

MAGNEZİT-KARBON REFRAKTERLERDE GRANÜLASYON İNCELEMESİ
VE ANTİOKSİDAN KATKISI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met.Müh. İlker ÖZEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 HAZİRAN 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 TEMMUZ 1992

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Serdar ÖZGEN

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. İsmail DUMAN
Doç.Dr. Erdem DEMİRKESEN

TEMMUZ 1992

ÖNSÖZ

Değişen ve gelişen dünya teknolojisinde, üretim proseslerinde meydana gelen değişimler sonucu ortaya çıkan malzeme alanındaki yenilikler, refrakter sanayiinde de kendini göstermiştir. Bu yeniliklerden biri de özellikle E.A.F, B.D.F ve pota metalurjisi uygulamalarında ikame edilmesi zor bir astar malzemesi olan magnezit-karbon tuğlalarıdır. Gerçekte, Türkiye için uygulama açısından eski, üretim açısından yeni olan bu konuda halen mevcut bir takım araştırılmamış noktalar mevcuttur. Gerek bu noktaları aydınlığa kavuşturmak, gerekse üreticiye üretim hakkında bir takım önerilerde bulunmak hedefinden yola çıkılarak, bu konuda yeni üretime geçme aşamasında olan SÜPERATEŞ REFRAKTER A.Ş. ile ortak bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Başta Sayın Danışman Hocam Doç.Dr. Serdar ÖZGEN olmak üzere SÜPERATEŞ firmasının laboratuvarlarını bana açan ve beni bilgilendiren Sayın Kimya Yük. Müh. Faik İLHAN'a teşekkürlerim sonsuzdur.

Bunların yanında gerek fabrika çevresinde bana çalışmalarımda destek olan Sayın Kim.Müh. Mustafa KADIOĞLU'na ve laboratuvar çalışanlarına, gerekse Üniversite çevresinde aynı dönemde bitirecek olan Y.Müh. adayı arkadaşlarıma teşekkür eder, ilerki yaşantılarında başarılar dilerim. Özellikle Yüksek Lisans düzeyinde her konuda ilgisini ve bilgisini esirgemeyen Sayın Doç.Dr. İsmail DUMAN'a da teşekkürlerim sonsuzdur. Tezimi özenle daktilo eden Zeynep KILIÇ'a teşekkür ederim.

HAZİRAN 1992

İlker ÖZEN

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	V
ZUSAMMENFASSUNG.....	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. REFRAKTER MALZEMELERİN YAPISINA GENEL BAKIŞ.....	5
2.1. Özgül Ağırlık ve Hacim Ağırlığı Kavramı.....	7
2.2. Porozite Kavramı ve Porozite Dağılımı..	9
BÖLÜM 3. REFRAKTERLERDE TANE BOYUTU DAĞILIMI VE PAKETLENME YOĞUNLUĞU.....	11
3.1. Küresel Tanelerin Paketlenmeleri.....	11
3.2. Pratikte Elde Edilen Sonuçlar.....	20
3.3. İşletmede Alınacak Önlemlerin Poroziteye Etkisi.....	22
BÖLÜM 4. MAGNEZİT-KARBON REFRAKTER SİSTEMİNİN ANA BİLEŞENLERİNİN ÖZELLİKLERİ.....	26
4.1. Magnezit.....	26
4.1.1. Magnezit Yataklarının Oluşumu.....	27
4.1.2. Magnezit Üretimi ve Zenginleştirilmesi	28
4.1.2.1. Magnezit Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	28
4.1.2.2. Magnezit Üretimi.....	30
4.1.3. Türkiye'nin Önemli Magnezit Yatakları ve Rezervleri.....	35
4.2. Grafit İlavesi ve Etkileri.....	36
4.3. Metal İlaveleri.....	44
4.3.1. Metal İlavesinin Amacı.....	44
4.3.2. Karbon İçeren Refrakter Malzemelerde Metal İlavelerinin Oksidasyonu Engelleyici Etkisi.....	46

BÖLÜM 5. MAGNEZİT-KARBON TUĞLA ÜRETİMİ VE UYGULAMALAR.....	64
5.1. Magnezit-Karbon Tuğla Üretimi.....	64
5.2. Uygulamalar.....	66
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	71
6.1. Kullanılan Malzemeler.....	71
6.1.1. Magnezit.....	71
6.1.2. Grafit.....	73
6.1.3. Bağlayıcı.....	75
6.2. Numunelerin Hazırlanması.....	76
6.3. Porozite, Hacim Ağırlığı ve Mukavemet Tayini.....	79
6.3.1. Porozite Tayini.....	79
6.3.2. Hacim Ağırlığı Tayini.....	79
6.3.3. Soğukta Basma Mukavemeti Tayini.....	80
6.4. Oksitlenme Deneyleri ve Antioksidan İlaveleri.....	82
BÖLÜM 7. DENEY SONUÇLARI.....	83
7.1. Temperlenmiş Magnezit Numuneler.....	83
7.2. Magnezit-Grafit Numuneler.....	84
7.2.1. A Grubu Numune Sonuçları.....	86
7.2.2. B Grubu Numune Sonuçları.....	90
7.2.3. C Grubu Numune Sonuçları.....	91
7.2.4. D Grubu Numune Sonuçları.....	94
7.3. Soğukta Basma Mukavemeti Deneyi Sonuçları.....	97
7.4. Antioksidan Katkılı Deneylerin Sonuçları.....	98
7.4.1. Oksitlenme Süresinin Etkisi.....	99
7.4.2. Antioksidan Miktarının Etkisi.....	103
7.5. Mikroyapı İncelemeleri Sonuçları.....	108
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	111
KAYNAKLAR.....	114
ÖZGEÇMİŞ.....	116

ÖZET

Son 20 yıldan beri demir-çelik endüstrisinde görülen teknolojik değişiklikleri ve bunun sonucu oluşan farklı servis şartlarını karşılayabilmek amacıyla oksit-grafit refrakter sistemleri geliştirilmiştir. Bunların içerisinde magnezit-karbon tuğlalar önemli bir yer tutmaktadır. Bu malzemelerin karbon içerikleri kullanım yerlerine göre % 20-25'lere kadar çıkabilmektedir. Özellikle yüksek curuf dirençleri, güçlü erozyon dayanımları, yüksek termal şok dirençleri, katransız ve ziftsiz bir çalışma temizliği sağlamış olmaları nedeniyle polimer bağlı magnezit-karbon tuğlalar bunlar arasında geniş bir uygulama potansiyeli bulmuşlardır. Bu çalışmada, magnezit-karbon refrakterlerde tane iriliği dağılımının etkileri üzerine incelemeler yapılmıştır. Ayrıca preslenmiş tuğlaların yapısındaki karbonun çalışma şartlarındaki oksitlenme davranışında incelenmiş ve antioksidan metal ilavelerinin oksitlenme üzerindeki koruyucu etkileri araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde tuğla üretiminde kaliteyi kontrol eden parametrelerden biri olan poroziteyi etkileyen faktörler yer almaktadır. Bilindiği gibi porozite değeri preslenmek üzere hazırlanan karışımın tane iriliği dağılımına büyük ölçüde bağlıdır. Burada tane iriliği dağılımını karakterize etmek amacıyla Andreason denklemindeki n değeri kullanılmıştır. ($y=100[d/D]^n$) Yapılan çalışmalar sonucunda magnezit tane boyut dağılımının ve bu dağılım içindeki maksimum tane boyutunun poroziteye etkisi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca grafit içeren preslenmiş numunelerin, sadece magnezit içerenlere göre daha az poroziteye sahip olduğu, sabit grafit içeriklerinde de poroziteye magnezit tanelerinin boyut dağılımının etkilediği saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde grafitin oksitlenmesini engellemek amacıyla katılan antioksidan metallerin (Al ve Si kullanılmıştır) farklı sürelerdeki etkinlik dereceleri incelenmiştir. Ayrıca artan antioksidan miktarıyla bu metallerin antioksidanlığının değişimide araştırılmıştır. En etkili sonucu % 4Si + %1 Al içeren karışımın verdiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, ilave edilen antioksidan metal miktarı arttığında tuğlanın oksidasyon direncinde aynı ölçüde geliştiği söylenebilir.

GRANULATIONSUNTERSUCHUNG UND ANTIOXIDANZUSATZ IN DEN MAGNESIA - KOHLENSTOFF - FEUERFESTSTEINEN

ZUSAMMENFASSUNG

Um den technologischen Veränderungen in den letzten 20 Jahren und den infolgedessen entstandenen unterschiedlichen Einsatzbedingungen bei der Eisenstahlindustrie entgegenzukommen, wurden Oxid-Graphitsysteme entwickelt. Unter diesen spielen die Magnesia-Kohlenstoff-Steine eine wichtige Rolle. Die Kohlenstoffgehalte in diesen Steinen können je nach dem Anwendungsbereich bis zu 20-25% betragen. Besonders wegen ihrer hohen Schlackenresistenz, ihres starken Erosionswiderstandes, ihrer optimalen Oxidationsbeständigkeit, ihrer guten Temperaturwechselbeständigkeit und der teer- und pechfreier Arbeitshygiene fanden die polymergebundene Steine eine breite Anwendung.

In vorliegender Arbeit wurden Untersuchungen über die Wirkung der Korngrößenverteilung bei den Magnesia-Graphit-Feuerfestmaterialien durchgeführt. Außerdem wurde das Oxidationsverhalten unter den Arbeitsbedingungen des im Stein befindlichen Kohlenstoffes behandelt und die oxidationshemmende Wirkung von metallischen Zusätzen untersucht.

Porosität und Porengröße der feuerfesten Baustoffe hängen in erster Linie von der Korngrößenverteilung und der Packungsdichte der Körner ab. Daneben ist auch die Eigenporosität der Ausgangsstoffe, der verwandte Preßdruck und die Art und Höhe des Brandes von Einfluß.

Wie oben erwähnt, ist der verwandte Preßdruck über die Porosität von Einfluß. Aber, die Art der Presse beeinflußt auch die Steinqualitäten. Durch die entwickelten Spindelpressen können Magnesia-Kohlenstoff-Steine mit besseren Qualitäten als durch die hydraulischen Pressen

hergestellt werden. Ihre Vorteile sind folgenden:

a)- Die schlagartige Verpressung auf der Spindelpresse bewirkt gerade bei Massen mit Bindemitteln wie Pech oder Harz ein sehr gutes Gleiten der einzelnen Komponenten, so daß sich auch die Graphitlamellen optimal einregeln können.

b)-Der beim hydraulischen Pressen gefürchtete Lufteinschluß, der bei Druckentlastung zum Reißen der Steine führt, tritt bei der Schlagverpressenverdichtung nicht auf.

c)-Einen weiteren Vorteil stellt der sehr hohe und gleichmäßige Verdichtungsgrad dar. Spitzenwerte liegen bei getemperten Steinen in der offenen Porosität bei 2% wobei der Mittelwert 4% beträgt. Auf Grund der Preßtechnik kann sich nicht wie beim zweiseitigen hydraulischen Pressen in der Mitte des Steins eine neutrale Zone ausbilden. So entsteht ein überaus homogenes Steingefüge mit einer gleichmäßigen Verteilung der physikalischen Prüfdaten (Rg. Ps.KDf) innerhalb des Steins.

Typische Qualitätsdaten

Merkmal	Sorte	PM 102-18	PMK 94 12	MK 418
Raumgewicht	(g/cm ³)	3.12	3.02	2.96
P offen	(%)	< 4	< 4	< 4
Rest-C	(%)	5	10	4

d)- Es ist ohne weiteres auch möglich Feinkornrezepte mit einem Maximalkorn von 1,5-2 mm einwandfrei auf der Spindelpresse zu verpressen, wozu auch großformatige Schieberplatten zu zahlen sind.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Verpressung von kohlenstoffgebundenen Steinen auf der Kupplungsspindelpresse das Qualitätsniveau deutlich angehoben hat. Die Verbesserungen wirken sich im Einsatz hauptsächlich aus auf.

- * eine bessere Erosions-und Oxydationsbeständigkeit
- * einen besseren Wärmetransport innerhalb des Steins

- * eine erhöhte Maßgenauigkeit von weniger als $\pm 1\text{mm}$ im Preßmaß

Im ersten Teil stehen Faktoren, die einerseits auf Porositätswert wirksam werden und andererseits die Steinqualität kontrollieren. Bekanntlicher Weise beeinflusst die Korngrößenverteilung in der zum Pressen aufbereiteten Mischung die Porosität stark. Um in dieser Arbeit die Wirkung zu bestimmen, wurde der Wert n in der Andreasen-Gleichung zur Charakterisierung der Korngrößenverteilung verwendet. Diese Gleichung lautet:

$$y = 100 [d/D]^n$$

Hierbei sind:

- y : Menge des Materials; dessen Größe kleiner ist als eine bestimmte Korngröße (d)
- d : bestimmte Korngröße in der Mischung
- D : maximale Korngröße in der Mischung
- n : empirischer Parameter, der die Korngrößenverteilung charakterisiert.

Nach dieser Gleichung steht die relative Änderung der Stoffmenge in konstantem Verhältnis n zur Änderung des Kornradius. Mit der Zunahme des Wertes n erhöht sich die Grobkörnigkeit.

Die Folge von durchgeführten Experimenten zeigt, daß die Magnesia-Korngrößenverteilung und die maximale Korngröße in dieser Verteilung eine wechselhafte Wirkung auf die Porosität ausüben. Und zwar nimmt die Porosität bis zu einem Punkt (in dieser Arbeit $n=0.5$) schlagartig mit zunehmendem n Wert ab und dann fängt sie an, wieder anzusteigen. Aber die Porositätszunahme ist nicht so krass wie die Porositätabnahme.

Solange die Menge von feinkornigem Magnesia in einem solchem System zunimmt, fügen sich die Oxidkörner in die Zwischenräume von Graphitblättern ein und vermehren die Porosität. Wenn die Feinkörnigkeit abnimmt, werden die Graphitblätter diesmal von den Oxidkörnern umgeben,

wodurch sich die Porosität vermindert. Aber, an einem gewissen Punkt, wo das Gefüge durch Graphit gesättigt ist, zeigt sich eine Zunahmeneigung in der Porosität. Dieses Verhalten rührt von der schlechten Packung (oder Agglomeration) der Graphitblättern her. Denn, die am Anfang mit Magnesiakörnern zusammengepackten Graphitblätter beginnen ab diesem Punkt miteinander zu agglomerieren. Im allgemeinen kann hier gesagt werden, daß das Graphit eine gute Flexibilität zeigt, die die Porosität der Preslinge aus Magnesia-Graphit vermindert. Diese Verminderung ist bei ausschließlich magnesiahaltigen Steinen nicht auszuzeichnen.

Im zweiten Teil wurde das Wirkungsgrad von den als Antioxidantien eingesetzten Metalpulver untersucht, wobei sowohl die Menge der Antioxidantien als auch die Zeit variiert wurden.

Der Einsatz metallischer Zusätze zu den kohlenstoffhaltigen Werkstoffen ist unter zwei Aspekten zu betrachten. Der eine ist die oxidationshemmende Wirkung dieser Metalle. Ein anderer Effekt ist die meist positive Gefügeänderung, die die Metalpulver aufgrund der Bildung von Carbiden bewirken. Unter diesem Aspekt können also die eingesetzten Metalle als Gefügeverstärker betrachtet werden. In dieser Arbeit wurde allerdings ausschließlich die oxidationshemmende Wirkung der metallischen Zusätze behandelt.

Die hier verwendeten maximalen Antioxidantien sind auf dem 5% Niveau. Das beste Ergebnis ergab die Mischung von % 4 Si + % 1 Al. Im allgemeinen zeigt sich, daß Si-haltige Proben besseres Ergebnis als Al-haltige. Außerdem kann man sagen, daß die Oxidationsbeständigkeit von Magnesia-Kohlenstoff-Steinen sich mit der Zunahme der zugesetzten Metallmenge weiterentwickeln. Aber, da in diesem Fall, gesamte Steineigenschaften (Porosität, Volumengewicht u.s.w.) beeinflußt werden, muß ein optimaler Punkt festgestellt werden.

Die theoretischen Überlegungen und die durchgeführten Experimente ergeben, daß der Kohlenstoff in einem metallhaltigen feuerfesten Werkstoff durch ein reaktives Gas (Antioxidans) vor Oxidation geschützt werden kann. Dieses Gas entsteht bevorzugt im Steininnern, und zwar dort, wo eine nahezu neutrale Atmosphäre

herrscht. Im Temperaturgradienten migriert es in Richtung der heißen Steinseite, wo es dann oxidiert wird. Durch die Bildung dieses sekundären Oxids wird der Oxidationsschutz des Kohlenstoffs noch verstärkt.

Thermogravimetrische Untersuchungen an Magnesia-Kohlenstoff-Steinen mit metallischen Zusätzen aus Al und Si ergeben, daß Silisium den Kohlenstoff am wirkungsvollsten vor Oxidation schützen kann. Das hängt damit zusammen, daß neben Magnesiumdampf ein weiteres Gas, das SiO vorliegt.

Die Hauptaufgabe der metallischen und der anderen festen Zusätze besteht demnach darin, ein gasförmiges Antioxidans zu bilden.

Aufgrund der durchgeführten Versuche können folgende Anforderungen an ein gasförmiges Antioxidans gestellt werden.

- Es soll in dem Temperaturbereich entstehen, in dem die Kohlenstoffoxidation am schnellsten abläuft.

- Es soll eine höhere Sauerstoffaffinität als Kohlenstoff besitzen.

- Die Bildungsreaktion der gasförmigen Antioxidantien aus den Grundkomponenten des betrachteten Systems soll langsam ablaufen, um einen konstanten Partialdruck in dem Porensystem der eingesetzten Steine aufrechtzuerhalten und reaktiv den eindiffundierenden Oxidans zu binden.

- Ein gasförmiges Antioxidans soll aus den vorher genannten Gründen ebenfalls nicht oder geringfügig mit dem vorhandenen Kohlenstoff reagieren.

Am Schluß dieses zweiten Teils wurden die optimale Antioxidansmenge und die Mischung für die hohe Oxidationsbeständigkeit erörtert.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Özellikle modern çelik üretiminde granül oksitler ve karbondan oluşan kompozit malzemeler, önemli refrakter uygulamalarına sahiptir. Bu tür kompozit malzemeler, çelik yapım curuflarının korozyon etkisine karşı oldukça iyi direnç sahip olup ayrıca mükemmel termal şok dayanımları vardır. Genellikle malzemedeki karbon fazını, kristalin grafit ve bir katran veya reçinenin karbonlaştırılması sonucu ortaya çıkan bağlayıcı karbon oluşturur. Bağlayıcı fazın sistemindeki gerekliliği ise aşağıda verilmiş olan nedenden kaynaklanmaktadır: Malzemenin esas iki ana bileşeni arasında (oksit ve grafit), normalde karşılıklı herhangi bir reaksiyon yoktur. Ayrıca pişme esnasında, oksit ya hiç sinterlenmez veya çok az oranda sinterleşir.

Bu gruba giren ve sıklıkla kullanılan refrakterler; alumina, magnezya, zirkonya ve mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)'tir. Ancak benzer türdeki kompozitler, örneğin SiC gibi, grafit olmayan fazlarlarda üretilirler. Burada grafit yerine SiC kullanılır. Bu tip kompozitlerin grafit içeriği % 5-20 arasında olup daha yüksek grafit içeriklerine de rastlanabilir.

Oksit-grafit kompozit malzemelerin kritik termomekanik özellikleri esasen grafit tarafından kontrol edilmekte olup grafit malzemeye yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, düşük elastik modül ve mukavemet kazandırır. Öte taraftan, yüksek kırılma tokluğu verir. Bu özelliklerin sonucu yüksek termal şok dayanımıdır.

Bu tür malzemelerin üretimi partikül formundaki iki ana bileşenin basınç altında preslenmesine dayanmaktadır. Ancak oksit ve pul grafit oldukça değişik morfolojiye sahiptirler. Oksit taneleri genelde hemen hemen isotropik olup, grafit pulları ise 60 veya daha yüksek aspekt oranlarına sahiptirler (Anizotropik). Presleme işlemi esnasında anizotropik grafit pulları deforme olup oksit tanelerinin etrafını sarabilirlerki bu tip bir davranış, presleme kabiliyetinin artmasına ve dolayısıyla preslenen malzemedeki porozite miktarının az olmasına sebebiyet verir. Fakat bu tozların preslenme olayı şimdiye kadar sistematik olarak araştırılmamıştır. Bu nedenle refrakter üreticisi SÜPERATEŞ A.Ş. ile bu konuda müşterek bir çalışma yapılmış ve bu tür refrakterlerin üretimine ışık tutulması amaçlanmıştır.

Toz preslemede doğru tane boyut dağılımını seçmek, poroziteyi presleme işlemi sonucunda minimum seviyede tutmak açısından en önemli parametredir. Tane boyut dağılımının geniş olmasının izotropik tanelerin düşük poroziteye preslenebilmeleri açısından gerekli olduğu bilinmektedir. Bunun yanında hassas tane boyut dağılımı, tozda müsaade edilecek tane boyut spektrumunada bağlıdır (diğer bir deyişle maksimum tane boyutuna). Bu genellikle deneme yanılma yoluyla bulunur ve üretilecek tuğlanın boyutuyla yakından ilgilidir. Örneğin, fırın astarında kullanılan refrakter tip malzemelerin üretiminde bu maksimum tane boyutu birkaç mm mertebesinde olabilir. Refrakter oksit tozlarının preslenmesi konusunda bir çok çalışmalar yapılmıştır. Ancak oksit-grafit karışımlarının preslenmesini optimize etmek için muhtemelen oldukça farklı tane boyut dağılımları gerekli olacaktır. Bu yüzden bu çalışmada, oksit-grafit sistemlerinden biri olan ve en çok uygulama alanı bulan magnezit-grafit sistemi seçilmiş ve bu sistemde preslenme esnasında poroziteyi

kontrol eden faktörler başta olmak üzere, tüm üretim detayları gözden geçirilmiştir. Burada amaç, bu tür refrakter tuğla üreticilerine kulaktan dolma veya tecrübelerle sabit olan bir takım verilerin dışında ön bilgiler vermek, konuya değişik yaklaşımlar getirmek olmuştur. Ayrıca bu tür tuğlaların aşınmasında en büyük rolü oynayan yapıdaki karbonun oksidasyonunu engellemek için yapılması gereken metal ilaveleri hakkında da bilgiler verilmiştir.

Şu anki endüstriyel uygulamada reçine veya katran bağlayıcılı refrakter MgO-grafit malzemeler, tüketiciye sunulmadan önce pişirilmezler, sadece fırında temperlemek suretiyle karbonize edilirler. Porozitenin bu sistemlerdeki oluşma mekanizmasını tam olarak anlamak için her komponentin, presleme esnasında ve müteakip ısıtma işlemdeki rolünü açıklamak gereklidir. Bu yüzden magnezit tanelerinin yalnız olarak paketlenmeleri veya preslenmeleri ilk olarak araştırılmıştır. Daha sonra ise farklı oranlarda grafit içeren (% 5-20 arası) karışımlarda, pul grafitin poroziteyi düşürücü etkisi görülmeye çalışılmıştır. Bu aşamadaki çalışmalarda, 2 farklı maksimum tane boyutuna sahip granülasyonlarda, maksimum tane boyutunun porozite üzerindeki etkisi de görülmeye çalışılmıştır.

Magnezit - grafit karışımlarıyla yapılan bu çalışmada oluşturulacak tane boyut dağılımlarının saptanmasında, ANDREASEN eşitliğinden yararlanılmıştır. Bu eşitlikteki n değeri, tane boyut dağılımını karakterize etmektedir.

$$y = 100[d/D]^n$$

Yukarıdaki eşitlikte y, boyutu d'den küçük olan

malzemenin ağırlık yüzdesini vermektedir. D, tozdaki maksimum tane boyutunu, 0.3 ile 1 arasında değişen n ise amprik bir parametre olup tane boyut dağılımını karakterize etmektedir.

İzotropik ve anizotropik yapıda malzemelerden oluşan bu karışımlarda magnezit tanelerine pul grafitin ilavesi yukarıdaki eşitliğe bağlı olarak yapılmış ve bu şekilde,yapılan bütün çalışmalarda elde edilen sonuçlar n değerine bağlı olarak verilmiştir.

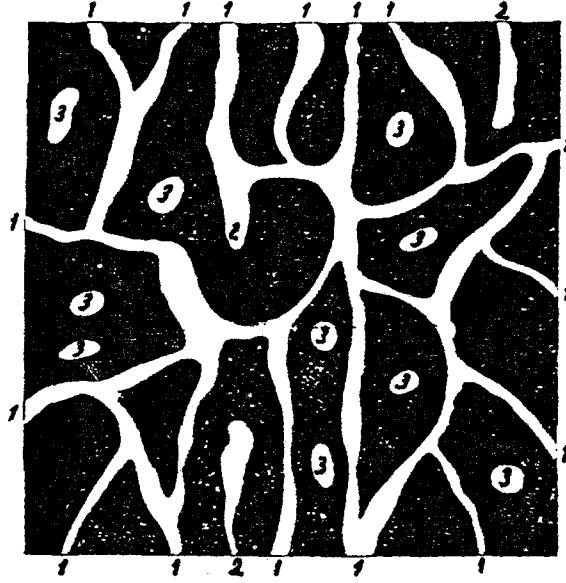
Çalışmanın ikinci aşamasında ise karbonu, çalışma şartlarında maruz kalacağı oksidasyondan korumak ve bu şekilde tuğlanın ömrünü uzatmak amacıyla kullanılan antioksidanlar hakkında bilgi verilmiş ve seçilecek antioksidanın cinsi ve miktarı hakkında temel bir takım kavramlar üretilmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM 2. REFRAKTER MALZEMELERİN YAPISINA GENEL BAKIŞ

Refrakter malzemelerde, yapı elemanlarının (Taneler, porlar vs.) şekli, boyutu ve karşılıklı bağlanmaları yani skaler özellikleriyle ilgili olan nitelikler "STRUKTUR" olarak adlandırılmaktadır. Şayet bu nitelikler yapı elemanlarının belli bir hacim içinde sıralanmaları yani vektöriyel özellikleriyle ilgiliyse, bunlar "TEXTUR" adı altında özetlenir. O halde kaba porlu veya kaba taneli bir strukturdan, ama eğik veya doğrusal bir texturdan bahsedilebilir.

Refrakter malzemeler; özellikleri hem iki bileşenin kısmi miktarına, hemde karışımlarının kalite ve cinsine bağlı olan, katı ve havadan (porlardan) ibaret yapılar olarak düşünülebilir [1]. Karışımın kalitesi ve cinsi herşeyden önce boşluk hacminin boyutu ve şeklinden belli olur ve bu tip boşluk hacimleri için aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir [2].

- 1)- >1 mm boş hacimler (çatlak, boşluk)
- 2)- Tüm poru çevreleyen kapilar hacimler;buradaki boşluk hacimleri üçe ayrılır:
 - a- >25 μ m çapındaki kaba porlar
 - b- $25-0.1$ μ m çapındaki ince porlar
 - c- $1-100$ m μ çapındaki mikro porlar
- 3)- <1 m μ çapındaki nokta hacimler



ŞEKİL: 2.1. Refrakter Malzemelerde Görülen Por Şekilleri [3].

1- Kanallar, 2- Keseler, 3- Kabarcıklar.

Malzeme yapısında bulunan porlar şekillerine göre üçe ayrılmaktadır (Şekil 2.1).

- 1- Açık porlar (kanallar)
- 2- Tek taraflı açık porlar (Keseler)
- 3- Kapalı porlar (Kabarcıklar)

Açık ve kapalı porlar arasındaki yegane fark, Şekil 2.1'de de görüldüğü açık porların malzemenin üst yüzeyiyle yani hava ile olan bağlantısıdır. Kapalı porların ise hava veya diğer porlarla teması yoktur.

Kesitler elips veya yaprak şeklindedir. Por kesitlerinin boyutu ve şekli kısa mesafelerde devamlı değiştiğinden, sadece yaklaşık olarak yapılabilecek matematiksel tescil bile mümkün değildir. Bu yüzden hesaplamalar için porlar dairesel silindirik borular olarak

idealize edilmektedir. Bunların yarıçapları ise, doğal porlarda olduğu gibi (hidrolik ekuvalent yarıçapı) verilen koşullarda eşit hızlı bir akıntı mevcutmuş gibi seçilir.

2.1. Özgül Ağırlık ve Hacim Ağırlığı Kavramı

Pişmiş refrakter malzemelerin bünyelerinde mevcut olan porozite, katı maddelerin bir özelliği olarak kabul edilen özgül ağırlık ile, hacim ağırlığı arasında bir ayırım yapılmasına neden olur. Burada hacim ağırlığı, katı maddeden ve porlardan oluşan tüm yapının yoğunluğunu verir.

Yüksek hacim ağırlığına sahip malzemelerde, tuğla harmanının iyi yoğunlaşması sayesinde mekanik mukavemet yükselmektedir. Aynı şekilde diğer refrakter tuğla özellikleri de düşük porozite yani yüksek hacim ağırlığı sayesinde iyi yönde etkilenmektedir. Tuğlaların üretiminde yüksek hacim ağırlığı, başka bir değişle düşük porozite, üreticilerin üzerinde çalıştıkları konulardan biridir. Burada, hazırlanan harmanın tane boyutu dağılımı, pres basıncı ve pişirme sıcaklığı göz önünde bulundurulması gereken parametrelerdir. Bunlardan harman bileşimi üzerinde yapılan çalışmalar en önemli kademeyi teşkil eder. Nitekim endüstride tuğla üretiminde seçilecek pres basıncı, çeşitli teknik ve ekonomik nedenlerden dolayı sınırlı kalmaktadır. Pres basıncının artırılması demek, tuğlanın daha küçük hacime preslenmesi demektir. Fakat burada bir optimum nokta mevcuttur. Bu noktadan sonra pres basıncının artırılması hacim ağırlığını değiştirmemektedir. Ayrıca yüksek pres basınçlarında harman bileşenlerinin yapı içinde kırılması ile tane küçültücü bir etkiye ortaya çıkacaktır. Buda granülasyon çalışmalarının amaçsız kalmasına neden olur.

Nitekim bu durumda, tamamen toz malzemeyle çalışıp, bunun tuğla şeklinde preslenmesi söz konusu olur ki, bu pratik olarak mümkün değildir. Pişirme sıcaklığının seçilmesinde de aynı tür problemler bulunur. Pişirmede sinterlenmeyi güçlendirmek için yüksek sıcaklıklara çıkmanın çoğu durumda dezavantajları ortaya çıkar. Örneğin pişme esnasında oluşan camsı fazların nihai tuğla mukavemetine ve dayanımına kötü etkileri ortaya çıkabilir. Ayrıca yüksek pres basıncı ve yüksek sıcaklıkta pişirme, maliyetleride artırır.

Hacim ağırlığı; refrakter malzemenin kütlesinin içinde porların mevcut olduğu toplam hacme bölümü şeklinde tanımlanmaktadır. Şekillendirilmiş veya kırılmış parçalarda hacim ağırlığının belirlenmesi, DIN 51065(Sayfa 1)'e uygun olarak ya hidrostatik terazi yardımıyla ya civa basma yöntemiyle veya ölçüm yoluyla bulunur. Şayet tane tane malzemenin hacim ağırlığının belirlenmesi söz konusuysa, bu durumda vakum altında civa kullanılır (DIN 51065 sayfa 2).

