye kadar düşük ergime sıcaklığına sahip cüruf, refrakter bünyesine mikro por ve kanallardan penetre olarak refrakterin kimyasal olarak çözünmesine sebep olmaktadır. Bu sırada cüruf kompozisyonundaki FeO, refrakter bünyesindeki grafit tarafından redüklenmekte ve aynı zamanda grafitin oksijen ile oksidasyonu gerçekleşerek yüzeyin grafitçe fakirleşmesi vuku bulmaktadır. ii) 1400 °C’nin üzerinde refrakter bünyesindeki MgO ile grafit arasında gerçekleşen dolaylı oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları ciddi miktarda Mg buharı ile sonuçlanmakta ve bu gazlaşmış magnezyum bünyeyi terk ederken tekrar oksitlenmektedir. Eş zamanlı olarak cüruf etkileşimi ile birlikte MgO yığın tabakadan Mg^{2+} ve Fe^{2+} katyonlarının karşı difüzyonu ile MV katmanı oluşumu gerçekleşmektedir. ii) Oluşan MV-MgO yığın katmanları cürufun daha fazla penetre etmesini engellemesine karşın fiziksel ve kimyasal olarak cüruf içerisine çözünmektedir.



Şekil 5.1 : Elektrik ark ocağı cürufunun MgO-C tuğla üzerindeki korozyon etkisinin konsept çizimi.

3. FactSage™ 8.1 hesaplamaları ile FeO miktarının artışına bağlı aynı baziklikteki ağırlık % 10, 20 ve 30 FeO ihtiva eden cüruflar için MgO doygunluk sınırı sırasıyla ağırlık % 11,78, 12,02 ve 12,27; likidüs sıcaklıkları sırasıyla 1624, 1394, 1312 °C; viskoziteleri sırasıyla 0,98, 0,69 ve 0,49 dPaS olarak bulunmuştur. FeO konsantrasyonundaki artış cürufun viskozitesinin ve likidüs sıcaklığının düşmesine sebep olarak MV ara yığın katmanı oluşumundaki itici gücü arttıran kinetik bir faktör olduğu düşünülmektedir. Buna karşın bu katmanlar oluşmadan önce gerçekleşen cüruf nüfuziyeti artan FeO miktarıyla birlikte artış göstermiştir.
4. Penetrasyon cürufu doygunluk sınırına ulaşıncaya kadar MgO agregalarının çözünmesine yol açmıştır. 1550 °C’de penetrasyon cürufunun kompozisyonu Mg_2SiO_4 (Forsterit Olivin), monoksit ve cüruf fazlarından meydana gelmekte olup doygunluğa ulaşmış olmasına karşın sıvı olan cüruf faz fraksiyonunun

yüksek olması penetrasyon cürufunun sıvı hareketine devam ettiğini göstermektedir. Diğer yandan penetrasyon cürufunun C_2S faz fraksiyonunun yüksek olması durumunda, refrakterin normal koşullarda soğuması sırasında $\beta-C_2S$ 'in $\gamma-C_2S$ 'e dönüşmesi ile birlikte meydana gelen hacimsel genişmesinin refrakterin dökülmesine olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

5. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular, literatürde saf MgO için yapılan çalışmaların aksine MgO-C refrakterler için yalnızca MV değil, MgO yığın katman varlığını da göstermektedir. Bu durum, Bydgen ve diğerlerinin açıklamış olduğu kinetik oluşum mekanizmasının farklı bir perspektifte geliştirilmesini gerekli kılmaktadır (Bydgen vd., 1994).



KAYNAKLAR

- Almeida, R. A. M. D., Vieira, D., Bielefeldt, W. V., & Vilela, A. C. F.** (2017). MgO Saturation Analysis of CaO-SiO₂-FeO-MgO-Al₂O₃ Slag System. *Materials Research*, 21(1). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0041>
- Aneziris, C. G., Borzov, D., Ulbricht, J., Suren, J., & Dern, H.** (2004). Phenolic Resins with Carbo-Resin Additions for Improved MgO-C Refractories. *Key Engineering Materials*, 264-268, 1767-1770. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1767>
- ASTM.** (2018). *Terminology Relating to Refractories*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/C0071-12R18>
- Atzenhofer, C., & Harmuth, H.** (2021). Phase formation in MgO-C refractories with different antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(14), 7330-7338. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.023>
- Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P., & Van Ende, M.-A.** (2016). FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad*, 54, 35-53. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>
- Benavidez, E., Brandaleze, E., Musante, L., & Galliano, P.** (2015). Corrosion Study of MgO-C Bricks in Contact with a Steelmaking Slag. *Procedia Materials Science*, 8, 228-235. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.068>
- Biswas, S., & Sarkar, D.** (2020). *Introduction to Refractories for Iron- and Steelmaking*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-43807-4>
- Bygden, J., DebRoy, T., & Seetharaman, S.** (1994). Dissolution of MgO in stagnant CaO-FeO-SiO₂ slags. *Ironmaking and Steelmaking*, 21(4), 318-323.
- Chang, J. J., Yeih, W., Chung, T. J., & Huang, R.** (2016). Properties of pervious concrete made with electric arc furnace slag and alkali-activated slag cement. *Construction and Building Materials*, 109, 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.049>
- Charles A., S.** (2004). *Refractories Handbook* (1th Edition). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203026328>
- Chiang, P.-C., & Pan, S.-Y.** (2017). *Carbon Dioxide Mineralization and Utilization*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-3268-4>

