T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ DÖKÜMLERDE KULLANILAN KALIP DALDIRMA NOZULUN KULLANIM SONRASI KARAKTERİZASYONU

CEMALİ IŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ DÖKÜMLERDE KULLANILAN KALIP DALDIRMA NOZULUN KULLANIM SONRASI KARAKTERİZASYONU

CEMALİ IŞIK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. YAHYA KEMAL TÜR

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

CHARACTERIZATION OF IMMERSION NOZZLE USED IN CONTIONUS CASTING MOLD AFTER OPERATION

CEMALİ IŞIK

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. YAHYA KEMAL TÜR

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Cemali IŞIK'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR

ÜYE : Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Ali ÖZER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Demir çelik sektörüne ait sürekli döküm makinalarında eriyik haldeki çeliğin kalıp içine yönlendirilmesinde ve akışın sürekliliğinin sağlanmasında kalıp içine giren seramik malzemelerden üretilmiş nozullar kullanılmaktadır. Çelik sektöründe daldırma nozul (submerged nozzle) olarak adlandırılırlar. Asli görevi tundish içindeki sıvı çeliğin kalıba aktarılması esnasında atmosferden oksijen ve azot temasını kesmektir. Ayrıca, kalıp içindeki çelik akışının laminar olmasını da sağlar. Bu nedenle, daldırma nozul çelik kalitesini etkileyen temel ekipmanlardan biridir.

Çelik döküm sürecinde yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerektiğinden dolayı daldırma nozul ile kalıp içerisinde sıvı çeliğin etkileşimi de oldukça önemlidir. Bu nedenle, daldırma nozulu oluşturan temel elementlerin yüksek sıcaklıklara dayanması ve aşınma direncinin yüksek olması gerekmektedir.

Bu çalışmada, kullanılmamış ve kullanılmış daldırma nozul örnekleri hazırlanarak elemental analizleri yapıldı. Daha sonra X-Işınları analiz cihazı ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) altında incelemelerde bulunuldu. Deneysel çalışmalar sonucunda daldırma nozulun cüruf ile temas ettiği bölgede yüksek miktarda karbon tüketimi, cüruf penetrasyonu ve ayrıca zirkonya bölgesinin korozyona uğrayarak ömrünü tamamladığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalıp Daldırma Nozul, Sertlik ve Aşınma, Çalışma Sıcaklığındaki Aşınma Davranışı, Sürekli Döküm.

SUMMARY

The submerged nozzles which are made of ceramic material are used to divert molten steel and continuity of the flow of molten steel are widely being used in continuous casting machines in steel industry. These nozzles' main task is to cut off contact with oxygen and nitrogen which are being transferred from the atmosphere during transition of the liquid steel from tundish to the mold. Furthermore, they provide the laminar flow of steel in the mold. Therefore, submerged nozzle is one of the basic equipment affecting the steel quality.

Due to the necessity of working at high temperature in the steel casting process, the interaction between submerged nozzle and molten steel in the mold is also important. Therefore, the basic elements in the content of submerged nozzle must have high temperature resistance and wear resistance to high temperature.

In this study, unused and used submerged nozzle samples were prepared and elemental analysis were done. Then, some investigations were carried out with X-ray analysis device and scanning electron microscope (SEM). As a result of experimental studies, high amounts of carbon consumption in the region where immersion nozzle contact with the slag, slag penetration and end of life of zirconia region that exposed the corrosion has also been observed.

Key Words: Submerged Entry Nozzle, Hardness and Corrosion, Wear Behavior in Operating Temperature, Continuous Casting.

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum bu tez çalışmamda başından sonuna dek bilgi ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan, değerli katkı ve eleştirileri ile bana yol gösteren, emeğini ve zamanını esirgemeyen, çok değerli danışmanım saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca kıymetli zamanını, bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen; önemli yorum ve değerlendirmeleri ile bana her zaman katkıda bulunan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ'a içtenlikle teşekkür ederim.

Kıymetli zamanını ayırarak tez savunmama katılan, yorum ve değerlendirmeleri ile bana katkıda bulunan jüri üyem Sayın Yrd. Doç. Ali ÖZER'e teşekkür ederim.

Bana bu tez çalışmamı yapabilme olanağı tanıyan işyerim Çolakoğlu Metalurji firmasına ve Sayın Ali Fikret GEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda yardımcım olan ve her zaman gösterdikleri sevgi, anlayış ve güvenle yanımda olarak bana destek olan sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLOLAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. REFRAKTER MALZEMELERİN TANIMI	3
2.1.Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması	4
2.1.1. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma	4
2.1.2. Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma	5
2.1.2.1. Asidik Refrakterler	5
2.1.2.2. Bazik Refrakterler	6
2.1.2.3. Nötr Refrakterler	6
2.1.3. Ergime Noktasına Göre Sınıflandırma	7
3. DEMİR ÇELİK SEKTÖRÜNDE REFRAKTER MALZEMELER VE ÖNEMİ	8
3.1. Karbon İlaveli Refrakterler	10
3.2. Alümina İlaveli Refrakterler	11
3.3. Zirkonya İlaveli Refrakterler	12
3.4. Sürekli Dökümlerde Kullanılan Refrakter Malzemeler	15
4. DENEYSEL YÖNTEM	19
4.1. Numunelerin Hazırlanması	19
4.2. Numunelerin Karakterizasyonu	22
4.2.1. X-ışınları Analizi	22
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	23

5. DENEYSEL SONUÇLAR 25
5.1. X-ışını Kırılımı Analizi 25
5.2. Mikroyapı Analizi 30
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 34

KAYNAKLAR 36
ÖZGEÇMİŞ 38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No		Sayfa
2.1:	Cürufun ergitme fırınlarındaki pozisyonu.	5
3.1:	Dünya genelinde sektörel refrakter kullanımı.	8
3.2:	Döküm potasının içyapısı.	11
3.3:	Zirkonya kullanılmış nozul çeşitleri.	15
3.4:	1857 yılında patenti alınan sürekli döküm makinası tasarımı.	15
3.5:	Sürekli döküm makinasının şematik gösterimi.	16
3.6:	Daldırma nozul imalat resmi.	17
4.1:	a) Vesuvıus firmasından temin edilen yeni daldırma nozul tipi, b) Vesuvıus firmasından temin edilen yeni daldırma nozulun içyapısı.	20
4.2:	Çolakoğlu Metalurji firmasından temin edilen kullanılmış daldırma nozul.	21
4.3:	Analizler için hazırlanan numuneler.	22
4.4:	Bruker D8 Advance model X ışınları difraktometresi.	23
4.5:	Philips XL 30 SFEG taramalı elektron mikroskobu.	24
4.6:	Yüzey iletkenliğinin sağlanması için altın kaplanan numuneler.	24
5.1:	Daldırma nozuldan alınan numune örneklerinin bölgeleri.	25
5.2:	Kullanılmış nozulun iç bölgesinden (Al_2O_3) alınan numunenin XRD analiz desenleri.	26
5.3:	Kullanılmış nozulun dış bölgesinden (ZrO_2) alınan numunenin XRD analiz desenleri.	26
5.4:	Kullanılmamış nozulun dış bölgesinden (ZrO_2) alınan numunenin XRD analiz desenleri.	27
5.5:	Cüruf bölgesinden alınan numunenin XRD analizi.	28
5.6:	Döküm tozunun XRD analiz desenleri.	29
5.7:	Karbon içeren refrakterlerin genel korozyon mekanizması.	30
5.8:	Yeni ve kullanım sonrası nozul zirkonya bölgesi.	31
5.9:	Cüruf penetrasyonu ve zirkonya tanesinin parçalanması.	32
5.10:	Laboratuvar ortamında oluşturulabilecek korozyon testi.	33

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No		Sayfa
3.1:	Refrakter mikro yapısında bulunan yaygın fazlar.	9
3.2:	Termal ve fiziksel özellikler (MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$).	12
5.1:	Daldırma nozulun döküm tozlarına göre çalışma süreleri.	28
5.2:	Döküm tozlarının kimyasal analizleri.	28

1. GİRİŞ

Refrakter malzemeler ateşe dayanımları ile tanınmaktadır. Üstün şekillendirme özellikleri nedeniyle, ilk refrakterin seramik killerin şekillendirilip pişirilmesiyle elde edildiği tahmin edilmektedir. Ancak XIX yüzyılda üretim kalitelerinin özellikle fiziksel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla kil kompozisyonlarına plastik olmayan malzemelerin katılması düşünülmüştür.

Teknolojik ilerlemelere daha üstün kalitede katkı maddelerinin kullanılmasıyla sanayi kollarının taleplerine cevap verebilecek çok çeşitli refrakter malzemelerinin geliştirildiğini bilmekteyiz. Ark ocakları, potalar, pota fırınları, vakum ve sürekli dökümlerde kullanılan refrakter malzemeler kendi içlerinde de çeşitlilik göstermektedir. Bu nedenle çok değişik refrakterler üretilmektedir.

Seramik teknolojisinin kolu olan refrakter sanayinde, demir-çelik, çimento sanayi, demir dışı metaller sanayi ve kimya sanayi gibi temel sanayi kollarının yan girdisi olan refrakter malzemeler üretilmektedir. Bunların arasında en yüksek tüketimi, kullanılan refrakter ağırlığı olarak demir çelik sanayi %60'lık kullanım ile birinciliğini korumaktadır. Demir çelik sektöründeki gelişmeler sayesinde refrakter sanayinin gelişmesi de bu anlamda paralellik gösterir. Çeliğin üretim yöntemi de değişiklik gösterdiğinden ve sürekli döküm yöntemi de üretim kolaylığı ve büyük kapasitelerde üretim sağladığından, dünya üzerindeki çelik üretiminin %80'inde sürekli döküm yöntemi kullanılır. Teknolojik üstünlüğü olan bu yöntemde karmaşık seramik refrakter malzemeler kullanılır ve üretim kalitesine göre çeşitlilik gösterirler. Farklı bileşenlere sahip bu refrakter malzemelerin yüksek ısıya dayanmasının yanında korozyona, termal şoklara ve kırılmaya dirençli olması gerekmektedir. Birçok farklı özelliklere sahip olabilmeleri için yapılarında kullanılan bileşenler de farklılık gösterir ve bu nedenle maliyetleri önemli bir yer tutar.

Sürekli döküm makinalarında eriyik haldeki çelik ile sürekli temas halinde bulunan bu refrakter malzemelerin asli görevi dökümün sürekliliğini sağlamasıdır. Akışın laminar olmasında ve çelik kalitesinin sağlanmasında önemli bir rol üstlenirler [1].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Gelişen sanayileşme ile birlikte, refrakter malzemelerde büyük hamleler yapılmıştır. Üretim teknolojisinin de değişmesi ve kalite beklentisinin artması karmaşık seramik refrakter malzeme kullanımını arttırmıştır. Sürekli dökümlerde kullanılan bu karmaşık seramik refrakter malzemeler çelik akışının sürekliliğinin sağlanmasında ve kaliteye olan etkisinden dolayı kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Daldırma nozul olarak isimlendirilen refrakter malzemelerin kullanım yerine göre ve çelik kalitesine göre temin edilmesi çelik üretim maliyetlerine doğrudan etki eder. Daldırma nozul maliyetleri göz önüne alındığında bu malzemelerin kullanım miktarının minimum miktarda olması için, içyapısının araştırılması, ömür hesaplarının yapılması ve üretilen çelik ile nasıl bir reaksiyona girdiğinin araştırılması sektörün geleceğini önemli ölçüde etkileyecektir.

Bu tez kapsamında, demir-çelik sektöründe yaygın olarak kullanılan refrakter malzemeler hakkında bilgi verilmiştir. Özellikle sürekli dökümlerde kullanılan karmaşık refrakter malzemelerden kalıp altı daldırma nozula ait numuneler hazırlanmıştır. Kullanılmış ve kullanılmamış numuneler arasında ki farklara X-ışını kırınımı ve elektron mikroskopu cihazları kullanılarak değinilmiştir. Son bölümde kalıp altı daldırma nozulun ömrünü etkileyen faktörlerden ve sonuçlarından bahsedilmiştir.

2. REFRAKTER MALZEMELERİN TANIMI

Refrakter malzemeler, ateşe dayanıklı malzemeler olarak tanımlanırlar. Teknolojik tanımı, yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda gaz, sıvı ve katı maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzemelerdir [2]. Bu tanımdan da anlaşılabileceği üzere evlerimizde kömür sobalarından çeşitli ağır sanayi fırınlarına kadar tüm ısıl işlem fırınlarında refrakter malzeme kullanılmaktadır.