Hacim ağırlığının belirlenmesinde su ile yapılan deneylerde porların tam dolmamasının yani beklenenden daha düşük porozite çıkmasının sebebi, sıvının mikroporlara çok yavaş difüze olmasında ve bundan dolayıda normalde belirtilen sürenin dolması için yeterli olmamasında aranmalıdır. Bu tür bir difüzyon ayrıca gazların yüzeyde adsorbe olmaları ve buna bağlı olarakta oluşan daralma nedeniyle, daha doğrusu mikroporların dolması nedeniyle güçleşmektedir. Örneğin bileşimi aynı kalan bir malzemenin sinterlenmesinde yoğunluk değişimi söz konusuysa bu şekilsel olarak doğrudur. Ama mikroporozitenin küçülmesiyle, yoğunluk değişimine neden olduğu hesap edilmelidir.

Özgöl ağırlık ise malzemenin kütlesinin hacmine bölümü şeklinde tanımlanmaktadır. Burada hacme porlar dahil edilmemektedir. Özgöl ağırlık belirlenmesi, DIN-51057'e uygun olarak piknometre ile yapılmaktadır. Bu amaçla, özgöl ağırlığı belirlenecek malzeme ≤ 0.063 mm'e öğütülür. Burada amaç, ayrı ayrı her tanedeki kapalı porları tümüyle ortaya çıkarmaktır. Piknometre sıvısı olarak su, nadiren Xylol veya eğer malzeme hidrolize olmaya yatkınsa Petroleum kullanılır.

2.2. Porozite Kavramı ve Porozite Dağılımı

Porozite, refrakter malzemeyi oluşturan iki bileşenden biri olan (katı madde ve hava boşluğu) katı madde haricindeki boşluğu, ifade eden bir kavramdır. Bilindiği gibi izolasyon amaçlı kullanılan refrakter malzemelerin hacicindeki refrakter tuğlaların üretiminde, ekseri düşük porozite amaçlanmaktadır. Nitekim toplam porozite, yapının mekanik mukavemetini belirlemektedir. Diğer önemli özelliklerde, bilhassa curufların, cam eriyiğinin, gazların ve buharların kimyasal etkilerine karşı refrakterin göstereceği davranış, porların büyüklüğü şekli ve dağılımı tarafından etkilenmektedir. Bundan dolayıda porların büyüklüğününve dağılımının belirlenmesi önem taşımaktadır.

Çoğunlukla refrakterlerde, toplam porozite değilde görünür veya açık porozite değeri, refrakterin bir özelliği olarak gösterilmektedir. Tespiti ise DIN 51056'a uygun olarak, suyun veya bir başka sıvının, ulaşabildiği boşlukları yani açık poroziteyi doldurması ve porları dolduran sıvının, yoğunluğu ve ağırlığından yararlanarakta açık porozitenin hesaplanması şeklinde yapılmaktadır.

Ama bu işlem esnasında, açık porozite olupta su ile doldurulamayan polar kalabilir. Bu durumda civa basma yöntemi kullanılıp, hem por büyüklüğü dağılımının hemde tüm açık porozitenin hesaplanması mümkün olabilir. Numuneye civa basma işlemi, bir basınç porozimetresi yardımıyla yapılmaktadır. Sonuçta bu yöntemle, doldurulamayanporlarda civa ile doldurulabilmekte ve açık porozitenin tamamı ortaya çıkarılabilmektedir.

Genelde refrakter tuğlalarda mevcut açık poroziteyle toplam porozite değerleri arasında farklar vardır. Örneğin, şamot tuğlalarda bu fark yaklaşık % 2'dir. Bazik tuğlalarda ise genelde kapalı porozite oranı % 1'den azdır. Yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş,örneğin poto tuğlalarında ve asite dayanıklı tuğlalarda toplam porozite ile açık porozite arasındaki fark daha büyük olabilir[4].

BÖLÜM 3. REFRAKTERLERDE TANE BÖYÜTÜ DAĞILIMI VE PAKETLENME YOĞUNLUĞU

Refrakter malzemelerdeki porozite ve por büyüklüğü, ilk aşamada tane boyutu dağılımına ve tanelerin paketlenme yoğunluğuna bağlıdır. Bunun yanında, kullanılan hammaddelerin özgül poroziteleri ve türleri, pişirmenin türü ve yüksekliği ve seçilen pres basıncı da poroziteyi etkilemektedir.

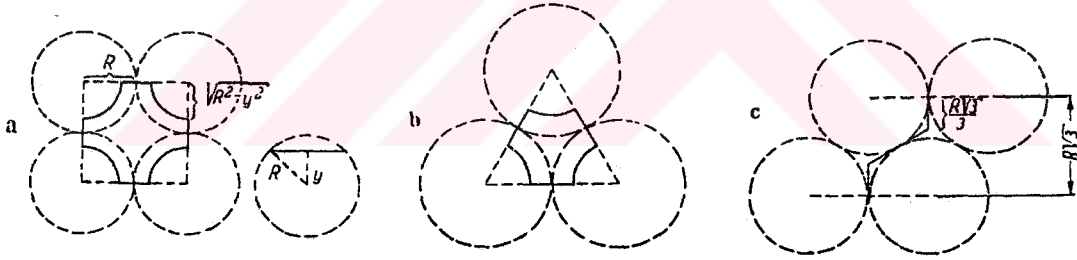
3.1. Küresel Tanelerin Paketlenmeleri

Refrakter sanayindeki pratik uygulamalarda sıkışma vasıtasıyla amaçlanan bağlanma şeklinden dolayı taş kırıntısı şeklinde ve çok yer tutan taneler tuğla üretiminde tercih edilmesine karşın, teorik model denemelerinde ve araştırmalarda bilya şeklindeki tanelerin basitlenmiş paketlenme yoğunluğundan faydalanılır. Eşit boyuttaki bilyaların paketlenmesinde hacim doluluğu, ayrı ayrı her bilyanın temas noktalarının sayısına bağlıdır. Mümkün olan en sıkı paketlenmede bu sayı 12'dir. (Kordinasyon sayısı 12). Fakat bu kadar yüksek kordinasyon sayısına veya buna bağlı olan yoğunluk değerine genelde erişilemez. Kurşun bilyaların rastgele şekilde bir kaba dökülmesiyle, en sık rastlanan kordinasyon sayısı değeri olarak 7 bulunmaktadır [5]. Vurma ve sarsmalar vasıtasıyla bu değer 8'e kayar. Burada ayrıca küçümsenemeyecek miktarda çok olan 10,11,12 yerel kordinasyon sayıları da olmaktadır.

Erişilen yoğunluk değerinin kap büyüklüğü ile tane boyutu arasındaki orana ve kabın şekline önemli ölçüde

bağlı olduğu unutulmamalıdır. Kenarlarda meydana gelebilecek bozukluklar eğer dökülen hacim 1m^3 ve dökülen tane çapı 1mm ise ortaya çıkmaz. Meydana gelebilecek bu bozukluklar tane yarıçapı ile kap hacmi arasındaki orana bağlıdır. Nitekim tane boyutu büyüyüp kap hacmi küçüldüğünde bu tür bozuklukların meydana gelme ihtimali artar.

Bilyalar arasında oluşan boşluklar ya 4 yada 3 köşeli kesite sahiptir. Kesitlerin boyutları ise yerel olarak değişmektedir (Şekil 2.a-b). Tablo 3.1'de, farklı şekilde paketlenmiş bilyaların içinde oluşan boşlukların ortalama kesit büyüklükleri, ortalama kesitin yarıçapına eşit ekuvalent yarıçapları (r) ve en küçük kesite sahip dairenin yarıçapı verilmektedir.



ŞEKİL: 3.1. a-b-c- Küresel Tanelerin Paketlenmesinde Oluşan Boş Hacimler [6].

- a)- Kordinasyon sayısı 6 olan bir paketlenmenin yatay düzlemindeki 4 köşeli kesiti.
- b)- Kordinasyon sayısı 8 olan bir paketlenmenin yatay düzlemindeki 3 köşeli kesiti.

c)- Kordinasyon sayısı 8 olan bir paketlenmede alan-
sal kesite sahip kanalların uzunluğu.

TABLO 3.1. Değişen Kordinasyon Sayısına Bağlı Olarak
Tek Tip Tanelerin Paketlenmesinde Oluşan
Boşlukların Büyüklüğü R =Bilya yarıçapı [6].

Koordinasyon sayısı	Porozite %	Boşluk şekli kesiti	Ortalama kanal kesiti	Ekuvalent yarıçapı r	En küçük dairenin yarıçapı e	Relatif kanal uzun. le/l
6	47.64	4 köşe	$1.907R^2$	$0.778R$	$0.414R$	1
8	39.54	4 köşe	$1.21R^2$	$0.620R$	$0.414R$	1.333
		3 köşe	$0.684R^2$	$0.466R$	$0.1547R$	1
12	25.95	3 köşe	$0.512R^2$	$0.403R$	$0.1547R$	1
(hegza.)		3 köşe	$0.423R^2$	$0.368R$	$0.1547R$	1.5
12	25.95	3 köşe	$0.479R^2$	$0.390R$	$0.1547R$	1.25
(küb.)						

Yukarıdaki mevcut porlardan oluşan kanallar kısmen düz, kısmen de kırıklı bir şekilde paketi katetmektedir (Şekil 2c.). Bundan dolayı kanal uzunluğuda (l_g) relatif olarak bilya paketinin kalınlığına (l) bağlı olarak alınmıştır (Tablo 3.2).

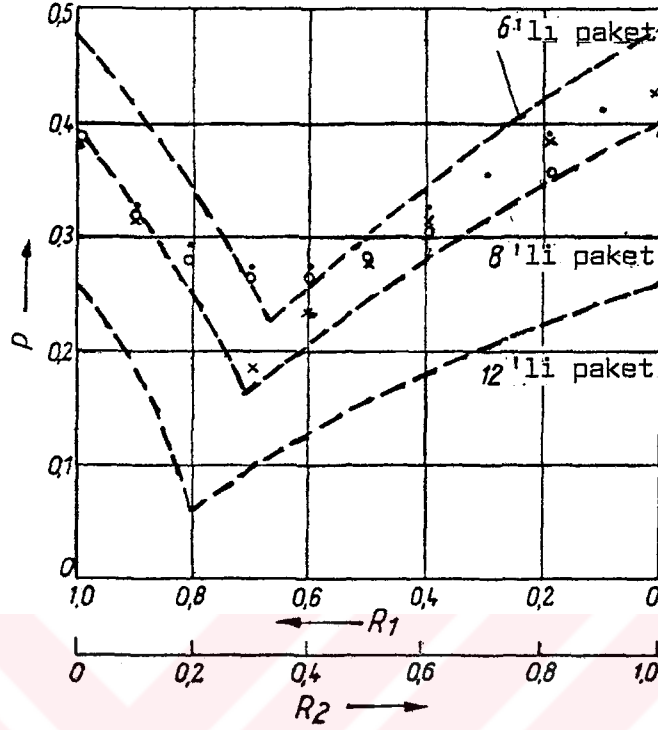
Oluşan porozite, bilyaların çapından relatif büyüklük olarak bağımsızdır. Fakat bilya yarıçapı (R), ortalama kesitlere ve boşlukların yarıçaplarına belirleyici olarak girmektedir. Burada bilya yarıçapı ne kadar küçükse kanallarda o kadar daralır.

TABLO: 3.2. $R_1/R_2 \sim 50$ olan 2 Farklı Tür Bilyadan Oluşan Karışımlarda en Sıkı Şekilde Paketlenmiş Yapının Karışım Oranları ve en Düşük Poroziteler [7].

Kordinasyon sayısı	En düşük porozite P_{min} %	P_{min} için karışım oranı	
		Büyük bilya %	Küçük bilya %
6	22.7	67.7	32.3
8	15.6	71.6	28.4
12	6.73	79.4	20.6

Bu modellemeden bir takım pratik sonuçlar çıkarılabilir. İnce tanelerden inşa edilmiş refrakter malzemeler, gerçi kaba tanelerden yapılmış olanlar, gibi eşit poroziteye sahiptirler ama yapıdaki ince tanelilik arttıkça porlardan oluşan kanallar daha daralmaktadır.

Modelde görüldüğü gibi 2 farklı bilya boyutu kullanıldığı zaman - burada küçük olan büyüklerin arasındaki boşlukları doldurur-paketlenmiş yapının porozite değeri önemli ölçüde küçülür. Pratik açıdan önemli ve uygun olan durum 2 farklı bilyanın yarıçapları oranının 1:50 olduğu durumdur. Bu şartlar altında yapılan hesaplamalara göre farklı kordinasyonlara sahip sıkı paketlenmiş yapılar için, Tablo 3.2'de porozitenin mümkün olan minimum değerleri görülmektedir.



ŞEKİL: 3.2. $R_1/R_2 \sim 50$ Olan 2 bileşenli Karışımlarda Karışım Oranının Fonksiyonu olarak Porozite Değişimi [7].

x : $\frac{R_1}{R_2} = 50$ olan kum karışımları

o : $\frac{R_1}{R_2} = 6,3$ olan kum karışımları

• : $\frac{R_1}{R_2} = 8$ olan kum karışımları.

Şekil 3.2'de her iki tane boyutunun karışım oranlarına bağlı olarak porozitenin 3 farklı kordinasyonda değişimi gösterilmiştir (Çizgili eğriler) . Bunun yanında ise bu eğrilerden ayrı noktalar olarak farklı yarıçap oranlarına sahip kum karışımlarıyla yapılan dökme

deneylerinin sonucunda elde edilen poroziteler bulunmaktadır. Pratik sonuçların hesaplanan eğrilerle karşılaştırılması, dökmek suretiyle oluşturulan paketlenmiş yapılarda, kordinasyon sayısının 6-8 arasında olduğunu gösteriyor. %20'lik en düşük poroziteye $R_1=0.224$ cm olan % 70'lik kaba kum ile $R_2=0.0045$ cm olan % 30'luk ince kum karışımı ($R_1/R_2 \sim 50$) sahiptir. Bu porozite değeride tek tip bilyaların paketlenmesi sonucu elde edilen % 26'lık porozite değerinden daha iyidir (Tablo.3.1).

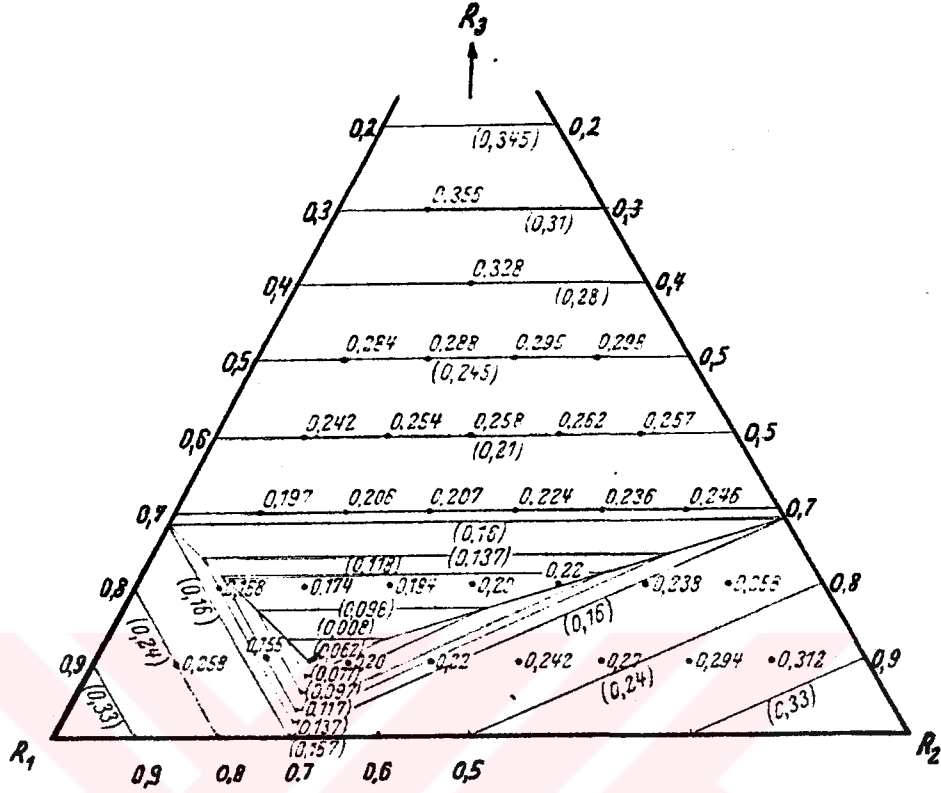
$R_1 \gg R_2 \gg R_3$ boyut ilişkisine sahip 3 bilya boyutu kullanıldığında, paketlenmiş yapının kordinasyon sayısı 8 olduğu zaman, oluşturulan en sıkı paketlenme % 6.18'lik bir porozite içermektedir [8]. Buradaki karışım;

% 64.45 R_1 bilyası

% 25.25 R_2 bilyası

% 10.07 R_3 bilyasından ibarettir.

Şekil 3.3'deki 3'lü diyagram, yapılan hesaplamalara göre bulunan eş porozite doğrularını [8] ve $R_1=0.224$ cm, $R_2=0.036$ cm, $R_3=0.0045$ cm olan 3 bileşenli kum karışımının döküm deneyinin [7] sonuçlarını içermektedir (Noktalar). Hesaplanan değerler ile deneysel verilerin uygunluğu o kadar memnuniyet verici değildir.



ŞEKİL: 3.3. $R_1 \gg R_2 \gg R_3$ Boyut İlişkisine Sahip 3'lü Karışımda Karışım Oranlarının Fonksiyonu Olarak Porozite Değerleri.

Eğriler: Eş porozite eğrileri, Bu eğrilere ait porozite değerleri parantez içindedir [8].

Noktalar: Döküm deneyi sonuçları [7].

Sayılar : Döküm deneyinde elde edilen porozite değerleri

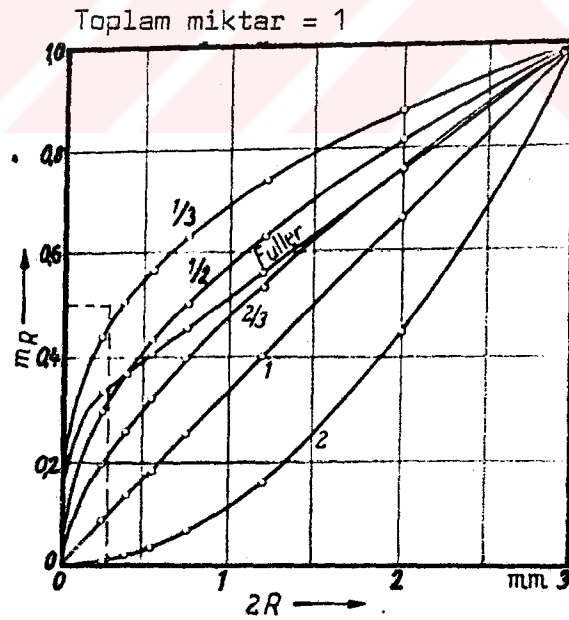
Kordinasyon sayısı 8 olan en sıkı paketlenmeye erişmek için yarıçapların basamaklandırılması ($R_1/R_2 \sim 6,2$ ve $R_2/R_3 \sim 8$) yetersiz kalır. En sıkı paketlenmiş ikili karışım, % 18,5 (teorik % 15,6) en sıkı üçlü karışım ise % 15.5 (teorik % 6.18) poroziteye sahiptir. Hesaplama ile deneysel veriler arasındaki uygunluk yarıçap oranı $R_1/R_2 \sim 50$ olan ikili sistemde beklenildiği gibi daha iyidir.

Çok farklı tane boyutuna sahip karışımlarda mevcut segregasyon tehlikesini ortadan kaldırmak için farklı tane basamaklarından ibaret mümkün olan en sıkı paketlenme inşa edilmektedir [9]. Buradaki tane basamaklarının tane boyutları, geometrik bir sıraya göre dizilmiştir. Ayrı ayrı her fraksiyonun sahip olduğu malzeme miktarı

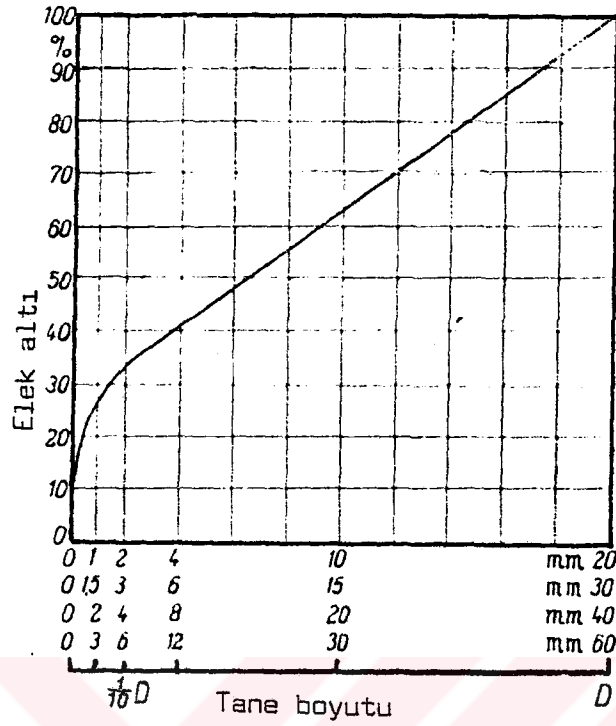
$$\frac{dm}{m} = q \frac{dR}{R}$$

ilişkisini yerine getirmektedir. Yani malzeme miktarının relatif değişimi yarıçap değişimiyle sabit oranda (q) kalmalıdır. Şayet bu ilişkiyi integre edersek, buradan sıkı paketlenmeler için dağılım eğrisi ortaya çıkar. Paketlenme q ne kadar küçük ise o kadar sıkı olur (Şekil 3.4).

$$M_R = \left(\frac{R}{R_{\max}} \right)^q$$



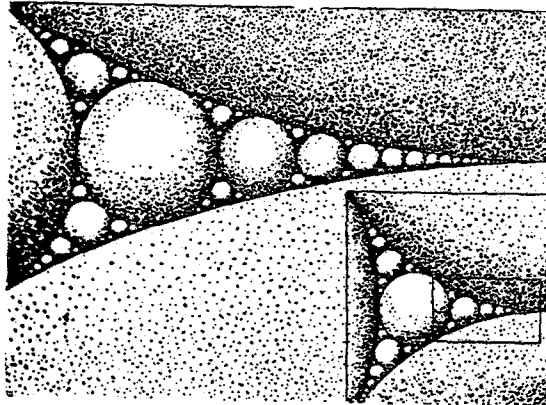
ŞEKİL: 3.4. Sıkı Paketlenme İçin toplam Tane Boyut Dağılımı Eğrisi [9].



ŞEKİL: 3.5. Fuller Eğrisi [10].

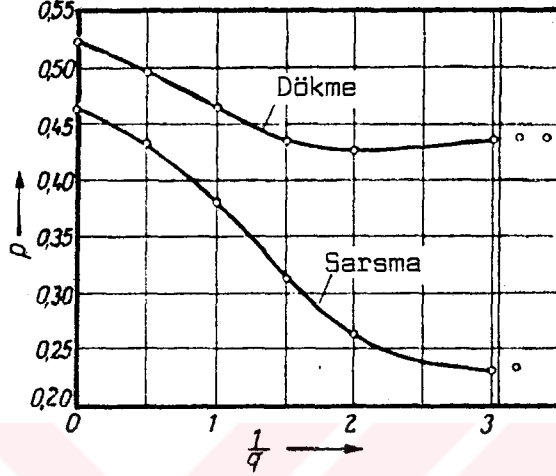
Yoğun beton paketlenmeleri için hesaplanan FULLER eğrisi, q 'nın $2/3-1/4$ değerlerine denk gelen dağılım eğrilerinin arasında kalmaktadır. Bu durum Şekil 3.4 ve 3.5'de görülmektedir.

Şekil 3.6'de ise bu tür bir sıkı bilya paketlenmesinin şematik yapılanması görülmektedir [11].



ŞEKİL: 3.6. Sıkı Bir Bilya Paketlenmesinin Oluşumu [11].

Farklı q değerine sahip karışımların, gerek basitçe dökülerek gerekse sarsma yoluyla elde edilebilir yoğunlukları ise Şekil 3.7'de gösterilmektedir [9]. Porozite değeri burada 2'li ve 3'lü karışımlardan daha yüksektir.



ŞEKİL: 3.7. Farklı q Değerlerine Sahip Flint Karışımlarının Porozite Değişimi [9].

3.2. Pratikte Elde Edilen Sonuçlar

Refrakter yapı malzemelerinde kullanılan hammadde - ler, öğütme esnasında ekseri düzensiz biçime sahip taneler olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle yapılacak pratiğe yönelik çalışmalarda, bilya paketlenmesinden elde edilen sonuçlar ancak bir çıkış noktası olarak kabul edilebilir. Buradan çıkışla pratikte kullanıma sunulabilecek en uygun tane boyut dağılımları oluşturulabilir.

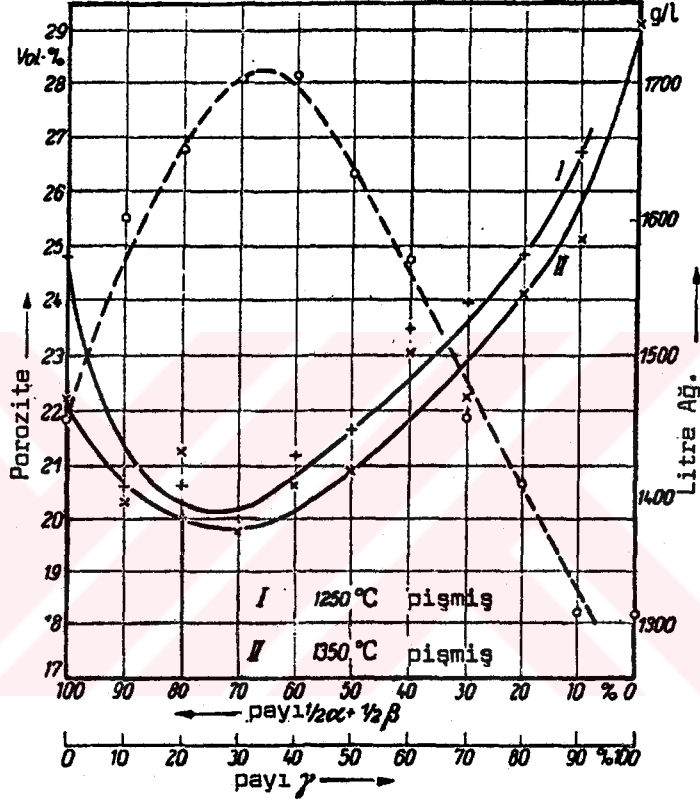
Bu bölümde şamot refrakterler göz önüne alınmış en uygun tane boyut dağılımı sorusuna cevap aranmıştır. [12] 3 farklı tane fraksiyonu kullanılarak yapılan deneylerde,

$$\alpha = 2-5 \text{ mm}$$

$$\beta = 0,25-2\text{mm}$$

$$\gamma < 0,25 \text{ mm}$$

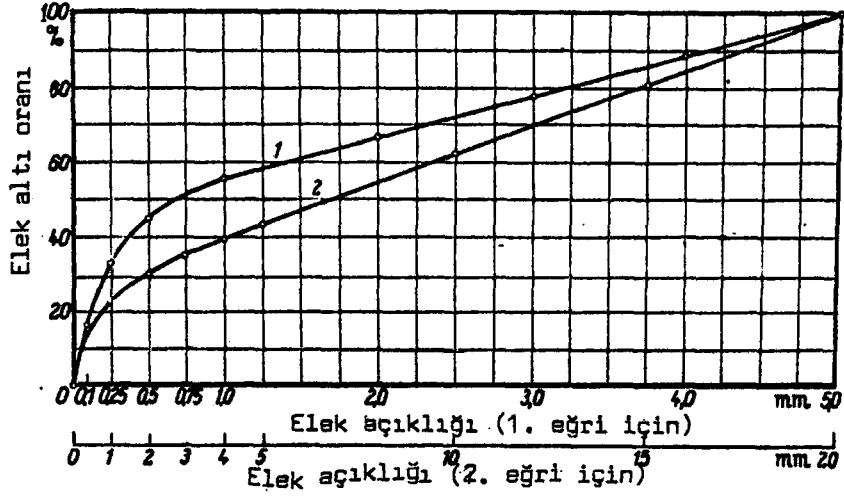
olarak seçilmiştir. % 20 bağlayıcı ton ilavesiyle oluşturulmuş $(\alpha/2 + \beta/2) \sim \% 70$ ve $\gamma \sim \% 30$ karışımı, pişirmeden sonra belli bir yoğunluk maksimumu göstermiştir. (Şekil 3.8).



ŞEKİL: 3.8. ---- Şamotun Litre Ağırlığı _____ Malzenin Görünür Porozitesi. Değişik tane Karışımlarının Dolum Ağırlıkları ve Bundan % 20 Bağlayıcı Kil İlavesiyle Üretilmiş Tuğlaların Görünür Poroziteleri [12].

Tane boyut bileşiminin belli bir boyutta yani belli bir fraksiyon içindeki yer değiştirmesinin yoğunluk üzerine etkisi pek azdır. Şamot ile yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen en uygun tane boyut dağılımı, Şekil 3.5'da gösterilen Fuller eğrisine benzerdir. Sadece

şamot karışımında, ince toz miktarı bir miktar daha fazladır (Şekil 3.9).



ŞEKİL: 3.9. Sıkı Paketlenmiş Yapının,
1- Şamot karışımı için,
2- Beton katkıları için, tane boyut
dağılımı [12].

Daha sonra silika tuğlalar üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, şamot için elde edilen eğrinin silika tuğlalar içinde kullanılabileceğini göstermiştir [13]. Buna karşın silika tuğlalar, şamot malzemelere nazaran hammadde ne kadar ince ise o kadar büyük bir porozite içerirler. Çünkü ayrı ayrı küçük kuarz taneleri, pişme esnasında boşluksuz bir tane oluşturmak üzere sinterlenemezler [14].

3.3. İşletmede Alınacak Önlemlerin Poroziteye Etkisi

Gerek kırma gerekse öğütmeyle yapılan tane boyutunu küçültme işlemlerinde kullanılan farklı yöntemler farklı tane boyutu ve şekli sağladıkları için pratik olarak optimum bir tane basamaklandırılması tutturulamamaktadır. Çarpma ile çalışan makineler, tanelere daha çok keskin köşeli ve taş kırıntısı şeklinde biçim verirken, sıkışma veya yontma şeklinde çalışanlar (Merdaneler, Kollerganglar)

yuvarlanmış bir biçim kazandırırılar. Tane boyutunu küçültme işlemlerinde oluşan tane boyutu dağılımı ve şekli önemli ölçüde öğütülecek malzemenin cinsinde bağlıdır. Kırılgan malzemeler, kuarz ve yüksek sıcaklıkta pişmiş şamot gibi, kollerganglarda ekseri taş kırıntısı şeklindeki taneler ve fazla miktarda ince tane oranı verirler. Sert malzemeler ise buna karşılık düşük ince tane oranına sahip yuvarlak taneler verirler. Ama yapılan araştırmalara göre 1 mm'den yukarı yaklaşık bir tane boyutuna kadar olan ince tanelilik, öğütmenin türünden ve malzemenin bileşiminden bağımsız olan belli öğütme yasalarına uyar [15].

