

# Yüksek Alumina Esaslı Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterlerin Yüksek Fırın ve Bazik Oksijen Konverter Cüruflarıyla Korozyon Davranışları

## *Corrosion Behavior of High Alumina based Self-Flowing Castables in Blast Furnace and Basic Oxygen Furnace Slags*

### ÖZET

Demir-çelik, çimento ve seramik ve diğer sektörlerde fırın malzemelerinden kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin kullanımı artmıştır. Monolitik seramiğin ömrünü etkileyen önemli faktör korozyon dayanımıdır. Bu faktörü de önemli derecede belirleyen bağlayıcı matristir. Geliştirilen matris sistem yüksek alumina esaslı kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakter malzeme kullanılmış ve hacim ağırlığı, açık porozite gibi fiziksel özellikleri, basma ve eğme mukavemetleri ve reolojik davranışları istenen değerlerde tespit edilmiştir. İskenderun yüksek fırın ve konverter cürufuna karşı korozyon dayanımı araştırılmış ve içyapısı ile ilişkisi irdelenmiştir.

### 1 Giriş

Dökülebilir refrakterler kullanım amacına göre, yoğun veya izolasyon, bağlayıcı tipine göre kimyasal veya hidrolik, çimento miktarına göre az (LOCC-low cement castable) veya düşük (ULCC-ultra low cement castable) çimentolu, şekillendirme yöntemine göre vibratörlü veya vibratörsüz (SFC-self flowing castable) olarak sınıflandırılır (Şekil 1) [1]. Ken-

### ABSTRACT

The use of the self-flowing castable refractories in processes such as steel and cement production have largely found applications in the last decade. Studies on the binding matrices in these monolithic ceramics have also been the focus of research because of the significant effect of the matrix on the corrosion resistance of these materials. The developed matrix material was used in self-flowing refractories. The physical properties of the materials including porosity, their compression and bending strengths, and rheological properties were found to be within the desired limits. Corrosion resistance against Iskenderun Blast Furnace and Converter Slags were investigated and the results were evaluated in terms of the microstructure.

### 1 Introduction

Castable refractories are classified depending on use as dense or isolation; based on the type of binder as chemical or hydraulic; based on cement quantity as LOCC-low cement castable or ULCC-ultra low cement castable; and based on formation technique as vibrating or (SFC-self flowing castable) (Figure 1) [1]. There is no need for any mechanical vibrator to ensu-

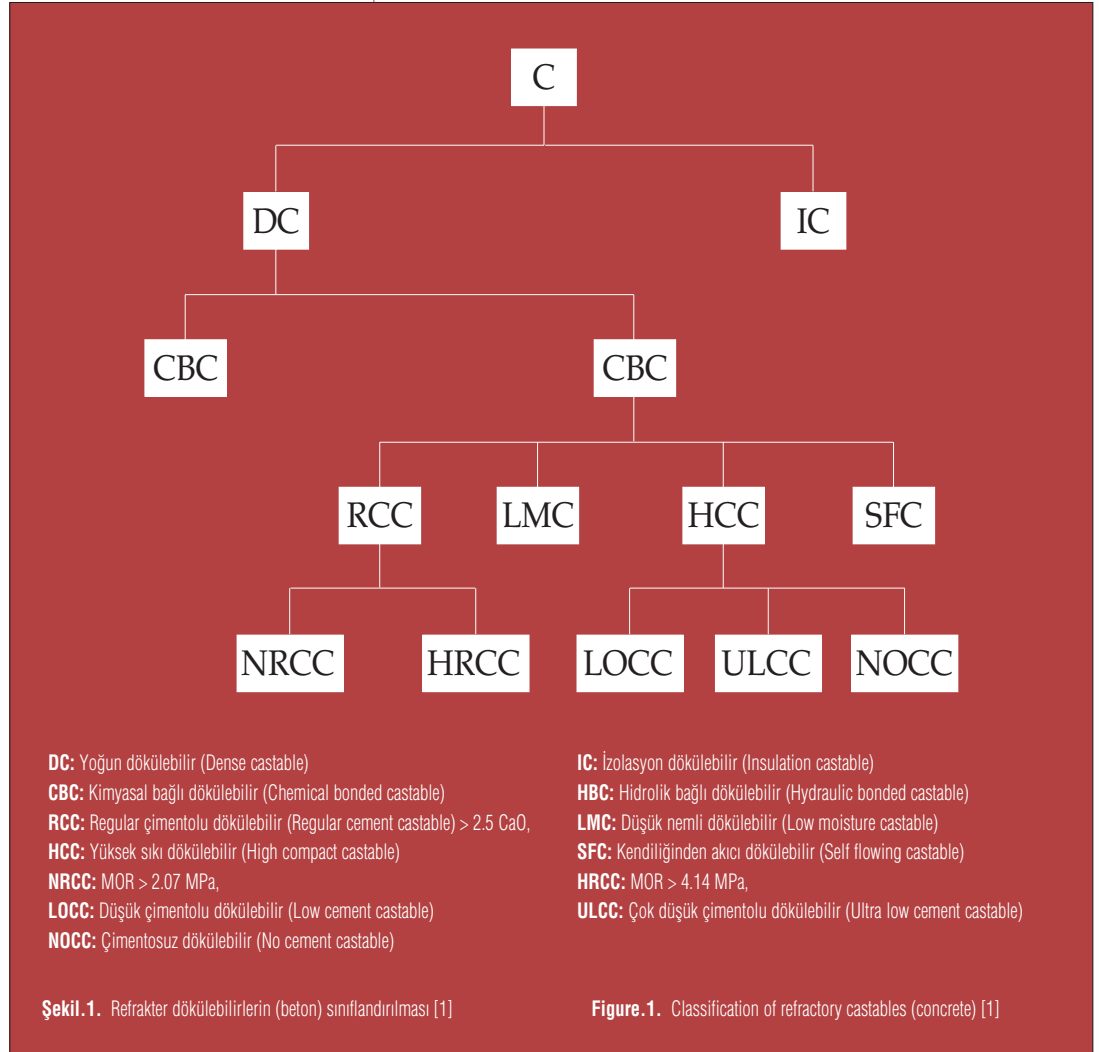
diliğinden akıcı dökülebilir (SFC), refrakterlerin akışkanlığını sağlamak için mekanik vibratöre (tikotrop: karıştırma bittiginde akışkanlığın azalması) gerek yoktur. Serbest akışkanlık (kendiliğinden akıcı), karışıma dilatant (karıştırma bittikten sonra akışkanlık artışı) olma özelliği sağlar. Kendiliğinden akışkanlık özelliği (dilatant) karışımın fiziksel (belirli tane boyutu dağılımında) ve kimyasal (katkılarla yüzey etkileşimi) özellikleriyle sağlanır. Kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin kullanım alanları refrakter ürünlerle örülen metalürjik potalar, işlem ve taşınım potaları, ergitme tesisleri, çimento/kireç endüstrisinin yüksek sıcaklık tesisleri bu tür refrakterlerin uygulama alanları arasında sayılabilir.