Geleneksel olarak; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya iç kaplamasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden ve fiziksel-kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemelere 'Refrakter Malzemeler' denir. Ancak yukarıda tanımlanan özelliklere sahip metal ve alaşımlar refrakter malzeme tanımının dışında kalmaktadırlar. Refrakter malzemelerde bünye; saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen metal ve alaşım olamaz. Bu yüzden bu malzemeler İSO tarafından şöyle tanımlanmaktadır: "Refrakter malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500°C olan malzeme ve mamullerdir" [3].

Malzeme sınıflanmasında refrakter malzemeler; seramik, cam, çimento gibi metalik olmayan anorganik malzeme sınıfına girer. Seramik teknolojisinin bir kolu olan refrakter sanayinde, demir-çelik, demir dışı metaller sanayi, çimento sanayi, seramik ve kimya sanayi gibi temel sanayi kollarının önemli bir yan girdisi olan refrakter malzemeler üretilmektedir.

Fırın tipi, üretim teknolojisi ve üretim cinsine göre fırınlarda uygulanan süreçler değişmekte ve her değişen süreç, değişik tür ve özelliklerde refrakter kullanmayı gerektirmektedir. Bu nedenle çok değişik refrakterler üretilmektedir.
Refrakteri etkileyen özellikler kısaca şu şekilde gruplandırılırlar [4]:

- Fiziksel özellikler: yoğunluk, porozite, dayanım, aşınma.
- Termal özellikler: termal şok, termal iletkenlik, termal difüzebilite.
- Kimyasal özellikler: korozyon, erozyon.

Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir:

- Elektriği iyi iletmezler,
- Yük altında kırılgandır,
- Erime noktaları yüksektir,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir,
- Havada stabildir. Oksidasyona maruz kalmazlar [5].

2.1. Refrakter Malzemelerinin Sınıflandırılması

Refrakter malzemeler esas alınan pek çok kritere göre sınıflandırılabilmekte ve pratikte bu sınıflandırmalar az veya çok yaygınlıkla kullanılmaktadır. Sınıflandırma için dikkate alınan kriter değiştikçe yeni bir sınıflandırma ortaya çıkacağından, refrakterlerin sınıflandırılması çok güçtür. Çünkü dikkate alınacak kriterler çok fazladır ve yapılacak sınıflandırmanın birçoğunda bazı sınıflar birbiri içine girmektedir [6].

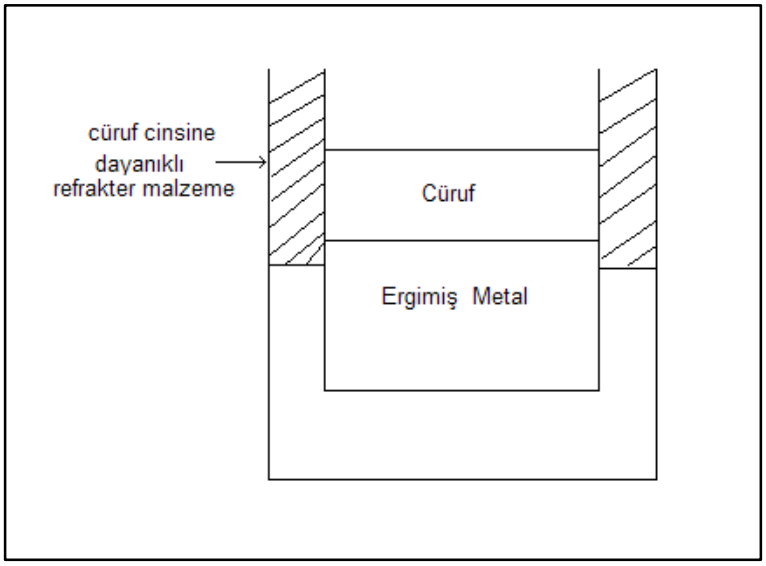
2.1.1. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Bu sınıflandırma refrakterliği veren esas madde kriter olarak alınmıştır. Magnezit-krom ve krom-magnezit refrakterler magnezyum bazlı ve kromit bazlı sınıflar arasında ki birbirine girmeler için iyi bir örnek teşkil eder [6].

- Silis Bazları (Kuvartz)
- Alümina Silikatlar (Şamot)
- Magnezyum Bazlılar (Magnezit)
- Kromit Bazlılar (Kromit)
- Karbon Bağlılar (Grafit)
- Zirkon Bileşikleri (Zirkon Oksit)
- Karbid, Silis ve Nitridler
- Diğer Oksitler

2.1.2. Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma

En çok kullanılan sınıflandırma şeklidir. Refrakter malzemelerinin bu şekilde sınıflandırılmasının nedeni, refrakter malzemelerinin kullanıldıkları fırınlarda özellikle metalürji fırınlara ısı ile beraber değişik karakterli cüruflara ve ergitme yöntemlerine karşı dayanıklılık göstermesi istenmesidir.



Şekil 2.1: Cürufun ergitme fırınlarındaki pozisyonu.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi metal ergitme fırınlarında metal ve cüruf birbirinden ayrılır [1]. Fırın duvarını oluşturan refrakter malzemelerin seçimi ise cüruf metal ve ergitme yöntemlerinin özelliğine göre yapılması gerekir.

Kimyasal ve mineralojik özelliklerine göre refrakterleri üçe ayırabiliriz [6].

2.1.2.1. Asidik Refrakterler

SiO_2 oranı yüksek olan refrakterlere asidik refrakterler denir. Silika, semi silika, şamot gibi malzemelerden yapılan refrakterlerdir. Asidik refrakterlerin bazıları şunlardır.

- Silika (SiO_2)
- Alümina silikat
- Şamot

- Silimanit
- Mullit
- Boksit
- Zirkon

Asidik refrakterler, asidik karakterli cüruflara ve ısısı devamlılık arz eden fırınların kemerlerinde kullanılırlar.

2.1.2.2. Bazik Refrakterler

CaO ve MgO gibi bazik oksitler içerirler. Bunlara magnezit özellikte refrakterler de denir. Magnezit refrakterlerin temel hammaddesi kalsine edilmiş MgO'dir. Bazik refrakterlerin bazıları;

- Magnezit
- Magnezit-krom
- Krom-magnezit
- Dolomit

Bazik refrakterler, bazik özellikli cüruflara ve yüksek ısıya dayanıklılık gösterdikleri için bazik karakterli fırınlarda kullanılırlar. Bunların bazı kullanım alanları şöyledir: Siemens martin fırınlarında, LD konvertörlerinde, bazik ark ocaklarında, çimento fırınlarında vb.

2.1.2.3. Nötr Refrakterler

Kimyasal özellikleri bakımından hem aside hem baza dayanıklılık özelliğine sahip refrakterlerdir. Karbon, grafit vb. malzemelerden yapılan refrakterlerdir. Al_2O_3 ve Cr_2O_3 gibi oksitleri ve C, SiC gibi oksit olmayan bileşimlerden oluşurlar. Bunlardan bazıları şunlardır:

- Kromit
- Krom-manyezit
- SiC
- Grafit

- Karbon malzemeler
- Alümina

Nötr refrakterler, metalürji sanayinde asit ve bazik refrakterlerin birbirini etkilememesi için bu iki refrakter cinsi arasında nötr bir yüzey yaratmak üzere kullanılırlar [6].

2.1.3. Ergime Noktasına Göre Sınıflandırma

- Normal Hizmet Refrakterleri:

(Ergime noktası 1580-1780°C arasında olanlar.)

- Ağır Hizmet Refrakterleri:

(Ergime noktası 1780-2000°C arasında olanlar.)

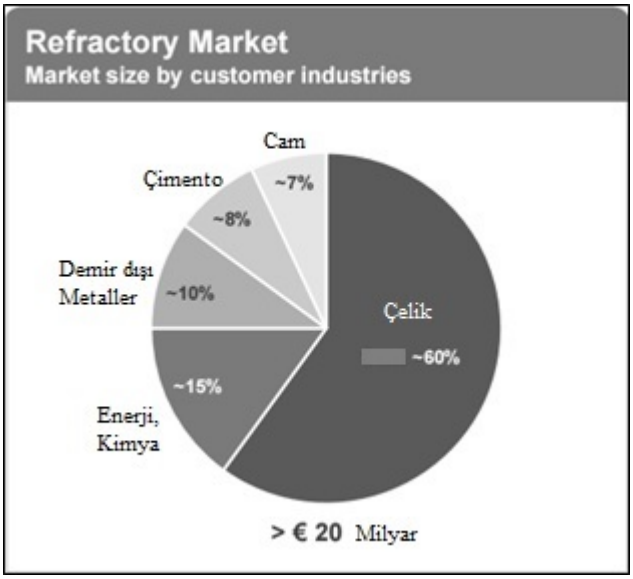
- Süper Hizmet Refrakterleri:

(Ergime noktası 2000°C'nin üzerinde olanlar.)

3. DEMİR ÇELİK SEKTÖRÜNDE REFRAKTER MALZEMELER VE ÖNEMİ

Refrakter malzemeler çelik üretiminin vazgeçilmezidir; çelik üretiminin her aşamasında kullanılırlar ve üretim maliyetlerini önemli ölçüde etkilerler. Refrakter malzemelerde kat edilen ilerleme çelik üretim teknolojisindeki ilerleme ile orantılıdır. Demir ve çelik üretiminde kullanılan refrakter miktarı oldukça fazladır. Genel olarak üretilen refrakterlerin ağırlıkça %60'a yakını Demir Çelik Sanayi tarafından tüketilmektedir (Şekil 3.1) [7]. Dünya refrakter tüketimi rakamları olarak Demir Çelik Sanayinin toplam refrakter tüketimi üretilen her ton sıvı çelik başına 10 kg olarak hesaplanmaktadır. Ülkemizde ise her ton sıvı çelik için tüketilen refrakter malzeme miktarı 7-8 kg civarındadır.

En büyük refrakter tüketici demir çelik sanayi olduğundan dolayı, demir çelik pazarında meydana gelen gelişmeler (tüketimin artması veya düşmesi) ve bu endüstri dalındaki teknolojik gelişmeler refrakter endüstrisini yakından ilgilendirir. Sürekli döküm, alttan üflemeli ve karıştırmalı bazik oksijen konvektörleri, pota metalürjisi (karıştırma ve gaz giderme) gibi teknolojik gelişmeler genelde yüksek mal alma sıcaklıklarına, daha uzun bekleme sürelerine ve ergimiş metalde büyük bir türbülansa neden olmuşlardır.



Şekil 3.1: Dünya genelinde sektörel refrakter kullanımı.

Ortaya çıkan bu zor koşullar ise geleneksel refrakterlerin kullanım sürelerinin azalmasına yol açmıştır. Bu ise dayanımı daha yüksek ve daha kaliteli refrakterlerin kullanılmasına gereksinim doğurmuştur. Daha yüksek kaliteli refrakterlerin geliştirilmesi ve üretilmesi ise çeliğin tonu başına harcanan çok özel refrakter tuğlanın tüketiminin düşmesine yol açmıştır.

Piyasada ticari olarak satılan farklı refrakter çeşitleri mevcuttur. Bu refrakterlerin her biri karmaşık kompozisyonlara ve mikro yapılara sahiptirler (Tablo 3.1) [8].

Tablo 3.1: Refrakter mikro yapısında bulunan yaygın fazlar.