Belli bir tane boyutu $X(M)$ üzerinde kalan malzeme miktarı $R(\%)$, aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$R = 100 \cdot e^{-bx^n}$$

Burada b ve n sabitlerdir. Şayet yukarıdaki eşitlikte 2 defa logaritma alınırsa aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$\lg\left(-\lg\frac{R}{100}\right) = n \lg x + \lg b + \lg(\lg e)$$

$$\lg\left(\lg\frac{100}{R}\right) = c + n \lg x$$

Elde edilen bu eşitlikten, $\lg(\lg 100/R)$ ile $\lg x$ arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Eğer b yerine $b = 1/\bar{x}$ koyarsak bu durumda,

$$R = 100 e^{-\left(\frac{x}{\bar{x}}\right)^n}$$

elde edilir. Tecrübelerle göre ince öğütülmüş

malzemelerde n yaklaşık 1'e eşittir. $x=\bar{x}$ için, $R=100e^{-1} = \% 36,8$ olur. Burada sabit olan $\bar{x}$, belli bir tane boyutunda elek üstünün $\%36,8$ tuttuğu değerdir. Burada iki kere logaritması alınmış eşitlikteki n değeri, tane boyut dağılımını karakterize etmektedir. Fakat refrakter yığınlar, bu üssel yaklaşımı ekseri takip etmez ve buradaki gibi bir doğru vermezler. Çünkü öğütme esnasında düzenli tane şeklinden sapan taş kırıntısı, iğne ve yaprak şeklinde parçalar oluşabilir. Bu ise doğrudan sapmalara neden olur.

Öğütülebilirliğin alt sınırına sayet öğütülmüş olan en ince tane, mikroplastik olarak yapışır ve böylece deteklardan daha büyük bir sekonder tanecik oluşturursa ulaşılabilir. Böyle bir durumda malzemenin bu sınırdan daha küçük boyutlara getirilmesi söz konusu olmaz. Bu sınırın konumu, ilgili malzemenin niteliğine bağlıdır.

İşletmede öğütülecek malzeme ekseri elemek suretiyle birçok fraksiyona ayrılır ve sonradan belli oranlarda tekrar karıştırılıp bir araya getirilir. Teknik açıdan elemek suretiyle üretilebilen en ince fraksiyon 0-1mm dir. Bununla birlikte öğütülmüş malzeme tekrar öğütülebilir ve karışımlar üretilebilir. Bu şekildeki karışımlar, orta boyuttaki tane büyüklüğünü (0,2-1 mm) içermezler. Buda 2 taneli sistemlerde bahsedilen araştırmalardaki gibi sıkı paketlenmiş malzemeler verir.

Karışımların toplam porozitesi, paketlenme yoğunluğu yanında hammaddelerin özgün porozitelerinede bağlıdır. Fakat bu durum, korund ve silisyumkarbid gibi porsuz ergimiş malzemelerde pek az rol oynar. Buna karşın, şamot tanelerindeki özgün porozite önemli olabilir. Zira boşluksuz olarak yanyana duran kil parçacıklarının pişirilmesi esnasında boş hacimler oluşabilir ve kilin

suyunu atması, organik maddelerin sistemden uzaklaşması ve pirit gibi maddelerin parçalanması esnasında çekilme çatlakları meydana gelebilir. Şamotun pişirilmesi esnasında kilin minerolojik değişimi, herşeyden önce kaolinin mullite dönüşümünde aynı şekilde özgün porozitenin bir nedenidir.

Porozite, diğer taraftan bağlayıcı maddenin miktar ve cinsi, şekil verme esnasında kullanılan suyun miktarı pres basıncı ve presleme yöntemi sayesinde etkilenebilir. Örneğin, daha yoğun şekilde paketlenmiş tuğlaların üretimi için bağlayıcı kil miktarı mümkün oldukça düşük tutulmalıdır.

Pres basıncı üzerine yapılan araştırmalarda silika tuğlaların porozitesi, pres basıncının 354 kg/cm^2 'den 1066 kg/cm^2 'e artırılmasıyla yaklaşık % 3.5 azalmıştır. Ayrıca elle şekillendirilen silika tuğlalar, 354 kg/cm^2 basınçla preslenmiş tuğlalardan daha yüksek poroziteye sahiptir.

Kil bağlı tuğlalarda yavaş sıcaklık artışı, uzun pişirme süresi ve yüksek pişirme sıcaklığı porozitenin düşürülmesine etki etmektedir. Kuarzca zengin şamot, silika ve manyezit tuğlalarda buna karşın por hacmi, artan pişirme sıcaklığıyla büyür.

BÖLÜM 4. MAGNEZİT-KARBON REFRAKTER SİSTEMİNİN ANA BİLEŞENLERİNİN ÖZELLİKLERİ

4.1. Magnezit

Magnezyum gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bu günkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir. En geniş magnezyum tüketimi magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir. (MgO , $MgCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ vs.) Bütün bunların başında, toplam tüketimin % 80'ini kapsayan ve magnezya adı verilen MgO bulunmaktadır. Zira MgO , yüksek ergime noktası nedeniyle refrakter malzeme endüstrisinin en önemli hammaddelerinden biri durumundadır. İşte bu magnezyanın ve hatta diğer magnezyum bileşiklerinin en önemli kaynağı magnezittir.

Magnezit minerali ($MgCO_3$) teorik olarak % 48 MgO ve % 52 CO_2 içerir. Mineral genellikle iri kristalli (Spatik magnezit), çok kristalli (kripto kristalen-jel magnezit) ve zaman zaman da amorf olarak bulunmaktadır. Jel magnezit iri kristalli magnezite oranla daha saf olmaktadır.

Kristal sistemi hegzagonal, sertliği 4-4,5 özgül ağırlığı 2.6 olan magnezit, çok defa renksiz, gri, beyaz ve sarı renklerde bulunur. Genellikle saydam ve yarı saydam haldedir. Magnezitin doğada çeşitli oluşumları mevcuttur. Bu oluşumların hepsi de içinde bir miktar safsızlıklar ihtiva eder. Dolayısıyla doğada bulunan magnezit cevherlerinin hiç biri saf değildir.

Magnezitte bulunan safsızlıkların başlıcaları Al, Fe, Ca ve Si'nin çeşitli bileşikleri olup bu safsızlıkların fazla miktarda bulunması üretilen refrakter kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla beraber bazı safsızlıkların az miktarda bulunması, refrakterlerin üretim ve kullanılmasında olumlu etkilerinde yapmaktadır.

Son yıllarda magnezit ticaretinde düşük SiO_2 içeren cevhere talep artmıştır. Magnezitte genelde SiO_2 'nin düşük olmasının yanı sıra, $\text{CaO/SiO}_2=2$ dengeside önemli bir şarttır. Yüksek SiO_2 eğer sinterleşme anında fosterit ($2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) kristalinin oluşumuna imkan veriyorsa bu nihai malzemenin kalitesinin (dayanımının) yükselmesine neden olmaktadır. Bu tür malzemeler ayrıca çok iyi sıcak tamir harcı özellikleride vermektedir. Fosterit bilindiği gibi sağlam yapılı ve ergime noktası 1900°C olan bir kristaldir [16].

4.1.1. Magnezit Yataklarının Oluşumu

Oluşum itibarıyla magnezit yatakları, serpantinleşmiş ultrabazik kayalar içindeki kompakt ve kriptokristalen magnezit yatakları, metazomatik kalker ve dolomitler içindeki kristalen magnezit yatakları, çökel formasyonlar içindeki sedimanter magnezit yatakları olmak üzere 3 ana grupta toplanabilir.

Kriptokristalen veya jel magnezitler, çok ince kristalli ve hatta yer yer amorf olup karbonik asit varlığında serpantin hidrotermal parçalanmasıyla oluşmuştur. Bu tür yataklar ultrabazik kayalar içinde damar, filon veya stokverk tip şekillerde bulunurlar. Hemen hemen hiç demir içermeyen kriptokristalen magnezitlerin en iyi örnekleri; Yugoslavya, Yunanistan, Türkiye, Güney Afrika,

Rodezya ve Hindistan'da bulunmaktadır.

Kristalen (iri kristalli) magnezit yatakları ise genelde dolomitte beraber bulunur. Brezilyada olduğu gibi büyük yataklar kireçtaşı içerisinde. Dünyanın büyük kristalen magnezit yatakları, Rusya, Kore, Brezilya, Kanada, Avustralya, Nepal ve Amerika'dadır. Bunların hepsinde de magnezit yatağı dolomit içerisinde. Bütün bu bölgelerde organik faaliyet vardır. Yaygın olarak mağmatik faaliyet görülmektedir. Magnezit, mağmatik intrüzyon ve beraberindeki çözeltilerin dolomite etkisinden oluşmuştur.

Mobilize olan magnezyumlu yerüstü sularının kapalı havzalarda toplanması ve gökermesi sonucu sedimenter magnezit yatakları oluşmaktadır. Ancak nihai magnezit oluşumu daha çok diyojenik safhada gerçekleşmektedir. Bu tip magnezit; Denizli-Çardak-Hırsızdere Çambaşı köy' de bulunmaktadır. Yatak, kalınlıkları 3 m'ye yaklaşan 3 tabakadan oluşmaktadır [17].

4.1.2. Magnezitin Üretimi ve Zenginleştirilmesi

Magnezit teknolojisi madensel üretimle başlamaktadır. Bu ise yatağın boyutlarına, şekline ve cevher dağılımına göre değişmektedir. En çok uygulanan yöntem açık işletmedir. Cevher çıkarıldıktan sonra bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmaktadır.

4.1.2.1. Magnezit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Magnezit cevheri, genellikle magnezite ilaveten dolomit, kalsit, serpantin, kuvarz ve sepiyolit içerir. Dünyadaki magnezit cevherlerinin zenginleştirilmesi için kurulmuş tesislerin sayısı oldukça azdır. Bu tesislerde

kullanılan zenginleştirme yöntemleri, başlıca elle ayıklama, optik ayırma, ağır ortam ile ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleridir.

Elle ve optik cihazlarla ayırma ile zenginleştirme yönteminde, magnezit ile gang mineralleri arasındaki renk ve yapı farkından yararlanılmaktadır. Ayırma işlemi, cevher ocaktan çıkarılırken ve kırma işleminden sonra olmak üzere iki aşamada yapılır. Elle ayırma, optik ayırmaya kıyasla daha büyük boyutlu malzemelere uygulanır. Bu yöntemin dezavantajı, magnezit ile aynı renge sahip olan kuvarz ve sepiyolit in gang kaçaklarına neden olmasıdır.

Ağır ortam ayırması ile zenginleştirme yönteminde magnezit ve gang arasındaki yoğunluk farkından yararlanır. Bu sistemin başarısı cevher ile yantaşın yoğunluk farkının bariz şekilde olmasına bağlıdır. Poröz magnezit cevherlerinde uygulanamaz.

Manyetik ayırma ile zenginleştirme yöntemi özellikle içinde gang olarak demir bulunan serpantin içeren magnezitlerde uygulanmaktadır. Uygun tane iriliklerinde, serpantin ile manyetik olmayan magnezit birbirinden ayrılmaktadır.

Magnezit, kalsit ve dolomitten daha düşük sıcaklıklarda kalsine olur. Dereceli kalsinasyon yoluyla ayırma ile zenginleştirme yönteminde cevher, magnezitin kalsine olduğu sıcaklıkta kalsine edilir. Bu esnada magnezit sertliğini kaybeder. Daha sert bir durumda olan kalsit, dolomit ve silikatlardan öğütölmek ve klasifiye edilmek suretiyle ayrılır.

Kalsinasyon ve gravite yoluyla ayırma ile zenginleştirme yönteminde, cevher 600-900°C'da kalsine edilir. Bu işlem esnasında magnezit, kısmen veya tamamen ayrılarak 1,3-1,9 g/cm³ özgül ağırlık kazanır. Gang ise toplam suyunu kaybeder ve 2,2-2,3 g/cm³ özgül ağırlık kazanır. Böylece ayırma, gravite-konsantrasyon yöntemiyle kolayca olur.

Flotasyon yoluyla zenginleştirme yönteminde, muhtelif silikatlar, diğer karbonatlar ve hidrate demir oksitlerden magnezitin ayrılmasında kollektör olarak genellikle yağ asitleri ve sabunlar kullanılır. Flotasyon hafif alkali ortamda yapılır. Su içinde erimiş olan kalsiyumu çöktürmek için soda, calgon kullanılır. Bastırıcı olarak sodyum sülfür, sodyum silikat ve tonnikasit kullanılır. Bazı magnezit cevherlerinin zenginleştirilmesinde ağır ortam ve flotasyon birlikte uygulanmaktadır. Avusturya'da halen uygulanmaktadır. Bu işlem iki kademe yapılmaktadır. Birinci kademe silikatlar yüzdürülmekte, ikinci kademe dolomit ve kalsit için bastırıcı kullanılarak magnezit yüzdürülmektedir [17].

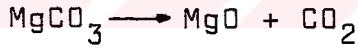
4.1.2.2. Magnezit Üretimi

Magnezit-karbon tuğlalarda; tuğlanın en büyük kısmını magnezit fazı oluşturmaktadır. Bu sebeple en iyi kalite tuğla tasarımı kritik öneme sahiptir. Bugün için magnezit-karbon tuğlalarda; sinter magnezit, deniz suyundan elde edilen magnezit ve ergimiş magnezit hammadde olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında birinin veya bir karışımın, üretimde kullanılması bir çok faktörün göz önünde bulundurulmasıyla mümkün olur. Örneğin, ergimiş magnezit, sinter magnezite nazaran yüksek kimyasal reaktiviteye ve yüksek yoğunluğa sahip olduğu için avantajlıdır. Aynı zamanda sinter magnezite göre daha

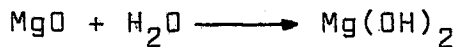
pahalıdır. Bununla beraber uygulamada kazanılan tecrübeler göre, özellikle aşırı yüksek derecedeki operasyon sıcaklıklarında maliyet düşürücü etkisi vardır. Nitekim ömrü daha fazladır. Bu durum kısmen ergimiş tanelerin curufa karşı dayancından, kısmende tuğlanın içinde bulunan karbon tarafından indirgenmeye, ergimiş magnezitin yüksek direncinden kaynaklanmaktadır. Aşırı derecedeki yüksek sıcaklıklarda magnezitin karbon ile indirgenmesi yapısal dengesizliklere yol açar. Reaktivite ve maliyet farklarının yanı sıra refrakter sektöründe kullanılan magnezit hammaddeleri arasındaki kimyasal bileşim ve yoğunluk farkları da diğer göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdendir ve hammadde seçimi yapılırken dikkatle araştırılmalıdır [16].

a)- Sinter Magnezit Üretimi:

Maden işletmesinden gelen magnezit cevheri ilk olarak kırma, öğütme ve eleme işlemlerinde geçirilmekte ve 600°C de ön kalsinasyon işlemine tabi tutulmaktadır.



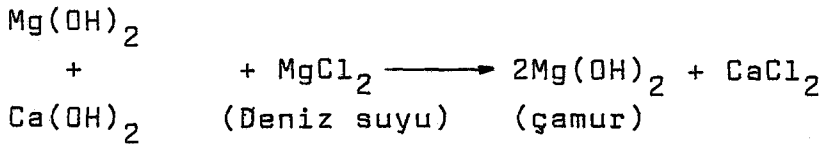
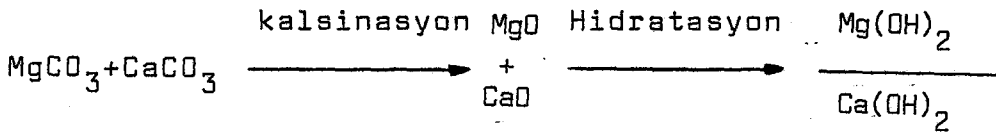
Yukarıdaki reaksiyon gereği tabii magnezit, uygulanan ısı ile 400°C den itibaren termal bozulmaya başlamakta ve bozulma 680°C'de tamamlanmaktadır. Sonuçta ise magnezit adı verilen MgO elde edilmektedir. Bu ürün 50A° boyutunda aktif bir tozudur. Bu haliyle havanın rutubetinden dahi etkilenmekte ve refrakter üretimine uygun olmamaktadır. Çünkü aşağıdaki reaksiyon gereği malzeme, hidrotasyona uğrayarak genleşmekte ve tuğla, pişerken parçalanmaktadır.



Ancak sıcaklığın 1700°C üzerine çıkarılması ve bu sıcaklıkta MgO'nun bir süre pişmeye bırakılması ile sağlam yapılı ve kübik periklas kristali elde edilmektedir. Sıcaklık ve sıcaklığa maruz bırakma ne kadar yüksek olursa periklas kristalinin tane iriliği o kadar büyümekte ve dolayısıyla yoğunluk artmakta, yapı rutubet ve kimyasal etkilere karşı dayanaklı hale gelmektedir. Bu işlem düşey ve döner fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Bu şekilde elde edilen ve refrakter malzeme üretimine uygun olan sinterleşmiş ürüne sinter (dead-burned) magnezit adı verilmektedir.

b)- Deniz Suyundan Sinter Magnezit Üretimi:

Tabii sinter magnezit üretimi mümkün olduğu gibi deniz, acı göl suları ile bazı tuz yataklarında bulunan magnezyum bileşiklerinden de sinter magnezit üretimi mümkün olduğu için sinter magnezitler tabii ve sentetik olarak ikiye ayrılmaktadır. Sentetik sinter magnezit, yaygın olarak ve büyük miktarda deniz suyundan üretilmektedir. Bu amaçla ön işlemden geçirilen deniz suyu özel reaksiyon tanklarında çok iyi kalite kireç veya kalsine dolomit ile reaksiyona sokulur.



Yukarıdaki reaksiyonlar ile özel çöktürme tanklarında çökmüş olan Mg(OH)₂ yıkanır ve filitre edilir. Bu

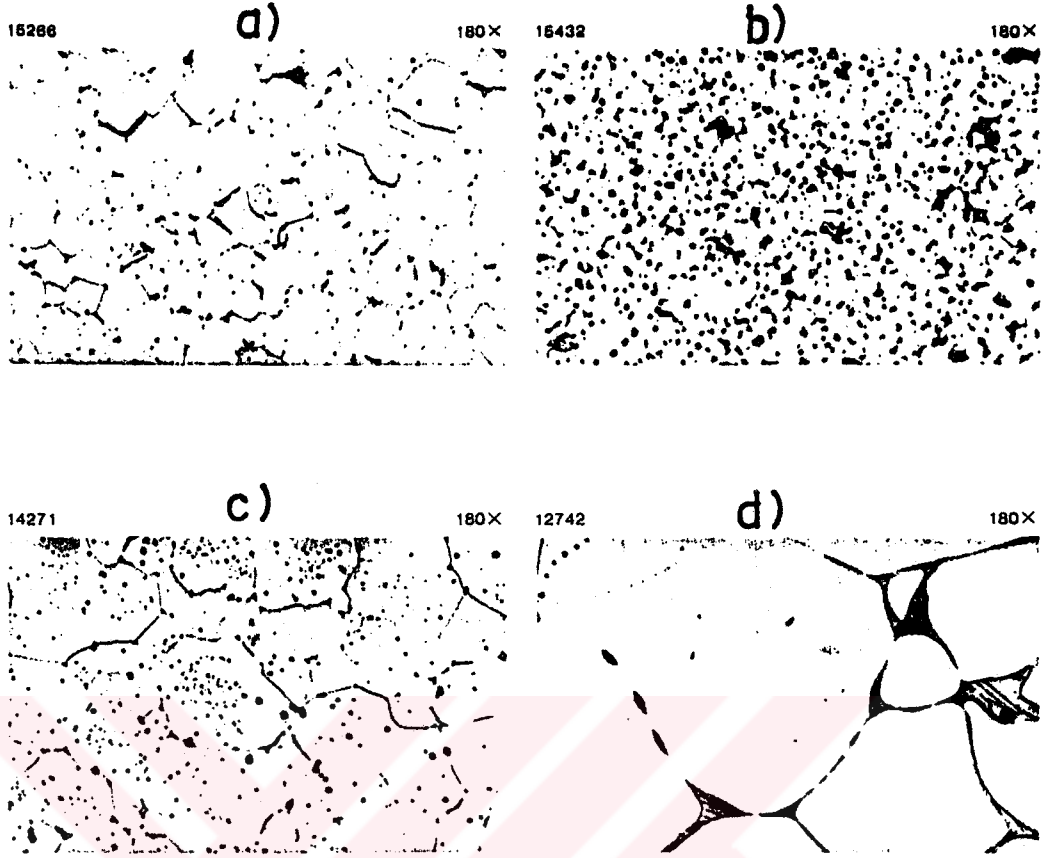
şekilde elde edilen pasta doğrudan doğruya sinterleştirilebildiği gibi, önce bir ön kalsinasyon işlemine tabi tutulup daha sonra sinterlemeyede tabi tutulabilmektedir. Ön kalsinasyon sıcaklığının seçiminde elde edilecek kalsine magnezitin yoğunluğuna bakılır. Maksimum yoğunluğu veren kalsinasyon sıcaklığı kullanılır. ($\sim 900^{\circ}\text{C}$)

Deniz suyu sinter magnezit içerisinde gerek deniz suyundan, gerekse uygulanan proses gereği kullanılan kireç veya dolomitten gelen safsızlıklar bulunmaktadır. Bunlar içinde deniz suyundan ileri gelen boron (B_2O_3) ayrı bir önem taşımakta ve mutlaka belli bir miktardan az olması gerekmektedir. Çünkü boron magnezitin refrakterliğine en zararlı etkiyi yapan maddedir [18].

c)- Ergimiş Magnezit Üretimi:

Ergimiş (fused) magnezit, sinter magnezitin 2000°C üzerinde tekrar ısıtılma işlemiyle elde edilen bir üründür. Burada genelde elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Bu ürün, diğer magnezit türlerine göre daha fazla reaktiviteye ve daha fazla yoğunluğa sahiptir. Dolayısıyla özgül porozitesi düşüktür.

Sonzamanlarda tuğlada kullanılacak magnezit türünün seçiminde göz önünde bulundurulan bir parametrede magnezitin kristal büyüklüğüdür. Bu büyüklük, direkt olarak magnezitin üretim şekline bağlı olup klasik olarak yapılan sinterleme işlemi sonucunda 60 μm , oksijen ilavesiyle yapılan pişirme işlemi sonucunda yaklaşık 200 μm kadar olabilir. Ergimiş magnezitte ise kristal boyutları 400 μm kadar olabilmektedir. Bu farklılık Şekil 4.1'de açık olarak görülmektedir.



ŞEKİL: 4.1. a)- Tabii Magnezitten Elde Edilen döner Fırında Sinterlenmiş Sinter Magnezya (Demirsiz)
b)- Deniz Suyundan Elde Edilen Döner Fırında Sinterlenmiş Sinter Magnezya (Demirsiz)
c)- Döner Fırında O_2 İlavesiyle Pişirilmiş Sinter Magnezya (Periklas ~ 200 μm Kristal Boyutu)
d)- Ergimiş Magnezya (> 400 μm Kristal Boyutuna Sahip Periklas Kristalleri [19]).

Büyük kristallerin buradaki avantajı, ikinci fazı daha etkin bir şekilde örtmesi ve dolayısıyla yapıda refrakter performansını artıran magnezit-magnezit bağ oluşum olasılığının yükselmesi şeklinde açıklanabilir [20].

4.1.3. Türkiye'nin Önemli Magnezit Yatakları ve Rezervleri

Türkiye magnezit yatakları sedimanter ve kriptokristalen'dir. Sedimanter yatak Denizli ili sınırlarında olup magnezit tortul kayalar içersinde yerleşmiştir. İçerisinde sepiyolit oluşumu vardır. Bu nedenle cevherde nisbeten yüksek oranda SiO_2 ve CaO vardır. Kriptokristalen yataklar, Türkiye'nin geri kalan magnezit oluşumlarını içine alır. Oluşumlar serpantinleşmiş ultrabazik kayalarda çatlak fay ve stokverk dolgusu şeklinde bulunur. Cevher kalitesi ve niteliği oluşum koşullarına bağlıdır. Türkiye'deki magnezit yatakları Konya, Balıkesir, Bursa, Bilecik, Ayaş, Polatlı, Kütahya, Eskişehir ve Erzinçan ile sınırlanmış alandadır. Bu yatakların tamamı jel magnezit tipi yatakların tüm özelliklerini taşımaktadır. Fe , SiO_2 , CaO oranı yataktan yatağa değişmektedir. Bu yataklar içersinde en büyük rezerv Konya, Kütahya, Eskişehir bölgesindedir.

Türkiye magnezit rezervi 180 milyon tondur. Bu rezervin dünya rezervi içindeki payı % 0.02 mertebesinde. Türkiye rezervinin % 40'ı Konya bölgesindedir [17].

Türkiye'nin ham magnezit üretimi 1987 yılında 1.345.600 tonu bulmuş bunun 1.090.000 tonu yurt içinde değerlendirilirken 177.100 tonu yurt dışına ihraç edilmiştir [17].

Türkiye'de işlenmiş magnezit konusunda faaliyet gösteren kuruluşlar ise aşağıdaki tabloda görülmektedir.

TABLO: 4.1. İşlenmiş Magnezit Üreten Kuruluşlar ve Kapasiteleri [17].

Firma adı	Yeri	Kapasitesi	Bağlı olduğu kuruluş
Konya krom Manyezit	Konya (1968)	50000 ton (tuğla+monolitik)	ÇİTOSAN
Kümaş	Kütahya (1972)	144000 ton sinter	ÇİTOSAN
M.A.Ş.	Eskişehir	60000 ton sinter	Vitscher Magnesitwerke
Comag	Eskişehir ve Tavşanlı	40000 ton (kostik-kalsine)	Çukurova Holding

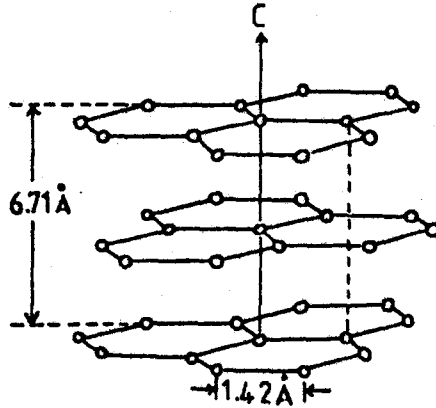
4.2. Grafit İlavesi ve Etkileri

Magnezit-karbon tuğlalarda, karbon bileşeni tuğla özelliklerinde önemli etkiye sahiptir. Bu karbonun ise iki kaynağı vardır. Birincisi ve en büyük payasahip olan grafit, ikincisi ise polimerizasyon sonucu katı karbon artığı bırakan ve bağlayıcı olarak kullanılan katran veya reçinedir. Bu tür tuğlalarda kullanılan bağlayıcı oranları yaklaşık % 3'ler mertebesinde kaldığından buradan gelen karbonun tuğla üzerinde önemli bir etkisi olmaz. Fakat tuğlanın asıl karbon ihtiyacını karşılayan "Cryptocrystalline", "amorfe grafit" ve "fleyk grafit" olarak adlandırılan maddelerdir. Bunlar arasında en fazla kullanılanı fleyk grafit yani pul grafitidir. Çünkü diğer karbon şekillerine göre fleyk grafit yüksek derecede kristalliğe sahiptir. Buda ona daha yüksek ısı iletkenliği ve çok daha iyi bir oksidasyon direnci vermektedir. Buda onun diğer karbon türlerine nazaran çok daha düşük poroziteli olduğundan ve bu şekilde düzlem sınırlarındaki aktif bölgeler aracılığıyla ilerleyen oksidasyon

kinetiğini kontrol etmesinden kaynaklanmaktadır [16].

Grafit kristalinin yapısı ilk önce 1924'te Bernal tarafından yapılan X-ışını çalışmalarıyla tespit edilmiştir. Kristal, hegzagonal şekilde dizili karbon atomlarından oluşan paralel tabakalardan meydana gelmektedir. (Şekil 4.2). Bu düzlemleredik yöndeki bağ yapısını, zayıf Van der Waals kuvvetleri sağlar ve tabakalar arası mesafe 3.35 Å 'dur. Tabakalar içinde, kovalent bağlar ile birbirine bağlı C atomları arası mesafe ise 1.42 Å dur. Bu tabakalar, her hegzagonun üzerinde merkezine tekabül eden bir C atomu bulacak şekilde ABAB.... dizilişi ile sıralanmıştır. Sonuçta bu yapı, kristal içerisinde kuvvetli bir anizotropiye neden olur. Dolayısıyla kristalin fiziksel özelliklerinde farklılıklar ortaya çıkar. Tek tek kristaller için;

- 1)- Düzleme dik yöndeki ısı genleşme, düzleme paralel ısı genleşmeye göre 200 kat daha fazladır.
- 2)- Düzleme dik ısı iletkenlik, düzleme paralel ısı iletkenliğinin 200 katı daha azdır.
- 3)- Düzleme dik yöndeki sıkıştırılabilirlik $10^4 - 10^5$ kat daha fazladır [20].



ŞEKİL: 4.2. Grafitin Kristal Yapısı [20].

Grafit her ne kadar sentetik olarak da elde edilebilse, söz konusu kompozit refrakterlerde daha iyi sonuç verdiğinden tabii grafit kullanılmaktadır. Genelde pul şeklinde olan grafit taneleri, birkaç yüz mikrondan birkaç milimetreye kadar değişen boyutlarda olabilmektedir. Cevher içindeki grafit oranı bir yataktan diğerine çok farklılık gösterebilir. Safsızlıklar olarak genelde kuvarz, mika, feldispat, pirit ve kalsiyum, alüminyum, magnezyum silikatları bulunur. Günümüzde, dünyadaki toplam tabii grafit üretimi ortalama 500.000 ton/yıl olup bunun büyük kısmı Bağımsız Devletler Topluluğu ve Çin'den gelmektedir. Madagaskar, Sri Lanka, Brezilya ve Norveç diğer üreticilerdir.

Magnezit-karbontuğlalarda grafit katkısı ile sağlanan avantajlar özetle aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- 1)- Termal şok direncinin arttırılması
- 2)- Curuf ile korozyonun azaltılması.

