

Teknoloji ve Refrakter Hammaddeler

İ. İnel

MTA Genel Müdürlüğü, AN KARA.

ÖZET: Refrakter malzemeler korozif ve eroziv şartlarda da yüksek sıcaklığa dayanan malzemeler olup, başlıca demir ve çelik sanayiinde kullanılır. Başta çelik sektörü olmak üzere refrakter tüketen endüstrilerdeki teknolojik değişimler refrakter malzeme üretim proseslerinde ve hammadde spesifikasyonlarında da gelişimi gerektirmiştir. Düşük maliyetle yüksek performans eldesi için sofistike mühendislik özellikleri olan özel ve oksit olmayan malzemeler geliştirilmektedir. Bu makalede özellikle demir-çelik refrakterlerindeki gelişimle hammadde özellikleri irdelenmiştir.

ABSTRACT: Refractory materials defined as resistant to high temperatures, even in corrosive and erosive environment are used mainly in iron and steel industry. Technological changes in consuming industries especially in steelmaking led to relevant developments in refractory material processing and raw materials specifications. Special and non-oxide products are increasingly being developed with engineered properties to give maximum performance at minimum cost. In this paper, special attention was paid to the changes in iron and steelmaking refractories and specific raw materials.

1. GİRİŞ

Refrakter malzeme üretimi uluslararası bir iştir. Gelişen tüketim teknolojileri en sofistike ürünleri, en saf hammaddeleri talep etmekte, bunları dünyanın herhangi bir köşesinden temin edip, büyük bir titizlikle tüketmektedir. Hammadde niteliğindeki talepler değişik türden konsolidasyonlara neden olmuş; daha saf hammadde için değişik cevher zenginleştirme teknikleri, değişik sentetik ürünler geliştirilmiştir. Tabular alumina, ergimiş (fused) ürünler, sentetik spinel vs. hep bu taleplerin sonuçlarıdır (Jarvis, 1997; Kendal, 1995; O'Driscoll, 1996. Wellborn, 1995). 1970'lerde 1 ton çelik üretimi için 40 kg. refrakter kullanılırken, bugün Japonya'da bu rakam 10 kilogramın altına düşmüştür. Bu rakamlar nitelikli refrakter hammadde ve nitelikli ürün anlamını taşımaktadır.

2. GELİŞMELER VE YÖNELİMLER

Refrakter ürünlerin % 65-70 kadarı demir-çelik sektöründe tüketilmektedir (Çizelge 1). Genelde tüm dünyada çelik üretimi az miktarda artarken Avrupa ve Japonya'da artış eğilimi göstermemekte, ABD'de

ise azalmaktadır. Ancak çelik üretim proseslerindeki değişiklikler, teknolojik gelişmeler ve daha kaliteli ürün talebi nedeniyle refrakterin toplam tüketim tonajı düşmektedir.

Demir-çelikte refrakter kullanımını birkaç ana bölümde ele almak mümkündür: Sıcak metal üretiminde (yüksek fırın), bu metalin çelikhaneye taşınmasında, çelik yapımında, rafmasyonunda ve sürekli dökümde; bir kısım refrakter ise yeniden ısıtma fırınlarında tüketilmektedir. Bu tüketimin göreceli dağılımı ERDEMİR örneğinde Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Refrakter Tüketiminin Sektörel Dağılımı

Demir-çelik	69.1
Çimento	8.9
Bakır	0.4
Blister bakır	1.64
Metalürji	1.2
Şişe-cam	1.7
Kireç (Şeker)	0.9
Kireç	0.4
Döküm	0.9
Diğer	14.9

Sıcak metal eldesi için tüketilen kokun imalinde silika tuğla kullanılır. Günümüzde silika tuğla değiştirilmesi gittikçe artan aralıklarla yapılmaktadır. Yüksek fırın sıcaklığı arttığı için bu fırınlarda şamot tuğla yerine yüksek alüminalı tuğla tercih edilmekte olup, SiC ve izolasyon kullanımı da artış kaydetmektedir. Bunlara ilaveten yüksek fırında tüketilen karbon ürünlerin kalitesi artmakta, ayrıca grafit, özel katkı ve sıcak tamir monolitik kullanımları da artış göstermektedir.