Faz	**Kimyasal Formül**	**Sembol**	**Tm (ºC)**	**Önemli Özellik**
Karbon	C	-	4000	Oksitlenir
Silika	SiO_2	S	1723	Polimorfik Transformasyon
Alümina	Al_2O_3	A	2050	
Magnezya	MgO	M	2800	Hidranlanır
Kalsiyum Oksit	CaO	C	2572	Hidranlanır
Dolomit	MgO.CaO	MC		
Forsterit	$2MgO.SiO_2$	M_2S	1890	
Spinel	$MgO.Al_2O_3$	MA	2135	
Mullit	$3Al_2O_3.2SiO_2$	A_3S_2	1810	
Enstatik	$MgO.SiO_2$	MS	1557	
Dikalsiyum silikat	$2CaO.SiO_2$	C_2S	2130	Polimorfik Transformasyon
Kromit	Cr_2O_3	K	2275	Uçucudur
Zirkonyum Oksit	ZrO_2	Z	2690	Polimorfik Transformasyon
Silisyum karbür	SiC	-	2500	Oksitlenir
Silisyum nitrür	Si_3N_4	-	1878	Oksitlenir

3.1. Karbon İlaveli Refrakterler

Karbon refrakterler kül miktarları çok düşük olan kok kömürü tozlarının zift ile karıştırılması ile şekillendirilirler ve genellikle yüksek fırınlarda kullanılırlar. Grafit, zift ve şamot kullanarak yapılan grafit refrakterler metal ergitmede kullanılan çeşitli potalarda, yüksek fırınlarda, cüruf ve sıvı metal akıtma kapaklarında kullanılırlar. Karbonun refrakter tuğlalarında kullanımının temel sebepleri;

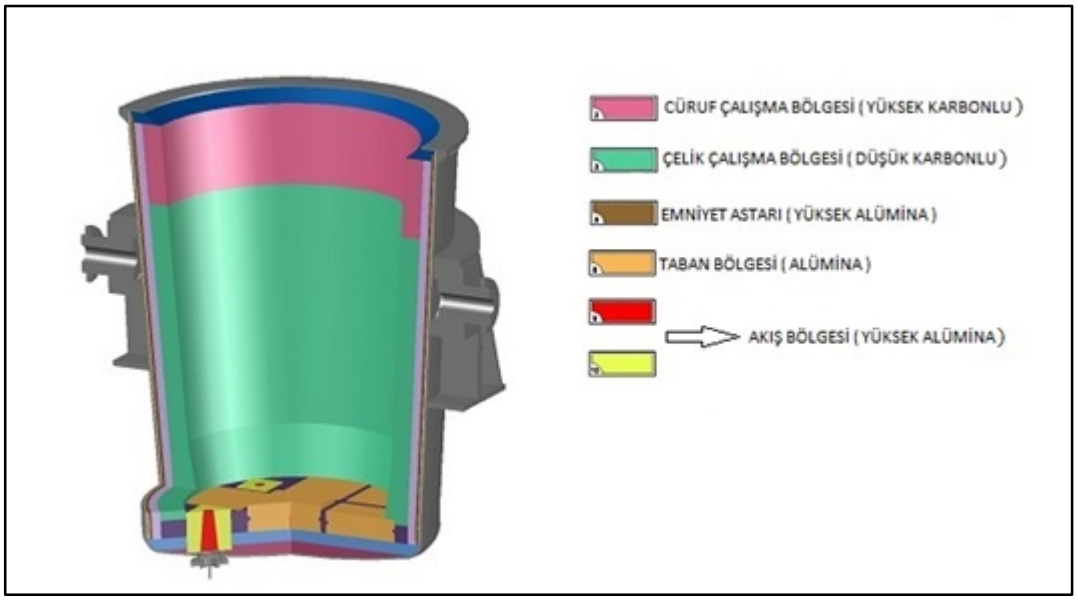
- Gözenekli bir yapıyı doldurur (bağlayıcıdır),
- Cüruf ve metale karşı penetrasyon direncini arttırır,
- Düşük ısıl genleşme özelliği,
- Yüksek ısı iletkenliği,
- Isıl şok direncinin yüksek olmasıdır.

Yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı demir çelik sektöründe karbon ilaveli refrakter tuğlaları kullanılır. MgO-C bazik karakterli refrakter olup sektörde en çok kullanılan tuğladır.

Bunların yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin, Karbonun oksitlenme direnci düşüktür ve oksitlendiğinde CO ve CO_2 gibi formlara dönüşebilir. Bunun sonucunda porozlu bir yapı oluşabilir. Porozlu yapı, düşük mukavemete ve düşük korozyona sahiptir. Karbon oksidasyonunu engellemek için bazı antioksidanlar kullanılabilir. Bu antioksidanlar oksijenle reaksiyona girerek karbonun oksitlenmesini önleyerek refrakter tuğlanın yapısı ve özellikleri korunmuş olur.

Fazla miktarda karbon kullanılmasının da bazı dezavantajları bulunmaktadır. Karbon ısıyı iyi ileten bir malzeme olduğundan dolayı, pota veya ark ocağının içinden fazla ısı kaçması anlamına gelir. Pota ve ark ocağının dış cephesinde ki koruyucu tabakanın deforme olmasına neden olabilir. Döküm potasının içyapısı Şekil 3.2'de resimlenmiştir. Fazla karbon kullanımı çelik içerisine daha fazla karbon difüze olmasını da sebep olabilir. Bu da istenilen çelik kalitesini olumsuz yönde etkiler. Bunların yanında refrakter tuğlalarındaki fazla karbonun oksijenle reaksiyonu sonucu açığa çıkan CO ve CO_2 gazları çevre birimleri tarafından kabul görecek miktarda olmalıdır.

Tüm bu dezavantajları da göz önüne alınarak pota tuğlalarındaki karbon kullanımı %8-20 arasında değişmektedir. Cüruf ataklarına dayanım istendiğinden dolayı cürufun olduğu bölgelere %18-20 karbonlu tuğlalar kullanılır iken, alt bölgelerde düşük karbonlu %8-15 tuğlalar kullanılmaktadır (Şekil 3.2) [9].



Şekil 3.2: Döküm potasının içyapısı.

3.2. Alümina İlaveli Refrakterler

Alümina(Al_2O_3), alüminyum metalinin oksitlenmiş halidir. Ergime noktasının 2050°C olması ve yüksek basınçlara dayanabilmesi refrakter malzemelerde kullanılması için temel sebeplerden biridir. Nötr karakterli bir refrakterdir.
Alüminanın refrakter tuğlalarında kullanımının temel sebepleri;

- Aşınmaya karşı dayanıklı,
- Soğukta ve sıcakta yüksek basınca dayanıklı,
- Bazik esaslı cüruflara karşı yüksek direnç,
- Isıl şok direnci yüksektir.

Alümina ilaveli MgO tuğlalar yüksek refrakterliğe sahip tuğlalardır. Ergime sıcaklığı 2135°C'dir. Tablo 3.2'de alümina ilaveli refrakter tuğlanın yoğunluk, termal

iletkenlik ve termal genleşme katsayısının MgO ve Al_2O_3 ya göre karşılaştırılması gösterilmiştir [10].

Tablo 3.2: Termal ve fiziksel özellikler (MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$).

	Spinel $MgAl_2O_4$	**Periklas MgO**	**Korundum Al_2O_3**
Yoğunluk (g/cm^3)	3.58	3.58	3.99
Isıl iletkenlik (W/m.K)	5.9	7.1	6.3
Isıl genleşme katsayısı (dL/L.K.10^6)	7.6	13.5	8.8

MgO-C takviyeli refrakterler birçok konuda yeterlilik göstermesine rağmen, basma dayanımı düşüktür. Basma dayanımına gereksinim ise, potaya aktarılan çeliğin pota yüksekliğine bağlı olarak belirli bir yükseklikten dökülmesi ve sıvı çeliğin tabana çarpmasından kaynaklanmaktadır. Sıvı çeliğin pota tabanına ilk çarptığı bölgeler yüksek basma yükü altında kalır. Bu dayanımı arttırmak için Şekil 3.2'de yeşil renkte gözüken bölge %45 alümina içeren MgO tuğlalardan oluşmaktadır. Magnezyum oksidin basma mukavemeti = 170 MPa olmaktadır. Alüminyum oksidin basma mukavemeti = 665 MPa'dır [11], [12]. Şekil 3.2.'de de turuncu renkte gösterilen tuğlalar ise %25 alümina içeren MgO tuğlalardan oluşmaktadır. Bunun sebebi ise, pota içerisinde ki sıvı çeliğin kendi ağırlığından dolayı tabana yaptığı baskı kuvvetindendir [8], [9]. Ayrıca MgO tuğla içerisinde kullanılan alüminanın maliyeti daha fazla olduğundan dolayı böyle bir yöntem izlemek kabul edilebilir bir yaklaşımdır.

3.3. Zirkonya İlaveli Refrakterler

Doğada saf halde bulunmayan ve genellikle bileşik halinde olan zirkonyumun en çok bilinen bileşiklerin başında zirkonyum silikat (Zirkon, $ZrSiO_4$) ve zirkonyum oksit (Zirkonya, ZrO_2) gelmektedir [8].

Zirkon ($ZrSiO_4$) tetragonal silikat yapısındadır. 4,7 g/ml spesifik yoğunluğa ve 2340 ile 2550°C arasında değişen ergime sıcaklığına sahiptir. Zirkon, 1500-1650°C arasında $ZrSiO_4 \longrightarrow ZrO_2 + SiO_2$ şeklinde dekompozisyona uğramaktadır. Bunun sonucunda kristalin zirkonya fazı ve camsı faz olarak silika oluşmaktadır. Sistemdeki emprüriteler dekompozisyon sıcaklığını düşürücü etki yapmaktadır [13].

Zirkonyum oksit (ZrO_2), zirkonyumun beyaz kristalin oksididir. Zirkonyum oksitin eş anlamlıları baddeleyit (1892'de Sri Lanka'da keşfeden Joseph Baddeley'in isminden gelmektedir.), zirkonyumdioksit ve zirkonyadır. En çok monoklinik kristal yapısıyla bulunur. Zirkonya oldukça refrakter bir oksittir. Ergime noktası 2680°C civarındadır. Üç tane kristal yapısı mevcuttur. Düşük sıcaklıkta (<1000°C) dengeli hali monokliniktir. Daha yüksek sıcaklıklarda tetragonal hale dönüşür ve 1200-2370°C arasında tamamen tetragonaldir. Bunun üstündeki sıcaklıklarda ise ergime noktasına kadar kübiktir [14].

Zirkonyanın özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Yüksek ergime sıcaklığı,
- Düşük termal iletkenlik,
- Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı yüksek dayanım,
- Düşük termal genleşme katsayısı,
- Yüksek yoğunluk,
- Asidik maddelere, cam ve cürufa karşı yüksek direnç,
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlik,
- Yüksek kırılma tokluğu,
- Yüksek termal şok direnci [15].

Zirkonyanın başlıca kullanım alanları:

- Refrakterler,
- Elektrik fırın ısıtıcıları,
- Yakıt hücresi membranları
- Oksijen sensörleri
- Ekstrüzyon ve toz kopaklama kalıpları,
- Metal tüp oluşturma aparatlarıdır [15].

Zirkonyanın monoklinik-tetragonal dönüşümü sırasındaki hacim değişmesi teorik olarak % 12'dir. Fakat deneysel çalışmalarda bu değişim % 8 civarındadır. Bu değişim ısıtmada büzülme soğutmada ise genleşme şeklindedir. Bu dönüşüm dış basınç ve iç gerilemelerden büyük oranda etkilenir ve dönüşüm sıcaklığı kayma gösterir. Soğutma sırasında tetragonal-monoklinik dönüşüm genellikle 100-800^{0}C arasında gerçekleşir ve dönüşüm sırasında ortaya çıkan gerilemeler normal sinterlenmiş zirkonyanın çatlayıp ufalanmasına neden olabilir. Bu nedenle saf zirkonya seramik malzemelerin üretilmesi zordur. Bağlı veya sinter bünyelerin termal genleşmeleri ergitme-döküm malzemelere göre daha düzenli olup, termal iletkenlikleri de daha düşüktür. Zirkonyanın bu yıkıcı hacim değişiminin etkisini azaltmak için üç yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;

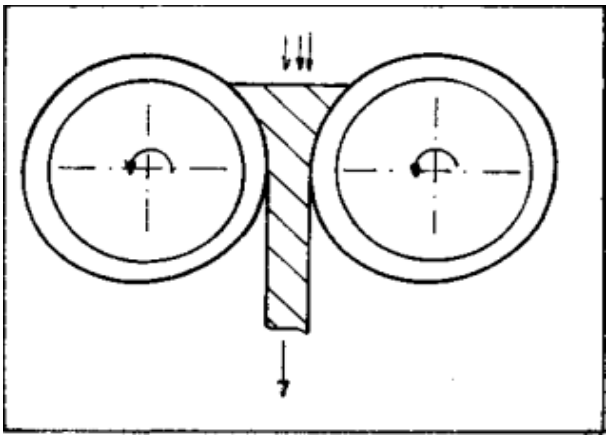
- Zirkonya tanelerinin viskoz veya plastik bir kabukla çevrelemek,
- İyon çapı Zr^{4+} ile yaklaşık olarak benzer başka uygun oksitlerin az miktarda ilavesi ile tetragonal veya kübik zirkonyayı oda sıcaklığında dengeli hale getirerek poliformik dönüşümleri tamamen ortadan kaldırmak (Y_2O_3,MgO, CaO, CeO, TiO_2),
- Dönüşüm sonucu bünyede oluşan gerilimi dağıtmak için yapı içinde mikro çatlaklar oluşturmaktır [16].

