

Elektrik Ark Ocağı Çelik Cüruflarında Farklı Oranlarda MgO Doygunluğunda Mg-C Tuğlarının Çözünürlük Davranışı

Muharrem TİMUÇİN, Ali SESVER, Nuri SARIOĞLU

¹ Kütahya Manyezit İşletmeleri AŞ, KÜMAŞ; Kütahya.

e-posta: timucin@kumasref.com, alisesver@kumasref.com, nsarioglu@kumasref.com

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Doğal sinter manyezit, Fused manyezit, grafit, pota cürufu, cüruf atağı

Elektrik ark ocaklarında kullanılan MgO-C cüruf seviyesi tuğlarının çözünürlük davranışları farklı oranlarda MgO doyumluğundaki cürufur ile çalışılmıştır. Yerli bir firmadan alınan orjinal EAF cürufunun kimyasal kompozisyonu CaO=36.28 %, SiO₂ =16.26 %, Al₂O₃=9.82 %, Fe₂O₃ (t)=26.43 %, MnO=6.73 %, ve MgO=3.33 olup minör oranda Cr₂O₃, TiO, P₂O₅ ve S bulunmaktadır. Çalışmamızda cürufun MgO içeriği, 1600 oC de izotermal çözünürlük diyagramına göre hesaplanan MgO doyumluğuna gelinceye kadar kalsine manyezit ilavesi ile değiştirilmiştir. Mg-C potalardaki cüruf indüksiyon ocağı ile eritilerek korozyon testleri yapılmıştır. Çözünme testlerinde elde edilen sonuçlar, tuğların SEM ve EDX analizlerinde gözlemlenen kimyasal ve yapısal değişiklikler ile yorumlanmıştır.

The Dissolution Behavior of MgO-C Bricks in Electric Arc Furnace Steel Slags with Graded Magnesia Saturation

Abstract

Key words

Sinter magnesite, fused magnesite, graphite, crucible slag, slag attack

The dissolution behavior of slag-line MgO-C bricks installed in Electric Arc Furnace steelmaking vessels was studied with consideration on differing degrees of magnesia saturation. The nominal chemical composition of the original slag received from a domestic EAF facility was recorded as CaO=36.28 %, SiO₂=16.26 %, Al₂O₃=9.82 %, Fe₂O₃ (t)=26.43 %, MnO=6.73 %, and MgO=3.33 % with minor presence of Cr₂O₃, TiO₂, P₂O₅ and S. During present work this slag was modified in MgO content with gradual additions of calssine magnesia until saturation was achieved at 1600 °C according to the isothermal solubility diagram. The corrosion studies were made by melting slag in MgO-C ladles with induction furnaces. The results obtained in dissolution experiments were interpreted in terms of changes in slag composition and by microstructural and chemical variations observed in the bricks through SEM, EDX.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

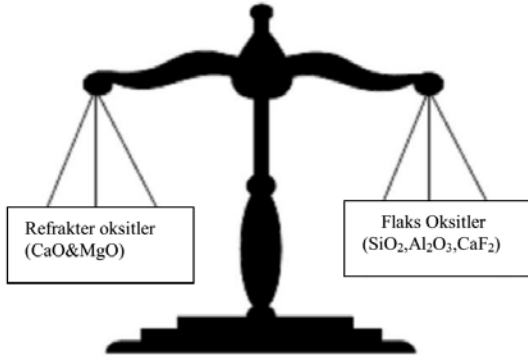
1. Giriş

Manyezit karbon tuğlalar genel olarak içeriğinde manyezit ve %5-20 arasında carbon içeren şekilli refrakter ürünlerdir. Bazik oksijen fırınları, çelik döküm potaları ve elektrik ark ocakları manyezit karbon tuğlaların başlıca kullanım alanlarıdır. Yüksek refrakterlikleri, curuf atağına ve termal şoklara karşı dirençleri ile diğer alternatiflerinden daha üstün özelliklere sahip olan Mg-C tuğlalar 1970 yılların sonunda bulunmuş olup gelişimi günümüzde hala devam etmektedir. Magnezya karbon refrakterlerin korozyonu oldukça kompleks bir konu olup korozyona sebep olan birçok mekanizma vardır. Cüruf ile Magnezya –Karbon tuğlaların teması sırasındaki korozyon üç ana kategori ile tanımlanabilir;

