

**ALÜMİNA-SPİNEL-ZİRKONYA İLE ÇİMENTOSUZ
KENDİ KENDİNE AKABİLEN DÖKÜLEBİLİR
REFRAKTER GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Malz. Müh. Alper DOMBAYCI
506041421**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Temmuz 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2007**

**Tez Danışmanları : Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU
Yard.Doç.Dr. Yasemen K. KALPAKLI (Y.T.Ü.)**

**Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Serdar ÖZGEN
Doç.Dr. Z. Engin ERKMEN (M.Ü.)
Yard.Doç.Dr. Burak ÖZKAL**

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmalarım sırasında verdiği destekten dolayı değerli hocam Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında yol gösterici tavrı ve yardımları nedeni ile sayın hocam Yard. Doç. Dr. Yasemen Kutmen Kalpaklı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım bana verdikleri destekten ötürü SÜPERATEŞ A.Ş. Ailesine (Mustafa Bey, Nazım Bey, Servet Bey, Ziya Bey ve Savaş Bey'e) teşekkürlerimi sunarım.

Fırın kullanımındaki yardımlarından dolayı Nil Ünal'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında SEM incelemelerinde yardımlarını esirgemeyen, gösterdiği sınırsız anlayış ve sabırından ötürü Çiğdem Çakır'a teşekkürlerimi sunarım.

X-Işınları analizi incelemelerinde yardımlarından ötürü Araş. Gör. Tahsin Boyraz'a ve Esra Engin'e teşekkür ederim.

Partikül boyut dağılımı cihazındaki yardımından ötürü Umut Söyler'e ve bakalite alma cihazındaki yardımından dolayıda Tuğba Uçar'a teşekkür ederim

Tez düzeltmelerindeki yardımından ötürü Serhan Dombaycı'ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca verdikleri destekten ötürü İlyas Bayçora'ya ve Metin Kümet'e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi bu çalışmam sırasında da bana verdikleri destek, gösterdikleri duyarlılık ve anlayış için aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xii
1.GİRİŞ	1
2.TEORİK KISIM	3
2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması	3
2.1.1. Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	3
2.1.1.1. Şekli Refrakterler:.....	3
2.1.1.2. Şekilsiz Refrakterler:	3
2.1.1.3. Lifli Malzemeler:	4
2.1.2. Kimyasal Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	4
2.1.2.1. Oksit tuğlalar	4
2.1.2.2. Oksit Olmayan Tuğlalar.....	6
2.1.2.3. Kompozitler	6
2.2. Dökülebilir Refrakterler	8
2.2.1. Alümina Esaslı Dökülebilirlerin Sınıflandırılması	9
2.2.2. Alümina Esaslı Kendi Kendine Akabilen Dökülebilirler	11
2.2.3. Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakterlerin Bileşenleri	11
2.2.3.1. Alümina.....	11
2.2.3.2. Hidratlanabilir Alümina Bağlayıcılar	17
2.2.3.3. Magnezya.....	18
2.2.3.4. Sentetik Spinel	19
2.2.3.5. Zirkonya.....	21
2.2.4. $Al_2O_3 - MgO$ ve $Al_2O_3 - Spinel (MgAl_2O_4)$ Kompozitleri.....	25
2.2.5. $ZrO_2 - Al_2O_3 - MgO$ Kompoziti	27
2.2.6. Partikül Paketlenmesi.....	29
2.2.7. Refrakter Özellikleri	31
2.2.7.1. Yoğunluk ve Gözeneklilik	32
2.2.7.2. Mukavemet	32
2.2.7.3. Aşınma Direnci(ASTM C-704)	33
2.2.7.4. Sürünme Direnci ve Aşırı Süneklilik.....	34
2.2.7.5. Kırılma Tokluğu.....	34
2.2.7.6. Termal Genleşme	35
2.2.7.7. Termal Şok Direnci.....	35
2.2.7.8. Termal İletkenlik.....	36

2.2.7.9. Refrakterlerin Korozyonu	36
2.2.8. Dökülebilir Refrakterlerin Üretim Süreçleri	39
2.2.8.1. Stoklama	39
2.2.8.2. Kırma	40
2.2.8.3. Öğütme ve Sınıflandırma	40
2.2.8.4. Karıştırma	40
2.2.8.5. Sinterleme	42
2.2.9. Karakterizasyon Çalışmaları	44
2.2.9.1. Yığın Yoğunluk ve Görünür Gözeneklilik	44
2.2.9.2. X-Işını Analizi(XRD)	45
2.2.9.3. X-Işını Florışımı(XRF)	46
2.2.9.4. Tarama Elektron Mikroskopuyla İnceleme	47
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri	48
3.1.1.Tabular Alümina	48
3.1.2. Kalsine Alümina	49
3.1.3. Reaktif Alümina	50
3.1.4 α -300 Hidratlanabilir Çimentosuz Bağlayıcı	51
3.1.5. Magnezyum Oksit (MgO).....	52
3.1.6. Sentetik Spinel(AR-78).....	52
3.1.7. Zirkonya(ZrO_2)	53
3.2. Numunelerin Hazırlanması	54
3.2.1. Numunelerin Üretimi	54
3.2.2. Numunelerin sınıflandırılması	55
3.2.2.1. 1. Grup Numuneler	55
3.2.2.2. 2.Grup Numuneler	57
3.2.2.3. 3.Grup Numuneler	57
3.2.2.4. 4. Grup Numuneler	58
3.3. Numuneler Yapılan Testler	59
3.3.1. Akışkanlık Testi	59
3.3.2. Görünür Gözeneklilik ve Yığın Yoğunluğun Belirlenmesi	60
3.3.3. Soğuk Basma Mukavemeti	60
3.3.4 Curuf Testi	61
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1. 1. Grup Numunelere Ait Sonuçlar ve Partikül Boyut Dağılımının Etkisi	63
4.1.1. Partikül Boyut Dağılımı Parametresinin Kullanılan Su Oranına Etkisi....	63
4.1.2. Partikül Boyut Dağılımı Parametresinin Akış Özelliklerine Etkisi	64
4.1.3. Partikül Boyut Dağılımı Parametresinin Görünür Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi	64
4.1.4. Partikül Boyut Dağılımı Parametresinin Soğuk Basma Mukavemetine Etkisi	65
4.1.5. Partikül Boyut Dağılımı Parametresinin Hacim Daralmasına Etkisi.....	66
4.1.6. 1.Grup Numunelerin X-Işınları Analizi	67
4.1.7. 1. Grup Numunelerin SEM İncelemesi.....	68
4.1.8. Curufa Karşı Dayanım Testi	69
4.2. 2. Grup Numuneler ve Magnezya Katkısının Refrakter Özellikler Üzerine Etkisi	72

4.2.1. Magnezya Katkısının Kullanılan Su Oranına Etkisi.....	72
4.2.2. Magnezya Katkısının Görünür Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi.....	72
4.2.3. Magnezya Katkısının Soğuk Basma Mukavemetine Etkisi.....	74
4.2.4. 2.Grup Numunelerin X-Işınları Analizi.....	74
4.2.5. 2.Grup Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri	76
4.2.6. Curufa Karşı Dayanım Özellikleri	79
4.3. 3.Grup Numuneler ve Sentetik Spinelin Özellikler Üzerine Etkisi	80
4.3.1. Spinel İlavesinin Kullanılan Su Miktarına, Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi	80
4.3.2. Spinel İlavesinin Soğuk Basma Mukavemeti Üzerinde Etkisi	82
4.3.3. 3.Grup Numunelerin X-Işınları Analizi	83
4.3.4. 3.Grup Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri	84
4.3.5. Curufa Karşı Dayanım Özellikleri	86
4.4. 4 .Grup Malzemeler ve Zirkonyanın Özellikler Üzerine Etkisi.....	88
4.4.1. Zirkonya İlavesinin Kullanılan Su Oranına Etkisi.....	88
4.4.2. Zirkonya İlavesinin Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi.....	89
4.4.3. Zirkonya İlavesinin Soğuk Basma Mukavemetine Etkisi.....	90
4.4.4. 4.Grup Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri	90
4.4.5. Curufa Karşı Dayanım Özellikleri.....	98
4.4.6. 4.Grup Numunelerin X-Işınları Analizi	102
4.5. Toplu Sonuçlar.....	103
5. GENEL SONUÇLAR	104
YARARLANILAN KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ.....	110

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Başlıca Alümina ve Alümina-Silikat Agregaları.....	10
Tablo 2.2	Bazı yaygın olarak kullanılan refrakter dolgu ve modifiye ediciler.....	10
Tablo 2.3	Reaktif alüminanın içerdiği safzılıklar ve spesifik yüzey alanı değeri..	16
Tablo 2.4	α -300 için ürün datası.....	18
Tablo 3.1	Tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	48
Tablo 3.2	Deneylerde kullanılan tabular alüminanın partikül boyutu aralıkları....	48
Tablo 3.3	Deneylerde kullanılan kalsine alüminanın kimyasal bileşimi.....	49
Tablo 3.4	Bu araştırmada kullanılan reaktif alüminanın kimyasal bileşimi.....	50
Tablo 3.5	α -300 bağlayıcısının kimyasal içeriği.....	51
Tablo 3.6	Sinter magnezyanın XRF cihazı ile bulunan kimyasal bileşimi.....	52
Tablo 3.7	Sentetik spinelin kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri.....	53
Tablo 3.8	Zirkonayaya XRF ile yapılan analiz sonucu.....	54
Tablo 3.9	Denemelerde kullanılan numunelerin bileşimleri.....	56
Tablo 3.10	2.Grup numunelerin bileşimleri.....	57
Tablo 3.11	3.Grup numunelerin bileşimleri.....	58
Tablo 3.12	4.Grup numunelerin bileşimleri.....	59
Tablo 3.13	Erdemir çelik potası curufunun kimyasal bileşimi.....	61
Tablo 4.1	Bütün deneylere ait sonuçların tablo halinde gösterimi.....	101
Tablo 5.1	Her gruptaki en iyi özelliklere sahip refrakterlere ait sonuçların Gösterimi.....	103

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Refrakterlerin genel olarak üretim akım şeması.....	7
Şekil 2.2	Alümina toz üretiminde kullanılan Bayer İşlemi'nin akış şeması.....	13
Şekil 2.3	MgO-Al ₂ O ₃ 'e ait ikili faz diyagramı.....	21
Şekil 2.4	Zirkonyanın sahip olduğu kristal yapılar.....	22
Şekil 2.5	Zirkonyanın dönüşüm toklaşmasının nedeninin şekli.....	24
Şekil 2.6	Al ₂ O ₃ – ZrO ₂ 'ye ait ikili faz diyagramı.....	28
Şekil 2.7	Mikrosilika ilavesine bağlı olarak partikül boyut dağılımı.....	31
Şekil 2.8	Dökülebilir refrakterlerin üretim akım şeması.....	41
Şekil 2.9	Sinterlenmeden önceki ve sonraki toz partiküllerinin şekli.....	42
Şekil 2.10	Bakır toz partiküllerinin sinterleme aşamaları.....	42
Şekil 2.11	Nikel tozunun sinterlenmesi sırasında boyun oluşumunun ilk safhaları.....	43
Şekil 2.12	Taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş polen görüntüsü.....	47
Şekil 3.1	Deneylerde pan olarak kullanılan tabular alüminanın partikül partikül boyut dağılımı.....	49
Şekil 3.2	Kalsine alüminanın partikül boyut analiz grafiği.....	50
Şekil 3.3	Kalsine alüminanın partikül boyut analiz grafiği.....	51
Şekil 3.4	Deneylerde kullanılan alfabond 300'ün partikül boyut dağılımı.....	51
Şekil 3.5	MgO'nun partikül boyutu dağılımı analiz grafiği.....	52
Şekil 3.6	Çalışmalarda kullanılan sentetik spinelin partikül boyutu dağılımı analiz grafiği.....	53
Şekil 3.7	Deneylerde kullanılan zirkonyanın X-ışınları analizi.....	54
Şekil 3.8	Akış testi düzeneği.....	59
Şekil 4.1	Partikül boyut dağılım parametresinin kullanılan su oranına etkisi.....	63
Şekil 4.2	Partikül boyut dağılım parametresinin akış özelliklerine etkisi.....	64
Şekil 4.3	Partikül boyut dağılım parametresinin görünür gözeneklilik üzerine etkisi.....	65
Şekil 4.4	Partikül boyut dağılım parametresinin yığın yoğunluğa etkisi.....	65
Şekil 4.5	Partikül boyut dağılım parametresinin soğuk basma mukavemetine etkisi.....	66
Şekil 4.6	Partikül boyut dağılım parametresinin hacim daralmasına etkisi.....	67
Şekil 4.7	Üretilen bu refraktere yapılan X-ışınları analizi sonucu.....	67
Şekil 4.8	q=0,24'e göre hazırlanan refrakterin SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.9	q=0,24'e göre haz. refrakterin curufla korozyona uğramış ara yüzeyi.....	69
Şekil 4.10	Curuf testi yapılmış malzemenin curuf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden soğuk bölgeye kadar elde edilmiş EDS analizi sonuçları.....	70
Şekil 4.11	Curuf testi yapılmış malzemenin curuf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden soğuk bölgeye çekilmiş SEM resimleri.....	71
Şekil 4.12	Refrakter içerisindeki MgO oranının harcanan su miktarına oranı.....	72
Şekil 4.13	q=0,24 durumunda 1650°C'de pişirilmiş numunelerde magnezyanın görünür gözenekliliğe etkisi.....	73
Şekil 4.14	q=0,24 durumunda 1650°C'de pişirilmiş numunelerde magnezyanın yığın yoğunluğuna etkisi.....	73
Şekil 4.15	q=0,24 durumunda 1650°C'de pişirilmiş numunelerde magnezyanın soğuk basma mukavemetine etkisi.....	74
Şekil 4.16	q=0,24 durumunda 1650°C'de pişirilmiş numunelerin X-ışınları analiz sonuçları.....	76

Şekil 4.17	$q=0,24$ durumunda 1650°C 'de pişirilmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	78
Şekil 4.18	2.Grup refrakterlerin curufla korozyona uğramış ara yüzeyleri.....	79
Şekil 4.19	Curufun %3,4,5 ve 6 MgO katkılı refrakterlerine yayınma alanları.....	80
Şekil 4.20	Spinel miktarına bağlı olarak değişen tüketilen su miktarı.....	81
Şekil 4.21	Spinel miktarının görünür gözenekliliğe etkisi.....	81
Şekil 4.22	Spinel miktarının yığın yoğunluğa etkisi.....	82
Şekil 4.23	Spinel miktarının soğuk basma mukavemeti üzerinde etkisi.....	82
Şekil 4.24	$q=0,24$ 'e hazırlanan dökülebilir refrakterlerin 1650°C 'de sinterlenen numunelerinin X-ışınları analiz sonuçları.....	84
Şekil 4.25	$q=0,24$ 'e göre hazırlanan 3.grup refrakterlerin 1650°C 'de sinterlendikten sonra taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş mikroyapı fotoğrafları.....	86
Şekil 4.26	3.Grup refrakterlerin curufla korozyona uğramış ara yüzeyleri.....	87
Şekil 4.27	Çelikhane curufunun spinel katkılı refrakterlerde yayınım alanları.....	88
Şekil 4.28	Kullanılan su miktarının ilave edilen ZrO_2 ile değişimi.....	89
Şekil 4.29	Zirkonya ilavesiyle görünür gözenekliliğin değişim grafiği.....	89
Şekil 4.30	Zirkonya ilavesiyle yığın yoğunluğun değişim grafiği.....	89
Şekil 4.31	Zirkonya ilavesiyle soğuk basma mukavemetinin değişim grafiği.....	90
Şekil 4.32	%1Zirkonya katkılı refrakterin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve eds analizleri.....	92
Şekil 4.33	%2 Zirkonya katkılı refrakterin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve eds analizleri.....	94
Şekil 4.34	%3 Zirkonya katkılı refrakterin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve eds analizleri.....	96
Şekil 4.35	%4 Zirkonya katkılı refrakterin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve eds analizleri.....	97
Şekil 4.36	4.Grup numunelerin curufla korozyona uğramış ara yüzeyleri.....	98
Şekil 4.37	Curufun %1,2,3 ve 4 ZrO_2 katkılı refrakterlerine yayınma alanları.....	99
Şekil 4.38	Curuf testi yapılmış %1 zirkonya katkılı refrakterin, curuf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden soğuk bölgeye kadar elde edilmiş EDS analizi sonuçları	101
Şekil 4.39	4.Gruba ait numunelerin X-ışınları paternleri.....	102

ÖZET

Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler özellikle metalurji sektöründe son yıllarda kullanımı ve önemi artan bir refrakter malzeme çeşididir. Bu sınıfa giren refrakterler, herhangi bir dış kaynaklı mekanik etkiye ihtiyaç duymadan yerçekiminin etkisi ile bulunduğu kalıbın şeklini alan dökülebilirlerdir. Bu sınıfa giren refrakterlerin hazırlanmasında kendi kendine yayılmayı sağlayabilmek için harman içindeki partikül paketlenmesinin çok iyi ayarlanması gerekmektedir. Ayrıca kendi kendine yayılabilen malzemelerde kullanılan dispersan, kullanılan su oranı, süper incelerin miktarı ve çeşidi, serbest akışı etkileyen diğer parametrelerdir.

Dökülebilir refrakterlerde bağlayıcı görevi gören ancak malzemenin yüksek sıcaklıktaki performansının kötüleşmesine neden olarak malzemenin korozyon direncini önemli oranda düşüren çimentonun yerine yeni bağlayıcılar geliştirilmesine son zamanlarda önem verilmektedir. Çimentonun içerdiği CaO yüksek sıcaklıkta silika ve alüminayla reaksiyona girerek refrakterde sıvı faz oluşmasına neden olmaktadır. Bundan ötürü çimento malzemenin yüksek sıcaklık performansını olumsuz yönde etkiler.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, kendine kendine yayılabilen çimentosuz dökülebilir refrakterde partikül boyut dağılımının etkisi incelenmiştir. Bu bölümde Andreassen denklemindeki partikül boyut dağılım modülüne yani q 'ya 0,23; 0,24; 0,25 ve 0,26 değerleri verilerek partikül boyut dağılımının, tabular alümina esaslı kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter malzemelerde akış, gözeneklilik, yığın yoğunluğu, soğuk basma mukavemeti ve korozyon direnci üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca X-ışınları ve SEM yardımı ile faz analizleri ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre partikül boyut dağılım parametresinin 0,23 ve 0,24 değerlerine göre hazırlanan kompozisyonlarda özellikler diğerlerine kıyasla iyi çıkmıştır. Partikül boyut dağılım parametresi 0,23 olduğu zaman gözeneklilik %20, yığın yoğunluk $3,06 \text{ g/cm}^3$ iken soğuk basma mukavemeti 68 MPa çıkmıştır. Bununla birlikte partikül boyut dağılım parametresi 0,24 olduğu takdirde gözeneklilik değeri %20,05, yığın yoğunluk $3,05 \text{ g/cm}^3$ ve mukavemet 63,8

MPa bulunmuştur. Bununla birlikte malzemenin akış özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Bu değere göre hazırlanan dökülebilirde akış değeri 210 mm olarak bulunup, bu değer diğerleri arasında en yüksek olanıdır. Kendi kendine yayılabilen refrakterlerde akış, en önemli parametrelerden biri olduğu için ve diğer fiziksel özelliklerde çok büyük oranda fark olmadığı için partikül boyut dağılım parametresinin 0,24 değerine göre hazırlanan refrakter malzeme en iyi olarak seçilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise birinci çalışmada optimum bulunan partikül boyut dağılım parametresi değerine(0,24) göre hazırlanan sisteme %3,4,5 ve 6 oranında deniz suyu sinter MgO'su katılırken, sistemden aynı oranda ve aynı partikül boyut aralığında tabular alümina sistemden çekilmiştir. %5 MgO katkılı refrakter malzeme için; gözeneklilik %23,45, yığın yoğunluk 2,83 g/cm³ iken soğuk basma mukavemeti 67,2 MPa çıkmıştır. Refrakter malzeme içinde MgO ile Al₂O₃ yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek yerinde spinel oluşumunu sağlayarak malzemenin curuf direncinde iyileşmeye yardımcı olmuştur. Yapılan testler sonucu %5 MgO katkılı refrakter malzeme diğerlerine kıyasla genel olarak daha iyi özellikler göstermiştir. Korozyon testi sonucu bu malzemede curufun yayınıminin 390 mm² olduğu hesaplanarak bu malzemenin çelik curufuna karşı diğerlerine göre daha yüksek oranda direnç gösterdiği tespit edilmiştir.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında ise partikül boyut dağılım parametresi 0,24'e göre hazırlanan harmana %15,20,25 ve 30 oranında spinel katılarak hazırlanan refrakterlerin özellikleri incelenmiştir. %30 oranında spinel katkılı malzeme için; gözeneklilik %21,62 , yığın yoğunluk 2,82 g/cm³ iken soğuk basma mukavemeti 78 MPa ve curuf yayınımi 312 mm² olarak tespit edilmiştir ve %30 sentetik spinel katkılı refrakter malzeme, diğerlerine göre en iyi olarak tespit edilmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında ise, ikinci aşamada optimum bulunan MgO katkısı baz alınarak hazırlanan kompozisyona %1,2,3 ve 4 oranında ZrO₂ katkısı yapılarak hazırlanan refrakterlerin özellikleri incelenerek kıyaslama yapılmıştır. %1 zirkonya katkılı malzemede 356 mm² curuf yayınımi alanı tesbit edilmiş olup soğuk basma mukavemeti 79,2 MPa olarak ölçülmüştür. Ayrıca bu malzemenin görünür gözenekliliği 23,19 ve yığın yoğunluğu 2,84 g/cm³ bulunmuştur.

Ayrıca deneyler sırasında kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter hazırlanırken minimum oranda su kullanılmaya dikkat edilmiştir. Bu çalışmadaki bütün refrakter malzemeler 1650 °C’de sinterlenmiştir.

DEVELOPMENT OF THE ZERO-CEMENT SELF-FLOW CASTABLE REFRACTORIES BASED ON ALUMINA-SPINEL-ZIRCONIA

SUMMARY

Self flow castables are used more and more and are getting more importance especially in metallurgy industry in recent years. Self flow castables can fill into the mold under the action of gravity without applying any external energy to the castable. In this class of refractories, particle packing characteristics of these castables during preparation must be optimized in order to achieve good self flow. Also type of dispersant, consumed water content, ratio of super fines and their types are other parameters which affect self flowing properties of castable.

Cement which is used in castable refractories as a binder deteriorates high temperature performance of castables and reduces the corrosion resistance of refractories. For this reason, new types of binders have been developed for using in castables instead of cement. CaO which is present in cement reacts with silica and alumina at elevated temperature and then liquid phase appears in the refractories..

In the first stage of this work, the effect of particle size distribution on the refractory properties of the self-flow was studied. The composition of the refractory castable consisting of various particle size distributions was determined according to Andreassen packing model, with particle size distribution parameter (q) of 0.23, 0.24, 0.25 and 0.26. The flow diameter, porosity, bulk density, cold crushing strength and corrosion resistance similar refractories were examined. And also phase analysis and microstructure analysis of the refractories were done with XRD and SEM. According to the test results, the refractories which were prepared via $q = 0,23$ and $0,24$ showed better physical properties than the others. The results indicated that cold crushing strength of 68MPa, flow diameter of 200mm, apparent porosity of %20 and bulk density of $3,06 \text{ g/cm}^3$ were obtained when particle size distribution parameter was adjusted as 0,23. However the cold crushing strength of 63,8MPa, flow diameter of 210mm, apparent porosity of %20,05 and bulk density of $3,05 \text{ g/cm}^3$ were obtained

when particle size distribution parameter was 0,24. Because of the best flow was obtained with $q=0,24$, the batches were prepared according to the $q=0,24$ in the following steps.

In the second part of this thesis, MgO was added as 3 wt %, 4 wt%, 5 wt%, and 6 wt% of the total composition prepared with $q=0,24$. The magnesia particles reacted with alumina particles at elevated temperature and then the spinel particles formed. The spinel particles increased the corrosion resistance of the materials. According to the test results, the self-flow castable refractory which was prepared with %5 MgO addition showed superior properties than the others. The cold crushing strength of 67,2MPa, apparent porosity of %23,45 and bulk density of 2,83 g/cm³ were obtained via the addition of %5 MgO. The refractory material including %5 MgO showed better result than others according to the corrosion test in this group. The diffusion field of the slag in this material was 390 mm² and this material performed better resistance against the steel slag.

In the third part of this thesis, synthetic spinel was added as 15 wt %, 20 wt%, 25 wt%, and 30 wt% of the total composition prepared with $q=0,24$. Cold crushing strength of 78MPa, apparent porosity of %21,62, bulk density of 2,82 g/cm³ and slag penetration area of 312mm² were obtained via the addition of %30 spinel after the tests. This material was chosen as the best material in this group.

In the final stage, In the final part of this thesis, zirconia was added as 1 wt %, 2 wt%, 3 wt%, and 4 wt% of the total composition prepared with $q=0,24$ and 5 wt % MgO. Namely zirconia powders were included to the best composition in the second stage according to the ratios. A cold crushing strength of 79,2MPa, apparent porosity of %23,19, bulk density of 2,84 g/cm³ and slag penetration area of 356mm² were obtained following the addition of %1 zirconia. And this material was chosen as the best material in this group.

Also the water contents were kept minimum during the mixing of the self-flow castables. And the sintering temperature of all the refractory materials in the experiments was 1650°C.

1.GİRİŞ

Refrakter malzemelerin tanımı; ısıya dayanıklı olan ve farklı açılarda mekanik gerilme ve deformasyona, termal gerilmeye, katı, sıvı, gaz korozyon / erozyonuna, gaz difüzyonuna ve farklı sıcaklıklarda mekanik aşınmaya karşı dirençli olan malzemeler şeklindedir. Farklı özelliklere sahip refrakterler kullanım yerlerine uygunluğuna göre dizayn edilip üretilirler.

Başka bir tanıma göre de, geleneksel olarak; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplanmasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden ve fiziksel-kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemelere refrakter malzemeler denilmektedir.

ISO tarafından ise refrakter malzemeler şöyle tanımlanmaktadır: “Refrakter Malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500 °C olan malzeme ve mamullerdir”[1,2].

Refrakterler tekrarlı soğutma ve ısıtmalarda oluşan hızlı sıcaklık artışı ve azalışına direnç göstererek mekanik dayanımlarını belli oranda korurlar.

Refrakterler iyi ısısal kararlılıklarından ötürü, fırınlarda, ocaklarda, su ısıtmalarında kullanılan ocak veya sobalarda, yakma fırınlarında, demir ve çelik endüstrisinde, demir dışı metallerde, çimento endüstrisinde ve diğer bazı yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılan alanlarda kullanılırlar[2].

Farklı kalitelerde, formlarda ve şekillerde refrakterlerin uygulamaları vardır. Kullanılacak yere göre en uygun refrakter veya refrakterler seçimi bir zorunluluktur.

Bu seçimi yaparken kullanılacak hammadde, yakıtlar ve süreç koşulları üzerinde durulması gereken konulardır[3].

Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir:

- Elektriği iyi iletmezler.
- Yük altında kırılganlardır.
- Erime noktaları yüksektir.
- Havada stabildir ve oksidasyona maruz kalmazlar.
- Mikro ve makro yapıda heterojendir.

2.TEORİK KISIM

2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Refrakterler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Bazı refrakterler temel olarak tek bir kimyasal bileşene sahip iken, çoğunluğu birden fazla bileşenin oluşturduğu bir kompozisyona sahiptir. Refrakterlerin pH ölçümlerinin yapılmamasına rağmen kimyasal olarak sınıflandırma yaptığımız takdirde genel olarak asidik, bazik ve nötral olarak gruplandırabiliriz. RO_2 gibi bileşenden oluşan refrakterler (örnek olarak ; SiO_2 ve ZrO_2) asidik, RO (MgO , CaO) tipindeki bileşenden oluşanlar bazik ve R_2O_3 (Al_2O_3 ve Cr_2O_3) tipindekiler ise nötral sınıfa girmektedirler.

2.1.1. Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

2.1.1.1. Şekli Refrakterler:

Tuğlalar: Belirli şekillere sahip ve fırın hatlarında, cam tanklarında, yakma fırınlarında, çimento fırınlarında ve benzeri yerlerde kullanılırlar.

İzole ateş tuğlası: Düşük ısı iletkenliğe sahip ateş tuğlasıdır.

2.1.1.2. Şekilsiz Refrakterler:

Harçlar: Astar içinde tuğlaları birbirine yapıştırmak için kullanılan malzemelerdir.

Dökülebilirler: Hidrolik çimento veya kimyasal bağlayıcı ile hammaddelerin karışımı ile elde edilen refrakterlerdir. Bunlar su ile karıştırılarak, döküm metodu ile şekillendirilerek ocak astarlarında , fırınlarda ve benzeri yerlerde kullanılırlar.

Plastikler: Hammadelerle plastik malzemelerin uygun oranda su ile karıştırılması ile elde edilerek kabaca şekillendirilen refrakterlerdir. Bazı durumlarda kimyasal ilaveler düşük sıcaklıkta karışımın sertleşmesi için yapılır.

Tabanca karışımları: Duvar ve yapıların yüzeylerinin üzerine tabanca yardımıyla püskürtülerek sıkılan refrakterlerdir. Soğuk ve sıcak tamir için kullanılmak üzere iki çeşidi bulunur.

Dolgu karışımları: Isıtmadan sonra oluşan seramik bağların yardımıyla güçlendirilmiş granüler refrakterlerdir. Dolgu karışımları daha az plastikliğe sahiptir ve havalı tokmak yardımı ile yerleştirilirler.

Slinger karışımları: Slinger makinası ile yerleştirilen refrakterlerdir.

Yama malzemeleri/Kaplama Malzemeleri: Kontrollü partikül boyutuna sahip ve refrakter harç malzemelerine benzer özellik gösteren refrakterlerdir. Bunların yama ve kaplama uygulamalarında kullanımı kolaydır.

Hafif Ağırlıktaki Dökülebilirler: Hidrolik çimento ve hafif ağırlığı olan gözenekli yapıya sahip hammaddelerin birbirleriyle karıştırılmasıyla elde edilen refrakterlerdir. Bunlar su ile karıştırılırlar ve döküm metodu ile şekillendirilirler. Ocak astarlarında, fırınlarda ve benzeri yerlerde kullanılırlar.

2.1.1.3. Lifli Malzemeler:

Seramik fiberler: Yapay olarak hazırlanmış lifli refrakter malzemelerdir. Bunlar örtü, modül, vakum formu, ip, gevşek fiber ve benzeri malzemelerdir

2.1.2. Kimyasal Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

2.1.2.1. Oksit tuğlalar

SiO_2 :

Silika: Yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemete, düşük özgül ağırlığa, düşük sıcaklıkta yüksek genleşme katsayısına, yüksek sıcaklıkta düşük genleşme katsayısına sahiptir.

Ergitilmiş silika: Düşük ısı genleşme katsayısına, yüksek ısı şok direncine, düşük termal iletkenliğe, düşük özgül ağırlığa ve düşük özgül ısıya sahiptir.

Al_2O_3 :

Alümina(Al_2O_3) ve yüksek alümina(Al_2O_3 - SiO_2): Yüksek refrakterlik, yüksek mekanik mukavemet, yüksek cüruf direnci, yüksek özgül ağırlık ve görel olarak yüksek ısı iletkenliğe sahiptir.

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$:

Roseki ve Şamot(Ateş kili) : Düşük ısı genleşme katsayısı, düşük ısıl iletkenlik, düşük özgül ağırlık ve ısı, yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet ve düşük cüruf penetrasyonu özelliklerine sahiptir.

ZrO_2 :

Zirkon($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$) : Yüksek ısıl şok direncine, yüksek cüruf direncine ve yüksek özgül ağırlığa sahiptir.

Zirkonya($\text{ZrO}_2\text{-CaO}$): Yüksek ergime noktasına, ergimiş metaller karşısında düşük ısılatılmaya, düşük ısıl iletkenliğe, yüksek korozyon direncine ve yüksek özgül ağırlığa sahiptirler.

CaO :

Kireç : Yüksek cüruf direncine ve düşük hidrasyon direncine sahiptir.

MgO :

Magnezya : Yüksek refrakterlik, göreceli olarak yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet, yüksek bazik cüruf direnci, düşük ısıl şok direnci ve aşırı nemli ortamlarda düşük dayanım özelliklerine sahiptir.

Cr_2O_3 :

Krom($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Yüksek refrakterlik, yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet ve düşük ısıl şok direnci özelliklerine sahiptir.

$\text{MgO- Cr}_2\text{O}_3$:

Magnezya-krom($\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$): Yüksek refrakterlik, yük altında yüksek refrakterlik, yüksek bazik cüruf direnci, göreceli olarak iyi ısısal şok direnci (yüksek MgO tuğlalarında) ve yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet değerlerine sahiptir.

MgO-CaO :

Dolomite: Yüksek refrakterlik, yük altında yüksek refrakterlik, yüksek bazik cüruf direnci, yüksek miktarda nemli ortamlarda düşük dayanıklılık ve yüksek ısıl genleşme katsayısı özelliklerine sahiptir.

MgO-Al₂O₃:

Spinel: Yüksek ısıl şok direnci, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet ve yüksek cüruf direnci özelliklerine sahiptir[3].

2.1.2.2. Oksit Olmayan Tuğlalar

C:

Karbon(C+SiC): Yüksek refrakterlik, yüksek cüruf direnci ve düşük oksidasyon direncine sahiptir.

SiC:

Silisyum Karbür: Yüksek refrakterlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, yüksek ısısal iletkenlik, yüksek ısısal şok direnci, yüksek sıcaklıkta düşük oksidasyon direnci, ve yüksek cüruf direncine sahiptir.

SiC-C:

Silisyum Karbür-Grafit: Yüksek refrakterlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, yüksek ısısal iletkenlik ve yüksek ısısal şok direnci özelliklerine sahiptir.

SiC-Si₃N₄:

Silikon Nitrit: Yüksek mukavemet, yüksek ısısal şok direnci ve göreceli olarak yüksek oksidasyon direnci özelliklerini gösterir[3].

2.1.2.3. Kompozitler

Al₂O₃-C:

Alümina-Karbon: Yüksek refrakterlik, yüksek ısısal şok direnci ve yüksek korozyon direnci özelliklerini taşır.

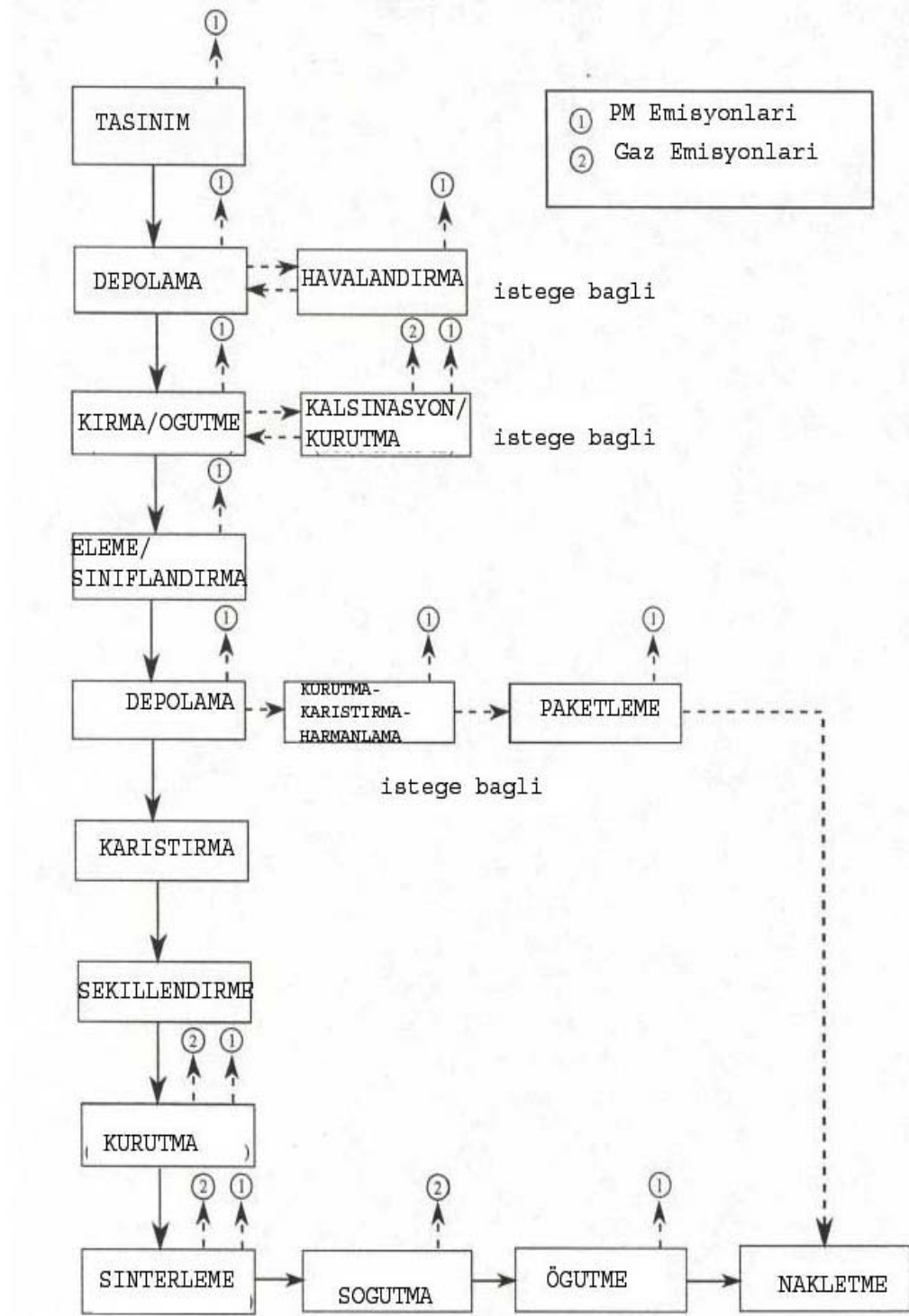
MgO-C:

Magnezya-Karbon: Yüksek cüruf direnci ve yüksek ısısal şok direncine sahiptir.

Al₂O₃- SiO₂ -C-SiC:

Yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet ve yüksek ısısal şok direnci gösterir[3].

Refrakterlerin genel olarak üretimi aşağıda görüldüğü gibi yapılmaktadır.



Şekil 2.1: Refrakterlerin genel olarak üretim akım şeması[3].

2.2. Dökülebilir Refrakterler

Dökülebilir refrakterler en yaygın monolitik malzeme tipidir. Dökülebilir refrakterler İkinci Dünya Savaşı sırasında Amerika Birleşik Devletleri'nde petrol rafinerilerinde ve kaynatma kazanlarında kullanılan özel şekilli tuğlaların yerine geçmesi için geliştirilmiştir. Savaştan sonra Japonya'da da lokal olarak üreilmeye başlanmış ve ilk olarak kullanılmaya başlandıktan sonra, dökülebilir refrakterlerin kullanım kolaylığı ve esnekliğinden ötürü çelik endüstrisinde daha geniş biçimde kullanım alanı bulmuştur. Kullanım metodları geleneksel olarak döküm, vibrasyonla döküm, pompalama, enjeksiyon, tabanca ile püskürtme ve mala ile sıvama'dır[3].

Dökülebilir refrakterler, refrakter partiküllerinin, matrikslerinin, bileşenlerinin, bağlayıcı ajanların ve çeşitli ilavelerin ön bir karıştırılmaya tabi tutulmuş kombinasyonlardır. Dökülebilir refrakterlerde bağlayıcı ajan olarak genelde kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmasına rağmen son yıllarda diğer çeşit bağlayıcıların kullanılışında artış gözlemlenmektedir. Genel olarak tüm dökülebilirler içerdikleri bileşenler sayesinde 1850 °C'ye kadar olan servis sıcaklıklarında kullanılabilirler.

Dökülebilir refrakterler çok geniş malzeme gruplarıdır ve çeşitli yollarla veya karakteristik özelliklerinin kombinasyonlarına göre sınıflandırılabilirler. İlk bölme işlemi kimyasal özelliklerine dayanarak yapılandır. Bu bölme işlemi alümina ve alümina-silikat temelli refrakterleri bazik olan dökülebilirlerden örnek olarak magnezit ve dolomit gibi bazik refrakter oksitlerden ayırır. Bazik dökülebilir refrakterlerin uygulama alanları, alümina ve alümina-silikat esaslı dökülebilirler göre daha azdır. Bazik esaslı dökülebilirlerin büyük çoğunluğu bazik cüruf ortamlarının bulunduğu örnek olarak çelik, bakır ve kurşun işlem potalarının kullanıldığı alanlarda kullanılmaktadır. Satılan bazik dökülebilirlerin tonajı diğer çeşit dökülebilirler göre çok daha azdır ve üretilen tüm dökülebilirlerin %20'sini oluşturmaktadır[4].

2.2.1. Alümina Esaslı Dökülebilirlerin Sınıflandırılması

1. Kimya ve /veya mineraloji

- a. Alümina miktarı/refrakterlik
- b. Mineral tabanına göre (müllit, fuse silika, vb.)

