

**YERLİ OLİVİN CEVHERİNDEN
REFRAKTER MALZEMEYE UYGUN
HAMMADDE ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgün KÜÇÜKOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

HAZİRAN 2016

**YERLİ OLİVİN CEVHERİNDEN
REFRAKTER MALZEMEYE UYGUN
HAMMADDE ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özgün KÜÇÜKOĞLU
(506081224)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506081224 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Özgün KÜÇÜKOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YERLİ OLİVİN CEVHERİNDEN REFRAKTER MALZEMEYE UYGUN HAMMADDE ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

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

Doç. Dr. Serdar AKTAŞ
Marmara Üniversitesi

.....

Teslim Tarihi : **2 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **9 Haziran 2016**

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında gerek bilgisiyle, gerek sağladığı altyapı ve uygun çalışma ortamıyla beni asla yalnız bırakmayan çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bizlerle bilgilerini paylaşan ve İ.T.Ü. mezunu ve mensubu olmakla gurur duymamı sağlayan, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Mehmet BUĞDAYCI'ya, Mak. Müh. Kağan BENZEŞİK'e ve emeği geçen tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda destekleyen babam Er-can KÜÇÜKOĞLU'na, annem Ülkü KÜÇÜKOĞLU'na ve kardeşim Baran KÜÇÜKOĞLU'na sonsuz sevgilerimi sunarım.

Tezimin deneyisel kısımları için gerekli hammaddeleri sağlayan Dakduklu Minerals Ltd. Şti.'ne ve Kümaş Manyezit A.Ş.'ne çok teşekkür ederim.

Haziran 2016

Özgün KÜÇÜKOĞLU
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. REFRAKTER MALZEMELER.....	3
2.1 Tanım	3
2.2 Refrakter Malzemelerin Tarihçesi	3
2.3 Türkiye’de Refrakter Malzemelerin Kullanımı	4
2.4 Refrakter Malzeme Özellikleri	4
2.4.1 Fiziksel özellikler	4
2.4.1.1 Porozite ve yoğunluk	4
2.4.1.2 Mukavemet	5
2.4.1.3 Aşınma direnci.....	5
2.4.2 Termal özellikler.....	5
2.4.2.1 Termal genleşme	5
2.4.2.2 Termal şok	6
2.4.2.3 Termal iletkenlik	6
2.4.3 Kimyasal özellikler.....	6
2.4.3.1 Korozyon direnci	6
2.5 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması	7
2.5.1 Kullanım sıcaklığına göre.....	7
2.5.2 Üretim yöntemine göre.....	8
2.5.2.1 Şekilli refrakterler.....	8
2.5.2.2 Şekilsiz refrakterler.....	9
2.5.2.3 Refrakter harçlar	9
2.5.3 Kimyasal bileşimlerine göre.....	10
2.5.4 Kimyasal özelliklerine göre.....	11
2.5.4.1 Asidik refrakterler.....	11
Silika refrakterler.....	11
Alümina silikat refrakterler	12
Zirkonyum esaslı refrakterler	12
2.5.4.2 Bazik refrakterler	13

Magnezit (MgO) refrakterler.....	13
Krom-magnezit refrakterler.....	13
Dolomit refrakterler.....	13
Forsterit refrakterler	13
2.5.4.3 Nötr refrakterler.....	14
Yüksek alüminalı refrakterler.....	14
Kromit refrakterler	14
Karbon refrakterler.....	14
Silisyum karbür refrakterler	14
2.6 Refrakter Üretim Aşamaları	15
2.6.1 Kırma-öğütme.....	15
2.6.2 Klasifikasyon	15
2.6.3 Kalsinasyon	15
2.6.4 Harman hazırlama	16
2.6.5 Şekillendirme.....	16
2.6.6 Kurutma.....	16
2.6.7 Pişirme.....	16
3. REFRAKTER MALZEMESİ OLARAK OLİVİN	19
3.1 Tanım	19
3.2 Olivin Madenciliği.....	19
3.3 Olivin Üretim Miktarları	20
3.3.1 Dünyada olivin üretimi.....	20
3.3.2 Türkiye’de olivin üretimi.....	21
3.4 Olivinin Diğer Kullanım Alanları.....	21
3.4.1 Demir çelik endüstrisinde olivin.....	21
3.4.2 Dökümde olivin	22
3.4.3 Aşındırıcı olarak olivin.....	22
3.4.4 Isıtıcı olarak olivin.....	22
3.4.5 Denge malzemesi olarak olivin	23
3.4.6 Tarımda olivin.....	23
3.4.7 Çevre uygulamalarında olivin.....	23
3.5 Refrakter Olarak Olivin	23
3.5.1 Olivin refrakterlerin özellikleri.....	25
3.5.1.1 Refrakterlik	25
3.5.1.2 Mukavemet	25
3.5.1.3 Termal şok direnci	25
3.5.1.4 Termal genleşme direnci.....	25
3.5.1.5 Termal iletkenlik.....	26
3.5.1.6 Kimyasal direnç.....	26
3.5.2 Olivin refrakterlerin üretimi	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
4.1 Kullanılan Hammaddeler.....	29
4.2 Kullanılan Teçhisatlar.....	30
4.3 Deneylerin Yapılışı	31
4.3.1 Kalsinasyon	31

4.3.2 Harman hazırlama	32
4.3.3 Pres ve kurutma	32
4.3.4 Sinterleme.....	32
4.3.5 Üç nokta eğme testi	33
5. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	35
5.1 Sıcaklığın Faz Oluşumuna Etkisi	35
5.2 MgO Miktarının Faz Oluşumuna Etkisi	36
5.3 Sürenin Faz Oluşumuna Etkisi	37
5.4 Mekanik Test Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi	38
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ	45

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
PCE	: Pyrometric Cone Equivelant
MF	: Magnezyoferrit
SBM	: Soğuk Basma Mukavemeti
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
XRD	: X-ışını Difraktometresi

SEMBOLLER

T	: Sıcaklık
t	: Zaman
σ_{ED}	: Eğilme Dayanımı

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Refrakter malzemelere ait ASTM standartları.	7
Çizelge 2.2: Alümina yüzdesine göre refrakter adları.	12
Çizelge 2.3: Refrakter üretiminde kullanılan tane boyları.	15
Çizelge 3.1: Olivin mineralinin özellikleri.	19
Çizelge 3.2: Ülkelere göre yıllık olivin üretimi.	20
Çizelge 3.3: Dünyada çıkarılan olivin cevherinin bileşimleri.	21
Çizelge 3.4: Forsterit mineralinin özellikleri.	24
Çizelge 3.5: Seger koni numaraları ve sıcaklıkları.	25
Çizelge 3.6: Forsterit refrakterlerin özellikleri.	26
Çizelge 4.1: Olivin cevherinin kimyasal bileşimi.	29
Çizelge 4.2: Kümaş MgO'in kimyasal bileşimi.	30
Çizelge 4.3: Kızdırma kaybı deneyi.	31
Çizelge 4.4: Hazırlanan numunelerin bileşimleri.	32
Çizelge 4.5: Sinter deneylerinin özeti.	33
Çizelge 5.1: Üç nokta eğme testi sonuçları.	38
Çizelge 5.2: Fiziksel test sonuçları.	39
Çizelge 5.3: Porozite değerleri.	40

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Refrakter üretimi akış şeması.	17
Şekil 3.1 : Forsterit ve fayalitin ikili denge diyagramı.	24
Şekil 3.2 : MgO - FeO ikili denge diyagramı.	28
Şekil 3.3 : MgO - SiO ₂ ikili denge diyagramı.	28
Şekil 4.1 : Eğirdir’de bulunan olivin madeninin yeri.	29
Şekil 4.2 : Üç nokta eğme testi.	34
Şekil 5.1 : 10P1T130 numunesine ait XRD grafiği.	35
Şekil 5.2 : 10P1T140 numunesine ait XRD grafiği.	35
Şekil 5.3 : 10P3T140 numunesine ait XRD grafiği.	36
Şekil 5.4 : 20P3T140 numunesine ait XRD grafiği.	36
Şekil 5.5 : 30P3T140 numunesine ait XRD grafiği.	36
Şekil 5.6 : 10P1T140 numunesine ait XRD grafiği.	37
Şekil 5.7 : 10P3T140 numunesine ait XRD grafiği.	37

YERLİ OLİVİN CEVHERİNDEN REFRAKTER MALZEMEYE UYGUN HAMMADDE ÜRETİMİ

ÖZET

Olivin, yer kabuğunda en fazla bulunan minerallerden biridir. Yer kabuğunda bu kadar fazla bulunmasına rağmen, olivin cevheri içerisindeki demir miktarı nedeni ile refrakter üretiminde hammadde olarak kullanılması tercih edilmez. Önceki çalışmalarda, hammadde olarak MgO ilavesinin, olivinin içerisindeki demirin magnezyoferrit olarak elde edilebileceği gösterilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak, refrakter malzemelerin tanımı yapıldıktan sonra, refrakter malzemelerin genel özellikleri ve sınıflandırılması açıklanmıştır. Daha sonra da refrakter malzemelerin üretim aşamaları anlatılmıştır.

Bir sonraki bölümde, olivin cevherinin tanımı yapıldıktan sonra, olivinin kullanım alanları anlatılmıştır. Bölümün sonunda ise olivinden üretilen refrakter malzemelerin özellikleri belirtilmiştir.

Dördüncü bölümde olivin cevherinin refrakter malzeme olarak kullanımı için yapılan deneyler açıklanmış ve sonuçlar gösterilmiştir.

Son bölümde ise yapılan deneysel çalışmaların sonuçları irdelenmiş ve öneriler sunulmuştur.

PRODUCTION OF RAW MATERIALS FOR REFRACTORY MATERIAL FROM DOMESTIC ORES

SUMMARY

Olivine is one of the most abundant mineral of the world. In spite of its massive quantity, refractory materials from olive are rarely produced because of its iron content. Early studies show that, iron in olivine can be transformed to magnesioferrite by adding MgO. In this study, Eğirdir/Isparta donuts were used as raw materials for refractory products. Formation of magnesioferrite phase was investigated according to percentage of MgO (%10-40) and sintering temperature (1300 °C – 1400 °C). Modules of rupture test was actualized with regard to ASTM C-133 Standard. XRD and AAS were used for chemical analysis.

Refractory materials are non-metallic materials which are supposed to be resistant to heat, mechanical stress and strain and corrosion from solids, liquids and gases at furnace conditions. As another description, refractory materials are shaped and unshaped materials which are durable at high temperatures and corrosive environment.

Refractories are divided into two categories which are, shaped (bricks and cast shapes) and unshaped (monolithic) refractories. There are two kinds of shaped refractories—the primary kind is like brick or similar shapes and the other kind is the shapes made from monolithic refractories, where they are dictated by the properties of the monolithic refractories. For shaped refractories (like brick making), attaining maximum density after the shapes are formed is the goal of the processes.

Because of the superior thermal stability of refractories, they are used in kilns, furnaces, boilers, incinerators and other applications in iron and steel, non-ferrous metals, cement, glass, ceramics and chemical industries which high temperatures are used for processes. Because of many applications are quite various, there are different kinds of refractory materials available for use. It is obvious that the property requirements of refractories vary significantly according to the application and use in different processes. Hence, individual refractories need to be designed with characteristic properties for specific systems since the requirements vary with different high-temperature processes.

Forsterite refractories are one of the refractory materials which find place in refractory industry for several applications. Forsterite refractories are magnesium-silicate products, in which MgO and SiO₂ are main ingredients. The main raw materials are magnesium-silicate ores, that contain hydrated or unhydrated mineral phases. Most abundant phase of unhydrated mineral of magnesium-silicate is olivine which is a solid solution of magnesium-silicate and iron-silicate. Hydrated phase of olivine minerals called serpentine. Both minerals can be used as raw material for forsterite refractory production. If serpentine is used as raw material, it is necessary to do pre-calcination for remove crystallization water.

Production of forsterite refractory materials are similar to production of traditional refractory production processes. According to that, first of all, raw materials are crushed and grinded to reduce particular size. After that grinded particules are classified according their particle size. Grinded raw materials are calcinated to remove water and carbon dioxide if necessary. After that, grinded materials are mixed with additives and binders homogenously. Then, mixture is pressed under high pressure to give refractory form to materials. Formed materials are fired at sintering temperature to produce dense product. After sintering processes, refractory materials became ready to use for refractory application.

Refractories with olivine or serpentine as main raw materials lack of refractoriness, corrosion resistance and high temperature strength. In general MgO is added to strengthen the matrix. The bricks are formed under high pressure, and then sintered. These refractories have been used in the roof of furnaces for copper and lead refining, in the working lining of low frequency induction furnaces for melting non-ferrous metals, and rotary kilns for sintering cement and dolomite.

There are two major difficulties of forsterite refractory production from olivine raw materials. One of them is iron content of raw materials. Iron is found as fayalite phase which is iron-silicate in olivine minerals. Fayalite has relatively low melting temperature which effects negatively to properties of refractory product. The main aim of this study is decomposing fayalite phase and converting the fayalite to magnesioferrite phase which has higher melting temperature. The second difficulty of forsterite refractory production occurs during firing processes. Enstatite phase which is also magnesium-silicate phase as forsterite can be occurred. Although enstatite is magnesium-silicate mineral like forsterite, it has low melting temperature which is undesirable property. The secondary aim of this study is preventing the formation of enstatite phase during firing processes.

After introduction part of this study, refractory materials were described in the second chapter. After definition of refractory materials, history of refractory materials and usage of refractory materials in Turkey was explained. Then, properties of refractory materials were described as physical, thermal and chemical properties.

There are various refractory products in the market. Because of the fact that, selection of correct refractory product for high temperature processes is becoming important. For this reason, classification of refractory products was described for selection of refractories. The classification of refractories was described as usage temperature, production method, chemical composition and chemical properties. At the end of the second chapter, manufacturing of refractory materials were described.

In the third chapter, olivine ores were investigated as raw materials for refractory products. Firstly, olivine was introduced as mining, extraction and usage area. After that, studies of forsterite refractories which are produced from olivine raw material, were investigated at the end of the third chapter.

Experimental studies were explained in the fourth chapter of this study. Firstly, purpose of the study was explained. Then the procedure of experiments which are, preparation of raw materials, calcination, preparation of mixtures, pressing and drying and sintering process were described.