Bu avantajlardan grafitin curuf tarafından ıslatılmaması, bu tür tuğla üreticilerinin ve tüketicilerinin üzerinde en çok durdukları konudur. Bu özellik % 5 karbon içeren katran bağlı tuğlalarda açıkça gözlenmiştir. Bu tür tuğlalar oldukça başarılı bir şekilde B.O.F'larda yıllardır kullanılmaktadır. Bununla beraber bilinen katran bağlı B.O.F. tuğlalarına karbon ilavesindeki amaç magnezit karbon tuğlalarına karbon ilavesinden birkaç yünden farklıdır. Katran bağlı tuğlalarda, karbonun yeteri kadar ilavesiyle magnezit tuğladaki gözenekli yapının doldurulması hedeflenir. Diğer bir deyimle katran bağlı tuğlalarda karbonun hepsi alınsa geriye pişmiş magnezit tuğla kalır. Bununla beraber karbon miktarı % 5'in üzerine çıktığında gözenekleri doldurma hedefinin

üzerine çıkılır. Çeşitli yollarla karbon ilavesi sayesinde değişik özelliklere sahip refrakter tuğlalar üretmek mümkündür. Yalnız magnezitin yapıdaki en büyük faz olduğu ve tuğla performansı üzerinde en büyük etkiye sahip olduğu unutulmamalıdır.

Grafit, yüzey enerjisi düşük olması nedeniyle eriyikler tarafından ıslanmaz özelliğe sahiptir. Bu onun eriyikle temas ettiğinde ortaya çıkan temas açısının, $(\theta) > 90^\circ$ olmasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde grafit, curuftan etkilenmez ve tuğlada bulunan magnezit fazında curuf korozyonundan korur. Ancak bir miktar aşınma gösterir. Tuğlada bulunan magnezit fazında refraktere yüksek mukavemet özelliği verdiği için çok fazla böyle bir malzemede iki değişik faz birbirini tamamlayıcı özellik göstermiş olur. Yalnız, curuf yüzeyinde grafit, yüksek sıcaklıklarda oksitlenip kayboldukça geride kalan oksit faz, curufun koroziv etkisine maruz kalmaya başlar.

Malzemenin termal şok direncini belirleyen temel faktörler, yüksek ısı iletkenliği ile düşük ısıl genleşme özellikleridir. Bu aşağıdaki formülde açıkça görülmektedir.

$$P = \frac{T \cdot K}{\alpha \cdot E}$$

P : Termal şok parametresi

T: Refrakterin gerilim mukavemeti

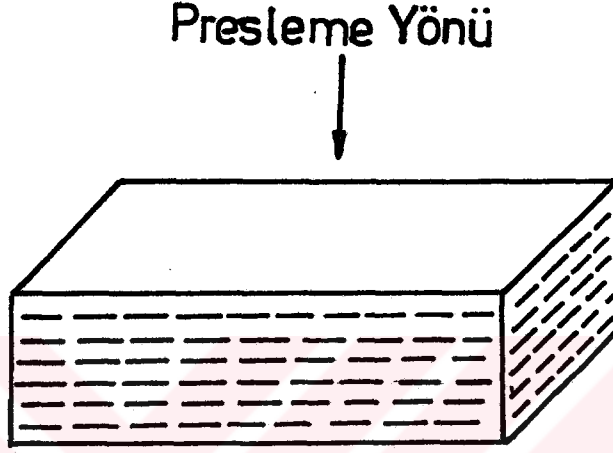
K: Isı iletim katsayısı

α : Isıl genleşme katsayısı

E: Elastik modül.

Buradan, malzemenin termal şok parametresini yükseltmek için yüksek ısı iletim katsayısı (K) ve düşük ısıl genleşme katsayısı (α) gerektiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.3'de, grafit içeren magnezit-karbon tuğlanın preslenmesi esnasında grafit pullarının biraraya geldiği görülmektedir. Bilhassa iri grafit kullanıldığında, yapı içerisinde bir süreklilik sağlanmış olduğundan genelde yapının yüksek ısı iletkenliğine sahip olduğu görülür.



ŞEKİL: 4.3. Presleme Sonrası Grafit Yönlenmesi

Tuğla boyutu ile aynı büyüklükteki tuğla kalınlığı arasındaki ısı iletkenliği farkı Tablo 4.2'de gösterilmiştir. % 20 karbon içeren magnezit-karbon tuğlada ısı iletkenlik katsayısı, uzunluk boyunca kalınlıktan iki kat daha yüksektir..

TABLO: 4.2. % 20 Karbon İçerikli Tuğlada Isıl İletkenlik [16]. (Isı iletkenlik katsayısı (K)= Watt/metre^{°C})

	Ortalama 148 ^{°C}	tuğla 523 ^{°C}	sıcaklığı 940 ^{°C}
Tuğla boyunda K-Değeri	4,14x10 ⁻²	1,81x10 ⁻²	1,15x10 ⁻²
Tuğla kalınlığında K-Değeri	1,46x10 ⁻²	0,94x10 ⁻²	0,57x10 ⁻²

Yukarıdanda görüldüğü gibi ısı iletkenlik yüksek derecede yöne bağlıdır. Bunun yanında ısı iletkenlik üzerine tuğlanın karbon içeriğinin etkisi olmaktadır (Tablo 4.3)

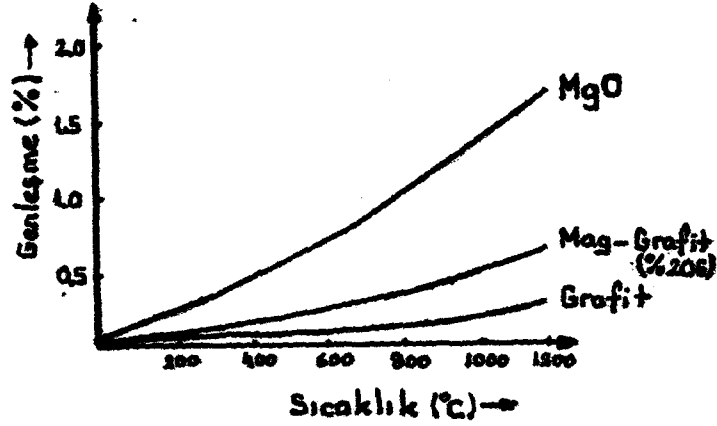
TABLO: 4.3. 46 cm Duvar Kalınlığına Sahip Elektrik Ark Ocağında, Sıcak Yüzey Sıcaklığı 1650°C İken Soğuk Yüzey Sıcaklıklarının Tuğlanın Karbon İçeriğiyle Değişimi [16].

Refrakter Tipi	Soğuk Yüzey Sıcaklığı°C
Direkt Bağlı % 60 Magnezit-Krom tuğla	325
Katran Bağlı B.O.F. Tuğlası	382
% 10 Karbonlu Magnezit-Karbon tuğla	510
% 20 Karbonlu Magnezit-Karbon tuğla	600

Tablodanda görüldüğü gibi tuğlanın karbonun içeriği arttıkça ısı iletkenlik katsayısıda artmakta ve daha yüksek soğuk yüzey sıcaklıkları ortaya çıkmaktadır. Yüksek ısı iletkenliğinin, uygulama açısından bir takım sakıncalı ve faydalı tarafları vardır. Yüksek ısı iletkenliği, tuğla boyunca ısı gradiyantını azalttığı için ısı gerginliğide azaltır. Yüksek ısı iletkenliği, dökümler arasında tuğlaların hızla soğumasına ve bu şekilde tuğlanın oksidasyon potansiyelinin azalmasına neden olur. Bununla beraber yüksek soğuk yüzey sıcaklıkları ortaya çıkar. Bu nedenle, her farklı uygulamaya yönelik seçim dikkatli bir şekilde yapılmalıdır.

% 20 C içeren bir magnezit-karbon tuğlanın ısı genleşmesi Şekil 4.4'de magnezit ve grafit ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Burada görüldüğü gibi grafit, magnezitin genleşmesini hacim oranına göre beklenenden çok daha fazla azaltmaktadır. Bunun nedeni grafit

bağının sıkıştırılabilirlik özelliğinde aranabilir. Nitekim yapılan araştırmalar, magnezit-grafit ürünlerinin ısı genleşmelerinin, artan grafit miktarıyla ters orantılı olarak azaldığını göstermiştir [20].



ŞEKİL: 4.4. Isıl Genleşmenin Sıcaklıkla Değişimi [20].

Daha öncede belirtildiği gibi yüksek kristallliğe sahip pul grafitler, karbonun diğer şekillerini göre yüksek oksidasyon direncine sahiptir. Tablo 4.4.'de B.O.F tuğlalarında kullanılan pul grafitinin, amorf grafitte göre yüksek oksidasyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Magnezit-karbon tuğlanın aşınmaya karşı direncinin temel sebebinin fleyk (pul) grafitin yüksek oksidasyon direncinin olduğuna inanılmaktadır.

TABLO 4.4. % 10 Amorf Grafit ve % 10 Fleyk Grafit İçeren Tuğlanın Oksidasyon Direnci [16]

Tuğla içindeki karbon tipi	815°C'de 5 saat sonra oksitlenen %C
Amorf Grafit	67.1
Fleyk Grafit	49.1

Süper kalite magnezit-karbontuğla üretimi için, tuğlada kullanılan fleyk grafitin kaliteside çok önemlidir. Fleyk grafit doğal ve aynı zamanda madenden çıkarılan bir malzeme olduğundan bazı safsızlıklara sahiptir. Flotasyon yoluyla yapılan safsızlaştırma işlemiyle bunların büyük bir kısmı uzaklaştırılırken bir kısmı grafitin bünyesinde kalmaktadır. Bunlar kül olarak adlandırılır. Bazı bir refrakter sisteminde külü oluşturan silika, alumina ve demir oksitler kirletici olarak kabul edilirler. Nitekim demir oksitler ve silika operasyon sıcaklıklarında indirgenerek, tuğlanın yapısında bulunan karbonun oksitlenmesine yol açarlar. Bu ise tuğlanın sıcak mukavemetini azaltır (Tablo 4.5). O halde sadece yüksek saflıktaki grafitler magnezit karbon tuğlalarda kullanıma uygundur. Pratikte bununla beraber grafitin saflığı ve maliyeti arasında bir denge sağlanmalıdır. Nitekim yüksek safiyetteki grafit çok pahalıdır. Refrakter üreticisi, yüksek safiyetteki grafit çok pahalı olduğundan, grafitin saflığı ile refrakter kullanıcısının performans istekleri arasında uygun bir sonuca varmalıdır. Laboratuvar testleri ve uygulama tecrübeleri bu konuda gereklidir.

TABLO: 4.5. Grafit Külü Miktarının Magnezit-Karbon Tuğlanın Sıcak Mukavemetine Etkisi (% 20 C İçerikli) [16].

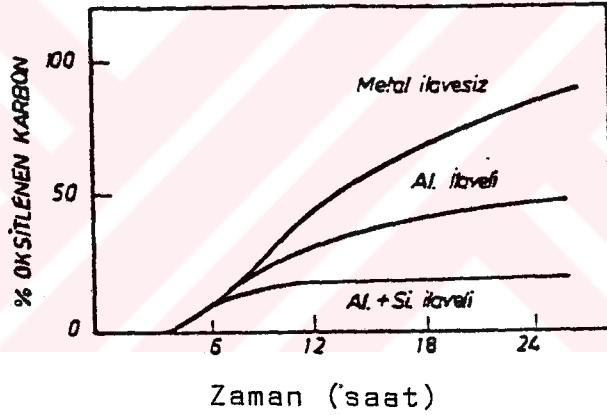
	AZALAN KÜL MİKTARI		
1535°C de kırılma mukavemeti(kg./M ²)	174	286	298

4.3. Metal İlaveleri

4.3.1. Metal İlavesinin Amacı

Son zamanlarda magnezit-karbon tuğlalara bazı metallerin ilavesi bu tuğlaların performansını geliştirmede çok önemli teknik gelişme olmuştur. Bu amaçla kullanılan metaller Al, Si ve Mg'dir.

Bu metallerin ilavesindeki birinci sebep, bu metallerin tuğlanın oksidasyon direncini artırmasıdır. Şekil 4.5'de ilave edilen metallerin oksidasyon direncini artırdığı açıkça görülmektedir.



ŞEKİL: 4.5. Metal İlavelerinin, 1425°C'de Oksidasyon Direncine Etkisi (% 20 C Sınıfı Tuğla) [16].

Metal ilavesinin diğer bir sebebi ise magnezit-karbon tuğlanın sıcak mukavemetini geliştirmektir. Metallerin ilavesi ile yükselen sıcak mukavemetin mekanizmasının ne şekilde olduğu tam olarak belli değildir. Bilindiği gibi metaller, tuğlanın yapısındaki karbon ve atmosferden gelen oksijenle birleşerek karbidler ve oksitler meydana gelmektedir. Karbidlerin oluşmasıyla da

tuğla matriksi içinde köprülerin meydana geldiği, bağların arttığı ve bu şekilde de tuğlanın mukavemetinin geliştiği ileri sürülmüştür. Diğer bir yol da, metallerin tuğla içinde karbon bağına oksidasyondan koruyarak sıcak mukavemeti artırmasıdır. Magnezit-karbon tuğlada metal ilavelerinin sıcak mukavemeti ne derece etkilediğini göstermek için, Al veya Al-Si ilave edilen tuğlalara bakmak yeterlidir. Bu metallerin ilavesinin sıcak mukavemete etkisi Tablo 4.6'da açıkça görülmektedir. Sadece Al içeren tuğlalarda sıcak mukavemetin 1535°C 'de en yüksek olduğu gözlenirken, Al+Si içeren tuğlalarda sıcak mukavemet 1093°C de en yüksek değere ulaşmaktadır.

TABLO 4.6. Magnezit-Karbon Tuğlanın (% 17 C İçerikli) Sıcak Mukavemetine Metal İlavelerinin Etkisi [16].

Metal ilavesi	İlavesiz	Al	Al-Si
1093°C 'de kopma modülü (kg/m^2)	90.7	163.1	197.5
1535°C 'de kırılma mukavemeti(kg/m^2)	127.2	280.5	189.1

Yüksek sıcaklıklarda Al içeren tuğlalar, Al+Si içerenlerden daha iyi mukavemete sahiptir. Fakat Al içeren tuğlaların hidrotasyon eğilimleri olduğundan bu tuğlalara Si ilavesi yapılmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi tuğla yapısındaki metaller çalışma sıcaklıklarında karbon ile karbidler oluştururlar. Bunlardan Al_4C_3 'ün hidrotasyon eğilimi olduğundan atmosferik nem veya herhangi bir su kaynağıyla reaksiyona girerek hacimce genişleyen ürünler oluşturup tuğladan bozunmalara yol açar. Bu durum basit olarak aşağıdaki denklem ile gösterilir.



Çalışma sırasında bu reaksiyon gelişmediği halde ara verilerek yapılan bazı pota veya E.A.O operasyonlarında bu durum problem yaratabilir. Burada problem yaratan Al_4C_3 'ün hidratasyonunu engellemek için Si ilavesi yapılır. Tablo 4.7'de, artan Si miktarının, gittikçe azalan oranda ağırlık artışına neden olduğu yani hidratasyon eğilimini azalttığı görülmektedir.

TABLO: 4.7. Al İçeren Magnezit-Karbon Tuğlanın (% 20 C İçerikli) Hidratasyon direncine Si'nin Etkisi [16].

	Artan Silisyum Miktarı →			
Pişmiş tuğlada % gözeneklilik	9.6	10.1	10.8	11.3
Numunelerde ağırlıkça (%) meydana gelen değişme ler (3 gün sonra 30°C'de % 85 bağıl nemde)	+0.65	+0.39	+0.33	+0.28

4.3.2. Karbon İçeren Refrakter Malzemelerde Metal İlavelerinin Oksidasyonu Engelleyici Etkisi

Karbon içeren refrakter malzemelere metal ilavelerinin katkısı iki açıdan incelenebilir. Bunlardan birincisi, daha öncede belirtildiği gibi bu metallerin yapıda mevcut karbonun oksidasyonunu önleme etkisidir ve ilaveler antioksidan olarak kullanılır. Diğeri ise,

ilave edilen metal tozlarının, karbidleri veya nitritleri oluşturmalarıyla yapıya kazandırdıkları pozitif değişimdir. Bu açıdan ilave edilen metal tozları yapı güçlendiriciler olarak sayılır [21].

Bu bölümde sadece metalik ilavelerin oksidasyonu engelleyici etkisi üzerinde durulacak ve bu konuya açıklık getirilmeye çalışılacaktır. Bu tür antioksidan metallerin kullanımı henüz, nispeten yeni olduğu için etki şekilleri hakkında bir sürü belirsizlikler mevcuttur. Bunlar daha çok antioksidanların koruyucu etkilerinin mekanizması ve malzeme özelliklerine etkisiyle ilgilidir. Ayrıca bu metallerin yüksek sıcaklıkta yapı elemanları ve mevcut atmosfer reaksiyonları hakkında da çok az açıklama mevcuttur. Bu konular, amaçlanan gelişmeler ve bu tür refrakterlerin kullanımında öneme sahip olduğundan araştırılmalıdır.

Magnezit-karbon refrakter astar kullanılmış bir oksijen konverterini göz önüne aldığımızda, aşağıdaki oksijen kaynakları birbirinden ayırt edilebilir.

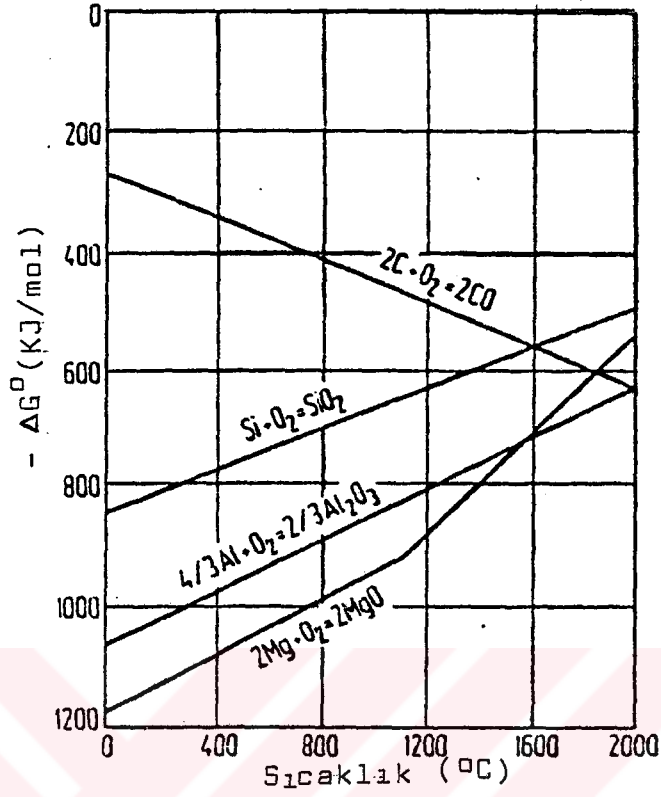
- Çalışma atmosferi : Örn. $2C(k) + O_2(g) = 2CO(g)$
- Curuf bileşenleri : Örn. $FeO(s) + C(k) = Fe(s) + CO(g)$
- Refrakterin oksitli bileşenleri : Örn. $MgO(k) + C(k) = Mg(g) + CO(g)$

Bu reaksiyonlardan da görüldüğü gibi en büyük karbon kaybı gaz atmosferinin oksitleyici etkisi yüzünden ortaya çıkmaktadır. O halde kullanılan antioksidanların birinci görevi, karbonu çalışma atmosferinin etkisine karşı korumaktır.

Başlangıçta da bahsedildiği gibi şimdiye kadar elde edilen bilgilerle antioksidanların etki mekanizmasını açıklamak zordur. Gerçi bu konu hakkında yayılan ekseri açıklamalar, oksidasyondan koruyucu olarak kullanılan metal tozlarının, karbondan daha büyük bir oksijen afinitesine sahip olduğu gerçeğinden yola çıkarak yapılmaktadır. Buna göre karbon ve antioksidandan ibaret bir kıvrışmada ilk olarak antioksidan oksitlenmektedir. Bu şekilde de oksijenin karbona ulaşması engellenmektedir. Ama bu kabulün her durumda doğru olmadığına yönelik veriler vardır [22].

Antioksidan olarak kullanılan 3 metalin oksidasyonu engelleyici etkisi çok defalar ve değişik özel araştırmalarda test edilmiştir. Deneylere termodinamik analizlerde dahil edilmiştir. Elde edilen sonuç, çok geniş bir sıcaklık aralığında test edilen bu üç metalin, karbondan daha fazla oksijen afinitesine sahip olduğu şeklindedir. Bu şekil 4.6'da gösterilen Richardson-Ellingham diyagramında da görülmektedir.

Diğer bir deyişle bu üç metal, en azından termodinamik açıdan karbon için oksidasyondan koruyucu olarak kullanılabilir. Buna göre Mg, karbonu en iyi şekilde oksidasyondan koruma imkanını vermektedir. Al orta, Si ise en kötü antioksidan yada koruyucudur. Çünkü oksijen afinitesi bu sıraya göre azalmaktadır (Şekil 4.6). Ancak bu metallerin koruyucu etkileri sadece yüksek sıcaklıklarda söz konusu olmaktadır. Çünkü tuğla yapısında Al ve Si 'nin metalotermik redüksiyonu sonucu oluşacak olan antioksidan Mg buharı, ancak yüksek sıcaklıklarda teşekkül edebilmektedir.



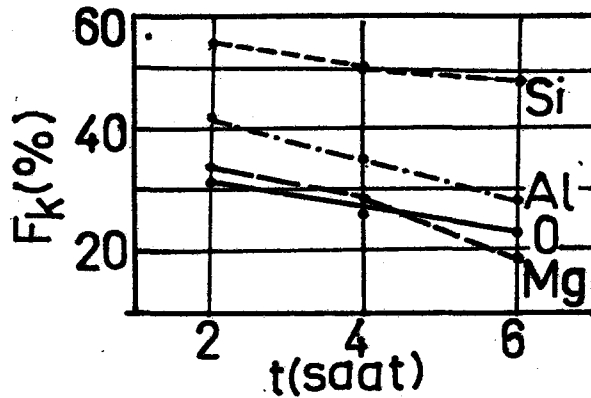
ŞEKİL: 4.6. Test Edilen Metallerin Richardson-Ellingham Diyagramı [21].

Termodinamik açıdan elde edilen sonuçlar pratikte elde edilememektedir. Bunu göstermek amacıyla yapılan deneylerde de endüstriyel olarak hazırlanmış magnezit karbon tuğlalardan silindirik numuneler çıkarılmıştır. Bu numuneler ağırlık olarak % 15 C ve % 3 oranında farklı metal tozlarını içermektedir. Ayrıca antioksidan içermeyen birde 0 numunesi vardır. Hazırlanan tüm numuneler, 2,4 ve 6 saat olacak şekilde farklı sürelerde pişirilmişler ve takiben silindirin yüksekliğinden ikiye bölünmüşlerdir. Son olarakta, Şekil 4.7'de görülen oksitlenmemiş siyah çekirdeğin alanı % olarak hesaplanarak oksidasyona karşı dayanıklılıkları hesaplanmıştır.



ŞEKİL: 4.7. 50mm Yüksekliğinde 50mm Yüksekliğindeki Numunenin Oksidasyona Uğramış İç Yapısı [21].

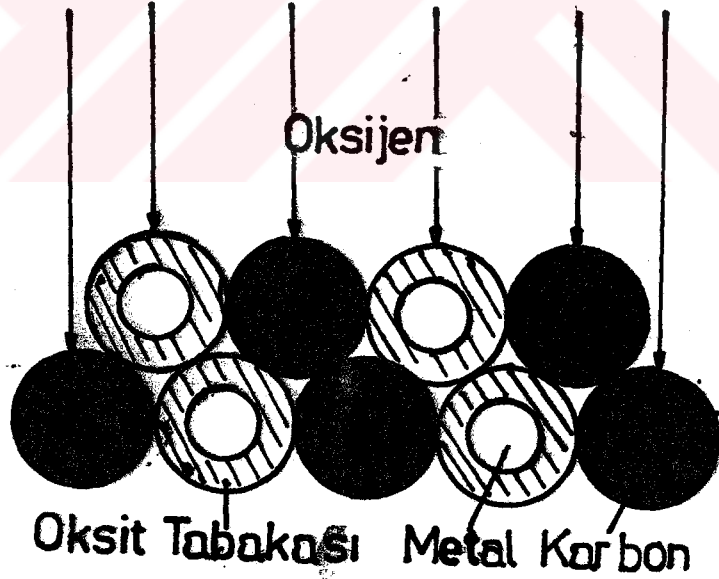
Oksidasyon testinin sonuçları Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Bu şekilden, araştırması yapılan metallerin oksidasyonu engelleyici etkisinin, bunların oksijen afinitelerine göre ters yönde değiştiği açıkça ortaya çıkmıştır (Şekil 4.6-8). Yani metal olarak silisyum, en düşük oksijen afinitesine sahipken en etkili antioksidan olarak görülmüştür.



ŞEKİL: 4.8. Oksidasyon Testinin Sonuçları
(F_k = Oksitlenmemiş siyah çekirdiğin % alanı) [21].

Bunun yanılığ olmadığı diğer denemelerde onaylanmıştır. Bu sonuçlar, antioksidan etkisinin, oksijen afinitesiyle çok az ilgili olduğunu göstermektedir.

Bu noktada antioksidanın etki mekanizması nasıldır sorusu akla gelmektedir. Bu sorunun cevaplandırılması için de ilk olarak, karbon içeren ve toz antioksidan ile donatılmış bir refrakter malzemenin porlarındaki duruma daha yakından bakılmalıdır. Şekil 4.9' da da görüldüğü gibi oksijen tarafından çevrelenmiş metal ve karbon taneleri yanyana sıkı bir şekilde sıralanmıştır. Daha yüksek oksijen afinitesi demek, metal tozunun oksijeni selektif olarak çekmesi ve böylece direkt bunun yanında bulunan karbon tanesinin oksijenle temasının olması demektir. Fakat her ikisinin farklı reaksiyon hızlarıyla da olsa aynı zamanda yanabileceği aşıkardır.



ŞEKİL: 4.9. Oksitleyici Maddenin Karbona ve Metal Tanelerine Etkisi [21].

Bununla birlikte oksidasyon esnasında metalin üst yüzeyinde oksit tabakasının oluştuğu gerçeğinde göz önünde bulundurulmalıdır. Bu olay reaksiyon hızının yavaşlamasına neden olabilir. Ayrıca bu tabaka bazı metallerde (özellikle düşük sıcaklıklarda) oksijen girişinin engellenmesi sayesinde reaksiyonu durduracak kadar yoğun olabilir.

Tüm bu gerçekler, karbonunda metal tozuyla birlikte oksitlendiğini ve katı bir metal tozunun karbonun yanmasını efektif olarak engelleyemeyeceğini desteklemektedir.

O halde antioksidan, hangi mekanizma ile oksidasyonu engellemektedir. Burada reaktif bir gazın oksidasyon dan korunmayı sağladığı akla gelmektedir. Reaktif ile anlam olarak, oksidan ile gazın reaksiyona girebilmesi kastedilmektedir. Bu kabulün doğruluğu için aşağıdaki gerçekler sözkonusudur.

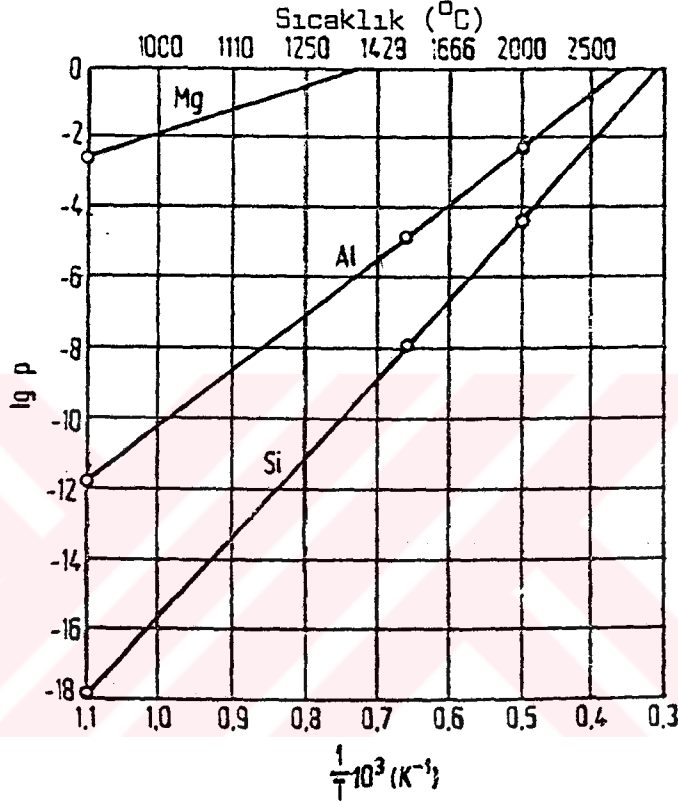
* Reaksiyonlar gaz fazında, katı maddenin katılımıyla gelişenden kural olarak çok daha hızlı gelişmektedir. Bazen patlamaya bile sebep olabilmektedir. Burada oksit-tabakasının oluşumu bakımından da hiçbir engel yoktur.

* Ağırlıkça daha küçük gaz miktarları katılara göre daha büyük hacim kaplarlar. Bir gazın standart koşullardaki mol hacim 22.41 g/cm^3 tutmaktadır.

* Bir gaz, belli bir hacmi homojen olarak tümüyle doldurabilir. (Burada malzemedeki porları).

Bu düşünce, zorunlu olarak böyle bir sistemde bu tür bir reaktif gaz bulunabilir mi sorusunu akla getirmektedir. Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi MgO-C-Mg sisteminde bu çok mümkündür. Nitekim Mg, elementer olarak

düşük sıcaklıklarda nispeten daha yüksek bir buhar basıncına sahiptir. Al ve Si içeren magnezit-karbon sisteminde ise, Al ve Si'nin buhar basınçları düşük olduğundan böyle bir oluşum hesaba katılmamalıdır.



ŞEKİL: 4.10. Sıcaklığa Bağlı Olarak araştırılan Metallerin Buhar Basınçlarının Değişimi [21].

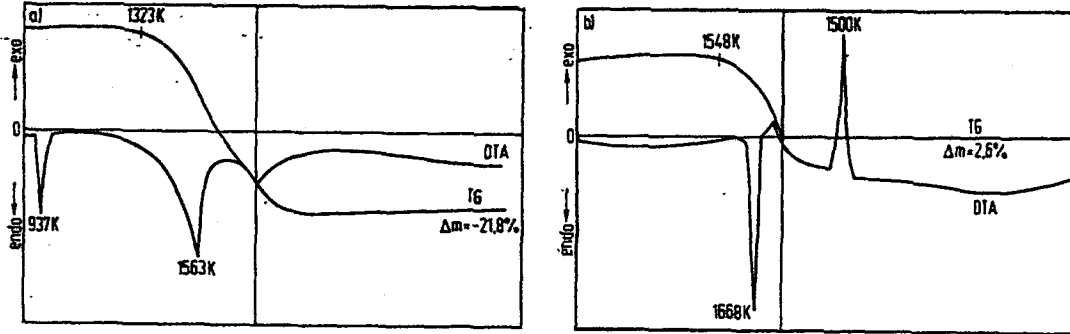
Ancak aranan reaktif gazın illakide gaz fazından bir metal olması şart değildir. Örneğin, Al-O sisteminde Al_2O_3 yanında Al:O oranı farklı oksitlerde bilinmektedir. Bu oksitlerin tümünde gaz halindedir. Bunlar arasında Al_2O en yüksek buhar basıncına sahip oksittir. Fakat bu konuda değişik gaz bileşimlerinde ve sıcaklıklarda yapılan termodinamik analizler, bizi ilgilendiren

sıcaklık aralığında Al_2O_3 'nun yeterli kısmı basıncının olmadığını göstermektedir. Analizlerde ayrıca, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında Al veya Al_4C_3 vasıtasıyla MgO 'nun redüksiyonunun mümkün olduğu görülmektedir. Bu reaksiyon sonucunda, yüksek sıcaklıklarda reaktif bir gaz olan metalik Mg oluşmaktadır.