Çelik endüstrisinde kullanılan refrakter malzemeler mekanik, kimyasal ve termal etkileşimlere karşı yüksek dayanım göstermelidirler. Genelde, cüruftan kaynaklanan korozyon sonucu gerçekleşen bozunma mekaniksel bozunmadan daha etkilidir. Cüruflar değişik oksitlerin (kalsiya, silika, alümina ve magnezya vd.) karışımından meydana gelen kompleks bir karışımdır. Çelik üretiminde bu oksitler ile birlikte bulunan demir oksitler korozyonda önemli bir etkiye sahiptirler. Değişik refrakter malzemelerin korozyonunda demir veya diğer oksitlerin etkisi faz diyagramları aracılığıyla önceden belirlenebilir [2-4]. Bu konuda yapılan araştırmalarda torpido potalarında kullanılan boksitin bozunması üzerindeki demir oksitlerin etkisini farklı endüstriyel örneklerde (konverterlerde kullanılan magnezya, RH/OB vakumlu gaz gidericisinde kullanılan magnezya-krom ve çelik potalarında kullanılan alümina- magnezya) incelenmiştir [5,6]. Faz diyagramları, demir oksitlerle (FeO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) temas halindeki refrakter malzemelerin korozyon direncini karşılaştırmak ve belirlemek için kullanılmaktadır.

Yüksek alüminalı ürünler (mullit, boksit, korund, tabular alümina) ve bazik ürünler (magnezya, dolomit, magnezya-krom) demir oksitlerle sürekli temas halindedirler. Alüminalı refrakterlerin demir oksitlerin saldırılarıyla gerçekleşen korozyonda, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üçlü faz diyagramlarından anlaşıldığı üzere düşük ergime noktasına sahip fazlar ortaya çıkmaktadır. Mullit ve silika içerikli refrakterlerde FeO nedeniyle korozyon meydana gelmektedir; çünkü sıcaklık 1200°C olduğunda

re dilatancy of self flowing castable refractories (thixotrope: reduction in dilatancy at the end of mixing). Self flow affords the mixture, the property of becoming dilatant. Dilatancy is achieved by the physical (distribution of specific grain size) and chemical (surface interaction with additives) characteristics. Among uses of self-flowing castable refractories, metallurgical ladles built with refractory products, processing and handling ladles, smelting facilities and high temperature plants of cement/lime industries may be listed.

Refractories used in the steel industry must display high strength against mechanical, chemical and thermal interactions. In general, this decomposition taking place as a result of corrosion attributable to slags is more effective than mechanical disintegration. Slag is a complex mixture caused by mixing of various oxides (calcia, silica, alumina and magnesia, etc.). Ferrous oxides, which exist together with these oxides in steel production, play an important role on corrosion. The effect of ferrous or other oxides may be pre-determined through phase diagrams in corrosion of various refractories [2-4]. In studies carried out on this subject, the effect of ferrous oxides on disintegration of bauxite used in torpedo ladles was analyzed on various industrial specimens (magnesia used in converters), magnesia – chromium used in RH/OB vacuum degassers and alumina-magnesia used in steel ladles [5,6]. Phase diagrams are used for comparing and determining the corrosion resistance of refractories which are in contact with iron oxides (FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



Şekil.1. Refrakter dökülebilirlerin (beton) sınıflandırılması [1]

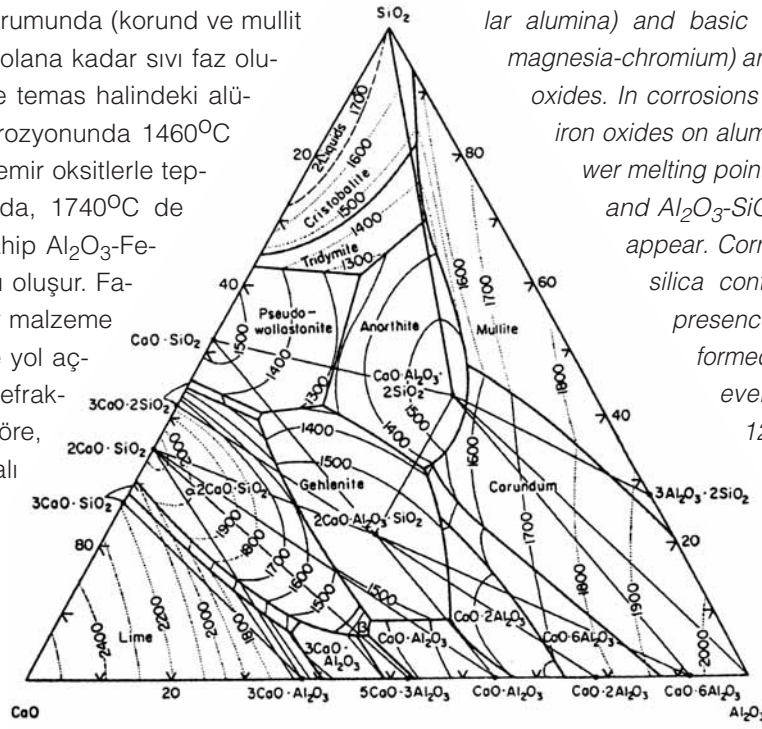
Figure.1. Classification of refractory castables (concrete) [1]

bile refrakter/cüruf ara yüzeyinde sıvı faz oluşur. Yüksek alüminalı refrakter olması durumunda (korund ve mullit içerikli) ise sıcaklık 1380°C olana kadar sıvı faz oluşumu gözlenmez.  $Fe_2O_3$  ile temas halindeki alümina-silikat refrakterlerin korozyonunda 1460°C de sıvı faz oluşumu azdır. Demir oksitlerle tepkime halindeki saf alüminada, 1740°C de yüksek ergime noktasına sahip  $Al_2O_3-Fe_2O_3$  (AF) herzinit spinel fazı oluşur. Fakat AF faz oluşumu refrakter malzeme üzerinde hacimsel değişime yol açtığı için dayanım açısından refraktere zarar verebilir. Buna göre, alümina ve yüksek alüminalı refrakterler demir oksit korozyonuna dayanıklı olan düşük ergime noktasına sahip bileşenlerden oluşmuşlardır.