2. Yoğunluk/Isısal yalıtkanlık değeri

- a. Yoğun
- b. Orta
- c. Hafif ağırlıkta/yalıtkan

3. Çimento miktarı(Çimentodaki CaO'e göre)

- a. Klasik ($> \% 2,5$ CaO)
- b. Düşük Çimentolu($\% 1-2,5$ CaO)
- c. Ultra düşük çimentolu ($\% 0,2-1$ CaO)
- d. Çimentosuz ($< \% 0,2$ CaO)

4. Akış ve yerleşme karakteristiklerine göre

- a. Titreşimle
- b. Dökümle
- c. Akızsız
- d. Püskürtme ile

Refrakter agregaları dökülebilir refrakterin temel iskeletini oluşturur ve reçetelerde miktar olarak en yüksek oranda bulunurlar. Agregaların boyutu 20 mm den 300 mm (50 Mesh) 'e kadar değişebilir ve istenilen partikül boyutunu yakalamak ve aynı zamanda istenilen paketleme yoğunluğuna ulaşmak için farklı oranlarda bileşimde beraber kullanılırlar. Çok çeşitli türlerde refrakter agregaları mevcuttur ve dökülebilir refrakterlerde istenilen kimya, mineraloji ve fiziksel özellikleri elde etmek için agregaların farklı şekillerde kombinasyonuna göre bu özellikler elde edilebilir. Tablo 2.1 dökülebilir refrakterlerde kullanılan bazı agrega çeşitlerini göstermektedir.

Tablo 2.1: Başlıca Alümina ve Alümina-Silikat Agregaları

Agrega	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Max. Servis limiti(°C)
Alumina-Tabular veya beyaz fused	%99 /%0+	1870
Alümina-kahve rengi fused	%94-98/%1-2	1760
Boksit-S.A. ve Çin	%84-90/%5-7	1760
Müllit-Sinterlenmiş veya fused	%74-76/%19-24	1760
Boksitik Kaolin-kalsine	%58-70/26-37	1760
Andaluzit	%57-61/%38-40	1760
Kalsine kaolin ve flint kili	%40-47/%49-55	1650
Pirofilit	%13-30/%65-80	1425
Fused silika	%0/99,7+	1370

Dökülebilir refrakter harmanını tamamlayabilmek için çeşitli tipte ilaveler ve karışımlar kullanılır. Bunlar dökülebilirin akış/reoloji özelliklerine, karakteristiklerine, priz alma süresine (geciktirme veya hızlandırma), döküm için gerekli olan su miktarını azaltmaya, çimentonun pH'nı kararlı hale getirmeye ve kontrol etmeye yardım etmektedir[4].

Tablo 2.2: Bazı yaygın olarak kullanılan refrakter dolgu ve modifiye ediciler

Dolgular ve Modifiye ediciler	Kimyasal Formül	Fonksiyon
İnce öğütülmüş agregalar	Çeşitli	Kimyasal/Mineralojik ayarları, bağ modifikasyonu/gelişimi
Kalsine Alümina	α - Al ₂ O ₃	Kimyasal ayarlama, bağ modifikasyonu/gelişimi
Reaktif	α - Al ₂ O ₃	Akış/reoloji kontrolü, bağ modifikasyon/gelişimi
Silika Kuartz Fume	SiO ₂ SiO ₂	Büzülme kontrolü(800 ~°C) Akış/reoloji karakteristikleri, bağ modifikasyon/gelişimi
Kyanite	3 Al ₂ O ₃ .3SiO ₂	Büzülme kontrolü (1325-1410°C), kimyasal/mineralojik ayarlamalar
Kil(Ateş, ball, bentonite)	Hidratlanmış alümino-silikat	Dogu, akış/reoloji kontrolü
Zirkon	ZrSiO ₄	Metal, cüruf, alkali saldırıların azaltmak

2.2.2. Alümina Esaslı Kendi Kendine Akabilen Dökülebilirler

Kendi kendine akabilen dökülebilirler ilk olarak Kuzey Amerika pazarına 1990'larda girmiştir. Uygulama alanları, çelik endüstrisinde, elektrik ocaklarda, potalarda, tünel fırınlarında, ön ısıtma ocaklarında ve çeşitli tip yüksek fırınlardır.

Kendi kendine akabilen dökülebilirlerde yüksek kalitede astar elde etmek için önemli iki gereksinim;

- 1) Dökülebilirlerin kendi kendine akabilme kabiliyetinin uygunluğu.
- 2) Malzeme özelliklerinin gereksinimi için uygun dispersan ve hızlandırıcının minimum düzeyde ilavesi.

Teorik olarak vibrasyon dökümde kullanılan refrakter malzemelerin birçoğu kendi kendine akabilen dökülebilirlerin üretimi için kullanılmaya uygundur. Fakat hafif ağırlıkta kendi kendine akabilen dökülebilirlerin (yığın yoğunluğu $< 1 \text{ g/cm}^3$) hazırlanması genellikle zordur. Nedeni ise bu hammaddelerin özgül ağırlığı daha küçüktür ve hammadde içinde içi mikro tozlarla dolu olan birçok gözenek vardır.

İhtiyaç duyulan farklı servis koşulları uygulamalarına bağlı olarak farklı çeşitte hammadde düşük çimentolu(LC), ultra düşük çimentolu(ULC), ve çimentosuz(NC) dökülebilirlerinde kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter hazırlamak için kullanılmaktadır. Kendi kendine akabilme özelliklerini optimize etmek için özellikle de segregasyonu önlemek için partikül boyut dağılımının iyi ayarlanması gerekmektedir[5].

Sıcaklık kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerin akış özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Sıcaklık artışı ile beraber kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterin akış özelliği gelişebilir[6].

2.2.3. Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakterlerin Bileşenleri

2.2.3.1. Alümina

Alüminanın bazı yararlı özelliklerini şu şekilde sayabiliriz.

- *Yüksek ergime sıcaklığı
- *İyi kimyasal direnç
- *İyi elektriksel direnç

*Yüksek sertliktir.

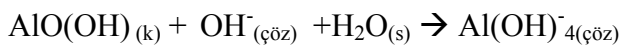
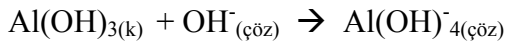
Alümina, seramik ve metalurji endüstrisinde çok fazla oranda kullanılan bir seramik malzemedir. Alümina tozları büyük miktarlarda ucuz bir şekilde üretilir. Alümina bazlı malzemelerin çeşitli sektörlerde istatistiksel oranda kullanımı şu şekildedir:

Refrakter endüstrisinde %50, aşındırıcılar % 20, sofraya eşyası ve buji %15 ve mühendislik seramiklerinde %10 oranında gerçekleşmektedir.

Alümina Tozu Üretimi;

Alümina doğada bolca kendiliğinden oluşur ve genellikle boksit cevherlerinin önemli bileşenleri olan saf olmayan hidroksitler şeklindedir. Boksit gipsit, bohmit ve diasporun saf olmayan bir karışımıdır. Çin’de ve Guyana’da çıkan bazı boksitler, basit bir yüksek sıcaklık kalsinasyonundan sonra direk olarak refrakter sanayinde kullanılabilir. Ancak çıkarılan çoğu boksit bayer prosesi ile saflaştırılma işlemine tabi tutulmaktadır. Bayer prosesi SiO_2 , Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi empüriteleri temizleyerek %99,5 saflıkta alümina tozu elde etmemizi sağlar.

Kalsine edilmiş Bayer prosesinde boksitin saflaştırılması birkaç basamaktan oluşur. Fiziksel zenginleştirmeden sonra cevher hidrotermal sindirime uğrar ve 150-160 °C’de 0,5 MPa basınç altında NaOH’i kullanarak çözeltiden iyonlar toplanır. Bunlar hidroksitten alüminat iyonlarını oluşturur.



SiO_2 , Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi empüriteler çözünmeden kalmaya devam eder. Bunlar kırımları çamur filtrasyonu ile yapıdan ayrıştırılırlar. Soğutmadan sonra filtre edilmiş sodyum alüminat çözeltisi (NaAl(OH)_4) gipsit ile tohumlanır. Daha düşük sıcaklıklarda tohum üzerinde daha fazla oranda gipsit heterojen olarak çekirdeklenir ve bu çökeltme basamağıdır. Çökeltmede çözeltide sıcaklıkla beraber CO_2 kabarcıkları oluşmaya başlar. Alüminanın aşırı doyması ve tohum içeriği son partikül boyutu bütünüyle etkileyen parametrelerdir. Çökeleğin kurutulması sürekli olarak aglomerasyona neden olmaktadır. Kalsinasyon sırasında 180°C civarında su kaybı başlar ve buda yüksek yüzey alanı, gözeneklilik ve alümina fazlarının geçişine neden olur. Gipsitin dehidroksilasyonu orijinal gipsit içindeki (0001)’e paralel olan çatlakların açılmasıyla başlar.

Tabular Alümina:

Tabular refrakter alümina tozu, düşük partikül gözeneklilik oranı, kontrollü partikül boyutu ve şekline sahip aynı zamanda aşırı derecede saf malzemelerdir. Tabular alümina kristalleri ergime sıcaklığının çok az altındaki bir sıcaklıkta yani yaklaşık olarak 1925 °C üstü bir sıcaklığa 2 cm çapına sahip kalsine bayer alümina peletlerinin ısıtılmasıyla üretilirler. Bu ısıtma işlemi ince α - Al_2O_3 kristallerinin büyük hegzagonal ve uzatılmış tablet şekilli kristallere %100'e yakın oranda bir dönüşmesine kadar sürer. Alüminanın tekrar kristallendirilmesi önemli bir olaydır. Tabular alümina kristalleri serttir ve iyi ısı iletkenliğine sahiptir, yoğundur ve aynı zamanda yüksek basma mukavemetine sahiptir. Kırma ve öğütme işlemi ile geniş bir partikül boyut aralığına sahip (25 μm -6 mm) tabular alümina üretimi gerçekleşir[7].

Tabular alümina üretim süreçleri, seramik üretim süreçlerine benzer şekilde gerçekleşir ve benzer temel operasyon basamaklarına sahiptir. Bunlar hammadde öğütülmesi, şekillendirme, kurutma ve sinterlenme aşamalarıdır.

İyi kalite tabular alümina elde edilmesi α - Al_2O_3 'nın büyük kristal yapısına, yüksek miktarda kapalı gözeneklilik ve çok az miktarda açık gözeneklilik olmasına dolayısıyla buna bağlı olarakta düşük su absorpsiyonuna bağlıdır.

Tabular alümina tamamıyla küçülmüş yoğun bir yapıya sahiptir. Büyük (50'den 400 μm üstüne kadar) gelişmiş α - Al_2O_3 kristalleri güçlü bir agrega yapısı oluşturur. Alüminanın ergime sıcaklığının çok az altındaki sinterlenme sıcaklığına hızlı ısıtılması esnasında oluşan kapalı porlar tablet şekilli kristallerin yapısında oldukça fazla oranda bulunur. Tabular alümina aşağıdaki fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı refrakter endüstrisinde önemli bir hammaddedir.

- Yüksek kimyasal saflık-sinterlenme süreci sonrası %99,5'in üzerinde saflıkta tabular alümina üretilebilir.
- Nihai kristallerin aşırı derecede sert olması-Moh's skalasında 9; knoop sertliği 2000.
- Düşük görünür gözeneklilik.
- Yüksek ergime sıcaklığı-yaklaşık olarak ~2050 °C.
- Kimyasal etkileşimsizlik-hidroflorik ve fosforik asit haricinde birçok alkali ve asitlere karşı dayanıklılık.

- Göreceli olarak seramik malzemelere göre yüksek ısısal iletkenlik .
- İyi ısısal şok direnci.
- Yüksek elektrik dirençliliği-yüksek sıcaklıklarda ve çok yüksek frekanslarda mükemmel elektrik özellikler.
- Mükemmel hacim kararlılığı
- Seramik, kimyasal ve çimento bağlayıcılar için yüksek reaktif yüzey.
- Yüksek tane mukavemeti.
- İyi aşınma direnci.

Yukarıda bahsedilen özellikler tabular alüminanın refrakterler için mükemmel bir hammadde olduğunu gösterir [8].

Tabular alümina refrakterleri yüksek fırın astarlarında, demir çelik endüstrisinde, sürekli döküm hatlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kalsine alümina;

Kalsine alümina içerdiği soda miktarına göre 3 ana grupta sınıflandırılabilir. Normal ve düşük sodalı ısısal olarak reaktif kalsine edilmiş alümina Bayer prosesi ile üretilirken yüksek saflıktaki alümina, alümina temelli tuzların ayrıştırılması ile elde edilir. Kalsine alüminaların ilki normal oranda sodalı kalsine alüminadır. Miktar olarak %0,1 oranından daha fazla soda içerirken %90-95 oranındada alümina içerir. İkincisi ise düşük sodalı kalsine alüminadır. %99,7 oranında alümina içerirken %0,1'in altındada soda içerir. 3.sınıf kalsine alümina ise yüksek oranda saflığa sahiptir(%99,99) ve Bayer Prosesi ile değil alümina tuzlarının ayrıştırılması ile üretilir.

Refrakterler çeşitli agregaların ve bağlayıcıların birlikte karıştırılması ile oluşan sistemlerdir. Kalsine alümina refrakterlerin korozyon direncini, mukavemetini, yüksek sıcaklık sürünme direncini ve refrakterliğini iyileştiren bir bağlayıcıdır. Bu alüminalar hacim stabilitesini sağlamak için %100'e yakın oranda alfa içerir. Fakat aynı zamanda sinterlenme esnasında yoğun bir matriks içerisinde agrega malzemeler ve diğer bağlayıcılarla birlikte etkileşime girer.

Özel refrakterler için optimum yoğunluk ve korozyon direnci elde etmek için daha ince kristallerden yani düşük sodalı alüminalardan daha az oranda faydalanılır.

Fazla miktarda kullanılması çatlamaya neden olan refrakter ürünlerin büzülmesine neden olabilir. Düşük nemli, az çimentolu ince alümina dökülebilirlerinde faydalı olarak görülen daha düşük oranda su talebine ihtiyaç vardır. Ayrıca düşük sodalı kalsine alüminalar yüksek yaş yoğunluğuna sahiptir[8].

Reaktif Alümina:

Reaktif alümina tozları, %99,5 den daha fazla oranda alümina bünzenin içinde bulunduğu ortamlarda göreceli olarak düşük sinterlenme sıcaklıklarında(1550-1600 °C) yüksek sinterleşme yoğunluğunun oluşmasına yardımcı olurlar. Yüksek reaktivite için bayer alüminası saf, ince, küresel hale dönüşmeli ve ayrıca alfa fazından oluşmalıdır. Bununla beraber alümina tozları çok ince olursa taşıma ve proses problemlerinden ötürü düşük yaş yoğunluğa ve zayıf sinterleşmeye yol açabilir.

Tamamıyla öğütülmüş reaktif alümina özellikle yüksek sıcaklık performansının gerektirdiği refrakterlerin üretimi için dizayn edilmiştir. Mükemmel yakın sinterleme reaktiviteleri ve mikron altı aralıklarında kontrollü partikül boyutu dağılımı refrakter kompozisyonlar için eşsiz özellikler sağlar.

- Partiküllerin paketlenmesini optimize ederek monolitik refrakterlerin su ihtiyaçlarını düşürürler.
- Kuvvetli seramik bağların oluşumunu sağlayarak dökülebilirlerin aşınma direncini ve mekanik mukavemetini artırır.
- Düşük refrakterliğe sahip diğer süper ince malzemelerle yer değiştirerek yüksek sıcaklıktaki mekanik performansı geliştirir[9].

Tablo2.3: Reaktif alüminanın içerdiği safzılıklar ve spesifik yüzey alanı değeri

Özellikler/metod	CT3000SG
Na ₂ O(%)	0,08
Fe ₂ O ₃ (%)	0,02
MgO(%)	0,07
SiO ₂ (%)	0,03
CaO(%)	0,02
Spesifik Yüzey Alanı/BET m ² /g	7,5

2.2.3.2. Hidratlanabilir Bağlayıcı

Özellikle son zamanlarda dökülebilir refrakter pazarında kalsiyum içermeyen hidrolik bağlayıcılara talep oldukça artmıştır ve hidratlanabilir alüminanın kalsiyum alüminat çimentoları için çok iyi bir alternatif olduğu birçok makalede bahsedilmiştir[10]. Düşük ve çok düşük çimento içeren dökülebilirler göre avantajı cüruf direncinin, yüksek sıcaklık özelliklerinin çok daha üstün olması ve CaO bulunmaması gereken özel tip astarlar için çok iyi bir alternatif olmasıdır.

Hidratlanabilir alüminanın dezavantajı ise, dökülebilirin tamamıyla ıslanması için önerilenden daha fazla su eklenerek daha uzun süre için karıştırılabilir[10].

Hidratlanabilir alümina bağlayıcılar kalsiyum alüminat çimentosuna kıyasla farklı bir hidratasyon mekanizmasına sahiptir. Hidratlanabilir alümina bağlayıcılar içeren dökülebilir mukavemet gelişimi sırasında yüzey nemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Aslında nemin özellikle de yüzey neminin bulunması mukavemet gelişiminin tamamlanamamasına neden olabilir. Hidratlanabilir alümina bağlayıcılar için malzemenin mukavemet gelişimi tamamlanarak malzemeyi tutabilecek hale gelebilmesi için yalnızca hava-kurutması gereklidir[11].

Hidratlanabilir alümina bağlayıcılar kullanılması ana amaç refrakter kompozisyonunun CaO içeriğini azaltmaktır. Kalsiyum alüminat refrakterlerin yüksek sıcaklıklardaki dayanıklılıkları direk olarak kalsiyum içerikleri ile ilgilidir. Kompozisyonların Al_2O_3 içeriğinin artmasıyla yüksek sıcaklık dayanıklılıkları arttığı $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ sistemi incelendiğinde açıkça görülebilir. Ortamdaki CaO'ın azalmasıyla Al_2O_3 , SiO_2 ve diğer oksitlerin ilişkisi sonucu oluşabilecek düşük ötektik noktalı fazların oluşumu ve bunun sonucu olarak da materyalin refrakterliğinin azalması gibi problemlerin ortadan kaldırılması amaçlanmaktadır[12]. $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ sisteminde 1500-1600 °C arasında ergime sıcaklığına sahip gehlenite, anortit gibi fazlar oluşabilirken $CaO-SiO_2-MgO$ sisteminde yine refrakterler için düşük ergime sıcaklığına sahip montiselit ve mervinit gibi fazlar oluşabilir[13].

Hidrolik bağlayıcıların düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlere kıyasla en önemli avantajları cüruf direnci ve sıcakta yük altındaki refrakterlikleri söz konusu olduğunda gözlenmektedir.

Ancak hidratlanabilir alümina bağlayıcıların kullanıldığı dökülebilir refrakterler suyun refrakter bünyeden uzaklaştırılması sırasında patlama eğilimi

göstermektedirler. Bu nedenle sinterleme işleminde ısıtma hızının oldukça kontrollü gelişmesi gerekmektedir. 20 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılan materyallerin patladığı 10°C/dak ısıtma hızında ise herhangi bir sorun olmadığı belirtilmektedir [12].

Tablo 2.4: Alfabond 300 için ürün datası

Kimyasal İçeriği(%)	Minimum	Maksimum
Al ₂ O ₃	88	
CaO		0,1
Na ₂ O		0,6
SiO ₂		0,3
MOI(%25 kayıp-250°C)		4,5
LOI(%250 kayıp-1100 °C)	5.5	7,5

2.2.3.3. Magnezya

MgO'nun ergime noktası 2800 °C olup refrakter oksitler arasında en bol bulunanlardandır. Magnezyanın refraktif indeksi 1,74'dür ve kristal yapısı ise diğer tuzlarda da olduğu gibi NaCl yapısına benzemektedir[14].

Alüminadan daha pahalıdır ve oksitleyici atmosferde alüminadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Magnezya yüksek sıcaklıklarda kolayca redüklenebilir ve 2300-2400 °C sıcaklıklarda buharlaşır.

Magnezya çok iyi kalsine edilmediği zaman suda ve mineral asitlerinde yavaşça çözünür. Yüksek sıcaklıklarda yoğun magnezyanın mineral asitlerine, asit gazlara ve rutubete karşı direnci yüksektir.

Magnezyanın en önemli mineralleri manyezit, talk, aspest, dolomit, ve spineldir. Doğada periklas halinde az miktarda da bulunmaktadır.

Magnezya yakılmış (tamamen dehidre) halde, bazik open-hearth çelik fırınlarının tabanında çok miktarda kullanılmaktadır. Magnezyanın, pek çok metalle temasda, alüminadan daha az kararlı olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, magnezya potalarının Ni, Fe, Cu ve Pt ergitme için uygun olduğu tesbit edilmiştir.

Magnezya, silika gibi asidik oksitlerle cüruf yapar. Çok az miktardaki empüriteler, MgO'nun yüksek sıcaklıktaki mukavemetini önemli miktarda azaltmaktadır. Magnezya ürünler döküm, ekstrüzyon, presleme ile şekillendirilmektedir.

Refrakter olarak kompleks bir davranış gösterse de, magnezya diğer malzemeler arasında fırın yapımında kullanılan en temel ve en basit malzemedir. Yüksek ergime sıcaklığı, bazik cüruflara karşı direnci, kolay erişilebilirliği, maliyetinin yüksek olmamasından ötürü magnezya yüksek sıcaklığa karşı direncin gerekli olduğu genel olarak cam, çimento ve metal endüstrisindeki metalurjik süreçler içinde kullanılır[4].

2.2.3.4. Sentetik Spinel

Spinellerin genel formülü AB_2O_4 'dür. Endüstriyel olarak kullanılan spineller şunlardır; alüminatlar ($MgAl_2O_4$), ferritler($MgFe_2O_4$) ve kromitlerdir($MgCr_2O_4$).

Magnezyum alüminat spinel, yüksek sıcaklıktaki üstün mekanik, kimyasal ve termal özelliklerinden ötürü refrakter ürünler için mükemmel bir malzeme olduğu düşünülmektedir. Spinel yapay olarak üretilir. Çünkü doğada doğal olarak çok az oranda bulunur. Magnezyum alüminat spinelin ($MgAl_2O_4$) ergime sıcaklığı $2135^{\circ}C$ ve yoğunluğu $3,579 \text{ gcm}^{-3}$ 'dür. Magnezyum alüminat spinel, $MgAl_2O_4$, veya kısaca spinel, magnezya ile beraber kullanıldığında termal genleşme uyumsuzluğuna sahiptir ve bileşimin termal genleşme katsayısını düşürmektedir. Dolayısıyla bu hammaddeyi içeren refrakter ürünlerin ısısal şok direnci gayet iyidir. Üstelik magnezya ile birlikte kullanıldığı durumlarda darbe direncinin iyileşmesine ve cüruf korozyon direncinin artmasına neden olmaktadır[15,16,17,18].

Ticari sinter magnezya-spinel refrakterler 3 kategoriye ayrılır. Bunlar, magnezyaca zengin, stokiyometrik ve alüminaca zengin magnezya-spinel refrakterlerdir[19].

Spinel içeren refrakterler bazı uygulamalarda istisnai özelliklerinden ötürü hızlı bir şekilde popüler olmaya başlamıştır. Genel olarak spinel refrakterler, alüminyum, cam, kireç, çimento proses kanallarında ve ayrıca çelik ergitme potalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca çimento dönel fırınlarında ve metalurjik ocaklarda da spinel refrakterlere talep olmaktadır.

Spinel içeren dökülebilirlerin üretimi iki ana boşlukta toplanabilir.

- alümina içeren dökülebilirler agregası olarak sentetik spinel ilavesi.
- alümina içeren dökülebilirler magnezya ilavesi ile yerinde spinel oluşturmak.

Şimdiye kadar hakkında çok fazla çalışma yapılmamasına rağmen yüksek oranda alümina ve düşük oranda çimento içeren dökülebilirler magnezya ilavesi daha dirençli

malzemeler üretmeye ve sentetik spinel agrega ilavesinden daha düşük maliyete yardımcı olmaktadır[15].

Diğer spinellere kıyaslandığında $MgAl_2O_4$ 'ün tercih edilmesinin temel nedenleri; daha iyi bir termal şok direncine sahip ve alkali saldırılarına karşı daha dirençli olmasıdır. Ayrıca krom esaslı spinellerde bulunan ve kansere yol açabilen $Cr^{(+6)}$ 'nın zararlı etkilerinden kaçınmak için de magnezyum esaslı spinel tercih edilmektedir. Magnezya-spinel malzemeler magnezya-krom gibi diğer bazik refrakterlere göre 2-3 kat daha fazla kullanım süresine sahiptir.

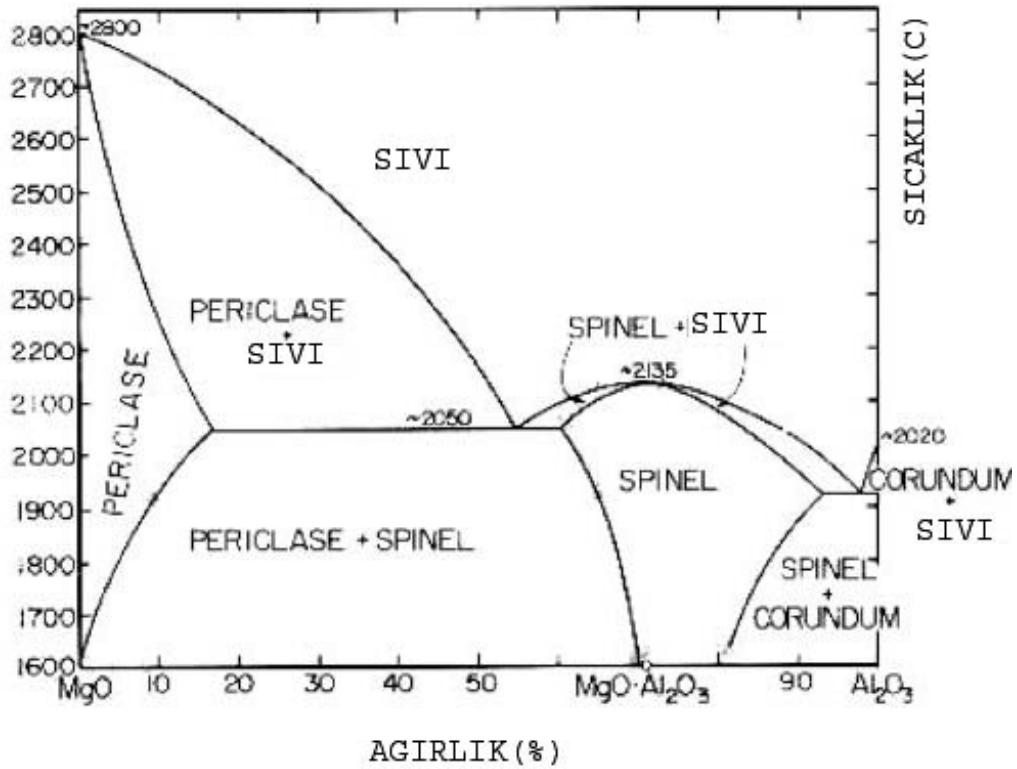
Alüminaca zengin spineller, alumina temelli dökülebilir refrakterler içinde curuf penetrasyonuna karşı olan direnci iyileştirmek için kullanılır. Kompozisyon içinde ağırlıkça %85-90 Al_2O_3 , bu tip spineller için optimumdur. Yüksek oranda alümina miktarı spinel bağ oluşumunu ve mukavemeti artırır. Artan spinel bağlanma termal şok direncinde iyileşmeye yardımcı olur.

Alüminaca zengin magnezya-spinel, çelik endüstrisinde, alüminyum üretiminde petrokimyasal uygulamalarda ve cam ergitme ocaklarında kullanılır. Ayrıca alüminaca zengin spineller çelik üretiminde kullanılan refrakterlerde iyi performans göstermektedir. Spinel, dökülebilirlerde termomekanik gerilime karşı direnci geliştirirken aynı zamanda cüruf saldırılarına karşı oldukça başarılıdır[19,20,21].

Sinterlenmiş spinel fused spinele göre bazı avantajlara sahiptir bunlar:

- Yüzey morfolojisi daha iyi bağlanma reaksiyonunun oluşmasını sağlar.
- Cüruf penetrasyonuna karşı daha dirençlidir.
- Formülasyonda %100 spinel kullanıldığı zaman, kırılmaya karşı direncinden veya yüksek tokluğundan ötürü refrakterler için yüksek soğuk basma mukavemeti ve kırılma modülü oluşturur.
- Fused spinellerden daha ucuzdur.
- Fused spinel genel olarak belli oranda soda içerir.
- Tabular alümina ile birlikte kullanıldığında fused spinele göre daha yüksek kopma modülüne sahiptir
- Fused spinele göre daha küçük boyutta kristallere sahip olduğundan ötürü daha az çatlama görülür[20].

Spinel refrakterler, çimento fırınlarında büyük oranda talep görmektedir. Çimento fırınlarının yapımında kullanılan refrakterler, spinelin en büyük pazarını oluşturur.



Şekil 2.3: MgO-Al₂O₃ 'e ait ikili faz diyagramı[20].

2.2.3.5. Zirkonya

ZrO₂ ve ZrO₂ içeren seramikler döküm kumu ve tozlarında, refrakterlerde, seramik ve boya pigmentlerinde , aşındırıcılarda yaygın olarak kullanılır.

Zirkonyum oksit (zirkonya) çeşitli refrakter uygulamalarında çok yararlı bir katkı maddesi olarak kullanılır. Zirkonya zirkosilden elde edilebilir bunun yanında sentetik olarak üretilir ve doğada doğal olarak badelit formunda da bulunabilir.

Zirkon ve zirkonya refrakterlerin temel avantajları asit cürufalarına karşı kimyasal etkileşimsizliği ve yüksek termal şok direncidir. Ancak yüksek maliyeti zirkonyanın refrakter endüstrisinde kullanımına engel teşkil etmektedir[20,22].

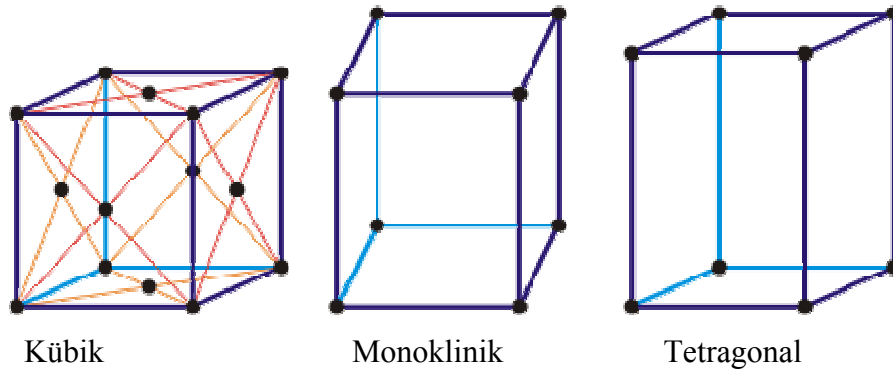
Zirkonyanın düşük termal iletkenliği ve yüksek ergime sıcaklığından ötürü sürekli döküm endüstrisinde tercih edilmektedir. Dünya genelinde çelik üretimi sürekli döküm metodu ile üretimi popülerlik kazanmaya başlamıştır. Dolayısıyla zirkon, türevi olan zirkonya ve badelit kullanımına olan talep her geçen gün artmaktadır. Zirkonya içeren refrakterler için birçok çeşit pazar oluşmasına rağmen, çelik ve cam

üretiminde kullanılan zirkonya içeren refrakterler bunlar arasından en çok popüler olanlarıdır.

Zirkonyanın bazı üstün özellikleri şunlardır:

- Ergime sıcaklığının yüksek olması.
- Asidik kimyasal maddelere karşı, cürufa ve cama karşı direncinin yüksek olması.
- Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması.
- Düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka karşı dirençli dayanıklı olması).
- Kırılma indisinin yüksek olması.
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır.

Zirkonya Şekil 2.4’de gösterildiği gibi üç farklı kristal yapıda bulunur. Bunlar, Monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k) yapıdır. Monoklinik yapı, oda sıcaklığında 1170°C’ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde yapı tetragonal (t) yapıya dönüşür. Tetragonal yapı da 2300 °C’ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklığın üzerinde yapı kübiktir.



Şekil 2.4: Zirkonyanın sahip olduğu kristal yapılar[20].

Monoklinik zirkonya(1170°C)→Tetragonal zirkonya(2370°C)→Kübik zirkonya

Magnezya-zirkonya içeren refrakterler alkali oksitlere karşı ve toprak alkali oksitlere yani fazla oranda bazik içeren cüruflara karşı yüksek korozyon direnci göstermektedir. Bu refrakterler ayrıca yüksek termal şok direncine ve yüksek dayanım mukavemetine sahiptir.

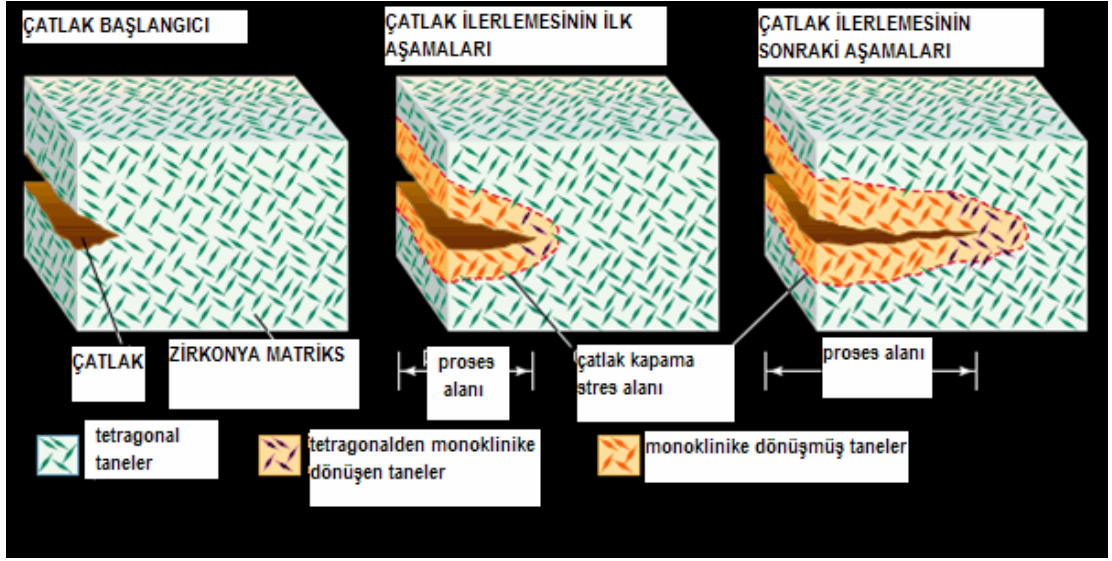
Zirkon ve zirkonya içeren aynı zamanda cam üretiminde kullanılan refrakterlerin spesifik özellikleri şunlardır:

- Zirkonyumun ergiyik silika ve silikatlar içinde çözünabilirliği düşüktür. Bu yüzden birçok çeşit camdan gelecek saldırılara karşı zirkon ve zirkonya içeren refrakterler dirençlidir. Zirkonyanın korozyon direncinden dolayı ana kullanım yerleri ocakların en korunmasız alanlarıdır.
- Diğer dirençli bileşiklere karşı Cr_2O_3 , zirkon ve zirkonya cam içinde çözündüğünde cama renk vermez. Bu düz ve diğer bazı cam türleri için çok önemlidir.
- Yoğun sinterlenmiş zirkonya poroz sinterlenmiş refrakterlere oranla çatlamaya karşı daha az direnç gösterir[20].

Zirkonya ile dönüşüm toklaştırması;

ZrO_2 martenzit dönüşümü ile yüksek sıcaklıktaki tetragonal yapısından oda sıcaklığındaki monoklinik yapıya dönüşürken yaklaşık %4'lük bir hacim artışı ve %7'lik bir kayma şekil değişimide buna eşlik eder. ZrO_2 tanelerinde kendiliğinden oluşan ve ısıl olmayan dönüşüm, taneleri çevreleyen anayapının sıkıştırması veya alaşımlama yoluyla önlenabilir. İlerleyen bir çatlakın yakınlarda oluşan çekme gerilmeleri çevrede bulunan bu tür tetragonal ZrO_2 tanelerini kararlı monoklinik yapılarına dönüştürür. Dönüşümle toklaştırma bu dönüşüm sırasında ortaya çıkan hacimsel artış ve bunun getirdiği basma gerilmeleri sayesinde ortaya çıkar. Taneciklerin çevresindeki anayapıda açığa çıkartılan kalıcı gerilmeler ilerleyen çatlak geriye iter ve kapanmaya zorlar. Bu nedenle çatlak açarak tekrar harekete geçirebilmek için daha yüksek bir gerilme gerekir ve bu da malzemeyi daha tok durumuna getirir. Başlangıçta dönüşmüş bölge çatlak ucunun hareketini engellemez ve toklaştırma da olmaz. Ancak çatlak büyüdükçe dönüşüm alanı büyür ve toklaştırmanın büyüklüğü de bir Y eğrisine uygun biçimde giderek artar.

Dönüşümüne neden olan gerilme kaldırıldığında tersine dönüşümün olabileceği deneysel olarak kanıtlanmıştır. İlerleyen bir çatlak gerisinde kalmış tanelerde bu durum geçerlidir. Ancak tanelerin önemli bir oranı monoklinik yapıda kalır.



Şekil 2.5: Zirkonyanın dönüşüm toklaşmasının nedeninin şekli[23].

Dönüşümle toklaştırmanın gerçekleşebilmesi için çeşitli koşullar bulunur. Birincisi, anayapı ve zirkonya yeni bir evre oluşturacak şekilde tepkimeye girmemelidir. İkincisi, anayapıda dağılmış zirkonya evresi anayapı içinde veya anayapı zirkonya içinde çözünür olmamalıdır. Dönüşüm toklaşmasının gerçekleştiği seramik malzemeler özellikle düşük sıcaklıklarda üstün özellikler gösterirler[23,24].

Ayrıca aşağıdaki değişkenler de tokluğun en yüksek değere çıkarılması için en uygun değerlerde tutulmalıdır,

- zirkonya tane boyu,
- kararlı duruma getiren evrenin oranı,
- partikül boyutu dağılımı ve
- tane-anayapı ısı genleşme uyumsuzluğu.

Kararlı duruma getirilmemiş ve belli bir boyun üzerindeki taneler soğutma sırasında kendiliklerinden dönüşüme uğrar, çok küçük taneler ise gerilme altında bile dönüşüm geçirmez. ZTA için eşit tane boyu $0,6\mu\text{m}$ 'dur.

Birçok seramik malzeme tetragonal zirkonya katkısı sayesinde toklaştırılabilir. Bunların arasında Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , müllit, TiB_2 , iğneciklerle toklaştırılmış müllit ve alümina bulunmaktadır.

ZTA ve tetragonal zirkonya çoğul kristal seramiklerde çok yüksek dayanım ve tokluk değerleri elde edilmiştir. MgO - kısmen kararlı zirkonya malzemelerde 15 MPa $m^{1/2}$ 'yi bulan tokluk değerleri elde edilmiştir; fakat bunlarda basma dayanımı 600 MPa ile sınırlıdır. Bu yüzden yüksek dayanım ve yüksek tokluk arasında bir seçim yapmak gerekir.

Zirkonya ile toklaştırılmış seramiklerin toklukları, sıcaklık arttıkça, azalan t- ZrO_2 oranı nedeniyle azalır. Bu davranış, dönüşümle toklaştırma yönteminin en önemli sınırlayıcısıdır [23].

Zirkonyanın malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmesinin ikinci nedeni ise zirkonya tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönerken hacim değişiminden dolayı zirkonya partiküllerinin etrafında mikroçatlaklar oluşur. Bu mikroçatlaklar ilerleyen çatlaklarla birleşerek çatlakların dallanmasına neden olup sistemden çok fazla enerji absorbe ettiğinden ötürü refrakterin mekanik özelliklerini iyileştirir[25].

2.2.4. Al_2O_3 – MgO ve Al_2O_3 – Spinel ($MgAl_2O_4$) Kompozitleri

Al_2O_3 – MgO ve Al_2O_3 – Spinel dökülebilirleri curuf hatları altındaki çelik sanayinde kullanılan pota astarlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Al_2O_3 – Spinel refrakterlerde, spinel karışıma bir tane fazı olarak ilave edilirken Al_2O_3 – MgO dökülebilirlerde, MgO kullanım sırasında Al_2O_3 ile reaksiyona girerek yerinde spinel oluşturur. Al_2O_3 – MgO dökülebilirleri günümüzde üstün cüruf dayanımları, korozyon dirençleri ve düşük maliyetlerinden ötürü Al_2O_3 – Spinel dökülebilirlerin yerini almaya başlamıştır. Bununla birlikte, Al_2O_3 – Spinel dökülebilirleri çelik potası tabanında darbe görmeyen alanlarda hala yaygın olarak kullanılmaktadır[26-27].

Sarkar'a göre manezyum alüminat spinel seramikleri ile yüksek egime sıcaklığına sahip, yüksek sıcaklıkta ve oda sıcaklığında yüksek mukavemeti olan, mükemmel termal özelliklere ve ayrıca kimyasal saldırılara karşı dirençli eşsiz kombinasyonlar yaratılabilir[28].

Al_2O_3 – Spinel dökülebilirlerde curuf penetrasyonun durdurulması Mori tarafından şu şekilde açıklanmıştır. İlk olarak $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$ curufu matrikse penetre eder ve curuftaki CaO bileşimi öncelikli olarak Al_2O_3 ile reaksiyona girerek CA_6 gibi CaO- Al_2O_3 bileşimini oluşturur aynı anda FeO spinel içerisinde de katı bir çözelti oluşturur. Curuf bileşimi penetrasyon süreci ilerlerken SiO_2 'ce zengin bileşime doğru hareket eder. Sıvı faz vizkozlaşır ve daha ileri penetrasyon engellenmiş olur.

Asono şunu iddia ediyor ki Al_2O_3 'ce zengin spinel büyük bir katyon boşluğu konsantrasyonuna sahip, böylece cüruf içerisindeki FeO 'yi yakalıyor.