- Refrakter malzemelerin kimyasal bir süreç ile çözünmesi veya difüzyonu
- Cürufun refrakterlerin içine infiltrasyonu ile mekaniksel etkilere sebep olması
- Erozyon, refrakterlerin gaz ve cüruf hareketine maruz kaldığı aşınma prosesi

Bunlardan en önemlisi refrakterdeki MgO'in direkt olarak çözünmesidir. Bu çözünmede en önemli etken cüruftaki refrakter oksitlerin oranıdır. Aşağıdaki şekil 1'de görüleceği üzere refrakterin koruması ve metalurjik reaksiyonlar için ideal curufta flaks oksitler ile refrakter oksitlerin dengeli olması gerekmektedir. Pek çok çelik kalitesi için bazik curuf pratiği kullanıldığından, çelik kalitesi için gerekli olan en iyi curuf, refrakter içinde en iyi curuf olacaktır. Bu optimum curuflar CaO ve/veya

MgO'ya doymun çok akışkan olmayan krema kıvamlı cüruflardır.



Şekil 1. Refrakter oksitler ve flaks oksitler arasındaki denge

Refrakterdeki MgO'nun cürufta çözünme mekanizması Şekil 2 de gösterildiği gibi şu aşmalarda gerçekleşir;

- Arayüzeyde kimyasal reaksiyon
- Reaksiyona giren tanelerin sıvı cürufa hareketi

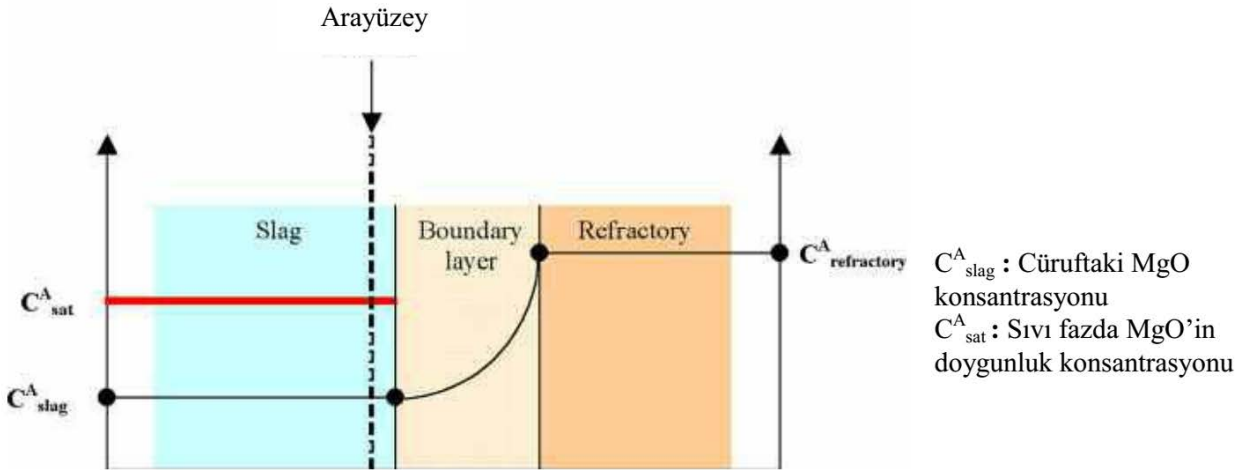
Cüruf refraktere saldırır ve refrakterin içine penetre olur. Aynı zamanda refrakterin cürufta çözünmesi devam eder. Belirli bir süre sonra cüruf refrakterin iç kısımlarına penetre olur ve sınır katmanı cüruf içine difüze olur. Refrakterin çözünmesi cüruf doymunluğa ulaşınca kadar devam eder.