- Dutta, S. K., & Chokshi, Y. B.** (2020). *Basic Concepts of Iron and Steel Making*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-2437-0>
- Engel, R.** (2013). *Magnesia-Carbon Brick: A Retrospective*.
- Ewais, E. M. M.** (2004). Carbon Based Refractories. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 112(1310), 517-532. <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.517>
- Frías Rojas, M., & Sánchez De Rojas, M. I.** (2004). Chemical assessment of the electric arc furnace slag as construction material: Expansive compounds. *Cement and Concrete Research*, 34(10), 1881-1888. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.029>
- Gokce, A. S., Gurcan, C., Ozgen, S., & Aydin, S.** (2008). The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks. *Ceramics International*, 34(2), 323-330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.10.004>
- Gu, R., Guo, J., Huang, Y., & Wu, X.** (2023). Impact of the EU carbon border adjustment mechanism on economic growth and resources supply in the BASIC countries. *Resources Policy*, 85, 104034. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2023.104034>
- Guo, M., Parada, S., Jones, P. T., Van Dyck, J., Boydens, E., Durinck, D., Blanpain, B., & Wollants, P.** (2007). Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum. *Ceramics International*, 33(6), 1007-1018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.03.009>
- Gürçan, C.** (2002). *Doğru Akım Elektrik Ark Fırınında Ergimiş Magnezya Üretimi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Han, J. S., Heo, J. H., & Park, J. H.** (2019). Interfacial reaction between magnesia refractory and “FeO”-rich slag: Formation of magnesiowüstite layer. *Ceramics International*, 45(8), 10481-10491. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.110>
- Hashemi, B., Nemati, Z. A., & Faghihi-Sani, M. A.** (2006). Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. *Ceramics International*, 32(3), 313-319. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.008>
- Hayashi, T.** (1983). *Recent Trends in Refractories Technology of Japan*.
- Haynes, W. M.** (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition* (95th ed). CRC Press.
- Heo, J., & Park, J. H.** (2022). Interfacial reactions between magnesia refractory and electric arc furnace (EAF) slag with use of direct reduced iron (DRI) as raw material. *Ceramics International*, 48(4), 4526-4538. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.238>
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., & Persson, K. A.** (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1), 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>

- Jansson, S., Brabie, V., & Jonsson, P.** (2005). Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 34(5), 283-292. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00748.x>
- Jung, I.-H., Van Ende, M.-A., Cho, M.-K., & Cao, Z.** (2015). FactSage Thermodynamic Database for Steelmaking Refractory Research. *China's Refractory*, 24, 15-21.
- Kauzmann, W., & Eyring, H.** (1940). The Viscous Flow of Large Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 62(11), 3113-3125. <https://doi.org/10.1021/ja01868a059>
- Kaya, F.** (2018). VISCOSITY PREDICTIONS OF FAYALITE SLAGS BY MODIFIED QUASICHEMICAL MODEL AND EINSTEIN-ROSCOE EQUATION ROUTE.
- Kirschen, M., Risonarta, V., & Pfeifer, H.** (2009). Energy efficiency and the influence of gas burners to the energy related carbon dioxide emissions of electric arc furnaces in steel industry. *Energy*, 34(9), 1065-1072. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.04.015>
- Lee, Y. S., Min, D. J., Jung, S. M., & Yi, S. H.** (2004). Influence of Basicity and FeO Content on Viscosity of Blast Furnace Type Slags Containing FeO. *ISIJ International*, 44(8), 1283-1290. <https://doi.org/10.2355/isijinter-national.44.1283>
- Leonard, R. J., & Herron, R. H.** (1972). Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within ϵ 30F Refractories. *Journal of The American Ceramic Society*, 55(1).
- Liu, H., Meng, F., Li, Q., Huang, Z., Fang, M., Liu, Y., & Wu, X.** (2015). Phase behavior analysis of MgO-C refractory at high temperature: Influence of Si powder additives. *Ceramics International*, 41(3), 5186-5190. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.029>
- Liu, Z., Yu, J., Yang, X., Jin, E., & Yuan, L.** (2018). Oxidation Resistance and Wetting Behavior of MgO-C Refractories: Effect of Carbon Content. *Materials*, 11(6), 883. <https://doi.org/10.3390/ma11060883>
- Luxán, M. P., Sotolongo, R., Dorrego, F., & Herrero, E.** (2000). Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace. *Cement and Concrete Research*, 30(4), 517-519. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00253-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00253-7)
- Luz, A. P., Ávila, T. A., Bonadia, P., & Pandolfelli, V. C.** (2011). *Slag Foaming: Fundamentals, Experimental Evaluation and Application in the Steelmaking Industry*.
- M Shamsuddin & TMS.** (2016). *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*.
- Monti, N., Grasselli, A., Zanni, G. D., Miranda, U. D., Gaudenzi, N., & Zanforlin, M.** (2015). The new environmentally friendly and energy efficient scenario. Operative results of the new consteel® evolution and irecovery® system.
- Moore, J. J.** (1990). Slag Chemistry. İçinde *Chemical Metallurgy* (ss. 152-192). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-05369-3.50009-8>