Al_2O_3 -spinel dökülebilirlerde cürufun penetrasyonunun engellenmesi MgO - Al_2O_3 'deki latis hatalarının sayesinde olmaktadır.

Korgul mikroskopik olarak, dökülebilir içerisindeki spinel inceleri ve tanelerinin $\text{MnO/FeO/ Fe}_2\text{O}_3$ 'ü cüruftan yakaladığını gözlemlenmiştir[29].

Nagai ilaveten penetrasyonun, cürufun CaO-FeO-SiO_2 faz diyagramlarına dayanarak ergime noktası ve viskozitenin artışından dolayı penetrasyonun engellendiğini bulmuştur.

Fuji kalın spinel partiküllerinin korozyon direncini arttırken, ince partiküllü spinellerin cüruf penetrasyonunu engellediğini gözlemlemiştir ve ilaveten çelik pota astarlarında Al_2O_3 'ce zengin spineller kullanılarak termal şokun azaltıldığı gözlemlenmiştir.

Ko'ya göre Al_2O_3 -spinel dökülebilirlerde, ağırlıkça %94,90 ve 73 Al_2O_3 içeren Al_2O_3 'ce zengin spineller 1500°C 'de 3 saat boyunca pişirilerek fazla Al_2O_3 'ü serbest bırakılır ve ağırlıkça %75 Al_2O_3 içeren spinele dönüşür.

Son yapılan araştırmalara göre alümina-magnezya spinel dökülebilirler, cam ergitme ocaklarında silika refrakterlere ve füzyon döküme uygulanabilir bir alternatif olarak görülmektedir. Sharp'a göre magnezyum alüminat spinelin kristal yapısı cüruflardan gelen yüksek oranda Fe, Mn gibi zararlı elementlere yapısında herhangi bir bozulma olmadan ev sahipliği yapabilir. Yapılan farklı cüruf testlerinde çelik potalarında kullanılan spinel bazlı alüminaca zengin dökülebilirler mükemmel cüruf dayanımı göstermiştir[30].

Dökülebilir sistemlere MgO ilavesi bazı teknolojik problemlere neden olabilir. Sertleşme gerçekleşmiş bir döküm bünyesinde magnezyanın hidrasyonu ilk olarak kabarmaya ve ardından çatlamaya neden olabilir.

Son zamanlarda Al_2O_3 -Spinel refrakterleri darbe pedinin altındaki dip alanda kullanılırken $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ dökülebilirleri potanın duvar kısmında ve darbe pedinde kullanılır.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ dökülebilirlerine az bir miktar mikrosilika ilavesi spinel oluşumunu ve hidrasyon direncini engeller. Ayrıca termal şok direncinde ve sıcak mukavemette

bozulmaya neden olur. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ dökülebilirleri, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Spinel}$ dökülebilirlerine göre düşük sıcak mukavemet, yük altında yüksek deformasyon ve düşük termal şok direnci gösterir. Fakat $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ refrakterleri, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Spinel}$ refrakterlerinden daha üstün curuf direnci gösterir[31].

Diğer taraftan yüksek sıcaklıklardaki dayanıklılıkları direkt olarak kalsiyum içerikleri ilgili olan kalsiyum alüminat refrakterlerin kompozisyonlarındaki Al_2O_3 içeriğinin artmasıyla yüksek sıcaklık dayanıklılıklarının arttığı $\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ sistemi incelendiğinde açıkça görülebilir. CaO içermeyen hidrolik bağlayıcılar sayesinde düşük ötektik sıcaklıklarından kurtulunmuş olur[32].

2.2.5. $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ Kompoziti

Zirkonya çok kullanışlı bir refrakter malzemedir. Zirkonya alüminanın ergime sıcaklığının üzerinde bile yüksek kimyasal inertlik ve korozyon direnci gösterir.

Zirkonyum oksitin özellikleri;

- ✓ 2400°C sıcaklığa kadar kullanım alanlarına sahiptir.
- ✓ Yüksek yoğunluk.
- ✓ Düşük termal iletkenlik.
- ✓ Kimyasal inertlik.
- ✓ Ergimiş metallerle karşı yüksek direnç.
- ✓ İyonik elektrik iletkenlik.
- ✓ İyi aşınma direnci.
- ✓ Yüksek kırılma tokluğu.
- ✓ Yüksek sertlik.

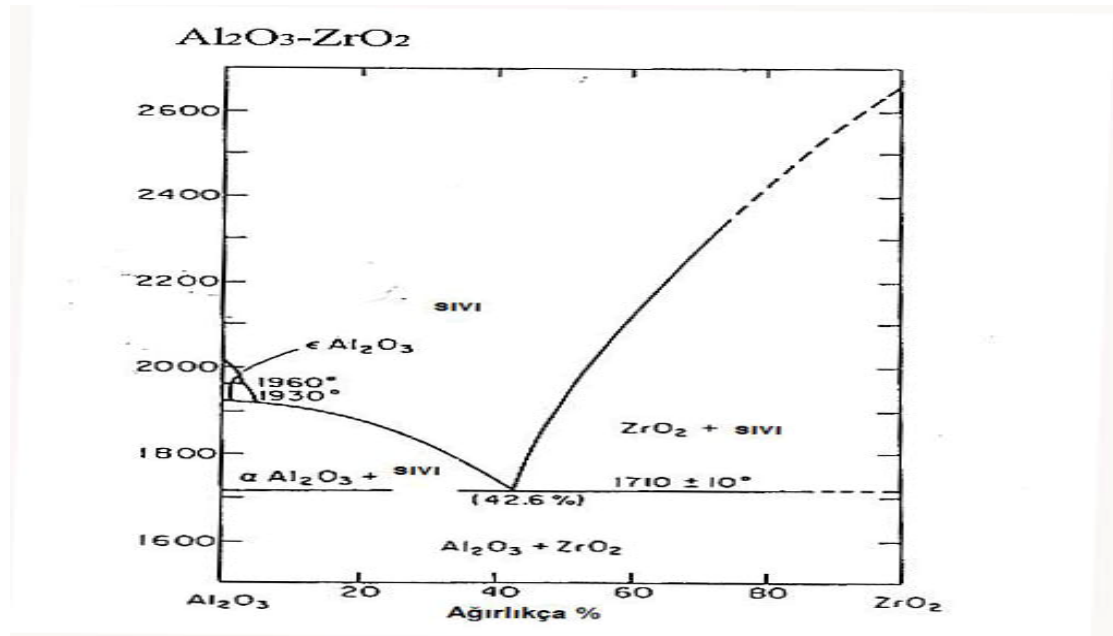
Zirkonya polimorfik malzeme olduğu için, refrakter olarak üretiminde ve kullanımında bazı zorluklar vardır. Refrakter olarak kullanımından önce zirkonyanın stabilitesinin sağlanması gereklidir. Bu zirkonyaya düşük miktarlarda kalsiyum, magnezyum, yitriyum, veya seryum oksit katılarak başarılabılır. Eğer saf zirkonya kararlı hale dönüştürülmeden kullanılırsa, ısıtma ve soğutma esnasında polimorfik dönüşümden dolayı malzemede çatlamalar meydana gelebilir.

Sinterlenmiş zirkonya refrakterleri oda sıcaklığında yüksek mukavemet değerlerine sahiptir ve bu değer 1500 °C'ye kadar korunur. Bu yüzden ocakların ve fırınların yapımında kullanılan yararlı bir malzemedir. Zirkonyanın termal iletkenliği diğer çoğu refrakter malzemeden daha düşük olduğu için yüksek sıcaklıkta izolasyon amaçlı da kullanılabilen refrakterlerdir. Özellikle 2000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışan ocakların astarlarında kullanılır.

Zirkonya düşük termal kayıp gösterdiğinden ötürü sıvı metallerle kolayca reaksiyona girmez ve özellikle pota yapımında ve metalurjik amaçlı uygulamalarda kullanıma uygundur. Ayrıca cam eritme fırınlarında da tercih edilen bir malzemedir. Nedenleri ise ergimiş cam tarafından kolayca ısıtılmaz ve ergimiş cam ile reaksiyona düşük oranda reaksiyona girer[33,34].

Zirkonyanın maliyetinden ötürü çok yaygın halde endüstride kullanılmamaktadır. Onun yerine zirkon, endüstride daha yaygın olarak tercih edilmektedir.

Zawrah'a göre zirkonyanın, Al_2O_3 -MgO kompozitine ilavesinin gerekçeleri; refraktere yüksek refrakterlik, düşük sürünme hızı, düşük ısısal genleşme, iyi kimyasal ve ısısal stabilite, yüksek tokluk ve mukavemet kazandırmasıdır[35].



Şekil 2.6: Al_2O_3 – ZrO_2 'ye ait ikili faz diyagramını göstermektedir[3].

ZrO_2 - Al_2O_3 – MgO'nun 3'lü faz diyagramına göre en düşük ötektik sıcaklığı 1830°C'dir [36].

2.2.6. Partikül Paketlenmesi

Partikül boyut dağılımı, dökülebilir refrakterler teknolojisinde çok büyük bir önem taşır. Sadece sistemin kimyası değil partikül boyut dağılımı da aynı ölçüde önem taşır. Sistemin kimyası dökülebilir içerisinde reaksiyonları kontrol ederken, partikül boyut dağılımı dökülebilirin vibre edilir mi yoksa kendi kendine yayılabilen dökülebilir mi olacağını belirler, ayrıca gözeneklilik ve por boyut dağılımını da belirler.

Kendi kendine yayılabilen dökülebilirlerin ortaya çıkışı partikül boyut dağılımına olan ilgiyi arttırmış ve partikül boyut dağılımının dökülebilir refrakterlerin özelliklerinin üzerindeki etkisi araştırılmaya başlanmıştır.

Dökülebilirin vibre edilebilir mi yoksa kendi kendine yayılabilen mi olacağı partikül boyut dağılımıyla oynayarak seçilebilir. Dökülebilirin özelliklerini kullanılan farklı hammaddeler elbette ki önemli bir şekilde etkiler. Agregalardaki gözeneklilik dökülebilirde kendi kendine yayılabilmeyi sağlamak için, su gereksinimi büyük oranda artar. Dolayısıyla iyi performans gösteren kendi kendine akabilen dökülebilir üretmek için kullanılan süper inceler, seçilen sıvı içerisinde iyi bir dağılım göstermelidir. Refrakter dökülebilirler ilave edilen süper inceler genel olarak 1 µm'nin altındadır. Endüstride yaygın olarak kullanılan süper inceler reaktif alümina ve mikrosilikadır. Bu tozların kullanılması hazırlanan karışımda dispersanların kullanılmasını gerektirmektedir.

Dökülebilir refrakterlerin yapısı temel olarak agregaların kaba yapısına bağlıdır. Bu yapının içindeki boşluklar ince, süper ince ve bağlayıcı içeren sıvı fazlarla doldurulur[37].

Agrega ve bağlayıcı faz seçimi, bunların karışım içerisindeki oranları, partikül boyut dağılımları hazırlanacak dökülebilir refrakterin uygulama alanına ve maliyetine göre belirlenir. Agregaların ve bağlayıcı fazların belli oranları, partikül boyut dağılımları, kimyası ve minerolojisi dökülebilir refrakterin hem akış hem de son özelliklerini etkiler[38].

Refrakter karışımlarının dizaynı için kullanılan partikül paketleme prensiplerin kullanımının asıl amacı düşük gözeneklilik oranlarına sahip dökülebilir refrakterler geliştirmektir. Harç ve betonlarda yüksek sıkıştırmanın, Furnas ve Andregg tarafından 1930'lardan önce başarıldığı bildirilmiştir. Furnas iki farklı derecedeki

partikül boyutu için matematiksel bir eşitlik geliştirmiştir. Furnas'ın çalışması ile, partikül paketlenmesine farklı bir yaklaşım getirilmiştir. Furnas'ın yaklaşımı daha çok ince partiküllerin paketlenme üzerine etkisi ile ilgilenmektedir. Furnas'a göre en iyi paketlenme, ince partiküllerin iri partiküllerin arasına girerek boşlukları doldurması yoluyla gerçekleşebilir. Bu nedenle ince partiküllerin sistemdeki varlığı, Furnas denkleminin temelini oluşturmaktadır. Eğer üç farklı boyut varsa; orta boyutlu partiküller iri partiküller arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. İnce partiküller ise, orta ve iri boyutlu partiküller arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. Paketlenmeyi optimize etmek için iri partiküllerin çaplarının ince partiküllerinkine oranı ideal olarak çok büyük olmalıdır[38,39].

$$CPFT/100 = (r^{\log D} - r^{\log D_s}) / (r^{\log D_L} - r^{\log D_s}) \quad (2.1)$$

D = Partikül boyutu

D_s = Karışımındaki en küçük partikül boyutu

D_L = Karışımındaki en büyük partikül boyutu

CPFT = D'den daha ince olan partiküllerin kümülatif yüzdesi

r = Bir elektteki partiküllerin hacminin bir sonraki elektteki partiküllerin hacmine oranı

İki klasik eşitlik, Furnas-Anderegg ve Andreassen tarafından partikül boyut dağılımı için geliştirilmiştir. Furnas'ta logoritmik bir çizimde eğri elde edilirken Andreassen'de tersi düz bir doğru elde edilir. Andreassen denkleminin kullanımı kolay iken, Furnas'ınki karışık ve kullanışsızdır. Furnas'la teorik bir dağılım verilirken, Andreassen yarı deneyseldir. İkincisi Andreassen denkleminin önemi, denklemin istenilen düzeyden daha az oranda kullanılmasından ötürü eleştirilmektedir. Bu denklemin kullanılmasındaki en büyük engellerden birisi partikül boyut dağılımının minimum bir partikül boyutuna sahip olmayıp sonsuz bir dağılım göstermesidir. Gerçek sistemler elbetteki sonludur ancak her ne olursa olsun denklemin basitliğinden ötürü yaygın olarak kullanılmaktadır. Andreassen denklemindeki sonsuz problem dağılımı ele alınarak, daha gelişmiş bir denklem yaratılmıştır. Bu sistem geliştirilmiş Andreassen dağılımı veya Dinger ve Funk eşitliği olarak tanımlanmıştır.

Aşağıda sırasıyla Andreassen ve geliştirilmiş Andreassen denklemi verilmiştir

$$\text{Andreassen} \quad \text{CPFT} = (d/D)^q \quad (2.2)$$

$$\text{Geliştirilmiş Andreassen denklemi} \quad \text{CPFT} = (d^q - d_m^q) / (D^q - d_m^q) \quad (2.3)$$

d: Partikül boyutu

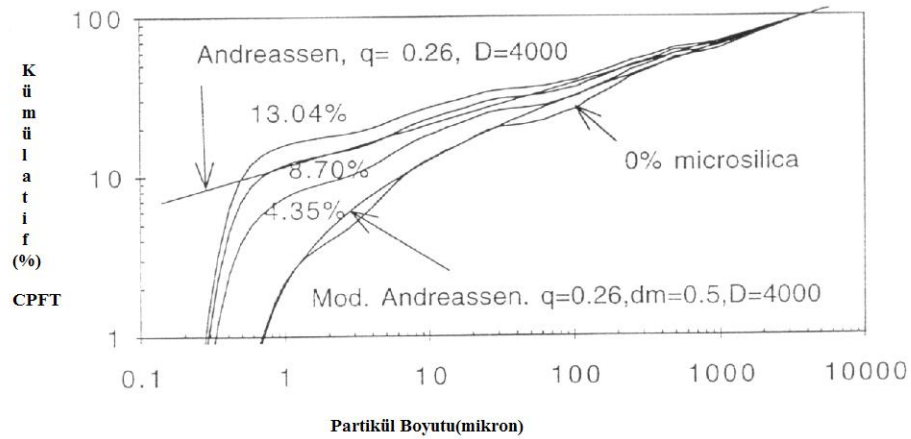
d_m : Dağılımdaki en küçük partikül boyutu

D: Dağılımdaki maksimum partikül boyutu

q: Dağılım katsayısı

CPFT: Partikül boyutundan ince olan partiküllerin toplam yüzdesi

Yukarıda bahsedildiği gibi, geliştirilmiş Andreassen denkleminde minimum partikül boyutu dikkate alınırken, Andreassen denklemine aksine küçük ve daha küçük partiküller yoluyla sonsuz bir dağılım varsayılır. Logaritmik bir çizimde Andreassen düz bir çizgi verirken, modifiye edilmiş eşitlikte aşağıya doğru inen bir eğri elde edilir. Şekil 2.7’de $q=26$ için hazırlanan karışımların Andreassen’e ve modifiye edilmiş Andreassen’e göre elde edilen doğru ve eğrileri gösterilmiştir[37].



Şekil 2.7: Mikrosilika ilavesine bağlı olarak partikül boyut dağılımı[37].

2.2.7. Refrakter Özellikleri

Refrakterlerde önemli olan özellikler şunlardır.

a) Fiziksel

Yoğunluk

Gözeneklilik

Mukavemet

Kırılma tokuğu

Aşınma

Sürünme

b)Termal

Termal genleşme

Termal şok

Termal iletkenlik

c)Kimyasal

Korozyon/erozyon

2.2.7.1. Yoğunluk ve Gözeneklilik

Spesifik amaçlar için üretilen refrakterlerde kullanılan standart test metodlarıyla yoğunluk ve gözeneklilik değerleri tesbit edilir. Genel olarak yüksek yoğunluk düşük gözeneklilik ile sağlanır. Ayrıca gaz geçirgenliği, aşınma ve mukavemet gibi fiziksel özellikler direk olarak refrakterin gözeneklilik ve yoğunluğu ile alakalıdır.

Refrakterlerin gözenekliliği, curuf direnci, termal şok direnci gibi diğer özellikleri belirler. Bir refrakterin mekanik mukavemeti ve gözenekliliği üretim sürecinde kalite kontrol faktörlerini belirlemekte sık sık kullanılır. Refrakterlerde çeşitli organik maddeler, talaş ve diğer yanabilir malzemelerin kullanılmasıyla porlar oluşturulabilir.

Gözenekliliği arttırmak genel olarak mukavemeti azaltır. Refrakterlerin yapısı; yoğunluk, gözeneklilik, görünür yoğunluk, porların yüzey alanı, porların dağılım ve boyutları tarafından belirlenir[4,34].

2.2.7.2. Mukavemet

Soğuk ve sıcak mukavemet testleri refrakter sanayinde yaygın olarak yapılmaktadır. Soğuk mukavemet refrakterin taşınmasında ve yerleştirilmesinde önemli iken, sıcak mukavemet refrakterin yüksek sıcaklıklarda nasıl davranacağını belirler. İlk mukavemet gelişimi şekil verme sürecinde meydana gelir.

Şekilli refrakterlerde, malzemenin mukavemet gelişimi genel olarak fiziksel süreçlerde meydana gelir ve bazen refrakter pişirilerek mukavemetin geliştirilmesi sağlanır. Monolitik refrakterlerde, ilk mukavemet gelişimi malzemenin yerleştirilmesi

sırasında veya şekil verme sürecinde (ön dökümlü şekiller) gelişirken nihai mukavemeti uygulama sırasında gelişir.

Refrakterler oda sıcaklığında değil yüksek sıcaklıkta kullanıldığı için son yıllarda yüksek sıcaklık mukavemetine, soğuk mukavemetine kıyasla daha çok önem verilmektedir.

Soğuk basma mukavemeti, soğuk kopma modülü veya sıcak kopma modülü refrakter sanayinde ölçülmektedir. Sıcak kopma modülü bir refrakter malzemenin kullanım sırasında performansının en iyi göstergesidir.

Soğuk Basma Mukavemeti(ASTM C-133); Bir refrakter malzemenin soğuk basma mukavemeti refrakterin kullanımının yapı içerisinde uygunluğunun bir göstergesidir. Refrakterin içindeki partiküllerin ve ayrıca bağlayıcı sistemin birleştirilmiş bir ölçümüdür.

Soğuk kopma modülü(ASTM C-133): Soğuk kopma modülü bir refrakter malzemenin eğilme mukavemetini gösterir ve yapı içerisinde refrakterin kullanımının uygunluğunun göstergesidir. Refrakter ürünün bağlayıcı sisteminin mukavemetini gösterir. Test oda sıcaklığında yapıldığı için, refrakter bir malzemenin yüksek sıcaklık uygulamalarında nasıl bir davranış göstereceğini bu test ile anlamak mümkün değildir[4,34].

2.2.7.3. Aşınma Direnci(ASTM C-704)

Refrakter bir malzemenin, yüksek hızdaki partiküllerin refrakter malzemenin yüzeyini aşındırmasına karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Aşınma direnci bağ ve parçacıkların mukavemetini ölçer. Ayrıca malzemenin yüzeyinde akan yüksek hızdaki parçacıklara karşı direnci gösterir. Petrokimya endüstrilerinde kullanılan refrakter malzemelerin iyi aşınma direnci göstermesi gerektiği aşıkardır. Çünkü petrokimya endüstrisinde kullanılan refrakter malzeme kısmen yüksek sıcaklıklarda, yüksek hızda yüzeyine çarpan ince parçacıklara maruz kalır. Dolayısıyla bu parçacıklara iyi bir dayanım göstermesi gerekmektedir. Son yapılan araştırmalarla aşınma direnci ile soğuk basma mukavemeti arasında direkt olarak bir ilişki kurulmuştur. Böylece soğuk basma mukavemeti refrakter bir malzemenin aşınmaya karşı direncinin direkt olarak bir göstergesi olduğu kanıtlanmış oldu[4].

2.2.7.4. Sürünme Direnci ve Aşırı Süneklilik

Sürünme ve aşırı süneklilik birbirleriyle bağlantılı olgulardır. Seramik malzemelerde, her ikisi de genellikle $0,5 T_e$ 'ye eşit veya bundan yüksek sıcaklıklara gereksinim gösterir (T_e ergime sıcaklığıdır).

Aşırı süneklilik ince taneli çok kristalli malzemelerde yüksek sıcaklıklarda görülen bir şekil değişimi biçimi olarak tanımlanır.

Sürünme malzemelerin sabit yükte belirli bir zaman aralığında süregiden şekil değişimidir. İki önemli sürünme biçiminden biri kafes süreçlerinden kaynaklananlar diğeri de tane sınırlarından yararlananlardır. Tane sınırları ile ilgili süreçler Nabarro-Herring sürünmesi, Coble sürünmesi, sıvı evre içeren veya içermeyen tane sınırı kayması ve tane veya evre sınırları boyunca süreksizliklerin çekirdeklenmesi ve büyümesidir. Tekil kristallerde tane sınırları bulunmaması bu yapılarda yüksek sürünme dayanımı sağlar[23].

2.2.7.5. Kırılma Tokluğu

Darbe deneylerinden, nispeten basit numune ve makineyle, karşılaştırmalı, nitel ve faydalı veriler elde edilebilmektedir. Fakat bu deneyler, kesitlerinde çatlaklar ve kusurlar olan malzemelerin tasarımı için veri sağlayamaz. Bu tür verilerin elde edildiği yer, önceden oluşturulan çatlaklar veya kusurları olan yapı malzemelerinin kuramsal veya deneysel çözümlerinin yapıldığı kırılma mekaniği bilimidir.

Bir malzemenin kırılması, keskin bir çatlağın ucunda olduğu gibi gerilme yoğunluğunun en fazla olduğu noktada başlar.

Çatlağın ucundaki gerilmenin şiddeti hem uygulanan gerilmeye hem de çatlağın boyuna bağlıdır. Çatlak ucundaki ve boyundaki gerilmenin birlikte etkisini ifade etmek için gerilme şiddeti etmeni K_I 'i kullanmaktayız. Alt simge 1. çekme deneyinin çatlağın açılmasına yol açtığı 1. tarz deneyin uygulandığını göstermektedir. Bir kenar veya iç çatlağı bulunan, bir eksenli çekme gerilmesi uygulanan metal bir levhada deneysel olarak ;

$$K_I = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.4)$$

bağıntısı bulunmuştur. Bağıntıda

K_1 = gerilme şiddet elemanı

σ = uygulanan anma gerilmesi

a = kenar çatalığı uzulunluğu veya iç çatlak uzunluğunun yarısı

$Y = 1$ basamağında, boyutsuz bir sabitedir.

Gerilme şiddeti etmeninin levhanın kırılmasına yol açan dönüşül değeri, malzemenin K_{1C} = kırılma tokluğu diye adlandırılır. Bir kenar çatalığı için çatlak boyu a (veya iç çatlak boyunun yarısı) ve kırılma gerilmesi σ_f cinsinden;

$$K_{1C} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.5)$$

olacaktır. Kırılma tokluğu (K_{1C}) değerlerinin birimi SI cinsinden $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 'dir[23].

2.2.7.6. Termal Genleşme

Bir malzeme ısıtıldığında hacmi genellikle sıcaklık artışına koşut biçimde artar. Kristal yapılu katıların açıklanmasında, kararlı konumları etrafında titreşen atomlardan oluşan üç boyutlu bir dizilim, oturmuş bir modeldir. Sıcaklık arttığında atom titreşim genliği, ortalama genlik a_0 çevresinde artar. Ancak yakın konumdaki itme en uzaktaki çekmeden daha güçlü olduğundan, çoğu katı, bakışsımsız bir potansiyel enerji içerir ve bu nedenle uyumsuz titreşimler sergiler. Bunun sonucunda çoğu katı, artan sıcaklıkla genişir ve artı değerli bir $\text{IGK}(\alpha)$ sergiler[23].

2.2.7.7. Termal Şok Direnci

Termal şok direnci, refrakter malzeme ani sıcaklık değişikliklerine maruz bırakıldığında malzemenin, çatlamadan, kırılmadan ve tabaka tabaka soyulmadan orijinal şeklini koruma kapasitesidir.

Refrakter bir malzeme aşağıdaki nedenlerin birinden veya birkaçının beraber oluşmasından dolayı parçalanabilir.

- Refrakter içindeki tabakalar arasındaki termal genleşme katsayısının farklı olması.
- Refrakter içerisindeki sıcaklık farkları.
- Hacim genişlemesinden ötürü astar içinde basma gerilmelerinin oluşması.
- Diğer strese yol açan mekanizmaların varlığı

Termal şok direnci malzemenin termal iletkenliğindeki ve mekanik mukavemetindeki artış ile artar. Ancak termal genleşme katsayısı artışı ve Young modülündeki artış ile ters orantılı olduğundan ötürü düşer.

Termal şok direncini belirlemek için çeşitli testler yapılabilir. Bunlardan en basiti refrakter malzemeyi 1000-1300°C'ye kadar ısıtıp daha sonra fırın içerisinden malzemeyi alarak, soğuk su kovasının içerisine atılarak yapılabilir. Malzemenin bu teste kaç çevrim parçalanmadan dayanabildiği, refrakterin termal şok direnci hakkında kabaca bilgi verecektir[23].

2.2.7.8. Termal İletkenlik

Isıl iletkenlik ya da termal iletkenlik, malzemenin ısı iletim kabiliyetini anlatan bir özelliktir. k harfi ile ifade edilir. Refrakterter malzemelerin ısıyı depolama veya iletme kapasiteleri, fırın astarlarının davranışlarında önemli bir etkiye sahiptir.

Termal iletkenlik bir çok refrakter için sıcaklık artışı ile beraber artar. Bununla beraber yüksek kristalin için ürünler sıcaklık artışı ile termal iletkenlik azalır. Örnek olarak magnezya tuğlaları, silikon karbür, alümina verilebilir.

Termal iletkenli ayrıca malzemenin kimyasal ve minerolojik kompozisyonuna, yapısına, ve özellikle gözenekliliğe bağlıdır. Gözeneklilik arttığında termal iletkenlik azalır ve ayrıca yüksek gözenekliliği olan refrakterler ısı-yalıtım malzemesi olarak kullanılır.

Birçok refrakter malzeme düşük ısı iletkenliğine sahiptir. Grafit, magnezit ve silisyum karbür hariç[23].

2.2.7.9. Refrakterlerin Korozyonu

Seramik malzemeler asit, baz, ergimiş metal, ergimiş ve çözünmüş tuzlar ve endüstriyel atık gazlarına dayanımları ile bilinir. Bununla birlikte her seramik bileşiğin farklı bir kimyasal yapısı vardır ve bu nedenle ancak belirli tür maddelere karşı bozunma dayanımları bulunur. Ayrıca seramikteki yabancı maddelerde bozunma biçimini de önemli bir şekilde etkiler.

Seramiklerin bozunma dayanımı birincil ve ikincil evrelerin kimyasal yapısı, yüzey dokusu, gözeneklilik, koruyucu tabakaların oluşup oluşmaması ve erozyon ya da aşınma gibi süreçler nedeniyle mekanik hasar oluşup oluşmadığı gibi birçok etkene

bağlıdır. Belirli bir seramik evrenin bozunma dayanımı ise atomsal bağ dayanımı, yük yoğunluğu ve yüzey etkin bölgelere elektron taşınımı olasılığı gibi etkenlere bağlıdır. Belirli bir ortamda ana evre bozunmaya dirençli olabilir; fakat genellikle tane sınırlarında bulunan ikincil evreler veya yabancı evreler kolaylıkla bozunabilir. Bu yüzden bozunma, düşük direnç gösteren noktalardan başlayıp oyuk veya gözenek oluşumuna neden olabilir. Bunun sonucunda da mekanik dayanım düşer ve sonunda hasar veya kırılma görülür[23].

Katkı maddeleri ve yabancı maddelerde bozunma dayanımını düşürebilir. Örneğin Al_2O_3 birçok aside dayanıklı olmasına rağmen, içine pişirme katkısı olarak eklenen ve genellikle ağırlıkça %1'den daha düşük oranlarda kullanılan MgO asitli ortamlarda taneler arası bozunmaya neden olabilir.

Pürüzlü yüzeyler ve gözenekli bölgeler daha büyük yüzey alanı ve kolay sızma sağlanması nedeniyle genellikle bozunma dayanımını düşürür. Çatlaklar ve açık gözenekler bozunmayı hızlandırır. Yüksek sıcaklıklar da genelde bozunmayı hızlandırır. Ancak bu genel kuralı bozan önemli aykırılıklar bulunur. Bazı durumlarda yüksek sıcaklıklar sıvıyı buharlaştırabilir ve eğer seramiğin buhar evresine karşı bozunma dayanımı daha yüksekse bu durumda bozunma dayanımı artabilir.

Çevresel etkenlerin en aza indirildiği vakum veya etkisiz atmosferlerdeki yorulma biçimleri arasında belirgin bir farklılık olduğu, yapılan karşılaştırmalar sonucu anlaşılmıştır. MgO-PSZ, Al_2O_3 ve Si_3N_4 'ün çevrimsel yorulma yaşamları boşlukta veya etkisiz atmosferlerde havadakinden önemli ölçüde düşük bulunmuştur. Bu sonuçlara göre bu fark havanın veya su buharının gerilme bozunması etkisinden kaynaklanmaktadır[23].

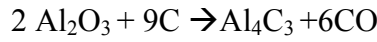
Seramiklerin bozunması veya özelliklerini yitirmesi aşınma veya erozyon altında hızlanır. Bu süreçler koruyucu katmanları hasara uğratabilir, bozunma için yeni yüzeyler oluşturabilir veya bozunma katkılı çatlak yürümesi ya da kırılmanın başladığı yüzey çatlakları oluşturabilir. Bu tür süreçler kaymalı sürtünme veya önemli ölçüde tane çarpması bulunan, yüksek sıcaklıktaki ve bozundurucu ortamlarda önem kazanır.

Malzemelerin atom ölçeğindeki yapısı da bozunmadaki etkenlerden biridir. Kristal yapıli malzemelerin aynı bileşimdeki camsı yapılardan farklı bozunma özellikleri olduğu sıkça rastlanan bir olgudur[23].

Bazı Önemli Seramiklerde Bozunma Dayanımı;

* Al_2O_3 : Al_2O_3 bozunma dayanımı nedeniyle en yaygın kullanımı olan seramiklerdendir. İnorganik ve organik asitlere, ergimiş ve çözünmüş tuzlara, zayıf alkali çözeltilere, susuz amonyak, hidrojen sülfür, hidrokarbonlar, organik ve inorganik sülfürler, ergimiş Sr, Ba, Na, Be, Fe, Co, P, As, Sb, ve Bi ve serbest molekül durumundaki hidrojen gibi maddelere karşı bozunma direnci yüksektir. Buna karşın hidroflorik asit, ergimiş veya kuvvetli sıcak alkaliler, ergimiş Al, Ti, Zr, Si, ve florürler ve bazı hidrürler Al_2O_3 'e hızlıca bozundurulabilir.

Alümina yüksek sıcaklıklarda su buharı, C ve Mg ile tepkimeye girer. Serbest C ile olan tepkime şöyledir,



Serbest C ile ve bu tepkimenin serbest tepkime enerjisi ile 443,8 cal/mol değerindedir. Yine bu tepkimede olduğu alümina, CaC_2 , ZrC ve TiC ile indirgenebilir, fakat SiC ile (en az 1850°C'ye kadar sıcaklıklarda) indirgenemez. Alüminanın tane sınır bileşimi bozunma direncine önemli etkide bulunabilir. SEM incelemeleri asit ve kostik (yakıcı) soda çözeltilisinin bozundurucu etkilerinin tane sınırlarında başladığını göstermiştir. Bileşimde SiO_2 bulunması Al_2O_3 'ün korozyon direncini düşürür. SiO_2 oranı önemlidir. SiO_2 oranında milyonda 100 ve milyonda 290 arasındaki küçük farklılık bile korozyonda ölçülebilir bir artışa yol açmıştır[23].

* MgO : Magnezya(MgO) kısmen bazı baz özelliklidir. Bu nedenle alkalilere ve alkali karbonatlara karşı kimyasal direnci yüksektir. Buna karşın çoğu asit magnezyaya karşı etkilidir. Fosforik, borik, hidroflorik, ve silisik asitler MgO ile tepkimeye girip suda çözünmeyen tuz katmanları oluşturur. Bu tür katmanlar, örneğin MgF_2 magnezyayı oda sıcaklığında daha fazla korozyona uğramasından korur. Yüksek sıcaklıklarda SiO_2 ve birçok asidik siliket MgO 'yu etkiler. MgO , ergimiş Fe, Zn, Pb, Sn, Cu, Ni, Pt, U, Zr ve Th alkali metallerine dirençlidir. Öte yandan Si ile tepkir ve forsterit oluşturur,



Benzer olarak Mn ve MnO de MgO ile tepkir. MgO yüksek sıcaklıklarda ve grafit direnç kullanılan fırınlar gibi indirgeyici ortamlarda kolayca indirgenir. Yüksek aralıktaki MgO, ergimiş metallere ve alkali ve kurşun buharlarına yüksek direnci nedeniyle 2200°C'ye kadar ergitme ve ısıtma işlem uygulamaları için uygun bir malzemedir[23].

* ZrO₂ : Zirkonya çift etkili bir oksittir ve kuvvetli bazlarla asit gibi, kuvvatlı mineral asitlerle ise baz gibi davranır. Isıtma sırasında yapısal zarara neden olan monoklinik – tetragonal-kübik evre dönüşümü nedeniyle zirkonya Y₂O₃, CaO, MgO katkısı ile kübik, tetragonal ve monoklinik+tetragonal yapıda kararlı duruma getirilir.

Çevrimsel çizelgenin beşinci, altıncı, ve yedinci gruplarında bulunan metaller ZrO₂ ile tepkimez. ZrO₂ asidik ve bazik camlara karşı oldukça kararlıdır çünkü bunlardaki çözünürlüğü sınırlıdır. Bu nedenle ergimiş camların taşınması veya işlenmesinde kullanılabilir ancak fazla serbest alkali bulunmaması gereklidir. Ergimiş etkisiz tuzlar genellikle ZrO₂'yi önemli ölçüde korozyona uğratmaz ama ergimiş alkali silikatlar bu malzemeyle kuvvaetli oranda tepkime verir. Zirkonya, Be ve Mg gibi toprak alkali metallerle tepkir ve indirgenir. Al'de ZrO₂'yi indirger fakat Si ve Ti metallere görece yüksek sıcaklıklara kadar onunla tepkime vermez Si 1800°C üzerinde ve boşlukta ZrO₂'yi indireger. Diğer yandan ergimiş Ti, ZrO₂ potalarında kısmen oksitlenir. Yüksek sıcaklıklarda, zirkonya C ile tepkir ve ZrC ortaya çıkar[23].



2.2.8. Dökülebilir Refrakterlerin Üretim Süreçleri

Dökülebilir refrakterlerin üretimi, temel olarak çok geniş bir partikül boyutu dağılımında bulunan agrega ve matriks bileşenlerinin karışımını kapsamaktadır. Agregaların ortalama partikül boyutları 75µm'den 8mm'ye kadar değişirken, matris bileşenlerinin ortalama partikül boyutları 0,1 µm'e kadar düşebilir. Dökülebilir refrakterden servis şartlarında istenen özelliklerinin elde edilmesi için bütün bileşenlerinin üniform bir şekilde karışmış olması çok önemlidir. Her seferinde iyi performans elde edebilmek için karışımdaki her partikül boyutunun oranları iyi bir şekilde belirlenerek kaydedilmelidir. Karışımdaki partikül boyutu dağılımı ve karışımın homojenliği, dökülebilir refrakterlerin kalitesi üzerinde etkili faktörlerdir.

2.2.8.1. Stoklama

Alınan hammaddeler ağırlık ve kalitelerine göre kontrol edilir. Dökülebilir üretiminde kullanılan hammaddeler yığın veya toz halinde işletmeye gelebilir. Yığın malzemeler fabrikanın içerisinde veya dışarısında depolanırken, toz numuneler daima işletme içerisinde depolanır. Dökülebilir üretiminde kullanılan ince partiküllü hammaddeler kolayca suyu absorbe edebilir. Bu nedenle nemli ortamda ve direkt olarak günışığı alan yerlerde stoklama yapılmamalıdır[3].

2.2.8.2. Kırma

Çok aşamalı kırma ve öğütme işlemlerinde en efektif kırma ve öğütme cihazı, hammaddeleri istenilen partikül boyutlarına getirmede seçilerek kullanılmalıdır.

Kullanılan hammaddeler kalın, orta ve ince olmak üzere partikül boyutlarına göre 3 kısma ayrılır.

Kırmanın ve öğütmenin ilk aşamasında, 10cm'den büyük kütleler kaba ve ara boyut fraksiyonlarına kadar kırılır. İkinci aşamada ise kaba partiküllü agregalar ara boyuta indirgenir. Son aşamada ise ince partiküllü boyuta öğütme işlemi yapılır[3].

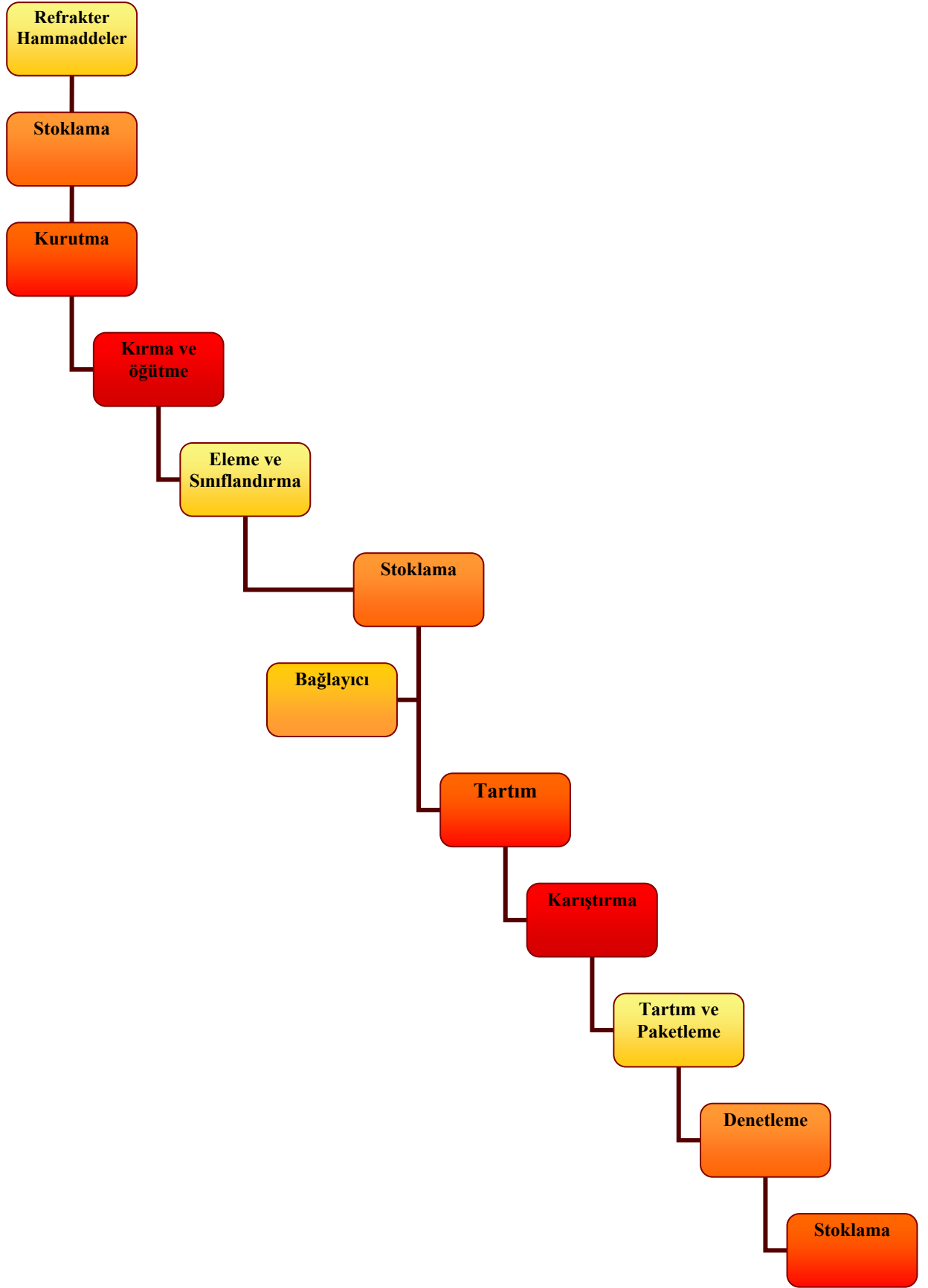
2.2.8.3. Öğütme ve Sınıflandırma

Titreşimli elek kullanılarak istenilen partikül boyut aralıklarında hammaddelerin sınıflandırılması gerçekleştirilir[3].