2. Materyal ve Metot

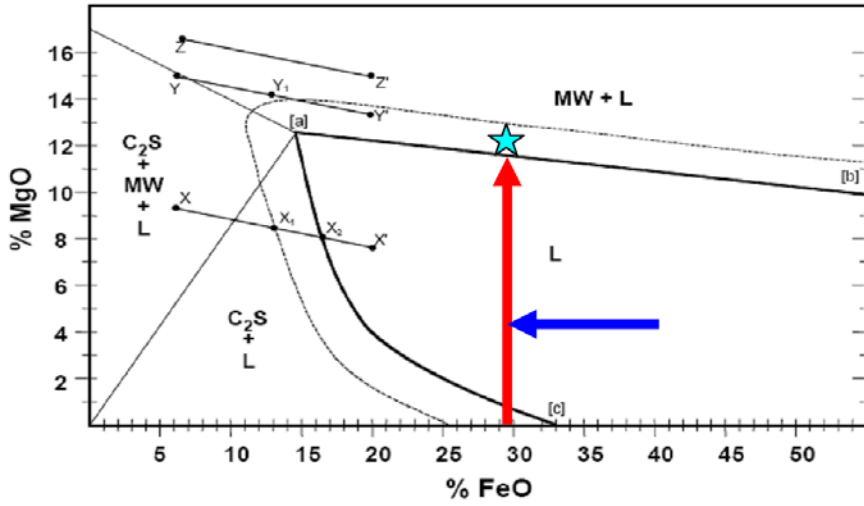
Deneysel çalışmada kullanılacak cürufun MgO'e doymunluk değerini ve ilave edilecek MgO oranı Şekil.3'te verilen izotermal çözünürlük diyagramından faydalanarak hesaplanmıştır.

İlk olarak B3 değeri hesaplanarak kullanılacak izotermal çözünürlük diyagramı seçilmiştir. Kullanılan cürufun B3 baziklik değeri 1,40 olarak bulunmuştur ve B3 1,5 için izotermal çözünürlük diyagramı kullanılmıştır

Mavi renkli ok kullanılan cürufun ortalama MgO oranını göstermektedir. Kırmızı renkli ok ucunun (a)-(b) çizgisine değdiği nokta yaklaşık %12 MgO ihtiva eden cüruftur. Bu kullanılan cüruf için MgO doymunluğuna erişmiş ilk cüruftur. Cüruf oldukça akışkan olup %12 MgO doymunluk için minimum MgO oranıdır. Kırmızı okun ucundan itibaren MgO oranında %1 kadar artım yapılırsa mavi yıldızla gösterilen iki fazlı cüruf bölgesine girilmektedir. Bu bölgedeki cürufun akışkanlığı daha az, refrakteri koruyucu niteliğe sahiptir. Sonuç olarak deneysel çalışmalara Tablo 1 de verilen kimyasal analizdeki EAF cürufuna % 0 , % 4 , %8 ve %12 MgO ilave ederek deneysel çalışma yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 2. Cüruf refrakter arayüzeyinde çözünme mekanizması



Şekil 3. İzotermal Çözünürlük Diyagramı (B3:1,5)

Tablo 1. Kullanılacak EAF Cürufunun Kimyasal Analizi

Döküm No	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	S (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)
İzabe Başı	9,225	3,115	35,193	15,589	28,860	6,520	0,415	0,217	0,079	0,579	1,179	0,241
İzabe Sonu	10,395	3,547	37,367	16,928	24,008	6,941	0,444	0,166	0,050	0,623	1,220	0,173

Cüruf atağı testleri için %12 karbonlu % 50 fused Manyezit içeren tuğlardan 5cm çapında 6 cm boyunda ve üzerinde 3cm çapında 4cm derinliğinde delikler olan küçük potalar hazırlanmıştır. Kullanılan tuğların kimyasal analizi tablo 2 de verilmiştir.

Pudra yapılmış cüruf ile Tablo 4 de kimyasal analizi verilen kalsine manyezit ile Tablo 3 de belirtilen oranlarda karıştırılmıştır. Şekil 3 de resmi verilen 50 KW güce sahip indüksiyon ocağı ile grafit ceketler içine Mg-C potalar koyularak cüruf eritilmiştir. Cüruf eridikten sonra 20 dakika daha işleme devam edilmiştir.