- Mordor Intelligence.** (2023). *Global Refractories Market Size and Share Analysis—Growth Trends and Forecasts (2023—2028)*. Mordor Intelligence. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/refractories-market>
- Neelameggham, R.** (2013). Primary production of magnesium. İçinde *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy* (ss. 1-32). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857097293.1>
- Nobre, J., Ahmed, H., Bravo, M., Evangelista, L., & De Brito, J.** (2020). Magnesia (MgO) Production and Characterization, and Its Influence on the Performance of Cementitious Materials: A Review. *Materials*, 13(21), 4752. <https://doi.org/10.3390/ma13214752>
- Oh, M. K., & Park, J. H.** (2021). Effect of fluorspar on the interfacial reaction between electric arc furnace slag and magnesia refractory: Competitive corrosion-protection mechanism of magnesiowüstite layer. *Ceramics International*, 47(14), 20387-20398. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.047>
- Umakoshi, M., Mori, K., & Kawai, Y.** (1984). Dissolution rate of burnt dolomite in molten FeO-CaO-SiO₂ slags. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 24(7), 532-539.
- Parker, R. H.** (1978a). Extraction and Refining of Metals. İçinde *An Introduction to Chemical Metallurgy* (ss. 263-318). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022126-7.50013-X>
- Parker, R. H.** (1978b). Solutions. İçinde *An Introduction to Chemical Metallurgy* (ss. 86-120). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022126-7.50009-8>
- Potschke, J.** (2013). Why is MgO–C refractory material applicable in steel metallurgy?. *Refractories Worldforum*, 5(2), 80-94.
- Pretorius, E. B., Carlisle, R. C., & Refractories, B.** (1998). *Foamy Slag Fundamentals and their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking*.
- Reynaert, C.** (2020). CORROSION TESTS FOR REFRACTORY MATERIALS INTENDED FOR THE STEEL INDUSTRY - A REVIEW. *Ceramics - Silikaty*, 278-288. <https://doi.org/10.13168/cs.2020.0017>
- Rudrapati, R., Assefa, M., Damtaw, E., Assege, Y., & Asrat, F.** (2018). *A Review on Steel Production and Development of Steelmaking Technologies*.
- Sadrnezhaad, S. K., Mahshid, S., Hashemi, B., & Nemati, Z. A.** (2006). Oxidation Mechanism of C in MgO-C Refractory Bricks. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(4), 1308-1316. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00863.x>
- Sadrnezhaad, S. K., Nemati, Z. A., Mahshid, S., Hosseini, S., & Hashemi, B.** (2007). Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(2), 509-515. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01391.x>

- Sarkar, R., Nash, B. P., & Sohn, H. Y.** (2020). Interaction of magnesia-carbon refractory with ferrous oxide under flash ironmaking conditions. *Ceramics International*, 46(6), 7204-7217. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.215>
- Shen, Y., Chong, J., Huang, Z., Tian, J., Zhang, W., Tang, X., Ding, W., & Du, X.** (2019). Viscosity and Structure of a CaO-SiO₂-FeO-MgO System during a Modified Process from Nickel Slag by CaO. *Materials*, 12(16), 2562. <https://doi.org/10.3390/ma12162562>
- Sinelnikov, V., & Kalisz, D.** (2015). *Modeling Viscosity of Converter Slag*. 15(4).
- Swalec, C.** (2022). *2022 Pedal to the Metal*.
- Tayeb, M. A., Assis, A. N., Sridhar, S., & Fruehan, R. J.** (2015). MgO Solubility in Steelmaking Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46(3), 1112-1114. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0352-8>
- Teo, P. T., Zakaria, S. K., Salleh, S. Z., Taib, M. A. A., Mohd Sharif, N., Abu Seman, A., Mohamed, J. J., Yusoff, M., Yusoff, A. H., Mohamad, M., Masri, M. N., & Mamat, S.** (2020). Assessment of Electric Arc Furnace (EAF) Steel Slag Waste's Recycling Options into Value Added Green Products: A Review. *Metals*, 10(10), 1347. <https://doi.org/10.3390/met10101347>
- Toulouevski, Y. N., & Zinurov, I. Y.** (2013). *Innovation in Electric Arc Furnaces: Scientific Basis for Selection*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36273-6>
- Tsutsui, Y., Katou, K., & Umeda, S.** (2020). *Magnesia-Carbon Refractories for Converters*. 125.
- Vert, T.** (2016). *Refractory material selection for steelmaking*. The American Ceramic Society, Wiley.
- Yang, J., Lu, S., & Wang, L.** (2020). Fused magnesia manufacturing process: A survey. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 31(2), 327-350. <https://doi.org/10.1007/s10845-018-1448-1>
- Yuan, Z., Wu, Y., Zhao, H., Matsuura, H., & Tsukihashi, F.** (2013). Wettability between Molten Slag and MgO-C Refractories for the Slag Splashing Process. *ISIJ International*, 53(4), 598-602. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.598>
- Zhang, P., & Seetharaman, S.** (1994). Dissolution of MgO in CaO-"FeO"-CaF₂-SiO₂ Slags under Static Conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(4), 970-976. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07254.x>