$MgO-C-Si$ sisteminde ise , SiO_2 'nin yanında keza gaz halindeki SiO 'nun varlığı bilinmektedir. Al durumundan farklı yanı, SiO 'nun oluşumunun $1600^{\circ}K$ 'den itibaren hesaba katılması gerektiğidir. Bu termodinamik analizden ortaya çıkmaktadır. Bu sistemde de Si vasıtasıyla MgO 'nun redüksiyonu mümkündür. Hatta burada 2 reaktif gaz ortaya çıkabilir. $Mg(g)$ ve $SiO(g)$.

Elde edilen sonuçlardan teorik olarak her 3 sistemde de reaktif bir gazın oluşumu mümkün gözükmektedir.

Şekil 4.11 teorik düşünceleri açıkça onaylamaktadır. Gerçekte her iki sistemde hem Si hemde Al yardımıyla MgO 'tin redüksiyonu vuku bulmaktadır. Burada uçucu Mg serbest kalmaktadır. Her iki numuneninde ağırlık kaybı ve onunla bağlantılı olan DTA piki bunu göstermektedir. Yalnız Al vasıtasıyla olan redüksiyonun, Si vasıtasıyla olandan ($1550^{\circ}K$ üzerinde) açıkça daha düşük bir sıcaklıkta başlaması göze çarpıcıdır. ($1320^{\circ}K$ üzerinde)



ŞEKİL: 4.11. Argon Atmosferinde Yapılan DTA ve TG Ölçümlerinin Sonuçları [21]

a- Al içeren numune için

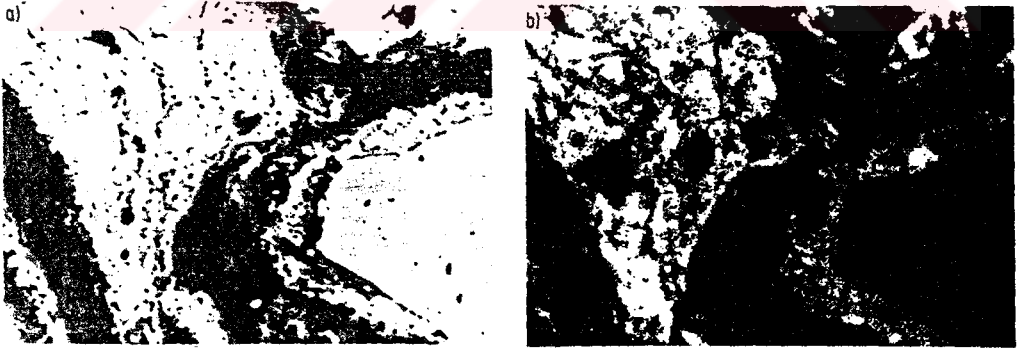
b- Si içeren numune için.

Al, MgO ile çok çabuk ve tümüyle reaksiyon vermektedir. Bu şekilde tuğlanın iç kısmında yüksek bir Mg buhar basıncı oluşmaktadır. Şekil 4.12'de % 5 Al içeren MgO numunesi görülmektedir. Bu numune 1773°K 'de 2 saat boyunca havada pişirilmiştir. Yüksek buhar basıncı yüzünden, Mg buharı, hava ile oksitlendiği yerden dışarı doğru vurmaktadır. Si ise bu bakımdan çok daha gevşek davranmaktadır.

1773°K 'de 2 saat havada pişirilmiş numunelerin mikroskopik araştırmalarında, aynı şekilde Al veya Si içeren malzemelerde Al ve Si oksitlerin mümkün oluşumlarına yönelik yapılan teorik düşünceleri doğrulamaktadır. Şekil 4.13'de görülen Si'nin simetrik dağılımı, açıkça gaz fazındaki kütle transferini göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında Si buhar basıncı düşük olduğundan SiO'nun oluşumu bunun tek açıklama şeklidir.



ŞEKİL: 4.12. 1773°K Pişirilmiş % 5 Al İçeren MgO Numunenin Yapısı [21].

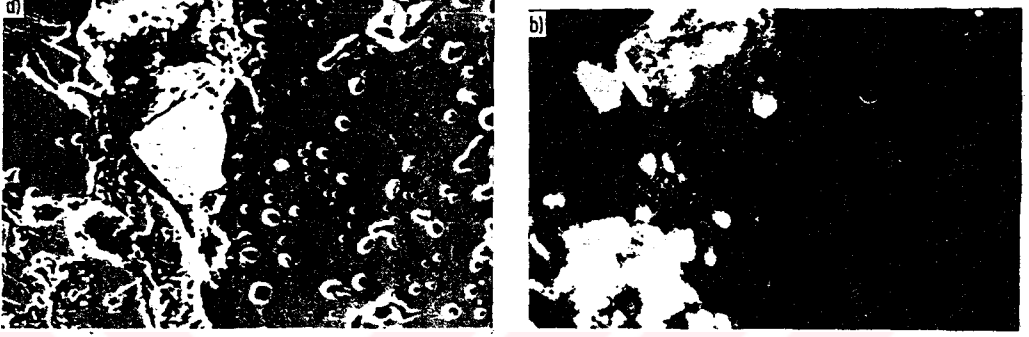


ŞEKİL: 4.13. Si İçeren Numunenin Mikroskopik Yapısı (400 x) [21]

a- SEM'de genel görünüş

b- SEM'de Si dağılımı.

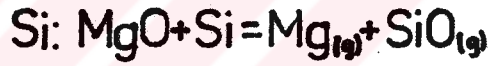
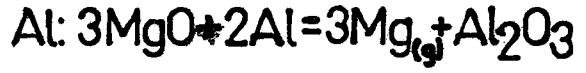
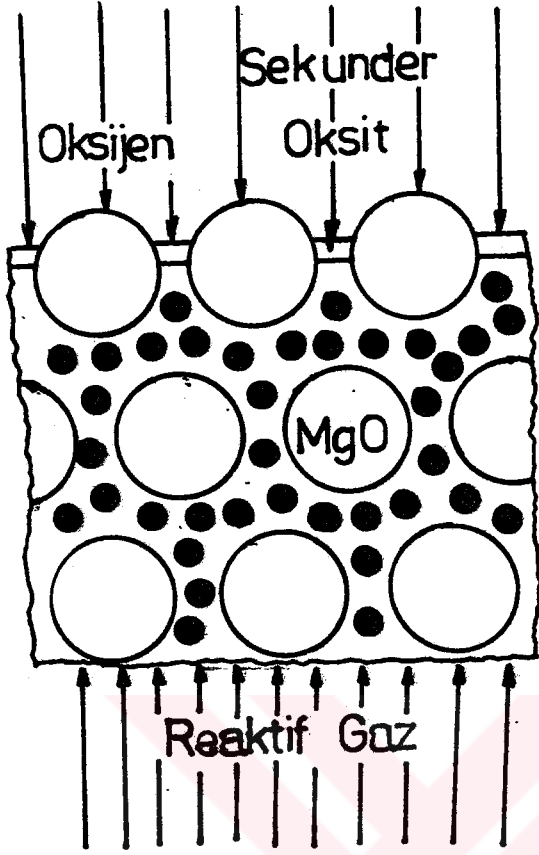
Al içeren malzemelerde ise, Al dağılımı Şekil 4.14' de görüldüğü gibi simetrik değildir. Buda termodinamik hesaplamaların sonucunu doğrulamaktadır. Buna göre uçucu Al_2O bu şartlarda oluşmamaktadır.



ŞEKİL :4.14. Al İçeren Numunenin Mikroskopik Yapısı (400 x) [21].

- a- SEM'de genel görünüş
- b- SEM'de Al dağılımı.

Hem teorik düşüncelerin hemde gerçekleştirilmiş olan deneylerin sonuçlarını göz önüne alırsak, karbonun metal içeren bir malzemede reaktif bir gaz sayesinde oksidasyondan korunduğu kabulü doğrulanır. Malzeme içindeki mevcut porlarda karbonun durumu Şekil 4.15'de gösterilmektedir. Karbon burada gaz bulutu içinde durmakta ve bu gaz bulutu etkili bir şekilde oksitleyici maddenin girişine meydan vermemektedir. Burada ayrıca uygun reaksiyonların gelişimide görülmektedir.



ŞEKİL: 4.15. Malzemenin Porlarında Görülen Mümkün Reaksiyon Gelişimi [21].

O halde karbonun oksidasyonu bir katı madde reaksiyonu ile değilde reaktif gaz sayesinde engellenmektedir. Bu gaz, gaz şeklindeki antioksidan olarak adlandırılabilir. Bu kavram, oksidasyondan korumanın etki mekanizmasını en iyi şekilde aktarmaktadır. Gaz şeklindeki antioksidan tercihen tuğlanın iç yapısında oluşmaktadır. Yani hemen hemen nötr atmosferin hakim olduğu yerde. Sıcaklık gradyanlarında bu gaz sıcak tuğla yüzeyine doğru hareket etmektedir. Yani oksitlendiği yere doğru. Bu şekilde oluşmuş olan sekonder oksit tabakası ne kadar yoğun ise karbonun oksidasyondan korunmasında o kadar güçlenir.

Metalik ve diğ er katı maddelerin ilavesiyle oluşturulan gaz antioksidanlar, etkin bir koruma ortamı sağlamak için aşağıdaki şartları yerine getirmelidir:

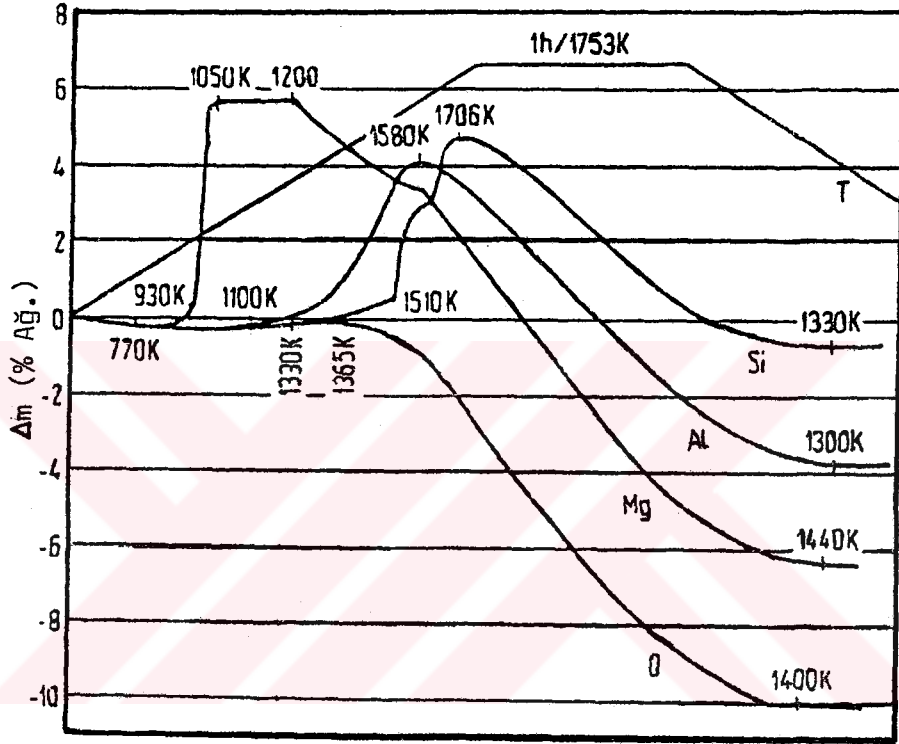
- * Karbonun oksidasyonunun en hızlı geliştiğ i sıcaklık bölgesinde oluşmalı.
- * Karbondan daha yüksek oksijen afinitesi olmalı.
- * İncelenen sistemlerin temel bileşenlerinden gaz halindeki oluşum reaksiyonları tuğlanın porlu yapısında sabit bir kısmi basıncı korumak için yavaş gelişmeli.
- * Gaz şeklindeki antioksidan daha önce belirtilen nedenlerden ötürü ya hiç yada önemsiz oranda mevcut karbon ile reaksiyon vermelidir.

Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğ unda, araştırma metallerinin deneylerde bulunan etkinlik sırası daha iyi bir şekilde anlaşılacaktır.

Şekil 4.16, 20 mm çapında 20 mm yüksekliğindeki silindirik numunelerin termogravimetrik araştırmasının sonuçlarını göstermektedir. Bu deneyler bir gaz atmosferinde yapılmıştır. Bu atmosferin bileşimi, oksijen konverterlerinde oluşan gaz atmosferine uygundur. (% 72,5 CO, % 3.3 H₂O, % 16,2 CO₂, % 8 N₂³.

Burada Mg, karbonunun oksidasyonu henüz başlamadan önce çok çabuk bir şekilde tümüyle yanmaktadır. Al, bu bakımdan çok daha uygun görölmektedir. Oksidasyon başlangıcı Al'de, antioksidan içermeyen numuneninkinden biraz daha düşüktür. Oksidasyon, Mg'li sistemdeki gibi çok çabuk gelişmemektedir. Si burada en uygun metaldir. Oksidasyon başlangıcı karbonun yanmasının en hızlı olduğu bölgeye düşer. Reaksiyon burada çok yavaş

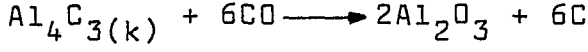
gelişmektedirki gaz halindeki antioksidanın kısmi basıncı uzun süre koruyucu olarak kalmaktadır. Si'nin iyi etkisinin diğer araştırılan sistemlerde mevcut $Mg(g)$ yanında bu sistemde diğer bir antioksidan olan $SiO(g)$ 'nin bulunduğu gerçeğine bağlanacağı açıktır [21].



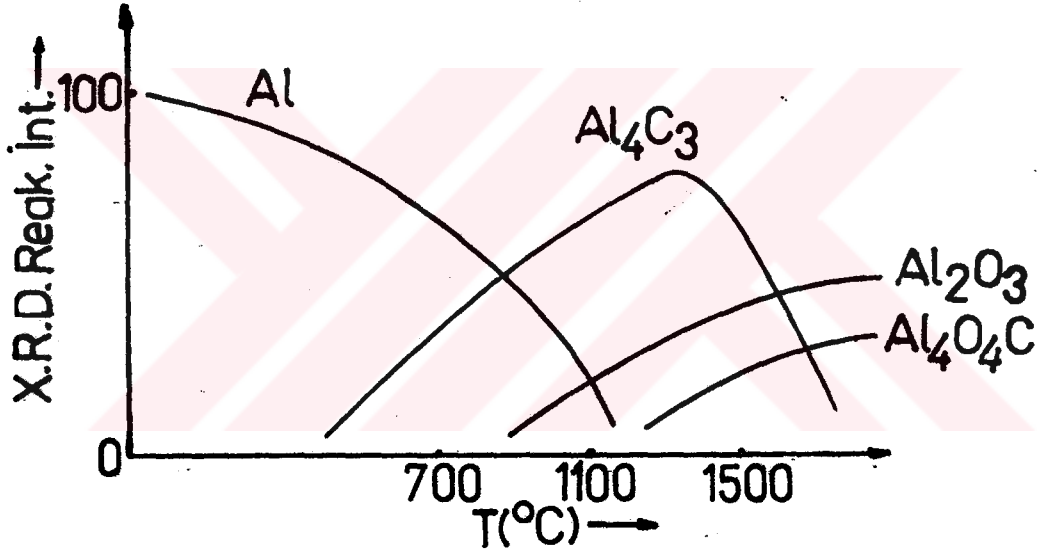
ŞEKİL: 4.16. Oksijen Konverteri Atmosferinde Gerçekleştirilen Termogravimetrik Ölçümlerin Sonuçları [21].
(O= Antioksidansız numune, T=Sıcaklık ($^{\circ}K$)).

Magnezit-karbon tuğlalarda karbonun, işlem sıcaklıklarında oluşan gaz halindeki antioksidan ile korunduğu gerçeğinin yanısıra, birde yapıda mevcut fazların karşılıklı etkileşimleri sonucu ortaya çıkan bir takım oluşumlarda sözkonusudur. Örneğin, $MgO-C$ sisteminde Al

metalinin davranışına bakacak olursak, yaklaşık 700°C'de C+CO ile reaksiyona girmekte ve Al_4C_3 oluşturmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise aşağıdaki reaksiyona göre Al_2O_3 oluşumu vuku bulmaktadır.

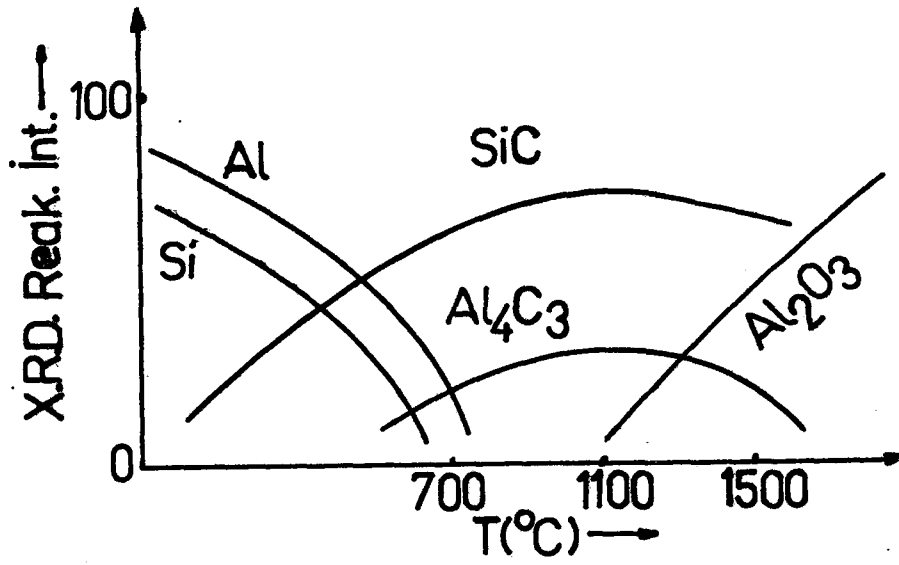


Yukarıdaki reaksiyon bu tür bir tuğlada karbonun oksitlenmesine bastırıcı bir etki yapmaktadır. Sonuçta, oluşan Al_2O_3 kristalleri grafitin yüzeyinde çökmektedir. Bu tür bir sistemde artan sıcaklıkla meydana gelen oluşumlar aşağıdaki şekilde görülmektedir.



ŞEKİL: 4.17. MgO-C-Al Sisteminde X Işınları Reaksiyon İntensiteleri [23].

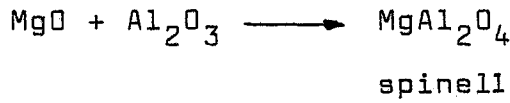
Şayet antioksidan olarak Al-Si(% 75 Al) alaşımını kullanırsak bu durumda da, Şekil 4.18'deki oluşumlar görülecektir.



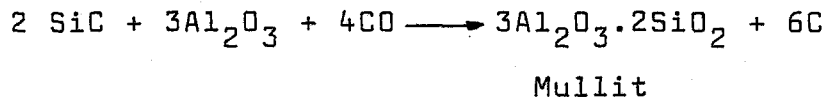
ŞEKİL: 4.18. MgO-C-(Al+Si) Sisteminde X Işınları Reaksiyon İntensiteleri [23].

Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi ilk olarak SiC oluşumu söz konusudur. Daha sonra ise Al_4C_3 oluşmaktadır. Fakat SiC'nin kararlılığı daha iyi olduğundan bu tür bir sistemde Al_4C_3 birinci safhada, SiC ise ikinci safhada oksitlenmeyi önlemektedir. Böyle bir sistemde, $SiC + Al_2O_3$ bulunması $Al_4C_3 + Si$ bulunmasından daha karardır.

Bütün bunların yanısıra MgO-C-Al sisteminde;



reaksiyonuyla ve MgO-C-(Al+Si) sisteminde de,



reaksiyonuyla spinell ve mullit teşekkül etmekte bu ise yapının sıcak mukavemetini artırmaktadır [23].

Bütün bunların yanısıra tuğlayı oksidasyondan korumak amacıyla seçilecek olan grafitin yapısında büyük öneme sahiptir. Nitekim grafit tane iriliğinin, şeklinin ve safiyetinin değişmesiyle, grafitin yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonların hızıda değişecektir. Bu nedenle uygun grafit türü önceden çok iyi bir şekilde seçilmelidir.

Sonuç olarak metal ilavelerinin etkilerini şu başlıklar altında toplayabiliriz.

1)- Gaz halinde antioksidan oluştururlar ve bu şekilde tuğlayı oksidasyondan korurlar.

2)- Antioksidan maddenin sıcak yüzeyde oksitlenmesiyle yüzeyde koruyucu sekonder oksit tabakası oluşur.

3)- Yapıda karbidleri ve nitritleri oluşturarak tuğla mukavemetini artırırılar.

4)- Yüksek hacimli reaksiyon ürünleri vererek yoğunluğun artmasına neden olurlar(Örn. $4Al+3C \rightarrow Al_4C_3$).

5)- Tanelerin etrafında yoğun kaplama tabakası oluştururlar (Örn. $Al_4C_3+6CO(g) \rightarrow 2Al_2O_3+9C$)

6)- CO ile reaksiyon sonucu C çöker ve bu orijinal grafit tanelerinde büyümeye neden olur. (Örn. $SiC+2CO \rightarrow SiO_2+3C$).

BÖLÜM 5. MAGNEZİT-KARBON TUĞLA ÜRETİMİ VE UYGULAMALAR

5.1. Magnezit-Karbon Tuğla Üretimi

En iyi kalite magnezit-karbon tuğlanın başarılı bir şekilde üretimi, çeşitli tuğla elemanlarının arasındaki karmaşık ilişkileri ve bunların tuğla özelliklerine etkisini anlamakla mümkündür. Bu ürünlerin başarıyla üretilmesi, yeni üretim tekniklerinin adaptasyonu ve çalışma sırasında optimum performansın sağlanması için yüksek yoğunluk seviyesine ulaşmak gerekir. Aşağıda, magnezit-karbon refrakter üreten tipik bir işletmedeki üretim safhaları, kısaca özetlenmiştir.

Üretim, her zaman olduğu gibi hammadde aşamasında malzemelerin, kırılması, öğütülmesi ve klasifiye edilmesiyle başlamaktadır. Ön hazırlama işlemine tabi tutulmuş olan malzemeler daha sonra tane boyutlarına ve kimyasal yapılarına göre ayrı ayrı silolara yerleştirilmektedir. Silolarda depolanan bu malzemeler, hazırlanan reçeteler gereği belli oranlarda tartılmakta ve karıştırılmaktadır. Bilindiği gibi grafit, magnezite göre hafif ve kaygan bir malzemedir. Bu nedenle tuğla üretiminde kullanılan bağlayıcılarla (zift, reçine vs.) ıslatılması oldukça zordur. Bunu sağlayabilmek amacıyla zorlamalı mikserler kullanılmakta, ilk aşamada belli bir süre kuru olarak karıştırılan magnezit-grafit karışımına ikinci aşamada bağlayıcı ilavesi yapılmakta ve bu şekilde karışımın daha iyi homojenize olması sağlanmaktadır.

Homojenize edilmiş olan karışım daha sonra pres bunkerine doldurulmaktadır. Bu amaçla kovalı bir taşıma sistemi kullanılmakta ve taşıma esnasında meydana gelebilecek olan segregasyon tehlikesi minimuma indirilmektedir. Bunkerdeki malzeme son olarak, bir karıştırma sistemiyle integre edilmiş itici dolum mekanizması yardımıyla kalıba doldurulmaktadır. Kalıba dolan karışım preslendikten sonra tuğlaya otomatik ölçüm kontrolü yapılmakta ve bir robot yardımıyla preslenmiş tuğla kontrol kızağına konulmaktadır. Kontrol kızağında ağırlık değerleri hatalı olan tuğlalar ayrılmaktadır. Kusursuz olan tuğlalar ise ileriki işlemler için çelik kızaklara konulmaktadır. Bu tuğlalar, daha sonra özel bir temperleme fırınında ısıtılma işlemine tabi tutulmakta, fırından çıktıktan sonra ise son kontrolleri yapıp paketlenmektedirler.

Bu tip karbon bağlı tuğlaların üretiminde normal şartlar altında refrakter tuğlaların şekillendirmesinde kullanılan hidrolik presler bir takım problemlere neden olabilir.

* Özellikle yüksek karbon içeriğinde ve ince taneli reçetelerde, preslenen parçalarda tabaka oluşumu nedeniyle yüksek kırılma oranı,

- * Tane parçalanması
- * Optimal bir grafit dağılımının ayarlanamaması
- * Kötü ölçü tutturulması

Bu konu üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen mekanik preslerin (Kupplungsspindelpresse), refrakter üreticileri tarafından üretilmeye çalışılan en iyi kalite magnezit karbon tuğlanın üretimine büyük faydası olduğu görülmüştür. Hidrolik bir pres yerine bu

pres türünü kullanmanın getirdiği avantajları şu şekilde sıralayabiliriz.

a)- Bu pres türündeki ani presleme olayı, zift ve reçine bağlı karışımlarda ayrı ayrı her bileşenin çok iyi bir şekilde yapışmasına neden oluyor ki, grafit pul-ları optimal bir şekilde tuğla içinde dağılabiliyor.

b)- Hidrolik preslerde korkulan havanın tuğla içersinde hapis olma durumu bu tür bir sistemde ortaya çıkmıyor.

c)- Çok yüksek ve simetrik bir yoğunlaşma derecesi sağlamaları, diğer bir avantajlarıdır. Temperlenmiş tuğlalarda en iyi görünür porozite değeri % 2'ler mertebesinde-dir. (Ortalama % 4) Pres tekniği dolayısıyla 2 taraflı hidrolik preslerde tuğlanın ortasında oluşan nötr bölge bu sistemde oluşmamaktadır. Bu şekilde de son derece homojen bir tuğla yapısının oluştuğu, tuğlanın içindeki fiziksel deney değerlerinin (hacim ağırlığı, görünür porozite ve atık karbon) dağılımından görülmektedir.

d)- Ayrıca maksimum 1,5-2 mm tane boyutuna sahip ince taneli reçetelerin preslenmeleri bu sistemde mümkün olmaktadır [24].

5.2. Uygulamalar

Çelik yapımında yüksek verimliliğe, kaliteye ulaşabilmek ve operasyonlarda güvenilirliği sağlayabilmek için kullanılan refrakterlerin uygun performansına sahip olması gerekir. Yeni metalurjik uygulamalar ve üretim tekniklerinin kullanılmasıyla fırınlarda farklı aşınma mekanizmalarına bağlı olarak yeni aşınma bölgeleri ortaya çıkar. Bu tür yerler için magnezit-karbon tuğlalar çok uygundur.

Tepeden üflelemeli veya üfleme ve tabandan karıştırmanın berberce yapıldığı BOF'ların birçok bölgesinde magnezit-karbon tuğlalar kullanılır. Bu bölgeler şunlardır(Şekil 5.1).

Muylu Bölgesi

Curuf seviyesinin yatırılan tarafı

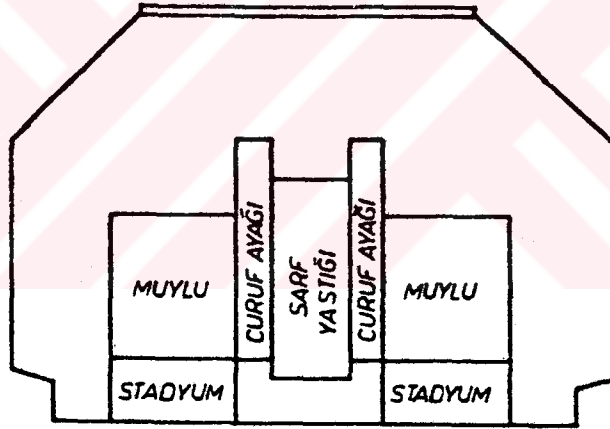
Tabanlar

Muylu stadyum

Stadyum

Sarf yastığı

Boşaltma deliği



ŞEKİL: 5.1. BOF'larda MgO-Karbon Tuğla Uygulamaları [16],

BOF'larda magnezit-Karbon tuğlalar daha uzun ömür sağlarlar. Muylularda ilk delik görününceye kadarki dökümlerin sayısı daha çoktur. Aynı zamanda stadyum alanlarındaki aşınma azalır.

Bugünkü yüksek performanslı elektrik ark ocaklarında magnezit-karbon tuğlalar, yüksek aşınma bölgelerinde ve ikinci derecedeki aşınma bölgelerinde, belli bir bölgeyi seçerek veya yamama yoluyla kullanılmaktadır (Şekil 5.2). Bu aşınma bölgeleri şunlardır:

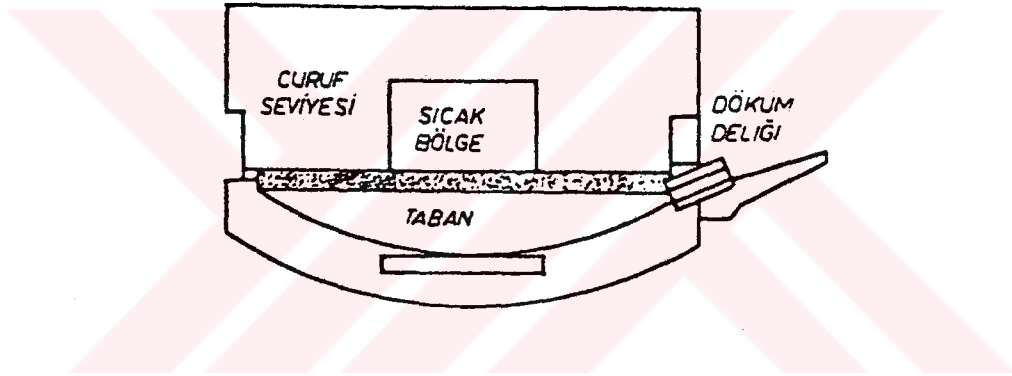
Sıcak bölgeler

Curuf bölgeler

Taban

Kapak

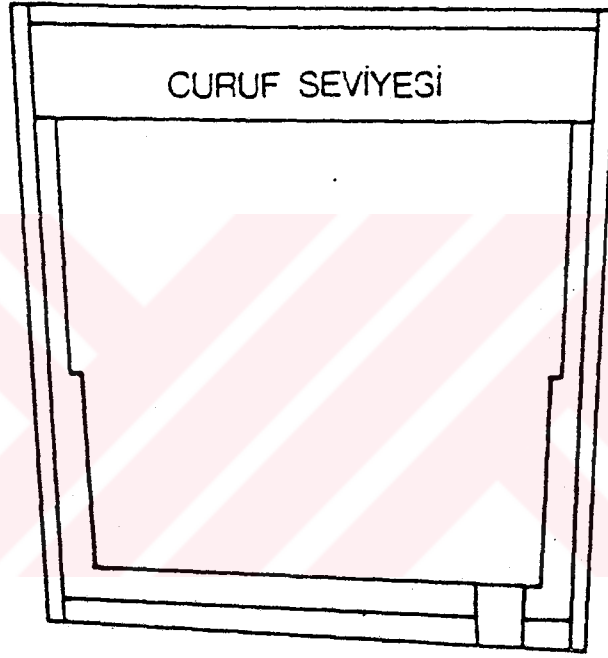
Döküm deliği



ŞEKİL: 5.2. Elektrik Ark Ocağı Uygulamaları [16].