3. Bulgular

Deney sonrası Mg-C potaların dış görünümü Şekil 4 de verilmiştir. Daha sonra tuğlar ortadan kesilip cüruf ile etkileşimleri incelenmiştir. Kesitlerin görüntüleri Şekil 5 de verilmiştir.

Tablo 2. Mg-C Potaları Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

% SiO ₂	0,79
% CaO	1,58
% Fe ₂ O ₃	0,49
% Al ₂ O ₃	0,09
% MgO	97,05
%LOI	12,15
Fiziksel Özellikler	
G. POROZİTE	4,98
H. AĞIRLIK	3,00
S.B.M.	45
Koklaşma Sonrası	
G. POROZİTE	10,05
H. AĞIRLIK	2,98
S.B.M.	27

Tablo 3. Deneme Reçeteleri

No	Kalsine Manyezit (%)	Cüruf (%)
1	0	100
2	4	96
3	8	92
4	12	88



Şekil 3. Deneylerde kullanılan laboratuvar ölçekli indüksiyon ocağı

Kesit görüntülerine bakıldığında 1'nolu potada cürufun infiltrasyonu sonucu çatlak oluştuğu görülmüştür. Cüruf ile en az etkileşim 4 nolu tuğlada olduğu görülmüştür.

Tablo 5 de tuğladan çözünen MgO oranına bakıldığında en fazla 1 nolu potada çözünme olmuştur. 4 nolu cüruf MgO doygunluğuna ulaştığı için en az çözünme bu potada gerçekleşmiştir

3.1 Elektron Mikroskobu İncelemesi

Potalardan cüruf ile etkileşimi yoğun olan bölgelerden kesitler alınmış ve elektron mikroskobu altında incelenmiştir. Cüruf bölgesine EDX analizi yapılmış ve MgO değerleri Tablo 6'da kıyaslanmıştır.

Tablo 4. Kalsine MgO Tozu Kimyasal Analizi

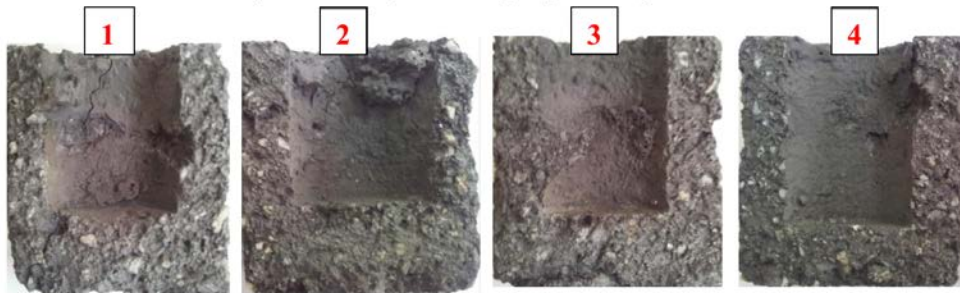
	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	LOI	d(0.1)µ	d(0.5) µ	d(0.9) µ
Kalsine MgO Tozu	91,93	0,06	0,38	1,69	0,99	4,95	3.570	32.182	98,850

Tablo 5. Deney Sonrası Cürufun MgO Oranı Değişimi

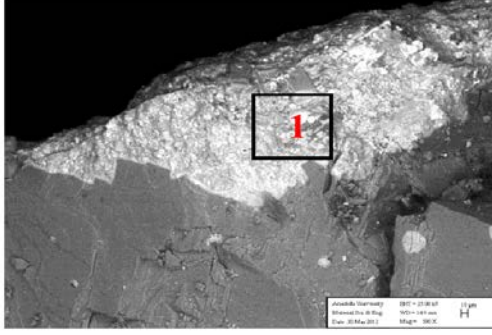
No	Başlagiç % MgO	Deney Sonrası % MgO	Tuğladan Çözünen %
1	3,24	9,65	6,41
2	6,87	10,14	3,27
3	10,57	11,78	1,21
4	14,25	14,80	0,55