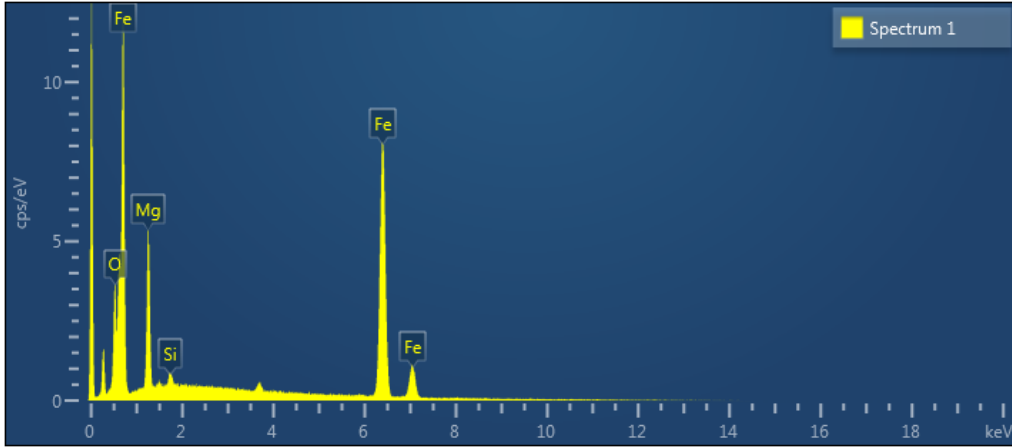
EKLER

EK A: Çizelge 4.4’de verilen noktaların EDS analizi ham verileri

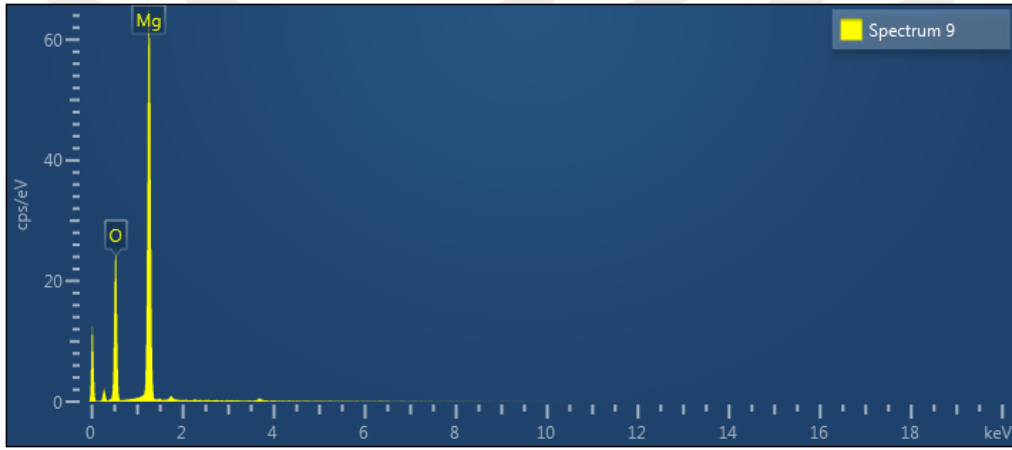
EK B: Çizelge 4.2’de verilen verilen noktaların EDS analizi ham verileri



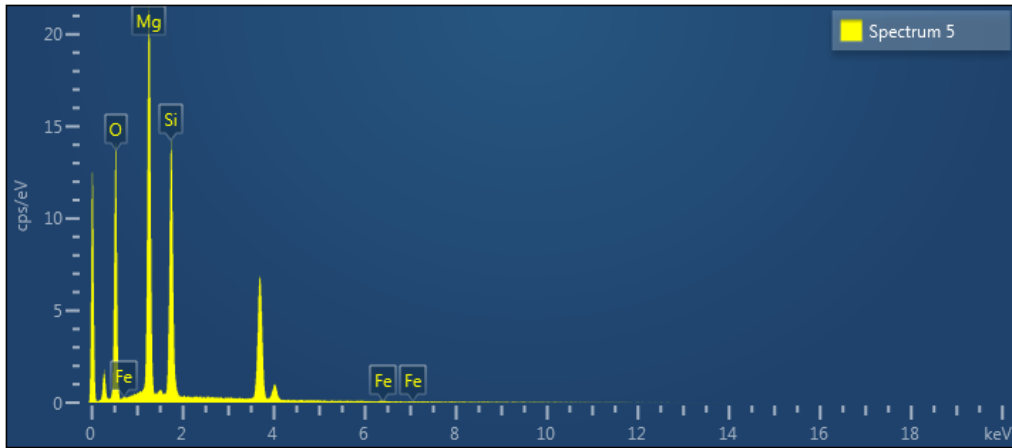
EK A: Çizelge 4.4’de verilen noktaların EDS analizi ham verileri