Zirkonya tuğlalar yüksek alümina içeren malzemeler ile birleştirilip klasik olarak sinterlenmesi veya eritilip dökülmesiyle elde edilir. Sıcaklığın arttırılması ve azaltılması ile ~%5 hacim değişiklikleri meydana gelir. Bunu engellemek ve kararlı hale getirebilmek için CaO, MgO ve Y_2O_3 ilave edilir. Zirkonun dökümcülükte kullanılan en büyük özelliği, ergimiş metale karşı dirençli olmasıdır. Bu yüzden zirkonya ve ergimiş metal arasında sürtünme ve tutma meydana gelmez. Böylece düzgün ve pürüzsüz yüzeyler elde edilebilir. Sürekli döküm makinalarında tundish altından kalıba çelik beslenirken kullanılırlar. Bu alandaki kullanım amacı; nozul çapındaki çelik akışı ile meydana gelen aşınma kaynaklı büyüme ZrO_2 kullanıldığında yavaşlar ve stabil besleme sağlanır [10]. Şekil 3.3'de zirkonya kullanılmış nozul çeşitleri gösterilmiştir [17].

Şekil 3.3: Zirkonya kullanılmış nozul çeşitleri.

3.4. Sürekli Dökümlerde Kullanılan Refrakter Malzemeler

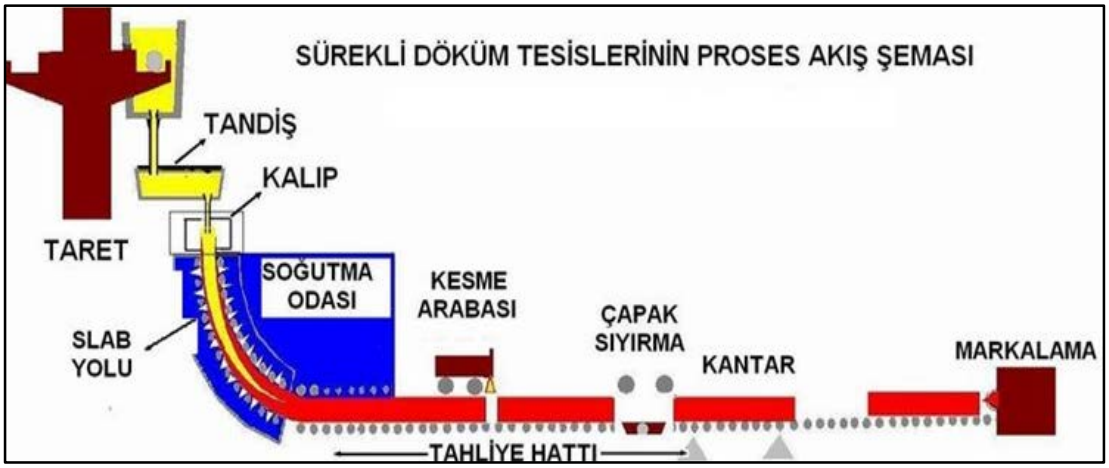
Sürekli döküm, bir potada bulunan ergimiş çeliği kalıp değiştirmeden sürekli olarak aynı kesitte, fakat gerektiğinde değişik boylarda katılaştırabilme arzusundan doğmuştur. Fikir olarak, ham demirden çeliği elde etmeyi başaran Henry Bessemer'in 1857 yılında patentini aldığı bu buluş Şekil 3.4'deki makine tasarımı ile ortaya çıkmıştır [18].



Şekil 3.4: 1857 yılında patenti alınan sürekli döküm makinası tasarımı.

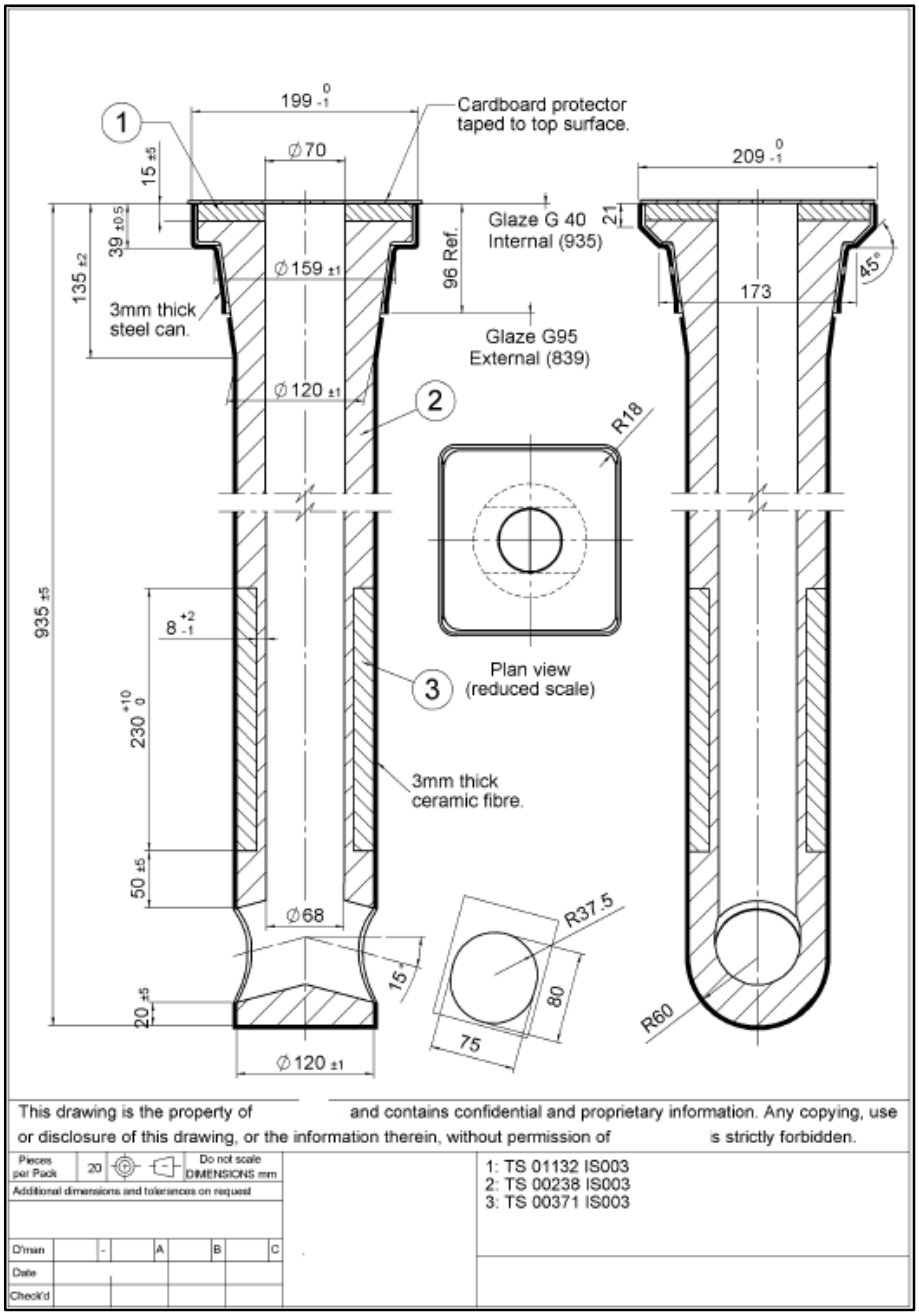
Klasik döküm yönteminde kalıplara dökülen ergimiş çelik tamamen katılaştıktan sonra kalıplardan alınır iken, sürekli döküm yönteminde çeliğin tamamen katılaşması beklenmez. Sürekli döküm yönteminde, ergimiş çelik kalıbın

üst ağızından dökülür ve eş zamanlı olarak aynı miktar kalıbın altından çekilir. Kalıp alt çıkışından dışarı çıkan malzeme ince bir kabukla çevrilidir. İç bölge ise ergime sıcaklığının biraz üzerinde sıvı çelikle doludur. Şekil 3.5'de yatay karakterli sürekli döküm makinasının döküm esnasındaki şematik gösterimi yer almaktadır [18].



Şekil 3.5: Yatay karakterli sürekli döküm makinasının şematik gösterimi.

2008 yılı verilerine göre dünya çelik üretiminin 93.1% i sürekli dökümler yöntemi ile yapılmaktadır [19]. Sürekli döküm yönteminde, birden fazla pota (ladle) döküm teknesini (tundish) besler ve ardından kalıp sayısı kadar çelik akma yolu bulunan döküm teknesinden kalıba çelik yönlendirilir. Bu yönlendirme esnasında daldırma nozul (submerged entry nozzle) diye tabir edilen kompozit seramik malzemeler kullanılır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6: Daldırma nozul imalat resmi.

Asli görevi tandiş içindeki sıvı çeliğin kalıba aktarılması esnasında atmosferden oksijen ve azot temasını kesmektir. Ayrıca, kalıp içindeki çelik akışının laminar olmasını da sağlar. Bu nedenle, daldırma nozul çelik kalitesini etkileyen temel ekipmanlardan biridir. Ergimiş metal ile daldırma nozul arasındaki etkileşimi üç farklı şekilde kategorize edebiliriz.

- Ergimiş metal ve daldırma nozul içerisindeki impüritelerin kimyasal etkileşim.

- Metalik veya metalik olmayan parçacıkların daldırma nozul yüzeyine tutunması.
- Daldırma nozul malzemelerinin erozyonu (aşınması).

Yukarıda belirtilen ilk iki etkileşim sonucunda çelik akışının durma olasılığı çok yüksektir. Parça birikmesi veya kopması ile daldırma nozul tıkanır ve döküme ara verilir. Bunun sonucunda üretim durur ve çelik soğur. Üçüncü etkileşim ise tamamıyla daldırma nozulun ömrü ile alakalıdır. Kritik aşınma değerlerine geldiği anda müdahale edilip değiştirilmesi gerekmektedir. Maliyeti ve kullanım sıklığı düşünüldüğünde sürekli dökümlerde önemli bir yer tutar.

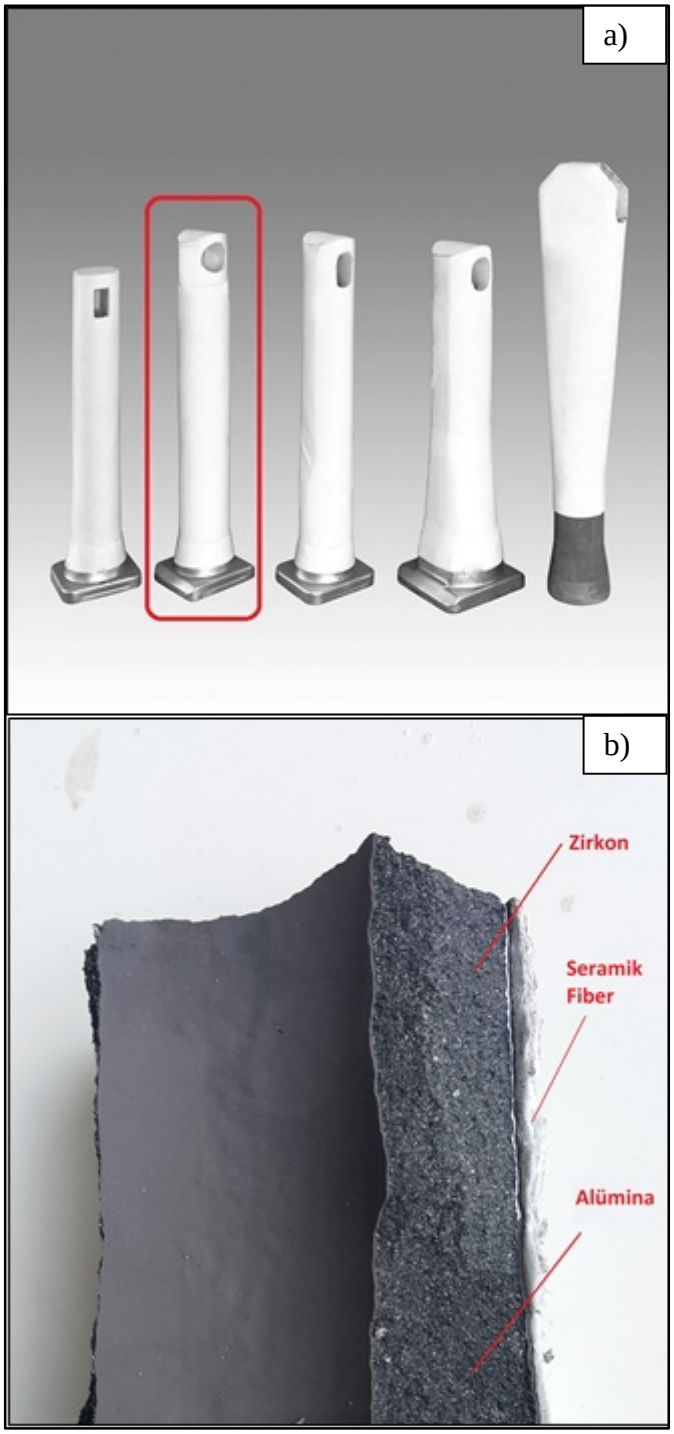
Gövde malzemesi Al_2O_3-C, cüruf temasının olduğu bölgelerde ise ZrO_2-C kullanılmıştır. Gövde de kullanılan alüminanın amacı termal şoklara karşı olan direncinin fazla olmasıdır [10]. Cüruf bölgesinde kullanılan zirkonya ise korozyona karşı olan direncinden dolayı tercih edilmiştir.

4. DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Numunelerin Hazırlanması

Sürekli dökümlerde kullanılan refrakter malzemeler çelik akışının sürekliliğinin sağlanmasında ve kaliteye olan etkisinden dolayı kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Daldırma nozul olarak isimlendirilen refrakter malzemelerin kullanım yerine göre ve çelik kalitesine göre temin edilmesi çelik üretim maliyetlerine doğrudan etki eder. Daldırma nozul maliyetleri göz önüne alındığında bu malzemelerin kullanım miktarının minimum miktarda olması için, içyapısının araştırılması, ömür hesaplarının yapılması ve üretilen çelik ile nasıl bir reaksiyona girdiğinin araştırılması sektörün geleceğini önemli ölçüde etkileyecektir.

Çalışmada kıyaslama yapabilmek amacı ile kullanılmamış daldırma nozul ihtiyacı Vesuvıus firması tarafından karşılanmıştır (Şekil 4.1:a). Kullanılmış daldırma nozul ihtiyacı ise Çolakoğlu Metalürji tarafından karşılanmıştır (Şekil 4.2). Vesuvıus firmasından temin edilen kullanılmamış daldırma nozuldan Al_2O_3 ve ZrO_2 içeren bölgelerden dairesel kesitli numuneler kesilmiştir (Şekil 4.3). Ömrünün tamamlandığı düşünülen daldırma nozul beş döküm (300 dakika) kullanıldıktan sonra kesilerek numuneler alındı (Şekil 4.3). Döküm esnasında kalıp yüzeyinde cüruf oluşturarak sıvı çelik ile hava temasının kesilmesini sağlayan döküm tozunun karakteristik özellikleri ve kimyasal analizleri üretici firmadan temin edildi.



Şekil 4.1: a) Vesuvıus Firmasından temin edilen yeni daldırma nozul tipi, b)Vesuvıus firmasından temin edilen yeni daldırma nozulun içyapısı.

Şekil 4.2: Çolakoğlu Metalurji firmasından temin edilen kullanılmış daldırma nozul; a) önden, b) yandan, c) üstten, d) yatay görünüm.

Şekil 4.3: Analizler için hazırlanan numuneler.

4.2. Numunelerin Karakterizasyonu

4.2.1. X-Işınları Analizi

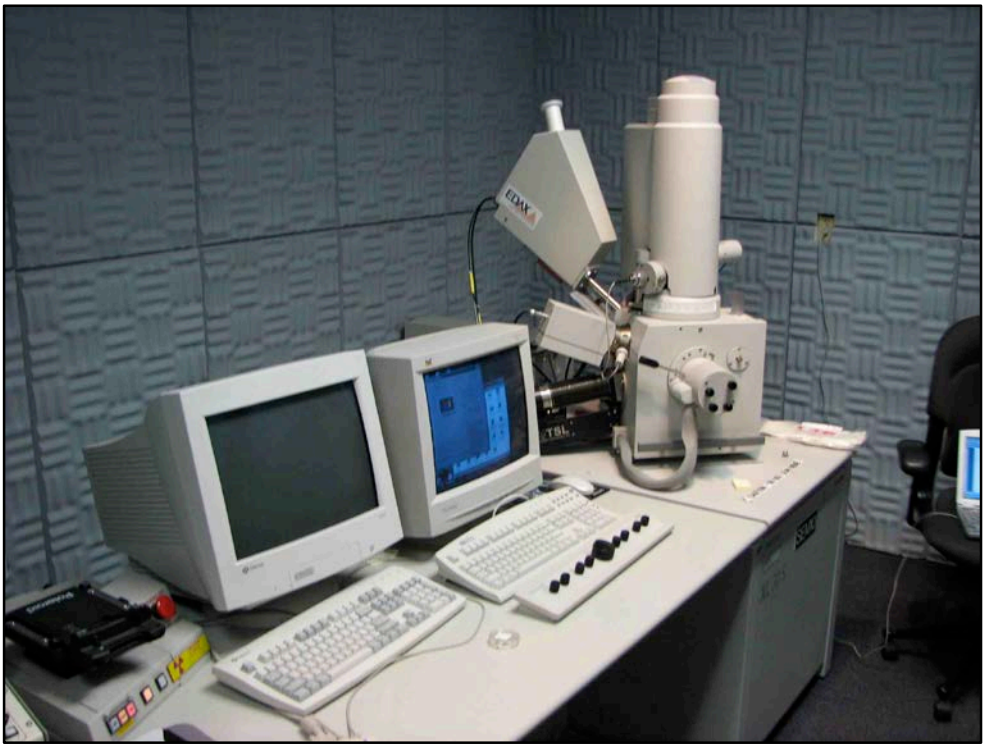
Hazırlanan numunelerin (Şekil 4.3) yapısında bulunan kristal fazların belirlenmesinde X-ışını kırınım metodu kullanılmıştır. Bunun için Bruker D8 Advance model X ışınları difraktometresi kullanılmıştır (Şekil 4.4). Analiz yapılırken cihaz Cu-K_α ışıması yapmakta ve ışıma 1,5408 Å monokromatik dalga boyutunda, voltajı 40 kV ve akımı 40 mA ayarlanmıştır. Numuneler 10° ile 90° arasında 4°/dk tarama hızında analiz edilmiştir.

Şekil 4.4: Bruker D8 Advance model X ışınları difraktometresi.

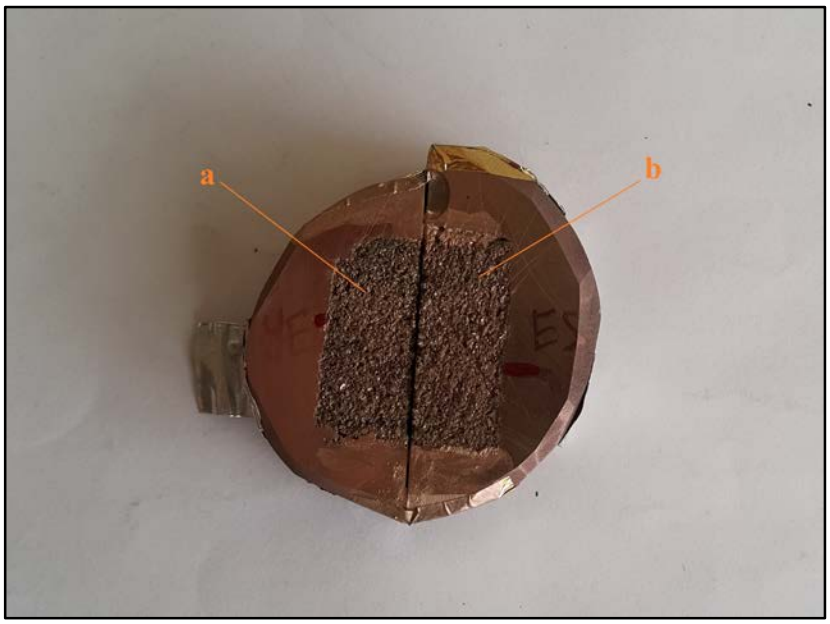
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Hazırlanan numune (Şekil 4.6) yüzeylerinin incelenmesinde Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanıldı (Şekil 4.5). Hazırlanan numuneler (Şekil 4.6) refrakter malzeme olduğundan, yüzey iletkenliğini sağlamak amacı ile numune yüzeyleri altın kaplandı (Şekil 4.6). Numune yüzeylerinden görüntü alınırken hem ikincil elektronlarla inceleme modu (SE) hem de geri saçınımlı elektron modu (BSE) kullanılmış olup, analizler 15-25 kV değerlerinde yapıldı.

Hazırlanan numuneler (Şekil 4.6) dairesel kesitli bir bölgeden alındığından dolayı üst bölgeleri zirkonya, alt bölgeleri ise alümina içermektedir.



Şekil 4.5: Philips XL 30 SFEG taramalı elektron mikroskobu.



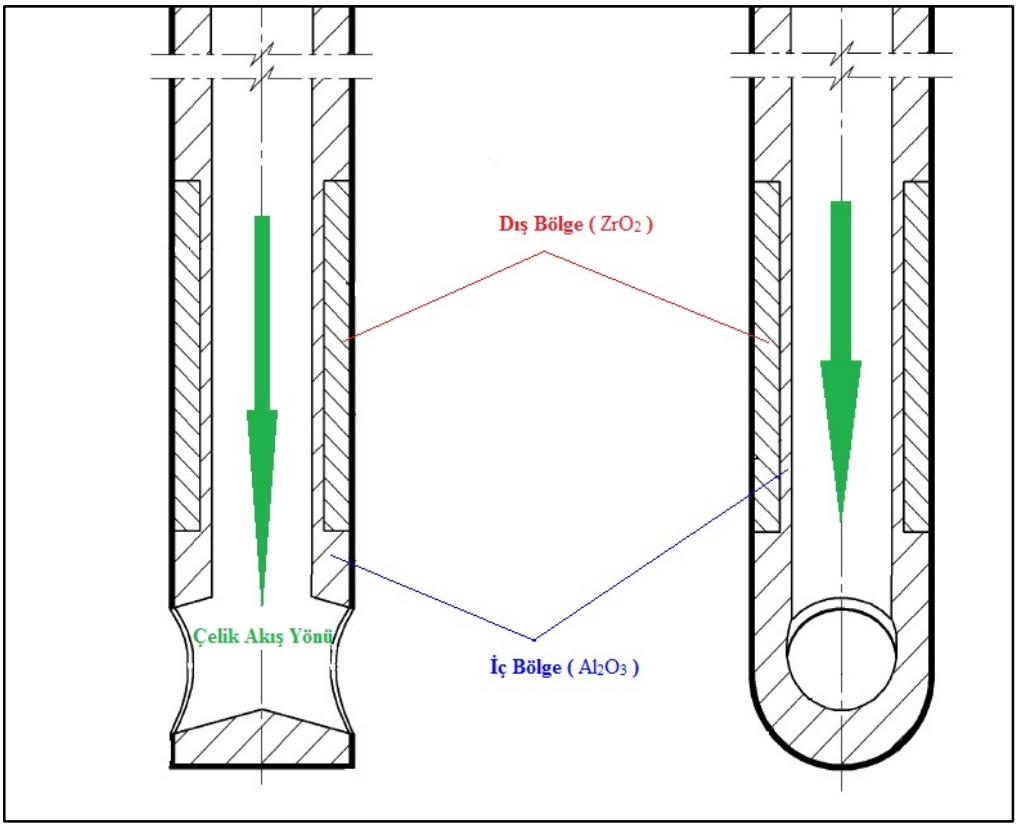
Şekil 4.6: Yüzey iletkenliğinin sağlanması için altın kaplanan numuneler;
a) Kullanılmamış nozul, b) Kullanılmış nozul.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

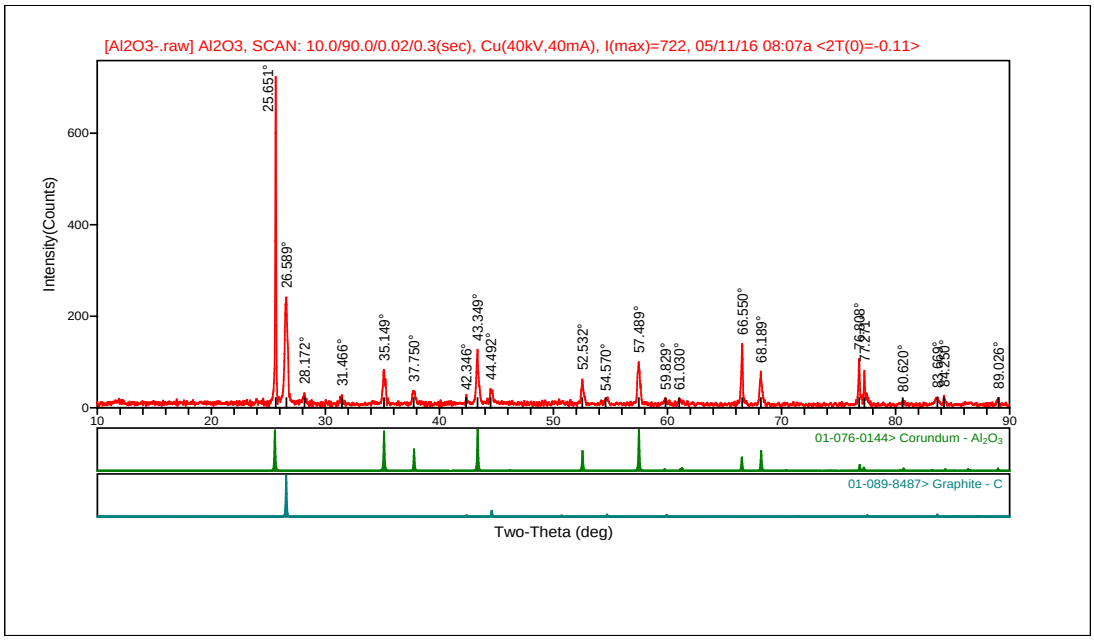
Bu bölümde daha önce anlatılan deneysel ve karakterizasyon metotları kullanılarak yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler sunulacaktır.