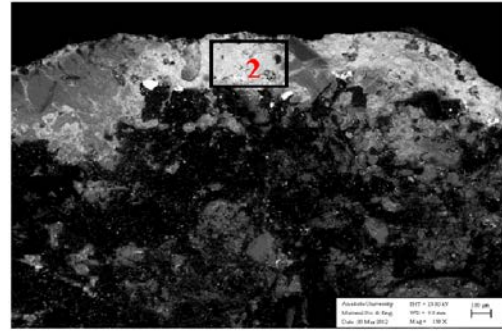
Şekil 4. Deney sonrası Mg-C potaların görünümü



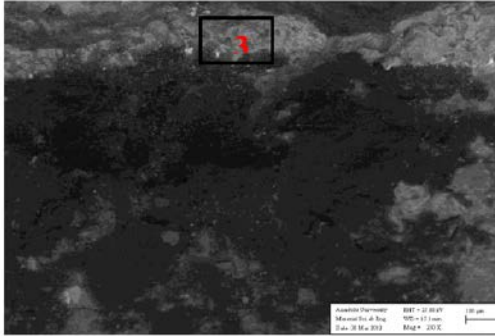
Şekil 5. Deney sonrası Mg-C potaların kesit görünümü



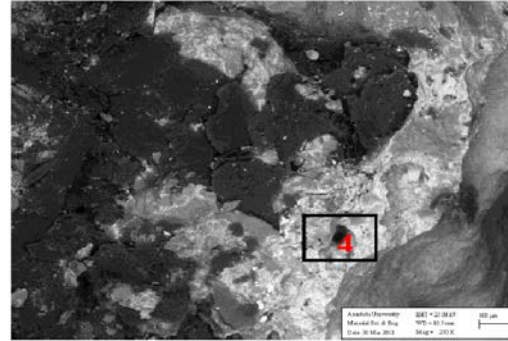
1 nolu potadan alınan kesitin görüntüsü



2 nolu potadan alınan kesitin görüntüsü



3 nolu potadan alınan kesitin görüntüsü



4 nolu potadan alınan kesitin görüntüsü

Tablo 6. Deney Sonrası Cürufun EDX Analizine Göre MgO Oranı Değişimi

No	Başlangıç % MgO	Deney Sonrası % MgO	Tuğladan Çözünen %
1	3,24	11,89	8,65
2	6,87	11,10	4,23
3	10,57	12,15	1,58
4	14,25	15,15	0,90

Elektron mikroskobu görüntüleri ve cürufun olduğu bölgede EDX analizlerine bakıldığında yine en çok çözünme 1 nolu potada gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Cürufa yapılan kimyasal analizlere paralel sonuçlar çıkmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Sonuçlar ve Yorumlar:

- Kullanılan cürufun B3:1,5 için izotermal çözünürlük diyagramından MgO doymunluğu minimum %12 olarak hesaplanmıştır.
- Deney sonrası yapılan analizlerde cürufunda MgO oranının % 9-15 arasında geldiği görülmüştür.
- Potalardan çözünen MgO oranı temas süresi arttırılırsa artacaktır fakat bu çözünme cüruf doymun hale gelinceye kadar devam edecektir.
- Deneyde kullanılan Mg-C potalar arasında en fazla çözünme cürufuna MgO ilavesi yapılmayan 1 nolu potada gerçekleşmiştir.
- Refrakterin korunması ve metalurjik reaksiyonlar

için ideal bir cürufunda refrakter oksitler ile flaks oksitlerin dengeli olması gerekmektedir. Bu dengeyi sağlamak için MgO oranı düşük cüruflara dışarıdan MgO ilavesi yapılmalıdır.

Kaynaklar

- Sune JANSON "A Study on Molten Steel /Slag/ Refractory Reactions during Ladle Steel Refining" Stockholm 2005
- Poirier, M.L. Bouchetou, P. Prigent, J. Berjonneau "An Overview of Refractory Corrosion: Observations, Mechanisms and Thermodynamic Modeling" Refractories Applications Transactions, Volume 3, Number 2, November/December 2007