2.2.8.4. Karıştırma

Dökülebilirler çeşitli hammaddelerin belirli partikül boyut aralıklarında karıştırılmasıyla elde edilir. Seçilmiş olan hammaddeler tartılır ve üniform bir şekilde karıştırılır.

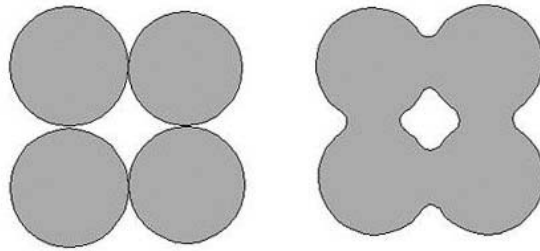
Titiz bir şekilde tartım, karıştırma ve dağılım dökülebilirlerin üretiminde çok önemli konulardır. Özellikle düşük oranda çimentolu olup çok ince tozlar ve düşük miktarda ilaveler fiberler içeren dökülebilirlerin üretimi için kritik önem taşır[3].



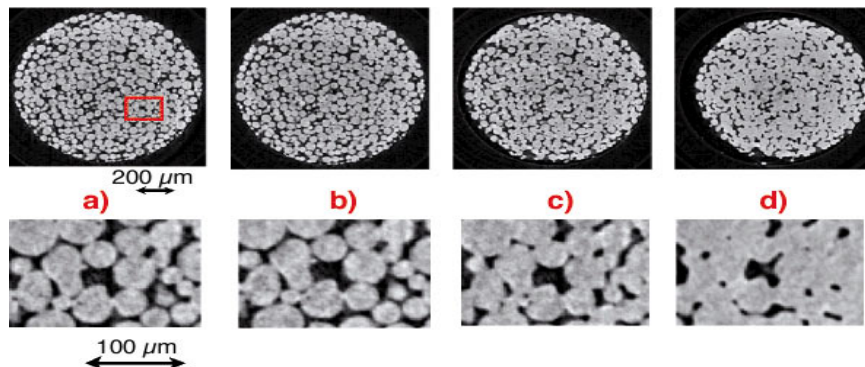
Şekil 2.8: Dökülebilir refrakterlerin üretim akım şeması

2.2.8.5. Sinterleme

Seramik tozları, şekillendirme esnasında sıkışır ve malzemedeki gözeneklilik miktarı biraz azalır. Kuruma ile de tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz kompakt hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Seramik malzemenin cinsine, partikül boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak %25-60 oranında gözeneklilik içerir. Mukavemet, saydamlık ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut gözenekliliğin elimine edilmesi gerekir. Pişme esnasında, difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Böylece gözeneklilik miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu esnada porların şekilleri de küreleşir. İdeal bir sinterleşme sonunda gözeneklilik tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kitle haline gelir. Şekil 3,8’de sinterleşme esnasında tozların birbirine kenetlenmesi ve gözeneklilik miktarı ile por morfolojisinin değişimi görülmektedir.



Şekil 2.9: Sinterlenmeden önceki ve sonraki toz partiküllerinin şekli[23].

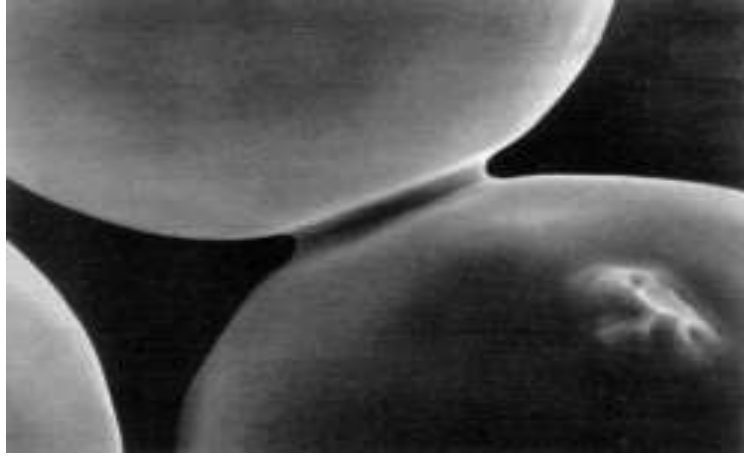


Şekil 2.10: Bakır toz partiküllerinin sinterleme aşamaları, a)sinterlenmeden önce b)1000°C’de sinterledikten sonra c)1050°C’de sinterledikten sonra d)daha yüksek sıcaklıkta sinterlenmeden sonra

(<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2002/Materials/MAT3/fig081>, 2007)

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca olarak atomların yayınması (yüzeysel ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile densifikasyon değişik şekilde yapılabilir.

Katı hal sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Boyun bölgesi, atom boşlukları için kaynak ve tozların yüzeyleri de göç bölgesidir.



Şekil 2.11: Nikel tozunun sinterlenmesi sırasında boyun oluşumunun ilk safhaları, 33 mikrometre çapında bir toz
(<http://www.turkcam.net/rapor/otoinsa/images/sintering-neck-formation.jpg> 2007)

Sıvı-faz sinterlenmesi; bu proseste sinterleme sıcaklığında, fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür. Sıvı faz, katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasında ince kanallarda 1000 psi varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır.

Sıvı-faz sinterlenmesinde, preslenen toz karışımının sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşması ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı partiküller sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı-faz sinterlenmesinde sıvı fazın miktarı minimum tutulur ve miktarı hiçbir zaman %20'yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup, bu proseste ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Sıvı-faz sinterlenmesinde, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna karşılık,

sıvı faz sinterlemesi ile üretilmiş malzemeler, yüksek sıcaklıkta kullanılmaya elverişli değildir. Dolayısıyla refrakter özellik aranmayan yerlerde tercih edilir.

Reaktif-Sıvı Sinterlemesi sıvı faz sinterlemesine benzerdir. Fakat, sıvı ya bileşimin değiştirir veya ayrışarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Bu proseste, sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç yaratır ve tozları birarada tutar[23].

2.2.9. Karakterizasyon Çalışmaları

2.2.9.1. Yığın Yoğunluk ve Görünür Gözeneklilik

Birçok seramik malzeme birden daha fazla kristalin fazla birlikte genellikle kristal olmayan bir faz içerir. Bu fazların herbiri atomların bulunmasına ve atomları paket düzenine göre farklı yoğunluk değerlerine sahiptir. Buna ek olarak mikroyapılarda gözeneklilik bulunur. Kristalografik yoğunluğu, farklı çeşit fazlar içeren bir poroz malzemeyi karakterize etmek için kendi başına yeterli değildir. Bu durumda *yığın yoğunluğu*, B , kullanırız.

$$B = \frac{\text{kütle}}{\text{yığın hacim}} \quad (2.6)$$
$$= \frac{\text{kütle}}{(\text{katı hacmi} + \text{gözeneklilik hacmi})}$$

Yığın yoğunluğu çeşitli yöntemlerle ölçülebiliriz. En basit yol malzemenin boyutlarının ölçülerek, hacminin bulunması ve bulunan değerin kütleyle oranının bulunmasıdır. Bu yöntem basit şekilli (küp, silindir, vb.) malzemelerin yığın yoğunluğunun bulunmasında kullanılabilir.

Basit bir geometrik şekli olmayıp kompleks şekillere sahip malzemelerin yığın yoğunluğunu hesaplamada Arşimed prensibinden faydalanılır. Hacim, malzemenin kuru ağırlığından, su içindeki asılı haldeki tartılmış ağırlığının çıkarılmasıyla bulunur. Yüzeyinde gözeneklilik içermeyen malzemeler su içine daldırılır. Yüzey gözenekliliği içeren malzeme deneyde kullanılacaksa yüzeydeki poroz kısımları vaks ile kaplanmalıdır. Diğer bir teknik ise yığın yoğunluğun, açık gözenekliliğin, su emiliminin ve görünür spesifik yerçekiminin bulunmasına imkan sağlar. Prosedür ilk olarak malzemenin kuru ağırlığının (D) ölçülmesi ile başlar. Daha sonra numune su içine konularak 5 saat boyunca kaynatılır ve ardından su içinde 24 saat boyunca

soğutulur. Hava içindeki ıslak ağırlık W ve malzemenin su içindeki asılı ıslak ağırlığı S değerleri ölçülür. Aşağıdaki özellikler bu değerlerle hesaplanabilir[40].

$$\text{Dış hacim } V = W - S \quad (2.7)$$

$$\text{Yığın yoğunluk } B = D / V \quad (2.8)$$

$$\text{Görünür gözeneklilik } P = (W - D) / V \quad (2.9)$$

$$\text{Su geçirmez malzemenin hacmi} = D - S \quad (2.10)$$

$$\text{Görünür spesifik yerçekimi } T = D / (D - S) \quad (2.11)$$

$$\text{Su emme } A = (W - D) / D \quad (2.12)$$

2.2.9.2. X-Işını Analizi(XRD)

X-ışını kırılımı, koşut X-ışınlarının belirli kristal kafesler tarafından kırınımına uğratılmasına dayanan geleneksel bir bileşim inceleme yöntemidir. Kırınım Bragg yasasına uyar.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.13)$$

Burada n Bragg yansımasının düzeyini gösterir ve çoğu hesaplamada bire eşit alınır(birinci derece yansıma). Λ kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu, d kafes düzlemleri arası uzaklığı ve θ X-ışın demetinin geliş açısını verir[23].

Kırınım iki yolla toplanabilir:

1. kameralar
2. kırınımölçer

Belirli uygulamalar için çeşitli kameralar geliştirilmiştir. *Laue yöntemi* incelenecek bileşiğin veya alaşımın özenle oluşturulmuş tekil kristalini kullanır. Bragg denklemi süreki X-ışını kullanılması ve böylece kesintisiz bir λ aralığının aynı anda uygulanması yoluyla geçerli kılınır. Kristal durağandır ve uygun sürede ışın uygulanması sonunda film üzerinde kırınım noktaları oluşur. Kırınım dokusundan kristal yapısı, birim kafes boyutları ve (kısmen ya da tamamen) uzay kümesi saptanabilir. Laue yönteminin esas uygulama alanı kristal yönelimi ve niteliğinin saptanmasıdır. İki tür Laue kamerası bulunur ve bunların ikisinin de yapımı kolaydır.

Geçirme kamerası bir koştutlayıcı bir tekil kristal örnek tutucu ve ışık sızdırmayan bir film tutucu kutudan oluşur. Beyaz ışınım örneğe vurduğunda bunun bir bölümü malzemeden geçer aynı zamanda kırınım gerçekleşir. Kırınan ışınlar film üzerine

kristalden farklı uzaklıklarda düşer ve bu, farklı boylarda elips biçimli noktalar oluşmasına neden olur. Bu yöntemle iyi sonuçlar elde etmek için örnek ince olmalı ve soğurması az olmalıdır. *Geri yansıtma kamerası* geçirme kamerasına benzer ancak kutu hem filmi hemde koşutlayıcıyı tutar. Bu yöntem öncekine göre daha uzun pozlama süreleri gerektirir. Geri yansıtma kamerasından elde edilen kırınım noktaları daha daireseldir. Geri yansıtma Laue yöntemi iki Laue yöntemi arasında daha çok kullanılandır çünkü özel bir örnek aramayı gerektirmez ve örnek kalınlığı da önemli değildir[23].

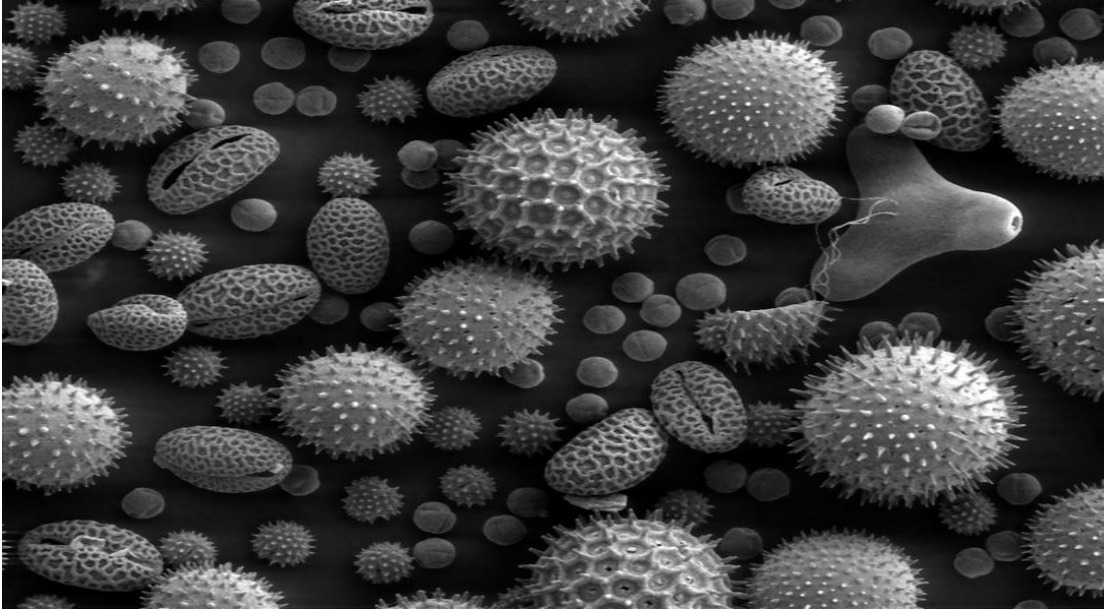
Toz kamerası bir yanında bir koşutlayıcı bulunan silindirik yapılı bir kutu, zıt yönde bir ışın yakalayıcı ve silindirin iç tarafına sarılmış bir film şeridinden oluşur. Örnek genellikle ince tozların plastik veya ince bir cam tüp içine konmasıyla veya yapıştırıcı kullanarak silindirik biçiminde hazırlanır. Koşutlanmış tek renkli X-ışın demeti örnek üzerine düşer ve her biri minicik bir kristal olan tozların kırınım konumunda duran, Bragg yasasına göre ışını kırınıma uğratar. Kırınan ışınlar yarı açısı 2θ olan ve doruk noktası örnek olan bir koni oluşturur. Çeşitli kırınım konilerinin kesişimi çeşitli (h,k,l) Miller göstergesine karşılık gelen bakışimli eğrilerdir ve bunlardan d uzaklıkları hesaplanabilir. Şimdiye kadar incelenen çoğu kristal yapılı malzemenin X-ışını toz kırınım dokusu ile ilgili temel değişkenler bir dizi tanımlı kartında toplanmıştır ve JCPDS(Joint Committee for Powder Diffraction Standards) dizini adı verilir. Bu dizinde verilen d değerleri ile ölçülen d değerleri karşılaştırılarak bilinmeyen bir malzemenin ne olduğu saptanabilir[23].

2.2.9.3. X-Işını Florışma(XRF)

X ışınlarının bir örnek ile etkileşimi, yeni X-ışınlarının yanı sıra fotoelektronlar da açığa çıkarır. Gelen X-ışınları ile üretilen X-ışınlarının çözümlemesinde X-ışını algılayıcıları (EDİ ve DDİ) kullanılabilir. Düşük atom ağırlıklı öğeler (H, He, Li) XRF ile saptanamaz ama diğer tüm öğeler saptanabilir. Işın demetinin çapı göreceli olarak büyük olsa da ($150\mu\text{m}$ - 1mm arası), bu yöntemin X-ışını salınım izleme ölçümüne göre üstünlüğü elektrik birikimi sorunlarının ortadan kalkmasıdır. Işın demeti mikroişın elde edilecek şekilde odaklandığında $10\mu\text{m}$ düzeyinde yanal çözünürlük de elde edilebilir. XRF, pişmemiş veya pişmiş parçaların hacimsel bileşim çözümlemesi için kullanışlı bir yöntemdir[23].

2.2.9.4. Tarama Elektron Mikroskobuyla İnceleme

Tarama elektron mikroskobu (TAEM) yüksek büyütmede mikroyapısal inceleme için çok elverişli ve çeşitli üstünlükleri olan bir araçtır. TAEM yönteminde saç teli kalınlığında bir W tel, bir LaB₆ uç veya bir alan salım tabancası tarafından üretilen bir elektron ışını kullanılır. Elektronlar boşlukta yüksek gerilim alanı(1-50 kV) içinde hızlandırılır. Işın, örnek üzerine elektromanyetik mercekler kullanılarak 1-2nm büyüklüğünde bir nokta oluşturacak şekilde odaklanır ve tarama sargıları ile incelenen örnek yüzeyinde taranır. İkincil elektronlarla 1-50 nm düzeyinde bir çözünürlük elde edilir. Elektron kaynağından gelen elektronlar ya esnek olarak saçılır ve geri saçılmış elektronlar üretir veya örnek ile etkileşir. Bu etkileşimler X-ışınları ve ikincil elektronlar adı verilen yeni elektronlar üretebilir. Tüm bu salımlar algılayıcılar tarafından toplanır. Bu veriler işlenir ve malzeme hakkında çeşitli bilgiler elde edilebilir. Özellikle geri saçılmış elektronlar üç boyutlu biçimsel bilgi sağlar. Örneğin yüzey düzensizlikleri, tane sınırları, çatlaklar, gözenekler ve karma malzemelerde yüzeyden çekilip çıkarılmış lif veya iğnecikler optik mikroskopla gözlenebilenden çok üstün bir alan derinliği ile gözlenebilir[23]. Şekil 2.12’de Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile çekilmiş bir polene ait mikroyapı resmi gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş polen görüntüsü

(<http://www.biocrawler.com/encyclopedia/Pollen> ,2007)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

3.1.1. Tabular Alümina (t-Al₂O₃)

Bu çalışmada ALMATİS firmasından temin edilen tabular alümina, alümina refrakter hammaddesi olarak kullanılmıştır. Tabular alüminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir [11].

Tablo 3.1: Deneyler sırasında kullanılan tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özellikleri

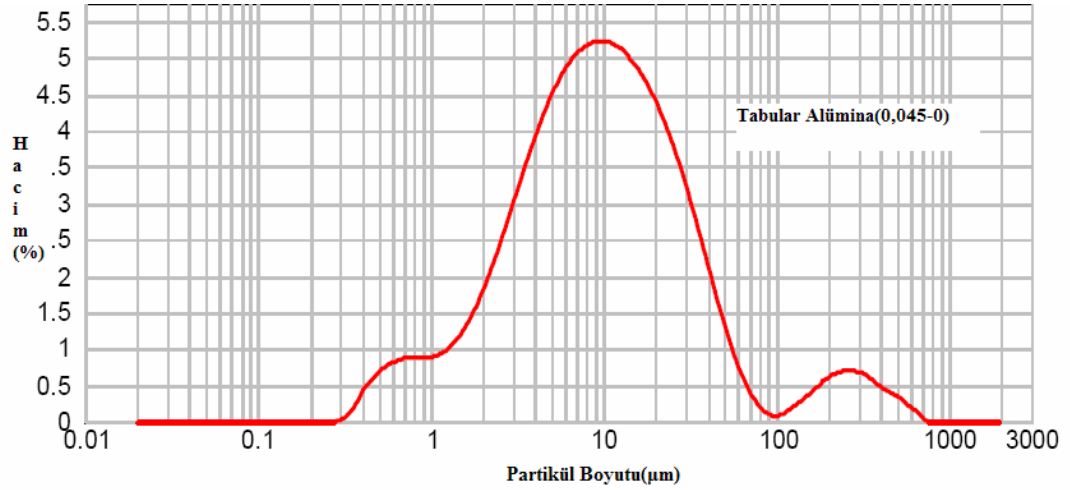
Kimyasal bileşim	(%)
Al ₂ O ₃	>99,4
Na ₂ O	≤ 0,60
SiO ₂	≤ 0,12
Fe ₂ O ₃	≤ 0,3
Fiziksel Özellikler	
Özgül ağırlık (g/cm ³)	≥3,5
Görünür gözeneklilik (%)	≤ 5
Su emme (%)	≤1,5

Çalışma sırasında kullanılan tabular alümina, 0-6 mm arasında çeşitli partikül boyut aralıklarına ayrılmıştır. Tabular alüminanın ayrılmış partikül boyut aralıkları, Tablo 3.2' de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Deneylerde kullanılan tabular alüminanın partikül boyut aralıkları

PARTİKÜL BOYUT ARALIKLARI (mm)
6-3
3-1
1-0,5
0,5-0,25
0,25-0,1
0,1-0,045
0,045-0

Deneylerde kullanılan hammaddelerin partikül boyut dağılımı analizleri MalvernTM Mastersizer Partikül Boyut Analiz Cihazı ile yapılmıştır. Deneylerde pan olarak kullanılan tabular alüminanın partikül boyut dağılımı Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bu şekile göre, sisteme pan olarak ilave edilen tabular alüminanın ortalama partikül boyutu yaklaşık olarak 9,475 µm dolayındadır.



Şekil 3.1: Deneylerde pan olarak kullanılan tabular alüminanın partikül boyut dağılımı

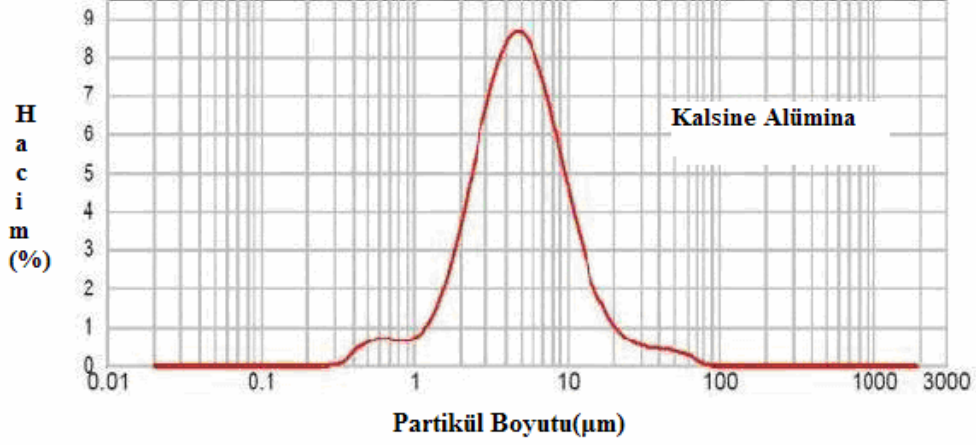
3.1.2. Kalsine Alümina (k-Al₂O₃)

Bu çalışmada kullanılan, kalsine alümina Almatıs firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan kalsine alüminanın kimyasal bileşimi Tablo 3.3’de verilmiştir[9].

Tablo 3.3: Deneylerde kullanılan kalsine alüminanın kimyasal bileşimi

Bileşen	(%)
Al ₂ O ₃	99,50
Na ₂ O	0,15
Fe ₂ O ₃	0,04
CaO	0,02
MgO	0,01
SiO ₂	0,03

Bu araştırmada kullanılan kalsine alüminanın partikül boyut dağılımı ise Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bu şekle göre, sisteme ilave edilen kalsine alüminanın ortalama partikül boyutu yaklaşık olarak 4,5 µm dolayındadır.



Şekil 3.2: Kalsine alüminanın partikül boyut analiz grafiğı

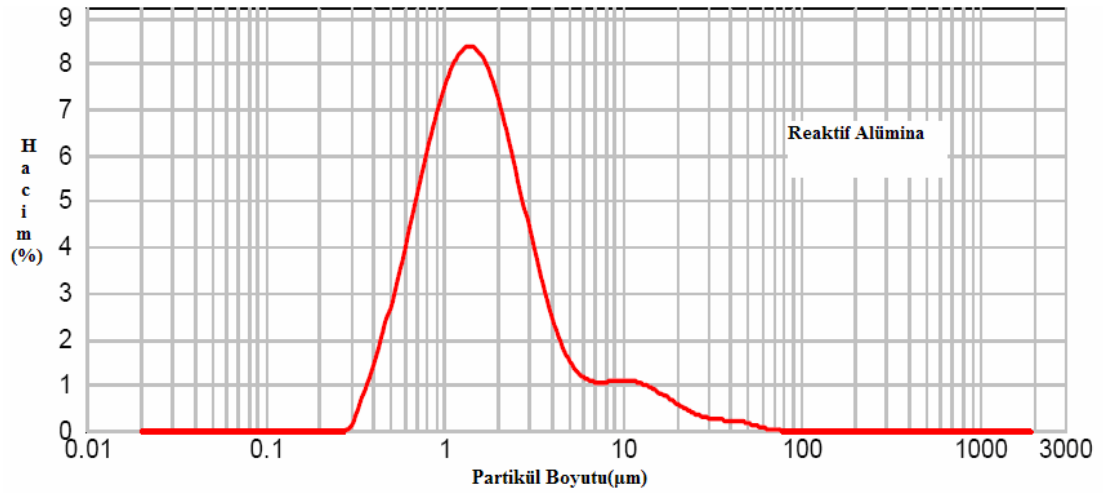
3.1.3. Reaktif Alümina (r-Al₂O₃)

Bu tez çalışmasında kullanılan reaktif alüminanın kimyasal bileşimi Tablo 3.4’de gösterilmiştir[9].

Tablo 3.4 Bu araştırmada kullanılan reaktif alüminanın kimyasal bileşimi

Bileşen	(%)
Al ₂ O ₃	99,78
Na ₂ O	0,08
Fe ₂ O ₃	0,02
CaO	0,02
MgO	0,07
SiO ₂	0,03

Deneylerde kullanılan reaktif alüminanın partikül boyut analiz grafiğı ise Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Bu şekile göre, sisteme ilave edilen reaktif alüminanın ortalama partikül boyutu yaklaşık olarak 1,53 µm dolayındadır.



Şekil 3.3: Reaktif alüminanın partikül boyut analiz grafiği

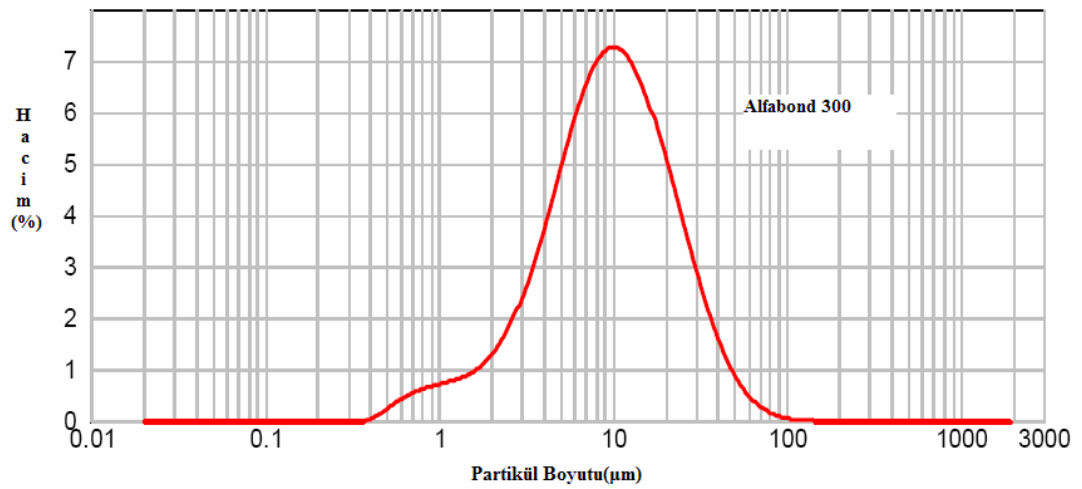
3.1.4. α -300 Hidratlanabilir Çimentosuz Bağlayıcı

Deneylerde çimento yerine bağlayıcı olarak seçilen α -300 bağlayıcısının kimyasal analizi Tablo 3.5’de verilmiştir[11].

Tablo 3.5: α -300 bağlayıcısının kimyasal içeriği

Bileşen	(%)
Al_2O_3	≥ 88
CaO	$\leq 0,1$
Na_2O	$\leq 0,6$
SiO_2	$\leq 0,3$

Malvern Mastersizer cihazı ile ölçülen α -300’ün partikül boyut dağılımı Şekil 3.4’ de gösterilmiştir. Şekil 3.4’e göre α -300 hidratlanabilir bağlayıcısının ortalama partikül boyutu 9,56 μm dolayındadır.



Şekil 3.4: Deneylerde kullanılan α -300’ün partikül boyut dağılımı

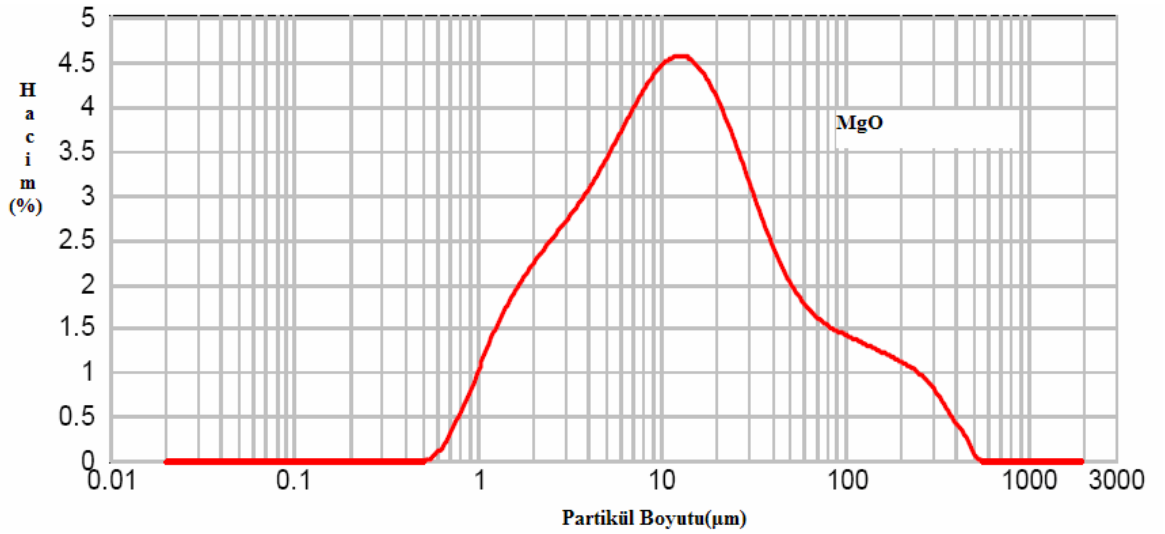
3.1.5. Magnezyum Oksit (MgO)

Deneylerde magnezyum oksit (MgO) kaynağı olarak deniz suyu sinter magnezyası kullanılmıştır. Kullanılan deniz suyu sinter magnezyasının Spectro™ IQ markalı XRF cihazı ile elde edilen kimyasal bileşim sonuçları Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Tablo 3.6: Kullanılan deniz suyu sinter magnezyasının XRF cihazı ile bulunan kimyasal bileşimi

Bileşen	(%)
MgO	98,8
Al ₂ O ₃	0,054
SiO ₂	0,09
CaO	0,065
Fe ₂ O ₃	0,22
Cr ₂ O ₃	0,08
Na ₂ O	<0,11

MgO’nun partikül boyut dağılımı ölçüm cihazı ile elde edilen partikül boyut dağılımı analiz grafiği Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Şekil 3.5’e göre MgO’nun ortalama partikül boyutu 12,31 µm dolayındadır.



Şekil 3.5: MgO’nun partikül boyutu dağılımı analiz grafiği

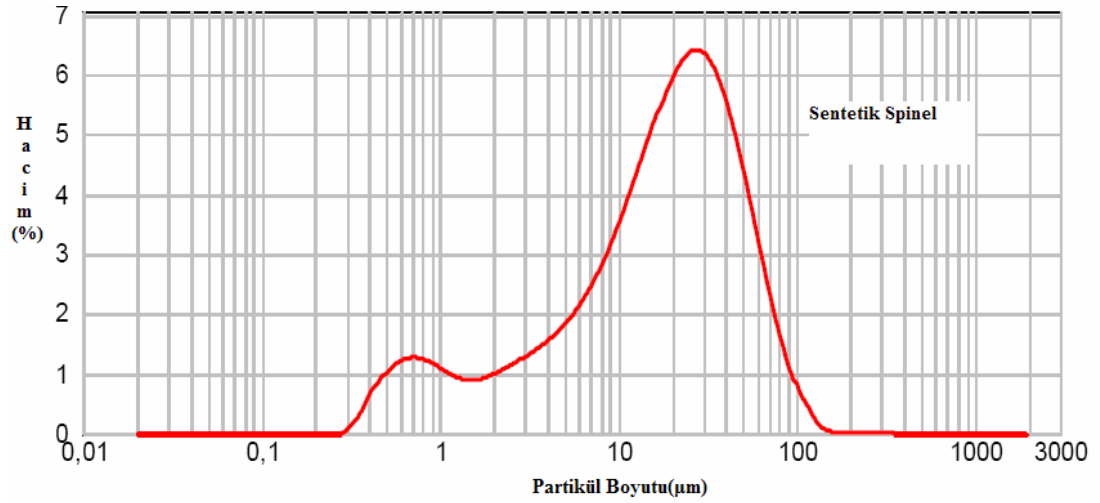
3.1.6. Sentetik Spinel

Deneyler sırasında alüminaca zengin AR-78 kalite sentetik spinel kullanılmıştır. Bu sentetik spinel, Almatix firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan bu spinelin kimyasal içeriği ve fiziksel özellikleri Tablo 3.7’de belirtilmiştir.

Tablo 3.7: AR-78 kalite sentetik spinelin kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri

Kimyasal bileşim	(%)
Al ₂ O ₃	76,87
MgO	22,5
CaO	0,24
SiO ₂	0,10
Na ₂ O	0,09
Fe ₂ O ₃	0,15
Fe Manyetik	0,05
Fiziksel Özellikler	
Özgül ağırlık (g/cm ³)	3,3
Görünür gözeneklilik (%)	1,8
Su emme (%)	0,5

Sentetik spinelin partikül boyut dağılım ölçüm cihazı ile elde edilen partikül boyut dağılımı analiz grafiği Şekil 3.6’de gösterilmiştir. Şekil 3.6’ya göre sentetik spinelin ortalama partikül boyutu 18,732 µm dolayındadır.



Şekil 3.6: Çalışmalarda kullanılan sentetik spinelin partikül boyutu dağılımı analiz grafiği

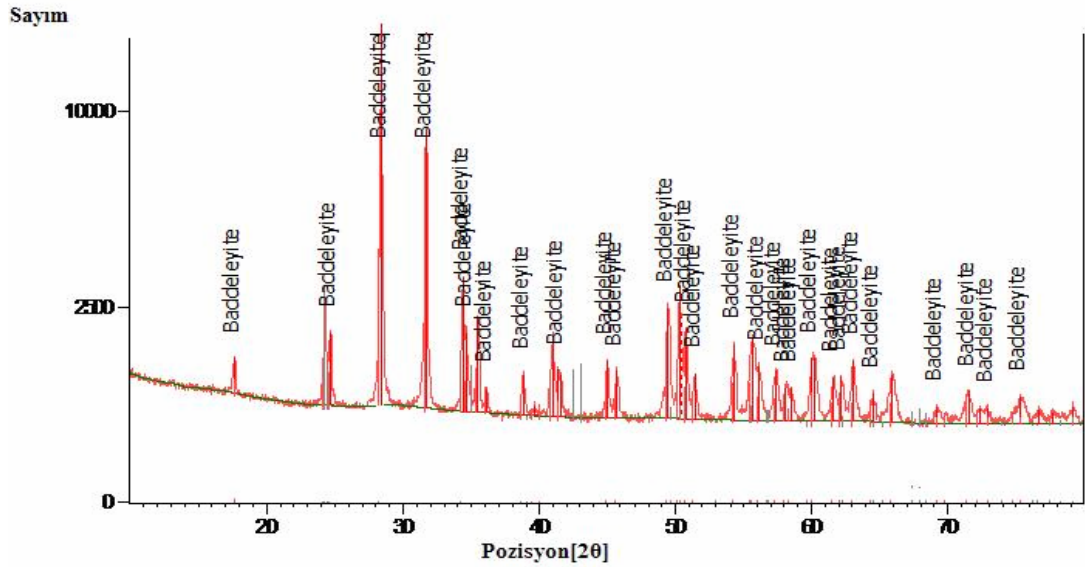
3.1.7. Zirkonya(ZrO₂)

Deneylerde kullanılan zirkonyanın(ZrO₂), XRF Spectro™ IQ cihazı ile elde edilen kimyasal analiz sonucu Tablo 3.8’de gösterilmiştir. Bu araştırmada kullanılan ZrO₂, ESAN A.Ş.’den temin edilmiştir.

Tablo 3.8: Zirkonayaya XRF ile yapılan analiz sonucu elde edilen kimyasal bileşimi

Bileşen	(%)
ZrO ₂	92
Na ₂ O	1,77
Al ₂ O ₃	1,7
SiO ₂	<0,001
K ₂ O	0,38
CaO	0,47
TiO ₂	0,15
Cr ₂ O ₃	0,054
Fe ₂ O ₃	0,059
MnO	0,066

ESAN A.Ş.'den temin edilen zirkonya hammaddesinde XRD analizi, Panalytical™ X'pert PRO aygıtı ile yapılmıştır. Bu analiz sonucu bulunan faz Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Zirkonya hammaddesinin X-ışınları çekimi XRD cihazı ile 5°/dak ile yapılmıştır. X ışınları çekimi sonucuna göre hammadde içerisinde badelit(zirkonyanın monoklinik formu) fazı olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.7: Deneylerde kullanılan zirkonyanın X-ışınları analizi

3.2. Numunelerin Hazırlanması

3.2.1. Numunelerin Üretimi

İlk olarak numunelerin üretiminde hammadde olarak kullanılan tabular alümina (t-Al₂O₃) belirli partikül boyut aralıklarına kadar elenmiştir. Reaktif alumina, kalsine alümina ve α-300 hidratlanabilir alümina, süper ince(pan) olarak harmana katılmıştır.

Tabular alüminanın seçilen partikül boyutu aralıklarındaki oranlarının belirlenmesinde Andreassen denklemi (denklem 2.2) kullanılmıştır. 1. Grup numunelerde Andreassen denklemiindeki partikül boyutu dağılım modülüne (q) sırasıyla 0,23 ile 0,26 arasında değerler verilerek reçeteler hazırlanmış olup, hazırlanan reçetelere göre kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterler üretilmiştir. Bu üretilen refrakterlere çeşitli testler uygulanarak optimum “q” değeri tespit edilmeye çalışılmıştır. 2. Grup numunelerde ise ilk grup için tesbit edilen optimum q’ya göre hazırlanan sisteme belli oranlarda MgO katılarak yerinde spinel oluşumunu sağlanmış ve bu katılan belli oranlardaki magnezyaya göre hazırlanan numunelere testler uygulanmış ve uygulanan bu testlerin sonuçlarının değerlendirilmesine göre optimum MgO oranı tesbit edilmeye çalışılmıştır. 3. Grup’ta ise optimum q değerine göre hazırlanan karışıma sentetik spinel belli oranlarda katılarak, yapılan testler sonucunda optimum ilave spinel oranı tespit edilmeye çalışılmıştır. 4. Grup numunelerde de 2. grup numunelerin incelenmesi sonucu bulunan optimum magnezyum oranının üzerine farklı yüzdelerde ZrO_2 katarak hazırlanan numuneler üzerinde çeşitli testler uygulanmış ve bunun sonucu ilave edilmesi gereken optimum zirkonya yüzdesi belirlenmiştir. Denemelerde reaktif alumina %3, kalsine alumina %8,97, α -300 hidratlanabilir alumina %3 ve organik fiber %0,08 oranlarında harman bileşimine katılmıştır. Hazırlanan harmanlar Hobart A200 tipi karıştırıcı ile belirtilen su oranlarında karıştırılarak 5x5x5 cm boyutlarında kalıplara şarj edilmiştir. Numuneler priz aldıktan sonra 18 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. 110°C’de Heraeus marka etüvde 24 saat kurutulan numuneler daha sonra ProthermTM marka fırında 10°C/dak ısıtma hızıyla 1650°C’ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat süreyle sinterlenmiştir. Daha sonra numuneler 10°C/dak soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterleme yapıldıktan sonra numunelerin görünür gözeneklilikleri ve yığın yoğunlukları ölçülmüş olup ayrıca bu numuneler curuf testi ve soğuk basma mukavemeti testlerine tabi tutulmuştur. Soğukta basma mukavemeti testleri, 200 tonluk Atom TeknikTM marka cihazda yapılmıştır.