Refrakter malzemede alümina doygunluğu düşük

olduğunda demir oksit daha fazla korozif etki gösterir. Alümina refrakterleri, demir oksit saldırısına karşı oksijen miktarına bağlı olarak farklı düzeylerde korozyon direnci gösterirler. Ayrıca karbon ve SiC katkıları ile iyileştirmeler yapılmaktadır. Endüstriyel torpido potalarında kullanılan yüksek alüminalı refrakter astarlardaki korozyon dayanımı içeren araştırmada [5], pik demirin akışı sırasında, refrakter yüzeyi ile temas halindeki cüruf, gözeneklerden içeri doğru sızarak refrakterlerin karakteristiklerini değiştirdiği açıklanmıştır.

Bu değişim özellikle genleşme katsayısı ve termomekanik özellikler açısından önemlidir. Tekrarlanan şarj ve akıştan kaynaklanan termal değişimlerden dolayı etkilenmemiş bölge ile sızmanın olduğu alan arasındaki ara yüzeyde yüksek mekanik gerilmeler oluşmaktadır ve bu nedenle çatlak oluşumu başlamaktadır. Ayrıca, termal şok refrakter astarların pul pul dökülerek düzensiz bir şekilde aşınmasına neden olmaktadır. Torpido potalarında pul pul dökülme olayı hareketin olduğu tüm bölgelerde görülmektedir, özellikle alt kısımda (yoğun) ve termal şok olayının yüksek olduğu kısımlarda (merkez) daha çok hasar gözlenmiştir [5]. Sızma ve pul pul dökülme (spalling) oluşumuna ek olarak, cüruf refrakter malzemede hasara yol açmaktadır. Cürufun mevcut olduğu ve temas ettiği yüzeylerde hasar meydana gelir. Desülfürasyon işleminden sonra torpido cürufları ağırlıkça yüzde 10-



Şekil 2. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz diyagramı

High alumina products (mullite, bauxite, corundum, tabular alumina) and basic products (magnesia, dolomite, magnesia-chromium) are in continuous contact with iron oxides. In corrosions taking place through attacks of iron oxides on alumina refractories, phases with lower melting points indicated in  $Al_2O_3-SiO_2-FeO$  and  $Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$  triple phase diagrams appear. Corrosion takes place in mullite and silica containing refractories due to the presence of FeO and the liquid phase is formed on the refractory/slag interface even when the temperature is 1200°C. In case of high alumina refractories (corundum and mullite containing) on the other hand, the liquid phase formation is not observed until temperature goes up to 1380°C. In corrosion of the alumina silicate refractories in contact with

Figure 2. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram

$Fe_2O_3$ , the liquid phase formation at 1460°C is rare. In pure alumina, in reaction with iron oxides, the  $Al_2O_3-Fe_2O_3$  (AF) herzinite spinel phase with a high melting point will take place at 1740°C. However, since AF phase formation leads to changes on the refractory volume-wise, it may damage the refractory in terms of strength.

Accordingly, alumina and high alumina refractories are made up of components of low melting points which are highly sensitive to FeO corrosion. Iron oxide has a more corrosive effect if the alumina saturation is low in the refractory. Alumina refractories display corrosion resistance at different levels depending on content against iron oxide attacks. Furthermore, improvements are achieved by carbon and SiC additions. In the study involving corrosion strength on high alumina refractory linings used in the industrial torpido ladles [5], it was found that during the flow of pig iron, the slag in contact with the surface of the refractory has penetrated inside through pores, changing the characteristics of the refractories.

This change is especially important in terms of expansion coefficient and thermomechanical properties. Due to the thermal changes arising from repeated charging and flows, high mechanical stresses are formed in the interface between the unaffected zone and the area where seepage occurs and therefore, cracks start to form. Also, thermal shock causes spalling and irregular

Tablo 1. İskenderun yüksek fırın a) ve konverter b) cürufunun kimyasal analizi

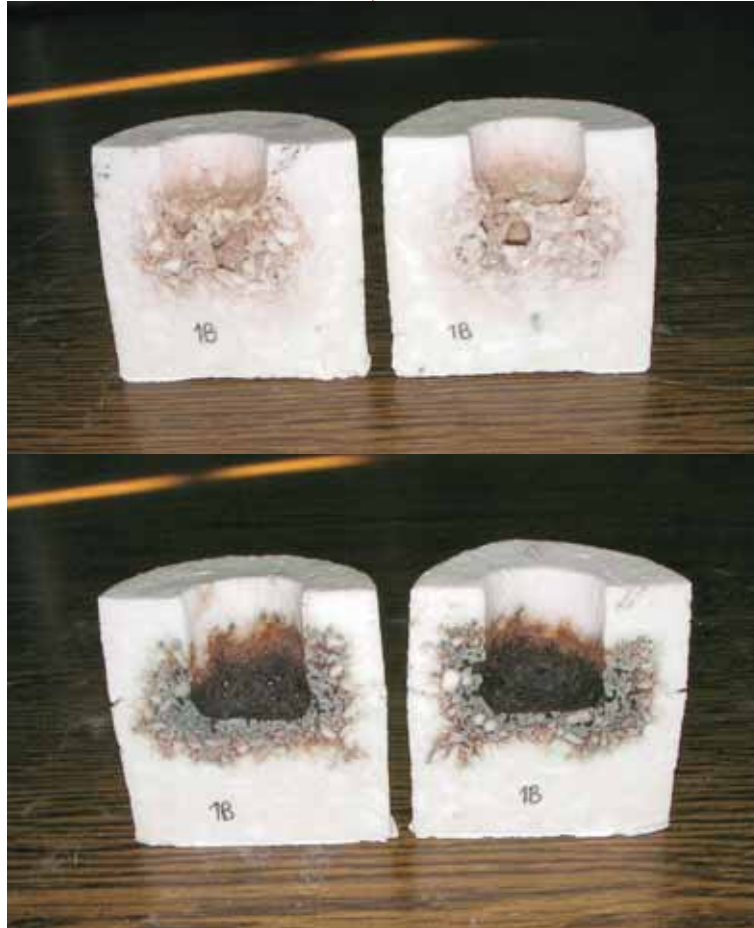
Table 1. Chemical analysis of Iskenderun blast furnace a) and converter b) slag

|    | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO  | MnO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | S    | Fe    |
|----|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|-------|
| a) | 35.96 | 38.17            | 12.43                          | 0.21  | 5.77 | 1.96 | 1.02             | 0.32              | 0.62             | 0.03                          | 0.23                           | 0.57 | 24.48 |
| b) | 45.92 | 13.15            | 1.37                           | 21.44 | 2.67 | 5.47 | 0.05             | 0.01              | 0.35             | 1.09                          | 8.86                           | 0.11 | 0.42  |