At the end of the study, results and discussions were explained according to 3 point bending tests, x-ray diffraction analysis, porosity and cold crushing strenght of refractory products.

1. GİRİŞ

Forsterit ve fayalit minerallerinin katı çözeltisi şeklinde doğada buluna olivin cevheri, düşük silis içeren ultrabazik kayalarda en çok bulunan mineraldir. İsmi, İngilizce “zeytin” anlamına gelen “olive” kelimesinden almıştır.

Kristal yapısı, sertliği, yoğunluğu gibi bir çok özelliği nedeni ile farklı alanlarda kullanım alanı bulan olivin, özellikle içerisindeki ergime sıcaklığı 1910 °C yüksek forsterit miktarı nedeni ile, refrakter üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır.

Ancak olivinin içerisindeki demir oksit miktarı, olivinin refrakterlik özelliklerini negatif yönde etkilemektedir. SiO₂’e bağlanmış demir oksit, fayalit bileşimini oluşturur. Fayalitin ergime sıcaklığı ise 1205 °C’dir. Bu nedenle olivinin içerisindeki fayalit miktarı arttıkça, olivinin sınılaşma sıcaklığı düşmektedir.

Yapılan çalışmalarda, refrakter üretiminde kullanılan hammaddelere MgO ilave edilmesi ile, fayalitin magnezyoferrit fazına dönüşebileceği gösterilmiştir.

Bu çalışmada da Eğirdir/Ayvalı Pınar’da çıkarılan olivin cevherine farklı oranlarda MgO ilave ederek, sıcaklık ve zaman parametreleri değişkenleri ile, cevherin refrakter üretiminde hammadde olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır.

2. REFRAKTER MALZEMELER

2.1 Tanım

Refrakter kelimesi dilimize Larince’de inatçı anlamına gelen “Refractorius” kelimesinden geçmiştir. Genel olarak, yüksek sıcaklıkta ve korozif ortamlarda fiziksel ve kimyasal yapısını koruyabilen malzemeler için kullanılmaktadır. Örneğin yüksek sıcaklıklarda ergiyen tungsten, molibden, niyobyum vb. metaller “refrakter metaller” olarak adlandırılırlar. Ancak refrakter malzeme terimi daha çok metalik olmayan, yani metallerin oksit formunda bulunduğu, yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal karalılık gösteren seramik malzemeler için kullanılmaktadır. Bu nedenle refrakter malzemeler, metalurjik fırınlarının iç yüzeyleri başta olmak üzere, yüksek sıcaklık uygulamalarının gerçekleştiği her alanda izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır.

DIN 51060 standartına göre refrakter malzemeler çalışma sıcaklıklarına göre üç kategoride tanımlanmıştır. Buna göre; 500 °C’ye kadar dayanabilen malzemeler refrakter, 500- 1500 °C arasınıda kullanılan malzemeler ateşe dayanıklı malzemeler, 1500 °C’nin üzerinde kullanılan malzemeler ise yüksek refrakter malzemeler olarak adlandırılmışlardır.

2.2 Refrakter Malzemelerin Tarihçesi

Refrakter malzemelerin kullanımı, tahmin edilebileceği gibi çok eski çağlara kadar dayandığı düşünülebilir. Metal üretiminin başlaması ile birlikte refrak malzemelerin kullanımına da başlanmıştır olmalıdır. Ancak bilinen ilk refrakter örneklerine M.Ö 3200 – 2600 yılları arasında Mısır’da rastlanmıştır. Bunun dışında tarihte ilk önemli refrakter malzemelerden biri, M.Ö 500 yıllarında bugünkü İran topraklarında kullanılmıştır. Çağdaş refrakter malzemeler ise ilk olarak 1700’lü yılların ortalarında inşaat tuğlası üretimde İngiltere’de kullanılmıştır. Özellikle demir-çelik endüstrisinin gelişmesi ile birlikte, refrakter malzemelerin bir sanayi kolu olarak kabul edilmesi, günümüzden yaklaşık 80 yıl öncesine dayanmaktadır.

2.3 Türkiye’de Refrakter Malzemelerin Kullanımı

Ülkemizde ilk olarak ateşe dayanıklı malzeme üretimi 1934 yılında başlamıştır. Bu ürün, sinter magnezitin , toz demir cevheri ile karıştırılarak ve kok ile ısıtılarak üretilmiştir. 1940 yılında ise sinter magnezit, yerini sinter dolomite bırakmıştır. 1947 yılında ise Filyos Ateş Tuğlası Fabrikası’nın kurulması ile birlikte, ilk defa sadece refrakter malzeme üreten tesis faaliyete başlamıştır.

2.4 Refrakter Malzeme Özellikleri

Kullanım amacına göre bir çok refrakter malzeme çeşidi bulunmaktadır. Hangi refrakter malzemenin hangi proseste kullanılacağını seçmek çok önemlidir. Yanlış malzeme seçimi, üretimin durması, kayıpların yaşanması, enerji kullanımının artması gibi bir çok olumsuz durumla sonuçlanabilir. Bütün refrakter malzemelerin bir kullanım ömrü vardır. Doğru refrakter malzemenin seçilmesi, refrakterin kullanım ömrünü de azami seviyeye çekilmesini de sağlamalıdır. Bunun için refrakter malzemelerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Genel olarak refrakter malzemelerin özellikleri, fiziksel, termal ve kimyasal olmak üzere üç ana başlıkta incelenmektedir.

2.4.1 Fiziksel özellikler

2.4.1.1 Porozite ve yoğunluk

Refrakter malzemelerin, mukavemetini, gaz geçirgenliğini, aşınma direncini ve termal genleşmelerini belirleyen en önemli fiziksel faktörlerden biri porozitedir. Yoğunluk ise porozite ile ters orantılıdır. Porozitenin artması malzemenin yoğunluğunu düşürür. Refrakter malzemelerin üretiminde kullanılan hammaddelerin tane buyutunun büyük olması poroziteyi artırır. Ayrıca pişirme sıcaklığının düşük olması sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmemesine neden olacağından porozite artar. Benzer şekilde sinterleme süresinin kısa olması da aynı nedenden dolayı poroziteyi arttıran bir unsurdur. Refrakter malzemelerde porozite, gaz geçirgenliğini kontrol ettiğinden ve termal genleşmeyi azalttığından istenen bir özellik olmasına karşılık, malzemenin mukavemetini düşürdüğü için porozitenin fazla olması istenmez. Bunun için porozite miktarı refrakter malzemelerde %20 - %25 arasında olmalıdır.

ASTM (American Society for Testing and Materials) [1] Uluslararası test standartında malzemelerin test koşulları belirlenmiştir. Buna göre refrakter malzemelerdeki porozite ölçümü ASTM D-20 standartında belirtilmiştir.

2.4.1.2 Mukavemet

Refrakter malzemelerin mukavemeti soğuk basma mukavemeti ve sıcak basma mukavemeti olmak üzere iki açıdan incelenmektedir. Soğuk basma mukavemeti, malzemelerin taşınması sırasında ve fırın içerisine yerleştirildiğinde maruz kalacağı yüklerde hasar görüp görmeyeceğini anlamak için önemlidir. Soğuk basma mukavemet testleri ASTM C-133 standartında düzenlenmiştir.

Sıcak basma mukavemeti ise refrak malzemelerin çalışma koşullarında yani yüksek sıcaklıklarda maruz kalacağı yükler karşısındaki mukavemetini belirler. Sıcak basma mukavemetinin test koşulları ASTM C-538 standartında belirtilmiştir.

2.4.1.3 Aşınma direnci

Refrakter malzemelerin kullanım süresini belirleyen en önemli fiziksel özelliklerden biri aşınma direncidir. Refrakter malzemelerin kullanımı sırasında yüksek sıcaklıkta ve yüksek hızda olan partiküller refrakterin yüzeyinde aşınmaya neden olur. Bu sorunun giderilmesi ve refrakter ömrünün uzun olması için refrakter malzemenin aşınma direncinin yüksek olması gerekir. Yapılan çalışmalarda, refrakter malzemelerin soğuk basma mukavemetinin yüksek olması , aşınmaya karşı direncinin de yüksek olmasına neden olduğu gösterilmiştir. ASTM C-704 standartında, refrakter malzemelerin aşınma direnci testi için gerekli koşullar belirtilmiştir.

2.4.2 Termal özellikler

2.4.2.1 Termal genleşme

Refrakter malzemeler oda sıcaklığında fırının içerise monte edildikten sonra çalışma sıcaklıklarına kadar ısınırlar. Başka bir deyişle refrakter malzemeler, geniş sıcaklık aralıklarındaki sıcaklıklara maruz kalırlar. Bu durum malzemelerin sıcaklıktan dolayı genleşmelerine ve büzülmelerine neden olur. Termal genleşme, refrakter malzemelerin bu sıcaklık aralıklarındaki boyut farklılıklarını belirtir. Termal genleşmesi yüksek olan refrakterlerde, çalışma sırasında çatlamalar ve kırılmalar meydana gelir. Bu durum

refrakter ömrünün azalmasına neden olur. Refrakter malmemelerdeki porozite, termal genişlemenin azalmasına neden olur.

2.4.2.2 Termal şok

Fırınlarda çalışma sırasında gerçekleşen ani sıcaklık değişimleri, refrakter malzemelerin yapısında veya yüzeyinde çatlamalara, kırılmalara ve dökülmelere neden olur. Malzemenin yapısında bulunan farklı tabakaların farklı termal genişleme katsayılarına sahip olması, ani ısı değişiminde deformasyonların yaşanmasına neden olur. Refrakter malzemenin termal iletkenliği yüksekse, termal şok direnci de yüksektir. Ayrıca termal genişleme katsayısı yüksek olan refrakter malzemelerin termal şok direnci düşüktür. Termal şoktan kaynaklanabilecek kırılma ve çatlamaların önüne geçebilmek için, fırınların ısınma ve soğuma sürelerinin uzun tutulması gerekmektedir.

Refrakter malzemelerin termal şoka karşı direncinin testi ASTM C-1100 Standartında belirtilmiştir.

2.4.2.3 Termal iletkenlik

Termal iletkenlik, Refrakter malzemelerin yüksek sıcaklıklarda ısıyı sıcak yüzeyinden soğuk yüzeyine taşıma kapasitesi olarak tanımlanmaktadır. Termal iletkenliğe etki eden en önemli fiziksel özellik porozitedir. Porozitenin artması termal iletkenliğin düşmesine neden olur. Termal iletkenlik, refrakter seçiminde ısı verimliliği açısından değerlendirilmesi gereken bir özelliktir. ASTM C-210 satandartında, termal iletkenlik ile ilgili testler belirtilmiştir.

2.4.3 Kimyasal özellikler

2.4.3.1 Korozyon direnci

Refrakter malzemelerde korozyon direnci, yüksek sıcaklıkta, ergimiş metellere, ergimiş curuflara ve fırın içerisinde ortaya çıkan korozif gazlara karşı refrakter malzemenin kimyasal kararlılığını tanımlar. Çalışma koşullarında refrakter malzemenin fırın içerisindeki diğer bileşimlerle reaksiyona girmemesi istenir. Ancak her proseste farklı bileşikler olduğundan, bu proseslere göre refrakter seçmek gerekir.

Korozyon, refrakter malzemenin yüzeyine temas eden sıvı ve gazlarda çözünmesi ile gerçekleşir. Ya da refrakter malzemelerin gözeneklerinden içine giren gazların veya sıvıların, refrakter içerisinde ayrı bir zon oluşturması şeklinde gerçekleşebilir. Çokğu durumda ise bu iki mekanizma bir arada gerçekleşir. Korozyonun önüne geçmek için refrakter seçiminde refrakterin asidik karakteri göz önünde bulundurulmalıdır. Refrakterlerdeki asidiklik derecesi refrakterin bileşiminde bulunan SiO₂ miktarının bazik metal oksitlere olan oranı şeklinde tanımlanır. Buna göre asidik curuflarda asidik refrakterler, bazik curuflarda bazik refrakterler tercih edilmelidir. ASTM C-874 standartında, çelik üretiminde kullanılan refrakter malzemelerin curuflara karşı dayanıklılık testi belirtilmiştir.

Çizelge 2.1’de refrakter malzemelerin test koşullarının belirtildiği ASTM standartları verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Refrakter malzemelere ait ASTM standartları.

Testin Adı	Testin Kodu
Porozite ve Yoğunluk	ASTM D-20
Soğuk Basma Mukavemeti	ASTM C-133
Sıcak Basma Mukavemeti	ASTM C-538
Aşınma Direnci	ASTM C-704
Termal Şok Direnci	ASTM C-1100
Termal İletkenlik	ASTM C-210
Cüruf Testi	ASTM C-874

2.5 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Metalurji, cam ve seramik sektörlerinde, çalışma sıcaklıklarının, preselerde gerçekleşen reaksiyonların, kullanılan fırın çeşitlerinin farklılığı, değişik çeşitlerde refrakter malzeme kullanımını gerektirmektedir. Prosese uygun refrakter seçimi için üretilen refrakter malzemelerin sınıflandırılması önem teşkil etmektedir. Bu nedenle refrakter malzemeler genel olarak; kullanım sıcaklığına göre, üretim yöntemine göre, kimyasal bileşimlerine göre ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılırlar.

2.5.1 Kullanım sıcaklığına göre

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklarda yumuşama davranışı gösterirler. Her refrakter malzemenin farklı yumuşama sıcaklığı vardır. Bu yüzden refrakter malzemelerin, yumuşama sıcaklığına ulaşmadan kullanılabileceği çalışma sıcaklıkları

belirtilmelidir. Buna göre; 1580 °C ile 1780 °C arasında çalışabilen refrakterler normal hizmet refrakterleri, 1780 °C ile 2000 °C arasında çalışabilen refrakterler ağır hizmet refrakterleri, 2000 °C'nin üzerinde çalışabilen refrakterler ise süper hizmet refrakterleri olarak sınıflandırılır.

2.5.2 Üretim yöntemine göre

Üretim yöntemine göre refrakter malzemeler, şekilli, şekilsiz ve refrakter harçlar olmak üzere üç grupta sınıflandırılırlar.