5.1. X-ışını Kırınımı Analizi

Kullanılmış daldırma nozulun iç bölgesinden, dış bölgesinden ve dış bölgeye sarmış durumda bulunan döküm tozundan alınan numunelere (Şekil 5.1) ait mevcut yapıdaki fazlar X-ışını kırınımı ile incelenmiştir.

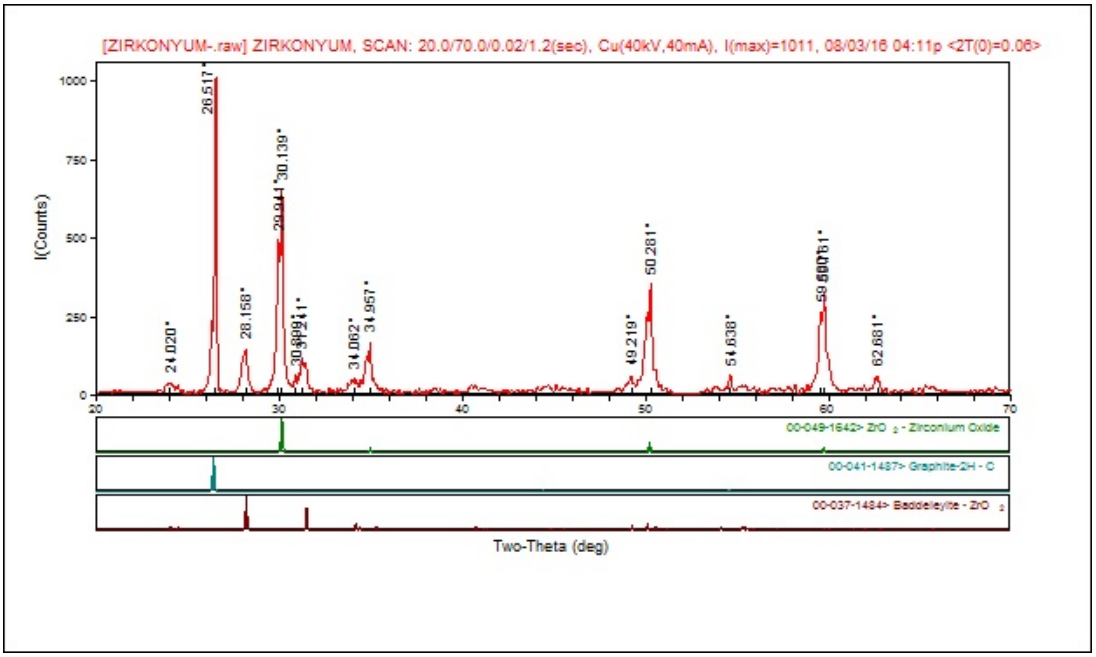


Şekil 5.1: Daldırma nozuldan alınan numune örneklerinin bölgeleri.

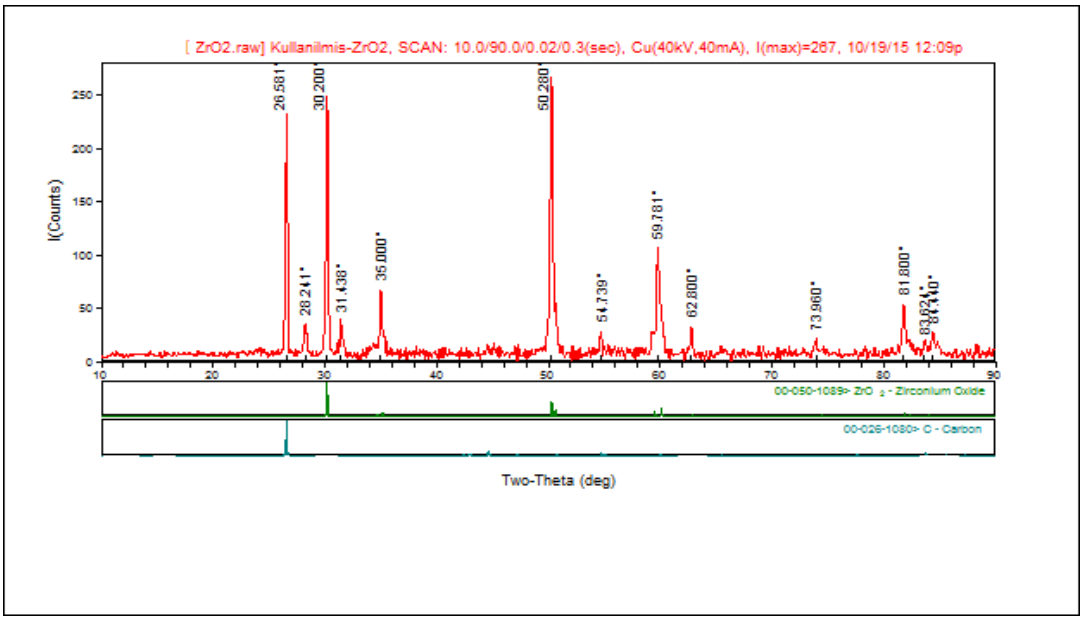


Şekil 5.2: Kullanılmış nozulun iç bölgesinden (Al_2O_3) alınan numunenin XRD analiz desenleri.

Daldırma nozulun iç bölgesindeki fazlar Şekil 5.2 de de gözüktüğü üzere Al_2O_3 (Alümina) ve C (karbon) içermektedir. Sıvı çelik temasında bulunan bu bölgede başka fazların bulunmaması, iç bölgeye demir penetrasyonunun olmadığını göstermektedir.



Şekil 5.3: Kullanılmış nozulun dış bölgesinden (ZrO_2) alınan numunenin XRD analiz desenleri.



Şekil 5.4: Kullanılmamış nozulun dış bölgesinden (ZrO_2) alınan numunenin XRD analiz desenleri.

Döküm sonrası nozulun dış bölgesinde bulunan fazlar (Şekil 5.3) ve döküm öncesi nozulun dış bölgesindeki fazlar (Şekil 5.4) incelendiğinde kullanılmamış nozuldaki zirkonya faz ayrışmasına uğrayarak hem monoklinik hem de tetragonal zirkonya yapısının oluştuğu görülmektedir. Faz ayrışımı sonucu hacimde meydana gelen değişimden dolayı zirkonyanın parçalanması normaldir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan refrakterlerdeki karbon oksijen ile temasa girerek karbon monoksit veya karbon dioksite dönüşerek sistemi terk edebilir. Daldırma nozul örneğinde ise karbonun reaksiyona girdiği yer, refrakterin cüruf ile temas ettiği dış bölgesidir. Bu bölgede oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

$$SiO_2 + C \longrightarrow SiO + CO \qquad (5.1)$$

$$MnO + C \longrightarrow Mn + CO \qquad (5.2)$$

Diğer bir deyişle, kullanılan döküm tozunun içerdiği SiO_2 ve MnO oranları arttığında refrakter malzemenin içerisindeki karbon sistemi daha hızlı terk edecektir. Bu olguyu ispatlamak için farklı döküm tozları ile alınan dökümlerde daldırma nozulun ömrünün değiştiğini gözlemlemek de mümkündür. Aşağıdaki tabloda Çolakoğlu metalürji firmasında kullanılan daldırma nozulun kullanılan döküm tozuna göre değişim süreleri verilmiştir.

Tablo 5.1: Daldırma nozulun döküm tozlarına göre çalışma süreleri.

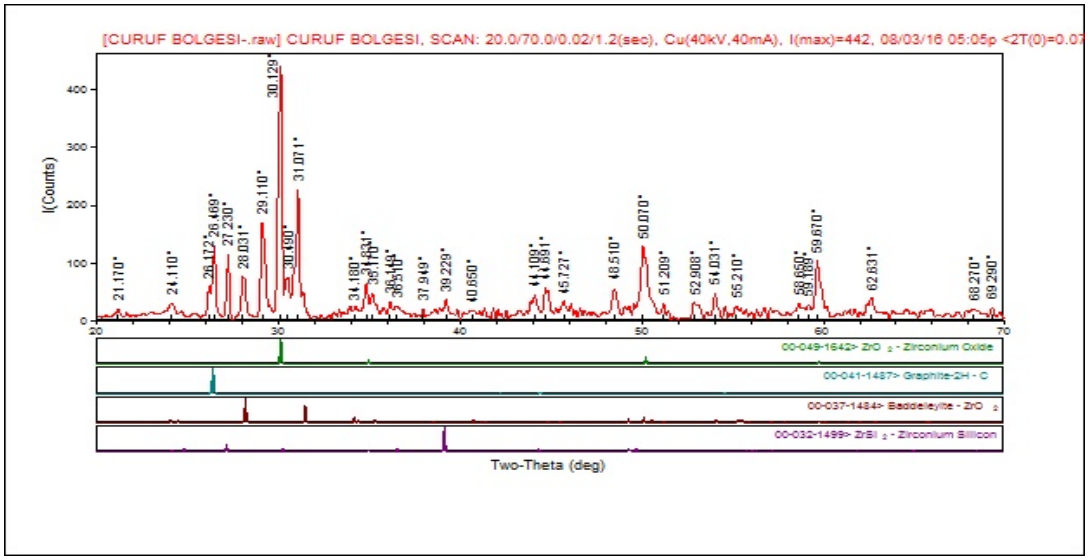
Döküm Tozu	ST-SP/220-DP	ST-SP-666M-MC	GLUTIN RS-10
Nozul Çalışma Süresi (dk.)	240	300	150

Tablo 5.1 de gösterilen üç farklı döküm tozunun kimyasal analizleri aşağıda belirtilmiştir. Daha önce de bahsettiğimiz gibi aldığınız döküm kalitesine ve döküm hızına bağlı olarak kullanılan döküm tozu değişmektedir. Sektörde çok farklı çeşitlerde ve markalarda döküm tozu bulunur ve kullanılır.

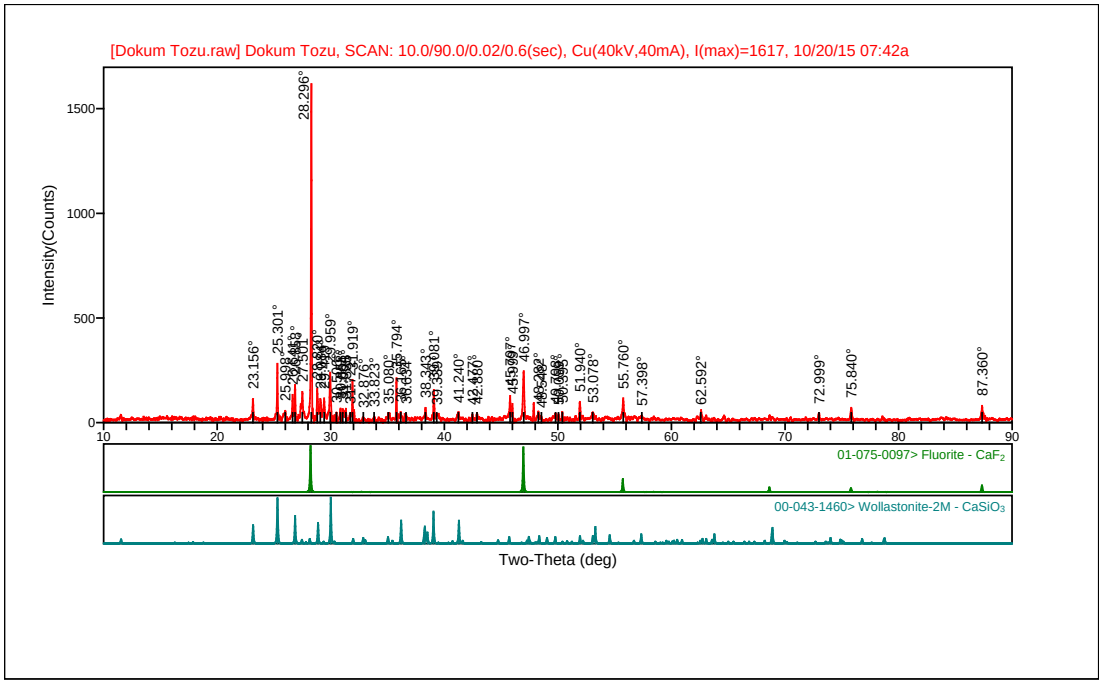
Tablo 5.2: Döküm tozlarının kimyasal analizleri.