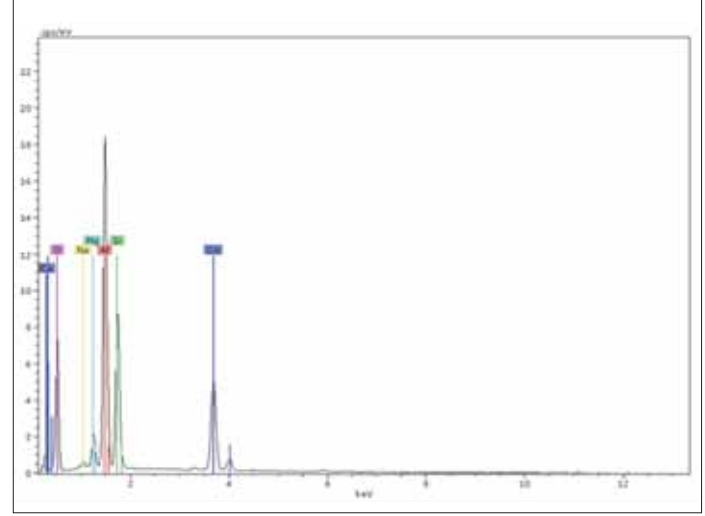
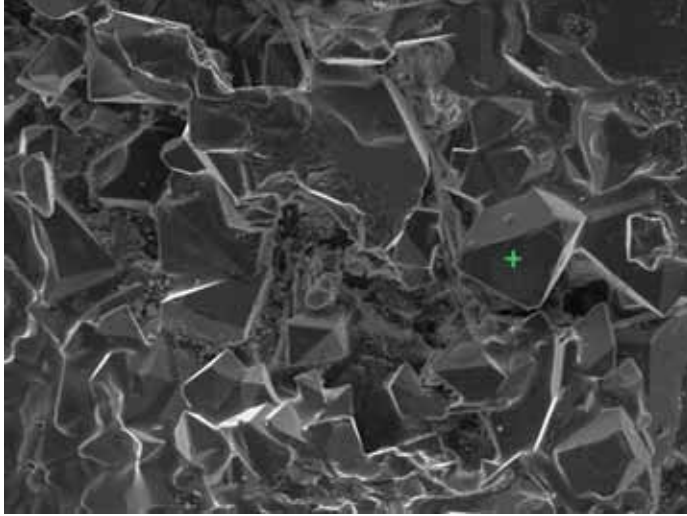
Şekil 3. Örneklerin yüksek fırın cürufu (üstte) ve konverter cürufu (altta) ile korozyon testi sonrası görünüşleri

Figure 3. Post corrosion test images of specimens, blast furnace slag (top) and converter slag (bottom)

yüzde 20 arasında değişiklik gösteren metalik demir içerikli hale gelir. Demir desülfürasyon işleminin neden olduğu şiddetli çalkalanma sonucu cürufa gider. Tekrarlanan termal çevrimler, ısıtma-soğutma şeklindedir ve yüksek alümina içeren refrakterlerde, cüruf içerisindeki demir korozyon ürünleri ile birlikte oksitlenmiş olabilir. Ayrıca refrakterlerin birleşme noktalarındaki bozunma incelenmiş ve cürufun sızdığı yerlerde meydana gelen değişim ve büzülme tuğlaların birleştiği noktalarda cüruf penetrasyonu riskini



wear of refractory linings. The phenomenon of scaling in torpedo crucibles is observed in all areas of motion; especially more damage has been observed in the bottom section (dense) and sections where the thermal shock phenomenon is high (center) [5]. In addition to seepage and spalling phenomena, slag causes damage on the refractory. Damage occurs on surfaces where slag is present and is in contact. After the desulphurization process, torpedo slags start to contain metallic iron varying between 10 – 20 percent by weight. Iron goes to the slag as a result of the strong agitation caused by the desulphurization process. The repeated thermal cycles are in the form of he-



| Element (Element )     | Serisi (Series)     | Net (Net) | C     | norm.C<br>[ağırlık(weight)-%] [%] | Atom.C<br>[%] |
|------------------------|---------------------|-----------|-------|-----------------------------------|---------------|
| Oksijen (Oxygen)       | K serisi (K series) | 26460     | 58.25 | 52.22                             | 66.59         |
| Sodyum (Sodium)        | K serisi (K series) | 1914      | 0.99  | 0.89                              | 0.79          |
| Magnesium (Magnesium)  | K serisi (K series) | 7935      | 2.84  | 2.54                              | 2.14          |
| Aluminyum (Aluminum)   | K serisi (K series) | 76859     | 23.84 | 21.37                             | 16.16         |
| Silika (Silica)        | K serisi (K series) | 38585     | 13.54 | 12.14                             | 8.82          |
| Kalsiyum (Calcium)     | K serisi (K series) | 31826     | 12.09 | 10.84                             | 5.52          |
| Toplam(Total): 111.5 % |                     |           |       |                                   |               |

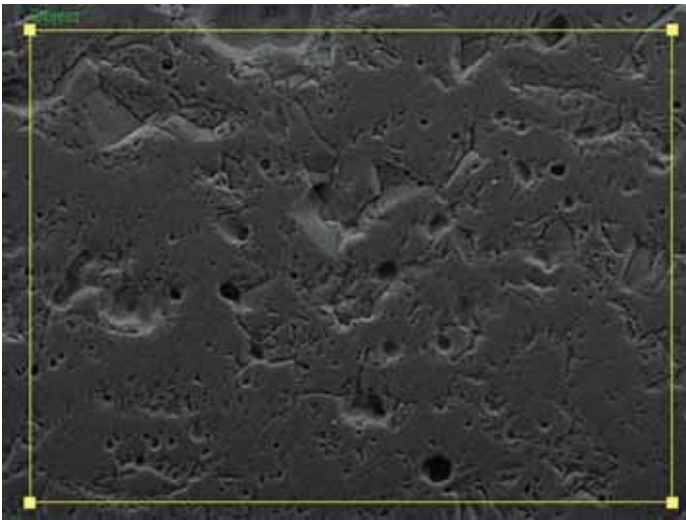
Şekil 4. Yüksek fırın cürufu kullanılan 1B korozyon test numunesinde reaksiyon bölgesinin SEM görüntüsü (kırık yüzey) ve EDX analizi (parlatılmış yüzey)