2.5.2.1 Şekilli refrakterler

Adından da anlaşılacağı gibi şekilli refrakterler, belirli bir geometrik şekle sahip olan refrakterlere denir. Şekilli refrakterlerin şekilleri, dikdörtgen tuğlalar, yarım kemer (enine konik) tuğlalar, tam kemer (boyuna konik) tuğlalar, enine kemer (genişliğine konik) tuğlalar, çimento döner fırın tuğlaları, döner fırın kilit tuğlaları, tam yastık tuğlası, yarım yastık tuğlası, gözetleme deliği tuğlası, kontrol deliği tuğlası, dilatasyon tuğlası, tuvar tesbit tuğlaları, geçmeli duvar tuplaları, ark ocağı kapak tuğlaları, elektrot çevresi tuğlaları, ark ocağı ve konverter tuğlaları, pota tuğlaları, tapa tuğlaları ve askı tuğlaları olarak standart ölçülerde üretilebileceği gibi özel kullanım yerlerine özel boyutlarda üretilebilirler [2]. Genellikle şekilli refrakterler pres ile şekillendirilirler. Endüstride kullanılan şekilli refrakterler ;

-Silika Tuğlalar

-Semi Silika Tuğlalar

-Şamot Tuğlalar

-Yüksak Alüminalı Tuğlalar

-Dolomit Tuğlalar

-Magnezya Tuğlalar

- Krom Tuğlalar

-Karbon Tuğlalar

-Grafit Tuğlalar

-Semi-grafit Tuğlalar

- Silisyum karbür Tuğlalar
- Zirkon Tuğlalar ve
- Forsterit Tuğlalarıdır.

2.5.2.2 Şekilsiz refrakterler

Monolitik refrakter olarak da adlandırılan şekilsiz refrakterler, toz halinde üretilerek, kullanılacak yerde dövme, döküm ve püskürtme gibi yöntemlerle şekillendirilerek kullanıma hazır hale gelen refrakterlerdir. Genellikle su ya da çeşitli bağlayıcılarla birlikte kullanılırlar. Şekilsiz refrakterlerin tamiri kolaydır ve presleme, pişirme ve kurutma maliyetleri olamduğundan ucuzdur. Bu işlemler kullanıcı tarafından yapılacağı için üreticinin talimatlarına uyulması önem arz etmektedir. Şekilsiz refrakterler genel olarak potalarda, elektrik ark fırınlarında, indüksiyon ocaklarında ve tandişlerde kullanılırlar.

Dövme ya da vibrasyon yöntemi olarak adlandırılan yöntemde, toz halindeki refrakter malzeme, hava tabancası ile kaplanmak istenen yüzeye püskürtülür. Püskürtülen tozlar titreşimli plakalarda sıkıştırılarak kaplanan yüzeyde şekillenmesi sağlanır.

Döküm yöntemi potalarda kullanılan yöntemdir. Bu yönteme göre şekilsiz refrakter, daha önceden hazırlanmış bir kalıbın içerisine dökülür. İlave edilen su ve bağlayıcıların uçması ile birlikte refrakter sertleşir ve kalıp sökülür.

Püskürtme yönteminde ise su ya da bağlayıcı ile karıştırılan tozlar yüzeye püskürtülür. Dövme yönteminden farkı ise püskürtülen malzemenin yüzeyde tutunmasını sağlamak için paslanmaz çelikten küçük pimler ya da vidalar kullanılır. Bu vida ve pimler, püskürtme yöntemi ile yüzeye uygulanan malzemenin yüzeyde stabil durmasını sağlarlar.

2.5.2.3 Refrakter harçlar

Özellikle şekilli refrakterlerin bir birlerine temas halinde olan yüzeylerinde, tuğlaların hareket etmesini engellemek amacı ile derz dolgusuna ihtiyaç vardır. Refrakter harçlar, şekilli refrakter tuğlaların birleştirilmesinde derz dolgusu olarak kullanılırlar. Refrakter harçlar tuğlalarla kimyasal bağ kurabilirler. Düşük sıcaklıklarda

sertleşebilen ateşe dayanıklı macunlar, zamlar, yapıştırıcı maddeler ve sıvama maddeleri bu gruba girirler.

2.5.3 Kimyasal bileşimlerine göre

Kimyasal bileşim sınıflandırması, refrakter malzemeye refrakterlik özelliğini kazandıran ana faza göre yapılır.

-Silis bazlı refrakterler: %93'ün üzerinde SiO_2 (kuvarz) bulunan refrakterlere denir. %3-3,5 oranında CaO ilavesi ile camsı fazın oluşması sağlanır. Silika tuğlalar 25-500 $^{\circ}\text{C}$ dereceleri arasında yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir. Bu nedenle bu sıcaklıklar arasında ısıtma ve soğutma işlemleri yavaş yapılmalıdır. Silika tuğlalarda Al_2O_3 miktarında ve alkali miktarlarındaki düşme, tuğlaların kalitelerinin artmasını sağlar. Ergitilerek elde edilen yüksek saflıktaki silikalar “fused silica” olarak adlandırılır.

-Alumina Silikatlar: Şamot olarak bilinen refrakter çeşidine denir. Refrakterlik bileşenleri olarak SiO_2 ve Al_2O_3 barındırılırlar. Genel olarak kaolinit mineralini içerirler. Şamotların refrakterlik özellikleri, içerisinde bulunan Al_2O_3 miktarının artması ile artar. Fe_2O_3 ve alkali oksitlerin varlığı ise refrakterlik özelliklerini düşürür.

-Magnezyum bazlı refrakterler: Temel fazı MgO olan refrakterlerdir. MgO üretiminde genel olarak manyezit (MgCO_3) kullanılır. Fakat bu yöntemle üretilen MgO fazla empürite içerir. Daha az empürite içermesi istendiğinden deniz suyundan MgO üretimi önem kazanmıştır. Manyezit, dolomit, forsterit, talk ve spinel refrakterler bu gruba girer.

- Kromit bazlı refrakterler: Ana bileşikler Cr_2O_3 ve MgO olan refrakterlerdir. Yapısında MgO oranı fazla ise manyezit-krom, MgO oranı az ise krom-magnezya olarak adlandırılırlar. Yük altında yüksek refrakterlik ve yüksek muhavemetleri nedeni ile demir-çelik endüstrisinde en çok tercih edilen refrakter çeşididir [3].

-Karbon bağlı refrakterler: Temel bileşeni C olan refrakterlerdir. Amorf karbonun vakum altında ısıtma işlemlere tabi tutularak üretilen karbon refrakterlerdir. Pişirme sıcaklıkları ve bağlayıcı çeşitlerine göre karbon refrakterler, karbon refrakter, sıcak pres karbon refrakter, grafit refrakter, yarı grafit refrakter ve sıcak pres yarı grafit refrakter olarak sınıflandırılırlar [4].

-Zirkon bazlı refrakterler: Doğal olarak oluşmuş zirkonyum silikat ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) mineralinin yüksek alumina içeren malzemelerle sinterlenerek üretilirler.

-Karbür refrakterler: MeC bileşiminde bulunan refrakterlerdir. En yaygın örneği silisyum karbürdür (SiC). Silis ve kokun elektrik fırınında reaksiyonu ile elde edilirler. Çok yüksek ısı iletkenliğine sahiptirler. Ayrıca termal genleşme katsayıları düşüktür ve yük altında yüksek mukavemet gösterirler [5].

2.5.4 Kimyasal özelliklerine göre

Refrakterlerin seçiminde en belirleyici etmenlerin başında, refrakterin gösterdiği kimyasal özellik gelmektedir. Genel olarak metalurjik uygulamalarda oluşan curufun karakterien göre refrakter seçilmelidir. Asidik curuflarda asidik refrakterlerin, bazik curuflarda ise bazik refrakterlerin kullanılması tercih edilir. Moleküler teoriye göre bir curufun asitlik derecesi, curuftaki silisyum dioksit bağı oksijenin diğer metal oksitlerde bulunan oksijene olan oranı ile belirlenir. Baziklik derecesi ise curuftaki metal oksit mol sayısının silisyum dioksit mol sayısına oranı ile bulunur [6].

2.5.4.1 Asidik refrakterler

Genel olarak SiO_2 miktarı yüksek olan refrakterlere asidik refrakter denir. Asidik curuflara karşı yüksek korozyon direnci gösteren asidik refrakterler; cam eritme fırınlarında, demir-çelik edüstrisinde asidik yöntemle çalışan fırınlarında, çimento endüstrisinde kullanılan döner fırınlarında, kömürden kok elde etme fırınlarında, seramik pişirme fırınlarında, termik santrallerde, şöminelerde, kalorifer kazanlarının ateş bölgesinde, kireç kalsine fırınlarında ve pota tıkaçlarında kullanılırlar. Asidik refrakter tuğlaların örülmesi sırasında termal genleşme göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca derz boşlukları yine asidik karakterli harçlarla doldurulmalıdır [5].Önemli asidik refrakterler aşağıdaki gibidir.

Silika refrakterler

Silika refrakterlerin temel hammaddesi kuvars (SiO_2) mineralidir. Bileşiminde %93'ten fazla silis içermesi durumunda silika refrakter olarak adlandırılırlar. Silika refrakterlerin ateşe dayanımı çok yüksektir. Ancak kullanımı sırasında kuvars 870 $^{\circ}C$ 'de tridimit fazına, 1470 $^{\circ}C$ 'de kristobalit fazına allotropik dönüşüm gerçekleştirir.

Bu durum silis tuğlaların hacimlerinde önce küçüklme, sonra da büyümeye neden olmaktadır. Bu yüzden silis tuğlalar yüksek sıcaklıklarda dayanıksızlaşır.

Silika refrakterler, %2 oranında CaO ilavesi ile sinterlenerek üretilirler. CaO, kalsiyum silikat oluşturarak camsı faz meydana gelir. Bu durum silika tuğlaların mukavemetini artırır [5]. Döküm yöntemi ile ergitilerek üretilen silika refrakterler yüksek saflıktadır. Termal şoka karşı oldukça dayanıklı olan bu refrakterler “fused silika” olarak adlandırılırlar [3].

Alümina silikat refrakterler

Ana bileşenleri silika (SiO_2) ve alüminadır (Al_2O_3). Alümina silikat refrakterlerin termal genleşme kat sayıları düşüktür. Hafif olmalarının yanında ucuz olmaları, alümina silat refrakterlerin yüksek fırınlarda, çimento döner fırınlarında ve cam tanklarında yoğunlukla kullanılmalarına neden olmaktadır [3].

Alümina silikat refrakterler, bileşimindeki alümina yüzdesine göre sınıflandırılırlar. Tablo 2.2’de alümina silikat refrakterlerin sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Alümina yüzdesine göre refrakter adları.

% Al_2O_3	Refrakter adı
0 - 15	Silika Refrakterler
25 - 45	Şamot Refrakterler
45 - 65	Sillimanit Refrakterler
65 - 75	Müllit Refrakterler
75 - 90	Yüksek Alüminalı Refrakterler
90 - 100	Korond Refrakterler *

*: Nötr karakterli refrakter

Zirkonyum esaslı refrakterler

Ana bileşeni ZrO_2 olan refrakterler zirkonya refrakter olarak adlandırılırlar. Zirkonya refrakterler yüksek ergime sıcaklığına, yüksek korozyon direncine ve düşük termal iletkenliğine sahiptirler. Bu nedenle, zirkonya refrakterler, yüksek sıcaklık gerektiren özel işlerde kullanılırlar. Zirkonya refrakterler diğer refrakterler ile kıyaslandığında daha pahalıdır.

Ana bileşeni $\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2$ olan refrakterler zirkon refrakterler olarak adlandırılırlar. Özellikle fırın içerisindeki sıvı fazlar tarafında ısıtılmaması özelliği ile ön plana çıkarlar.

2.5.4.2 Bazik refrakterler

Bazik curuflara karşı yüksek korozyon direncine sahip refrakterler “bazik refrakter” olarak adlandırılırlar. Bazik refrakterlerin üretiminde genel olarak magnezit (MgCO_3), brüsit ($\text{MgO.H}_2\text{O}$), magnezyum hidroksit (Mg(OH)_2), kromit (Cr_2O_3), dolomit (MgO.CaO) ve olivin ($\text{MgO.SiO}_2.\text{FeO.SiO}_2$) hammaddeleri kullanılır. Bu hammaddelerde kromit ve olivin dışındaki bütün hammaddeler, bünyelerinde bulunan bağlı suyun ve CO_2 'in uzaklaştırılması için kalsinasyon işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Önemli bazik refrakter örnekleri şu şekildedir:

Magnezit (MgO) refrakterler

Bazik refrakterler arasında en çok kullanılan refrakter çeşididir. Magnezit refrakterlerin yüksek sıcaklıkta mukavemeti düşüktür. Ani sıcaklık değişiminde çatlama ve kırılma olmaması için sıcaklık değişimleri yavaş yapılmalıdır [7].

Krom-magnezit refrakterler

Temel bileşenlerini magnezit (MgO) ve kromoksit (Cr_2O_3) olduğu refrakter tuğlalara denir. Yapısında MgO fazla ise, magnezit-kromit refrakter, Cr_2O_3 miktarı fazla ise krom-magnezit refrakter olarak adlandırılırlar. Magnezit-kromit refrakterler ile krom magnezit refrakterler özellikleri bakımında birbirlerine benzerler. Sadece magnezit kromit refrakterlerin mukavemeti biraz daha iyidir. Bu refrakterler bazik Siemens-Martin fırınlarının gaz çıkışı borularında, yakıcı bölgelerinde, duvarlarda ve tavan bölgesinde kullanılırlar [7].

Dolomit refrakterler

Magnezyum ve kalsiyum karbonatın kalsinasyonu sonucunda elde edilen MgO 'in ve CaO 'in temel bileşenlerinin oluşturduğu refrakter çeşididir. Krom-magnezit refrakterler gibi Siemens-Martin fırınlarının duvarlarında kullanılabilirler. Dolomit refrakterlerin en önemli avantajı diğer refrakterlere göre ucuz olmasıdır [7] [3].

Forsterit refrakterler

Tez çalışmasının ana konusu olivin cevherinden üretilen forsterit refrakterler olduğu için, forsterit refrakterler, 3. bölümde ayrıntıları ile açıklanacaktır.