Artık çok iyi biliniyor ki, yüksek performanslı elektrik ocakları, yüksek güçte uzun süre çalışmalar için magnezit-karbon tuğlalar kullanılmaksızın işletilemez. Aynı zamanda tuğlalarda kullanılan metaller, oksidasyonu azaltır ve mukavemeti artırır. Metal içeren tuğlalar çok iyi yapısal bütünlük gösterdikleri için uzun süreli çalışmalarda kullanılabilir. Oksijen üfleme, oksit-fuel brülörleri ve özel metalurjik işlemlerin uygulandığı fırınlarda aşırı şartlara dayanabilecek tek refrakter tipi ergimiş taneli refrakterlerdir.

Pota metalurjisi uygulamalarında, pota curuf seviyelerinde de magnezit-karbon tuğlalar kullanılmaktadır. Isınma kabiliyeti göz önüne alınırsa, bu tuğlaların yan duvarlarındaki sıcak bölgelerde çok kullanışlı olduğu görülür. (Şekil 5.3). Sıcak bölgelerde curuf çok akıcı ve koroziftir. Magnezit-karbon tuğlalar, pota ömrünü artırır ve tamir yapmayı gereksiz kılar veya azaltır.



ŞEKİL: 5.3. Potalardaki Uygulamaları [16].

Aşağıdaki Tablo 5.1'de BOF-EAO ve potalarda kullanılan magnezit-karbon tuğlaların özellikleri sıralanmaktadır.

TABLO: 5.1. Uygulamalarda Kullanılan Magnezit-Karbon Tuğlaların Özellikleri [25].

Hammaddeler	Ana Bileşen	Bağlanma	H.A. g/cm ³	Açık Porozi- te % Hacim	Soğukta Basma Muk. N/mm ²	Karbon içeriği % Ağ.
Magnezya Graf.	91% MgO	Polimer bağlı	3.00-3.10	5-7	>45	5
" "	93% MgO	" "	3.00-3.10	5-7	>45	5
" "	97% MgO	" "	3.00-3.10	5-7	>45	5
" "	99% MgO	" "	3.00-3.10	5-7	>45	5
Magnezya Graf.	93% MgO	Polimer bağlı	2.95-3.05	4-6	>40	10
" "	97% MgO	" "	2.95-3.05	4-6	>40	10
" "	99% MgO	" "	2.95-3.05	4-6	>40	10
Magnezya Graf.	97% MgO	Polimer bağlı	2.90-3.00	3-6	>35	15
" "	99% MgO	" "	2.90-3.00	3-6	>35	15

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Malzemeler

6.1.1. Magnezit

Bu çalışmada KÜTAHYA MAGNEZİT A.Ş.'den temin edilen birinci kalite sinter magnezit kullanılmıştır. İlk olarak 4 farklı fraksiyonda gelmiş olan magnezitin, daha ayrıntılı klasifikasyonu yapılarak bu sayı Tablo 6.1'de görüldüğü gibi 8'e çıkarılmıştır.

TABLO: 6.1. Deneylerde Kullanılan Magnezitin Tane İriliği Fraksiyonları

TANE FRAKSİYONLARI		
Başlangıçta	Klasifikasyondan sonra	
- 6.3 + 4 mm	-6.3 + 4 mm	-0.5 + 0.25 mm
- 4 + 1.25 mm	-4 + 2 mm	-0.25 + 0.14 mm
- 1.25 + 0 mm	-2 + 1mm	-0.14 + 0.063 mm
- 0 (pudra)	-1 + 0.5 mm	-0.063 mm

Sinter magnezitin kimyasal analizle tespit edilen kimyasal bileşimi Tablo 6.2'de verilmiştir.

TABLO: 6.2. KÜMAŞ Orijinli Magnezit Sinterin Kimyasal Analizi.

<u>Sinter Magnezit</u>	<u>%</u>
MgO	96.57
SiO ₂	0.96
CaO	0.95
Fe ₂ O ₃	0.55
Al ₂ O ₃	0.45
Na ₂ O+K ₂ O(Alkali)	0.41
Ateş zaiyatı	0.11

Kullanılan magnezitin yoğunluk ve porozitesinin tayini ASTM C 357-70 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, (-6.3+4mm) ve (-4+2mm) fraksiyonlarından 35gr numune alınmıştır. Bu karışım, ilk etapta saf su ile yıkanıp etrafında yapışmış olan tozlarından arındırılmış bunu takibinde 105°C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurumuş olan karışım, desikatör içinde oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş ve kuru ağırlık tespiti yapılmıştır. Daha sonra karışım, bir beher içinde saf su ile 2 saat boyunca kaynatılmıştır. Kaynatılarak su emdirilmiş olan MgO taneleri, su soğuduktan sonra su içinden alınmış, hafif nemli bir bezle dış yüzeylerinde oluşmuş olan su filminden arındırılmış, bunu takibinde suya doymuş ağırlıkları tespit edilmiştir. Son olarak MgO taneleri içi su dolu bir bürete doldurulmuş ve taşırdıkları su miktarı ölçülmüştür. Bütün bu değerlerden ve aşağıda verilen formüller kullanılarak, sinter magnezitin yoğunluğunun 3.34 g/cm³, porozitesinin ise % 4.3 olduğu tespit edilmiştir.

$$\% \text{ su emme} = \frac{m_D - m_k}{m_k} \times 100 \quad (6.1)$$

$$\text{Yoğunluk} = \frac{m_k}{\Delta V} \quad (6.2)$$

$$\% \text{ Görünür porozite} = \frac{\rho \times \% \text{ Su emme}}{\rho_s} \quad (6.3)$$

m_D = Suya doymuş ağırlık (g)

m_k = Kuru ağırlık (g)

ΔV = Hacim değişimi veya taşan su miktarı (ml)

ρ = Yoğunluk (g/cm³)

ρ_s = Kullanılan sıvının yoğunluğu (g/cm³)

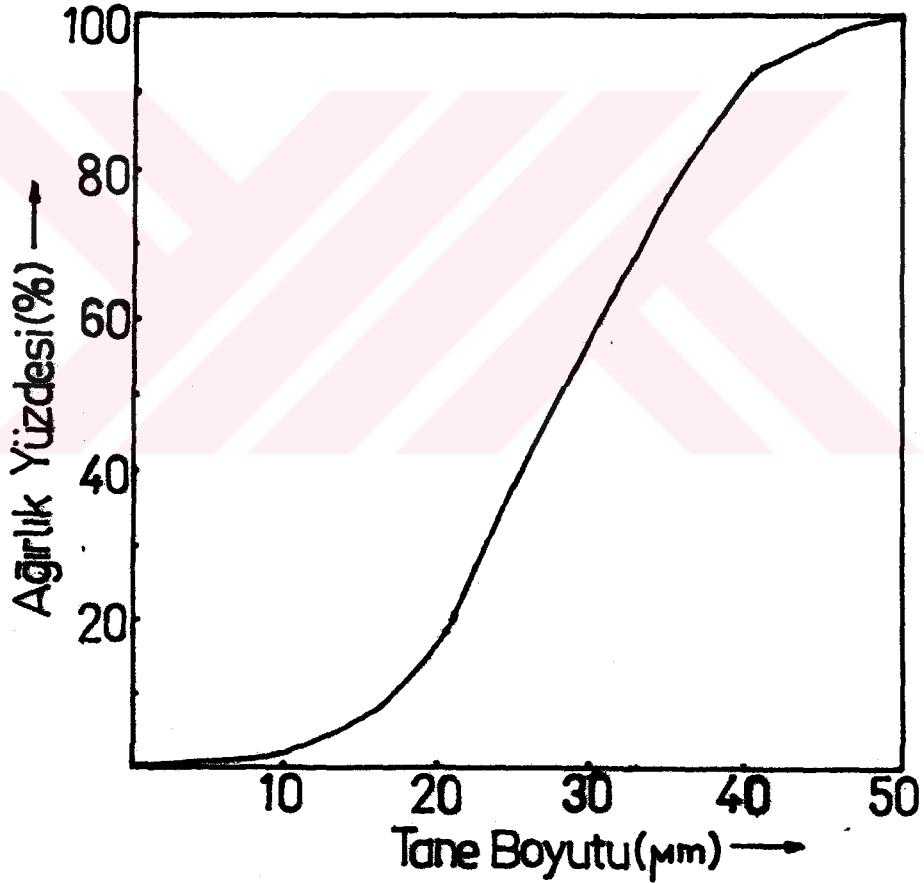
6.1.2. Grafit

Bu çalışmada her ikiside Çin orijinli olan 2 değişik grafit (A ve B) kullanılmıştır. Bunların karakterizasyonu için 7 tane iriliği dağılımları, yoğunlukları, içerdikleri külün miktarı ve analizleri tespit edilmiştir. Elek analizleri kuru eleme ile yapılmış olup tane iriliği dağılımları Tablo 6.3'de verilmiştir.

TABLO: 6.3. A ve B Tipi Grafitin Elek Analizleri ve Yoğunlukları

Elek Açıklığı (M)	Grafit Tipi (A) (B)	
	Ağırlık Yüzdesi	
+ 500	0.2	10.5
-500+ 250	2.0	11.9
-250+ 140	7.6	70.7
-140+ 63	28.4	3.7
-63	61.8	3.2
Yoğunluk(g/cm ³)	2.14	1.97

B tipi grafitte kıyasla ince fraksiyonu (63M altı) çok daha fazla A tipi grafitin 50M altında kalan kısmının tane boyutu dağılımı COULTER-COUNTER (Multisizer II) cihazı ile analiz edilmiştir. Bu amaçla -50M grafit İSOTON gözeltisinde süspansiyon haline getirilmiş ve bu şekildeki grafit pullarının, cihazın iki elektrodu arasından geçerken devreyi kesme sürelerinin farklı olması prensibine dayanılarak, tane boyut dağılımı tespit edilmiştir. Elde edilen tane iriliği dağılımı Şekil 6.1' de gösterilmiştir.



ŞEKİL: 6.1. A Tipi Grafitin 50M Altı Tane Boyutu Dağılımı Eğrisi.

Grafitin içerdiği inorganik külün tayini için kimyasal analiz yapılmıştır. Bu amaçla, etüvde kurutulmuş ve tartılmış olan grafit, 1000°C de oksitlendirilmiş, ilk ve son ağırlıkları arasındaki farktan yararlanılarakta içerdiği kül miktarı bulunmuştur.

Külün kantitatif kimyasal analizi ise atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır (Tablo 6.4).

TABLO: 6.4. A ve B Tip Grafitin Kül İçeriği ve Külün Kantitatif Kimyasal Analizi.

		Grafit tipi	
		A	B
Kül içeriği		% 8.10	% 9.51
SiO ₂	Külün Kimyasal analizi	47.80	41.75
Al ₂ O ₃		19.50	17.50
Fe ₂ O ₃		13.80	8.70
MgO		4.00	15.00
CaO		3.00	1.20
TiO ₂		0.95	2.40
K ₂ O		0.09	3.45
Na ₂ O		0.14	1.00

Tablodanda görüldüğü gibi A ve B tipi grafit arasındaki kimyasal açıdan en büyük fark B tipi grafitin içerdiği MgO ve alkali oksit miktarının A'ya göre çok fazla olmasıdır.

6.1.3. Bağlayıcı

Bu çalışmada bağlayıcı olarak, Çukurova Kimya A.Ş.'den temin edilen fenolik reçine kullanılmıştır. Reçinenin üretici firma tarafından verilen çeşitli özellikleri aşağıdaki gibidir.

Serbest Formaldehit	: % 0.95
Serbest su	: % 2.4
Özgöl ağırlık (25°C'da)	: 1.18 g/cm ³
pH (25°C'da)	: 8.3

Reçinenin karakterizasyonunu tamamlamak amacıyla uçucu madde tayinide yapılmıştır. Bunun için bir kap içine konulan yaklaşık 15 g reçine, 4 saat 200°C'lik fırında bekletilmiştir ve sonuçta, kroze içinde siyah renkli süngersi bir artık bıraktığı gözlenmiştir. Yapılan ağırlık ölçümünde uçucu madde miktarının % 28.97 olduğu, yani reçinenin % 71.03 karbon esaslı katı madde içerdiği bulunmuştur.

6.2. Numunelerin Hazırlanması

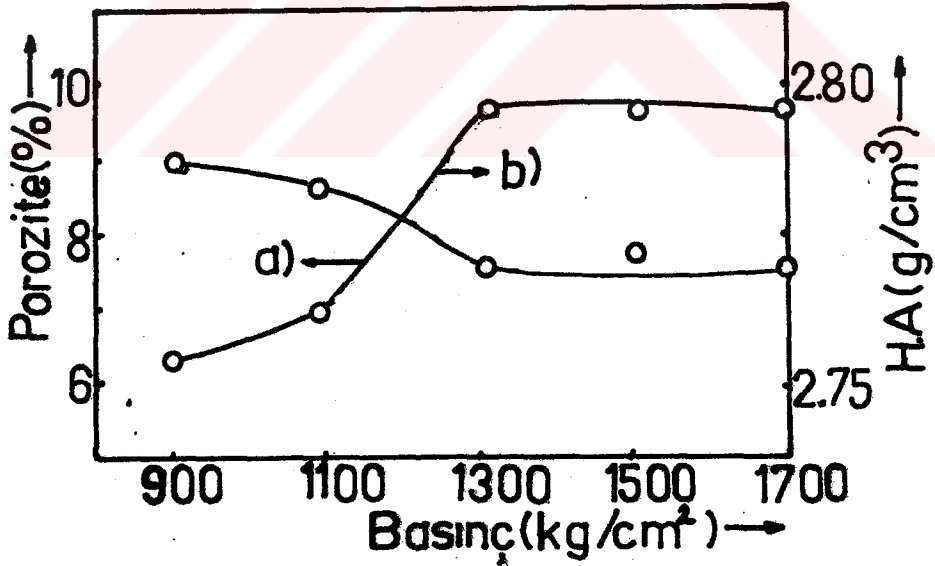
İlk önce Tablo 6.1'de verilen elek aralıklarında klasifiye edilmiş sinter magnezit taneleri, Andreassen Denklemiindeki n değerine uygun olarak gerekli oranlarda karıştırılmışlardır.

Maksimum 6.3 mm tane boyutunun kullanıldığı a grubu çalışmada, n'nin 0.25-0.70 aralığı taranırken, maksimum 4 mm tane boyutunun kullanıldığı b grubu çalışmada, a grubu çalışmadan elde edilen sonuçlara bakılarak bu aralık daraltılmıştır. Daha önce bu konuda yapılmış olan araştırmalardan da yararlanılarak [26] n'nin başlangıç değeri olarak n=0.4 seçilmiştir.

Formülasyon gerçekleştirildikten sonra, magnezit-grafit karışımı, ilk aşamada kuru olarak homojenize edilmiş, daha sonra ise reçine ilavesi yapıp karıştırmaya devam edilmiştir. Reçine oranı, çalışmanın her aşamasında %5 olacak şekilde sabit tutulmuş, % 100'lük

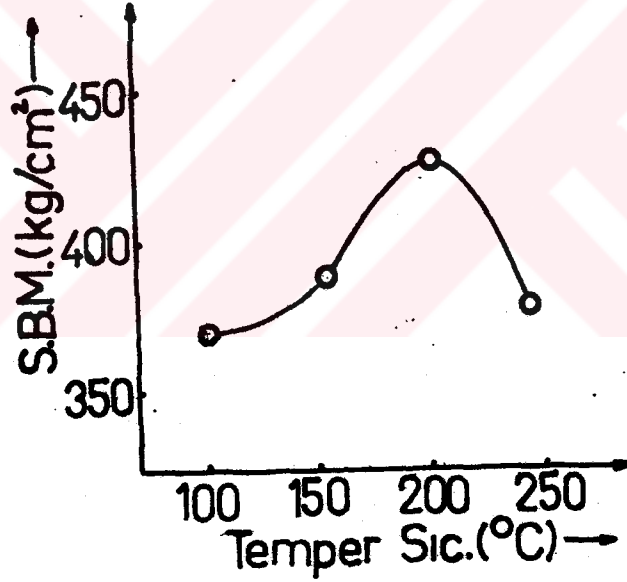
bir hammadde karışımına ayrıca % 5 reçine ilavesi şeklinde tatbik edilmiştir.

Hazırlanan karışımlar 50mm çapındaki silindirik bir kalıp içinde, 1300 kg/cm^2 'lik bir basınç altında yaklaşık 50 mm yüksekliğinde preslenmişlerdir. Uygulanacak pres basıncının belirlenmesi amacıyla bir ön çalışma yapılmıştır. (Şekil 6.2) a ve b 'de de görüldüğü gibi pres basıncının artırılmasıyla porozite değeri belli bir noktaya kadar azalmakta, bu noktadan sonra ise porozitede önemli bir değişim görülmektedir. Aynı şekilde, hacim ağırlığı değeride artan basınç değeriyle belli bir noktaya kadar artmakta ve daha sonra yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. Elde edilen sonuçlardan 1300 kg/cm^2 'lik basıncın hem porozite hemde hacim ağırlığı açısından bir optimum oluşturduğu görülmektedir. Bu noktadan sonra basınç artırmanın tuğlaya kazandıracağı önemli bir fayda olmayacaktır.



ŞEKİL: 6.2. % 20 Grafit İçeren Magnezit-Karbon Tuğlanın ($n=0.5$ için), Basıncın Fonksiyonu Olarak a-porozitesinin değişimi, b- hacim ağırlığının değişimi.

Preslenen numuneler, boyut ölçümü ile ilk hacim ağırlığı değerleri saptandıktan sonra, etüvde (105°C 'da) 1 gün kurumaya bırakılmışlardır. Kurumuş olan numuneler gene daha önce yapılmış olan ön çalışma sonucu tespit edilen 200°C 'lik sıcaklıkta 6 saat süreyle temperlenmişlerdir. Şekil 6.3'de de görüldüğü gibi maksimum mukavemeti veren temperleme sıcaklığı 200°C dir. Yani bu noktada, bağlayıcı fazı oluşturan reçinenin en iyi şekilde polimerize olduğu ve yapı bileşenlerinin birbirine en sağlam şekilde bağlandığı noktadır. Bu noktadan sonra ise mukavemetin azalması, artan sıcaklıkla bağlarda bir takım bozunmaların olabileceğini göstermektedir.



ŞEKİL: 6.3. % 10 Grafit İçeren Magnezit-Karbon Tuğlanın ($n=0.5$ için) Temper Sıcaklığının Fonksiyonu Olarak Soğukta Basma Mukavemetinin Değişimi.

6.3. Porozite, Hacim Ağırlığı ve Mukavemet Tayini

6.3.1. Porozite Tayini

Temperlenmiş numunelerin porozite tayinleri, DIN 51056'a uygun olarak yapılmıştır. Bu amaçla, 5 cm çapında ve yaklaşık 5 cm yüksekliğindeki numuneler, 105°C'daki etüvde kurutulup kuru ağırlıkları tespit edildikten sonra, içi su dolu bir kap içine yerleştirilmişlerdir. Numuneler su içinde kabın tabanıyla temas etmemelidir. Bunun için kabın dibine bir ızgara yerleştirilmiştir. Bu şekilde suya gömülü olan numuneler, kap içinde 4 saat boyunca kaynatılmışlardır. Kaynatıldıktan sonra, kap içindeki su soğuyana kadar (25°C'a kadar) beklenmiş ve sonra numuneler kazan içinden çıkarılmıştır. Yaş tartımları yapılmadan önce üzerlerindeki su filmi tabakasından nemli bir bez yardımıyla arındırılmışlardır. Son olarak numunelerin, yaş ağırlıkları ölçülmüş ve Bölüm 6.1.1.'deki (1) ve (3) nolu formüller yardımıyla porozite değerleri saptanmıştır (Burada numune yoğunluğu (ρ) olarak, DIN 51065'e göre hesaplanmış olan değer alınmaktadır).

6.3.2. Hacim Ağırlığı Tayini

Bu çalışmada hacim ağırlığı tayini DIN 51065'e göre yapılmıştır. Yalnız bu norm kapsamında yer alan 2 farklı yöntemden yararlanılmıştır. Birincisi, preslenmiş numunelere uyguladığımız ölçüm yöntemi, ikincisi ise temperlenmiş numunelere uyguladığımız tartım yöntemidir. Ölçüm yönteminde, 105°C da etüvde kurutulmuş numunelerin ilk olarak kuru ağırlıkları tespit edilmiş, daha sonra ise preslenmiş numunelerin yükseklik ve çapları bir kumpasla ölçülüp hacimleri bulunmuştur. Ölçümler 3 noktadan alınan değerlerin ortalamasıdır. Bulunan ağırlık ve hacim değerlerinden (4) nolu eşitliğinde yardımıyla hacim ağırlığı hesaplanmıştır.

$$\rho_R = \frac{m_k}{V_R} \quad (6.4)$$

ρ_R : Hacim ağırlığı (g/cm³)

V_R : Preslenmiş numune hacmi (cm³)

m_k : Kuru ağırlık (g)

İkinci yöntem olan tartım yönteminde, DIN 51056'a göre yapılan porozite tayininde olduğu gibi kuru tartımları yapılan numuneler, 4 saat suda kaynatılmış ve sudan çıkarılan numunelerin yüzeylerindeki su filmi nemli bir bezle alındıktan sonra havadaki ve su içindeki ağırlıkları tespit edilmiştir. Suda yapılan tartım, askı ağırlığının tespit edilmesi içindir. Yaş ve askı ağırlıkları arasındaki fark, numunenin cm³ olarak hacmine eşittir. Aşağıdaki (6.5) nolu eşitlikte yararlanılarak temperlenmiş numunelerin hacim ağırlığı değerleri hesaplanmıştır.

$$\rho_R = \frac{m_k}{(m_D - m_A)} \cdot \rho_s \quad (6.5)$$

m_k : Kuru ağırlık (g)

m_D : Suyu doymuş ağırlık (g)

m_A : Askı ağırlığı (g)

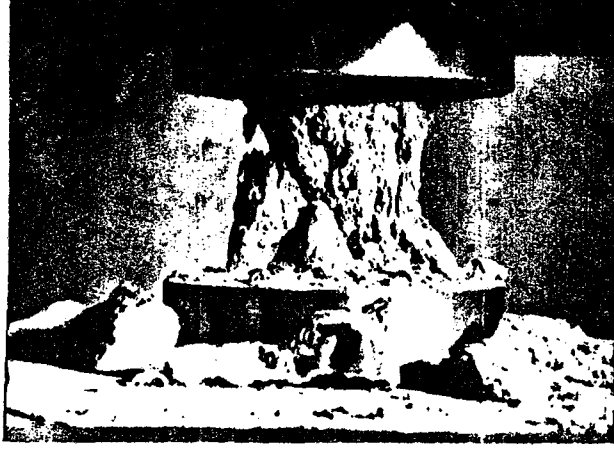
ρ_R : Hacim ağırlığı (g/cm³)

ρ_s : Kullanılan sıvının yoğunluğu (g/cm³)
(su için 1g/cm³)

6.3.3. Soğukta Basma Mukavemeti Tayini

Refrakter bir tuğlanın soğukta basma mukavemeti, DIN 51067'e uygun olarak oda sıcaklığında belirlenmekte ve mekanik mukavemet için bir ölçü olmaktadır. Refrakterlik açısından soğukta basma mukavemeti, yüksek basma

mukavemetine sahip olan tuğla, düşük olandan çarpmalara ve curufun aşındırmasına karşı daha dayanıklı olduğu için önemli bir rol oynar (Şekil 6.4).



ŞEKİL: 6.4. Soğukta Basma Mukavemeti Deneyinden Sonra Başlangıçta Silindirik olan Numunenin Tipik Konik Kırılma Şekli.

Basma mukavemeti tayininde maksimum 20 ton güce sahip Tonitechnik(toni 3000)marka pres kullanılmıştır. Burada, daha önceden 50mm çapında ve yaklaşık 50mm yüksekliğinde preslenmiş ve takibende temperlenmiş standart numuneler, 200 kg/sn presleme hızı ile basınca tabi tutulmuş ve kırılma esnasındaki basınç değerleri, cihazın göstergesinden okunmuştur. Bulunan bu değerler, aşağıdaki formülde yerine konulmak suretiylede numunelerin soğukta basma mukavemetleri saptanmıştır.

$$\sigma_{SBM} = \frac{P_{max}}{F_0} \quad (6.6)$$

σ_{SBM} : Soğukta basma mukavemeti (kg/cm²)

P_{max} : Kırılma anındaki pres basıncı (kg)

F_0 : Numunenin basınç uygulanan yüzeyinin başlangıç kesiti (cm²)

6.4. Oksitlenme Deneyleri ve Antioksidan İlaveleri

Bu deneylerde antioksidan ilavesi olarak bir Alman firmasından temin edilen Al ve Si tozları kullanılmıştır. Bu tozlar, % 99 safiyetinde ve 50 μ altı tane boyutuna sahip malzemelerdir.

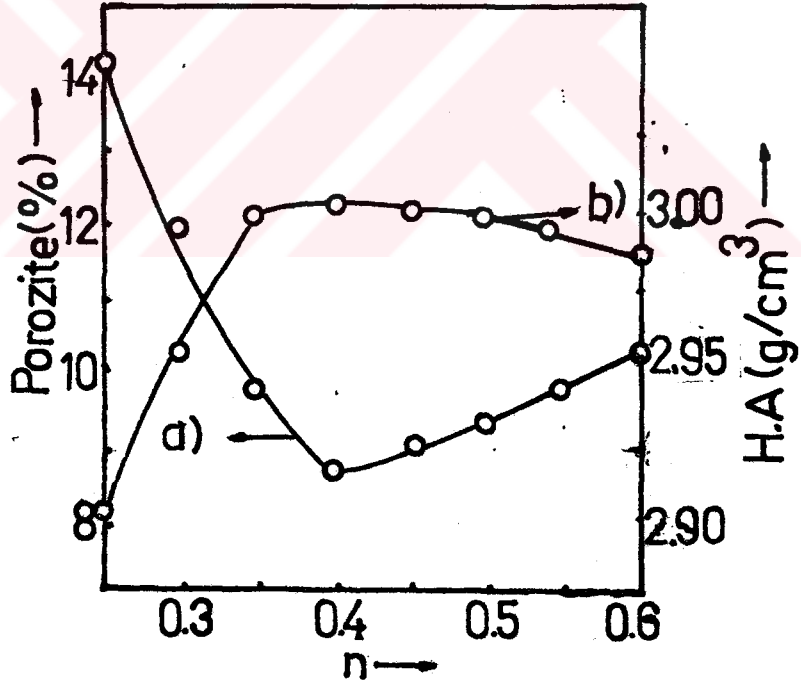
Yapılan çalışmalarda, bu tozların grafitin oksitlenme hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla tozlar, hazırlanan magnezit-grafit karışımlarına belirli oranlarda ilave edilmişlerdir (% 1'den % 5'e kadar). Bu grup çalışmayı iki alt gruba ayırarak olursak, ilk olarak zamanın fonksiyonu olarak etkinlikleri saptanmaya çalışılmış, ikinci olarak ise miktarsal olarak değişimin karbonun oksidasyonuna etkisi araştırılmıştır. Temperlenmiş numunelerin oksitlenme davranışları ve buna antioksidanların etkisi, numuneleri 1500°C'de 30, 120 ve 300 dakika gibi sürelerle fırında tutarak ve bu süreler sonunda ağırlık kayıplarını saptayarak belirlenmiştir. Ağırlık kaybından yola çıkılarak yapıda eksilen karbon miktarı tespit edilmiştir.

Magnezit, grafit ve reçineden oluşan böyle bir sistemde toplam karbon, grafitin yapısından gelen karbon ve reçineden gelen karbon esaslı katı maddenin toplamı şeklindedir. Temperlenme esnasında bu sistemde bir miktar ağırlık kaybı olmaktadır. Bu reçinenin bünyesindeki uçucu maddenin, bünyeden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda geriye, içinde belli bir miktar kül bulunan grafit, polimerize olmuş karbon esaslı katı madde ve matriksi oluşturan magnezit kalmaktadır. Bu malzeme-yi 1500°C'de atmosfere maruz şartlarda oksitlersek, bu durumda yapıdaki karbon fazını oluşturan malzemelerde yanmalar olacak bu ise toplam numune ağırlığını azaltacaktır. İlave edilen antioksidanlar oksitlenme olayında bir fren vazifesi görmekte ve numuneyi korumaktadır. (Bölüm 4.3.2.)

BÖLÜM 7. DENEY SONUÇLARI

7.1. Temperlenmiş Magnezit Numuneler

İlk aşamada sadece sinter magnezit ile granülasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda bulunan preslenmiş magnezit numunelerin porozite ve hacim ağırlığı değerleri, Andreasen Denklemi'ndeki (Bölüm 1) n 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 7.1.a.b'de gösterilmiştir.



ŞEKİL: 7.1. n İle Karakterize Edilen Tane Boyutu Dağılımıyla, Temperlenmiş MgO Numunelerinin a-Porozite değişimi, b-Hacim ağırlığı değişimi.

Şekil 7.1.a.'da n'nin yaklaşık 0.4 değeri için porozitenin bir minimum gösterdiği görülmektedir. Bu noktadaki porozite değeri % 8.6 olarak bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında ise porozite değeri, % 14'ten % 8.6'lara düşmekte daha sonra ise yavaş bir artış gözlenmektedir.

Şekil 7.1.b.'de ise, n'nin 0.4 değeri için 3.03 g/cm^3 lük maksimum hacim ağırlığı değeri görülmektedir. Bu durum, diğerlerine nazaran yüksek hacim ağırlığında preslenen karışımların daha düşük porozite değerine sahip olduğunu göstermektedir. Burada hacim ağırlığı değeri, başlangıçta ($n=0.25$ için) 2.90 g/cm^3 iken 0.35 değeri için 3.00 g/cm^3 'e kadar artmakta ve bu noktadan sonra n'nin 0.5 değerine kadar önemli bir değişim görülmemektedir. Yani hacim ağırlığı değeri bu aralıkta aşağı yukarı sabittir.

Bu grup çalışmada elde edilen sonuçlardan, saf magnezit karışımları için sıkı paketlenmeye en uygun granülasyonun $n=0.4$ değerine uygun düştüğü görülmüştür. Çünkü bu değer karışıma, minimum porozite ve maksimum hacim ağırlığı sağlamaktadır.