Döküm Tozu	%SiO_2	%MnO
ST-SP-220-DP	35	0
ST-SP-666M-MC	23.8	5.4
GLUTIN RS-10	75	0

Sonuç olarak daldırma nozul içerisinde ki karbon, cüruf temas bölgesinde döküm tozunun içerisindeki SiO2 ve MnO ile kimyasal tepkimeye girerek CO gazı açığa çıkmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak da daldırma nozul ömründe ciddi düşüşler meydana gelmektedir.



Şekil 5.5: Cüruf bölgesinden alınan numunenin XRD analizi.

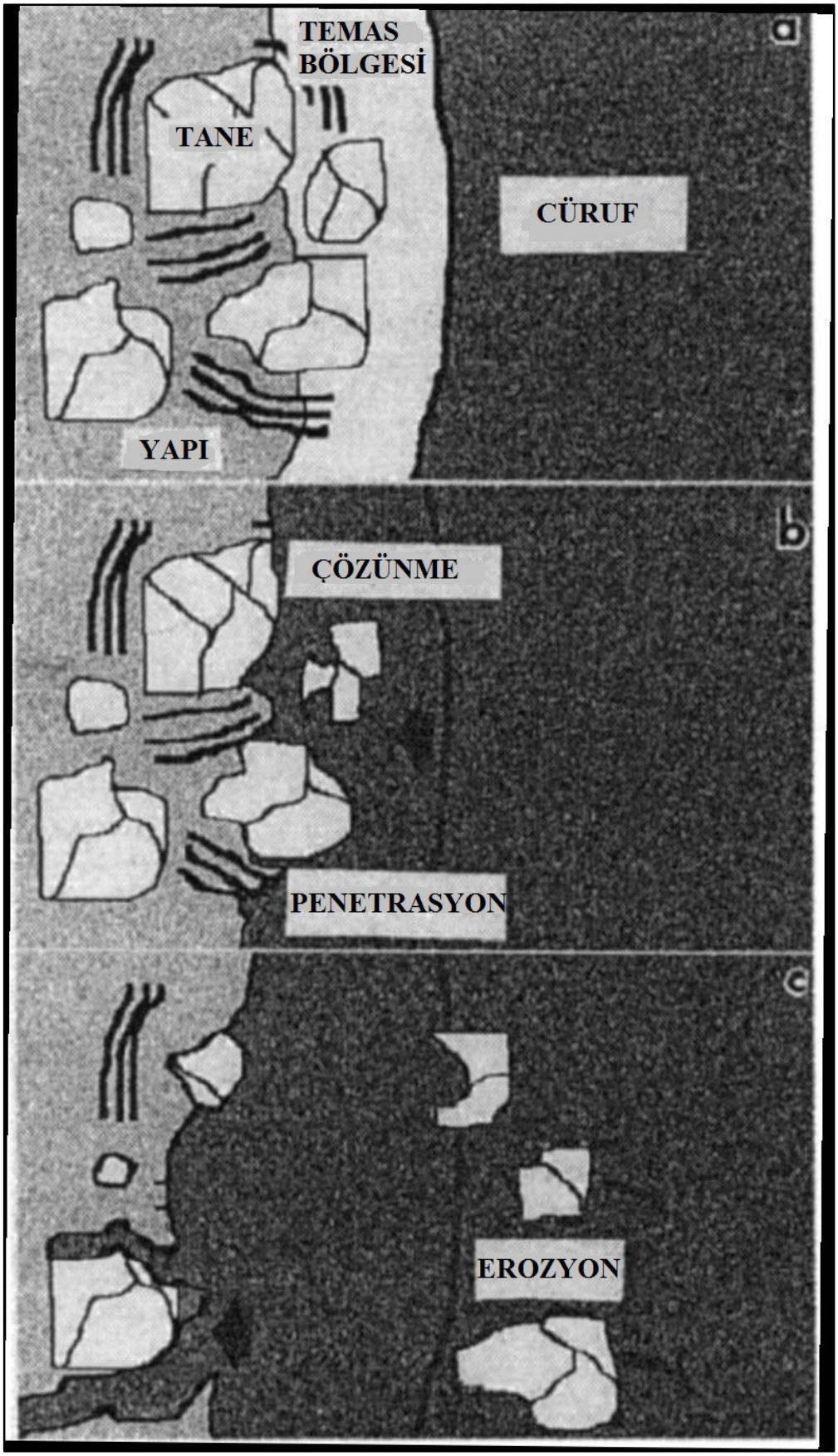


Şekil 5.6: Döküm tozunun XRD analiz desenleri.

Cüruf bölgesinde fazlar (Şekil 5.5) ve döküm tozunun içerisindeki fazlar (Şekil 5.6) incelendiğinde ise zirkonya tanelerinin cüruf bölgesine geçtiğini söyleyebiliriz. Cüruf bölgesi ile temas eden ZrO_2 taneleri parçalanarak ve çözünerek cürufa karışır. Bu olgu en etkili refrakter korozyonu olarak çeşitli araştırmacılar tarafından da incelenmiştir [20], [21], [22], [23]. Tane yapısının bozulması malzeme aşınmasında önemli rol oynamaktadır. Aslında tane bozulması cüruf penetrasyonu sonrası karbon tüketiminin olması ve bağlayıcılığını kaybeden malzemeden zirkonya tanelerinin kopması olarak açıklanabilir.

Şekil 5.7'de karbon içeren refrakterlerin genel korozyon mekanizması gösterilmektedir [24].

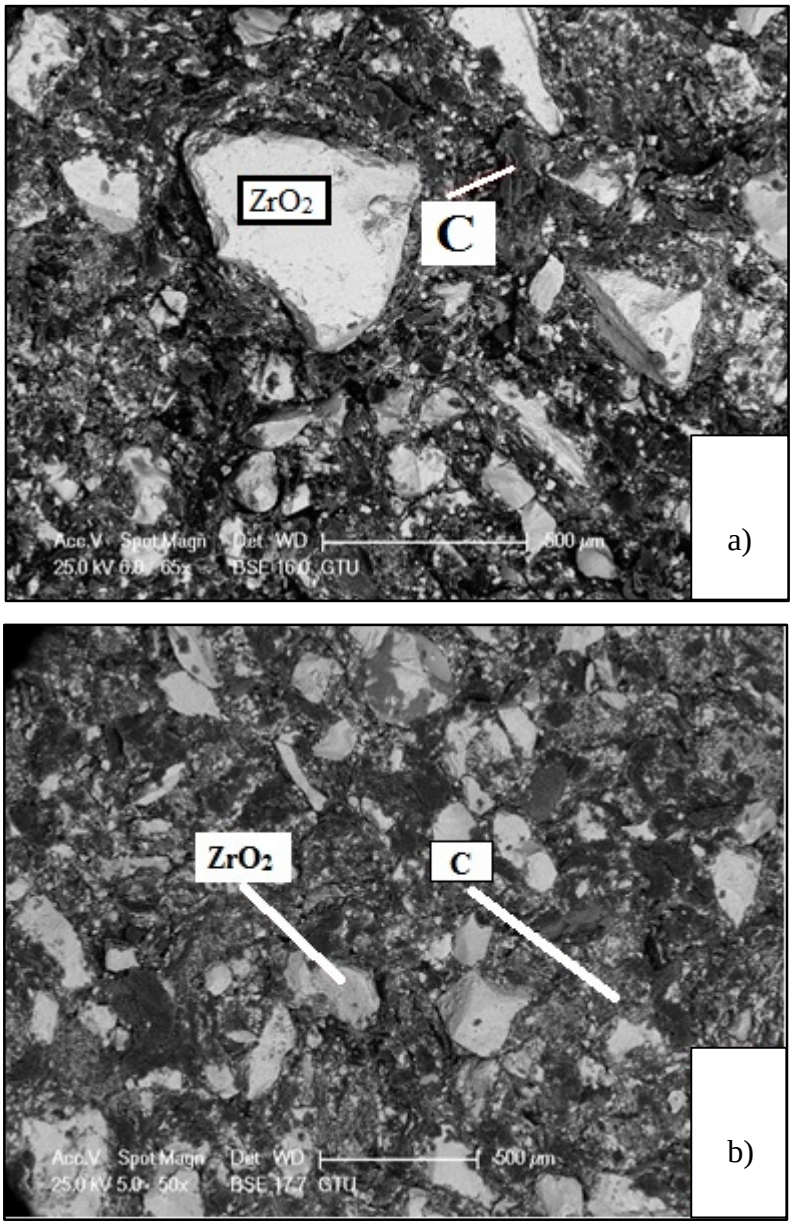
- Karbon içerikli refrakterdeki karbonlar ilk etap da oksitlenirler ve temas bölgesi boyunca (1) ve (2) nolu denklemler etkindir. (Şekil 5.7a)
- Karbonunu kaybetmeye başlayan rekrakter malzeme içerisindeki boşluğu cüruf tamamlamaya başlar ve iç bölgelere ilerler. (Şekil 5.7b)
- Cüruf penetrasyonu arttıkça karbon kaybetmeye devam eden refrakter malzeme bağlayıcılığını yitirir ve zirkonya taneleri boşta kalarak cürufa karışır. (Şekil 5.7c)



Şekil 5.7: Karbon içeren refrakterlerin genel korozyon mekanizması.

5.2. Mikroyapı Analizi

Daha önce altın kaplanarak yüzey iletkenliği sağlanan numuneler Philips marka XL 30 SFEG model elektron mikroskopu altında incelenerek Şekil 5.8'deki görüntüler elde edilmiştir. "ZrO_2" içeren dış bölge ve bunları bir arada tutan bağlayıcı görevi gören "C" bu şekiller üzerinde gösterilmiştir. Şekil 5.8 de görüldüğü üzere zirkonya taneleri ufalanmış halde karbon matrisinin içerisine yerleştirilmiş ve tane boyutlarının da rastgele bir şekilde dağıldığı, herhangi bir elekten geçirilmediği görülmektedir.



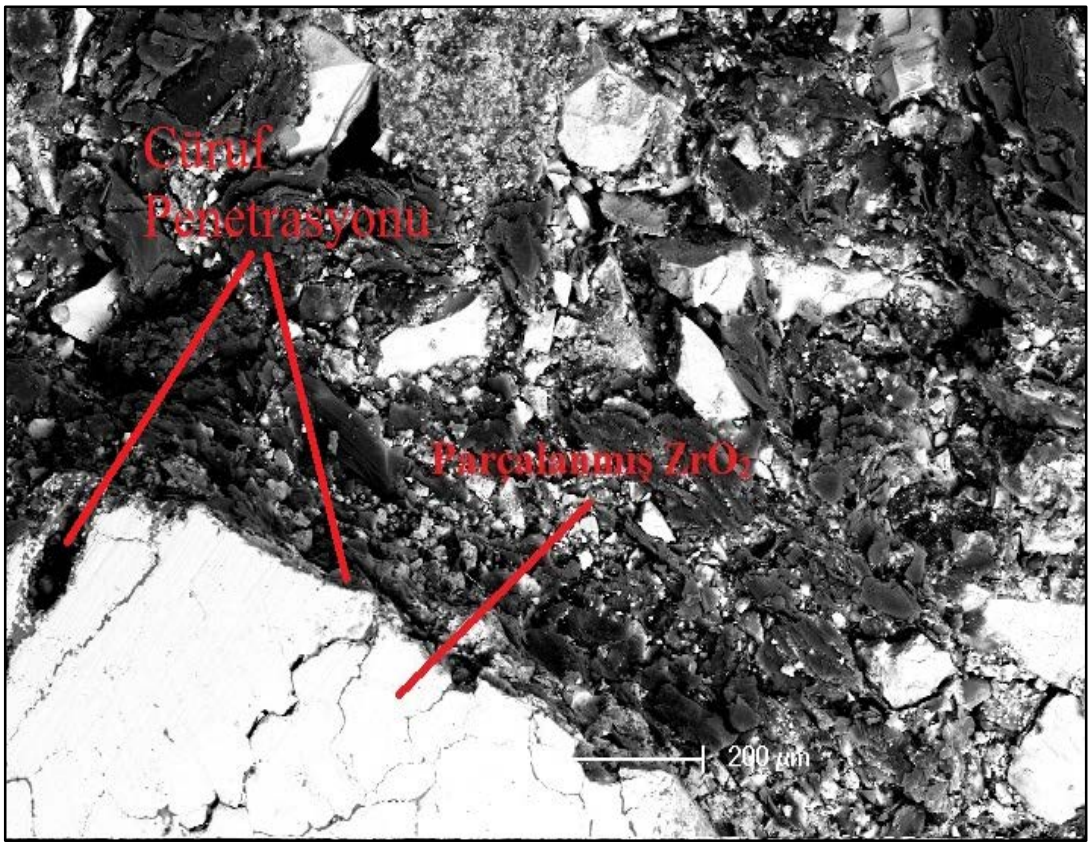
Şekil 5.8: Yeni a) ve kullanım sonrası, b) nozul için zirkonya bölgesi.