2.5.4.3 Nötr refrakterler

Nötr refrakterler, asit ve bazik refrakterlerin birlikte kullanıldığı durumlarda, refrakterlerin arsında nötr bir yüzey oluşturarak refrakterlerin birbirinden etkilenmesini önlemek amacı ile kullanılırlar.

Yüksek alüminalı refrakterler

Alümina silikat grubu refrakterlerde bileşiminde %45'ten fazla alümina bulunması, refrakterin "yüksek alüminalı" olarak sınıflandırılmasını sağlar. Yüksel alüminalı tuğlalar, cüruf ataklarına karşı oldukça dirençlidirler. Şamot ile kıyaslandığında, yüksek sıcaklıklarda basınça daha dayanıklıdır. Ayrıca termal şok direnci yüksektir. %90'ın üzerinde alümina içeren refrakterler korund refrakter olarak adlandırılırlar [8].

Kromit refrakterler

Kromit refrakterlerin ana fazı kromittir (Cr_2O_3). Krom cevherinin ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) pişirilmesi ile elde edilirler. Kromit refrakterlerin korzyona karşı dirençlerinin yüksek olmasına karşılık, düşük termal şok direncine ve düşük mukavemete sahiptirler. Bu nedenle sadece asidik ve bazik refrakterlerin arasında kullanılırlar.

Karbon refrakterler

Element halinde kullanılabilen tek refrakter olan karbon refrakterler, karbonun kristal yapılı hali olan grafitten üretilmektedir. Yüzey enerjisi çok düşük olan grafit refrakterler, yüksek refrakterlik özelliği gösterirler. Yüksek sıcaklıklarda yumuşama göstermezler.

Elektrik ve ısı iletkenliği çok yüksek olan grafit refrakterler, özellikle indirkt ısıtmayı gerektiren durumlarda kullanılırlar.

Silisyum karbür refrakterler

Ana fazı silisyum karbür (SiC) olan oksit yapıda olmayan refrakterlerdir. Silisyum karbür refrakterler SiO ve C 'nin yüksek sıcaklıkta pişirilimesi ile elde edilirler.

Refrakterlik özellikler çok yüksek olan silisyum karbür refrakterler, özellikle oksit içermeyen cüruflara karşı yüksek korozyon direnci gösterirler.

2.6 Refrakter Üretim Aşamaları

Refrakter üretim yöntemleri, üretilcek refrakterin türüne göre çeşitlilik gösterse de, genel olarak refrakter malzemeler, klasik toz üretim yöntemi ile üretilirler.

2.6.1 Kırma-öğütme

Topraktan çıkarılan cevherler, refrakter üretiminde kullanılmak üzere kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulurlar. Büyük cevher parçaları ilk önce çapları 10 cm olana kadar kaba kırma işlemi ile küçültülürler. Daha sonra ince kırma işlemi ile taneleri öğütme işlemi için hazır hale getirilirler. Öğütme işleminde ise, refrakter malzeme üretiminde kullanılacak son tane boyutuna kadar küçültülürler. Kırma ve öğütme işlemlerinden sonra mümkünse öğütülmüş cevherler zenginleştirme işlemine de tabi tutulabilirler [9].

2.6.2 Klasifikasyon

Öğütülmüş cevherler, elek analizinden geçirilerek, tane boylarına göre sınıflandırılırlar. Refrakter malze üretiminde tane boyu dağılımı oldukça önemli bir parametredir. Küçük taneler ile üretilen refrakterlerin mukavemeti yüksektir. Ancak bu durum refrakter malzemelerin gaz geçirgenliğini düşürmekle beraber, termal şoklara ve termal genişlemelere karşı dirençlerini de düşüren bir etkidir. Tam tersine, büyük tane boyları ise, refrakter malzemenin mukavemetinin düşük olmasına neden olurken, termal şoklara ve termal genişlemelere karşı direncinin artmasını sağlar. Bu nedenle, refrakter malzeme üretiminde kullanılan tane boyları çeşitlilik göstermelidir. Tablo 2.3'de [10] standart refrakter ürünlerin üretiminde kullanılan tane boyları verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Refrakter üretiminde kullanılan tane boyları.

Ürün	% 1 - 5 mm	% 0,1 - 1 mm	< 0.1 mm
Silika Tuğla	30	40	30
Şamot Tuğla	35	25	40
Magnezya Tuğla	45	20	35
Reçine Bağlı Magnezya	55	30	15
Dökülebilir Refrakter	35	30	35

2.6.3 Kalsinasyon

Ham madde olarak dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Manyezit (MgCO_3) gibi karbonatlı ya da serpantin ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) gibi bünyesinde su bulunan cevherler kullanıldığında,

karbondioksidi ve bağılı suyu uzaklaştırmak için kalsinasyon işlemi yapılmaktadır. Karbondioksit ve bağılı su, kalsinasyon işlemi ile ayrılmazsa, pişirme sırasında refrakter malzemede kırılmalara ve çatlamalara neden olmaktadır. Denklem 2.1’de manyezitin kalsinasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



2.6.4 Harman hazırlama

Refrakter üretiminde harmanlama işlemi, refrakter malzemeyi oluşturacak hammadde-lerin, bağlayıcıların, katkı maddelerinin ve gerekli ise suyun homojen bir şekilde karışması amacı ile yapılmaktadır.

2.6.5 Şekillendirme

Homojen bir şekilde karıştırmış harman, yaş ya da kuru olmak üzere iki farklı yöntemle şekillendirilir. Yaş şekillendirme yönteminde, şekillendirilecek plastik malzeme, elle ya da ekstrüzyon yöntemi ile şekillendirilirler. Yaş şekillendirme yönteminde plastik malzemenin yüksek oranda su içermesi, hassas boyut toleransını engeller. Bu nedenle yaş şekillendirmede, kurutma işleminde oluşacak hacim kaybının göz önünde bulundurulması gerekir. Kuru şekillendirme yönteminde ise pres kullanılır. Bu yöntemle üretilen şekillerin boyut toleransı daha hassastır. Bu nedenle seri üretimde genellikle kuru şekillendirme yöntemi tercih edilmektedir.

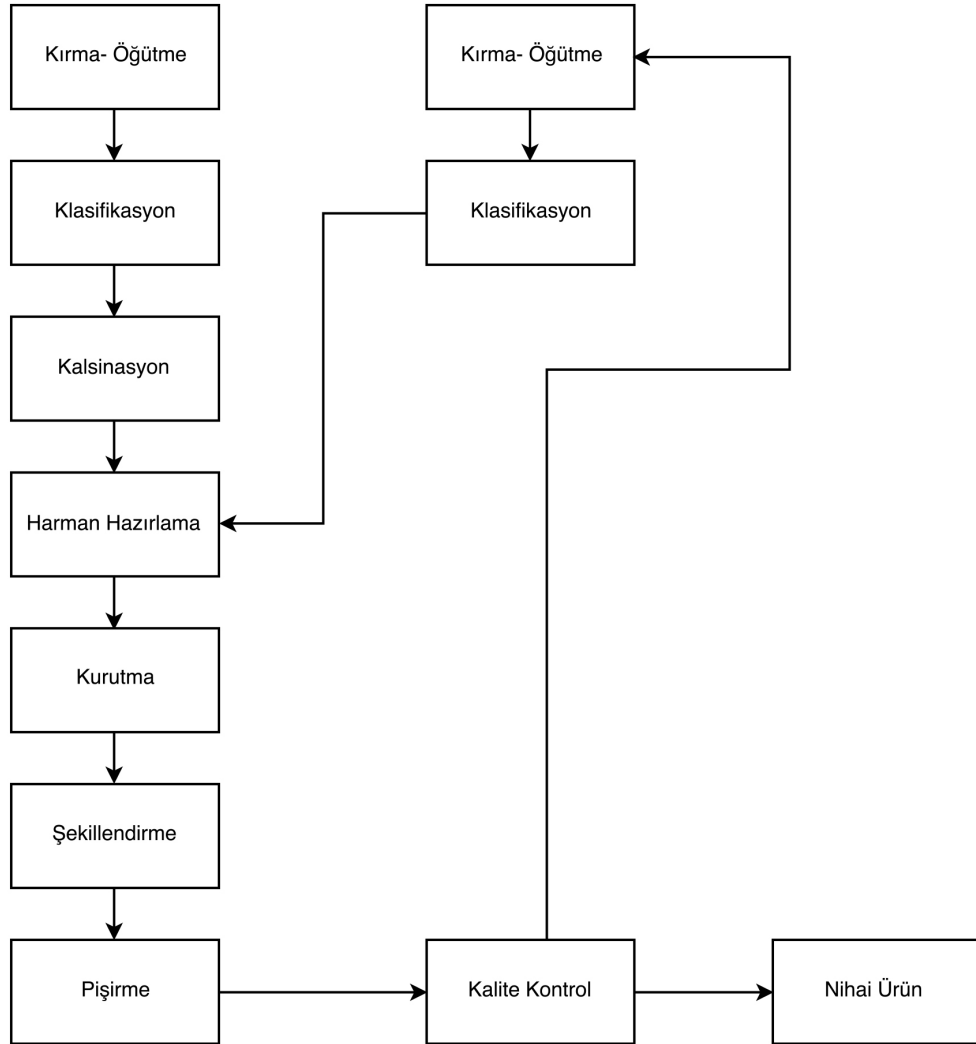
2.6.6 Kurutma

Şekillendirilmiş harmandan su ve nem, kurutma ile uzaklaştırılır. Kurutma işlemi, refrakter malzemenin pişirilmesinde oluşabilecek çatlakların önüne geçilmesini sağlar. Ayrıca kurutma işlemi, pişirmeye hazır malzemenin fırına taşınması için yeterli mukavemeti de sağlar.

2.6.7 Pişirme

Pişirme, refrakter malzeme üretim prosesinin son aşamasıdır. Kurutulmuş malzemeler, pişirilecek refrakter çeşidine göre 700 °C ile 2000 °C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenir. Pişirme işlemi sırasında katı - katı, katı - sıvı reaksiyonları, faz

dönüşümleri ve yeni faz oluşumları gerçekleşir. Yine üretilecek refrakter çeşidine göre belirli sürede pişirilen refrakter malzemeler, soğutulduktan sonra kalite kontrolden geçerek paketlenirler. Kalite kontrolden geçemeyen deforme olmuş ürünler, bazı durumlarda refrakter üretim prosesinin kırma öğütme kademesinden tekrar üretime dahil olabilirler. Şekil 2.1’de refrakter üretiminin genel prosesi gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Refrakter üretimi akış şeması.

3. REFRAKTER MALZEMESİ OLARAK OLİVİN

3.1 Tanım

Olivin, düşük silis içeren ultrabazik kayalarda en çok bulunan mineraldir. Düşük miktarda da olsa olivin, silis içeren dolomit yataklarında ve demirce zengin sedimenter kayalarda bulunabilir.

Olivin, tek bir mineralden ziyade, iki veya daha fazla silikat mineralinin katı çözeltilerini temsil eder ve R_2SiO_4 şeklinde gösterilir. Çoğunlukla R, Mg ve Fe metallerini temsil eder. Yani genel anlamı ile olivin, Mg_2SiO_4 (forsterit) ve Fe_2SiO_4 (fayalit) minerallerinin katı çözeltilisine verilen isimdir.

Olivin yeşil renkli bir mineraldir. İsmi de İngilizce “zeytin” anlamına gelen “olive” kelimesinden almıştır. Bileşimindeki fayalit miktarı arttıkça, rengi de koyu yeşilden açık yeşile doğru değişiklik gösterir.

Olivin mineraline ait özellikler Çizelge 3.1’te verilmiştir [11].

Çizelge 3.1 : Olivin mineralinin özellikleri.

Özellik	Açıklama
Kimyasal Bileşimi	$(Mg,Fe)SiO_2$
Kristal Sistemi	Ortorombik
Kristal Biçimi	Magmatik kayalarda izole taneseller agregatlar şeklindedir.
Sertlik	6,5 - 7
Özgül Ağırlık	3,3 - 3,4 g/cm ³
Renk	Yeşil, sarımsı, kayverengimsi, siyah
Parlaklık	Camsı
Ayrılcı Özellikleri	Rengi, Kristal formu, Sertliği

3.2 Olivin Madenciliği

Olivinler dünit adı verilen kayalarda bulunurlar. Dünitler oluşum şekli ve yapılarından dolayı, geniş alanlarda bulunmaktadır. Bu nedenle olivin madenciliğinde açık işletme yöntemi tercih edilmektedir. Bu yöntemin yanı sıra oda topuk yöntemi ile de olivin madenciliği yapıldığı örnekler mevcuttur. Oda topuk yöntemi ile çıkarılan cevher, önce koveyörler ile yukarı taşınır, daha sonra konik darbeli, rulo kırıcı

yada top silindir değirmenlerde ufalanarak, tane buyutu sınıflandırması için eleklerden geçirilir. Daha sonra kullanım alanına uygun tane boyutlarındaki cevher paketlenerek satışa sunulur.

3.3 Olivin Üretim Miktarları

3.3.1 Dünyada olivin üretimi

Dünyada en fazla olivin rezervi bulunan ülke yaklaşık 2 milyar ton ile Norveç'tir. Bu rakam dünya olivin rezervinin % 31'ine eşittir. Norveç'in ardından yaklaşık 200 milyon tonluk rezervi ile Amerika Birleşik Devletleri gelmektedir. Bu ülkeleri yaklaşık 100 milyon tonluk rezervleri ile İtalya, İspanya, Çin ve Japonya izlemektedir. İzlemektedir. Bu ülkelerin dışında Avusturya'da, Meksika'da ve Pakistan'da da olivin rezervleri bulunmaktadır.

Olivin üretiminde ise yıllık 3,5 milyon tonluk üretimi ile ilk sırada bulunan ülke aynı zamanda en fazla rezerve sahip olan Norveç tarafından yapılmaktadır. Norveç'ten sonra en çok üretim yapan ülke ise yılda 2 milyon ton üretimi ile Japonya gelmektedir. Bu ülkeleri yılda yaklaşık 700000 ton ile İspanya, 500000 ton ile Çin izlemektedir. Rezerv açısından zengin olan Amerika Birleşik Devletleri'nde ise olivin cevherindeki düşük Mg miktarı nedeni ile üretim yılda sadece 200000 ton yapılmaktadır. Çizelge 3.2'da dünyada çıkarılan olivin cevheri miktarları ve çizelge 3.3'de dünyada çıkarılan olivin cevherinin ülkelere göre ortalama kimyasal bileşimleri verilmiştir [12].