3.2.2. Numunelerin sınıflandırılması

3.2.2.1. 1. Grup Numuneler

Bu grup numuneler üzerinde, kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerin partikül boyut dağılımı incelenmiştir. Andreassen Denklemiindeki(2.2) q; partikül

boyut dağılım parametresinin etkisi, kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterlerde çok önemli bir faktördür. Partikül boyut dağılım parametresine 0,23 ile 0,26 arasında değerler verilerek en iyi q değeri tesbit edilmeye çalışılmıştır. 1.Grup numunelerde Andreassen Denkleminde göre katılan hammadde yüzdeleri Tablo 3.9’da belirtilmiştir

Tablo 3.9: Andreassen denklemine göre denemelerde kullanılan numunelerin bileşimleri

Tabular Alümina Tane Boyut Aralıkları(mm)	And. Mod. q= 0,23(g)	And. Mod. q= 0,24(g)	And. Mod. q= 0,25(g)	And. Mod. q= 0,26(g)
6-3	14,73	15,32	15,91	16,5
3-1	19,08	19,62	20,19	20,74
1-0.5	9,75	9,96	10,16	10,34
0.5-0.25	8,31	8,44	8,55	8,64
0.25-0.1	9,14	9,19	9,25	9,27
0.1-0.045	7,4	7,38	7,35	7,31
0-0.045	16,58	15,08	13,59	12,2
%3 α -300	3,00	3,00	3,00	3,00
Reaktif Alümina	3,00	3,00	3,00	3,00
Kalsine Alümina	8,97	8,97	8,97	8,97
Dispersan	0,03	0,03	0,03	0,03
Organik fiber	0,08	0,08	0,08	0,08
Su miktarı	7,90	7,80	7,50	7,20

Bu grup numunelerinde kalsine alümina ($k\text{-Al}_2\text{O}_3$), reaktif alümina ($r\text{-Al}_2\text{O}_3$), α -300, dispersan ve organik fiber oranı sabit tutulup sisteme ilave edilen tabular alümina ($t\text{-Al}_2\text{O}_3$) q faktörüne bağlı olarak değişik oranlarda ilave edilmiştir. Sisteme ayrıca, sistemin akıcılığını kazanması için gerekli minimum su miktarı eklenmiştir. Böylece sistemin akıcılık kazanacağı, minimum su miktarının özellikleri incelenmiştir. Numuneler 110 °C’de 18 saat kurutulduktan sonra 1650 °C’de sinterlenmiştir.

3.2.2.2. 2.Grup Numuneler

Bu grup numunelerde 1.grup numuneler için optimum bulunan q değeri seçilerek, bu değere göre hazırlanan kompozisyonlara tabular alüminanın süper incelerinin yerine sırasıyla %3, 4, 5, 6 oranında MgO ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan kompozisyonların kendi kendine yayılabilirlik özeliğini bozmamak için sisteme ilave edilen MgO ile sistemden aynı miktarda çıkarılan tabular alüminanın, aynı partikül boyut aralığında olmasına dikkat edilmiştir. Böylece Andreassen denklemine bağlı kalınarak sistemin kendi kendine yayılabilme özelliği korunmuştur. Partikül boyut parametresi 0,24'e göre hazırlanan reçetelerle üretilen numuneler, 110 °C'de etüvde 18 saat süreyle kurutulduktan sonra yüksek sıcaklık fırınında 1650 °C'de 5 saat pişirilmişlerdir. Bu gruba ait numunelerin % hacimce bileşimleri Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10: 2.Grup numunelerin bileşimleri

Tabular Alümina Partikül Boyutu (mm)	%3 MgO	%4 MgO	%5 MgO	%6 MgO
6-3	15,32	15,32	15,32	15,32
3-1	19,62	19,62	19,62	19,62
1-0,5	9,96	9,96	9,96	9,96
0,5-0,25	8,44	8,44	8,44	8,44
0,25-0,1	9,19	9,19	9,19	9,19
0,1-0,045	7,38	7,38	7,38	7,38
-0,045	12,04	11,04	10,04	9,04
%3 α -300	3,00	3,00	3,00	3,00
MgO	3,00	4,00	5,00	6,00
Reaktif Alümina	3,00	3,00	3,00	3,00
Kalsine Alümina	8,97	8,97	8,97	8,97
Dispersan	0,03	0,03	0,03	0,03
Organik fiber	0,08	0,08	0,08	0,08

3.2.2.3. 3.Grup Numuneler

Bu grup numunelerde tabular alüminanın %15, 20, 25 ve 30 oranlarında sistemden çekilip yerine aynı partikül boyut aralıklarında ve aynı miktarlarda sentetik spinel ilavesi yapılmıştır. Karışımlarda partikül boyut dağılım parametresi 0,24 olarak alınmıştır. Bu karışımlara göre hazırlanan numuneler, 110°C'de etüvde 18 saat kurutulduktan sonra yüksek sıcaklık fırınında 1650°C'de 5'er saat pişirilmişlerdir. Bu gruba ait numunelerin bileşimleri Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.11: 3.Grup numunelerin bileşimleri

Tabular Alümina Partikül Boyutu (mm)	%15 AR-78 Sentetik Spinel	%20 AR-78 Sentetik Spinel	%25 AR-78 Sentetik Spinel	%30 AR-78 Sentetik Spinel
6-3	15,32	15,32	15,32	15,32
3-1	19,62	19,62	19,62	19,62
1-0,5	9,96	5,00	-	-
0,5-0,25	8,44	8,44	8,44	3,44
0,25-0,1	9,19	9,19	9,19	9,19
0,1-0,045	7,38	7,38	7,38	7,38
-0,045	0,04	-	-	-
%3 α -300	3,00	3,00	3,00	3,00
Sentetik Spinel	15,00	20,00	25,00	30,00
Reaktif Alümina	3	3	3	3
Kalsine Alümina	8,97	8,97	8,97	8,97
Dispersan	0,05	0,05	0,05	0,05
Organik fiber	0,08	0,08	0,08	0,08

3.2.2.4. 4. Grup Numuneler

Bu gruptaki numuneler ZrO_2 'nin kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla hazırlanmıştır. Sistem, partikül boyut dağılım parametresi 0,24'e göre hazırlanmış ve sistemde MgO oranı %5'te sabit tutulmuştur. Bu sisteme sırasıyla % 1,2,3 ve 4 oranında zirkonya ekleyerek sistemden aynı oranda ve aynı partikül boyut aralığında tabular alümina çıkarılmıştır. Bu kompozisyona göre hazırlanan numuneler 110°C'de etüvde 18 saat kurutulduktan sonra yüksek sıcaklık fırınında 1650°C'de 5'er saat pişirilmiştir. Bu gruptaki karışımların yüzde bileşimleri Tablo 3.12'de verilmiştir.

Tablo 3.12: 4.Grup numunelerin bileşimleri

Tabular Alümina Partikül Boyutu (mm)	%1 ZrO ₂	%2 ZrO ₂	%3 ZrO ₂	%4 ZrO ₂
6-3	15,32	15,32	15,32	15,32
3-1	19,62	19,62	19,62	19,62
1-0,5	9,96	9,96	9,96	9,96
0,5-0,25	8,44	8,44	8,44	8,44
0,25-0,1	9,19	9,19	9,19	9,19
0,1-0,045	7,38	7,38	7,38	7,38
-0,045	9,04	8,04	7,04	6,04
%3 α -300	3,00	3,00	3,00	3,00
MgO	5,00	5,00	5,00	5,00
ZrO ₂	1,00	2,00	3,00	4,00
Reaktif Alümina	3,00	3,00	3,00	3,00
Kalsine Alümina	8,97	8,97	8,97	8,97
Dispersan	0,04	0,04	0,04	0,04
Organik fiber	0,08	0,08	0,08	0,08

3.3 NUMUNELERE YAPILAN TESTLER

3.3.1. Akışkanlık Testi

Kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterlerde en önemli özelliklerden biri akıştır. Malzemeye vibrasyon uygulanmadan malzemenin yerçekimi etkisi ile akışı istenmektedir. Bu özelliğin testi için standartlarda (ASTM C230) bir akış testi düzeneği bulunmaktadır[39]. Bu düzenekte akış tablası ve akış kalıbı adında konik bir saç belirtilmektedir. Akış tablası dairesel bir şekildedir ve toplam uzunluğu 350 mm civarındadır. Akış tablasının üzerinde her 100mm'yi gösterecek şekilde dairesel çizikler vardır. Akış düzeneğinin bir diğer elemanı ise konik saçtır. Konik saçın üst kısmının çapı 70 mm, alt kısmının çapı 100 mm ve yüksekliği ise 70 mm'dir. Akış testinde kullanılan düzeneğin Şekil 3.8'de gösterilmiştir[39].



Şekil 3.8: Akış testi düzeneği

Akış testi yapılabilmesi için akış tablası ve konik saç üst üste getirilir. Konik saçın içi tamamen refrakter mazlemesi ile doldurulur. Konik saç yukarıya doğru yavaşça çekilir ve refrakter malzemesi akış tablasının üzerinde yayılmaya başlar. 10 dakika sonunda yayılma çapları alınır. Yayılma çapı, refrakterin dairesel olarak kapladığı alanın birbirine dik iki çapın ortalaması alınarak hesaplanır.

3.3.2. Gözeneklilik ve Yığın Yoğunluğun Belirlenmesi

Gözeneklilik, refrakter sanayinde kullanılan en önemli parametrelerden bir tanesidir. Genel olarak refrakter sanayinde gözenekliliğin düşük oranda olması istenmesine rağmen izolasyon amaçlı kullanılan tuğlalarda gözenekliliğin yüksek olması istenir. Refrakter malzemelerin gözeneklilik miktarının ve yığın yoğunluğunun hesaplanmasında DIN 51056 standardı kullanılır[41]. 5x5x5 cm boyutlarında kalıplara dökülüp hazırlanmış numuneler 110 °C’de 18 saat kurutulduktan sonra 1650 °C’de pişirilmiştir. Sinterlenen numunelerin kuru ağırlığının(D) ölçümü yapılmıştır. Daha sonra içi su dolu bir kaptaki 2 saat süre ile kaynamaya bırakılmıştır ve ardından su içinde 24 saat boyunca soğutulmuştur. Havadaki ıslak ağırlığı W ve malzemenin su içindeki asılı ıslak ağırlığı S değerleri ölçülür. Bu değerlerle hesaplanabilecek fiziksel özellikler: dış hacim, yığın yoğunluk, görünür gözeneklilik, su geçirmez malzemenin hacmi, görünür spesifik yerçekimi, su emme şeklinde sıralanabilir.

3.3.3. Soğuk Basma Mukavemeti

Soğuk basma mukavemeti testi refrakter malzemeler için önemli testlerden bir tanesidir. Soğuk Basma Mukavemeti testi DIN 51067’ye uygun olarak yapılmıştır[41]. SBM testleri, 200 tonluk Atom Teknik marka cihazda yapılmıştır. Eşitlik 3.1’de soğuk basma mukavemeti değerinin hesaplanmasında yararlanılan formül gösterilmiştir.

$$\sigma_{sbm} = P_{maks.} / F_o \quad (3.1)$$

$$\sigma_{sbm} = \text{Soğukta basma mukavemeti (kg/cm}^2\text{)}$$

$$P_{maks} = \text{Kırılma anındaki pres basıncı (kg)}$$

$$F_o = \text{Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (cm}^2\text{)}$$

3.3.4. Curuf Testi

Dökülebilir numunelerin curuf dayanımı testlerinde kullanılmak üzere Erdemir AŞ.'den temin edilmiş olan endüstriyel çelik pota curufu kullanılmıştır. Curufun kimyasal bileşimi Tablo 3.13'te verilmiştir ve $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ağırlıklı bazik curufta %17,66 eriyik halde demir bulunmaktadır. Curuf, öğütülerek $100\mu\text{m}$ elekte elenmiş ve aktifleştirilmiş elekalı curuf tozu, korozyon testinde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Tablo 3.13: Erdemir çelik potası curufunun kimyasal bileşimi

Kimyasal İçerik	% - Ağırlıkça
Fe(erimiş)	17,66
SiO_2	14,32
MnO	8,62
Al_2O_3	14,02
CaO	32,87
MgO	10,98
P_2O_5	0,617
S	0,221
Na_2O	0,001
K_2O	0,107
TiO_2	0,483
Cr_2O_3	0,111

Curuf saldırılarına karşı refrakterlerin dayanım özelliklerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesine olanak sağlayan, “Pota Yöntemi” olarak da adlandırılan standart DIN 51069-2'ye göre hazırlanmış dökülebilir pota numuneleri, içlerine curuf şarjı yapılmış olarak, ProthermTM adlı yüksek sıcaklık fırınında $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızıyla 1650°C 'de 5 saat süre ile pişirilmiş ve böylece çelik potasının üretim şartlarındakine benzer şekilde curufun refrakter üzerinde etkileşimi sağlanmıştır[41]. Daha sonra curufu etkileşmiş numuneler, DIN 51069-2'de belirtildiği gibi elmas testere ile ortadan ikiye kesilerek, curufun refrakter üzerinde etkileşime girdiği korozyon yüzeyleri ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra milimetrik kağıt yardımıyla curufun refrakterler üzerindeki etki ettiği tesir alanları yarı kantitatif olarak hesaplanmıştır[24].

Curuf korozyonunun mikroskobik araştırmaları için JeolTM T-330 marka taramalı elektron mikroskobu(SEM) ve EDS analizlerinden yararlanılmıştır. 1650°C 'deki curuf-refrakter arasında etkileşmiş bölgelerin (sıcak bölge:curuf-refrakter arası temas bölgesi, sıcak-soğuk geçiş bölgesi: curufun refrakter içinde yayınladığı iç sınır

bölgesi, soğuk bölge: curufun ulaşamadığı refrakter bölgesi) analiz sonuçları elde edilmiştir.

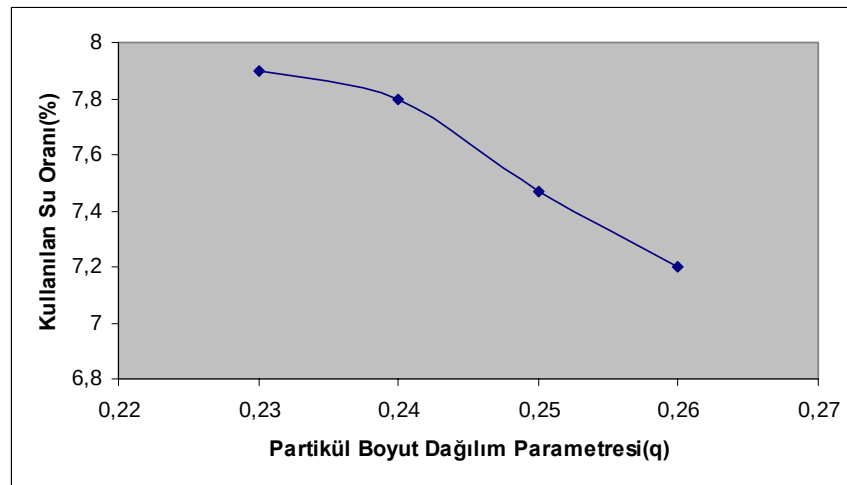
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. 1. Grup Numunelere Ait Sonuçlar ve Partikül Boyut Dağılımının Etkisi

1.Grup numunelerde Andreassen denklemindeki partikül boyut dağılım parametresinin alümina esaslı kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde etkisi incelenmiştir. Burada q için 0,23; 0,24; 0,25 ve 0,26 değerleri verilmiştir. Numuneler 110 °C’de 18’er saat kurutulduktan sonra 1650 °C’de 5’er saat ayrı ayrı pişirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu numunelere akış testi, soğukta basma mukavemeti, gözeneklilik ve curuf testi yapılmıştır.

4.1.1. Partikül Boyut Dağılımı Parametresinin Kullanılan Su Oranına Etkisi

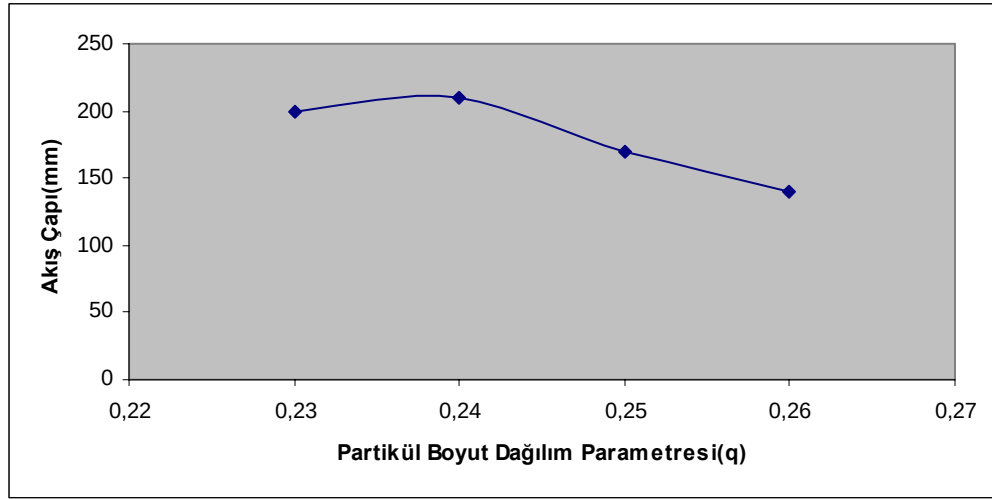
Partikül boyut dağılım parametresinin artması malzeme içerisinde daha fazla iri partiküllerin kullanılması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla malzeme içindeki partiküllerin yüzey alanı azalmaktadır. Partikülleri tamamen ıslatmak için gerekli olan su miktarı bu yüzden q değerinin artmasıyla, azalmaktadır. Şekil 4.1’de farklı partikül boyut dağılım parametre değerlerinde refrakter malzemeleri hazırlanmasında, kullanılan ağırlıkça su oranları gösterilmektedir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi partikül boyut parametresinin artışı ile beraber kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakter üretiminde kullanılan su tüketiminde azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1: Partikül boyut dağılım parametresinin kullanılan su oranına etkisi

4.1.2. Partikül Boyut Dağılımı Parametresinin Akış Özelliklerine Etkisi

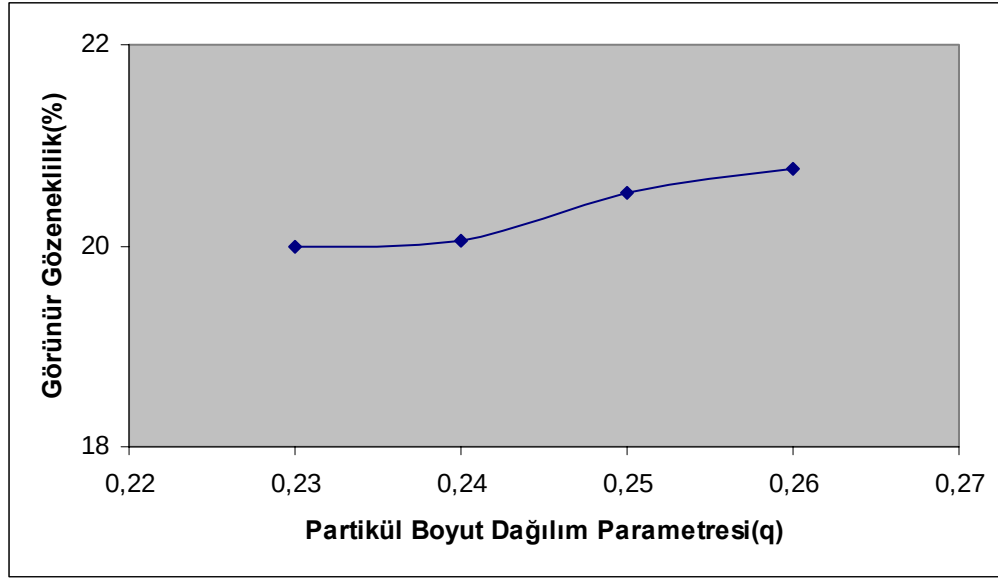
Partikül boyut dağılımı parametresinin akış çapına etkisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Partikül boyut dağılımı değeri 0,24 olduğunda en iyi akış çapı değeri elde edilmiştir. Bu değerde malzemenin partikülleri arasındaki sürtünmenin ya da partiküller arasında geometrik etkileşiminin en az seviyede olduğu ve partiküllerin birbiri üzerinde akıcılığının iyi derecede olduğu söylenebilir. q ’nın 0,25 ve 0,26 değerlerinde ise akış özelliklerinde, malzemenin içerisindeki partikül paketlenmesinde bozulma gözlemlenmiştir.



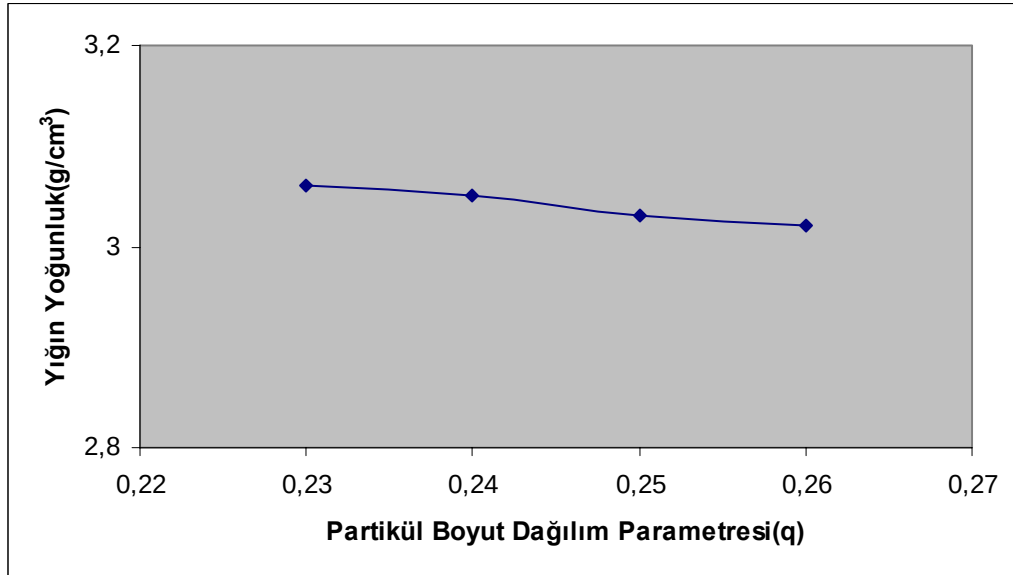
Şekil 4.2: Partikül boyut dağılım parametresinin akış özelliklerine etkisi

4.1.3. Partikül Boyut Dağılım Parametresinin Görünür Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi

Partikül boyutu dağılım parametresinin görünür gözeneklilik ve yığın yoğunluk üzerinde etkisi Şekil 4.3 ve 4.4’te verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi q ’ya bağlı olarak hazırlanan numunelerde büyük oranda görünür gözeneklilik ve yığın yoğunluk değişimi gözlenmemiştir. Bununla birlikte q değerinin artışıyla numune hazırlanmasında tüketilen su miktarı azaldığından ötürü, kendi kendine dökülebilir refrakterler içinde suya bağlı olarak oluşan gözeneklilik oranı azalıp malzemenin yığın yoğunluğu artmıştır.



Şekil 4.3: Partikül boyut dağılım parametresinin görünür gözeneklilik üzerine etkisi

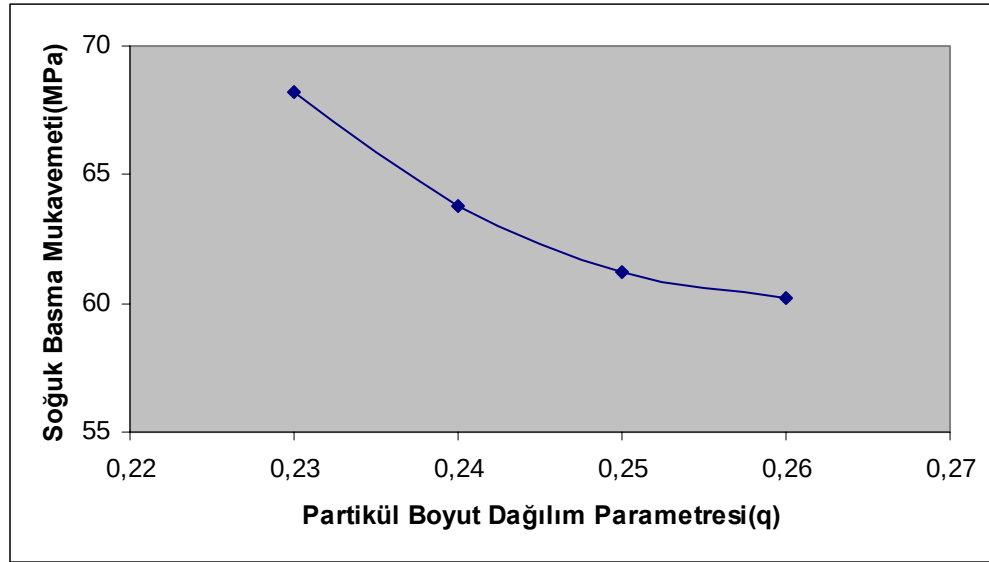


Şekil 4.4: Partikül boyut dağılım parametresinin yığın yoğunluğa etkisi

4.1.4. Partikül Boyut Dağılım Parametresinin Soğuk Basma Mukavemetine Etkisi

Partikül boyut dağılım parametresinin 0,26'dan 0,23'e düşmesiyle beraber soğuk basma mukavemeti artmaktadır. Deneylerde numunelerin pişirilme sıcaklığı 1650°C olduğu için numuneler bu sıcaklıkta sinterlenme eğilimindedir. Partikül boyut dağılımının soğuk basma mukavemetine bağlı olarak çizilen grafik Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Partikül boyut dağılım parametresinin 0,23 değeri için numunenin mukavemeti maksimum çıkmıştır. Bunun nedeni bu malzemenin gözenekliliğinin

diğerlerine oranla daha düşük olmasıdır. Düşük partikül boyut dağılım parametresiyle; yapıda daha çok süper ince bulunduğu için, bu süper inceler büyük partiküller arasına girerek gözenekliliği düşürdüğünden ötürü daha iyi partikül paketlenmesini sağlamaktadır. Ayrıca numunelerde mukavemet değerlerinin yüksek çıkması, yapıdaki hidrat bağlarının yüksek sıcaklıklarda seramik bağlara dönüştüğünü göstermektedir.

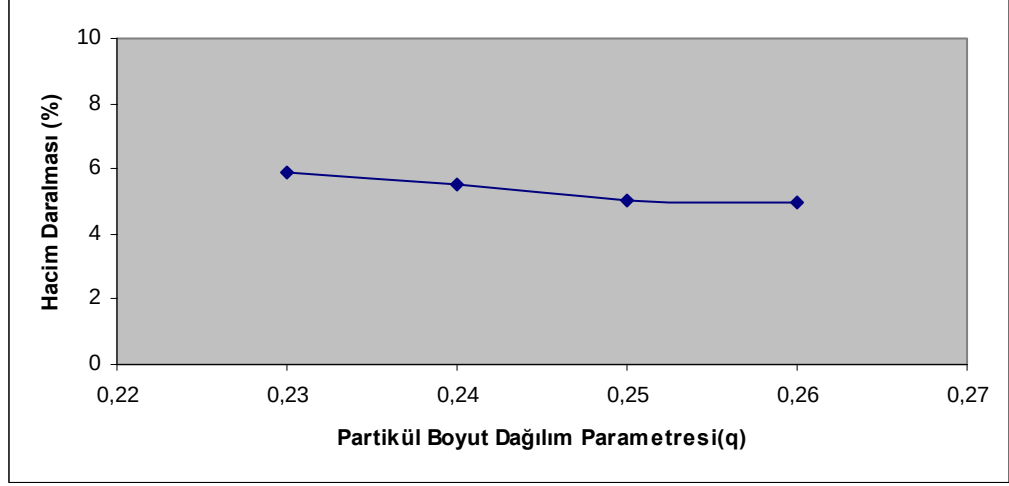


Şekil 4.5: Partikül boyut dağılım parametresinin soğuk basma mukavemetine etkisi

4.1.5. Partikül Boyut Dağılım Parametresinin Hacim Daralmasına Etkisi

Numunelerin ilk üretildikleri zaman ölçülen hacimleri ile 1650°C’de sinterlendikten sonraki ölçülen hacimleri arasında %5-6 hacim azalması partikül boyut parametresine bağlı olarak bulunmuştur. Sinterlenmeden dolayı numunelerin içersindeki porlar azalarak numuneler yoğunlaşmıştır. Numunelerin partikül boyut dağılım parametresine bağlı olarak sinterlenmeden sonraki ölçülen hacim daralması Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Grafiğe göre $q=0,23$ ’e göre hazırlanan numunede hacim daralması en yüksek çıkmıştır. Çünkü bu numunenin üretiminde diğerlerine oranla daha yüksek oranda su kullanılmış olmasına rağmen bu numune sinterlendikten sonra diğerlerine oranla daha düşük oranda gözeneklilik göstermiştir. Bunun nedeni ise $q=0,23$ ’e göre hazırlanan refrakterlerde daha yüksek oranda ince partikül kullanılmış olup daha iyi partikül paketlenmesi elde edilmiştir ve dolayısıyla daha düşük porozite elde edilmiştir. $q=0,23$ ’e göre hazırlanan numunelerde sinterlenmeden önceki gözeneklilik miktarı diğerlerinden fazla iken, sinterlendikten sonraki gözeneklilikleri

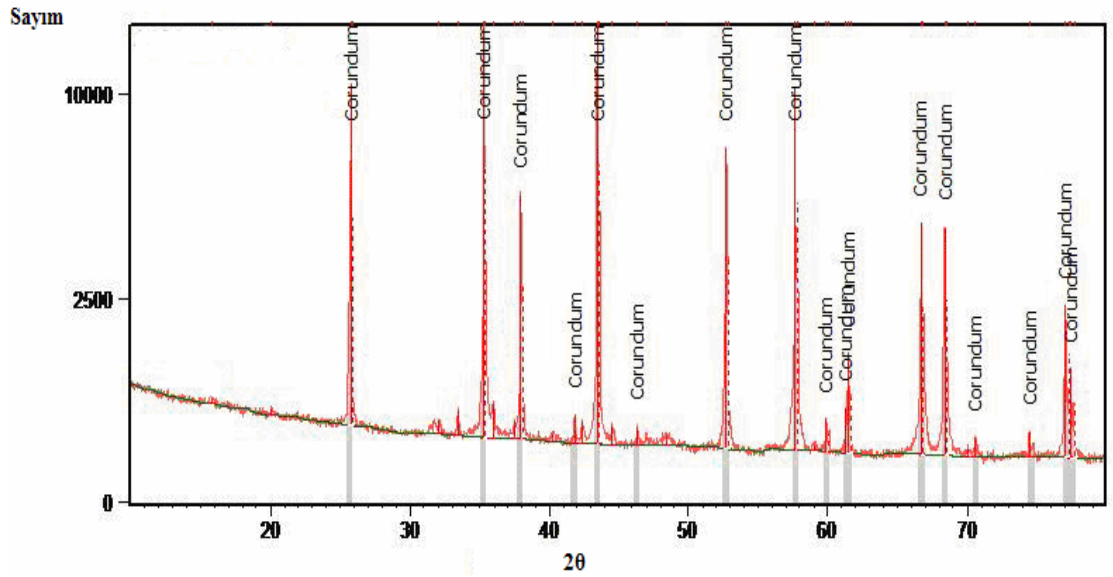
diğerlerinden daha az oranda çıkmıştır. Sonuç olarak numunenin üretildikten sonraki hacmi ile sinterlendikten sonraki hacmi arasındaki fark diğerlerine oranla daha yüksek olmuştur.



Şekil 4.6: 1650°C'de 5 saat pişirilmiş numunelerde partikül boyut dağılım parametresinin hacim daralmasına etkisi

4.1.6. 1.Grup Numunelerin X-Işınları Analizi

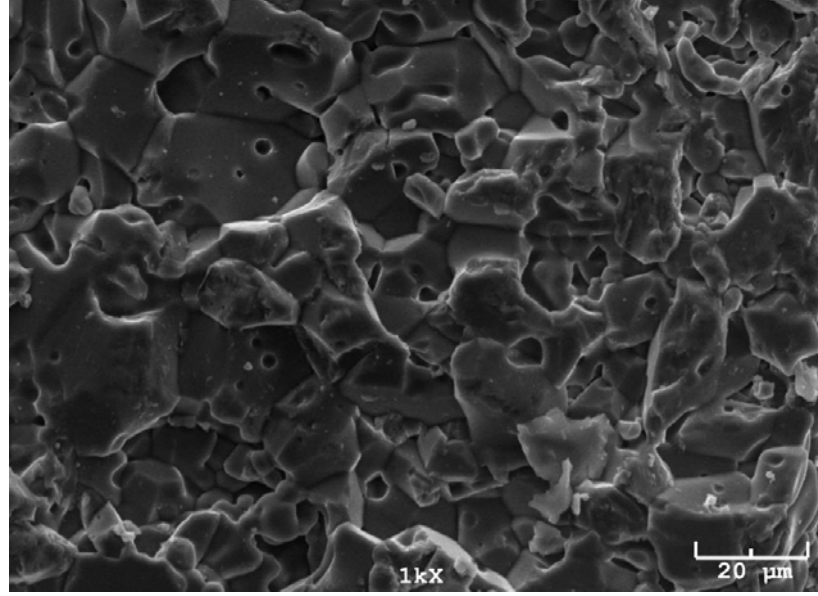
Partikül boyut dağılım parametresi 0,24'e göre hazırlanan, kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterin X-ışınları paterni Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'e göre, malzemenin içerisindeki tek fazın α -Al₂O₃ (Korund) olduğu bulunmuştur.



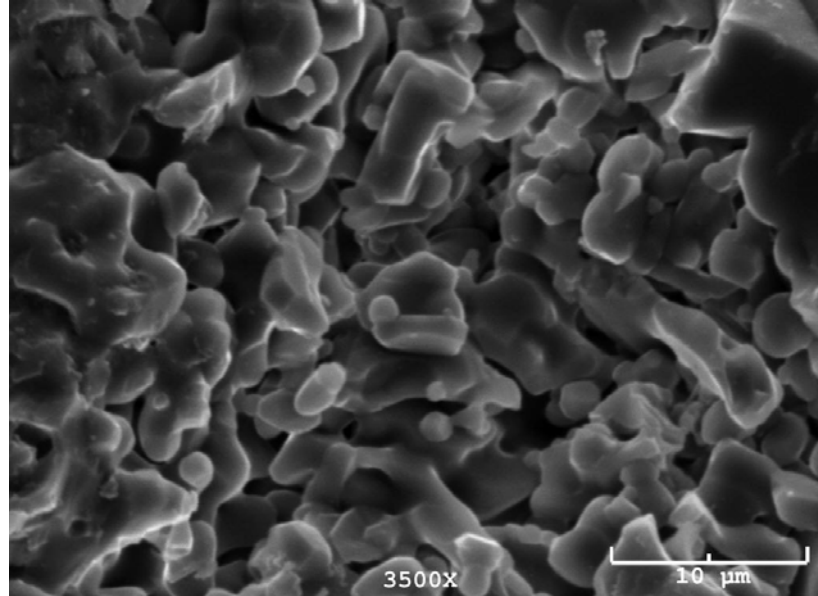
Şekil 4.7: Üretilen bu refraktere yapılan X-ışınları analizi sonucu

4.1.7. 1. Grup Numunelerin SEM İncelemesi

Partikül boyut dağılım parametresi 0,24'e göre hazırlanan, kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterin Taramalı elektron Mikroskobu(SEM) mikroyapı resimleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8'de korundun literatürde bahsedildiği gibi tablet şeklinde partiküllere sahip olduğu görülmüştür.



a



B

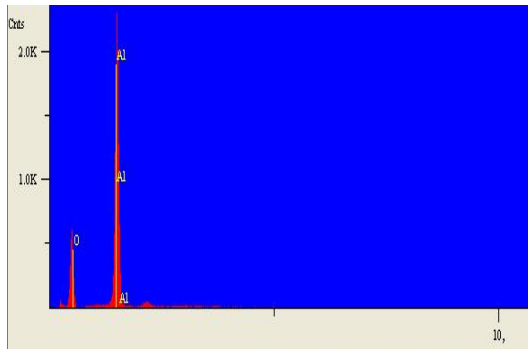
Şekil 4.8: $q=0,24$ 'e göre hazırlanan refrakterin SEM görüntüsü a)1000 büyütme b)3500 büyütme

4.1.8. Curufa Karşı Dayanım Testi

Kendi kendine yayılabilen dökülebilir numune üretiminde q'nun 0,24 değerine göre reçete hazırlanmıştır. Bu test DIN 51069-2 standartlarına uygun olarak yapılmıştır[41]. 1650°C'ye curufuyla beraber yüksek sıcaklık fırını içerisinde ısıtılan numunenin daha sonra curufun malzeme içerisindeki yayılma alanı çıkartılmıştır. Şekil 4.9'da 1650°C'ye curufuyla beraber ısıtılan numunenin korozyon yüzeyi gösterilmiştir. Bu teste göre curufun penetrasyonunun engellenmesinde Al_2O_3 'ün kendi başına yeterli olmadığı tesbit edilmiştir.

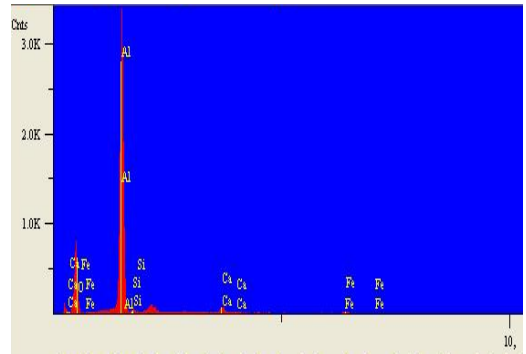


Şekil 4.9: q=0,24'e göre hazırlanan refrakterin curufuyla korozyona uğramış ara yüzeyi
Ayrıca curufun yayılım alanı bu numunede 717 mm² bulunmuştur. Bu refrakter e ait Şekil 4.10'da sunulan sonuçlar SEM/EDS analizleri ile elde edilmiştir.