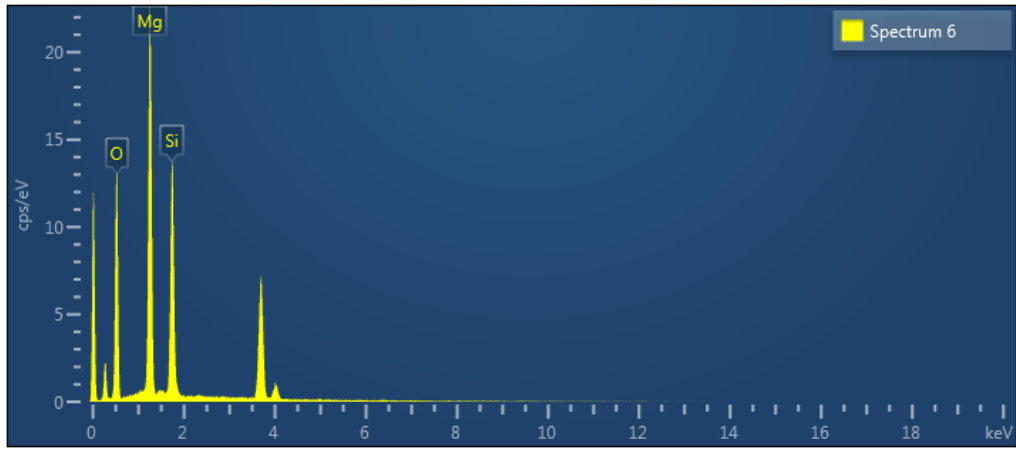
Şekil A.1 : Çizelge 4.4’de verilen (A2) 1 numaralı noktanın EDS spektrası.



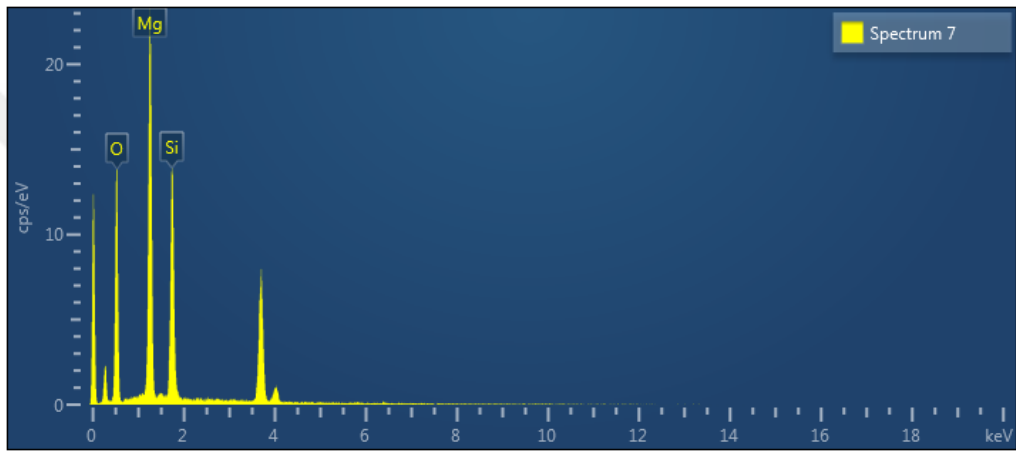
Şekil A.2 : Çizelge 4.4’de verilen (A2) 2 numaralı noktanın EDS spektrası.



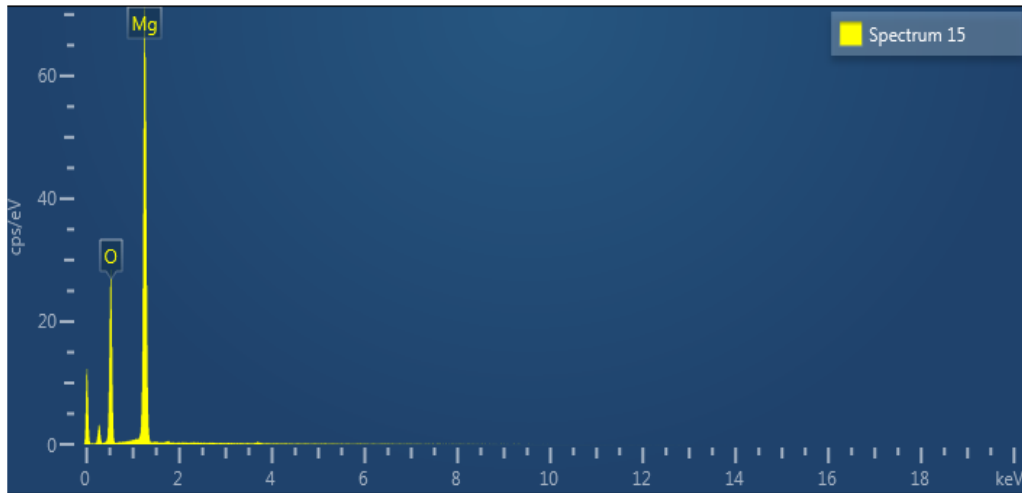
Şekil A.3 : Çizelge 4.4’de verilen (A2) 3 numaralı noktanın EDS spektrası.