Şekil 5.8 incelendiğinde kullanım öncesi ve kullanım sonrası zirkonya bölgesinde farklılıklar gözlemlenememektedir. Zirkonya bölgesinin orta kısmında bir farklılık olmaması, çüruf penetrasyonun bu kadar derinlerde olmadığının ve korozyonun dış kısımdan başladığının göstergesidir.

X-ışını kırınımı analizi ile ortaya koyduğumuz gözlemlerin SEM ortamındaki ispatında hazırlanan numunelerden alınan görüntüler ile pekiştirilmiştir. Pekiştirilmiş konular şunlardır;

- Cüruf Penetrasyonu
- Zirkonya tanelerinin bozunması

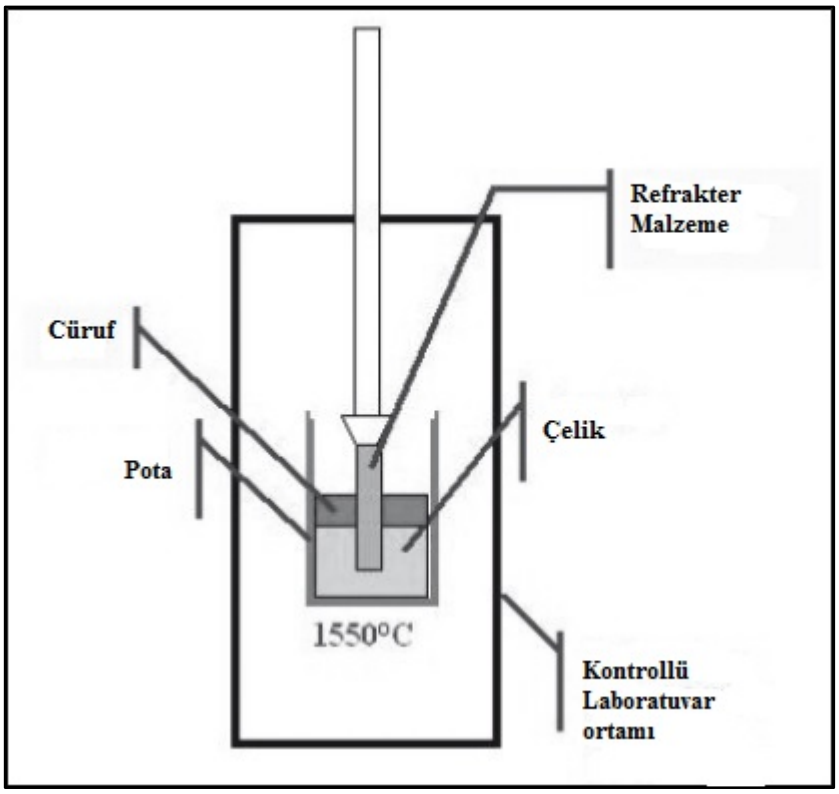
Cürufun iç bölgelere penetrasyonu sonucu bağlayıcı karbonu tüketmesi ve zirkonya tanelerinin gerek parçalanarak gerekse bütün parçalar halinde sistemi terk ettiği kabul edilmektedir. Şekil 5.9'de zirkonya tanesindeki CaO kaybı ve parçalanması gösterilmiştir.



Şekil 5.9: Cüruf penetrasyonu ve zirkonya tanesinin parçalanması.

Şekil 5.9'da cüruf penetrasyonu ve zirkonya tanesinin parçalanması görülmektedir. Cüruf ve zirkonya bölgesinde yapılan analizlerde zirkonyanın cüruf içerisinde bozunarak iri tanelerin kırıldığı ve cüruf içine karıştığı bilinmektedir. Bu olayın sebebi olarak CaO ile stabilize edilen zirkonya taneleri yüksek SiO_2 ve düşük oranda CaO içeren cüruf ile etkileşimi sonucu CaO in zirkonyayı terk etmesi ve yapısının parçalanmasına sebebiyet vermesi olarak değerlendirilmektedir [25].

Uygun laboratuvar ortamı sağlandığı takdirde (Şekil 5.10) korozyon sebeplerini anlatan SEM görüntüleri elde etmek daha kolay olacaktır [24].



Şekil 5.10: Laboratuvar ortamında oluşturulabilecek korozyon testi.

Şekil 5.10 [25] tam olarak çelik döküm şartları olmasa dahi korozyonun sebeplerini gösterecek sonuçları bize anlatmaktadır. 1550 ve 1600°C sıcaklıklarda alınan dökümlerde şekil 5.10'da olduğu gibi kalıp yüzeyi cüruf yapıcı döküm tozu ile kaplanır ve dış ortamdaki yabancı elementlerin çelik kalitesini etkilemesi engellenir. Bu test de aynı ortam sağlanmaya çalışılmış fakat döküm esnasında akışın türbülanslı olması ve refrakter malzemenin sürekli olarak hareket etmesi göz ardı edilmiştir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sürekli dökümlerde kullanılan daldırma nozulun korozyonu açıklanmak istenirse üç temel etkileşimin aynı anda olduğundan söz edile bilinir.

- Karbon tüketimi
- Zirkonya tanelerinin bozulması
- Cüruf penetrasyonu

Yapılan bu çalışmada zirkonya tanelerinin bozulduğunu ve cüruf penetrasyonu sonrası karbon tüketiminden bahsedildi. Bu üç olgu aynı anda gerçekleşir ve bunun sonucunda daldırma nozulun ömrü ortaya çıkar. Bunları kısaca açıklamak gerekir ise;

Karbon tüketimi: Cüruf içerisinde ki elementlerin yüksek sıcaklıkta refrakter malzeme içerisindeki karbon ile tepkimeye girmesi sonucu karbon monoksit açığa çıkarırlar. Bağlayıcılığını kaybeden refrakter malzemenin yüzeyi korozyona uğrar ve çapında düşüş meydana gelir.

Cüruf penetrasyonu: Cüruf Refrakter malzemenin içine penetre olarak refrakter matrisinde bozunmalara yol açar. Penetre olduğu bölgelerdeki karbonu tüketir. Penetrasyon mesafesi arttıkça zarar vereceği bölge ve korozyon süresi artacağından dolayı refrakter ömrüne direkt olarak etki eder.

Zirkonya tanelerinin bozunması: Sıcaklığın arttırılması ve azaltılması sonucu zirkonyanın hacminde %5 değişme meydana gelmektedir. Bunu engellemek amacı ile CaO ile stabilize edilir. Cüruftaki düşük CaO ile etkileşimi sonucu cüruf bölgesine difüz eden CaO sonucu zirkonyanın yapısında bozunmalar meydana gelir. Buda malzemenin bilinen en hızlı korozyonu olarak tanımlanır.

Bu sonuçlara bağlı olarak ileride yapılacak çalışmalar için öneriler aşağıda sunulmuştur;

- Yapılan çalışma kontrollü şartlar altında tekrarlanabilir. Uygun ekipmanlar ve tertibatlar ile daha düzgün numuneler alınabilir ve kendi laboratuvarlarımızda daha net SEM görüntüleri alınabilir.
- Yapılacak olan bir sonraki çalışmada karbon tüketimini engellemek amaçlı %100 zirkonyadan oluşan bir daldırma nozul arayışına girilebilir

• Yapılacak bir sonraki çalışmalarda değişik tipteki döküm tozları denenerek SiO ve CaO miktarlarına bağlı olarak aşınma değerleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Sümer S., (1988), “Seramik Endüstrisi III”, Ders Notları, Anadolu Üniversitesi.

[2] Schacht, C. A., (2004), “Refractories Handbook”, 1st Edition, CRC Pres.

[3] Sezer B., (1994),“Gümrük Birliğine Girerken Türk Refrakter Sektörü”, Seramik ve Refrakter Üreticileri Yayınları, İstanbul.

[4] Banerjee S., (1998), “Monolithic Refractories, American Ceramic Society”, World Scientific Publishing, New Jersey.

[5] DPT 9, (2006), Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı.

[6] Özgen S., (2002),“Seramik Malzemelerin Üretimi II”, Yardımcı Ders Notları, İstanbul Teknik Üviversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[7] Web1,(2016),http://www.rhiag.com/linkableblob/Unternehmenspraesentationdata.pdf, (Erişim tarihi: 25/05/2016).

[8] Şahin A., (2013), “Refrakterler ve Seramik Fırınlar”, Ders Notları, Cumhuriyet Üniversitesi.

[9] Web 2, (2016), http://www.sevenrefractories.com/steel-ladle, (Erişim tarihi: 29/05/2016).

[10] Racher R. P., McConnell R. W., Buhr A., (2009), “Magnesium Aluminate Spinal Raw Metariels for High Performance Refractories for Steel Ladles”, Ceramic Materials, 61 (4), 223-227.

[11] Web 3, (2016), http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=54, (Erişim tarihi: 29/05/2016).

[12] Web 4, (2016), http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=52, (Erişim tarihi: 29/05/2016).

[13] Aksel C.,(2003),“The Microstructural Features of an Alumina-mullite-zirconia Refractory Material Corroded by Molten Glass, Ceramics International, 29, 305-309.

[14] Web 5, (2016), http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconia, (Erişim tarihi: 30/05/2016).

[15] Web 6, (2016), www.accuratus.com, (Erişim tarihi: 30/05/2016).

[16] Kocabağ D., (2000), “Cam Fırınları: Malzemeler, Teknolojiler, Prosesler”, 1st Edition, ETAM.

[17] Web 7, (2016), http://zirconianozzle.com/en/homepage, (Erişim tarihi: 30/05/2016).

[18] Web 4, (2016), http://www.ustudy.in/node/3797, (Erişim tarihi: 30/05/2016).

[19] Web 5, http://www.worldsteel.org, (Erişim tarihi: 30/05/2016).

[20] Dick A. F.,Yu X., Pomfret R. J., Coley K. S., (1997), "Attack of Submerged Entry Nozzles by Mould Flux and Dissolution of Refractory Oxides in the Flux", ISIJ International, 37 (2), 102-108.

[21] Bruton T. M., Cooper C. F., Croft D. A., Horning P. N., (1979), "Fachber, Huttenprax",Metallweterverarb, 17, 866.

[22] Mukai K., Toguri J. M., Stubina N. M, Yoshitomi J., (1989), "A Mechanism for The Local Corrosion of Immersion Nozzles", ISIJ International, 29 (6), 469-476.

[23] Fox A. B., Valdez M. E., Gisby J., Atwood R. C., Lee P. D., Sridhar S., (2004), "Dissolution of ZrO_2, Al_2O_3, MgO and $MgAl_2O_4$ Particles in a B_2O_3 Containing Commercial Fluoride-free Mould Slag", ISIJ International, 44 (5), 836-845.

[24] Lee W. E., Zhang S., (2004), "Direct and Indirect Slag Corrosion of Oxide and Oxide-c Refractories", VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 309 (9), 309-319.

[25] Cirilli F., Donato A. D., Martini U., Miceli P., Guillo P., Simoes J., Song Y. J., (2008), "Corrosion mechanisms of zirconia/carbon based refractory materials by slag in presence of steel", La Metallurgia Italiana, 100 (9), 43-50.

ÖZGEÇMİŞ

Cemali IŞIK, 1984 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlköğrenimini Fevzi Çakmak İlkokulu'nda yaptıktan sonra orta ve lise öğrenimini Yahya Kaptan Anadolu Lisesi'nde 2003 yılında tamamladı. Aynı yıl başladığı Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nü 2009 yılında başarıyla bitirdikten sonra 2012 yılında yüksek lisans eğitimine GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladı. 2012 yılında Makine Bakım Mühendisi olarak Çolakoğlu Metalurji'de çalışmaya başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.