Çizelge 3.2 : Ü ülkelere göre yıllık olivin üretimi.

Ülke	Üretim (ton/yıl)]
Noreveç	3,5 milyon
Japonya	2 milyon
İspanya	700.000
Güney Kore	500.000
Çin	500.000
Tayvan	400.000
Brezilya	350.000
A.B.D.	200.000
Meksika	150.000
İtalya	100.000
Avusturalya	80.000
Avusturya	20.000

Çizelge 3.3 : Dünyada çıkarılan olivin cevherinin bileşimleri.

Ülke	% MgO	% SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
Norveç	47 - 51	41 - 43	6,5 - 7,7	0,5 - 0,1	0,05 - 0,06
ABD	50,1	40,6	7,9	-	0,2
Avusturalya	48	42	10,5	-	0,4
İtalya	41 - 43	42 -44	1,2 - 2,7	-	1,5 - 2,6
Japonya	47	42	2	-	0,4
Türkiye	47,4	36,4	8,8	0,6	-

3.3.2 Türkiye’de olivin üretimi

Ülkemizin topraklarının %18’i olivin cevherinin bulunma olasılığının olduğu ultrabazik kayalardan meydana gelmiştir. Ancak bu ultrabazik kayalardaki olivin miktarları tam olarak bilinmemektedir. Yine de ülkemizde yapılan çalışmalar doğrultusunda bazı önemli olivin yatakları tespit edilmiştir. Bu yataklardan en önemlisi yaklaşık 9 milyar ton olivin rezervine sahip Antalya/Akseki olivin yatağıdır. Bunun yanı sıra 1,2 milyar ton rezerv Bursa/Orhaneli’de ve yaklaşık 60 milyon ton olivin yatağı Konya/Derebucak’ta bulunmaktadır. Yapılan bu az çalışmaya rağmen ortaya çıkan sonuca göre ülkemiz olivin açısından dünyanın en zengin ülkeleri arasında yer almaktadır.

3.4 Olivinin Diğer Kullanım Alanları

3.4.1 Demir çelik endüstrisinde olivin

Olivinin en çok , demir-çelik üretiminde cüruf düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır. Yüksek fırın cüruflarının baziklik derecesi demir üretiminde oldukça önemli bir parametredir. Baziklik derecesi curuftaki bazik oksitlerin (MgO, CaO), asidik oksitlere (SiO₂, Al₂O₃) olan oranı ile belirlenir. Bu oran 0,8 – 1,2 aralığında olmalıdır. Bu değer demirdeki kükürt ve fosfat gibi empüritelerin curuf içerisinde kalmasını sağlaması açısından önemlidir. Bunun yanı sıra curuftaki Mg, cürufun vizikozitesini düşürerek, cürufum metalden ayrışmasını kolaylaştırır. Ancak fazla MgO curufun baziklik derecesini arttıracığından cürufa MgO ile birlikte SiO₂ de ilave edilmesi gerekir. Bu durum, cürufun baziklik derecesini ayarlamayı zorlaştırır. Bunun yerine cüruf için olivin kullanıldığında, hem Mg içeriğinden dolayı cüruf akışkanlığı artar, hem de içerisindeki SiO₂ sayesinde cürufun baziklik derecesi sabit kalmış olur [13].

Bunun yanı sıra olivinin yüksek ısı kapasitesi, demir üretiminde gerekli olan ısıнын daha efektif kullanılmasını sağlar. Böylece kullanılması gereken kok miktarı düşer ve demir üretiminin daha ekonomik olması sağlanır.

3.4.2 Dökümde olivin

Döküm sanayiinde kalıp kumu olarak en çok kuvars kumu (SiO_2) kullanılır. Ancak özellikle manganlı çeliklerin dökümünde SiO_2 ergimiş metal ile reaksiyona girerek döküm hatalarına neden olur. Kuvars yerine ince taneli (74-50 mikron) olivin kullanıldığında ise bu sorun ortadan kalkmaktadır. Böylelikle olivin katılaşılan metalin kalıptan kolayca ayrılmasını sağlar. Dökümde kuvars yerine olivinin tercih edilmesinin bir diğer avantajı da olivinin düşük termal genleşme katsayısıdır. Bu sayede genleşmeden kaynaklanan döküm hataları en aza indirgenmiştir olur.

Bunlara ek olarak, İçerisinde serbest silis içermeyen olivin, kuvarz gibi ölümcül bir akciğer hastalığı olan silikosis'e neden olmamaktadır.

3.4.3 Aşındırıcı olarak olivin

3,3-3,4 gr/cm^3 yoğunluğa ve Mohs sertlik sıkalasına göre 6,5-7 sertlik derecesine sahip olan olivin, köşeli taneli olması ile birlikte bir çok alanlarda aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Eski binalar, köprüler, demiryolu taşıtları ve büyük tonajlı gemilerin yüzeyleri, petrol kuleleri, brülörler, depolar ve boru hatlarında kullanılan çelik aksam, basınçlı hava ile olivin kumunun püskürtülmesi ile kolayca temizlenebilir. Serbest silis içermemesi ve dolayısı ile silikosis hastalığına neden olmaması sayesinde, aşındırıcı olarak kullanılan silis kumunun yerini almıştır. Aşındırıcı olarak kullanılan olivin kumu defalarca kullanılabilir.

3.4.4 Isıtıcı olarak olivin

Olivinin yüksek ısı tutma kapasitesi nedeni ile, ısıtıcı sistemlerde kullanılması düşünülmüştür. Elektrik enerjisi ile ısıtılmış olivin tuğlaların depoladığı ısıyı elektrik kesildiğinde ortama yayarak ısıtıcı olarak kullanılmıştır. Bu olivin tuğlalara “night storage heaters (gece ısıyı depo eden ısıtıcılar)” denilmektedir. Ancak elektrik fiyatlarının artması ve doğal gaz fiyatlarında azalması, bu tuğlaların üretimini

durudurmuştur. Güneş enerjisi kullanımının yaygınlaşması ve elektrik kaynağı olarak güneş enerjisinin tercih edilmesi, bu uygulamanın tekrar hayata geçmesini sağlayabilir.

3.4.5 Denge malzemesi olarak olivin

Özellikle petrol platformalarının ve tren yollarının inşasında olivinin denge malzemesi olarak kullanıldığı örnekler mevcuttur. Yüksek yoğunluğu ve köşeli yapısı bu alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Yoğunluğu sayesinde gerekli ağırlığı sağlayarak yapıların tabanında denge oluşturmayı kolaylaştırır. Ayrıca köşeli yapısı sayesinde zemin malzemesinin arasına girerek üzerine kurulacak yapıların hareketsiz kalmasını sağlar.

3.4.6 Tarımda olivin

Olivinin baziklik derecesinin yüksek olması ve yüksek Mg içeriği, olivini tarım alanında da kullanımına olanak sağlamaktadır. Özellikle asit yağmurlarına maruz kalmış tarım arazilerine hektar başına 1 ton ince öğütülmüş olivin uygulandığında, toprağın pH'ını yükselterek asidik etkiyi ortadan kaldırır. Bunun yanında toprağı magnezyumca zenginleşerek, toprağın verimini artırır. Olivin karıştırılmış topraklardan uzun yıllar verim alınabilir.

3.4.7 Çevre uygulamalarında olivin

Olivinin bazikliği, bir çok çevre uygulamasında kullanılmasına neden olmaktadır. Örneğin asit direnaja oluşmuş maden sahalarının olivin ile rahabilite edilebileceği anlaşılmıştır. Yapılan bir çalışmada pH değeri 1,88-2,39 arasında değişen bir maden sahasına olivin serilerek %82 oranında nötralizasyon sağlanmıştır [14].

Olivinin bazik olma özelliğinin yanı sıra olivinin radyonüklit ve CO₂ tutma kapasitesinin de yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu anlamda olivin, nükleer atıkların bertarafında ve en büyük çevre problemlerinden biri olan CO₂ salınımının azaltılmasında kullanılabilmektedir [12].

3.5 Refrakter Olarak Olivin

Forsterit (Mg₂SiO₄) minerali 1890 °C'de ergimektedir. Forsteritin bu özelliği, refrakter malzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca forsteritin yüksek

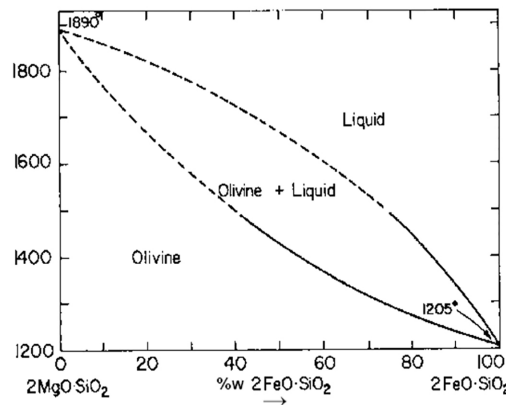
sıcaklıklarda düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek termal şok dayanımı olduğu bilinmektedir [3]. Tablo 3.4’de forsterit mineraline ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Forsterit mineralinin özellikleri.

Özellik	
Kimyasal Formülü	Mg_2SiO_4
Molekül Ağırlığı	140,69 gram
Kristal Yapısı	Ortorombik
Yoğunluğu	$3,27 \text{ g/cm}^3$
Ergime Noktası	1910°C
Termal Genleşme Katsayısı	$9,5 \times 10^{-6}$

Ancak saf forsterit minerali doğada refrakter malzeme üretimi için yeterli miktarda bulunmaz. Forsterit minerali en fazla fayalit (Fe_2SiO_4) ile katı çözelti halinde olarak olivin mineralinde bulunur. Bu nedenle forsterit refrakter üretiminin hammaddesi olivin cevheridir.

Forsterit ve fayalitın ikili denge diyagramının gösterildiği şekil 3.1’de görüldüğü gibi, forsteritin içerisinde katı çözelti halinde bulunan fayalit mineralinin ergime sıcaklığı 1205°C olduğundan, fayalit miktarının artması, olivinin refrakterlik özelliğini düşürmektedir. Bu nedenle olivinden refrakter üretiminde kullanılacak olivin cevherindeki Fe_2O_3 miktarı % 6’yı geçmemelidir [10]. Eğer refrakter üretiminde kullanılacak olivinin fayalit bileşeni fazla ise, MgO ilavesi ile malzemedeki demir oranı düşürülür.



Şekil 3.1 : Forsterit ve fayalitın ikili denge diyagramı.

Forsterit refrakter tuğlalar, düşey ve döner kireç fırınlarının yüksek sıcaklık bölgelerinde, refrakter dolomit fırınlarında, cam ergitme fırın rejanaratörlerinde ve demir-çelik ergitme fırınlarının kapak bölgelerinde kullanılabilirler.

3.5.1 Olivin refrakterlerin özellikleri

3.5.1.1 Refrakterlik

Yumuşama sıcaklığı olarak da bilinen bu özelliğe göre forsterit refrakterlerin yumuşama sıcaklığı 1838 °C dir. Yumuşama sıcaklığı seger koni testi ile belirlenir. Seger koni testi, yumuşama sıcaklığı bilinen bir malzeme ile test edilir. Numuneler koni şeklinde hazırlanarak birlikte ısıtılırlar. Isıtılan numunelerde belirli bir sıcaklıkta eğilme gözlemlenir. Yumuşama sıcaklığının belirlenmesi istenen numunenin, referans numuneye göre eğilme davranışı test numunesinin yumuşama sıcaklığını belirler. Çizelge 3.5’de seger koni testinde kullanılan PCE (Pyrometric Cone Equivalant) değerleri ve bu değerlere karşılık gelen sıcaklıklar belirtilmiştir [7].

Çizelge 3.5 : Seger koni numaraları ve sıcaklıkları.

Malzeme	PCE	Sıcaklık °C
Düşük Sıcaklık Tuğlası	19 - 28	1520 - 1630
Orta Sıcaklık Tuğlası	28 - 30	1630 - 1670
Yüksek Sıcaklık Tuğlası	30 - 33	1670 - 1730
Süper Sıcaklık Tuğlası	> 33	> 1730 g/cm ³

3.5.1.2 Mukavemet

Forsterit refrakterlerin mukavemeti silika tuğlalara yakın, magnezya tuğlalara göre düşüktür. Ancak sıcaklık arttıkça forsterit tuğlalar yüksek mukavemet değerleri sergilemektedirler. Forsterit tuğlalar üzerinde yapılan yüksek sıcaklık testlerinde, yük altında 1550 °C’ye kadar forsterit tuğlalarda hiçbir boyut değişikliği gözlenmemiştir [3].

3.5.1.3 Termal şok direnci

Ani sıcaklık değişimlerinde bazik refrakterlerin çoğunda, ısınma sırasında ani ısı değişikliklerinden dolayı pullanma ve dökülme gözlemlenirken, forsterit tuğlalarda bu durum neredeyse gözlenmemektedir.

3.5.1.4 Termal genleşme direnci

Forsterit tuğlaların kullanımında termal genleşme oldukça düşüktür. 1600 °C’de 5 saat ısıtılan forsterit tuğlalarda hacimce küçülme %0,5 olduğu saptanmıştır [3]. Bu değer

yüksek çalışma sıcaklıklarında malzemenin şekil değiştirme açısından kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

3.5.1.5 Termal iletkenlik

Forsterit tuğlaların termal iletkenliği, magnezya tuğlalara göre oldukça düşüktür. Üstelik forsterit tuğlaların termal iletkenliği sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Bu nedenle 700 °C'nin üzerine çıkıldıkça, forsterit tuğlalar, silika tuğlalara göre daha düşük termal iletkenlik sergilerler [15].

3.5.1.6 Kimyasal direnç

Forsterit refrakterler, magnezya refrakterlere göre bazik curuflara karşı daha az direnç gösterirler. Ancak forsterit tuğlalar yüksek sıcaklıklarda, silika tuğlalarla çok az reaksiyona girerken, magnezya tuğlalardan hiç etkilenmezler. Bu açıdan forsterit refrakterler nötr karakter sergilerler. Bu özellik, forsterit tuğlaların asidik ve bazik refrakterlerin ara yüzeyinde kullanımını sağlar.