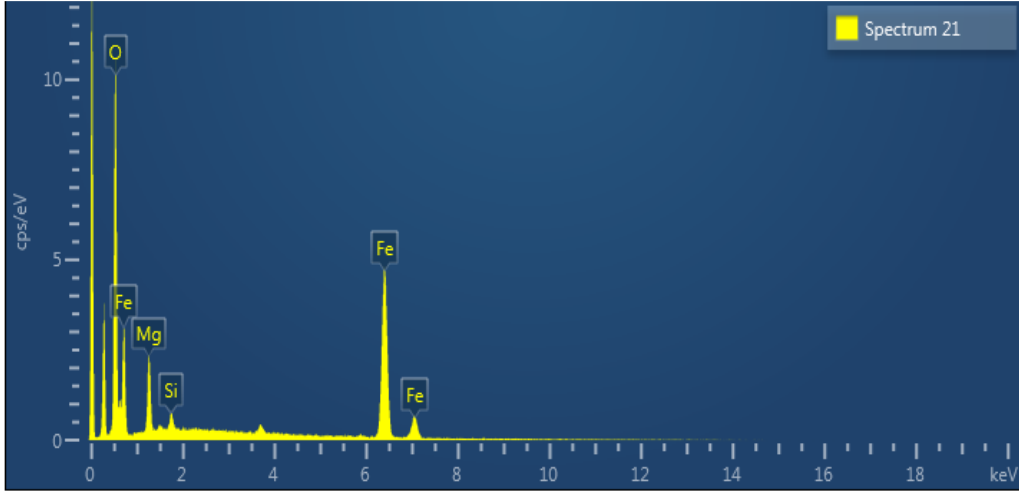
Şekil A.4 : Çizelge 4.4’de verilen (A2) 4 numaralı noktanın EDS spektrası.



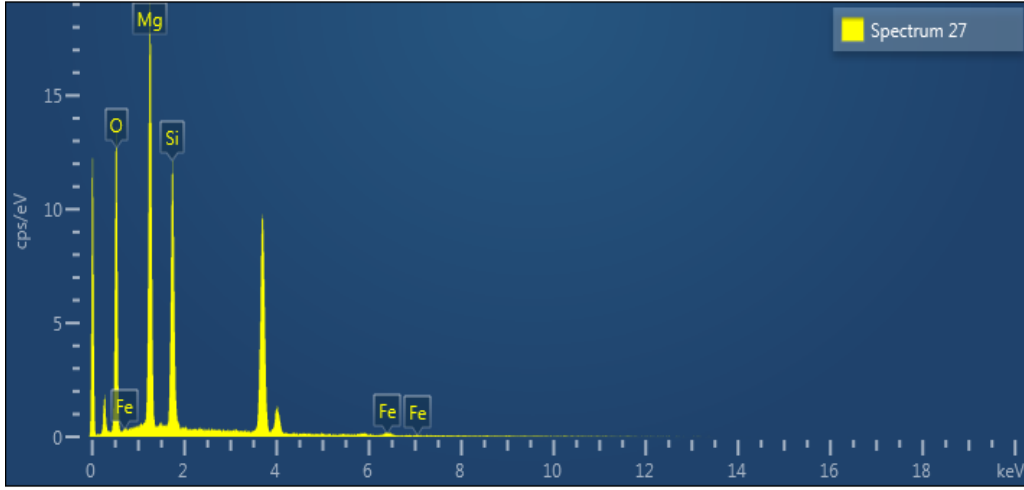
Şekil A.5 : Çizelge 4.4’de verilen (A2) 5 numaralı noktanın EDS spektrası.



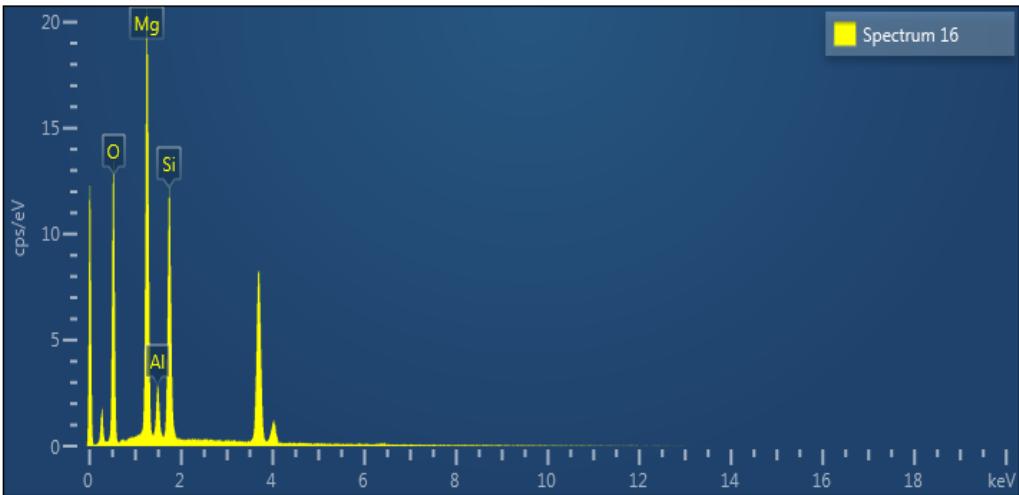
Şekil A.6 : Çizelge 4.4’de verilen (A1) 1 numaralı noktanın EDS spektrası.