Figure 4. SEM image (crack surface) and EDX analysis (polished surface) of the reaction zone in 1B corrosion test specimen where blast furnace slag was used

oluşturduğu, desülfürüzyondan kaynaklanan silika içerikli bileşenlerin indirgenmesi sonucu korozyona uğradığı, pik demirin türbülanslı akışı sonucu birleşim yerlerinde oluşturduğu seçici erozyon olduğu açıklanmıştır [5]. Refrakter as-tarın kontrolü sırasında ve kampanya bitiminde, torpedo potalarında karşılaşılan gerilmeleri analiz etmek amacıyla demir oksitlerin etkilerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda refrakter malzemenin kullanımdan önce ve sonra kimyasal ve fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler saptanmıştır [5].

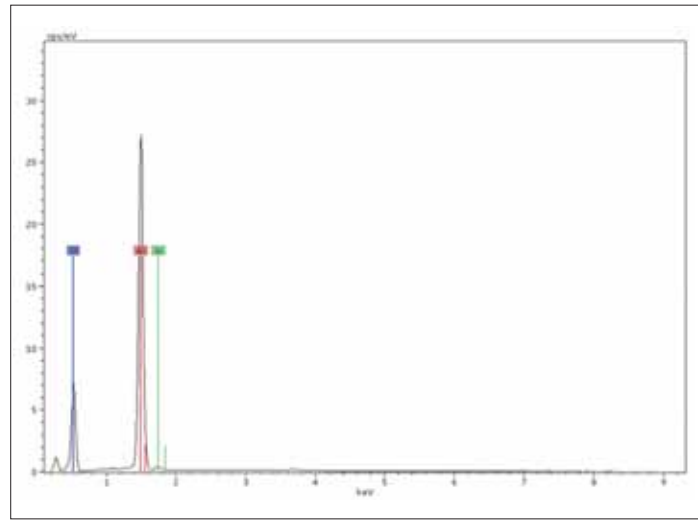
Refrakterin bileşimi, yüksek demir oksit içerikli fazın etkisiyle değişmiştir ve bu faz düşük ergime noktasına sahiptir ve bundan dolayı refrakterin derinliklerine kadar emilir. Bu faz ayrıca yoğunlaşma ve büzülme teşvik eder. Refrakterlerin performansını önemli derecede etkileyen korozyon üzerine yapılan araştırmalar devamlı artmaktadır [2-9]. Düşük çimentolu dökülebilir (LOCC) ve çok düşük çimentolu dökülebilir (ULCC) refrakterlerde kalsiyum alüminat çimentosunun az kullanımı nedeni ile karışım daha az CaO içereceğinden, sinterlenmiş refrakterlerde anortit ve gehlenit fazları (Şekil 2) gibi düşük ergime sıcaklığına sahip fazlar daha az bulunacaktır.

Bu avantajın yanında ince taneli oksit tozların katılması ile sinterleme sonrası oluşan güçlü seramik bağlar nedeniyle bu tür refrakterleri geleneksel dökülebilir refrakterlerle karşılaştırıldığında, refrakterlik ve termal şok dayanımlarının daha yüksek olduğu, cüruf ve ergimemiş metallerin korozyon ve erozyon etkilerine karşı daha fazla direnç gösterdikleri bildirilmiştir [8,9,12].



ating-cooling and iron in the slag may be oxidized together with corrosion by-products in high alumina containing refractories. Furthermore, the disintegration at the joints of refractories has been studied and it was noted that the change and contraction taking place in sides into which slag has penetrated into causes the risk of slag penetration in points where bricks meet, being exposed to corrosion as a result of reduction of silica containing components attributable to desulphurization and selective erosion occurs at joints due to the turbulent flow of pig iron. In studies carried out to determine the effects of iron oxides to analyze the stresses faced in torpedo ladles, during control of refractory linings at the end of campaigns, it was determined that significant changes take place in the pre-use and post-use chemical and physical properties of refractory materials [5].

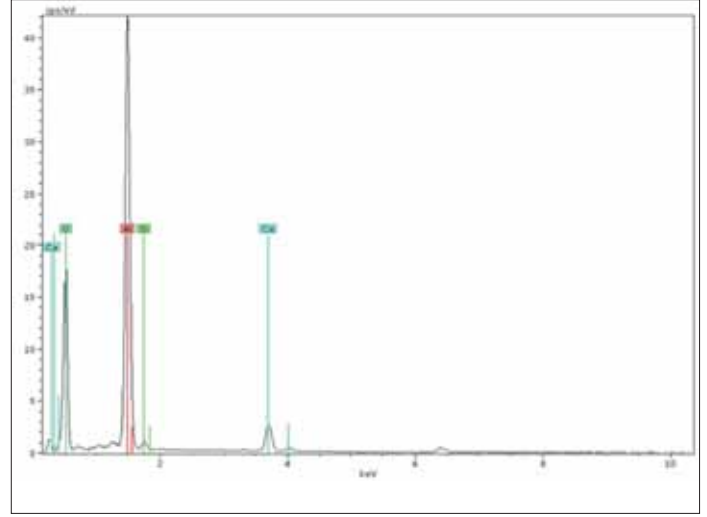
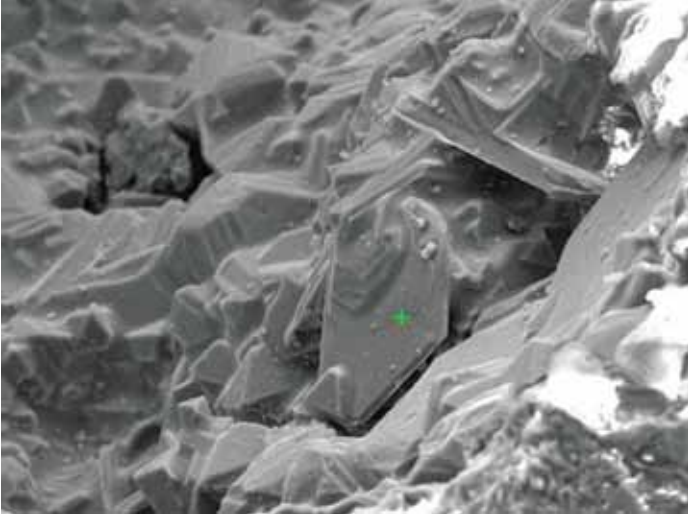
The composition of the refractory has changed due to the effect of high iron oxide containing phase and this phase has a low melting point and therefore, is absorbed into the depths of the refractory. This phase also encourages densification and contraction. Studies carried out on corrosion which affects the performance of refractories significantly are continuously increasing [2-9]. Since the mixture will contain less CaO due to less use of calcium aluminate cement in low cement castable (LOCC) and ultra low cement castable (ULCC) refractories, phases with low melting temperature like anortite and gehlenite phases (Figure 2) will be observed less frequently in sinterized refractories. In addition to this advantage; compared to the traditional castable refractories, it is reported that in these types of refractories, refractory properties and thermal shock strength are higher and they display higher resistance against the corro-