Çizelge 2. Demir-çelik sektöründe refrakter kullanım oranları (Sezer, 1994)

Yüksek Fırınlr	% 10-15
Torpidolar	%3-6
Çelikhane	% 60-70
Döküm Potaları	% 40-50
Konvertörler	% 16-18
S. Metal Potaları	% 1-2
Sürekli Döküm	% 12-14
Sıcak Haddehane	%4-7
Soğuk Haddehane	% 0.5-1.5

Sıcak metalin çelikhaneye naklinde torpido arabaları yaygınlaşmaktadır. Bu arabalarda çalışma astarı olarak şamot tuğla kullanımı, yerini tamamen yüksek alüminalı tuğlalara bırakmıştır. Metalurjik ön işlemlerin uygulanmaya başlanmasıyla Alumina-SiC-Grafit (ASC) refrakter kullanımı artmış olup, önümüzdeki yıllarda daha da artacağı tahmin edilmektedir.

Çelik yapımında bazik oksijen fırınları 1950'lerde geliştirilince refrakter kullanımı da azalmıştır. 1970'lerde zift bağlı doloma astar yerini daha sonraları magnezya-doloma ve magnezya astara bırakmış; 1970'lerin sonunda zift bağlı magnezya astar uygulamasına geçilmiştir. 1980'lerde ise grafit ve reçine katkılı magnezya-karbon ürünler, ergimiş magnezya katkıları performansı arttırmıştır. Bazik esaslı sıcak tamir harçları ise en çok BOF'lerde uygulanmaktadır.

Çelik imalinin diğer bir şeklini teşkil eden elektrik ark ocaklarında ise panel soğutmayla birlikte yüksek alüminalı ve mag-karbon tuğlaların kullanımı sürmektedir. Argon-oksijen dekarburlemede ise koklinker ve magnezya-krom tuğlalardan doloma astara geçiş gerçekleşmiştir.

Inel. t.

İmal edilen çeliğin döküme taşınmasında kullanılan potalarla sekonder çelik yapımında kullanılan potalar, çelikhanede en çok refrakter tüketen yerlerdendir. Potalarda sıcaklığın artmasıyla şamottan yüksek alumina ve doloma tuğlalara, daha sonra da mag-karbon, doloma-karbon ve kısmen spinel astarlara geçilmiştir. Çevre problemi nedeniyle kromlu ürün kullanımı azalmaktadır. Ayrıca bazik püskürtme, ergimiş alüminalı ve spinelli prefabrik ürün kullanımıyla kendiliğinden akan dökme refrakter tüketimi de artmaktadır.

Çeliğin dökümünde ise alumina, magnezya, zirkonya esaslı refrakterler bazen yüksek saflıkta grafit katkısıyla kullanılırlar. Bu tür malzemeler özel şekillerde biçimlendirilirken özellikle tandişlerde monolitik refrakter şeklinde uygulanırlar.

3. POPÜLER REFRAKTER HAMMADDELER

Ülkemiz açısından da ayrı bir önem gösteren refrakter hammadde manyezittir. Bu nedenle sinter manyezit değerlendirmesini değişik kıstaslara bağlı olarak vermek daha yararlı olacaktır (Clarke, 1993; Kendal, 1996).

Refrakter açıdan sinter manyeziti birkaç sınıfa ayırmak mümkündür: LCA1, A1, B1, B2, C1, FE (Çizelge 3).

Çizelge 3. Refrakter manvezit sınıflaması

Sınıf	%MgO	CaO/SiO ₂	Bulk Yoğ.
LCA1	>97	>4:1	>3.43 Kristal Büyük. >110u
A1	>97	>3:1	>3.40
B1	>96	>2:1	>3.33
B2	>95	<2:1	>3.25
C1	>90	<2:1	>3.10
FE	>85	<2:1	>3.20 (Fe ₂ O ₃ >%4.0)

Genelde en üst kalite sinter manyezitte silika oranı % 0.6'nın altında, tercihan %0.3'ün de altındadır. Deniz suyundan elde edilen ürünün B₂O₃ oranının ise % 0.015'in altında olması istenir. Periklas kristal

büyükliğünün ise 160u'un üzerinde olması tercih nedenidir.