Ayrıca forsterit refrakterler, su buharından oldukça etkilenirler. yüksek sıcaklıkta su buharına maruz kalan forsterit refrakterler kolayca parçalanabilirler [15]. Ancak alkali buharına maruz kaldıklarında yüksek direnç gösterirler [16].

Forsterit refrakterlerin genel özellikleri çizelge 3.6'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.6 : Forsterit refrakterlerin özellikleri.

Özellik	
Porozite	%19 - 25
Hacimsel Yoğunluk	2,6 - 2,9 g/cm ³
Soğuk Basma Mukavemeti	27 - 48 MPa
Eğilme Dayanımı	8 - 14 MPa
Termal Genleşme	%1

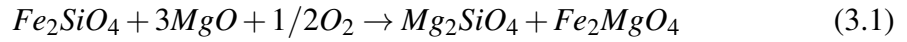
3.5.2 Olivin refrakterlerin üretimi

Olivin refrakterler, bileşimindeki ana faz olan forsterit nedeni ile "forsterit refrakterler" olarak adlandırılırlar. Forsterit refrakterlerin üretim yöntemi ise geleneksel refrakter üretim yöntemi ile aynıdır [19]. Buna göre, kırma-öğütme aşamasında istenilen tane boyutuna göre küçültülen cevher, klasifikasyon aşamasında tane boyutuna göre sınıflandırılır. Daha sonra gerekli ise, kalsinasyon işlemi ile cevherki CO₂ ve H₂O

giderilir. Kalsine ürün, ilaveler ve bağlayıcılarla homejen olarak karıştırıldıktan sonra, kuru pres yöntemi ile şekillendirilir. Son aşamda ise şekillendirmiş numuneler pişirilerek sinterlenirler ve nihai ürün elde edilmiş olur.

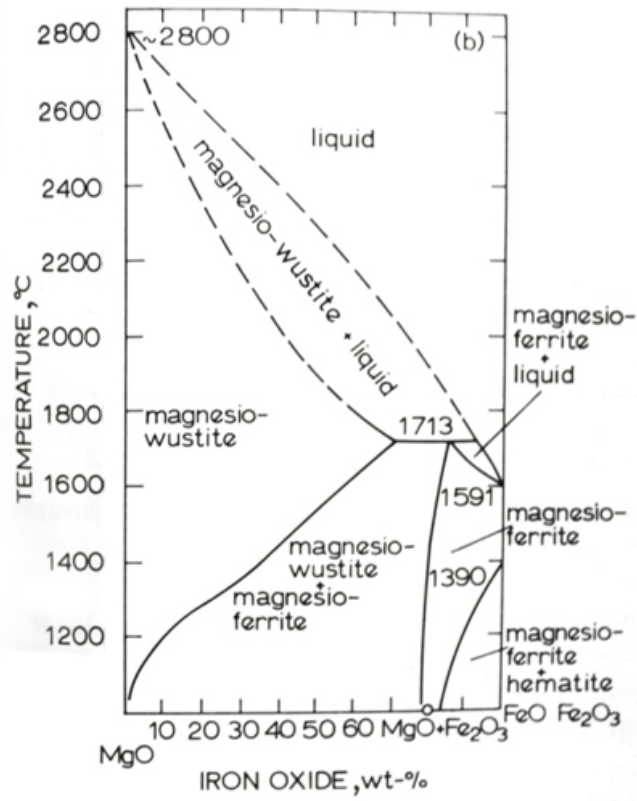
Bölüm 3.5'te belirtildiği gibi, forsterit refrakter tuğlaların üretiminde, refrakter malzemenin refrakterlik özelliklerini düşüren en önemli bileşen olivinin içerisindeki fayalit (Fe_2SiO_4) fazıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda Ağla-Köyceğiz/Türkiye [17] ve Kovdor/Rusya [18] bölgelerinde çıkarılan olivinin içerisindeki fayalit fazının MgO ilavesi ile MF (magnezyoferrit, Fe_2MgO_4) fazına dönüşebileceği gösterilmiştir.

Şekil 3.2'de [19] gösterilen MgO - FeO ikili denge diyagramına göre, MF'in ergime sıcaklığı 1591°C ile 1713°C arasında değişmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi, olivinin içerisindeki demirin, ergime sıcaklığı 1205°C olan fayalit fazı yerine ergime sıcaklığı en az 1591°C olan MF fazında bulunması, üretilecek refrakterin refrakterlik özelliklerini arttıracaktır. FeO'ten ayrılan SiO_2 ise yine karışıma eklenen MgO ile reaksiyona girerek forsterit (Mg_2SiO_4) fazını oluşturacağı beklenmektedir. Gerçekleşmesi beklenen reaksiyon aşağıdaki gibidir.

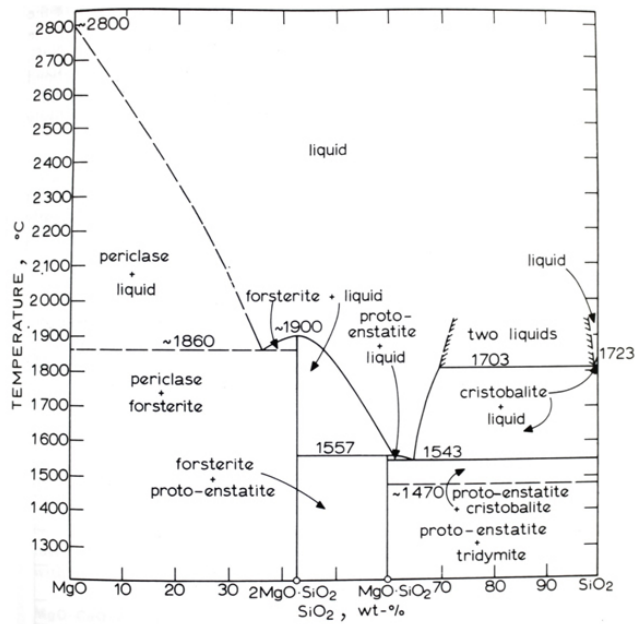


Karışıma eklenen MgO miktarının fazla olması Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, refrakter malzemenin refrakterlik özelliğinin artmasına neden olacaktır. MgO oranının bileşimde artmasıyla magnezyoferrit fazının yanı sıra magnezyovüstit fazı da oluşacaktır. Yine faz diyagramında görüldüğü gibi magnezyovüstitin sıvılaşma sıcaklığı bileşimdeki MgO miktarının artmasıyla artacaktır. Ancak bu durum, MgO'in fiyatının olivine göre yüksek olmasından dolayı ekonomik olmayacaktır. Bu nedenle ilave edilecek minimum MgO miktarının belirlenmesi, refrakter üretiminde hammadde giderlerinin en aza indirilmesi konusunda önemli bir rol oynayacaktır.

Şekil 3.3 'de görüldüğü gibi MgO ile SiO_2 'in faz diyagramına göre, forsteritin yanı sıra oluşabilecek bir diğer faz da enstatit fazıdır (MgSiO_3). Diyagramda enstatit fazının forsterit refrakterlerin refrakterlik özelliklerini negatif yönde etkileyeceği açıkça görülmektedir. Bu nedenle yapılan deneylerde enstatit fazının oluşma durumu da gözlenmiştir.



Şekil 3.2 : MgO - FeO ikili denge diyagramı.



Şekil 3.3 : MgO - SiO₂ ikili denge diyagramı.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Hammaddeler

Forsterit tuğla üretimi için, Dakduklu Mineral Ltd. Şti. tarafından çıkarılan ve Eğirdir / Ayvalı Pınar mevkiinde bulunan dünit yatağından elde edilen olivin cevheri kullanılmıştır. 18 km²'lik bir alanda bulunan madenin rezervi yaklaşık olarak 3 milyar ton civarındadır. Deneylerde kullanılan olivin cevherinin bulunduğu yatağın yeri şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Eğirdir’de bulunan olivin madeninin yeri.

Deneylerde MgO olarak ise Kümaş Manyezit Sanayi A.Ş. tarafından üretilen kalsine MgO kullanılmıştır.

Çizelge 4.1’de hammadde olarak kullanılan olivin cevherinin, Çizelge 4.2’de ise kullanılan kalsine MgO’in kimyasal bileşimleri verilmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonucunda, uygun demir oranı ve düşük kızdırma kaybı değerleri, Eğirdir/Ayvalıpınar’dan çıkarılan olivin cevherinin literatüre göre [18] uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 : Olivin cevherinin kimyasal bileşimi.

% MgO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% Diğer Oksitler	% K.K
45	44	8,3	1	1,7

Bağlayıcı olarak ise amonyum lignosülfonat yani ticari ismi ile "totanin" kullanılmıştır.

Çizelge 4.2 : Kümaş MgO'in kimyasal bileşimi.

% MgO	% SiO ₂	% Diğer Oksitler	% K.K
93,5	4	2,5	4

Totanin, yine Kümaş Manyezit Sanayi A.Ş. tarafından temin edilmiştir.

4.2 Kullanılan Teçhisatlar

Olivin cevherinin kimyasal bileşimini belirlemek için Perkin Elmer marka Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. AAS sisteminin temel çalışma prensibi gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, mor-ötesi ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanmaktadır. AAS'de elementler, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Işıma şiddetindeki absorpsiyondan kaynaklanan azalmalar hesaplanarak çözelti içerisindeki elementlerin konsantrasyonları hesaplanmaktadır.

Refrakter üretiminde kullanılacak hammadde ve bağlayıcının homojen olarak karıştırmak için Turbulo marka toz karıştırıcı kullanılmıştır.

Numune tartımları Sartorius marka hassas teraziler ile yapılmıştır.

Numunelerin şekillendirilmesi için 152 x 25 mm ebatlarında kalıp ve 30 tonluk hidrolik pres cihazı kullanılmıştır.

Sinterleme deneyleri için MoSi₂ dirençli Heraeus marka kamara tipi fırın kullanılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin eğilme dayanımlarını ölçmek için Autograph marka 3 nokta eğme cihazı kullanılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin içerisinde oluşan yeni fazların tayin edilmesi için PANalytical marka PW3040 model X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Anot malzemesi bakır olan X-ışını difraktometresi 60 kV – 55 mA güçte çalışmaktadır. X-ışını analizlerinde tarama açısı 0-80° olarak seçilmiştir. X'Pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD, ICSD veritabanları kullanılarak analiz sonuçları elde edilmiştir.

Sinterlenmiş numunelerin XRD analizlerini yapmak üzere, malzemelerin toz haline getirmek için Siebtechnik marka öğütücü kullanılmıştır.

Bunların yanı sıra, endüstriyel refrakter üretim deneylerinde sinterleme işlemi için KÜMAŞ A.Ş.'ne ait tünel tipi fırın kullanılmıştır.

4.3 Deneylerin Yapılışı

Bu tez çalışmasında, olivin cevherinden forsterit refrakter üretimi için, geleneksel refrakter tuğla üretim yöntemi tercih edilmiştir. Buna göre refrakter tuğla üretimine katılacak hammaddelerin tane boyutları belirlendikten sonra, hammaddeler değişken %MgO miktarına göre karıştırılmıştır. Daha sonra homejen olarak karıştırılmış harman, kuru presleme yöntemi ile dikdörtgenler prizması şeklinde şekillendirilmiştir. Şekillendirilmiş numuneler 2 saat etüvde nemi giderilmeden sonra sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin, soğuduktan sonra 3 nokta eğme testi ile eğilme dayanımları ölçülmüştür. Son olarak, X-ışınları difraktometresi ile numunelerin yapılarında oluşan fazlar tespit edilmiştir.

Bunun yanı sıra, hazırlanan karışımlar, Kümaş Manyezit Sanayi A.Ş.'nde endüstriyel koşullarda üretilmiştir. Endüstriyel koşullarda üretilen numuneler, Kümaş Manyezit Sanayi A.Ş. Ar-Ge laboratuvarlarında 1580 °C'de sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelere porozite, hacimsel yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti testleri uygulanmıştır.

4.3.1 Kalsinasyon

Daha önce de bahsedildiği gibi kalsinasyon işlemini kristal suyu veya CO₂'i uzaklaştırmak için yapılan işlemdir. Olivin cevheri karbonatlı yapıda olmadığından ve serpantinleşme gerçekleşmediğinden, kalsinasyon işlemine gerek duyulmamıştır. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, yapılan kimyasal analiz sonucunda cevherin kızdırma kaybı değeri %1,7 olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, ayrıca kızdırma kaybı deneyleri yapılmıştır. Çıkan sonuçların ortalaması, kimyasal analiz sonuçları ile paralellik göstermektedir. Çizelge 4.3'de yapılan deneylerin sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Kızdırma kaybı deneyi.

m_{cevher}	10,00 g
m_{etv}	9,94 g
$m_{720^{\circ}C}$	9,76
% K.K	1,8

Kızdırma kaybı değeri düşük olduğu için, kalsinasyon işlemine gerek duyulmamıştır. Geleneksel refrakter tuğla üretimine göre kızdırma kaybı değerinin %2'den fazla olması durumunda, hammaddeye kalsinasyon işlemini uygulanması gerekmektedir.

4.3.2 Harman hazırlama

Numuneler, olivin cevheri ve değişen %MgO oranına göre hazırlanmıştır. Çizelge 4.4'de hazırlanan numunelerin tane boyları ve yüzde bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Hazırlanan numunelerin bileşimleri.

Numune	% MgO	Cevher <0,5 mm	Cevher > 1 mm
1	10	45	45
2	20	40	40
3	30	35	35

Hazırlanan bütün numunelere % 5 oranında bağlayıcı olarak totanın ilave edilmiştir.

4.3.3 Pres ve kurutma

Hazırlanan karışım, ASTM C-133 standartında belirtilen üç nokta eğme testine göre 15,2 x 2,5 x 2,5 mm ölçülerinde hazırlanan kalıpta, soğuk pres yöntemi ile şekillendirilmiştir.

Bütün numuneler, 25 MPa basınç altında preslenmiştir.

Pres yöntemi ile şekillendirilen numuneler, 2 saat sürede ve 105 °C'de bekletilerek nem giderme işlemi yapılmıştır.