| Element (Element)    | Serisi (Series)     | Net (Net) | C<br>[ağırlık(weight)-%] | norm. C<br>[%] | Atom. C<br>[%] |
|----------------------|---------------------|-----------|--------------------------|----------------|----------------|
| Oksijen (Oxygen)     | K serisi (K series) | 42094     | 62.34                    | 59.27          | 71.06          |
| Alüminyum (Aluminum) | K serisi (K series) | 195081    | 42.12                    | 40.04          | 28.47          |
| Silika (Silica)      | K serisi (K series) | 2076      | 0.73                     | 0.69           | 0.47           |

Şekil 5. Yüksek fırın curufu kullanılan korozyon testindeki örnekte atağa nispeten uğramamış bölgenin (a) SEM görüntüsü (parlatılmış yüzey), (b) EDX analizi (parlatılmış yüzey)

Figure 5. SEM image (polished surface), (b) EDX analysis (polished surface) of zone relatively not exposed to attack in the specimen in corrosion test where blast furnace slag was used



| Element (Element)    | Serisi (Series)     | Net (Net) | C norm. | C Atom. | C Oksit (Oxide) | Oksit (Oxide) C                |       |
|----------------------|---------------------|-----------|---------|---------|-----------------|--------------------------------|-------|
|                      |                     | [%]       | [%]     | [%]     |                 | [ ağırlık (weight).-%]         |       |
| Alüminyum (Aluminum) | K serisi (K series) | 116482    | 41.78   | 33.30   | 23.56           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 89.70 |
| Silika (Silica)      | K serisi (K series) | 2572      | 1.19    | 0.95    | 0.64            | SiO <sub>2</sub>               | 2.89  |
| Kalsiyum (Calcium)   | K serisi (K series) | 10122     | 4.66    | 3.72    | 1.77            | CaO                            | 7.41  |
| Oksijen (Oxygen)     | K serisi (K series) | 43128     | 77.82   | 62.03   | 74.02           |                                | 35.62 |
| Toplam: 125.4 %      |                     |           |         |         |                 |                                |       |

Şekil 6. Konverter cürufu kullanılan korozyon testindeki örneğin reaksiyon bölgesinin (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analizi (kırık yüzey)

Figure 6. (a) SEM image, (b) EDX analysis (cracked surface) of the reaction zone of the specimen in corrosion test where converter slag was used

Bu çalışmada, kendiliğinden akıcı yüksek alüminalı düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde yüksek fırın ve bazik oksijen konverter cüruflarına karşı korozyon davranışları araştırılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Dökülebilir refrakterlerin üretimi için önce tabular alumina, kalsine ve reaktif alumina, kalsiyum alüminat çimentosu (ağır. yüzde 5, LOCC), mikro silika, su ve katkıları karıştırılmıştır. Kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterin akışkanlık kapasitesi akış değeriyle belirlenmektedir. Akış değeri, tüm karışımın su ile karıştırıldıktan hemen sonra kıvam (konsistens) testiyle belirlenmiştir. Kıvam testinde şablon olarak Ø100 x Ø70 x 50 mm boyutlarındaki koni kullanılmıştır. Önce koninin ortasına dökülebilir karışım şarj edilmiş ve sonra koninin yukarı kaldırılmasıyla karışımın yayılması ölçülmüştür. Karışım şablona dökülüp 24 saat bekletilmiştir. Şablondan çıkarılan örnekler 24 saat 110°C de kurutulmuştur. Kurutulan örnekler 1500°C de 3 saat pişirilmiştir. Pişmiş örneklerin hacim ağırlığı, açık porozite, basma ve eğme mukavemetleri değerleri belirlenmiştir.

Cüruf ile korozyon testi pota yöntemiyle yapılmıştır. 50x50 mm boyutlarındaki silindirik deney örneklerinin iç tarafı oyulup pota şekli verilmiştir. İSDEMİR'den temin edilen yüksek fırın cürufu ve konverter cürufu 63 mikron'a öğütülerek potanın içine konulmuştur (Tablo 1). Cüruf içeren pota 1650°C de 2 saat fırında bekletilmiştir. Daha sonra soğuyan

korozyon ve erozyon etkileri çamurlar ve erimiş metallerin güçlü seramik bağları sinterizasyonla eklenmiş ince taneli oksit tozları ile [8,9,12].

Bu çalışmada, yüksek fırın ve bazik oksijen konverter çamurlarına karşı korozyon davranışları yüksek alüminalı, düşük çimento dökülebilir refrakterlerde araştırılmıştır.