Yukardaki sınıflama kabulü, ülkelere göre değişebilmektedir. Örneğin ABD'de kristal büyüklüğü Avrupa'daki kadar önemli sayılmamaktadır.

Bahsedilen sınıflama dışında ergimiş olarak üretilen magnezya daha düşük sayıda kristal bağı

içermektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta kristal bağlar daha az ayrılma gösterir ve cürufa direnç bu tür ürünlerde daha yüksektir. Yüksek performans eldesi için ergimiş magnezya sinter manyezitle birlikte kullanılır. Ergimiş magnezyada MgO oranı %96'nın üzerinde olup CaO:SiO₂ oranı genelde 2:1, bulk densité >3.50g/cm³.%99'un üzerinde MgO içeren ergimiş magnezya türleri ise nükleer reaktörlerde kullanılabilir.

Çizelge 4 Refrakter Ürün Talebinde Gelişmeler

Azalan	Sabit	Artan ve Yeni Geliştirilenler
Şamot Tuğlalar	Andaluzit esaslı ve diğer yüksek aluminah tuğlalar (%45-99 Al ₂ O ₃)	Alumina esaslı ürünler:
Silika Tuğlalar		Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃
Pişmiş Manyezit Tuğlalar		Al ₂ O ₃ -ZrO ₂
Pişmiş Manyezit-krom T. Boksit Esaslı Yüksek Alumina Tuğlalar	Dolomit esaslı tuğlalar	Al ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ Sialon)
Silisi Monolitikler	Silisyumkarbür ürünler	Pişmemiş Tuğlalar:
Dövme Malzemeler	izole şamot tuğlalar	Al ₂ O ₃ -grafit
	Klasik dökme monolitikler ve püskürtmeler	MgO-grafit
	Ergimiş ürünler	ZrO ₂ -grafit
		Dolomit-grafit
		Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC-C malzemeler
		Magnezya/alumina spinel
		MgO-ZrO ₂ tuğlalar
		Zirkonya ürünler (semi-stabilize)
		Ultra düşük çimentolu dökme ürünler ve kompozitler
		Vibrasyonel ürünler
		Seramik fiber ürünler ve kompozitler
		Silikon bağlı silisyumkarbür ve diğer nitrür bağlı kompozitler

Özellikle sekonder çelik imalinde popüler durumunu sürdüren doloma refrakterlerin çıkış hammaddesi dolomittir (O'Driscoll, 1993). Refrakter dolomada MgO oranı genelde %36'nın üzerinde olup silis oranının %1.5'un altında olması istenir, bulk densité ise 3.4 g/cm³'e kadar çıkar.

Yüksek alumina kaynağı olarak en fazla tüketilen hammadde boksittir. Refrakter sektöründe boksit gerek kalsine, gerekse alumina şekliyle tüketilir. Kalsine boksitte Al₂O₃ oranı minimum %85, Fe₂O₃ oranı maksimum %2, TiO₂ maksimum %4, A.Z. maksimum %0.5 olması beklenir; alkaliler ise mümkün olduğunca düşük olmalıdır (%0.2-0.6). Bulk densitenin ise minimum 3.1 g/cm³ olması talep edilir. Bazı uygulamalarda bulk yoğunluğu

2.90g/cm³ olan kalsine boksitler kullanılabildiği gibi özel uygulamalar için 3.25g/cm³ değerinin üzerine çıkılır (Loughbrough, 1993; O'Driscoll, 1995).

Kalsine, reaktif ve sinter alumina yüksek performanslı refrakter malzeme imalinde aranan hammaddelerden olup, bu malzemelerin kullanımı kalsine boksit aleyhine gelişmektedir. Kalsine alumina genelde %75'in üzerinde korundum içerirken sinter alumina tamamen korundum yapısındadır (Kendall, 1995).