4.3.4 Sinterleme

Sinetrleme işlemi için Heraus marka kamara tipi fırın kullanılmıştır. Sinterleme işlemei 1,2 ve 3'er saatlik sürede ve 1300, 1350 ve 1400 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Preslenerek şekillendirilmiş numuneler, nem giderme işleminden sonra fırına yerleştirilmiştir. Sıcaklık, 15 °C/dak. ısınma rejmi ile istenilen değere kadar yükseltilmiştir. Sinterleme süresi, fırın istenen sıcaklığa kadar ısındıktan sonra ölçülmeye başlanmıştır. Sinterleme işleminin sonunda numuneler, fırın ile birlikte soğumaya bırakılmıştır. Çizelge 4.5'de yapılan sinetrleme deneylerinin özeti verilmiştir.

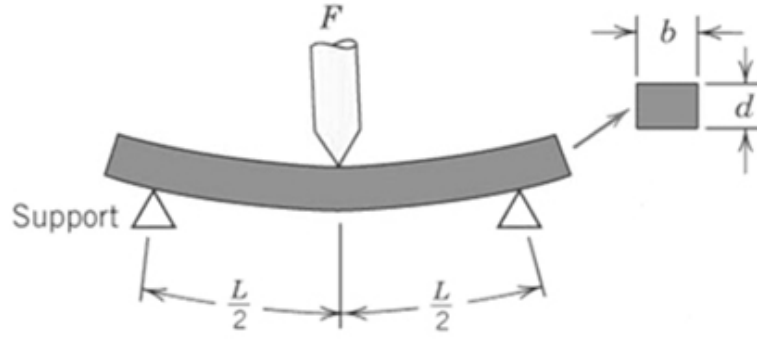
Çizelge 4.5 : Sinter deneylerinin özeti.

Harman	t(saat)	T(°C)	Numune Adı
1	1	1300	10P1T130
1	2	1300	10P2T130
1	3	1300	10P3T130
1	1	1350	10P1T135
1	2	1350	10P2T135
1	3	1350	10P3T135
1	1	1400	10P1T140
1	2	1400	10P2T140
1	3	1400	10P3T140
2	1	1300	20P1T130
2	2	1300	20P2T130
2	3	1300	20P3T130
2	1	1350	20P1T135
2	2	1350	20P1T135
2	3	1350	20P1T135
2	1	1400	20P1T140
2	2	1400	20P2T140
2	3	1400	20P3T140
3	1	1300	30P1T130
3	2	1300	30P2T130
3	3	1300	30P3T130
3	1	1350	30P1T135
3	2	1350	30P2T135
3	3	1350	30P3T135
3	1	1400	30P1T140
3	2	1400	30P2T140
3	3	1400	30P3T140
2	6	1400	20P6T140
2	3	1450	30P3T145

4.3.5 Üç nokta eğme testi

Üç nokta eğme testi ASTM C - 133 standardında belirtilen değerlere uygun olarak; 25 x 25 x 152 mm test numunesine dakikada 9 MPa gerilme uygulama hızı kullanılarak ve dakikada 1,3 mm gerilme hızı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin eğilme dayanımları denklem 4.1'e göre hesaplanmıştır. Şekil 4.2'de üç nokta eğme testi gösterilmiştir.

$$\sigma_{ed} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (4.1)$$

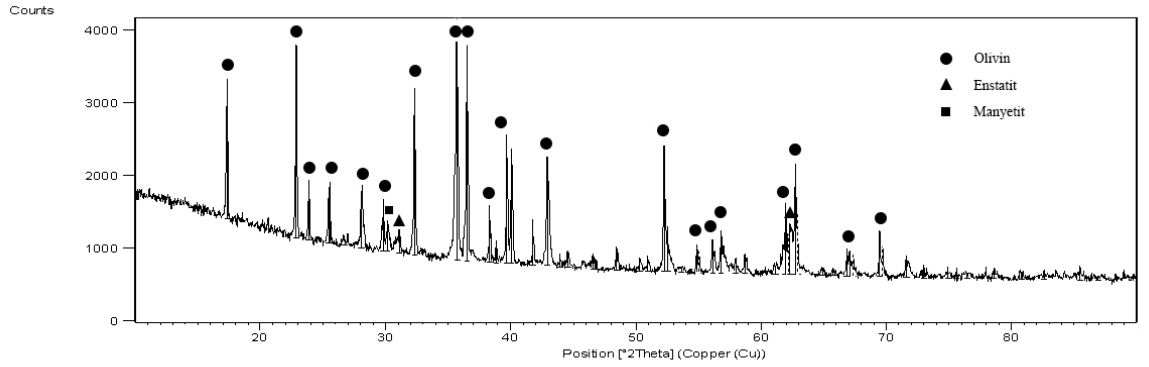


Şekil 4.2 : Üç nokta eğme testi.

Şekil 4.2’de gösterilen "F" uygulanan kuvvet, "L" malzemenin iki destek arasında kalan uzunluğu, "b" malzemenin eni ve "d" malzemenin yüksekliği olarak gösterilmiştir.

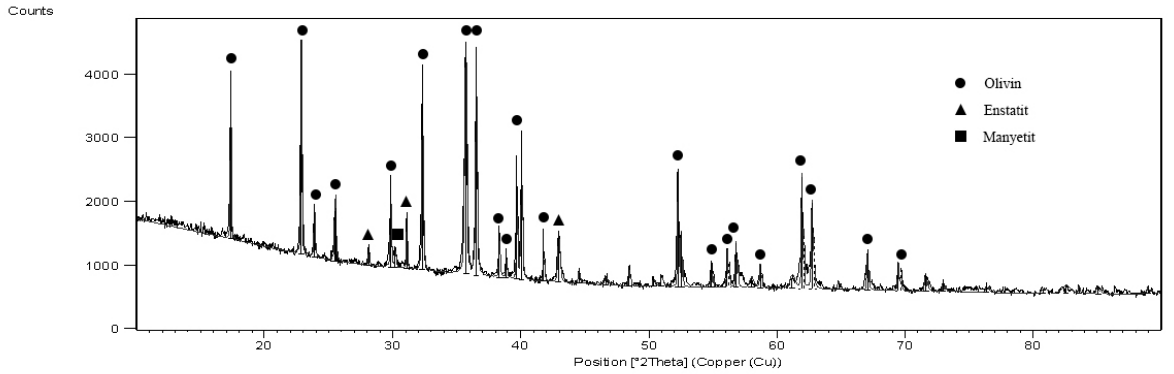
5. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1 Sıcaklığın Faz Oluşumuna Etkisi



Şekil 5.1 : 10P1T130 numunesine ait XRD grafiği.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi 1300 ⁰C’nin üzerinde fayalit (2FeO.SiO₂) parçalanmaya başlamış ve FeO oksitlenerek, manyetit (Fe₃O₄) formunda ayrı bir faz oluşmuştur.



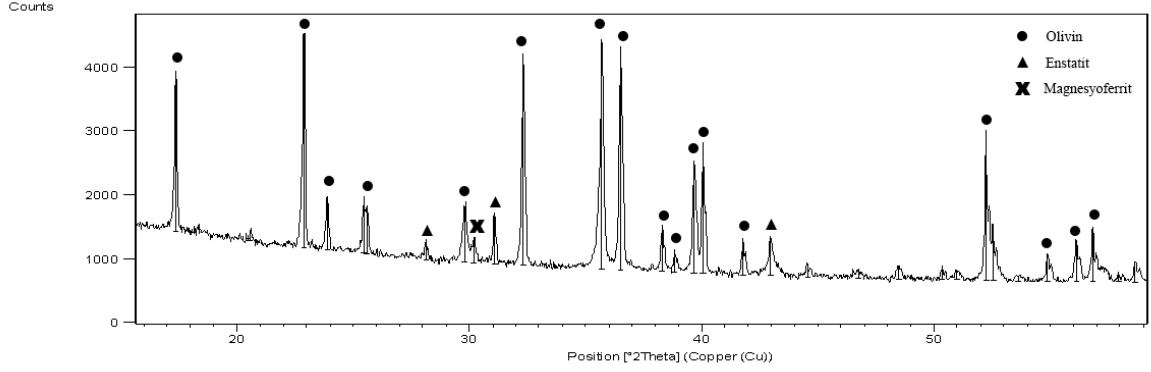
Şekil 5.2 : 10P1T140 numunesine ait XRD grafiği.

Ayrıca şekil 5.1’de ve şekil 5.2’de görüldüğü gibi, 1400 ⁰C’de ve altında, forsteritin (2MgO.SiO₂), enstatit (MgO.SiO₂) fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir.

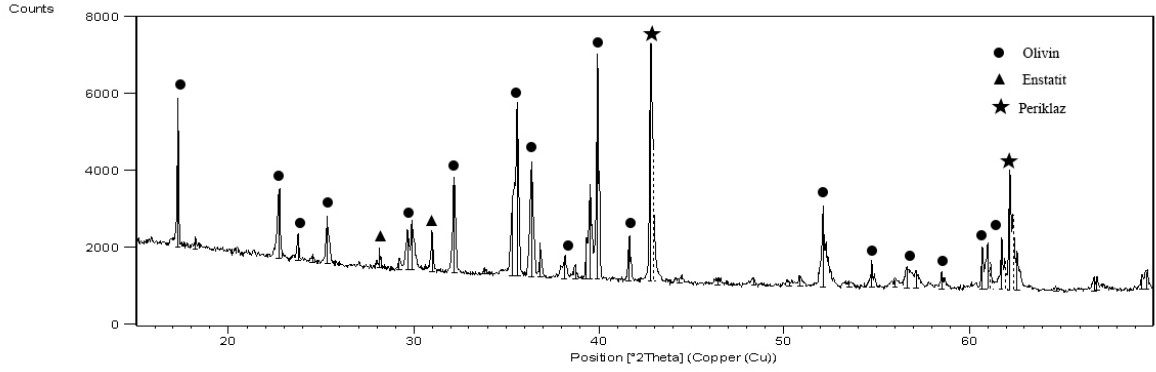
Bu sonuçlara göre, seçilen sıcaklıkların, olivin cevherinde bulunan fayalit fazının magnezyoferrit fazını oluşturmak üzere parçalanarak serbest hale gelebilmesi için yeterli olduğu gözlemlenmiştir.

Ancak refrakter malzemelerin özelliklerini olumsuz yönde etkileyen enstatit fazının % 10 MgO içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin hepsinde olduğu tespit edilmiştir. Enstatit oluşumunun engellenmesi için MgO miktarının daha önemli bir parametre olduğu anlaşılmaktadır.

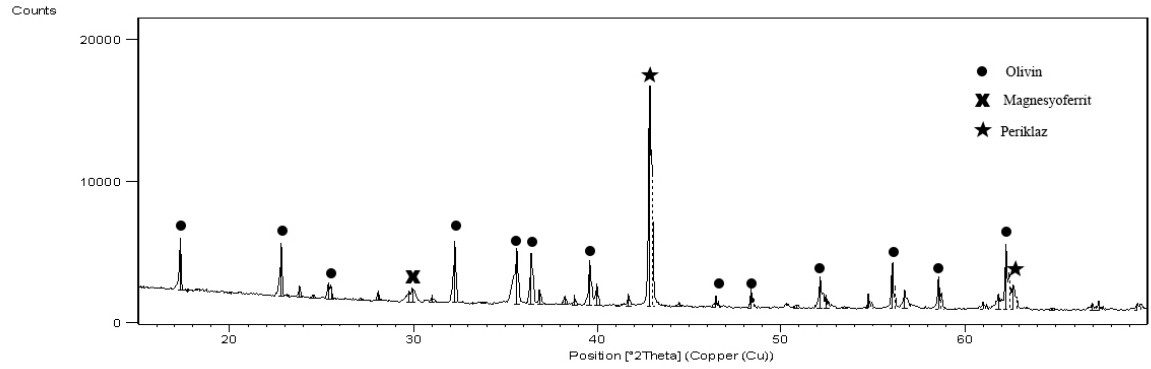
5.2 MgO Miktarının Faz Oluşumuna Etkisi



Şekil 5.3 : 10P3T140 numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 5.4 : 20P3T140 numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 5.5 : 30P3T140 numunesine ait XRD grafiği.

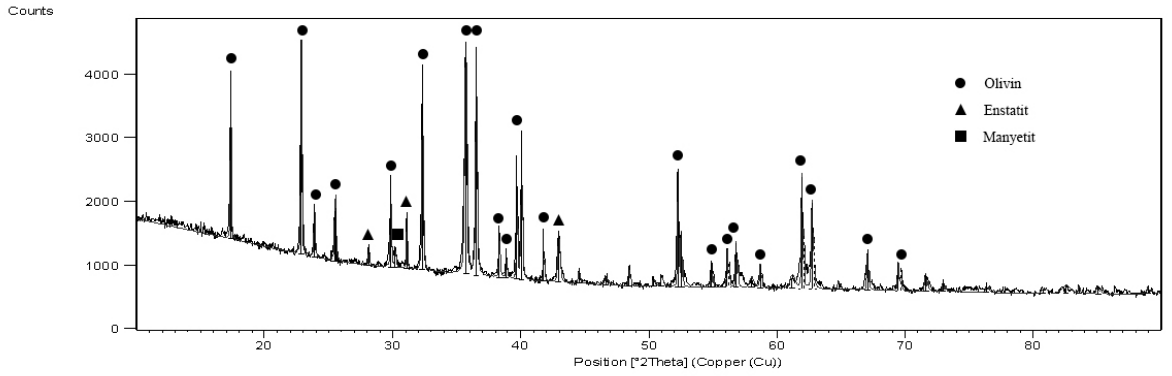
3 saatlik sürede ve 1400 °C'de, toplam ağırlığın %10, 20 ve 30'u MgO olan numunelerin XRD grafikleri karşılaştırıldığında, %30 MgO içeren numunenin,

şekil 5.5'deki XRD grafiğinde görüldüğü gibi hiç enstatit fazına rastlanmadığı görülmektedir.