## 2. Experimental Procedure

For production of castable refractories; first, tabular alumina, calcine and reactive alumina, calcium aluminate cement (heavy, 5 percent, LOCC), micro silica, water and admixtures were mixed. The viscosity capacity of self flowing castable refractory is determined by its flow value. Flow rate was determined by the consistency test right after the whole mixture was mixed with water. In the consistency test, a cone with dimensions Ø100 x Ø70 x 50 mm was used as a template. First, the castable mixture was charged into the middle of the cone and afterwards, the dispersion of the mixture was measured by lifting the cone upwards. The mixture was cast into the template and dwelled 24 hours. The specimens removed from the template were dried for 24 hours at 110°C. The dried templates were fired for 3 hours at 1500°C. The volume weight, open porosity, compression and bending strength values of fired specimens were determined. The slag corrosion test was performed by the ladle method. The insides of cylindrical test specimens 50x50 mm were carved giving them the form of a ladle. The blast furnace slag and converter slag procured from Isdemir were pulverized to 63 micron

potaların dış görünümünün fotoğrafları çekilmiştir. İç bölgelerindeki cürufun yayınma davranışını incelemek için ortasından kesilmiştir. Cüruf-refrakter etkileşiminin mikro yapısal incelemesi ve reaksiyon sonucu oluşan elemental dağılımları belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektron dispersif X-ışını spektrometresi (EDS) analizleri yapılmıştır.

### 3- Bulgular ve Tartışma

Amacına uygun seçilen katkılar ve tane boyutu dağılımı ile yüksek alumina esaslı kendiliğinden akıcı refrakter elde edilmiştir. Karışımın kendiliğinden akıcılığı yüzde 235 olarak sağlanmıştır. Pişen örneklerin hacim yoğunluğu  $3.07 \text{ g/cm}^3$ , açık porozitesi yüzde 11.7, basma mukavemeti 122.7 MPa, soğukta eğme mukavemeti (CMOR) 50.3 MPa olarak belirlenmiştir.  $1480^\circ\text{C}$  de eğme mukavemeti (HMOR) 2.4 MPa olarak CaO miktarının düşük olmasından dolayı (LOCC) C-A-S faz diyagramına (Şekil 2) göre beklenen değerdir. Örneklerin elde edilen bu fiziksel ve mekaniksel özellikleri literatüre ve standartlara uygundur [10, 11, 13]

Korozyon testi için, içerisine öğütülmüş İSDEMİR yüksek fırın cürufu ve konverter cürufu konulup sonra  $1650^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma tabii tutulan potaların görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. Burada görsel incelemelerde her iki örnekte de cürufunların test sıcaklığının etkisiyle eridiği ve refraktere sızdığı gözlemlenmiştir. Çelikhane cürufunun etkisinin yüksek fırın cürufuna göre ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) bazilik oranının yüksek olmasından (Tablo 1) dolayı daha şiddetli olduğu ve kısmen çatlak oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3). Çelikhane cürufunun yüksek fırının cürufuna göre yüksek alumina esaslı malzeme benzer etkileri S. Mukhopadhyay'ın çalışmasında da görülmüştür [13]. Cürufun etkilediği bölgeleri daha detaylı tanımlamak, cüruf-refrakter etkileşimini ve reaksiyon sonucu oluşan element değişimlerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi ile incelemeler yapılmıştır.

Örneklerin korozyon sonrası parlatılmış ve kırık yüzeylerin, cüruf atak bölgesi ve cüruf etkisinde kalmamış bölgelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 4'de cüruf atak bölgesi görülmektedir. Bu bölgede alüminyum miktarı yüzde 21,37, kalsiyum miktarı yüzde 10,84 iken, daha iç bölgelere gidildiğinde alüminyum ve kalsiyum miktarının azalıp cürufun çok daha az sızdığı saptanmıştır. Şekil 5'de verilen EDX analizinde görüldüğü gibi sadece alüminyum yüzde 40,04'e azalmış ve kalsiyuma hiç rastlanılmamıştır. Dolayısı ile bu bölge cürufun sızmadığı korund yapıdadır. Konverter cürufunun reaksiyon bölgesinde yeni faz  $\text{CA}_6$  oluşumu Şekil 6'da görülmektedir.

Burada mevcut  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün cürufdan gelen CaO ile birleşerek plaka şeklinde kalsiyum hekza alüminatlar (hibonit: $\text{CA}_6$ ) görülmektedir. Şekil 2'deki  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  faz diyagramının  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  bölgesinde CaO'nun azalıp alüminaca zengin tarafa doğru devam edildiğinde CA,  $\text{CA}_2$  fazlarından sonra  $\text{CA}_6$  fazı, en son olarak korund fazı ortaya çıkmaktadır.  $\text{CA}_6$  fazı yüksek ergime sıcaklığına sahip ( $1867^\circ\text{C}$ ), ter-

and placed in the ladle (Table 1). The ladle containing slag was dwelled at the kiln for 2 hours at  $1650^\circ\text{C}$ . Subsequently, the photographs of the outer appearances of the cooling crucibles were taken. They were cut in the middle to analyze the dispersion behavior of the slag in inner zones. Scanning electron microscope (SEM) and electron dispersive X-ray spectrometer (EDS) analysis were performed for the micro structural analysis of slag refractory interaction and to determine the elemental distributions formed as a result of the reaction.

### 3- Results and Discussion

High alumina based self flowing refractories were obtained by admixtures and grain size distribution selected fit for the purpose. The self flow property of the mixture was ensured as 235 percent. The volume density of fired specimens was determined as  $3.07 \text{ g/cm}^3$ , their open porosity as 11.7, compression strength as 122.7 MPa and cold bending strength (CMOR) as 50.3 MPa. The bending strength (HMOR) as 2.4 MPa at  $1480^\circ\text{C}$  is the value expected according to the (LOCC) C-A-S phase diagram (Figure 2) due to low CaO content. These physical and mechanical properties of the specimens are in compliance with literature and standards [10, 11, 13].

The images of ladles into which pulverized ISDEMİR blast furnace slag and converter slag was placed and then subjected to heat process at  $1650^\circ\text{C}$  for corrosion test are given in Figure 3. Here, in visual examinations, it was observed that in both specimens, the slag melted due to the effect of the test temperature, insertion into the refractory. It was observed that the effect of the converter slag was stronger than that of the blast furnace slag due to the high ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) base ratio and that a partial crack was formed (Figure 3). Similar effect on high alumina based materials of converter slag compared to the blast furnace slag was also observed in the study by S. Mukhopadhyay [13]. Examination was made using the scanning electron microscope and EDX analysis to define the zones affected by slag in more detail and to determine the slag-refractory interaction and the element changes occurring as a result of the reaction. SEM images and EDS analyses of specimens post corrosion, polished and broken surfaces and slag attack zone and zones not affected by slag were carried out. The slag attack zone is illustrated in Figure 4. While the amount of aluminum is 21.37 percent and the amount of calcium is 10.84 percent in this region, it was determined that in more inward sections, the alumina and calcium amount is reduced with much less slag seepage. As observed in the EDX analysis given in Figure 5, only aluminum was reduced to 40.04 percent with no calcium at all. Therefore, this zone is in corundum composition with no slag penetration. The new phase  $\text{CA}_6$  formation in the reaction zone of converter slag is illustrated in Figure 6. Here, calcium hexa aluminates (hibonite: $\text{CA}_6$ ) in placques formed by combination of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  present in the zone with CaO from the slag are seen. In  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  zone of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  phase diagram in Figure 2, CaO is reduced, going towards the alumina rich section after the appearance of CA,  $\text{CA}_2$  phases, the  $\text{CA}_6$  phase is observed with the corundum phase appearing at the end.  $\text{CA}_6$  phase has a