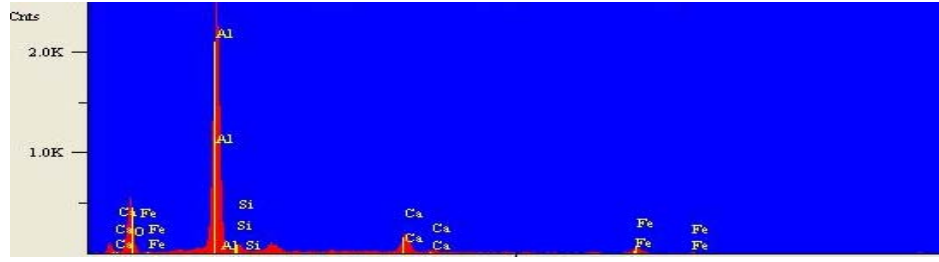
Element	Atomik%	Ağırlıkça%
Al	65,711	53,192
O	34,289	46,808
Toplam	100	100

a)



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	64,939	51,830
Al	33,712	45,375
Si	0,354	0,497
Ca	0,600	1,2
Fe	0,394	1,098
Toplam	100	100

b)

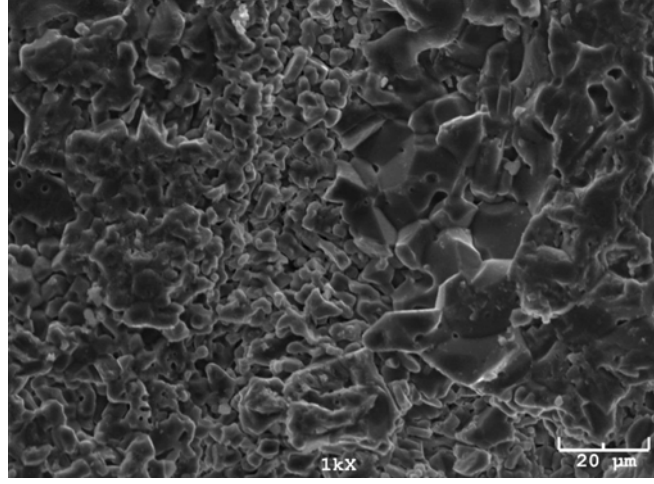


Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	63,649	49,351
Al	31,283	40,905
Si	1,73	2,355
Ca	2,153	4,182
Fe	1,183	3,206
Toplam	100	100

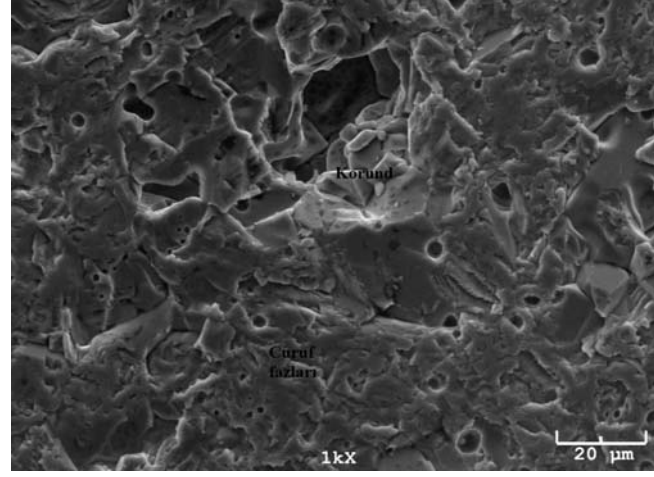
c)

Şekil 4.10: Curuf testi yapılmış malzemenin , curuf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden soğuk bölgeye kadar elde edilmiş EDS analizi sonuçları: a)soğuk bölge b)soğuk – sıcak geçiş bölgesi c)sıcak bölge

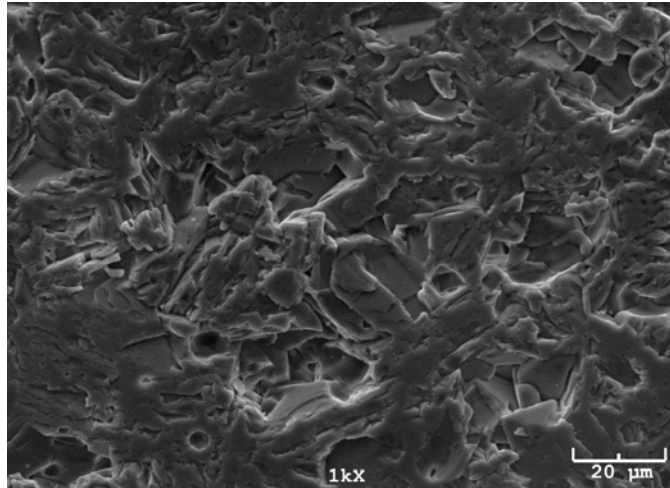
EDS analizi sonuçlarına bakıldığı zaman sıcak bölgede curuftan yayınması muhtemel Fe, Ca ve Si içerikli oksitlerin yayınımlı gözlenmektedir. Bu yayınımlı, sıcak-soğuk geçiş bölgesine kadar azalarak devam etmektedir. Bu malzeme içerisinde bulunan bağlayıcı alüminanın curuftan gelen CaO ve SiO₂ ile reaksiyonu sonucu kalsiyum-alümina-silikat fazları(gehlenit,anortit) oluşturarak çözünmesi sonucu refrakterin iç bölgeye kadar yoğun korozyona uğradığı ve bunun daha iç kesimlere kadar devam ettiği bulunmuştur. Şekil 4.11’de $q=0,24$ ’e göre hazırlanmış refraktere yapılan curuf testi sonrası elde edilen mikroyapı resimleri görülmektedir. Şekil 4.11-a’da curufun refraktere temas etmemiş kısmının mikroyapı resmi çekilmiş iken (soğuk bölge), Şekil 4.11-b’de curufun refraktere penetre etmiş bölgesinin mikroyapı resmi çekilmiştir (soğuk - sıcak geçiş bölgesi). Şekil 4.11-c’de ise curufun refraktere ilk temas ettiği bölgenin mikroyapı resmi çekilmiştir (sıcak bölge). Curuf fazlarının olmadığı ilk mikroyapı resminde sadece korund fazı bulunurken diğer iki resimde de korund fazı ile beraber curufun refrakterle etkileşimi sonucu ortaya çıkan diğer bazı fazlarında olduğu tesbit edilmiştir.



a)soğuk bölge



b)soğuk-sıcak geçiş bölgesi



c)sıcak bölge

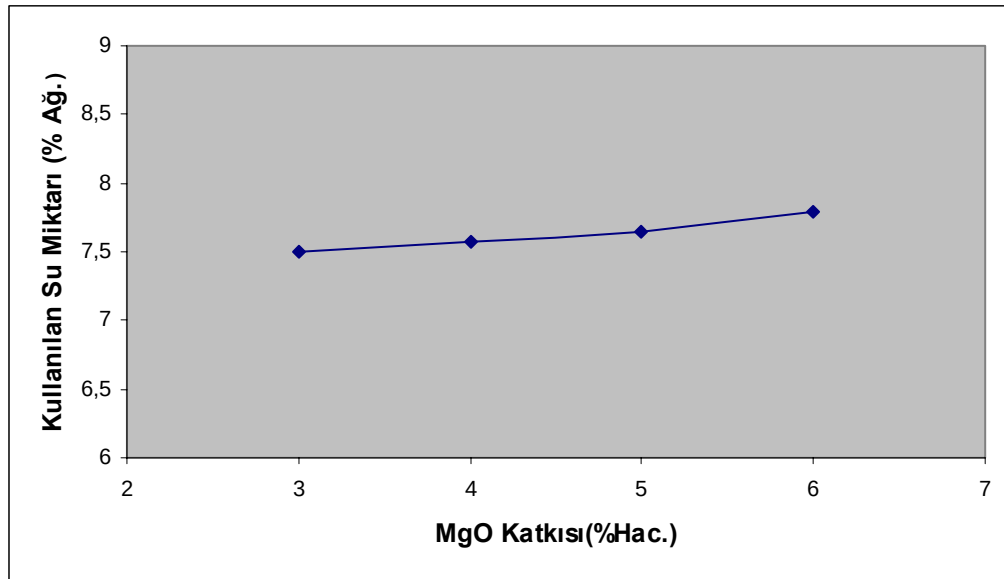
Şekil 4.11: Curuf testi yapılmış malzemenin, curuf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden soğuk bölgeye çekilmiş SEM resimleri; a)soğuk bölge b)geçiş bölgesi c)sıcak bölge

4.2. 2. Grup Numuneler ve Magnezyanın Özellikler Üzerine Etkisi

2.Grup refrakterlerde, $q=0,24$ 'e hazırlanan harmanda, %3,4,5 ve 6 oranında magnezya ilavelerinin özellikler üzerinde etkileri incelenmiştir. Karışıma katılan MgO ile Al_2O_3 kalsinasyon sıcaklıklarında reaksiyona girerek sentetik spinel oluşturmaktadır. Bu oluşan yerinde spinel malzemenin çelik endüstrisinde kullanılan curufa karşı korozyon direncini iyileştirir.

4.2.1. Magnezya İlavesinin Kullanılan Su Oranına Etkisi

Harman içerisinde kullanılan MgO oranının artışı ile beraber, refrakter üretiminde kullanılan su miktarında artış gözlenmiştir(Şekil 4.12). Bunun nedeni magnezyanın hidrasyon eğiliminde olan bir malzeme türü olmasıdır. Dolayısıyla hidrasyondan ötürü su ihtiyacı giderek artmaktadır.

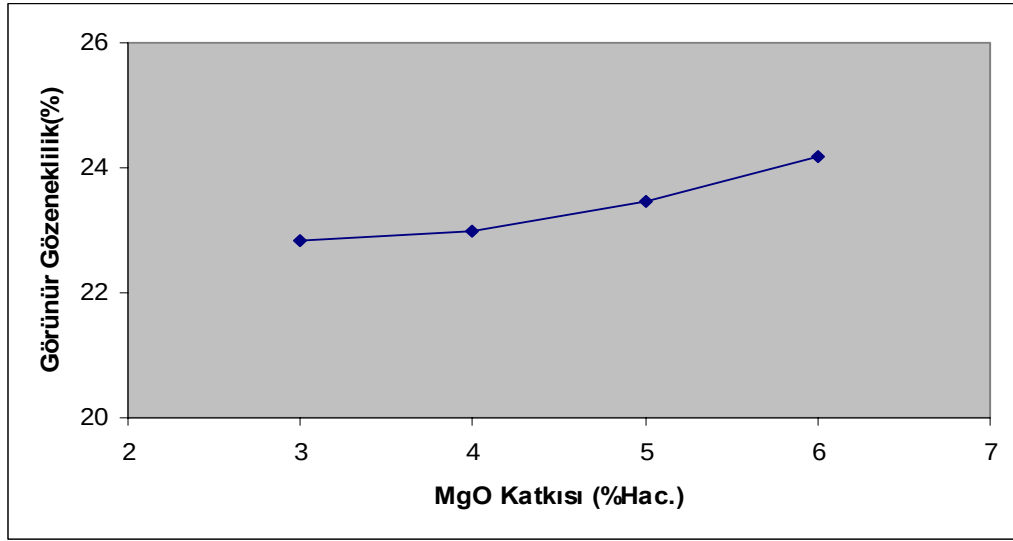


Şekil 4.12: Refrakter içerisindeki MgO oranının, harcanan su miktarına oranı

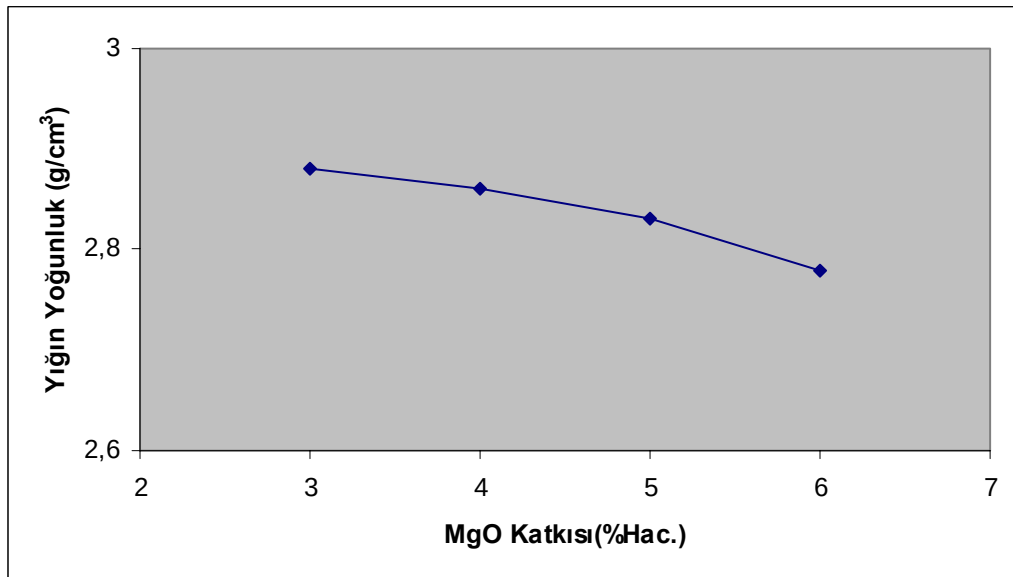
4.2.2. Magnezya İlavesinin Görünür Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi

Magnezyanın gözeneklilik ve yığın yoğunluk üzerinde çok az oranda olumsuz bir etkisi olmuştur. Sistemde MgO artışı ile beraber gözeneklilikte artma ve yığın yoğunlukta azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni kullanılan su miktarının magnezya artışı ile birlikte yükselmesidir ve bunun nedeni ise magnezyanın hidratasyon davranışdır. Ayrıca spinel oluşum sıcaklığında meydana gelen hacimsel

değişim de gözenekliliğin artmasında etkili olmuştur. Bu özelliklerin magnezya oranına göre değişimlerinin grafikleri Şekil 4.13 ve 4.14’de gösterilmiştir.



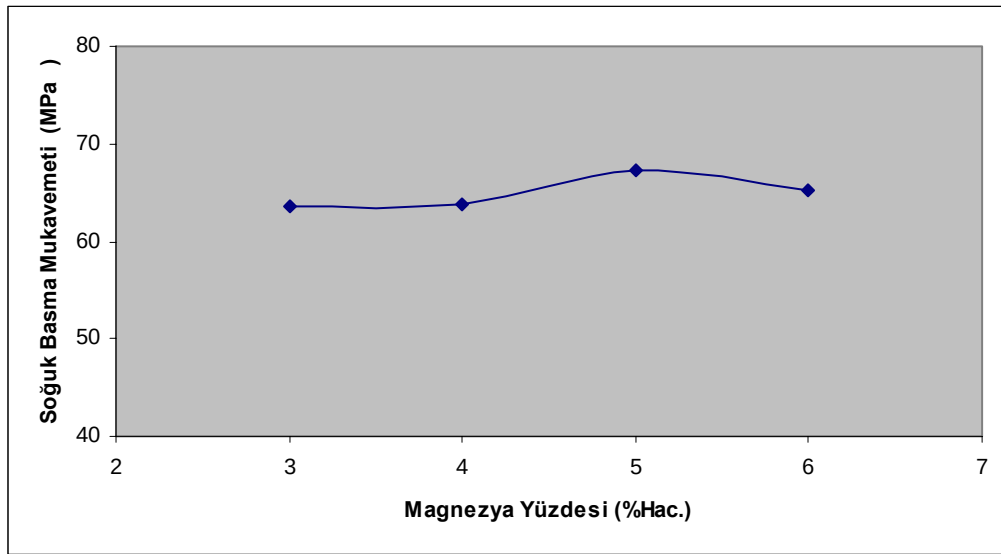
Şekil 4.13: $q=0,24$ durumunda 1650°C 'de pişirilmiş numunelerde magnezyanın görünür gözenekliliğe etkisi



Şekil 4.14: $q=0,24$ durumunda 1650°C 'de pişirilmiş numunelerde magnezyanın görünür gözenekliliğe etkisi

4.2.3. Magnezya İlavesinin Soğuk Basma Mukavemetine Etkisi

Bu gruba ait numunelerin soğuk basma mukavemeti magnezyanın yüzdesel değişimiyle fazla oranda değişiklik göstermeyerek 67,2 MPa civarı bir basma mukavemeti göstermiştir. Bununla birlikte malzeme içinde gözenekliliğin artışına paralel olarak, magnezya artışı ile soğuk basma mukavemetinde çok az oranda bir düşüş bulunmuştur. Şekil 4.15’de bu gruba ait malzemelerin magnezya yüzdesiyle bağıntılı olarak soğuk basma mukavemetlerinde değişim görülmektedir.

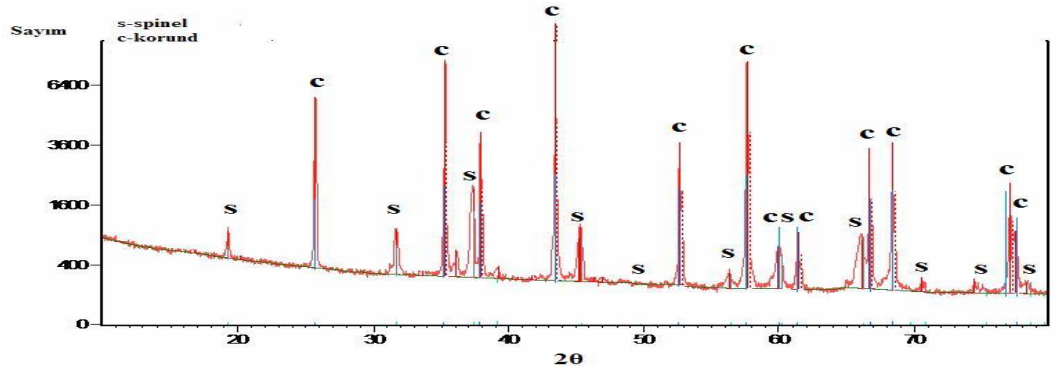


Şekil 4.15: $q=0,24$ durumunda 1650°C 'de pişirilmiş numunelerde magnezyanın soğuk basma mukavemetine etkisi

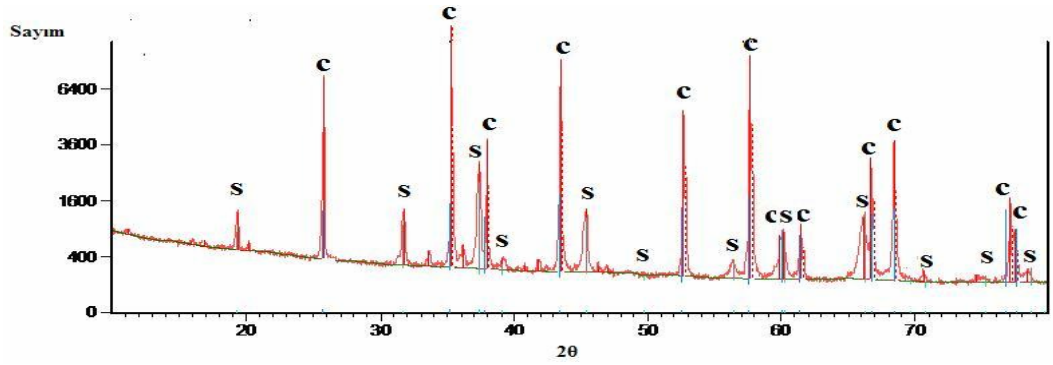
4.2.4. 2.Grup Numunelerin X-Işınlari Analizi

Partikül boyut dağılım parametresi 0,24'e göre hazırlanıp içine ağırlıkça %3,4,5 ve 6 oranında MgO katılmış kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterlerin 1650°C 'de sinterlenmesinden sonra bu malzemelere yapılan X-ışınları incelemeleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Yapılan X-ışınları incelemeleri sonucu refrakterlerin içerisinde korund fazı ile birlikte magnezyum alüminat spinel fazının bulunduğu anlaşılmıştır. Katılan MgO'nun artışı ile beraber, spinel(MgAl_2O_4) oluşumunun arttığı ve korund fazının miktarının buna bağlı olarak düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni ise yüksek sıcaklıklarda magnezyum ile alüminanın kimyasal olarak reaksiyona girerek spinel fazını oluşturmasıdır. Böylece sistemde magnezyanın artışı ile beraber malzemede oluşan spinel fazı miktarı artar. Böylece spinel miktarındaki artış ile beraber refrakterin korozyon direnci artar. Refrakterin korozyon direncinin artmasının

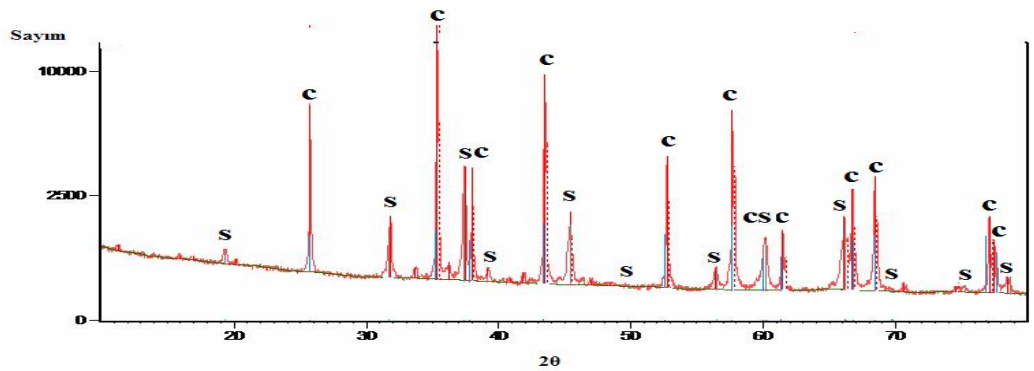
nedeni alüminaca zengin spinel, büyük katyon boşluklarına sahip olmasından dolayı curuf içindeki FeO kolayca yakalanılıyor. Bu tip refrakterlerde curufun penetrasyonun engellenmesi MgO-Al₂O₃'deki latis hatalarının sayesinde olmaktadır. Alüminaca zengin numunelerde spinel oluşumunu arttırmak amacıyla malzemeleri 1400-1600 °C arasında belli bir süre aralığında tutmak gerekir. Bununla birlikte bazı koşullarda spineli oluşturmak için çıkılması gereken sıcaklık 900 °C'ye kadar düşürülmüştür.



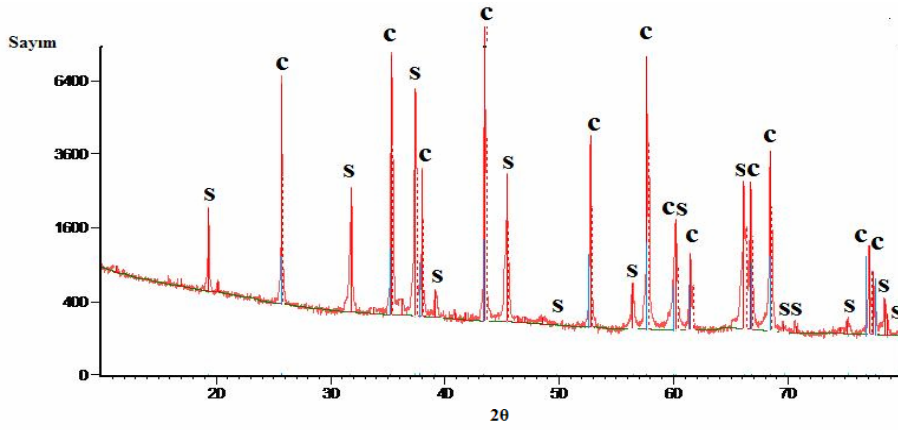
a



b



c

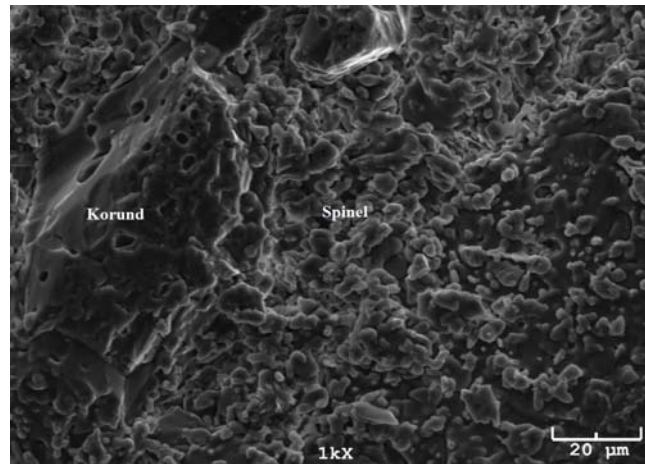


d

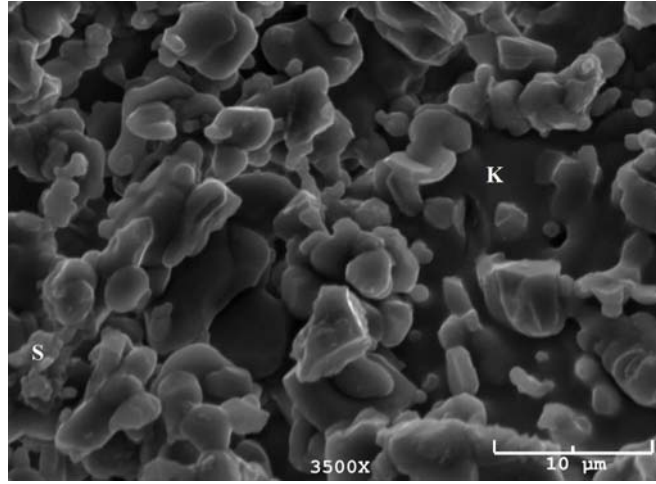
Şekil 4.16: $q=0,24$ durumunda 1650°C 'de pişirilmiş numunelerin X-ışınları analiz sonuçları; a) %3 MgO katkılı b) %4 MgO katkılı c) %5 MgO katkılı d) %6MgO katkılı

4.2.5. 2.Grup Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri

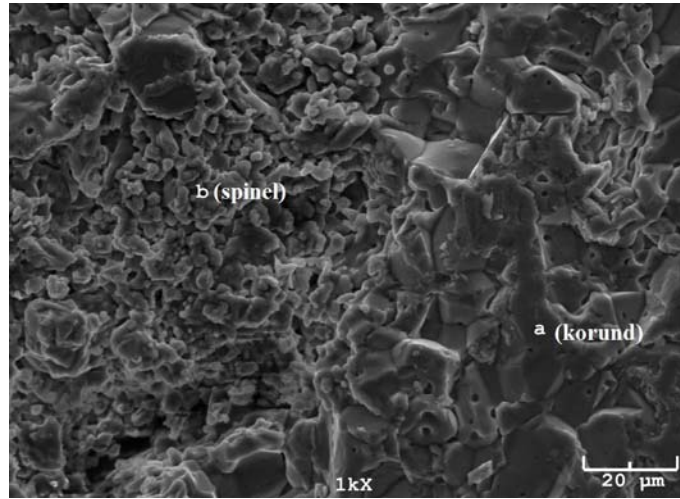
Magnezyum Oksit katkılı malzemelerin mikroyapı incelemeleri JeolTM T-330 marka Taramalı Elektron Mikroskobunda(SEM) yapılmıştır. Şekil 4.17'de 2.gruba ait refrakterlerin çekilen SEM resimleri görülmektedir. Çekilen mikroyapı resimleri incelenerek, fazların isimleri kendine ait şekillerin üzerine yazılmıştır. Korund fazı literatürde bahsedildiği gibi tablet şekline benzer ve düz bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte spinel ise ince partiküllü bir yapıya sahiptir. Resimlerde görülen siyah yuvarlak bölgeler ise gözeneklerdir. MgO katkısının artmasıyla beraber refrakter numunelerde, spinel fazların arttığı saptanmıştır. %6MgO katkılı refrakterde diğerlerine göre en yüksek oranda spinel saptanırken %3MgO katkılı refrakterde en az miktarda spinel tesbit edilmiştir.



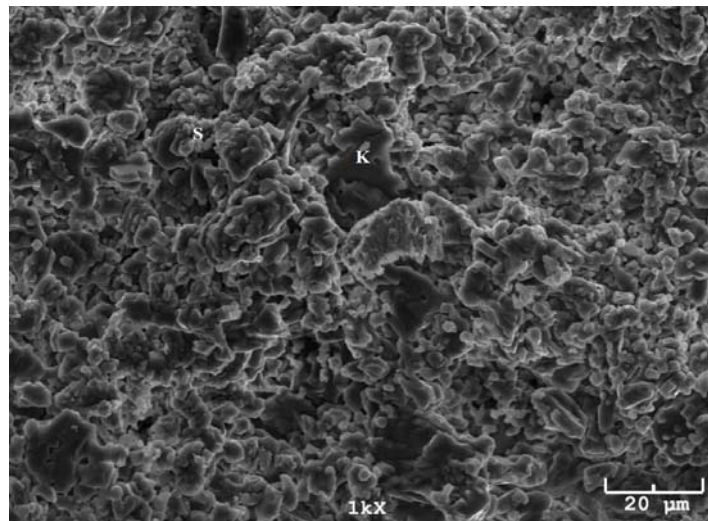
a) %3MgO Katkılı-1000X



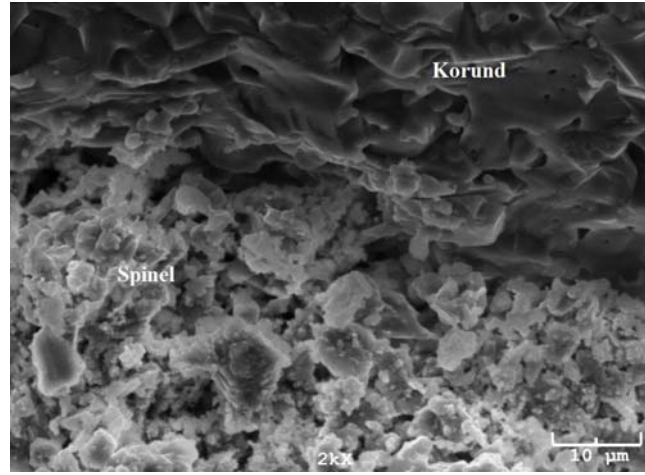
b) %3MgO Katkılı-3500X



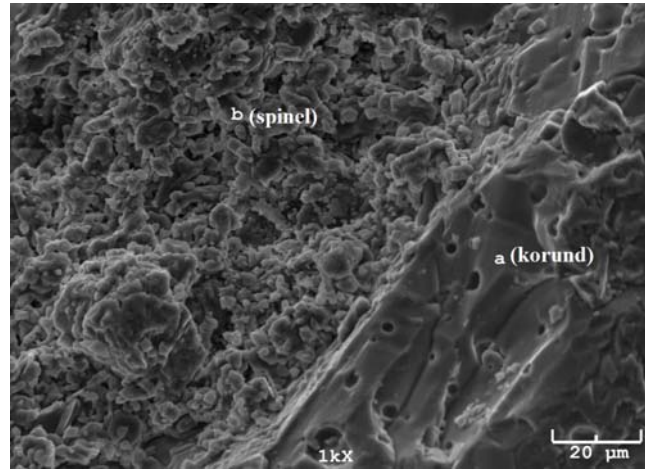
c) %4MgO Katkılı-1000X



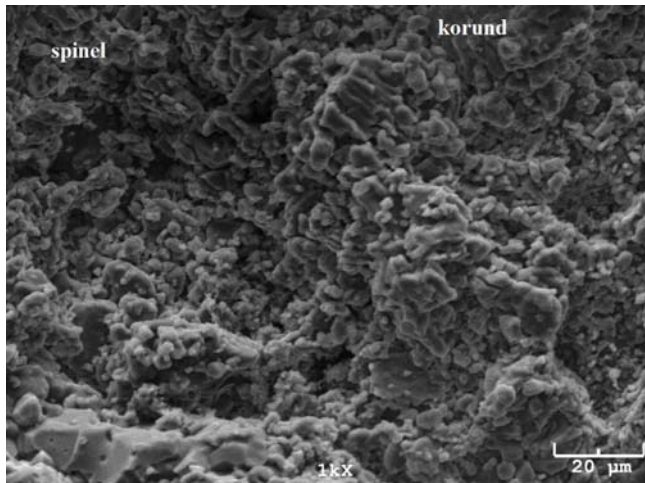
d) %5MgO Katkılı-1000X



e(5)



f(6)

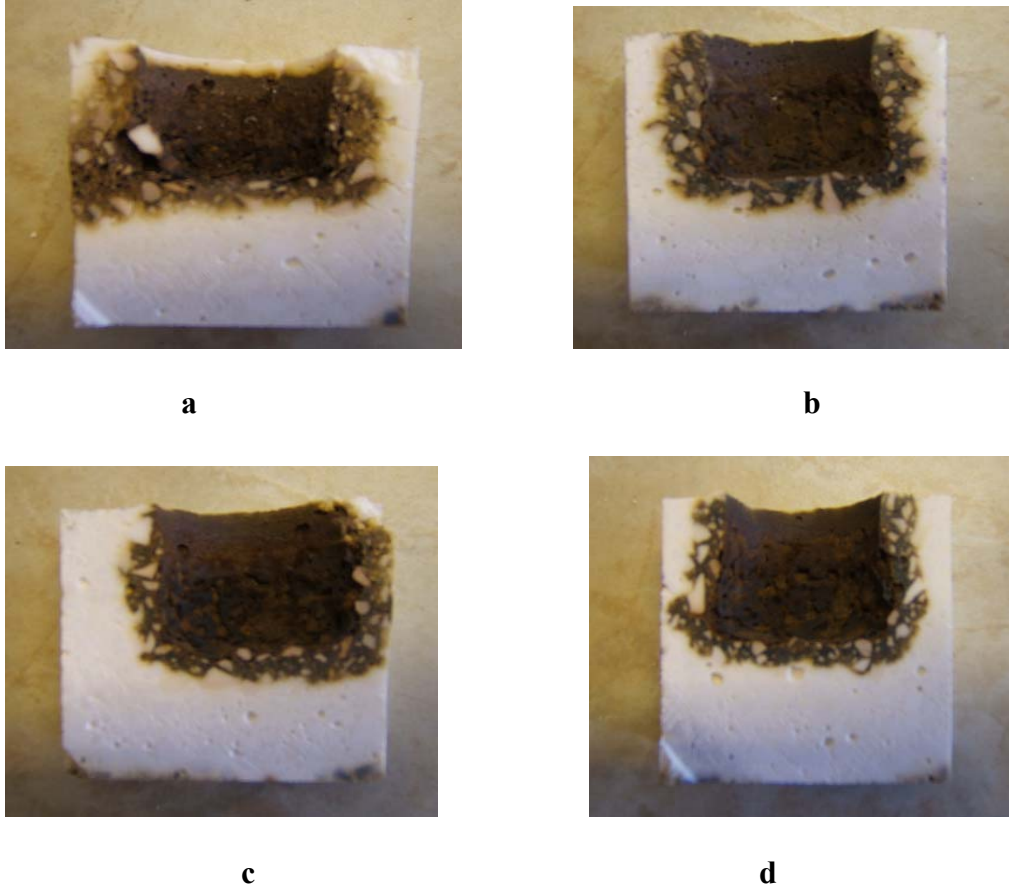


g(6)

Şekil 4.17: $q=0,24$ durumunda 1650°C 'de pişirilmiş numunelerin taramalı elektron miroskobu görüntüleri(SEM); a)%3 MgO katkılı ve 1000 büyütme b)%3 MgO katkılı ve 3500 büyütme c)%4 MgO katkılı ve 1000 büyütme d) %5 MgO katkılı ve 1000 büyütme e) %5 MgO katkılı ve 2000 büyütme f-g)%6MgO katkılı ve 1000 büyütme.

4.2.6. Curufa Karşı Dayanım Özellikleri

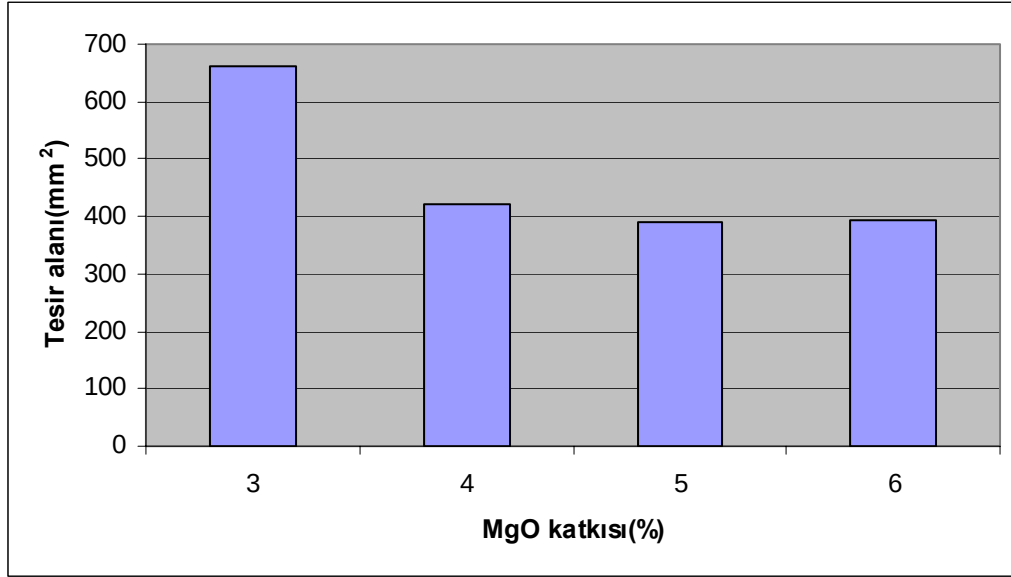
İçine curuf şarjı yapılmış magnezyum katkılı numuneler, 1650°C'ye ısıtılıp burada 5 saat tutulmuştur. Böylece çelik potasının üretim şartlarındakine benzer şekilde curufun refrakter üzerinde etkileşimi sağlanmıştır. Daha sonra numuneler elmas disk kullanarak kaba kesmeyle ortadan ikiye ayrılarak curuf-refrakter korozyon yüzeyleri ortaya çıkarılmıştır(Şekil 4.18).



Şekil 4.18: 2.Grup refrakterlerin curufla korozyona uğramış ara yüzeyleri
a)%3MgO Katkılı b)%4MgO Katkılı c)%5MgO Katkılı d)%6MgO Katkılı

Ara yüzeylerde curuf korozyonu sonucu yayınma bölgeleri gözlenmektedir. Bu dört numunede curuf korozyonunun karşılaştırılması için milimetrik kağıt yardımı ile curuf yayınma alanları ölçülmüştür. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, %3 MgO katkılı refrakterde yayınma en fazla oranda çıkarken, %5MgO katkılı refrakterde yayınma en az oranda çıkmıştır. Yapılan curuf analizi testine göre dökülebilir refrakter içerisinde yüksek sıcaklıkta alümina ile magnezyum oksiti reaksiyona sokup yerinde spinel

oluşturarak kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterin korozyon direnci arttırıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: Curufun %3,4,5 ve 6 MgO katkılı refrakterlerine yayınma alanları

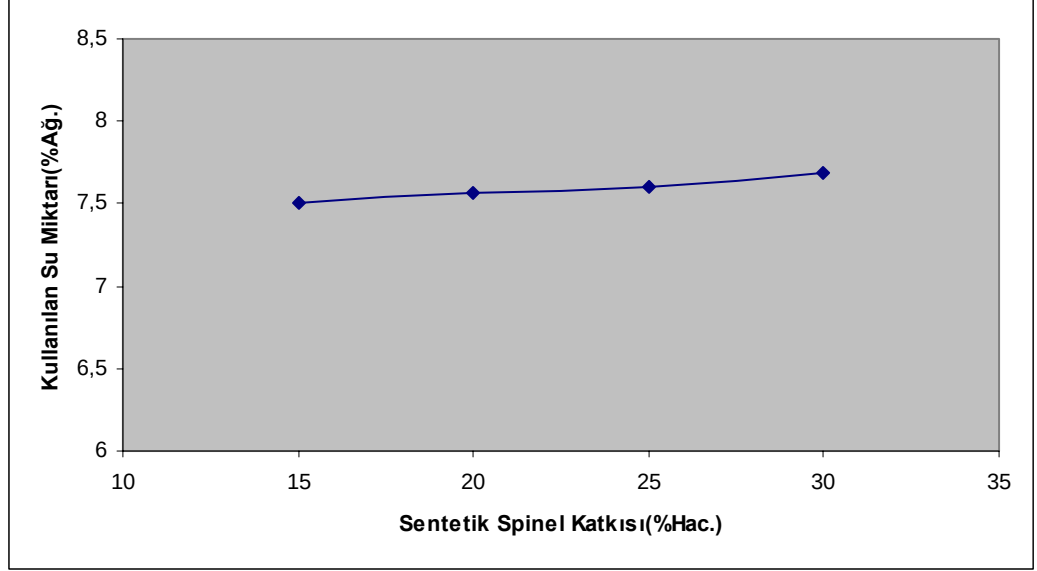
4.3. 3.Grup Numuneler ve Sentetik Spinelin Özellikler Üzerine Etkisi

Bu grup refrakterlerde $q=0,24$ 'e göre hazırlanan harmanlara belli oranlarda sentetik spinel katılarak kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler üretilmiştir. Dökülebilir refrakterin kendi kendine yayılabilme özelliğini olumsuz etkilememek için sistemden çıkarılan tabular alüminanın yerine sisteme katılan sentetik spinelin partikül boyut aralığı aynı seçilmiştir. Bu grup refrakterlerde başlangıçta harmanlara; %15, 20, 25 ve 30 oranında sentetik spinel ilavesi yapılmıştır. Daha sonra bazı testler uygulanarak, diğer grup numuneleriyle kıyaslamalar yapılmıştır.

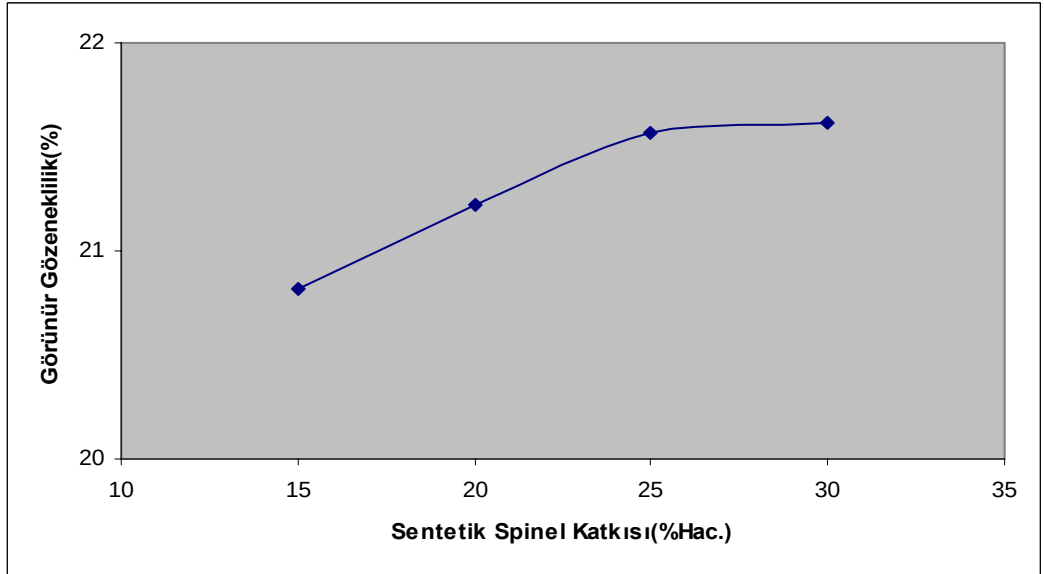
4.3.1. Spinel İlavesinin Kullanılan Su Miktarına , Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi

3.Grup dökülebilir refrakterlerde spinel miktarının malzeme içerisinde artışı ile birlikte tüketilen su miktarı da az oranda artmıştır(Şekil 4.20). Bu grup malzemelerde spinel miktarının artışı ile paralel olarak refrakterlerdeki görünür gözeneklilikte az oranda artış ve yığın yoğunluklarında ise azalış meydana gelmiştir(Şekil 4.21 ve Şekil 4.22). Bunun nedeni ise kullanılan su miktarıyla ilgilidir. Dökülebilir refrakterin hazırlanmasında kullanılan su miktarının artmasıyla, yüksek sıcaklıklarda buharlaşan

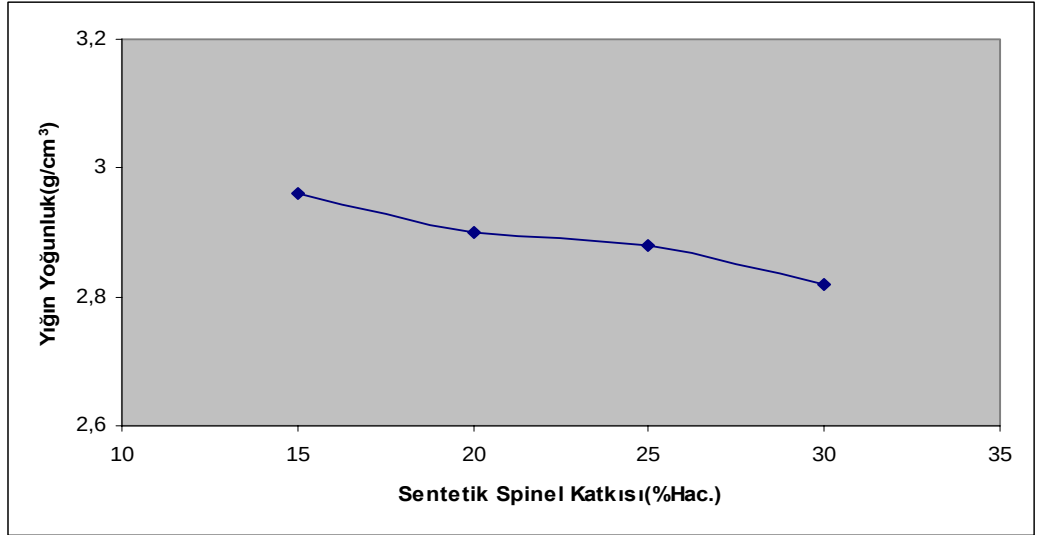
su, yapıda gözenekliliğe yol açarak malzemelerin özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Dolayısıyla dökülebilir refrakter hazırlanmasında ne kadar çok su kullanılır ise eğer, malzeme de o oranda gözenekli bir yapıya sahip olacaktır. Kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterlerin üretimi sırasında fiziksel özellikleri olumsuz yönde etkilememek için su miktarı optimum oranda katılmalıdır.