7.2. Magnezit-Grafit Numuneler

İkinci aşamada sinter magnezit, grafit ve reçine ile karıştırıldıktan sonra granülasyon çalışmalarına devam edilmiştir. Burada çalışma 4 ana ve 2'de alt gruba ayrılmıştır. 4 ana grup aşağıdaki gibi oluşturulmuştur.

- A- Grubu: % 5 grafit içeren numuneler
- B- Grubu: %10 grafit içeren numuneler
- C- Grubu: %15 grafit içeren numuneler

D- Grubu : % 20 grafit içeren numuneler

Bu grupların oluşturulmasında sisteme grafitin ilavesi ağırlık yüzdesi şeklinde yapılmıştır. Fakat grafit magnezitten daha düşük olan yoğunluğundan dolayı hacimce daha büyük bir yer kaplamaktadır. Bu ilave esnasında grafitin, n değerine bağlı olarak hazırlanan tane boyutu dağılımlarını bozmamasına dikkat edilmiştir. Bu amaçla, önceden hazırlanmış olan saf magnezit granülasyonlarındaki ilgili fraksiyondan o fraksiyona girecek olan grafit miktarı kadar magnezit çıkarılmış ve bu şekilde formülasyon gerçekleştirilmiştir. Uygulanan yöntem, sisteme grafitin ağırlık yüzdesi cinsinden rastgele adaptasyonu değildir. Şayet böyle bir yöntem uygulansaydı, grafit ilavesiyle Andreassen Denklemiindeki n değerine bağlı tane boyutu dağılımı değişmiş olurdu. Bu ise saf magnezit için elde edilen sonuçların, magnezit-grafit karışımıyla yapılanlarla kıyaslanabilmesini imkansız kılar-
dı. Yani grafit katkısının etkilerini görmek direkt olarak zorlaşır-
dı.

Yukarıdaki her grupta kendi içinde ikişer alt gruba ayrılmıştır.

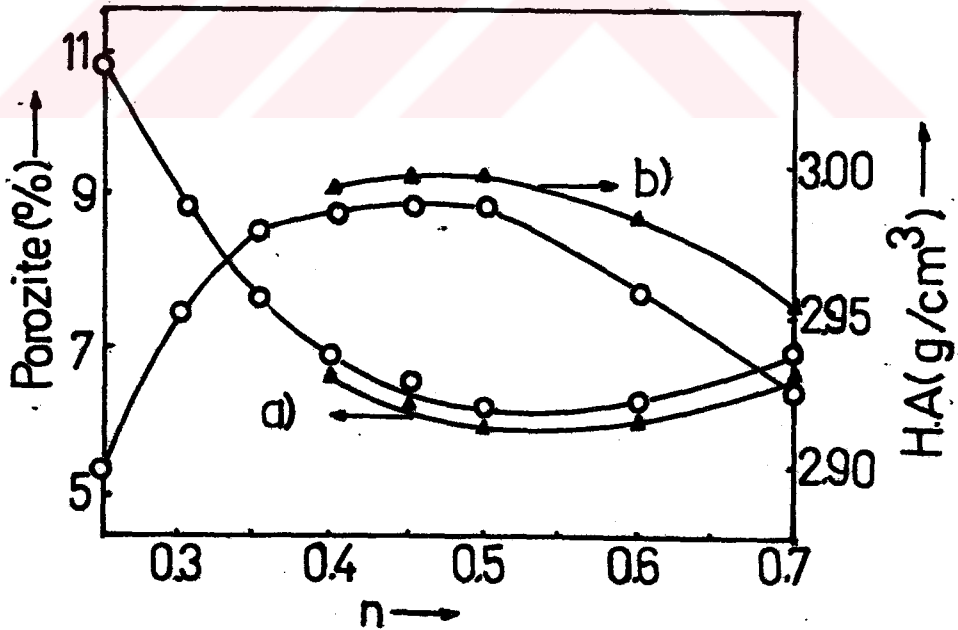
- a- Maksimum 6.3 mm magnezit tane boyutuna sahip granülasyon
- b- Maksimum 4 mm magnezit tane boyutuna sahip granülasyon

Buradaki düşünce, seçilen maksimum tane boyutunun sıkı paketlenme üzerine etkisini görebilmektir. Çünkü, seçilen maksimum tane boyutuna göre hazırlanan granülasyonlardaki tane dağılımı, bu değer artması veya azalmasıyla değişime uğramaktadır. Yani maksimum tane boyutu değiştirildiğinde sistemdeki bütün tane fraksiyonları

bundan etkilenir. Örnek olarak, maksimum 4 mm tane boyutuna sahip granülasyonda ($n=0.5$ için) 140 μ altı malzeme miktarı % 18.71 iken, bu miktar maksimum 6.3 mm tane boyutuna sahip granülasyonda % 14,91'e düşmektedir. Bu şekilde bir farklılaşma bütün sisteme hakimdir.

7.2.1. A Grubu Numune Sonuçları

Bu grupta hazırlanan numuneler, daha öncede belirtildiği gibi % 5 grafit ihtiva etmektedir. Sisteme grafit ilavesinin getirdiği iki önemli değişiklik Şekil 7.2 a'da açıkça görülmektedir. İlk olarak porozitede grafit ilavesiyle önemli oranda bir azalış olmuştur. İkinci olarak ise, n 'nin fonksiyonu olarak porozitedeki değişim farklılaşmıştır. Yani grafitsiz numunelerde $n=0.4$ için görülen porozitedeki minimum değer % 5 grafit ilavesiyle 0.5-0.6 aralığına kaymıştır.



ŞEKİL: 7.2. n ile Karakterize Edilen Tane Boyutu Dağılımıyla, Temperlenmiş % 5 Grafit İçeren Magnezit-grafit Numunelerin a-porozite değişimi, b-hacim ağırlığı değişimi (O:a grubu numuneler, ▲:b grubu numuneler).

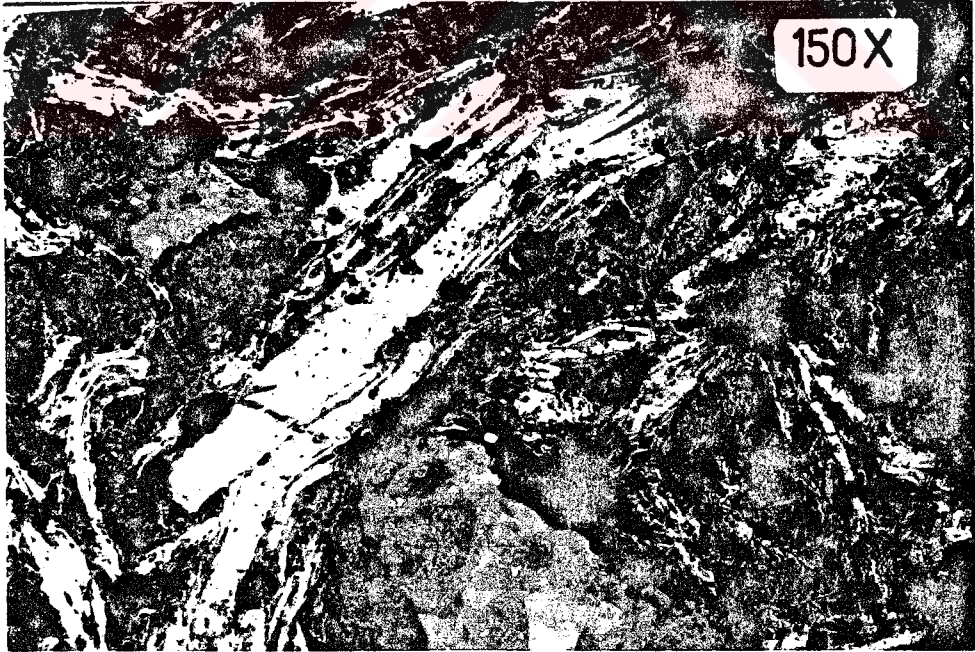
Aynı şekilde maksimum hacim ağırlığı değeride, n'nin 0.45-0.50 aralığına kaymıştır (Şekil 7.2.b). a grubu numunelerde $n=0.5$ için bu değer yaklaşık 2.99 g/cm^3 iken, b grubu numunelerde yaklaşık 3.00 g/cm^3 olarak bulunmuştur. $n=0.5$ noktasından itibaren hacim ağırlığı değerinde yavaş bir düşüş görülmektedir. Fakat bu düşüş porozite artışını beraberinde getirmemiştir. Nitekim porozite, $n=0.6$ değerine kadar azalışına devam etmektedir. Hacim ağırlığı düşerken porozitenin azalmasının sebebi, kapalı porların artması ve sanki porozite düşüyormuş gibi bir eğilimin ortaya çıkmasıdır. Bu ise sadece görünür porozitenin ölçülebilmesinden kaynaklanmaktadır. Yani sadece yüzey ile bağlantısı olan açık porların ve bunlara bağlı kanalların hacmi belirlenebilmekte, kapalı porlara ise ulaşılamamaktadır.

Şekil 7.2.b'de de görüldüğü gibi a ve b grubu numuneler arasında hacim ağırlığı açısından önemli bir fark yoktur. Fakat b grubu numuneler, nispeten daha yüksek hacim ağırlıklarında paketlenmişlerdir. Yani 4mm maksimum tane boyutuna sahip granülasyonların, nispeten daha küçük hacimlere sıkıştırılabildiği söylenebilir. Buda ince taneli yapının, kaba taneliye nazaran karıştırıldığında ve preslendiğinde daha az boşluk bıraktığını daha iyi paketlendiğini gösterir.

Şekil 7.2.a'da görülen porozitedeki azalışın nedeni, grafit pullarının sisteme ilavesiyle malzemenin yapısında meydana gelen mikroyapısal değişimlere bağlanmaktadır. Bu değişim Şekil 7.3 ve 7.4.'de görülmektedir. Adreassen Denklemiindeki n'nin düşük değerlerinde çok ince parçacıkların miktarı yüksek olduğunda, oksit-grafit karışımındaki ince oksit taneleri grafit pulları arasındaki boşluklara girerler. Bu şekilde de grafit pulları birbirinden ayrılırlar (Şekil 7.3).



ŞEKİL: 7.3. % 15 Grafit İçeren Magnezit-Grafit Tuğlada Grafit(B tipi) Dağılımı (n=0.25 için).



ŞEKİL: 7.4. % 15 Grafit İçeren Magnezit-Grafit Tuğlada Grafit(B tipi) Dağılımı(n=0.5 için)

Sonuçtada bu tip yapıda, yüksek olan porozite değerleri bulunur. Eğer sistemdeki ince tanelerin miktarı daha az olursa, ki buda n'nin yüksek olduğu değerlere tekabül eder, grafit pulları oldukça sıkı bir şekilde orta ve kaba oksit taneleri arasındaki boşlukları doldururlar (Şekil 7.4). Bu bölgelerde, preslemede uygulanan basınçta etkisiyle boşluk şekline uygun olarak deforme olurlar ki, bu oldukça yüksek bir preslenebilme davranışının gözlenmesine sebebiyet verir. Şekil 7.3. ve 7.4'de görülmektedir ki oksit tane boyutunu değiştirmek suretiyle oksit grafit kompozitindeki poroziteyi kontrol etmek mümkündür. [26].

Yassı parçacıklar çok daha düşük bir poroziteyle preslenebilirler. Bu şekilde de n'nin tüm değerleri için porozitede düşüş görülür. Şekil 7.2.a'ye bakıldığında a grubu numunelerde % 6.2 minimum porozite değeri, b grubu numunelerde ise % 6.0 minimum porozite değeri görülmektedir. Porozite eğrisinin genel karakteristiğine bakıldığında ise a grubu çalışmada, $n=0.25$ için % 10'larda olan porozite değeri n'nin artmasıyla % 6'lara düşmektedir. Bir minimum noktadan sonra ise porozite yavaş bir artış eğilimine girmektedir. Fakat artış düşüş kadar keskin değildir.

Bu grup çalışmalarda elde edilen sonuçlar, grafitin gerçekten preslenebilme kabiliyeti üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve bu şekilde de porozitenin saf magnezit içeren numunelere kıyasla yaklaşık % 25 oranında düştüğünü göstermiştir. Ayrıca n'nin fonksiyonu olarak porozitedeki değişimin karakteristiğinde de farklılaşma görüldüğü, minimum poroziteye karşılık gelen n değerinin $n=0.5-0.6$ aralığında olduğu ortaya çıkmıştır. Bu tür bir farklılaşma hacim ağırlığı değişiminde de vardır. Maksimum hacim ağırlığı $n=0.5$ 'de elde edilmiştir. Genel olarak bakıldığında ise, b gurubu

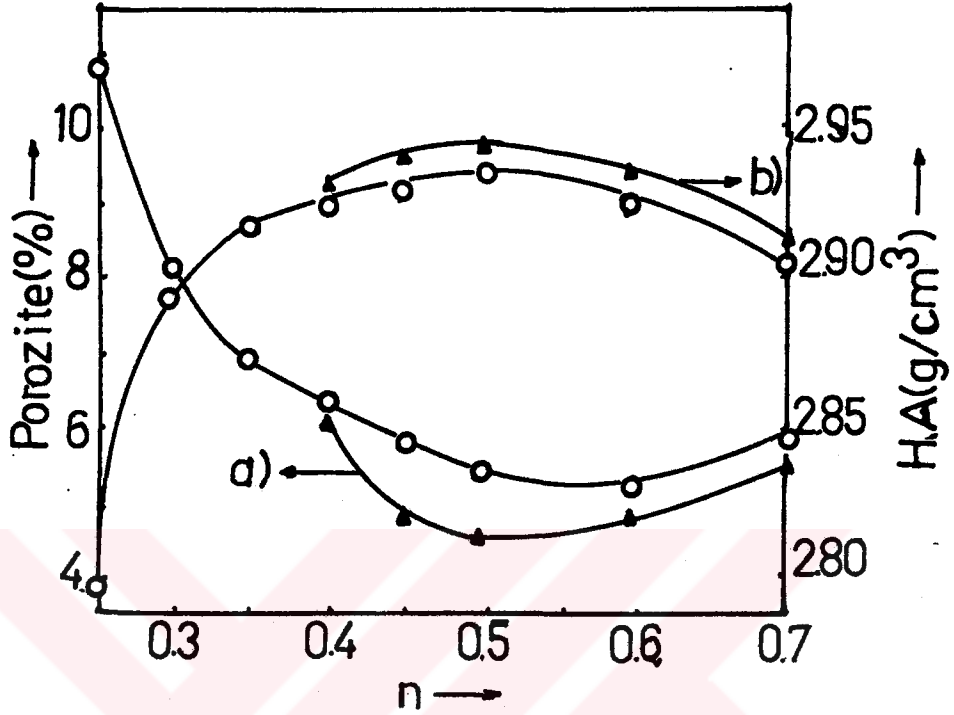
(max. 4 mm tane boyutuna sahip) numunelerin diğerlerine nazaran daha iyi sonuç verdiği ortaya çıkmıştır.

7.2.2. B Grubu Nümune Sonuçları

Bu grupta hazırlanan numuneler, % 10 grafit ihtiva etmektedir. Şekil 7.5.a'da da görüldüğü gibi porozite değerleri, A grubu numunelere kıyasla daha da aşağılara çekilmiştir. Burada, a grubu numunelerde görülen minimum porozite değeri % 5.2, b grubu numunelerde ise % 4.5'dir. Bu değerler bir önceki kademede olduğu gibi $n=0.5-0.6$ aralığına düşmektedir. Sonuç olarak n'nin fonksiyonu olarak porozite eğrisinin karakteristiğinde herhangi bir değişim olmamış sadece porozite değerleri bir miktar daha aşağılara çekilmiştir. Bunun nedeni, grafit miktarının % 5'ten % 10'a çıkmasıyla grafitin, preslenme kabiliyetini artırma etkisinin daha fazla kendini göstermesi, gözenekleri daha fazla kapatabilmesi ve bu şekilde de poroziteyi bir miktar daha düşürmüş olmasıdır.

Şekil 7.5.b'de görüldüğü gibi, yapıya giren grafit miktarının artmasıyla hacim ağırlığı daha da düşmüş fakat eğrinin karakteristiği değişmemiştir. Elde edilen maksimum hacim ağırlığı değeri, a grubunda 2.93 g/cm^3 , b grubunda 2.94 g/cm^3 'tür.

Genel olarak bakıldığında, A grubu çalışmayı doğrulayan sonuçlar elde edilmiştir. Sadece artan grafit miktarı, poroziteyi olumlu yönde etkilemiş bir miktar daha düşürmüştür. b grubu numuneler porozite ve hacim ağırlığı açısından daha iyi sonuç vermiştir.



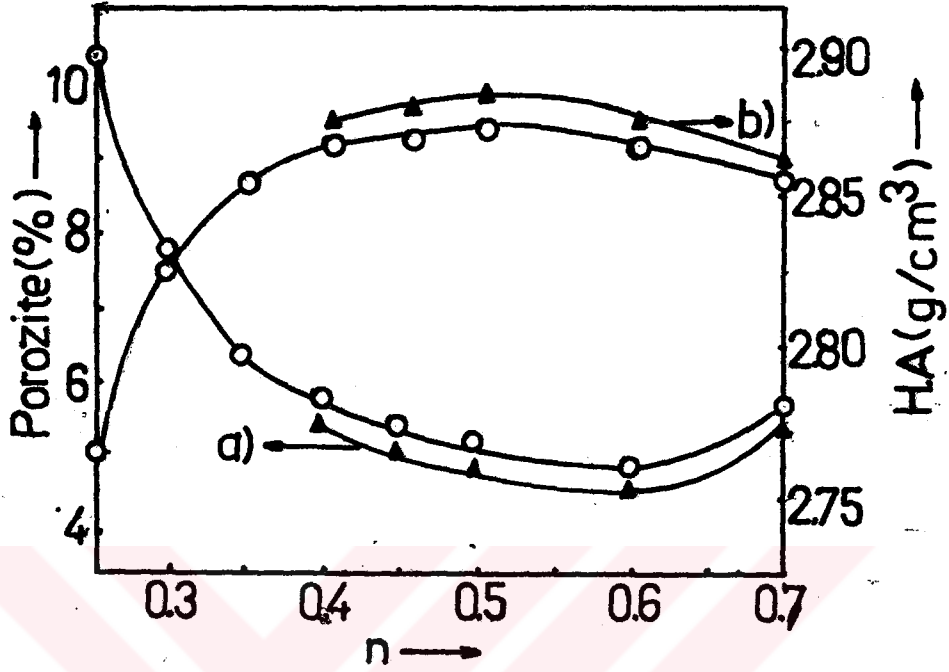
ŞEKİL: 7.5. n İle Karakterize Edilen Tane Boyutu Dağılımıyla, Temperlenmiş % 10 Grafit İçeren Magnezit-Grafit Numunelerin a-porozite değişimi, b-hacim ağırlığı değişimi (O:a grubu numuneler, ▲:b grubu numuneler).

7.2.3. C Grubu Numune Sonuçları

Bu grupta hazırlanan numuneler % 15 grafit ihtiva etmektedir. Şekil 7.6.a'da da görüldüğü gibi bu grupta ki numuneler B grubundakiler gibiyaklaşık aynı poroziteye sahiptir. Bu aşamada, yüksek seviyede grafit ilavesinin yapıya kazandırdıkları yanında getirdiği bir takım dezavantajlarının da olduğu ortaya çıkmaya başlamıştır.

Nitekim bir optimizasyon sözkonusudur. Yani grafit miktarı arttıkça, grafitin sisteme kazandırdığı preslenebilir kalibiyetini arttırma olgusu, artık grafit pullarının yapıya hakimiyeti de göz önüne alınarak değerlendirilmelidir. Öyleki grafit, belli bir seviyeye kadar ilave edildiği zaman magnezit taneleriyle birlikte paketlenerek sistemi düşük porozite değerlerine taşır. Ancak grafit pulları yapıya hakim olmaya başladığında bunların birbirleriyle oluşturmaya çalışacakları paketlenme (aglomerasyon) de söz konusu olacaktır. Daha önce yapılmış olan araştırmalar ise grafit pullarının birbirleriyle iyi yoğunlaşamadıklarını göstermektedir [27]. Yani sistemi bir bütün olarak düşünecek olursak, bir yanda magnezit taneleriyle paketlenen grafit pulları, diğer yanda da kendi aralarında paketlenmeye çalışan grafit pulları bulunmaktadır. % 15 grafit içeren böyle bir sistem, elde edilen sonuçların ışığında bir optimum noktadır. Bu noktadan sonra yapılacak grafit ilavesi poroziteyi olumsuz yönde etkileyecektir.

C grubu çalışmada minimum poroziteyi $n=0.6$ değerinde ulaşılmıştır. Porozite $n=0.6$ için a grubu numunelerde % 5, b grubunda ise % 4.5'tir. Eğrinin karakteristiğinde fazla bir değişim söz konusu değildir. Fakat minimum porozite $n=0.6$ 'da yakalanmıştır. Elde edilen sonuçlardanda görüldüğü gibi minimum porozite, A ve B grubu çalışmalara kıyasla daha yüksek n değerinde ($n=0.6$) oluşmuştur. Buda grafit yapıya hakim olmaya başladığı zaman sıkı paketlenmenin, $n=0.5$ 'e göre daha kaba tane dağılımına sahip $n=0.6$ noktasında oluşabileceğini gösterebilir. Elde edilen sonuçlar, böyle bir eğilimin olduğunu göstermektedir.



ŞEKİL: 7.6. n ile Karakterize Edilen Tane Boyutu Dağılımıyla, Temperlenmiş % 15 Grafit İçeren Magnezit-Grafit Numunelerin a- Porozite değişimi, b-Hacim ağırlığı değişimi, (O:a grubu numuneler, ▲: b grubu numuneler).

Şekil 7.6.b'de ise, ilave edilen grafit miktarının B grubuna göre daha da artmasıyla, hacim ağırlığı değerlerinin biraz daha düştüğü görülmektedir. Eğrinin karakteristiğinde değişim yoktur. Maksimum hacim ağırlığı değerleri $n=0.5$ için a grubu numunelerde 2.87 g/cm^3 , b grubunda 2.88 g/cm^3 'tür.

C grubu çalışmada porozite değerinin, B'ye nazaran pek değişmediği, minimum poroziteye karşılık gelen n de, gerinin $n=0.5$ 'den $n=0.6$ 'ya kaydığı görülmüştür. Fakat

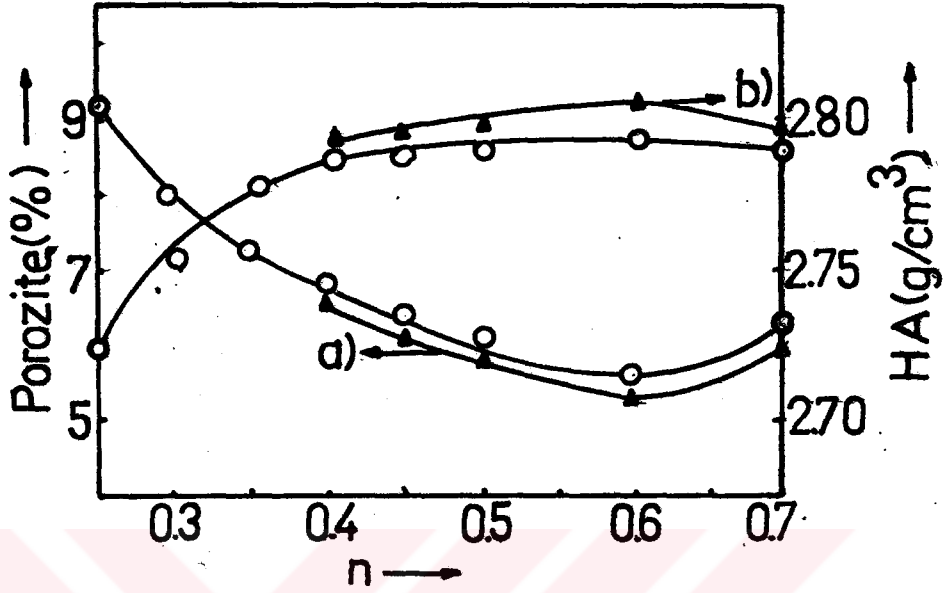
maksimum hacim ağırlığı $n=0.5$ değerinde olduğundan, bu noktadan sonra hacim ağırlığının düşmesiyle beraber poroziteninde $n=0.6$ değerine kadar düşmesi, kapalı porların artması şeklinde yorumlanabilir.

7.2.4. D Grubu Numune Sonuçları

Bu grupta hazırlanan numuneler % 20 grafit ihtiva etmektedir. Şekil 7.7.a'da C grubu çalışmada sözü edilen grafit miktarının belli bir optimum noktadan sonra artmasıyla, porozitenin yükselme eğilimine girdiği görülmektedir. Nitekim % 4.5-5'lerde olan minimum porozite değeri bu grup çalışmada yaklaşık % 5.5 olmuştur. Bu grafit pullarının kendi aralarında paketlenmelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Minimum porozite değerine karşılık gelen n değeri ise 0.6'dır. Bu noktadaki porozite değeri, a grubu numunelerde % 5.6 b grubunda ise % 5.3'tür.

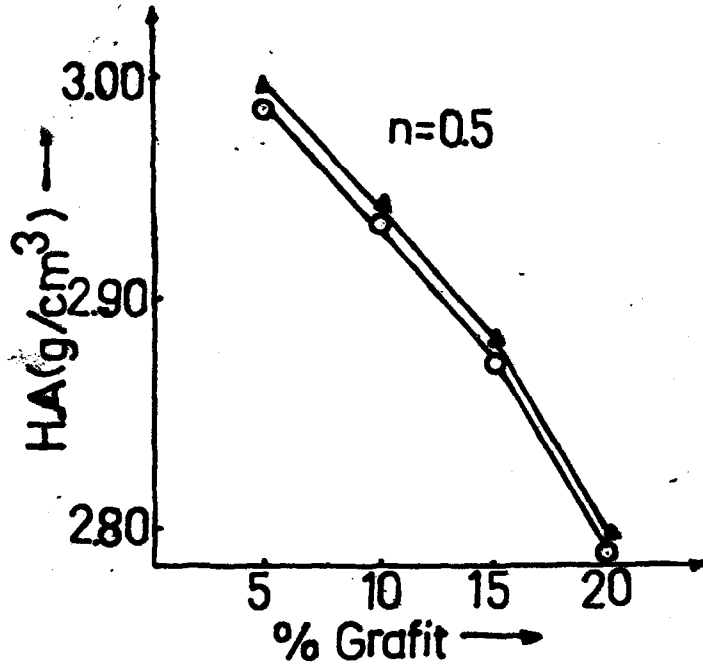
Şekil 7.7.b'de ise hacim ağırlığındaki genel düşüş eğilimi ve maksimum hacim ağırlığına karşılık gelen $n=0.6$ değeri görülmektedir. Bu noktaki hacim ağırlığı değerleri, a grubu numunelerde 2.79 g/cm^3 b grubunda ise 2.80 g/cm^3 'tür.

Genel olarak D grubu çalışmada, C grubu çalışmaya kıyasla minimum porozite değerinin bir miktar artış gösterdiği, minimum porozite ve maksimum hacim ağırlığı değerinin $n=0.6$ 'da olduğu görülmüştür.



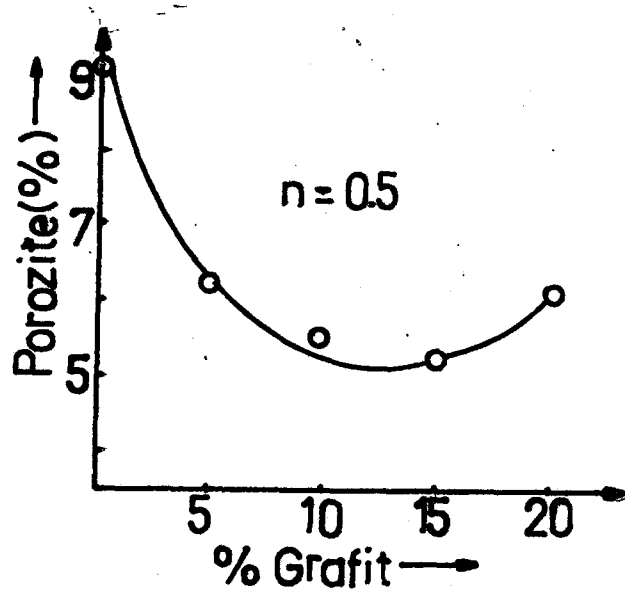
ŞEKİL: 7.7. n İle Karakterize Edilen tane Boyutu Dağılımıyla, Temperlenmiş % 20 Grafit İçeren Magnezit-Grafit Numunelerin a-porozite değişimi, b-hacim ağırlığı değişimi (O:a grubu numuneler, ▲: b grubu numuneler)

Yukarıda incelenmiş olan 4 grup çalışmada süzü edilen değerler, daha önceden belirtildiği gibi preslenmiş ve 200°C'de temperlenmiş numunelere aittir. Preslenmiş numunelerin boyut ölçümü yoluyla bulunan hacim ağırlığı değerleri ise temperlenmiş numunelerden yaklaşık 0.05g/cm³ daha fazladır. Bu farklılaşma, karışımda kullanılan % 5 oranındaki reçinenin yapısındaki yaklaşık % 30 oranındaki uçucunun temperleme esnasında uzaklaşıp boşluk bırakmasından kaynaklanmaktadır.



ŞEKİL: 7.8. $n=0.5$ İçin Grafit miktarının Fonksiyonu Olarak Magnezit-Grafit Numunelerin Hacim Ağırlığı Değişimi (O:a grubu numuneler,▲:b grubu numuneler).

Şekil 7.8.'de daha önceki çalışmalarda sözü edilen ilave edilen grafit miktarının artmasıyla ortaya çıkan hacim ağırlığının düşüş eğilimi açık olarak görülmektedir. Burada göze çarpan en önemli nokta, hacim ağırlığı değişiminin % 20 grafit içeren numunelerde lineerden sapma eğilimi göstermiş olmasıdır. Normalde beklenen değerlerden daha düşük hacim ağırlıkları elde edilmiştir. Bu grafitin paketlenme esnasında gösterdiği dezavantajdan kaynaklanabilir.