mal çok dayanımı yüksek ve korozyon direncine sahip olduğu belirlenen bir fazdır [15].  $CA_6$  fazın oluşumuyla korozyon reaksiyonunda cürufun sızması durmakta ve cüruf penetrasyonunun görülmediği bir tabaka bariyer olduğu diğer çalışmalarda bildirilmektedir [8,13]. Şekil 6'da hibonit kristalinin  $CaO6Al_2O_3$  stokiometrik oranlarında reaksiyon sonucu oluşmuş hekzagonal kalsiyum alüminat taneleri gözlenmektedir. Hibonit kristalleri benzer çalışmalarda da gözlemlenmiştir [8,13-15].

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Her iki cürufun (yüksek fırın ve konverter) örnek potalara 1650 °C'de sızdığı görülmüştür. Yüksek alüminalı düşük çimento içerikli dökülebilir refrakterlerde uygun bağlayıcı matris sistemi ve düşük CaO miktarı ile cüruflara karşı refrakterin korozyon dayanımının in situ oluşan  $CA_6$  fazı ile arttığı gözlemlenmiştir.

Bundan dolayı tamamen  $CA_6$  fazından (pre-formed) oluşan refrakterin korozyon davranışları incelenmelidir. Konverter cürufunun, yüksek fırın cürufuna göre aynı malzemede daha şiddetli saldırıda bulunduğu gözlemlenmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü doktora programı çerçevesinde ve TÜBİTAK-MAG 105M064 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

high melting temperature (1867 °C), high thermal shock strength and corrosion strength [15]. Upon formation of the  $CA_6$  phase, slag seepage stops in the corrosion reaction and it is reported in other studies that a layer of barrier where no slag penetration is observed takes place [8,13]. In Figure 6, hexagonal calcium aluminate grains formed as a result of the reaction are observed at the stoichiometric ratios of the hibonite crystal  $CaO6Al_2O_3$ . Hibonite crystals have been observed in similar studies as well [8,13-15].

#### 4. Conclusion and Recommendations

It has been observed that both slags (blast furnace and converter) seep into the specimen ladles at 1650 °C. It was observed that in high alumina low cement containing castable refractories, with the appropriate bonding matrix system and low CaO amount, the corrosion strength of the refractory against slags increased with the in situ forming  $CA_6$  phase.

Therefore, the corrosion behavior of refractories formed entirely of the  $CA_6$  phase (pre-formed) must be analyzed. It was observed that the converter slag carries out stronger attacks on the same material compared to the blast furnace slag.

#### Acknowledgment

This study was performed as part of DEU Graduate School of Natural and Applied Sciences PhD program under the TÜBİTAK-MAG project no. 105M064. Authors express their gratitude to TÜBİTAK which has provided financial support.

#### KAYNAKLAR/BIBLIOGRAPHY

1. A. Mothieu, Aluminas cement with high alumina content and chemical binders, Lafarge Fondu Int., The Eng. and use of monolithic refractories, South Africa, 1996
2. S. Zhangs, W.E. Lee, Use of Phase Diagrams in Studies of Refractories Corrosion, Int. Mater. Rev. , 45 [2] 41- 58 (2000).
3. B. Philips, A. Muan A., Phase Equilibrium in the System  $MgO-FeO-Fe_2O_3$  in Temperature range 1400-1800 °C, J. Am. Ceram. Soc. 45 (588-91) 1962
4. R.M. El Shahat, J. White, Systems  $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4-Ca_2SiO_4$ , Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 (313-330) (1964)
5. J. Poirier, M. Frere, J.M. Chatillon, G. Leduc, The Development of 450-Ton Torpedo Ladle Linings at Sollac Dunkerque no 2 Steel Works, 46-53, Int. Coll. On Ref. Aachen (1988)
6. D. Brachet, F. Masse, J. Poirier, G. Provost, Refractories behavior in the Sollac Dunkirk RH/OB Steel Degasser, J. Can. Ceram. Soc. 58/4 (61-66) 1989
7. R.H. Herron, C.R. Beechan, R.C. Padfield, Slag Attack on Carbon-Bearing Basic Refractories, Am. Ceram. Soc. Bull. 46/12 (1163-68) 1967
8. A. Altun, S. Akpınar, H. Pala, Investigation on Corrosion Behaviors of Self-Flowing Castables in Blast Furnace Slags, 51. Int. Ref. Coll., Proc. 20-23, Aachen 2008,
9. A. Altun, Comparative Investigations on Corrosion Behavior of Ramming Mix and Self-Flowing Castables in Blast Furnace Troughs, Stahl und Eisen, Spec. September, 98-100, 2002.
10. O. Krause, R. Kreps, Test Procedures for unshaped refractories under the aspect of globalisation, Proc. Of. 51. Int. Ref. Col., Aachen, 49-52, 2008
11. M. Sulkowski, Testing of Castable Refractories – Binding System Control, Proc. Of. 51. Int. Ref. Col., Aachen, 130-135, 2008.
12. A.R. Studart, M.D. Innocentini, I.R. Oliveira and V.C. Pandolfelli, Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables, J. European Ceramic Society, V.2 (13), 3135–3143, 2005
13. S. Mukhopadhyay, P. K. Das Poddar, Effect of preformed and insitu spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable, J. Ceram. Int. 30, 368-380, 2004
14. J. Zimmerman, O. Krause, Phase Evolution of Calcium Aluminate Cement in Refractory Castables at Temperature Exceeding 1000 °C, 51. Int. Ref. Coll., Proc. 20-23, Aachen 2008
15. G. Buchel, A. Buhr, Alkali- and CO-resistance of dense calcium hexaluminate, Stahl und Eisen, 208-214, October (2004)