Şekil 4.20: Spinel miktarına bağlı olarak değişen tüketilen su miktarı



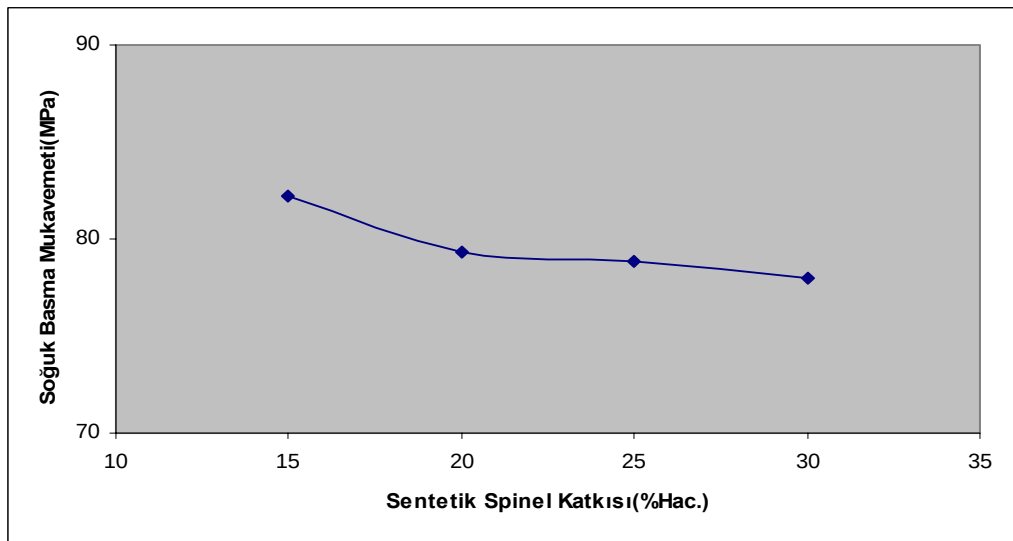
Şekil 4.21: Spinel miktarının görünür gözenekliliğe etkisi



Şekil 4.22: Spinel miktarının yığın yoğunluğa etkisi

4.3.2. Spinel İlavesinin Soğuk Basma Mukavemeti Üzerinde Etkisi

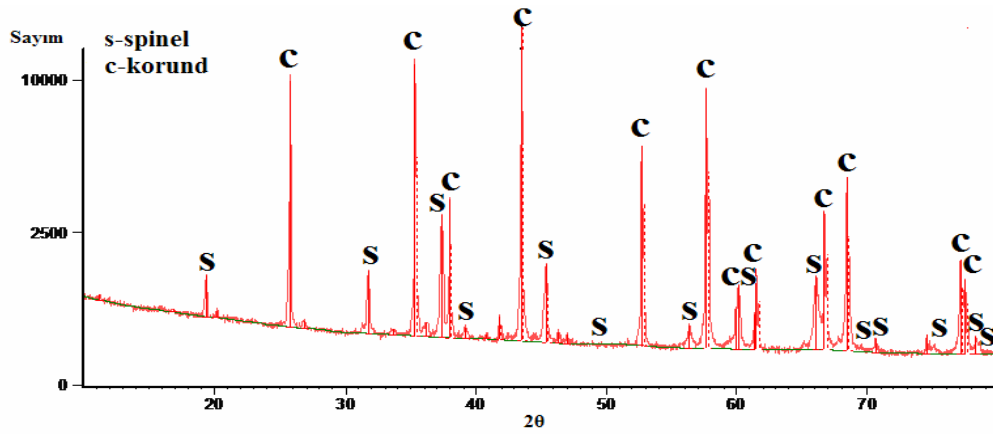
Spinel ilavesi ile birlikte bu gruba ait refrakter malzemelerin soğuk basma mukavemeti değerinde azalma gözlemlenmiştir(Şekil 4.23). Nedeni ise kullanılan su miktarı ile ilgilidir. %30 spinel ilavesi ile hazırlanan dökülebilir refrakter malzeme için diğerlerine oranla daha yüksek su oranda su kullanılıp daha yüksek oranda gözenekliliğe sahip malzeme üretilmiştir. Dolayısıyla hazırlanması sırasında daha yüksek oranda su kullanılan refrakter diğerlerine oranla daha düşük oranda mukavemet göstermiştir.



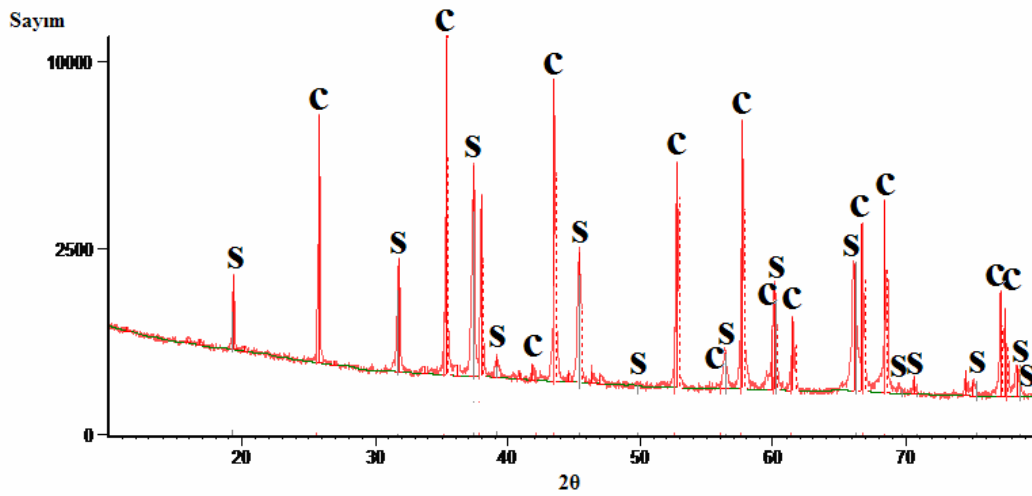
Şekil 4.23: Spinel miktarının soğuk basma mukavemeti üzerinde etkisi

4.3.3. 3.Grup Numunelerin X-Işınları Analizi

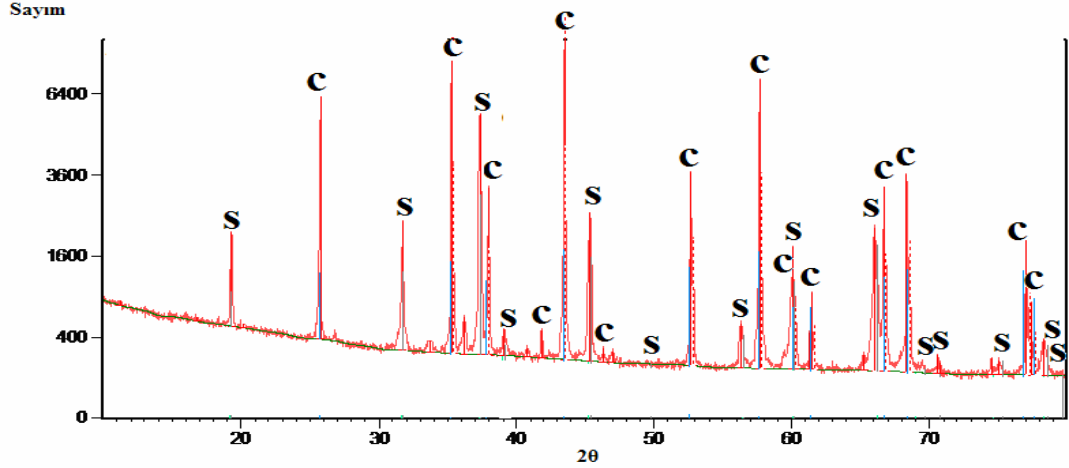
Partikül boyut dağılım parametresi 0,24'e göre hazırlanıp içine %15,20,25 ve 30 oranında Sentetik spinel katılıp, üretilen kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerin 1650°C'de sinterlenmesinden sonra bu malzemelere yapılan X-ışınları incelemeleri Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Yapılan X-ışınları sonucu refrakterlerin içerisinde korund fazıyla birlikte magnezyum alüminat spinel fazının bulunduğu görülmüştür. Katılan sentetik $MgAl_2O_4$ 'ün artışı ile beraber, spinel($MgAl_2O_4$) miktarının malzeme içersinde arttığı ve korund fazının miktarının buna bağlı olarak azaldığı X-ışınları analizi ile ispatlanmıştır.



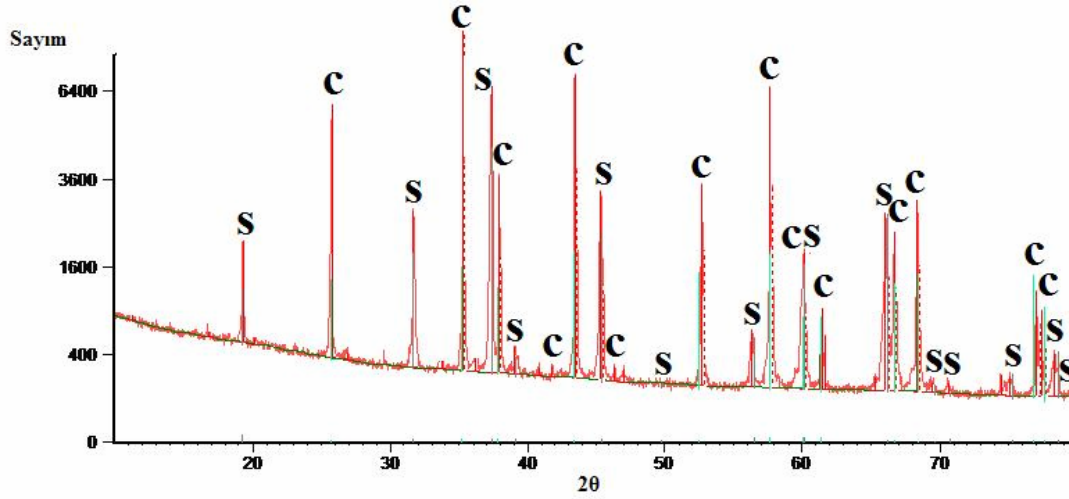
a)



b)



c)

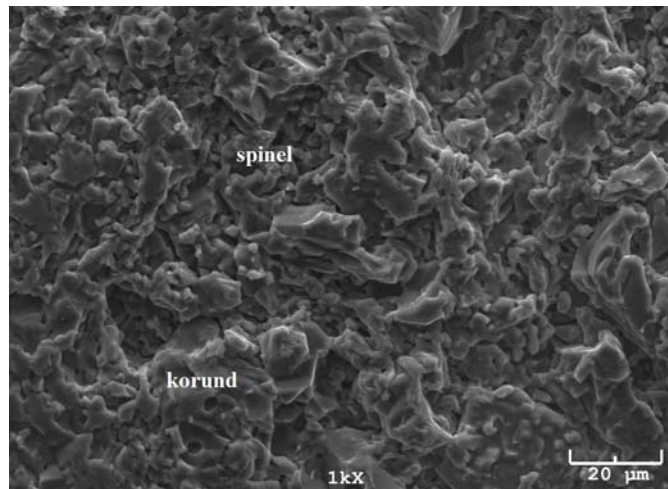


d)

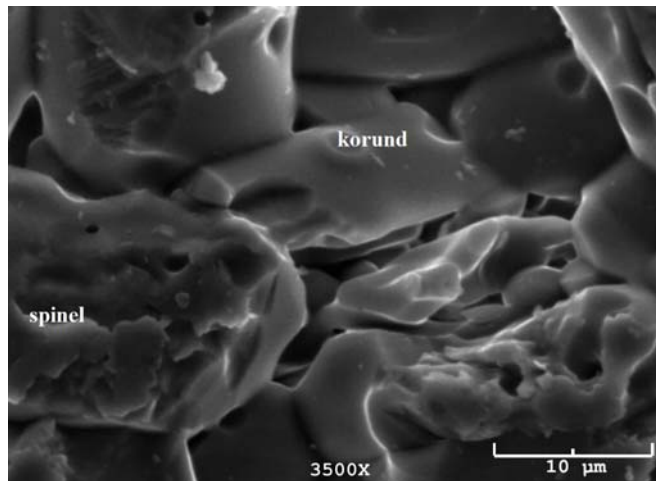
Şekil 4.24: $q=0,24$ 'e hazırlanan dökülebilir refrakterlerin 1650°C 'de sinterlenen numunelerinin X-ışınları analiz sonuçları: a)%15 oranında sentetik spinel katkı b)%20 oranında sentetik spinel katkı c)%25 oranında sentetik spinel katkı d)%30 oranında sentetik spinel katkı dökülebilir refrakterler.

4.3.4. 3.Grup Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri

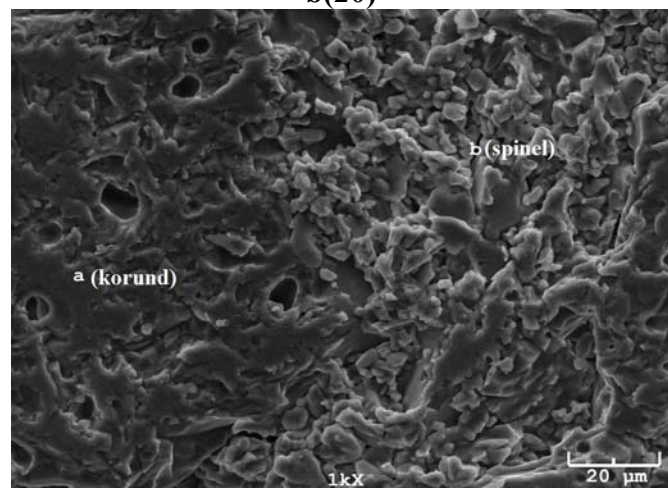
3.Grup numunelerde sentetik olarak ilave edilen sentetik spinelin özellikler üzerinde etkileri incelendi. Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen bu gruba ait olan refrakterlerin mikroyapı resimleri Şekil.4.25'de gösterilmiştir. Katılan spinel miktarının artışı ile malzeme içerisinde bulunan magnezyum alüminat spinellerinin oranının artışı taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile tesbit edilmiştir. Mikroyapı fotoğraflarında fazların kendi şekillerinin üzerine isimleri yazılarak belirtilmiştir.



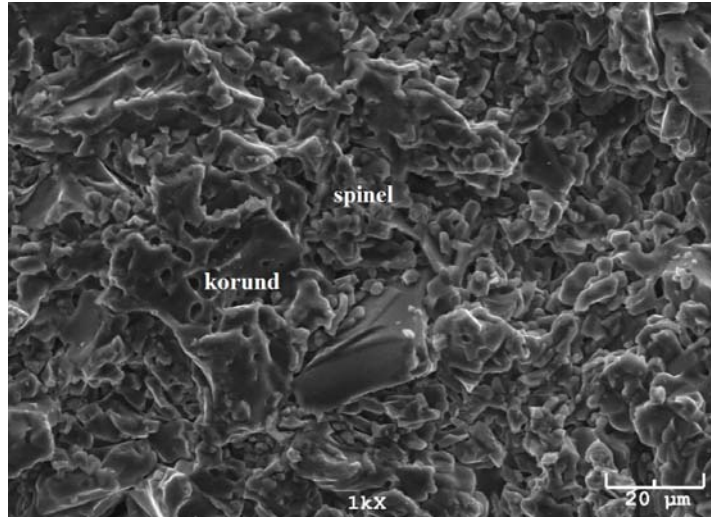
a(15)



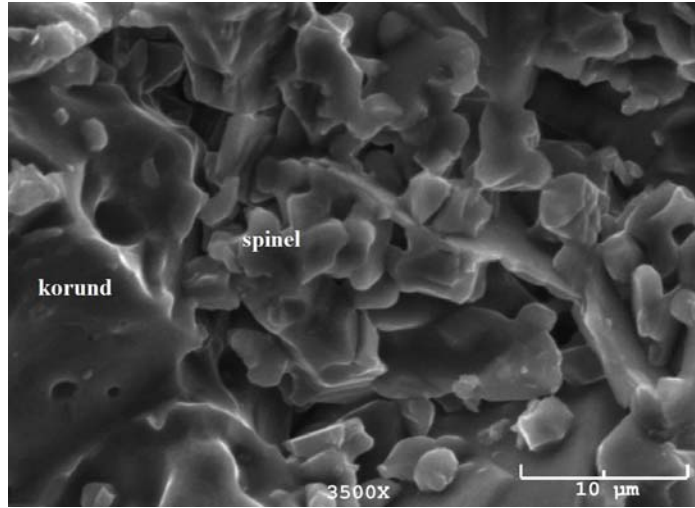
b(20)



c(25)



d(30)



e(30)

Şekil 4.25: $q=0,24$ 'e göre hazırlanan 3.grup refrakterlerin 1650°C 'de sinterlendikten sonra taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş mikroyapı fotoğrafları; a)%15 oranında spinel katkı ve 1000 büyütme b)%20 oranında spinel katkı ve 3500 büyütme c)%25 oranında spinel katkı ve 1000 büyütme d) %30 oranında spinel katkı ve 1000 büyütme e) %30oranında spinel katkı ve 3500 büyütme.

4.3.5. Curufa Karşı Dayanım Özellikleri

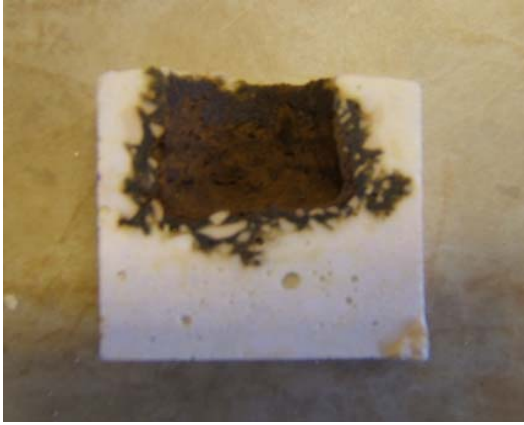
İçine curuf şarjı yapılmış sentetik katkıli refrakterler(sinterlenmemiş), 1650°C 'ye kadar ısıtılıp burada 5 saat tutulmuştur. Böylece çelik potasının üretim şartlarındakine benzer şekilde curufun refrakter üzerinde etkileşimi sağlanmıştır. Daha sonra numuneler elmas disk kullanarak kaba kesmeyle ortadan ikiye ayrılarak curu-refrakter korozyon yüzeyleri ortaya çıkarılmıştır(Şekil 4.26).



a



b



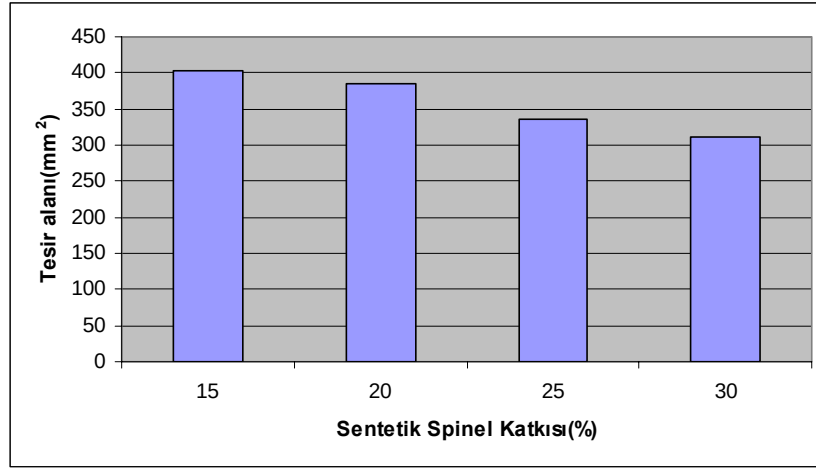
c



d

Şekil 4.26: 3.Grup refrakterlerin curuflla korozyona uğramış ara yüzeyleri a)%15 oranında spinel katkılı b) %20 oranında spinel katkılı c)%25 oranında spinel katkılı d)%30 oranında spinel katkılı

Ara yüzeylerde curuf korozyonu sonucu yayınma bölgeleri gözlenmektedir. Bu dört numunede curuf korozyonun kanitatif olarak karşılaştırılması için milimetrik kağıt yardımı ile curuf yayınma alanları ölçülmüştür. Şekil 4.27’de görüldüğü gibi, %30 oranında sentetik spinel katkılı refrakter, korozyona karşı en iyi direnci ortaya koyarken, curuf yayınması en fazla %15 oranında sentetik spinel katkılı refrakterde ortaya çıkmıştır. Bu test sonucuna göre dökülebilirde sentetik spinel ilavesiyle alümina esaslı refrakter malzemenin çelik curufuna karşı dayanımının arttığı bulunmuştur.



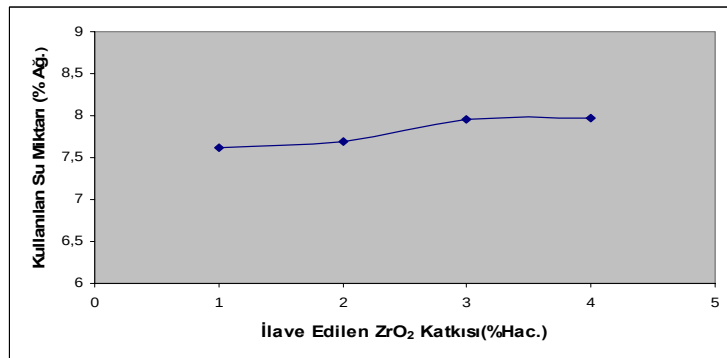
Şekil 4.27: Çelikhane curufunun spinel katkıli refrakterlerde yayılım alanları

4.4. 4 .Grup Malzemeler ve Zirkonyanın Özellikler Üzerine Etkisi

Bu grup malzemelerde, zirkonyanın alüminaca zengin spinel içerikli kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakterler üzerinde etkileri incelenmiştir. Partikül boyut parametresi 0,24'e göre hazırlanan kompozisyon içerisinde magnezyum oksit oranı %5'te sabit tutulmuş olup, harmana %1,2,3 ve 4 oranında zirkonya katılmıştır. Zirkonya katkısı ile hazırlanan bu refrakterlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

4.4.1. Zirkonya İlavesinin Kullanılan Su Oranına Etkisi

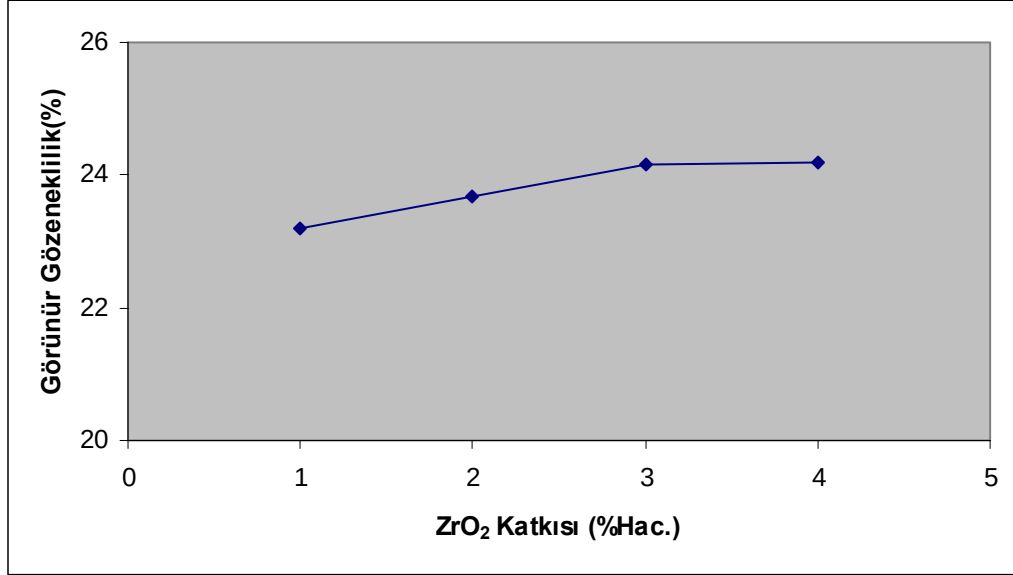
İlave edilen zirkonya oranının artışı ile buna paralel olarak kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakter üretiminde kullanılan su tüketiminin çok az oranda arttığı belirlenmiştir.



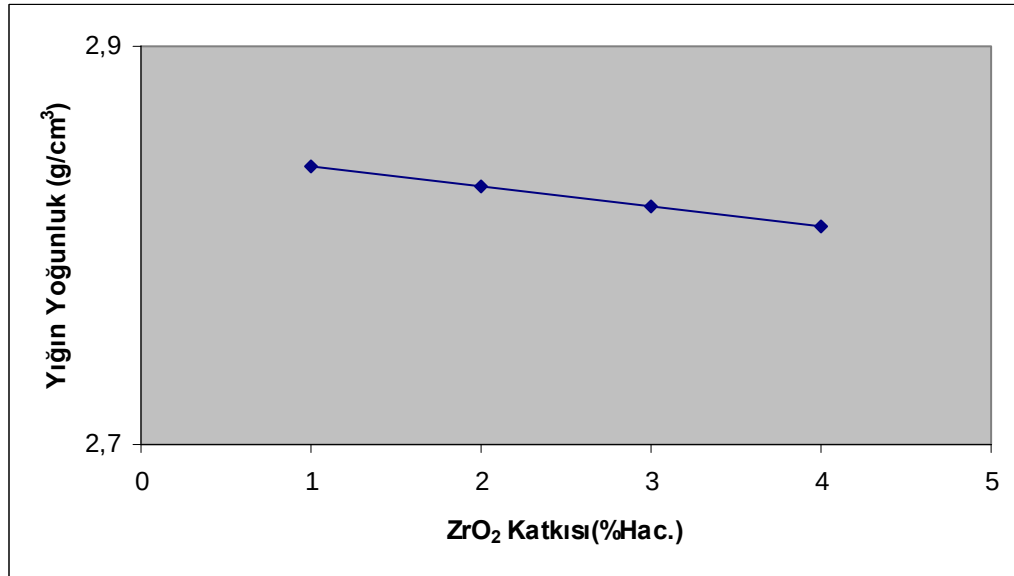
Şekil 4.28: Kullanılan su miktarının ilave edilen ZrO₂ ile değişimi

4.4.2. Zirkonya İlavesinin Gözenekliliğe ve Yığın Yoğunluğa Etkisi

Kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakter üretiminde kullanılan su miktarındaki artış zirkonya ilavesindeki artış ile paralellik gösterdiğinden ötürü malzemede gözeneklilik artışı gözlenip yığın yoğunlukta azalma meydana gelmiştir(Şekil 4.29 ve 4.30).



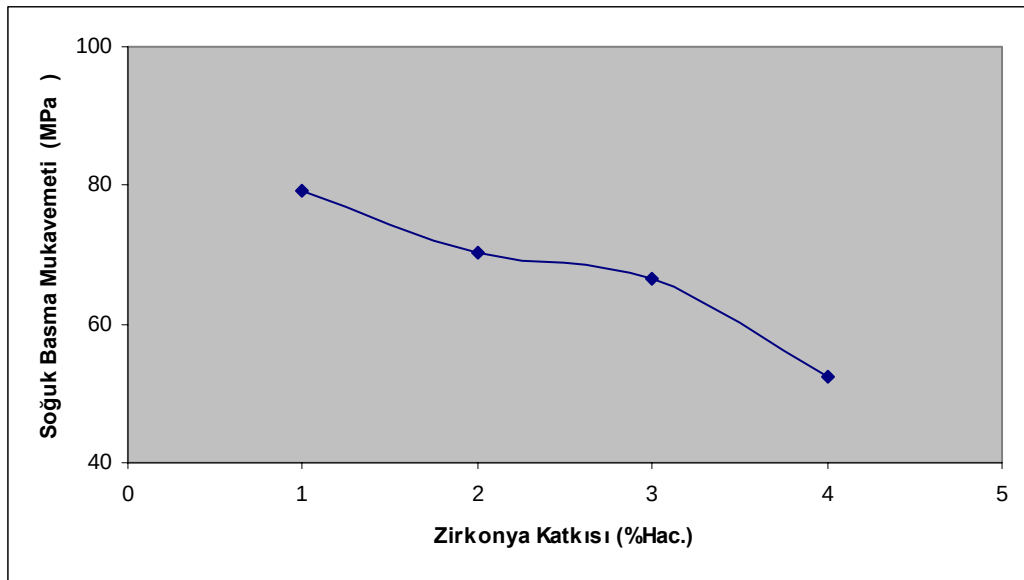
Şekil 4.29: Zirkonya ilavesiyle görünür gözenekliliğin değişim grafiği



Şekil 4.30: Zirkonya ilavesiyle yığın yoğunluğun değişim grafiği

4.4.3. Zirkonya İlavesinin Soğuk Basma Mukavemetine Etkisi

Çeşitli oranlarda zirkonya katılarak hazırlanan numunelere, soğuk basma testi yapılmış ve elde edilen sonuçlar grafikte yerlerine konulmuştur. Şekil 4.31’de zirkonya ilavesine bağlı olarak malzemelerin soğuk basma mukavemetinde değişim görülmektedir. Zirkonya ilavesinde artış ile beraber refrakter malzemenin mukavemetinde azalma meydana gelmiştir. Nedeni ise dökülebilir refrakter hazırlanmasında kullanılan su miktarı, zirkonya artışı ile artmakta olup gözeneklilikte bununla beraber artmıştır. Ancak malzemedeki gözeneklilik artışı mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyip soğuk basma mukavemetinde azalmaya neden olmuştur.

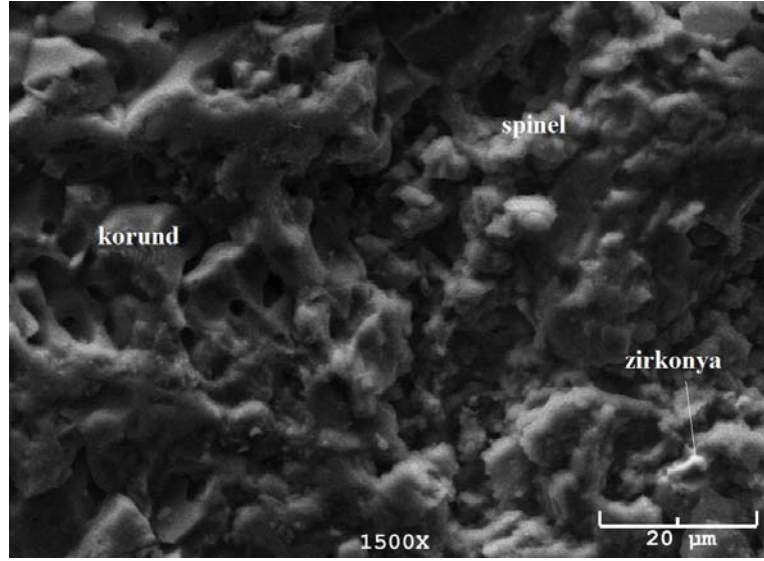


Şekil 4.31: Zirkonya ilavesiyle soğuk basma mukavemetinin değişim grafiği

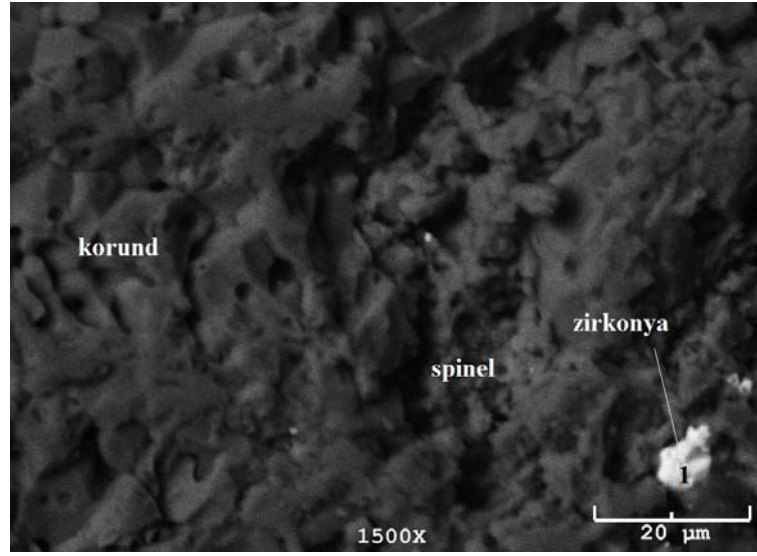
4.4.4. 4.Grup Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri

4.Grup numunelerde zirkonyanın %1,2,3 ve 4 oranında $q=0,24$ 'e göre hazırlanmış ve %5 MgO katkılı alümina temelli harmanlara ilavesi ile birlikte, zirkonyanın bu gruba ait refrakterlerin özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen bu gruba ait olan kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerin ayrıca genel ve noktasal EDS analizleri yapıp, mikroyapı resimleri ve EDS analiz sonuçları şekil 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35’de gösterilmiştir.

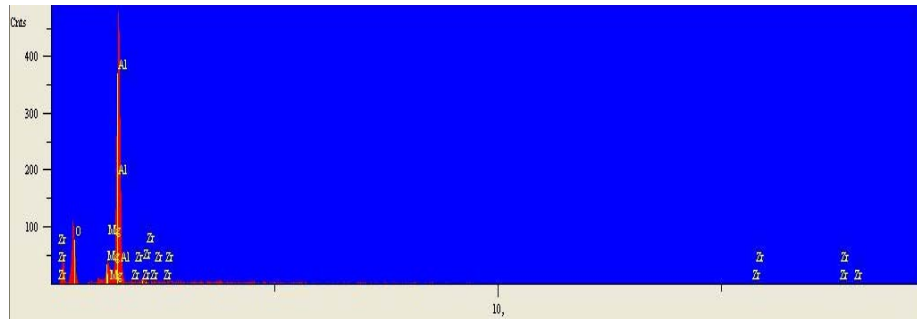
%1 oranında zirkonya katkılı malzeme;



a

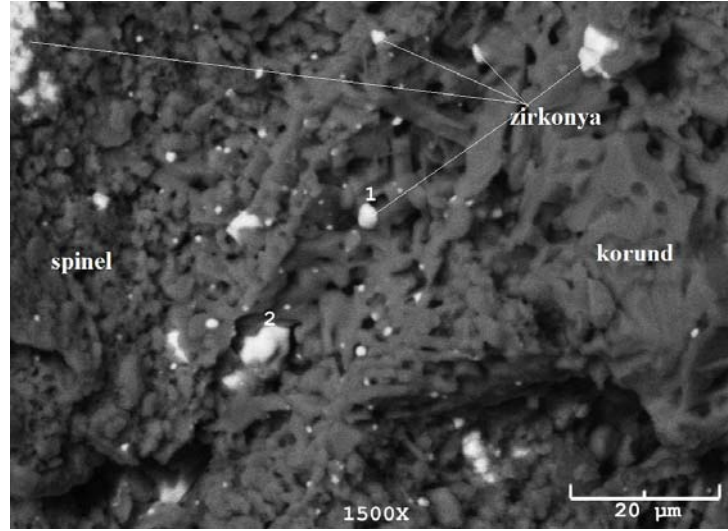


b

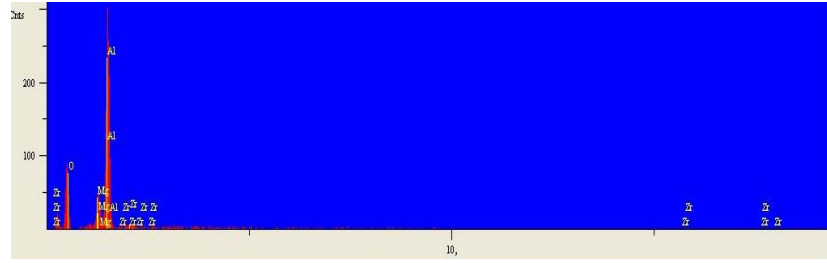


Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	61,659	48,398
Mg	3,410	4,067
Al	34,520	45,695
Zr	0,448	1,840
100	100	100

c

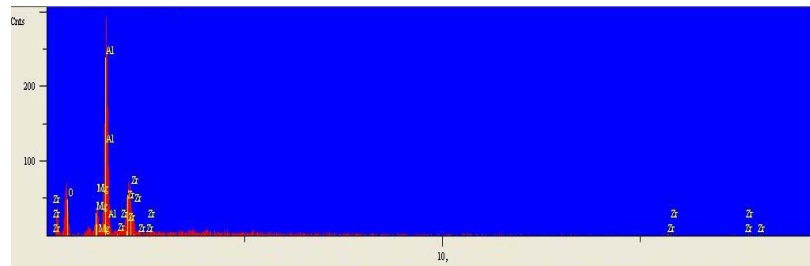


b



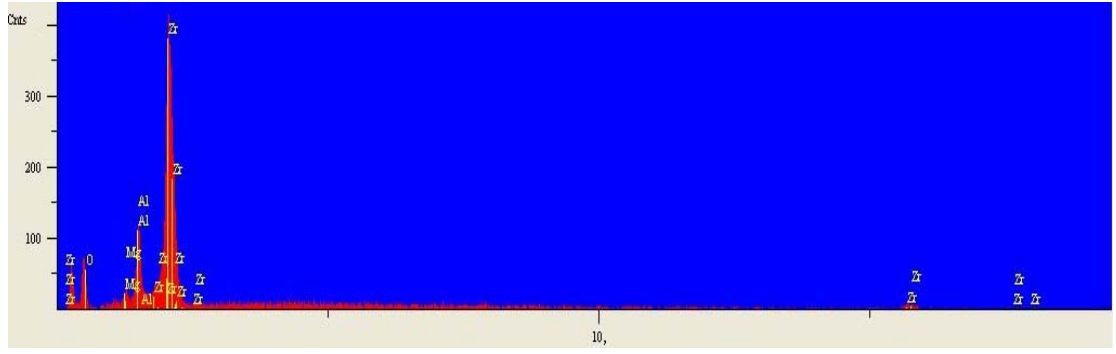
Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	62,578	49,479
Mg	6,051	7,268
Al	30,923	41,233
Zr	0,448	2,021
100	100	100

c



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	66,060	45,541
Mg	4,047	4,238
Al	24,305	28,257
Zr	5,588	21,964
100	100	100

d

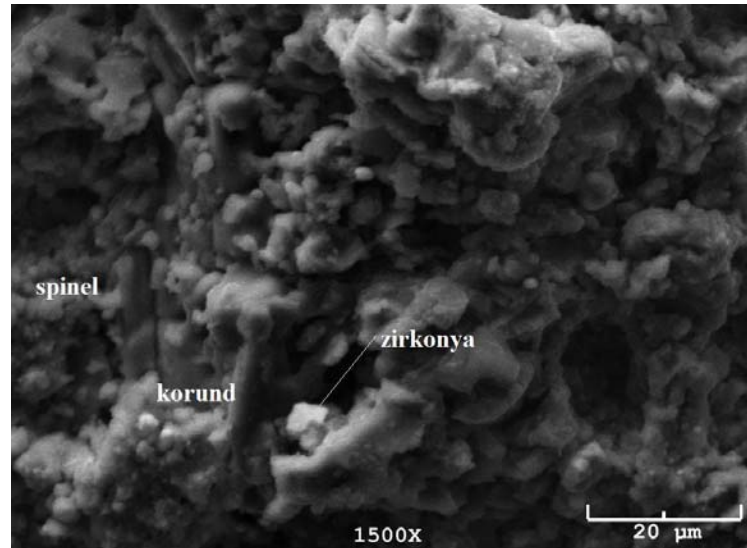


Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	73,124	37,281
Mg	1,183	0,916
Al	6,293	5,411
Zr	19,399	56,391
100	100	100

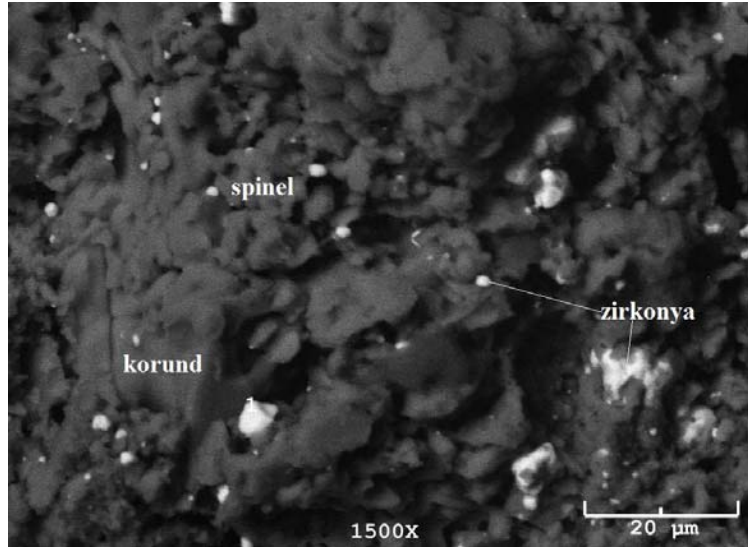
e

Şekil 4.33: %2 Zirkonya katkılı refrakterin Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) görüntüleri ve Enerji Dağılım Spektroskopisi(EDS) analizleri a)1500X b)aynı resmin geri saçılma(back scattered) ile alınan görüntüsü c) resmin genel EDS analizi sonucu d)1numara yazılı yerin noktasal EDS analizi e)2numara yazılı yerin noktasal EDS analizi

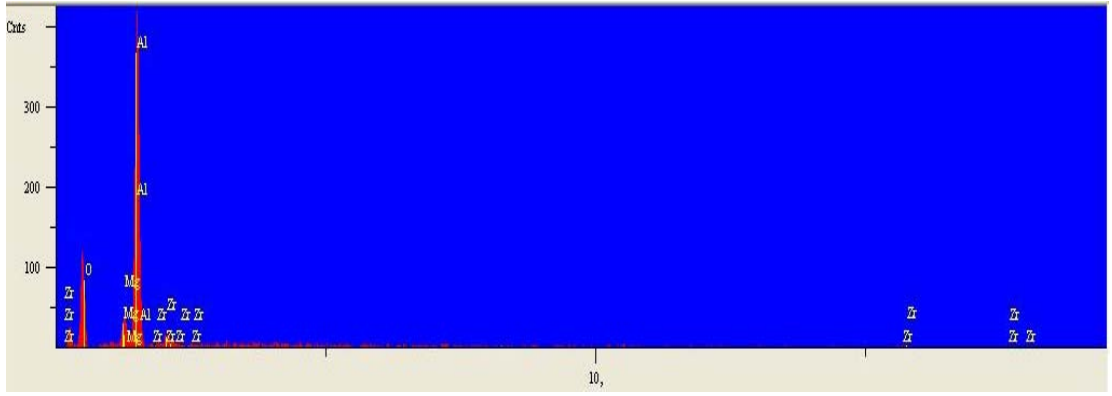
%3 zirkonya katkılı numunenin, Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ve EDS ile elde edilmiş mikroyapı resimleri ve analiz sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



a

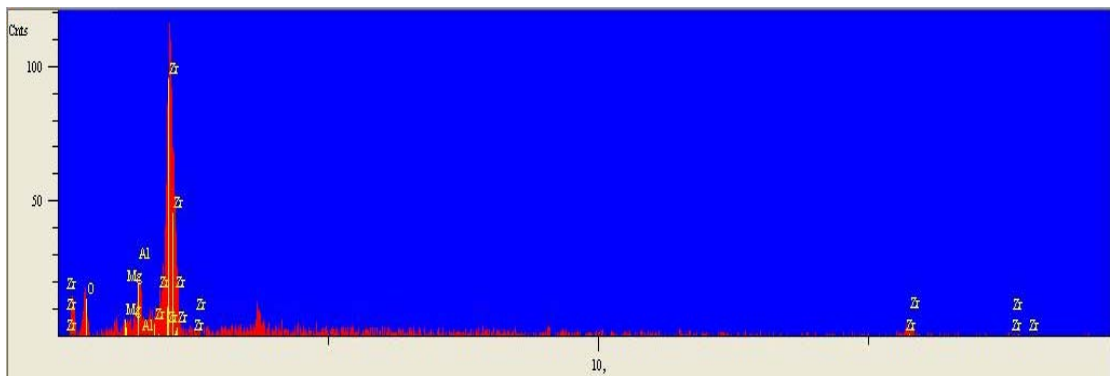


b



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	64,430	50,531
Mg	3,848	4,585
Al	30,793	40,727
Zr	0,929	4,157
Toplam	100	100

c

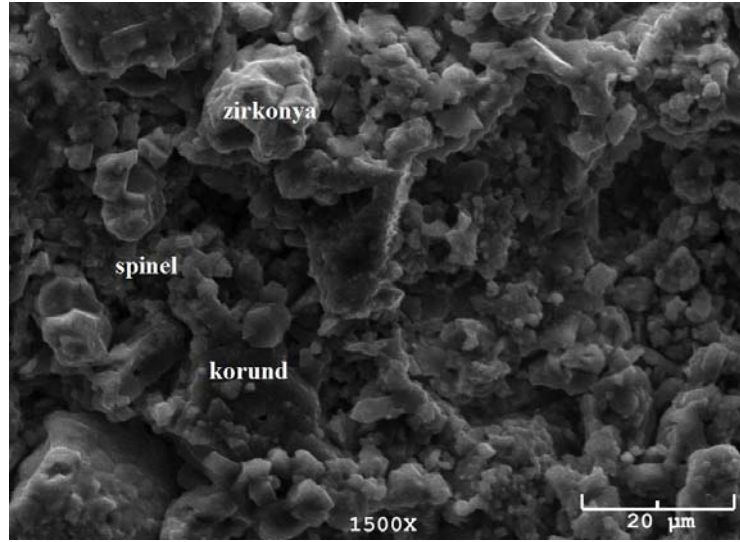


Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	77,278	40,584
Mg	1,042	0,831
Al	3,003	2,659
Zr	18,677	55,926
Toplam	100	100

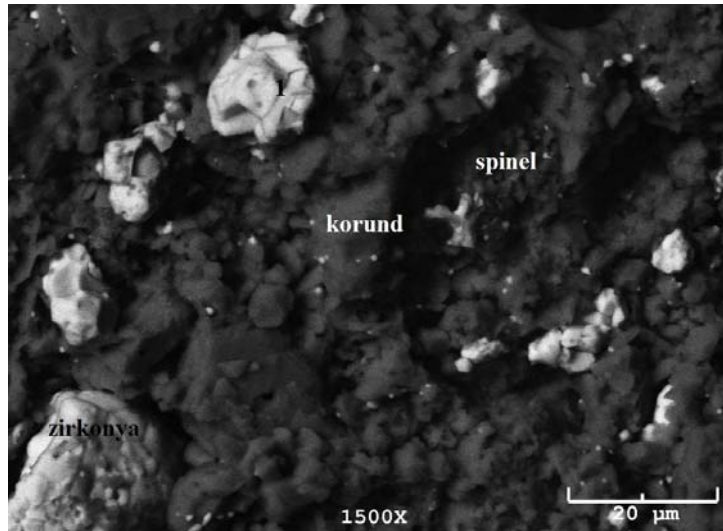
d

Şekil 4 34: %3 Zirkonya katkılı refrakterin Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) görüntüleri ve EDS analizleri a)1500X b)aynı resmin geri saçılma(back scattered) ile alınan görüntüsü c) resmin genel EDS analizi sonucu d)1numara yazılı yerin noktasal EDS analizi.