Ergimiş olarak kullanılan alumina çeşitlerinden kahverengi ergimiş alumina kalsine boksitten elde edilirken, beyaz ergimiş alumina ise bayer prosesi

aluminasından elde edilir. Kahverengi ergimiş aluminada Al₂O₃ oranı %96'ya kadar düşebilirken, Beyaz ergimiş aluminada ise Al₂O₃ oranı %99'un üzerindedir. Beyaz ergimiş alumina genelde Na₂O oranına göre sınıflandırılır. %0.4; 0.18; 0.05 oranları sınıflamanın temelini oluşturur. Ergimiş aluminada kristal büyüklüğü 2000u.'un üzerindedir.

Refrakter sektöründe tüketilen grafit ise gerek amorf, gerekse kristalize şekliyle kullanılır. Yüksek kalite mag-karbon tuğlalarda minimum %85 karbon içerikli, 150u üzeri yaprak grafit tercih edilir. Bu tür grafitlerde kül oranı %2'nin altında olmalıdır(Hand, 1996; Harries-Rees, 1993).

Oksit olmayan refrakter malzemelere en iyi örnek ise silisyumkarbürdür. SiC kalitesini ve saflığını en iyi belirleyen özellik rengidir. Açık yeşil renk en saf silisyumkarbürü simgeler (%99.8 SiC). Koyu yeşil silisyumkarbür ise %99.5 dolayında SiC içerir. Siyah silisyumkarbür (%99 SiC) refrakter amaçlı olarak kullanılabilir. Refrakter uygulamalarında silisyumkarbür içinde silisyumnitrür bağı kaliteyi yükseltmek amacıyla tercih edilir. Silisyumkarbürün refrakter monolitik alanında kullanımı hızla artmaktadır(Skillen, 1993).

4.MALZEME VE HAMMADDE AÇISINDAN GELECEĞE BAKIŞ

Refrakter malzeme talebindeki değişimler, hammadde niteliğini de direkt etkilemektedir. Çizelge 3'de de görüldüğü gibi şamot kili, silika, kromit, düşük kaliteli magnezya talebi azalmaya devam ederken, grafit, magnezya-alumina spinel, yüksek kaliteli magnezya ve aluminayla, zirkonya ve oksit dışı malzemelere talebin artacağı tahmin edilmektedir. Gelecekte özellikle oksit dışı malzemelere talep daha da artacaktır.

KAYNAKLAR

Clarke, G. 1993. "Magnesia", Industrial Minerals Survey 1993, London.
Hand, G.P. 1996. "Graphite Application and Developments", Industrial Minerals, March 1996, London.

Harries-Rees, K. 1993. "Graphite", Industrial Minerals Survey 1993, London.
Jarvis, D. 1997. "Refractory Trends in the UK", Industrial Minerals, March 1997, London.
Kendal, T. 1995. "Steel Industry Monolithic", Industrial Minerals, November 1995, London.
Kendal, T. 1995. "Calcined and Tabular Alumina", Industrial Minerals, April 1995, London.
Kendal, T. 1996. "Dead Burned Magnesite", Industrial Minerals, February 1996, London.
Kendal, T. 1996. "Refractory Magnesia", Industrial Minerals, September 1996, London.
Loughbrough.R. 1993. "Bauxite", Industrial Minerals Survey 1993, London.
O'Driscoll, M. 1993. "Refractories for Iron and Steel", "Dolomite", Industrial Minerals Survey 1993, London.
O'Driscoll M. 1995. "Refractory Bauxite", Industrial Minerals, March 1995, London.
O'Driscoll, M. 1996. "Fused Magnesia", Industrial Minerals, January 1996, London.
Sezer, B. 1994. "Gümrük Birliğine Giren Türk Refrakter Sektörü", Seramik ve Refrakter Üreticileri Birliği, 1994, İstanbul.
Skillen, A. 1993. "Silicon Carbide" Industrial Minerals Survey 1993, London.
Wellborn, W. 1995. "Fused Alumina", Industrial Minerals, November 1995, London.