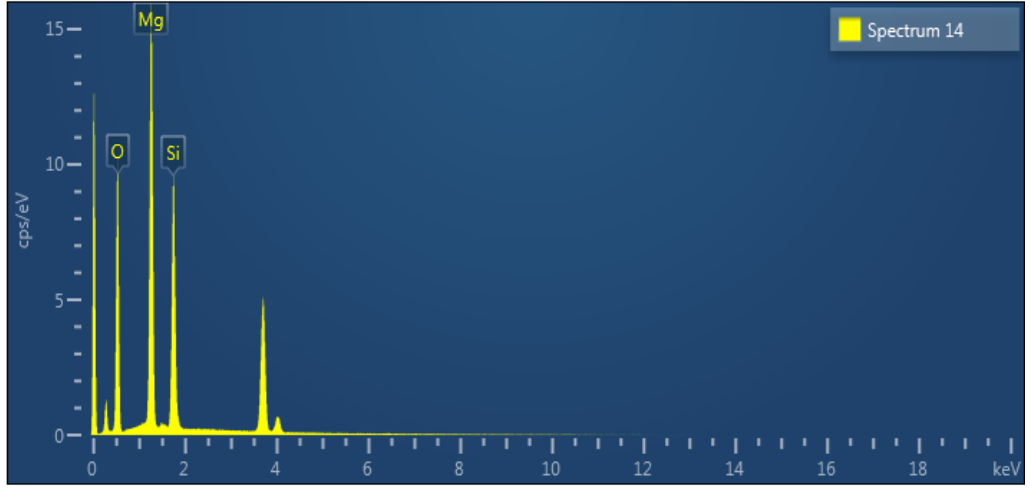
Şekil A.7 : Çizelge 4.4’de verilen (A1) 2 numaralı noktanın EDS spektrası.



Şekil A.8 : Çizelge 4.4’de verilen (A1) 3 numaralı noktanın EDS spektrası.

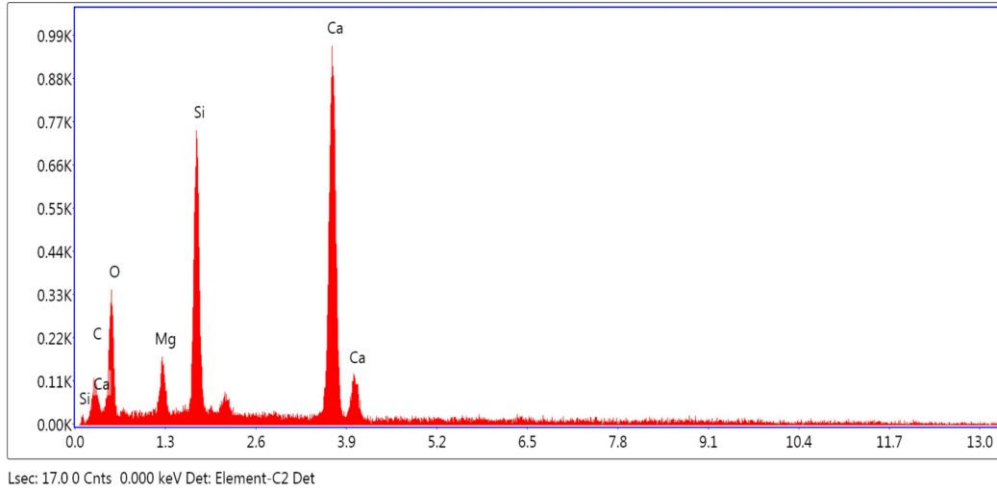


Şekil A.9 : Çizelge 4.4’de verilen (A1) 4 numaralı noktanın EDS spektrası.

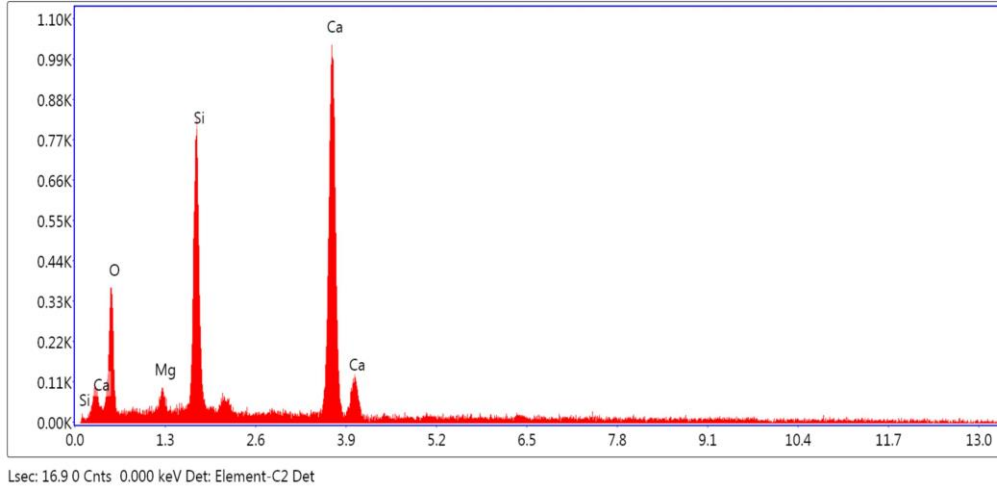


Şekil A.10 : Çizelge 4.4’de verilen (A1) 5 numaralı noktanın EDS spektrası.