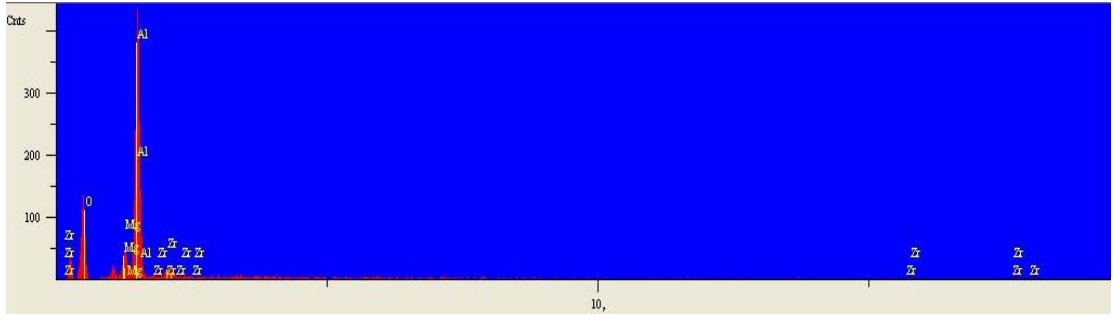
%4 Zirkonya katkılı numunenin Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ve EDS ile elde edilmiş mikoyapı resimleri ve analiz sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



a

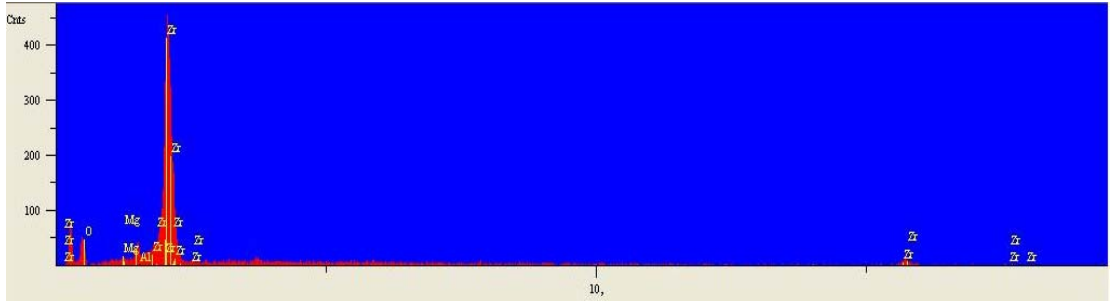


b



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	67,470	53,567
Mg	3,749	4,522
Al	27,722	37,117
Zr	1,059	4,793
Toplam	100	100

c



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	71,904	32,357
Mg	0,707	0,484
Al	1,724	1,308
Zr	25,665	65,851
Toplam	100	100

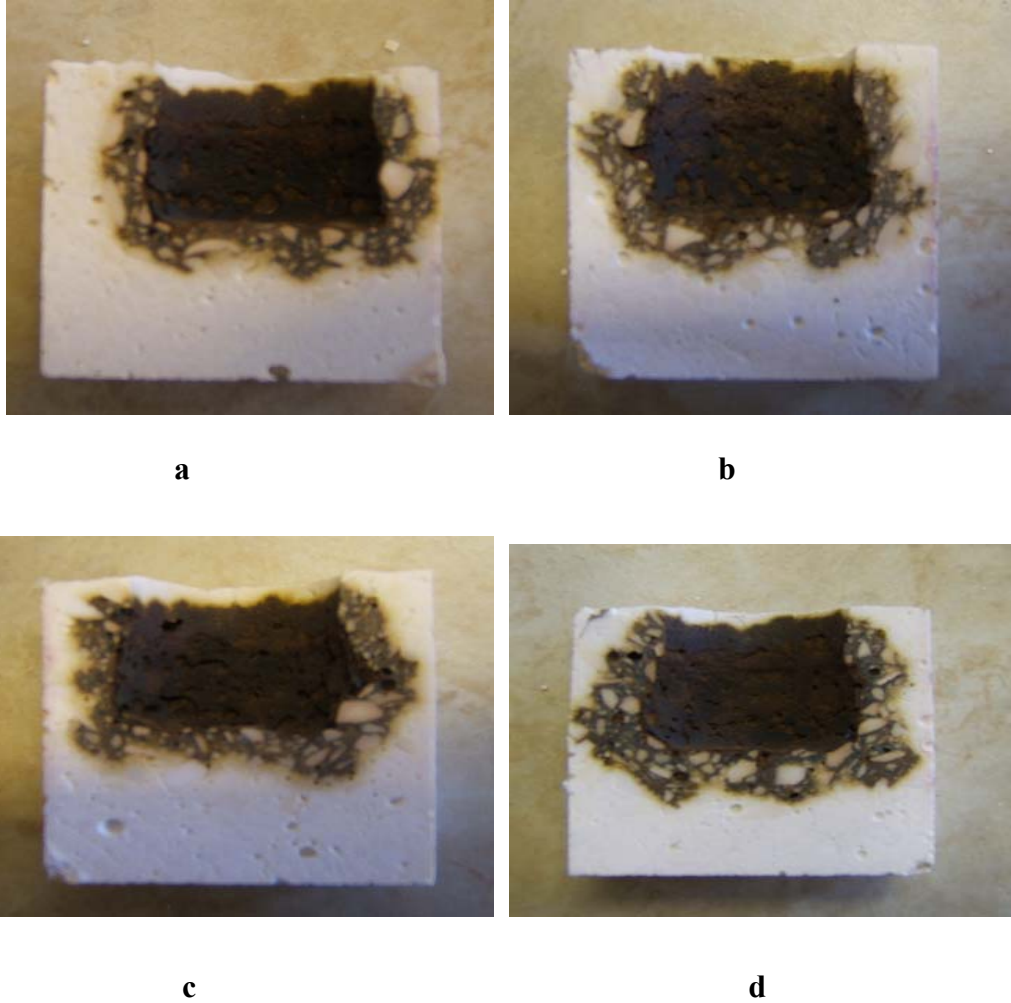
d

Şekil 4 35: %4 Zirkonya katkılı refrakterin Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) görüntüleri ve EDS analizleri a)1500X b)aynı resmin geri saçılma(back scattered) ile alınan görüntüsü c) resmin genel EDS analizi sonucu d)1numara yazılı yerin noktasal EDS analizi

Beklendiği üzere en yüksek oranda zirkonya, %4 oranında katkılı kendi kendine yayılabilen dökülebilir refrakter malzemede SEM ile görülmüştür. Zirkonya partikülleri elipsoid görünüşte olması ile beraber yer yer bazı noktalarda aglomere olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca elde edilen genel EDS sonuçları bize zirkonya partiküllerinin başarılı bir şekilde matriks içine dağıldığını göstermektedir.

4.4.5. Curufa Karşı Dayanım Özellikleri

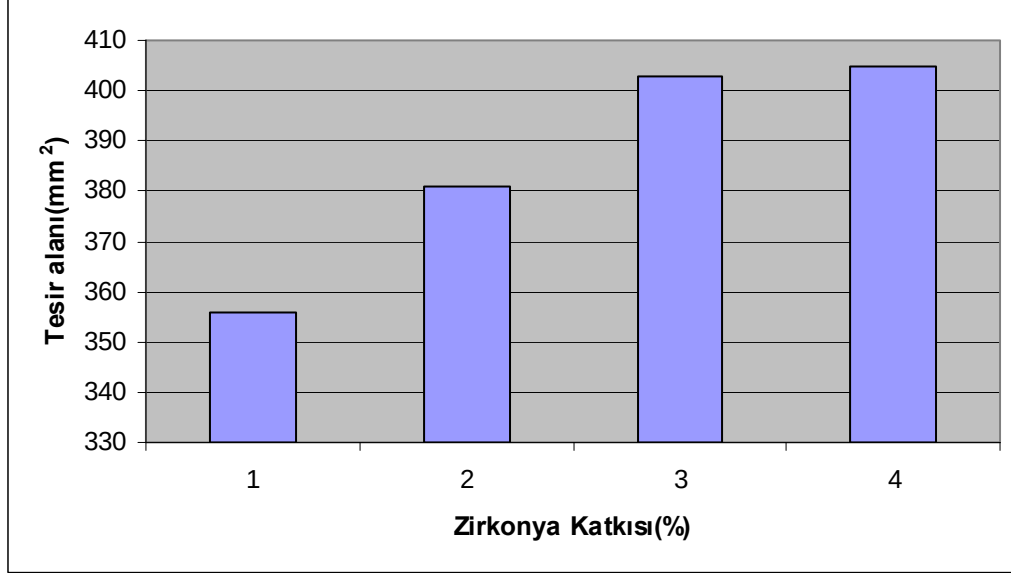
İçine curuf şarjı yapılmış zirkonya katkılı refrakterler(sinterlenmemiş), 1650 °C'ye kadar ısıtılıp burada 5 saat tutulmuştur. Böylece çelik potasının üretim şartlarındakine benzer şekilde curufun refrakter üzerinde etkileşimi sağlanmıştır. Daha sonra numuneler elmas disk kullanarak kaba kesmeyle ortadan ikiye ayrılarak curuf-refrakter korozyon yüzeyleri ortaya çıkarılmıştır(Şekil 4.36).



Şekil 4.36: 4.Grup numunelerin curufla korozyona uğramış ara yüzeyleri a)%1 oranında zirkonya katkılı b) %2 oranında zirkonya katkılı c)%3 oranında zirkonya katkılı d)%4 oranında zirkonya katkılı

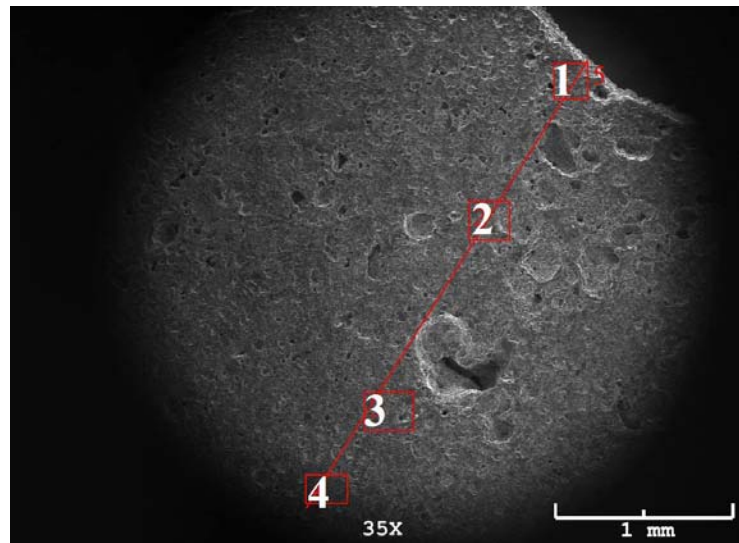
Ara yüzeylerde curuf korozyonu sonucu yayınma bölgeleri gözlenmektedir. Bu dört numunede curuf korozyonun kantatif olarak karşılaştırılması için milimetrik kağıt yardımı ile curuf yayınma alanları ölçülmüştür. Şekil 4.37'de görüldüğü gibi, %1 oranında ZrO_2 katkılı refrakter, korozyona karşı en iyi direnci ortaya koyarken, curuf yayınması en fazla %4 oranında zirkonya katkılı refrakterde ortaya çıkmıştır. Ancak

zirkonya ilavesi ile beraber zirkonya katkısız refrakterin korozyon direnci iyileştirilirken, zirkonyanın kompozisyon içerisindeki artan yüzdesi ile beraber refrakterin curufa karşı dayanımı azalmıştır.

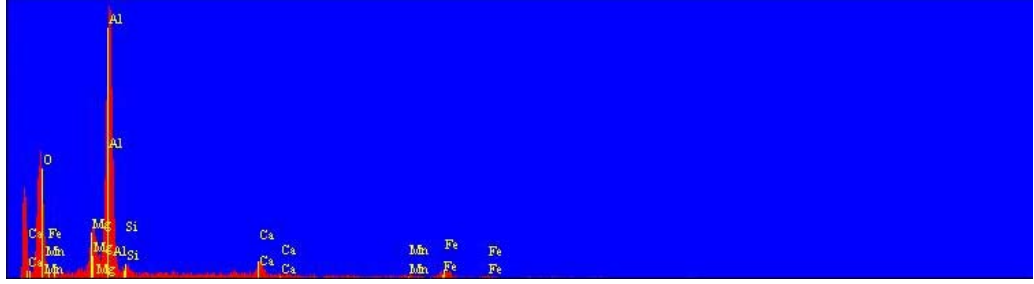


Şekil 4.37: Curufun %1,2,3 ve 4 ZrO₂ katkılı refrakterlerine yayınma alanları

Curuf testi uygulanmış %1 oranında zirkonya katkılı refraktere ait Şekil 4.38'de sunulan sonuçlar SEM/EDS analizleri ile elde edilmiştir. Şekil 4.38-b'de yapılan EDS analizi 1 numaralı bölgeye(sıcak bölge) ait iken, Şekil 4.38-c ve Şekil 4.38-d(sıcak-soğuk geçiş bölgesi), 2 ve 3 numaralı bölgelere aittir. Ayrıca Şekil 4.38-e ise 4 numaralı bölgeye(soğuk bölge) ait olan EDS analizidir.

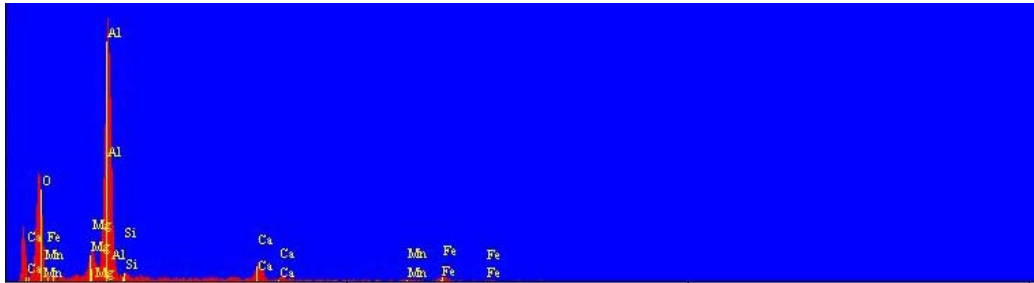


a



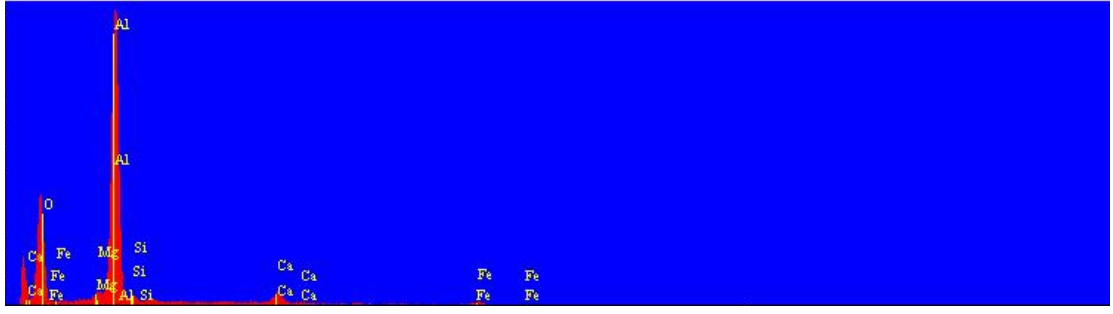
Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	70,893	58,810
Mg	4,923	6,203
Al	22,433	31,382
Si	0,725	1,056
Ca	0,513	1,066
Mn	0,102	0,289
Fe	0,412	1,193
Toplam	100	100

b-sıcak bölge(1)



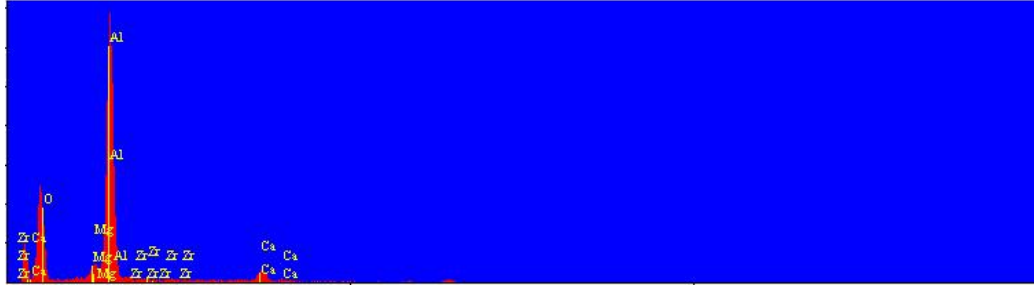
Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	71,477	59,417
Mg	3,311	4,181
Al	23,734	33,272
Si	0,407	0,595
Ca	0,693	1,442
Mn	0,07	0,199
Fe	0,308	0,894
Toplam	100	100

c)sıcak-soğuk geçiş bölgesi (2)



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	72,131	60,266
Mg	0,91	1,155
Al	25,722	36,242
Si	0,561	0,824
Ca	0,557	1,165
Fe	0,119	0,348
Toplam	100	100

d)sıcak-soğuk geçiş bölgesi (3)



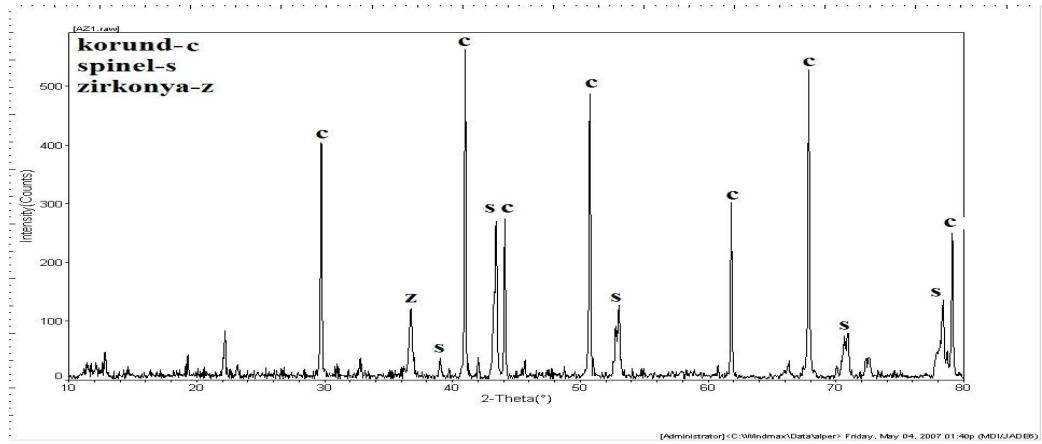
Element	Atomik%	Ağırlıkça%
O	71,529	59,488
Mg	1,819	2,298
Al	25,909	36,337
Ca	0,619	1,29
Zr	0,124	0,587
Toplam	100	100

e)soğuk bölge (4)

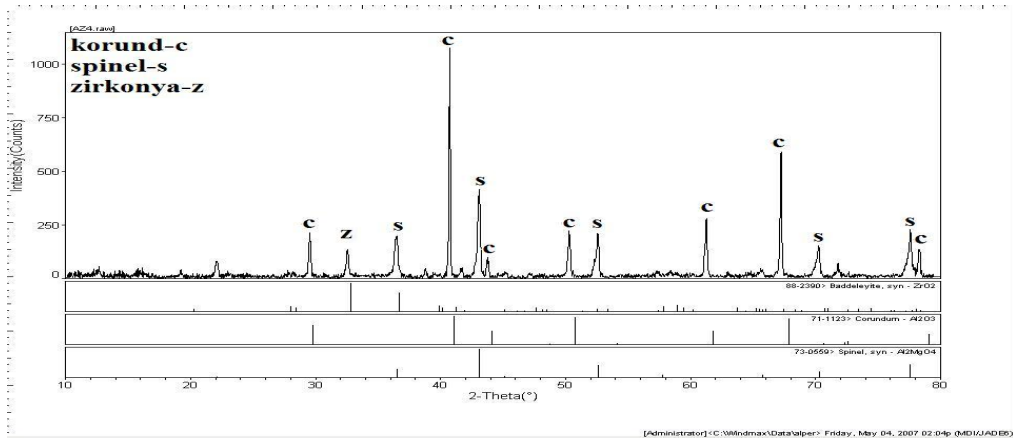
Şekil 4.38: %1 Zirkonya katkılı curuf testi yapılmış kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterin, curuf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden soğuk bölgeye kadar elde edilmiş EDS analizi sonuçları: a) sıcak bölge , sıcak-soğuk geçiş bölgesi ve soğuk bölgesinin Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile çekilmiş mikroyapı resmi ve b)sıcak bölge c)sıcak-soğuk geçiş bölgesi d)sıcak-soğuk geçiş bölgesi e)soğuk bölge

4.4.6. 4.Grup Numunelerin X-Işınlari Analizi

Tane boyut dağılım parametresi 0,24'e göre hazırlanıp aynı zamanda içerisinde ağırlıkça %5 oranda MgO bulunan harmanlara ağırlıkça %1,2,3 ve 4 oranında ZrO₂ ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan numuneler 1650 °C'de pişirildikten sonra X-Işınlari analizine tabi tutulmuştur ve elde edilen sonuçlar şekil 4.38'de gösterilmiştir.



a



b

Şekil 4.39: 4.Gruba ait dökülebilir refrakterlerin X-Işını paternleri a)Ağırlıkça %1 oranında zirkonya katkılı refrakter b)Ağırlıkça %2 oranında zirkonya katkılı refrakter.

4.5. Toplu Sonuçlar

Yapılan deneylere ait toplu sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Yapılan bütün deneylere ait toplu sonuçlar.

I.Grup Numunelerin Test Sonuçları	q=0,23	q=0,24	q=0,25	q=0,26
Görünür Gözeneklilik	20	20,05	20,52	20,77
Yığın Yoğunluğu	3,06	3,05	3,03	3,02
Soğuk Basma Mukavemeti	68,2	63,8	6,12	6,02
Akış Çapı	200	210	170	140
II.Grup Numunelerin Test Sonuçları	%3 MgO	%4 MgO	%5 MgO	%6 MgO
Görünür Gözeneklilik	22,84	23	23,45	24,17
Yığın Yoğunluğu	2,88	2,86	2,83	2,78
Soğuk Basma Mukavemeti	63,6	63,8	67,2	65,2
Curuf Tesir Alanı	663	421	390	393
III.Grup Numunelerin Test Sonuçları	%15 Sentetik Spinel	%20 Sentetik Spinel	%25 Sentetik Spinel	%30 Sentetik Spinel
Görünür Gözeneklilik	20,82	21,22	21,57	21,62
Yığın Yoğunluğu	2,96	2,9	2,88	2,82
Soğuk Basma Mukavemeti	82,2	79,3	78,8	78
Curuf Tesir Alanı	402	384	336	312
IV.Grup Numunelerin Test Sonuçları	%1 ZrO₂	%2 ZrO₂	%3 ZrO₂	%4 ZrO₂
Görünür Gözeneklilik	23,19	23,67	24,15	24,19
Yığın Yoğunluğu	2,84	2,83	2,82	2,81
Soğuk Basma Mukavemeti	79,2	70,2	66,4	52,4
Curuf Tesir Alanı	356	381	403	405

5. GENEL SONUÇLAR

Birinci çalışma sonucu elde edilen sonuçlara göre optimum partikül boyut dağılım parametresi 0,24 olarak bulunmuştur. Partikül boyut dağılım parametresinin 0,23 değerine göre hazırlanan numunenin soğuk basma mukavemeti değeri diğerlerine göre daha yüksek çıkmasına rağmen akış özelliği $q=0,24$ 'e göre daha düşük çıkmıştır. Kendi kendine yayılabilen dökülebilen refrakterlerde en önemli parametrelerden biri akış değeri olduğundan ötürü 0,24'e göre hazırlanan kompozisyon aralarından en iyisi olarak seçilmiştir ve bundan sonraki diğer çalışmalarda kompozisyon $q=0,24$ 'e göre hazırlanmıştır.

İkinci çalışmada optimum olarak bulunan %5 deniz suyu sinter magnezyası ile hazırlanan refrakterlerle birinci çalışmada en iyi olarak düşünülen malzeme ile kıyaslama yapıldığında; MgO ilavesi ile mukavemette çok önemli bir değişiklik olmayıp gözeneklilik artmış ve yığın yoğunluk azalmıştır. Ancak bununla birlikte yapılan bu çalışmada en önemli kriter olarak düşünülen korozyon direnci alümina esaslı dökülebilir refraktere magnezya ilavesiyle önemli oranda iyileşme göstermiştir. Çelik curufunun MgO ilavesi ile refrakter içinde yayınma alanı 751mm^2 'den 390mm^2 'ye düşmüştür. Çünkü MgO ile Al_2O_3 yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek yerinde spinel oluşturmuştur. Oluşan spinel fazı curufun refrakter içine penetrasyonunu etkileyerek refrakterin ömrünü önemli oranda arttırmıştır. Bunun nedeni ise, alüminaca zengin spineller büyük konsantrasyonda katyon boşluklarına sahiptirler ve bu boşluklara curuf içindeki FeO, Fe_2O_3 ve MnO yerleşiyor. Dolayısıyla curufun refrakter içinde ilerlemesi engellenmiş oluyor[29].

Üçüncü çalışmada, %30 spinel katkılı malzemenin fiziksel özellikleri kendi sınıftakilere göre(%15,20 ve 25 spinel katkılı) çok az daha kötü çıkmasına rağmen korozyon direnci diğerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Curufun bu malzemede tesir alanı sadece 312mm^2 ile sınırlı kalmıştır. $q=0,24$ 'e göre hazırlanan sadece tabular alüminalı ve %5 MgO'lu refraktere kıyasla daha yüksek curuf direnci göstermiştir. %5 MgO katkılı refrakterde yerinde oluşan spinel ile sentetik spinel katkılı refrakter kıyaslandığında, sentetik spinelli olan olan daha üstün mekanik ve korozyon direnci

göstermiştir. Ancak sentetik spinel ham maddesi magnezyaya oranla daha pahalı olduğu için, fazla oranda kullanılması maliyeti önemli oranda arttırmaktadır. Bu yüzden %25 sentetik spinel katkılı refrakter malzemede optimum olarak seçilebilir.

Son çalışmada ise %1 zirkonya katkılı kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter, 4.gruba ait diğer farklı oranda zirkonya katkılı malzemelere kıyasla daha üstün özellikler göstermiştir. %1 zirkonya katkılı refrakter %5 oranında MgO içerip $q=0,24$ 'e göre hazırlanmıştır. Birinci gruptaki en iyi malzemeye göre daha yüksek gözeneklilik içermesine rağmen daha yüksek oranda soğuk basma mukavemeti değerine sahiptir. %1 zirkonya katkılı dökülebilir refrakterin içerisinde curufun yayılma alanında 356 mm^2 çıkmıştır. Bu değer yaklaşık olarak korozyon direncine göre ilk grup malzemeyle kıyaslandığında 2 kat daha fazla korozyona karşı direnç göstermiş anlamına gelmektedir. Ayrıca 1. ve 2. grup refrakterlerine zirkonya ilavesi soğuk basma mukavemeti önemli oranda arttırmıştır. Mekanik özelliklerdeki bu iyileşmenin temel sebebi zirkonya miktarına bağlı olarak kırılma yüzeylerinde meydana gelen değişimle bütünleşmektedir. Zirkonya ilavesi ile yapı, tane-içi kırılma tipinden taneler-arası kırılmaya doğru dönüşmektedir. Ayrıca zirkonyanın dönüşüm toklaşmasından (çatlaklardan enerji absorplanmasıyla hacimsel genleşme sonucundaki basma gerilmeleriyle mikroçatlakların kapanması) kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.1 Her gruptaki en iyi özelliklere sahip refrakterlerin özelliklerinin gösterimi

Kompozisyonlar	Görünür Gözeneklilik (%)	Yığın Yoğunluğu (g/cm^3)	S.B.M. (MPa)	Curufun Tesir Alanı (mm^2)
I.grup: $q=0,24$ 'e göre	20,05	3,05	63,8	751
II.grup: %5 MgO katkılı	23,45	2,83	67,2	390
III.grup: %30 Sentetik Spinel katkılı	20,82	2,96	82,2	312
IV. grup: %1 ZrO_2 katkılı	23,19	2,84	79,2	356

YARARLANILAN KAYNAKLAR

- [1] **Subrata Banarjee**, Properties of refractories, Answer Technology Inc., Wheaton, Illinois, U.S.A., 1-10
- [2] **Devlet Planlama Teşkilatı**, 2001. Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu(Refrakter), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.
- [3] **Refractories Handbook**, June 1994 . The Technical Association of Refractories, Japan, 1-240.
- [4] **Charles A. Schacht**, 2004. Refractories Handbook, Schacht Consulting Services, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A., 259-287.
- [5] **Fangbao Ye**, May 2004. Rheological Behavior of Bauxite and Alumina-Based Castables, Montreal University, *Doctor of Philosophy*, Canada, 1-19.
- [6] **M. A. Skuratov and Y. E. Pivinskii**, 2001. Cast(Self-Flow) Ceramic Castables. 4.Spreadability of Molding Systems and Some Properties of Mullite-Silicon Carbide Ceramic Castables, *Refractories and Industrial Ceramics*, 42, 25-31.
- [7] **W. E. Lee ve W. Mark Rainforth**, 1994. Ceramic Microstructures and Property control by processing, Chapman & Hall, London, England, 255-380.
- [8] **L. D. Hart**, 1990. Alumina Chemicals Science and Technology Handbook, American Ceramic Society, U.S.A. 10-200.
- [9] **Almatis Global Product Data**, Reactive and Calcined Aluminas for Refractories, <http://www.almatis.com/data-sheets>, Haziran 2007.
- [10] **T. Richter, T. F. Vezza**, 1996. Advantages and disadvantages of cement free castables, *XXXIXth International Colloquium on Refractories*, Aachen, 98-100.
- [11] **Almatis Global Product Data**, Tabular Alumina T-60 ve Alphabond 300, <http://www.almatis.com/data-sheets>, Haziran 2007.

- [12] **Yasemen K. Kalpaklı**, 2005. Effect of Particle Size Distribution on the Refractory Properties of Vibratory Zero-Cement Castables" 12. *International Metalurgy and Materials Congress*, İstanbul, 1472-1480.
- [13] **G. Ye, T. Troczynski**, 2005. Effect of magnesia on strength of hydratable alumina-bonded castable refractories, *Journal of Materials Science*, 40, 3921-3926.
- [14] **J. H. Chesters**, 1974. Refractories production and properties, The Metals Society, London, 118-160.
- [15] **D. Guitierrez-Campos, J. I. Diaz ve R. M. Rodriguez**, mar. / jun. 1999 Evolution of an alumina-magnesia/self-forming spinel castable. Part I: Microstructural features, *Ceramica*, Sao Paulo, 45, 292-293.
- [16] **Cemal Aksel**, nov. 1998. Thermal Shock Behaviour and Mechanical Properties of magnesia-spinel composites, *Doctor of Philosophy*, The University of Leeds, 1-18.
- [17] **H. S. Tripathi, B. Mukherjee, S. Das, M.K. Haldar, S. K. Das, A. Ghosh**, 2003. Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity, *Ceramics International*, 29, 915-918.
- [18] **R. Sarkar, A. Ghosh, S. K. Das**, 2003. Reaction sintered magnesia rich magnesium aluminate spinel: effect of alumina reactivity, *Ceramics International*, 29, 407-411.
- [19] **C. Aksel, P.D. Warren ve F. L. Riley**, 2003. Magnesia-spinel microcomposites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3119-3128.
- [20] **Nina Keegan**, 1998. Raw Materials for the Refractories Industry 4th Edition, IM Raw Materials Survey. 50-87.
- [21] **A. Ghosh, R. Sarkar, B. Mukherjee, S. K. Das**, 2004. Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2079-2085.
- [22] **Cemal Aksel**, 2003. Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite-zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting, *Ceramics International*, 29, 311-316.
- [23] **Murat Bengisu**, 2006. Seramik Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayın No:895 Teknik yayınlar dizisi:69, 243-425.

- [24] **R. A. Cutler, J. D. Bright, A. V. Virkar, D. K. Shetty**, 1987. Strength Improvement in Transformation-Toughened Alumina by Selective Phase Transformation, *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 714-718.
- [25] **O. Quenard, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset**, 2000. Zirconia–spinel composites. Part II: mechanical properties, *Materials Research Bulletin*, 35, 1979-1987.
- [26] **Yung-Chao Ko**, 2003. Role of spinel composition in the slag resistance of Al_2O_3 – spinel and Al_2O_3 – MgO castables, *Ceramics International*, 28, 805-810.
- [27] **L. A. Diaz, R. Torrecillas, A.H. De Aza, P. Pena, S. De. Aza**, 2005. Alumina rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: A comparative study of their microstructural evolution with temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1499-1506.
- [28] **R. Sarkar ve G. Banerjee**, 1999. Effect of Compositional Variation and Fineness on the Densification of MgO - Al_2O_3 Compacts, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 2893-2899.
- [29] **P. Korgul, D. R. Wilson & W. E. Lee**, 1997. Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 77-84.
- [30] **K. G. Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee**, 2002. Hydration of refractory oxides in castable bond systems-I alumina, magnesia, and alumina-magnesia mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 495-503.
- [31] **S. Chen, M. Yuan, S. Lin, Y. Ko**, 2002. Thermal Characteristics of Al_2O_3 - MgO and Al_2O_3 – spinel castables for steel ladles, *Ceramics International*, 28, 811-817.
- [32] **Y. K. Kalpaklı ve S. Yılmaz**, 2006. Effect of in-situ Spinel Phase Formation on Corrosion Mechanism of Zero Cement Castables(ZCC)", *13. International Metalurgy and Materials Congress*, İstanbul, 285-292.
- [33] **Erich Kisi**, 1998. ZrO_2 engineering ceramics : old challanges – new ideas, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 5-57.
- [34] **Kenneth Shaw**, 1972. Refractories and their Uses, Applied Science Publishers Ltd., London. 150-151.

- [35] **M. F. Zawrah**, 2007. Effect of zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables, *Ceramics International*, 33, 751-759.
- [36] **J. McKittrick , G. Kalonji**, 1997. Non-Stoichiometry and Defect Structures In Rapidly Solidified $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Ternary Eutectics, *Materials Science and Engineering*, A231, 90-97.
- [37] **Bjorn Myhre**, 1996. On the influence of superfines in high alumina castables, XXXIX. *International Colloquium on Refractories*, Aachen Germany, 184-188.
- [38] **B. Myhre, B. Sandberg**, 1997. The use of microsilica in refractory castables, *Proceeding of International Seminar on Monolithic Refractory Materials*, Tehran, Iran, 113-140.
- [39] **Erdinç Karadeniz**, 2004. Alümina Esaslı Düşük Çimentolu kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, 23-25.
- [40] **David W. Richerson**, 1992. Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design, New York: M. Dekker, 126-128.
- [41] **DIN catalogue of technical rules**, 1998. Hrsg. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.,Berlin.

ÖZGEÇMİŞ

1980 Eskişehir’de doğmuştur. Liseyi Hoca Ahmed Yesevi Süper Lisesi’nde bitirdikten sonra, 1999 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi’nde %100 ingilizce eğitim veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nden 2004 yılında mezun olmuştur. Lisans programı gereği Eczacıbaşı Karo Seramik, Toprak Demirdöküm ve Toprak Sağlık Gereçleri’nde staj yapmıştır.

2004-2005 güz döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Malzeme Mühendisliği programında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır. 2005-2006 yılında öğrenci değişim programı ile gittiği Eindhoven Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Malzeme Arayüzey ve Kimyası grubunda, Shell sponsorluğunda bir araştırmada görev almıştır. Şu anda Süperateş Refrakter Sanayi firmasının desteğiyle tez çalışmalarına İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde devam etmektedir.