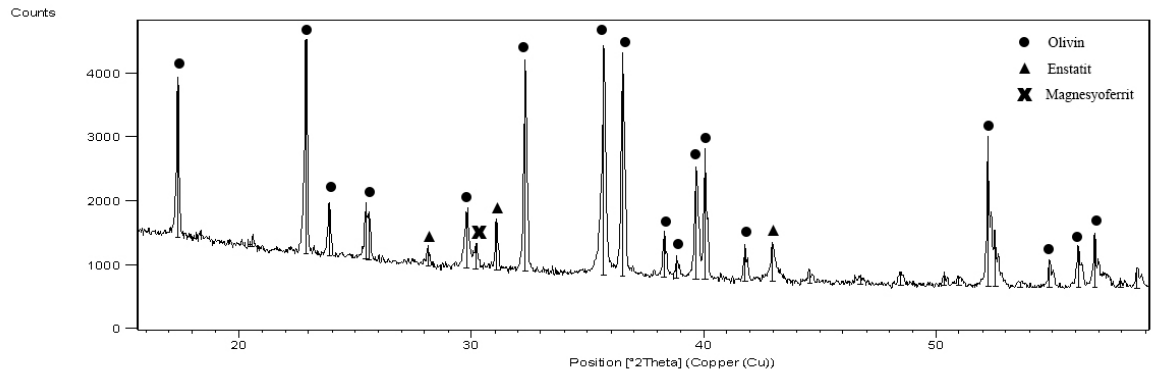
Ancak şekil 5.4 ve şekil 5.3'de görüldüğü gibi %10 ve %20 MgO içeren numunelerde enstatit fazına rastlandığı görülmektedir.

MgO miktarının artması, numunelerde enstatit fazının azalmasına neden olmaktadır. Buna göre olivin ceherinden refrakter üretiminde enstatit fazının oluşmaması için karışıma minimum %30 oranında MgO ilave edilmelidir.

5.3 Sürenin Faz Oluşumuna Etkisi



Şekil 5.6 : 10P1T140 numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 5.7 : 10P3T140 numunesine ait XRD grafiği.

Toplam ağırlığın %10'u MgO olan ve 1400 °C'de 1 ve 3 saatlik süre ile sinterlenen numunelerin XRD grafikleri karşılaştırıldığında, sürenin etkisi anlaşılmaktadır. Bu duruma göre şekil 5.6'de 1 saat sinterlenen numunede magnezyoferrit fazı oluşmazken, şekil 5.3'de görüldüğü gibi 3 saat sinterlenen numunede magnezyoferrit fazının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Buna göre magnezyoferrit fazının oluşmasını sağlayan en önemli parametrenin süre olduğu anlaşılmaktadır. Bileşimde %10 miktarında MgO bulunmasına rağmen, numunelerde 3 saatlik sinterlemesi süresinde magnezyoferrit fazı oluşmuştur.

Bunun yanı sıra, magnezyoferrit fazı, sadece 1400 °C'de sinterlenen numunelerde gözlemlenmiştir. Bu nedenle sürenin yanında sıcaklığın da magnezyoferrit fazının oluşmasında önemli bir rol oynadığı anlaşılmaktadır.

5.4 Mekanik Test Sonuçları ve Sonuçların İrdelenmesi

Sinterlenmiş numuneler, X-ışınları analizinden önce üç nokta eğme testine tabi tutulmuşlardır. Yapılan üç nokta eğme testinin değerleri çizelge 5.1' verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Üç nokta eğme testi sonuçları.

Numune Adı	σ_{ed}
10P3T130	-
30P3T130	-
20P3T135	1,85
20P1T140	1,13
20P3T140	2,23
20P3T145	2,78
20P6T140	3,27
30P1T140	1,42
30P2T140	2,01
30P3T140	2,80

Çizelge 5.1'de gösterildiği gibi, 1300 °C'de pişirilen numunelerde sinterleşme gerçekleşmemiş ve bu nedenle üç nokta eğme testinde sonuç vermemişlerdir.

3. Bölüm'de bulunan çizelge 3.6'ya göre, forsterit refrakterlerin eğme dayanımları 8 MPa olarak gösterilmiştir. Bu değer, test sonuçlarında elde edilen değerden yüksektir. Bu değere yakın değer elde edebilmek için, forsterit refrakter üretiminde bileşime spinel yapıcı bileşiklerin ilave edilmesi gerekmektedir.

Üç nokta eğme testi sonuçlarına göre, sıcaklık ve sinterleme süresinin artması, malzemenin mukavemetinde de artışa neden olmaktadır. %20 MgO içeren ve 3'er saat farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin sonuçları karşılaştırıldığında sıcaklığın etkisi açıkça görülmektedir. 1350 °C'de sinterlenen numunenin eğme dayanımı 1,85 MPa, 1400 °C'de sinterlenen numunenin eğme dayanımı 2,23 MPa ve 1450 °C'de sinterlenen numunenin eğme dayanımı 2,78 MPa olarak ölçülmüştür.

Malzemelerin eğme dayanımını arttıran diğer önemli parametre ise sinterleme süresidir. 1400 °C'de 1 saat sinterlenen numunenin eğme dayanımı 1,13 MPa iken, 1350 °C'de 3 saat sinterlenen numunenin eğme dayanımı 1,85 MPa'dır. Benzer şekilde 1450 °C'de 3 saat sinterlenen numunenin eğme dayanımı 2,78 MPa iken, 1400 °C'de 6 saat sinterlenen numunenin eğme dayanımı 3,27 MPa'dır. Sürenin artmasının malzemenin mukavemetinde artışa neden olması, yapılan X-ışınları analizine göre uzun sinterleme süresinde magnezyoferrit fazının oluşması ile paralellik göstermektedir.

Yine çizelge 5.1'e göre karışıma eklenen MgO miktarının, malzemenin eğme dayanımında artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. %20 MgO içeren ve 1400 °C'de 3 saat sinterlenen numune ile %30 MgO içeren ve yine 1400 °C'de 3 saat sinterlenen numuneyi karşılaştırdığımızda, eğme dayanımındaki fark anlaşılmaktadır. %20 MgO içeren numunenin eğme dayanımı 2,23 MPa iken %30 MgO içeren numunenin eğme dayanımı 2,80 MPa'dır.

Olivin cevherinden refrakter üretim prosesi Kümaş Manyezit A.Ş. Ar-Ge birimde endüstriyel şartlarda gerçekleştirilmiştir. Buna göre Ağırlıkça %10 ve %30 MgO içeren numuneler karıştırıldıktan sonra darbeli pres ile silindir şeklindeki kalıplarda preslenip, 1580 °C'de sinterlenmiştir.

Sinterleme işlemi, tünel fırında, Kümaş Manyezit A.Ş. manyezit refrakter üretim prosesi uyarınca 4 gün süre ile yapılmıştır. Sinterlenen numuneler yine Kümaş Manyezit A.Ş. Ar-Ge biriminde porozite, hacimsel yoğunluk ve soğuk basma mukavemeti testleri uygulanmıştır.

Yapılan testlerin sonuçları çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Fiziksel test sonuçları.

% MgO miktarı	% Porozite	Hacimsel Yoğunluk (g/cm ³)	SBM (MPa)
10	30,65	2,32	9,6
20	30,26	2,33	11,2
30	30,04	2,33	13,4

Endüstriyel olarak üretilen forsterit refrakterin porozite ve soğuk basma mukavemetleri karşılaştırıldığında, porozite miktarındaki artışın malzemenin mukavemetinde azalmaya neden olduğu doğrulanmıştır. Porozite miktarının fazla olması forsterit refrakterler için belirlenen değerin üstünde, dolayısı ile soğuk basma mukavemet

değeri, belirlenen değerin altındadır. Çizelge 3.6'da belirtilen porozite değeri %19-25 iken, yapılan test sonuçlarına göre bu değer % 30,04 - 30,65 olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde çizelge 3.6'da belirtilen soğuk basma mukavemet değeri 27 MPa iken, yapılan test sonuçlarına göre bu değer 13,4 MPa'dır.

Çizelge 5.3 : Porozite değerleri.

MgO (%)	Sinter Süresi	Sinter Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	% Porozite
30	1 saat	1400	31,40
30	2 saat	1400	29,12
30	3 saat	1400	28,07
10*	4 gün	1580	30,65
20*	4 gün	1580	30,26
30*	4 gün	1580	30,04

*Deneyler KÜMAŞ Manyezit A.Ş.'de yapılmıştır.

Porozite miktarının düşmesi, malzeme içerisinde oluşan spinel fazının artması ile sağlanabildiği 3 nokta eğme testlerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca KÜMAŞ Manyezit A.Ş.'de yapılan soğuk basma mukavemeti testleri de paralel sonuçlar vermiştir. Laboratuvar da gerçekleştirilen deneyler sonucunda üretilen numunelerin, ebdüstriyel ortamda üretilen numunelerden daha düşük poroziteye sahip olduğu çizelge 5.3'de görülmektedir. Bu farkın nedeninin numunelerin farklı prensipte çalışan pres cihazlarında preslenmiş olduğu düşünülmektedir. Ancak her iki deney setinde de, oluşan magnezyoferrit fazının, poroziteyi düşürdüğü, porozitendeki düşüşün ise, refrakter malzemenin mukavemetinde artışa neden olduğu doğrulanmıştır. Sonuçlar literatür ile kıyaslandığında, elde edilen değerlerin istenenden düşük olması nedeni ile, oluşan magnezyoferrit spinel (MF) miktarının, refrakter malzemenin yük altında çalışabilmesi için yeterli mukavemeti sağlayamadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle olivin ceherinden refrakter üretiminde hazırlanan harmana spinel yapıcı oksitelerin (Al_2O_3 , Cr_2O_3 vb.) ilave edilmesi gerekmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1.Bu çalışmada, Eğirdir/Ayvalıpınar yöresinden çıkarılan yerli olivin cevherinin refrakter malzemeye uygunluğu araştırılmıştır. Bu kapsamda, olivin cevherinin içerisinde bulunan ve malzemenin refrakterlik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen fayalit fazının, değişen oranlarda MgO ilavesi ile süre ve sıcaklık parametreleri göz önünde bulundurarak, magnezyoferrit fazına dönüşme koşulları incelenmiştir.

2.Geleneksel refrakter üretim yöntemi ile elde edilen numuneler mekanik testlerle ve XRD faz analizi ile incelenmiştir.

3.Çalışmada ilk grup deneyler sonucunda, mekanik testlerin yapılabilmesi için sinterleme sıcaklığının 1350 °C ve üzerinde yapılması gerektiği tespit edilmiştir.

4.Olivin cevherinde bulunan fayalit fazının, MgO ilavesi ile magnezyoferrit fazına dönüşebileceği ve bu durumun literatür ile uyumlu olduğu gösterilmiştir.

5.Sinterleme sıcaklığındaki ve sinterleme süresindeki artışın, bu tip malzemelerin mukavemetini arttıran magnezyoferrit fazının artışına sebep olduğu belirtilmiştir.

6.Karışım ilave edilen MgO miktarındaki artışın, sinterleme sırasında oluşan ve malzemenin refrakterlik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen estatit fazının oluşmasını engellediği tespit edilmiştir. %30 MgO içeren numunelerin hiçbirinde enstatit fazının oluşmadığı gözlemlenmiştir.

7.Deneysel çalışmalara endüstriyel fırınlar için hazırlanan numuneler ile devam edilmiştir. %10 ve %30 MgO içeren karışımların 1580 °C'de 4 gün süre ile pişirilmesi sonucunda soğuk basma mukavemet değerinin 13,4 MPa'a kadar arttırılabildiği görülmüştür. Bu konuda ileriki dönemde yapılacak çalışmalar için Al₂O₃ ve Cr₂O₃ ilaveleri ile deneylerin yapılması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Materials, A.S.F.T.** (2005). *Annual book of ASTM standards*, American Society for Testing and Materials.
- [2] **Sümer, G.** (2007). *Refrakter Malzemeleri Teknolojisi*, Güner Sümer.
- [3] **Güney, O.** (2008). Demir oksit (FeO) ilavesinin forsterit sentezine etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [4] **Schacht, C.A.** (2004). *Refractories Handbook*, Marcel Dekker, Inc.
- [5] **Şahin, A.** Refraktereler ve Endüstri Fırınları Ders Notu, *www.malzemebilimi.net*, (1), 92–93.
- [6] **Bor, F.Y.** (1989). *Ekstraktif Metalurji Prensipleri*, İstanbul Teknik Üniversitesi Rektörlüğü.
- [7] **Yılmaz, ., Toplan, H. ve Demirkıran, A.** Seramik Malzemeler, *Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, (1), 142.
- [8] **Yarbil, S.** (2012). Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin ve Refrakter Tuğlaların Bazı Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [9] **Gilchrist, J.D.** (1970). Yakıtlar ve Refrakter Malzemeler.
- [10] **Routschka, G. ve Wuthnow, H.** (2012). *Handbook of Refractory Materials Design, Properties and Testing*, Vulkan-Verlag GmbH.
- [11] **MTA**, <http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php?id=olivin>, alındığı tarih: 24.04.2016.
- [12] **Örgün, Y. ve Eraslan, C.** 21. Yüzyılda Olivin ve Türkiye'nin Olivin Potansiyeli, *Madencilik-Türkiye*, (23), 72.
- [13] **MTA**, http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_kullanım#olivin, alındığı tarih: 24.04.2016.
- [14] **Kleiv, R. ve Thornhill, M.** (2007). Predicting the neutralisation of acid mine drainage in anoxic olivine drains, *Minerals Engineering*.
- [15] **Raymond, E.B. ve Fred, A.H.** (1935). Forsterite and other magnesium silicates as refractories.
- [16] **Dombaycı, A.** (2007). Alümina – Spinel – Zirkonya ile çimentosuz kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ, İstanbul.

- [17] **Çolak, M., Oyman, A., Altun, A. ve Pişkin, .** (2004). Refractory Olivine Bricks Application From The Ağla-Köyceğiz (Turkey) Dunite, *Key Engineering Materials*.
- [18] **Kononov, M.E., Nikitenko, N.G., Afanas'ev, A.P. ve Orlov, V.A.** (2012). Technological Investigation of Olivines From Thr Kovdor Deposits, *Refractories and Industrial Ceramics*.
- [19] **Chesters, J.H.** (1973). *Refractories : production and properties*, The Metal Societyteel Institute.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Özgün Küçüköğlu
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.11.1984 Eskişehir
E-Posta : ozgunkucukoglu@gmail.com

PHOTO

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Y. Lisans**: Devam ediyor, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Müh.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- PRODUCTION OF OLIVINE BASED REFRACTORIES FROM DOMESTIC SOURCES. IMMC 2016