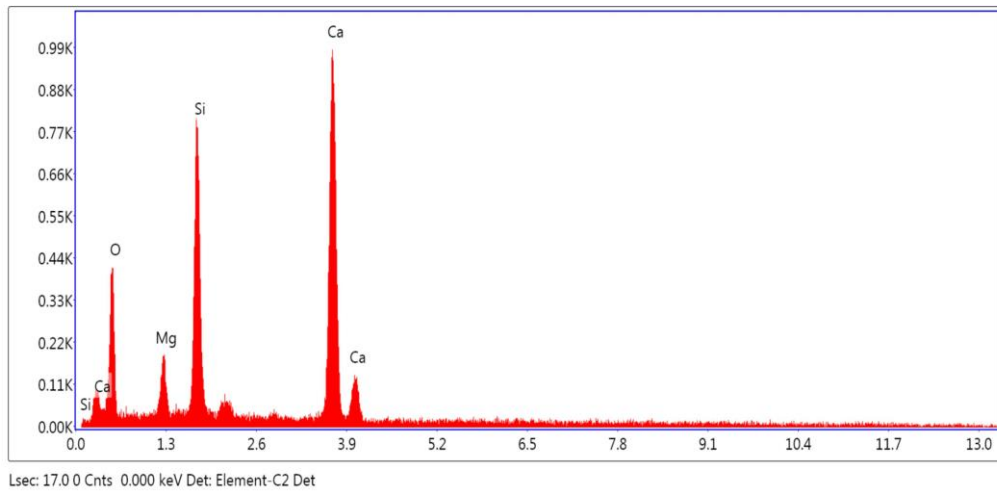
EK B: Çizelge 4.2’de verilen verilen noktaların EDS analizi ham verileri



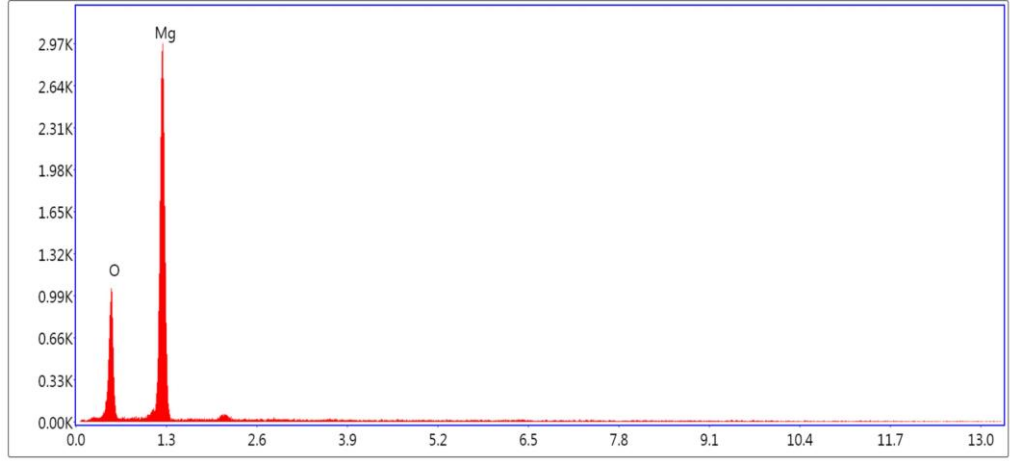
Şekil B.1 : Çizelge 4.2’de verilen 1 numaralı noktanın EDS spektrası.



Şekil B.2 : Çizelge 4.2’de verilen 2 numaralı noktanın EDS spektrası.

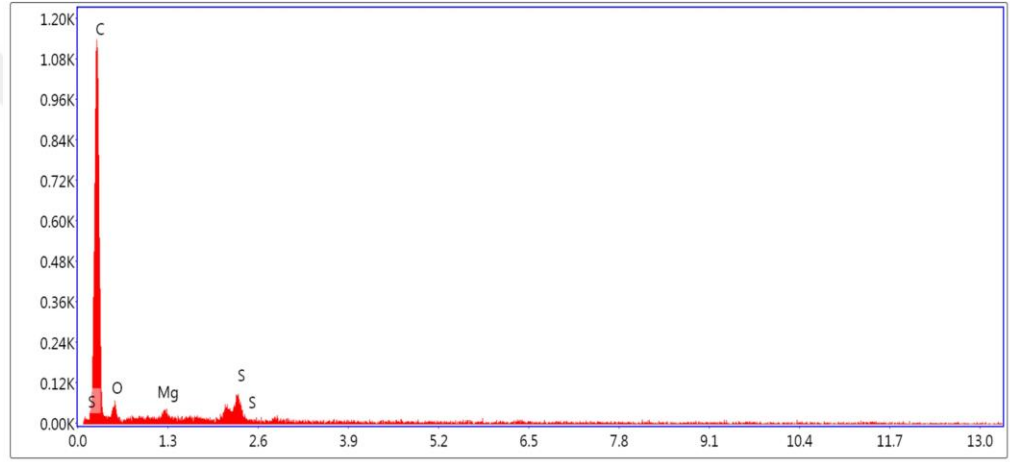


Şekil B.3 : Çizelge 4.2’de verilen 3 numaralı noktanın EDS spektrası.



Lsec: 17.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2 Det

Şekil B.4 : Çizelge 4.2’de verilen 4 numaralı noktanın EDS spektrası.



Lsec: 17.4 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2 Det

Şekil B.5 : Çizelge 4.2’de verilen 5 numaralı noktanın EDS spektrası.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Serdar KORKMAZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2019, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** :2024, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2021-Halen Matil Malzeme Test ve İnovasyon Laboratuvarları A.Ş. de Ar-Ge Mühendisi olarak devam etmektedir.