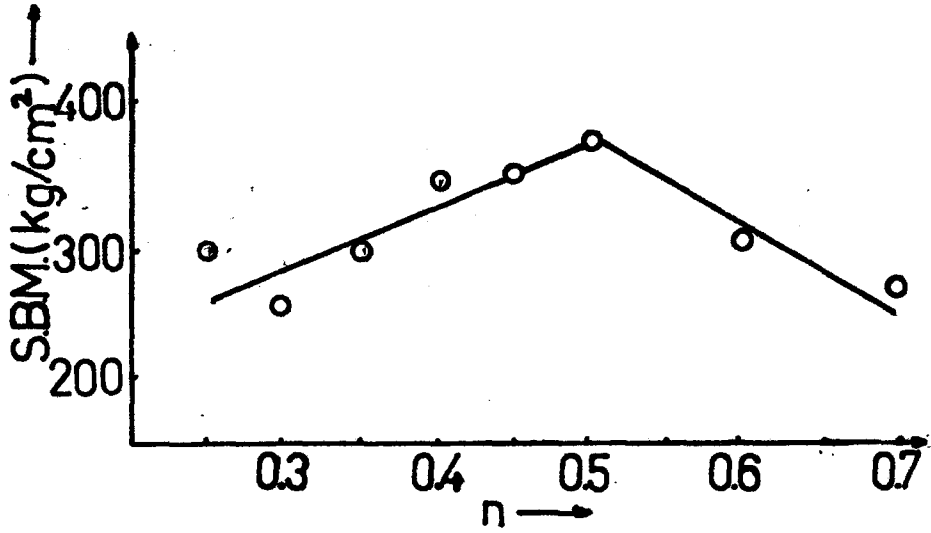


ŞEKİL:..7.9. $n=0.5$ için Grafit Miktarının Fonksiyonu Olarak Magnezit-Grafit Numunelerin Porozite Değişimi (a grubu numuneler)

Şekil 7.9.'da ise ilave edilen grafit miktarının, porozite üzerine etkisi görülmektedir. Buradanda anlaşıldığı gibi sabit bir n değerinde yapıya ilave edilen grafit, poroziteyi belli bir noktaya kadar düşürmekte, bir optimumdan sonra ise poroziteyi artırıcı etkisi ağır basmaktadır (Bölüm 7.2.3).

7.3. Soğukta Basma Mukavemeti Deneyi Sonuçları

Bu aşamada yapılan deneylerin sonucunda, soğukta basma mukavemetinin, magnezit-grafit numunenin sıkı paketlenmesinin bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkmıştır. Şekil 7.10.'da da görüldüğü gibi maksimum mukavemet, $n=0.5$ noktasında elde edilmiştir. Bu noktada numune, maksimum hacim ağırlığına ve minimum poroziteye sahiptir (Bölüm 7.2.2). Mukavemet değişiminin karakteristiği ise hacim ağırlığı değişimine benzemektedir. Belli bir noktadan sonra mukavemet değeri düşmeye başlamaktadır.



ŞEKİL: 7.10. n İle Karakterize Edilen Tane Boyutu Dağılımıyla Temperlenmiş % 10 Grafit İçeren Numunenin Mukavemet Değişimi (a grubu numuneler).

Aynı tür değişim, farklı oranda grafit içeren numunelerde de görülmüştür. Fakat maksimum mukavemet değerleri artar grafit miktarıyla azalmaktadır. Dolayısıyla en düşük mukavemet değerleri % 20 grafit içeren magnezit-grafit numunelerde elde edilmiştir.

7.4. Antioksidan Katkılı Deneylerin Sonuçları

Çalışmanın bu kısmında, uygulama için en uygun ham-madde granülasyonu belirlendikten sonra bu tip tuğlaların ömürlülerinin kısılmasına neden olan grafitin çalışma sıcaklığındaki oksitlenme davranışı incelenmiş ve bunun nasıl iyileştirileceği araştırılmıştır. Çalışmanın iki gruba ayrılması ve değerlendirmeninde ona göre yapılması uygun görülmüştür. Birinci grupta, belli oranlarda yapıya ilave edilen antioksidanların zamanın fonksiyonu olarak etkinlikleri incelenmiştir. İkinci grupta ise,

yapıya değişik kombinasyonlarda karıştırılarak ilave edilen antioksidanlardan sabit bir sürede hangisinin daha etkili olduğu araştırılmıştır.

7.4.1. Oksitlenme Süresinin Etkisi

İlk grup çalışmada antioksidan olarak

1- Yalnız Al (% 2)

2- Yalnız Si (%2)

3- Al-Si Karışımı (% 1 + %1) kullanılmıştır.

Deneylerde numuneler, 1500°C sıcaklıkta değişik sürelerde bekletilmişler, sonuçlar ise ağırlık kaybı yüzdesi olarak hesaplanmıştır. Bu deneylerde grafit içeriği en yüksek olan % 20 grafit (A tipi) içerikli, n=0.5 olan b grubu (max. 4 mm tane boyutu) numuneler kullanılmıştır. Bu numunelerdeki bileşim aşağıdaki gibidir:

% 20 Grafit
% 78 Magnezit
% 2 Antioksidan
+ % 5 Reçine

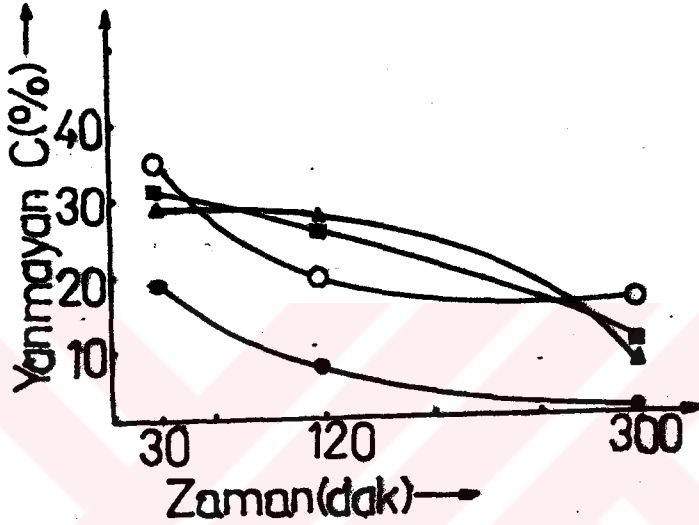
Oksitlenmiş numunelerin deney sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Bu deneylerde elde edilen genel sonuç, sürenin artmasıyla birlikte oksitlenen karbon miktarının arttığı şeklindedir. (Şekil 7.11). Nitekim hiç antioksidan içermeyen numunelerde (0 numunesi) 30 dakika sonunda yaklaşık % 20'lerde olan yanmayan karbon oranı, 300 dakika sonunda yaklaşık % 0'a gelmiştir. Diğer antioksidanlı numuneler incelendiğinde ise, % 2 Al içeren numunelerin yaklaşık ilk üç saat içinde en iyi sonucu verdiği gözlenmiştir. Fakat sürenin uzamasıyla birlikte % 2 Si

TABLO: 7.1. 1500°C'de Oksitlenen % 20 Grafit İçerikli (A tip) Numunelerinin
Deney Sonuçları.

Süre	30 Dakika				120 Dakika				300 Dakika			
	Si	Al	Al-Si	O	Si	Al	Al-Si	O	Si	Al	Al-Si	O
Antioksi.Cinsi												
İlk Ağırlık(g)	139.8	140.0	139.5	139.2	139.9	140.2	139.7	139.9	140.1	140.9	139.8	139.8
Son Ağırlık(g)	120.2	118.5	120.4	11.50	115.7	118.3	117.4	112.2	114.8	112.4	112.9	110.2
Fark (g)	19.6	21.5	19.1	24.2	24.20	21.90	22.3	27.7	25.3	27.6	26.9	29.6
% Yanan kısım	14.02	15.36	13.69	17.39	13.30	15.62	15.96	19.8	18.06	19.71	19.24	21.17
% Yanmayan kısım	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18	21.18
Fark (%)	7.16	5.82	7.49	3.79	2.88	5.56	5.22	1.38	3.12	1.47	1.94	0.01
% Yanan C	66.19	72.52	64.64	82.11	62.80	73.75	75.35	93.48	85.27	93.06	90.84	99.95
% Yanmayan C	33.81	27.48	35.36	17.89	37.20	26.25	24.65	6.52	14.73	6.94	9.16	0.05

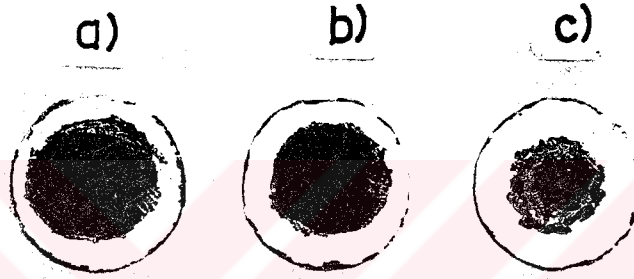
içeren numunelerde % yanmayan karbon oranı pek değişmediği halde, % 2 Al içeren numunelerde bu oran ani olarak düşmektedir. % 1 Al-%1 Si karışımı ise her ikisinin bileşkesi şeklinde davranmakta ve zamanın fonksiyonu olarak lineer bir değişim göstermektedir.



ŞEKİL: 7.11. 1500°C'de Oksitlenen % 20 Grafit İçerikli (A tip) Numunelerin Deney Sonuçları (O: Si katkılı, ■:Al-Si katkılı, ●: Katkısız, ▲:Al katkılı)

Buradan çıkan sonuç Al'nin koruyucu etkisinin daha fazla olduğu fakat sürenin uzamasıyla birlikte Si'nin daha iyi sonuç verdiğiidir. Bu malzemenin yapısında meydana gelen değişimlerle ilgilidir. Nitekim sıcaklığın artmasıyla birlikte yapı bileşenlerinin karşılıklı etkileşimleri sonucu karbürler oluşmaya başlamaktadır. Burada oluşan ilk karbür SiC olmasına rağmen Al_4C_3 'den daha kararlı olduğundan uzun süre bozunuma uğramamaktadır. Bu arada Al_4C_3 , sıcaklığın ve sürenin etkisiyle Al_2O_3 'e dönüşmekte bu ise kısa sürelerde tuğlada bulunan karbonun Al tarafından oksidasyondan daha iyi bir şekilde

korunmasını sağlamaktadır. Fakat sürenin uzamasıyla birlikte Al etkisini kaybetmekte ve oksidasyonda artma görülmektedir (Şekil 7.12) Si içeren numunelerde ise başlangıçta kötü olan oksidasyon direnci sürenin artmasıyla birlikte pek fazla değişime uğramamaktadır (Bölüm 4.3.2).



ŞEKİL: 7.12. 1500°C'de Oksitlenen % 20 Grafit İçerikli (A tip)Si Katkılı Numunelerin Oksitlenmiş Kesitleri. a-30 dakikalık b- 120 dakikalık c-300 dakikalık.

Malzemenin yapısında meydana gelen bir diğer değişimde ilave edilmiş olan antioksidanların etkisiyle antioksidan bir gazın oluşumudur. (Bölüm 4.3.2). Araştırılan metaller arasında bu gazı oluşturma eğilimi en yüksek olan Al'dır. Dönüşüm karbonun oksidasyonu henüz başlamadan olmakta ve kısa süreli çalışmalarda Al, daha etkin bir rol oynamaktadır. Nitekim sürenin uzamasıyla etkisini kaybetmektedir. Si ise burada antioksidan gazı, karbonun oksidasyonunun en hızlı olduğu bölgede oluşturmakta ve başlangıçta hızlı oksitlenen karbonun

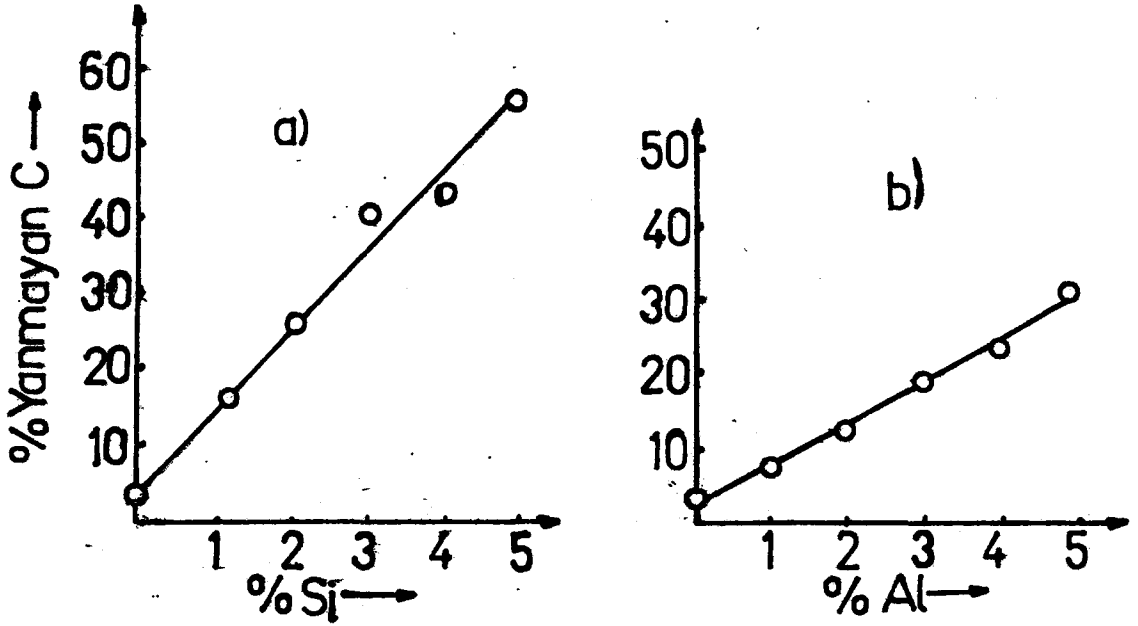
oksidasyonunu bu noktadan sonra etkin bir şekilde önlemektedir. Ayrıca Si ilaveli tuğlalarda, Mg antioksidan gazının yanısıra SiO gazında oluşumu söz konusudur. SiO'da aynı şekilde tuğlanın iç yapısında oluşmakta ve sıcak tuğla yüzeyine doğru hareket edip Mg ile birlikte oksitlenmekte ve bu şekilde karbonun oksidasyonuna engel olmaktadır.

7.4.2. Antioksidan Miktarının Etkisi

İkinci grup çalışmada ise antioksidan miktarı, % 1'den başlayarak kademeli olarak % 5'e kadar artırılmıştır. Burada oksitlenme süresi 5 saat olarak sabit tutulmuştur. Aşağıdaki tabloda, oluşturulan grupların antioksidan bileşimleri görülmektedir.

Al	Si	Si-Al	Si-Al	Si-Al	Si-Al
-----	-----	-----	-----	-----	-----
%1	%1	% 1+1	%2+1	%3+1	4+1
2	2	1+2	2+2	3+2	
3	3	1+3	2+3		
4	4	1+4			
5	5				

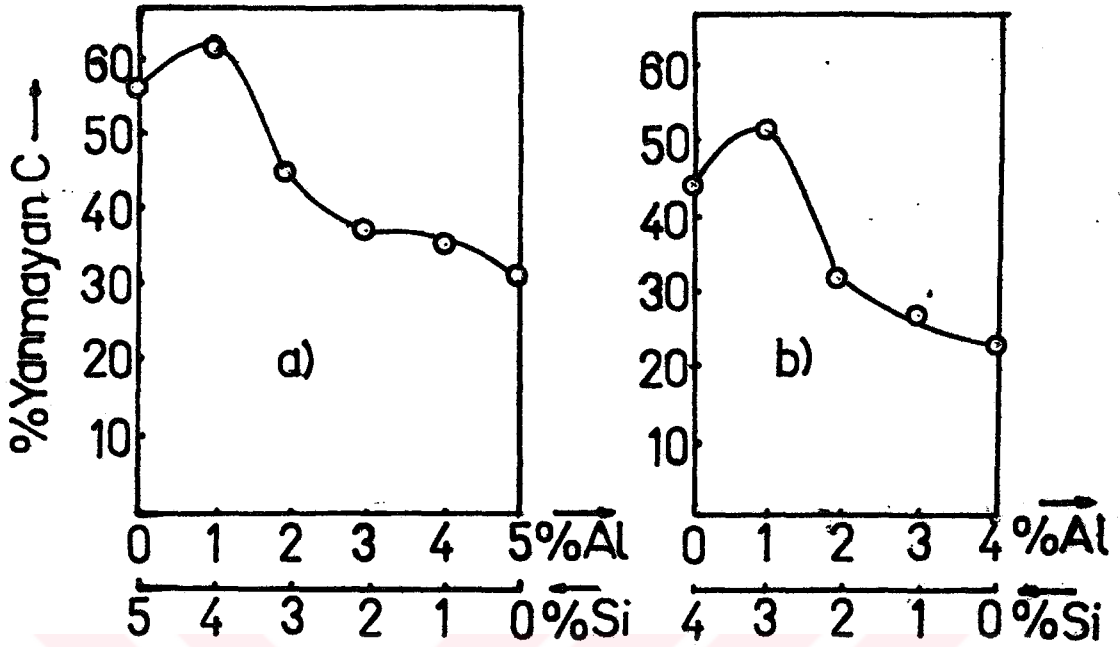
Şekil 7.13.a.b'de artan Si ve Al içeriğiyle tuğlanın oksidasyona karşı direncinin arttığı görülmektedir. Yani artan Si veya Al miktarıyla, yapıda oksitlenmeden kalan karbon artmakta % 5 Si için yaklaşık % 60'lara % 5 Al içinse % 30'lara çıkmaktadır. Burada ayrıca, Si'nin daha iyi bir antioksidan olduğu bir kere daha açıkça görülmektedir.



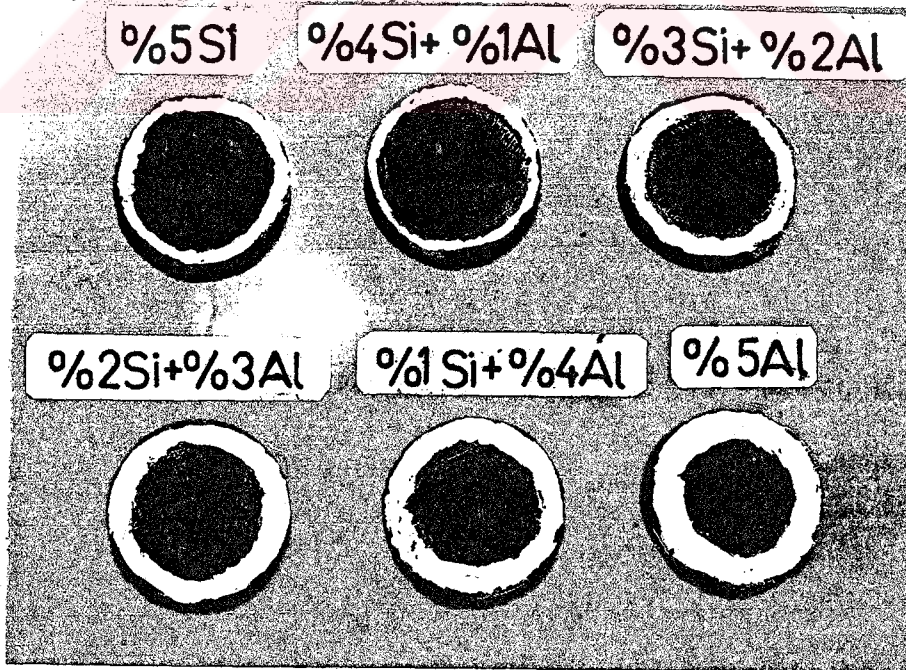
ŞEKİL: 7.13. % 20 Grafit İçerikli (A tip) Magnezit-Grafit Tuğlanın 1500°C'de Oksitlenmesine, a-Si'nin etkisi, b-Al'nin etkisi.

Şekil 7.14.a.b'de bir karışım halinde tuğlaya katılan antioksidanların, karışımda mevcut Al oranı arttığında etkinlik derecelerinin azaldığı ve sonuçta da oksitlenmeden kalan karbon miktarında azalış olduğu görülmektedir.

Toplam % 5 antioksidan ilavesiyle , % 5 Al için oksitlenmeden kalan karbon miktarı % 30'a kadar, toplam % 4 antioksidan ilavesinde de % 4 Al için % 20'e kadar düşmektedir. Yalnız % 4 Si+% 1Al ve % 3 Si+% 1Al karışımlarıyla elde edilen sonuçlar ilginçtir. Nitekim bu orandaki karışımlarla, deneylerde en yüksek verim alınmıştır. Bu olay Şekil 7.14.a.b'de piklerle kendini gösterdiği gibi Şekil 7.15.'de de açıkça görülmektedir. Burada oksitlenmeden kalan tuğla kesiti % 4Si+%1 Al için maksimum alana sahiptir. Tuğla kesitinin ortasındaki siyah bölge oksitlenmemiş alanı temsil eder.

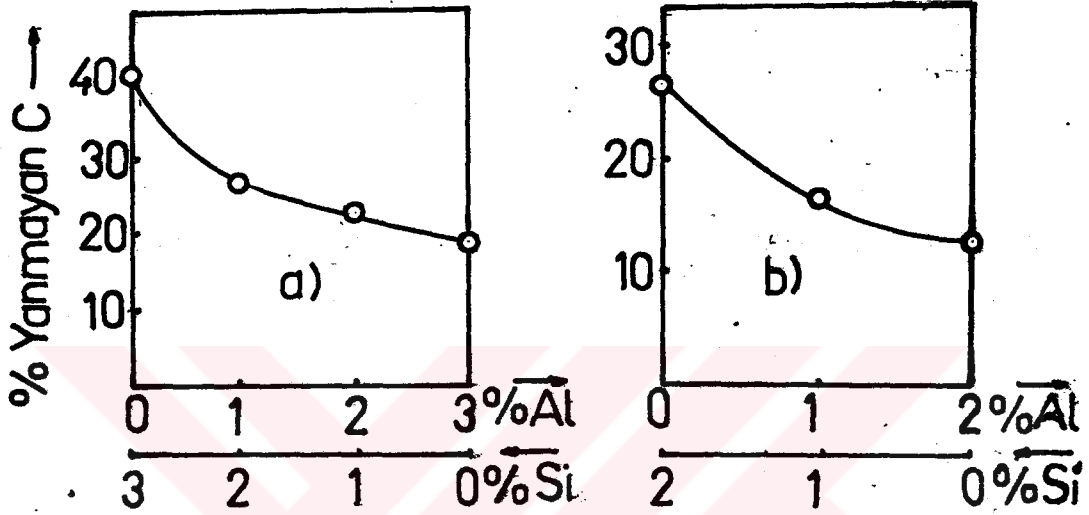


ŞEKİL: 7.14. % 20 Grafit İçerikli (A tip) Magnezit Grafit Tuğlanın 1500°C de Oksitlenmesine, a-Toplam % 5 b-toplam % 4 antioksidan ilavesinin etkisi.



ŞEKİL: 7.15. Toplam % 5 Antioksidan İçeren % 20 Grafit İçerikli (A tip) Magnezit-Grafit numunenin 1500°C de Oksitlenmiş kesitleri.

Şekil 7.16.a.b'de ise toplam %3 ve % 2 antioksidan içeren numunelerin oksitlenme deneyi sonuçları görülmektedir. Burada en iyi sonucu yalnız % 3 Si ve % 2 Si içeren numuneler vermiştir. Al ilavesiyle oksitlenen karbon miktarındaki artış burada da görülmektedir.

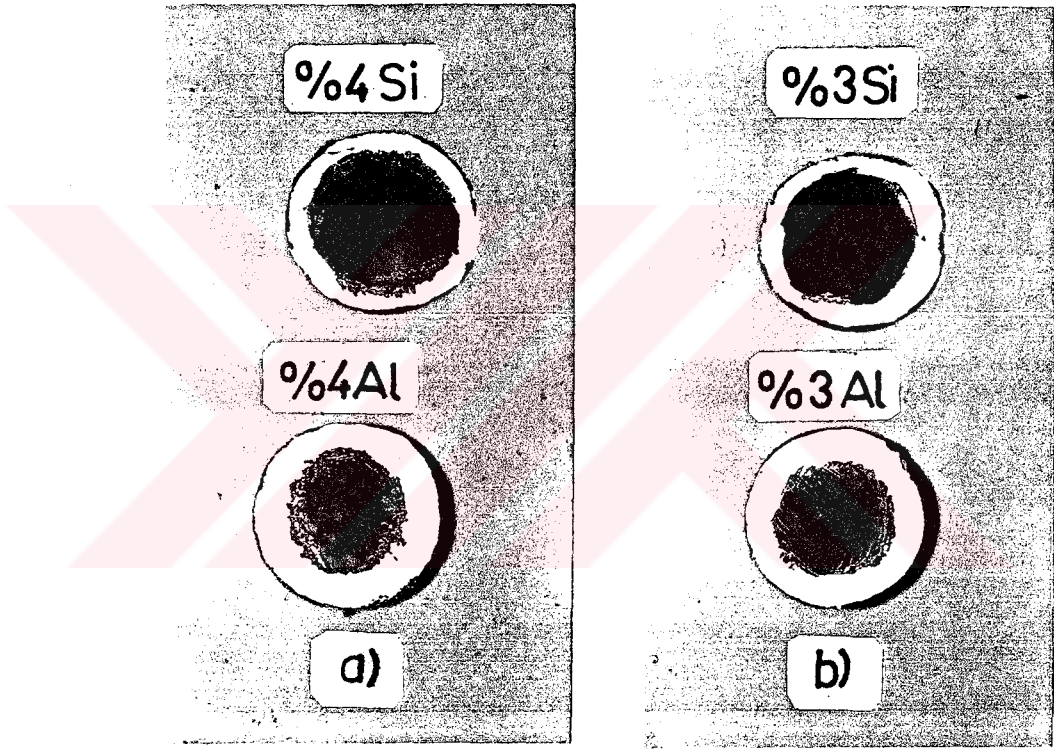


ŞEKİL: 7.16. % 20 Grafit İçerikli (A tip) Magnezit-Grafit Numunenin 1500°C'de Oksitlenmesine a- Toplam % 3 antioksidanın b- Toplam % 2 antioksidanın Etkisi.

Aşağıdaki şekilde artan Al miktarıyla antioksidan etkinin azaldığı açıkça görülmektedir. Burada gerek % 3 Al, % 3 Si gerekse % 4 Al, % 4 Si ilavesi karşılaştırıldığında, en iyi sonucu Si ilavesinin verdiği açıkça bellidir.

İkinci grup çalışma sonuçlarını genel olarak ele alacak olursak, gerek kombinasyon gerekse saf halde numuneye ilave edilen antioksidan miktarının artmasıyla, oksitlenmeden kalan karbon miktarlarında artış gözlenmiştir. Örneğin, % 2 Si ilavesiyle % 25'lerde olan bu

oran % 4 Si-% 1 Al kombinasyonunun ilavesiyle yaklaşık %60'lara çıkmıştır. Şayet antioksidanların oksitlenmeye karşı gösterdikleri direnci göz önüne alırsak, % 4 Si+ % 1 Al kombinasyonu en iyi sonucu vermektedir (Bu çalışma için). Fakat üretim aşamasında seçilecek antioksidan maddenin ve miktarının belirlenmesinde diğer parametrelerde göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin, antioksidan miktarı ve türündeki değişimin, tuğlanın mekanik ve termal özelliklerini etkisi önceden araştırılmalıdır.



ŞEKİL: 7.17. % 20 Grafit İçerikli (A tip) Magnezit-Grafit Numunenin 1500°C'de Oksitlenmiş
a- Toplam % 4 antioksidan ilaveli,
b- Toplam % 3 antioksidan ilaveli kesiti.

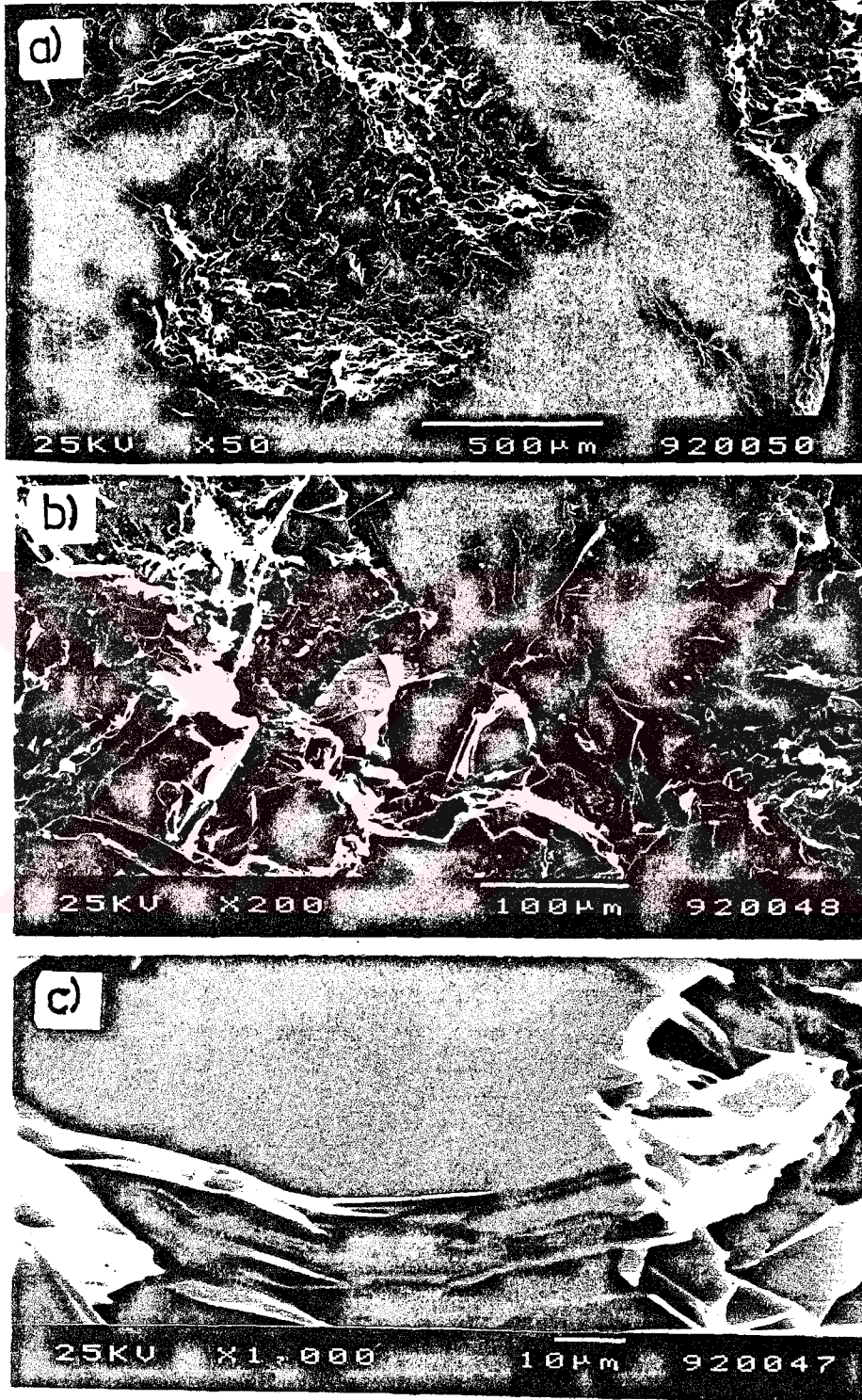
7.5. Mikroyapı İncelemeleri Sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde magnezit-grafit karışımından hazırlanmış olan numunelerin morfolojik incelemesi yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ilk olarak seçilmiş olan % 5 ve % 20 grafit içerikli numunelerden ($n=0.5$) incelenmek üzere parçalar alınmış ve bunlar karbon kaplama işlemine tabi tutulmuşlardır. Karbon kaplama işlemi bitirildikten sonra hazırlanmış olan numunelerin, Jeol-JSM-T330 modeli elektron mikroskopunda mikroyapıları incelenmiştir. İnceleme esnasında iki farklı numunenin farklı bölgelerinden, farklı büyütme oranlarında fotoğraflar da çekilmiştir.

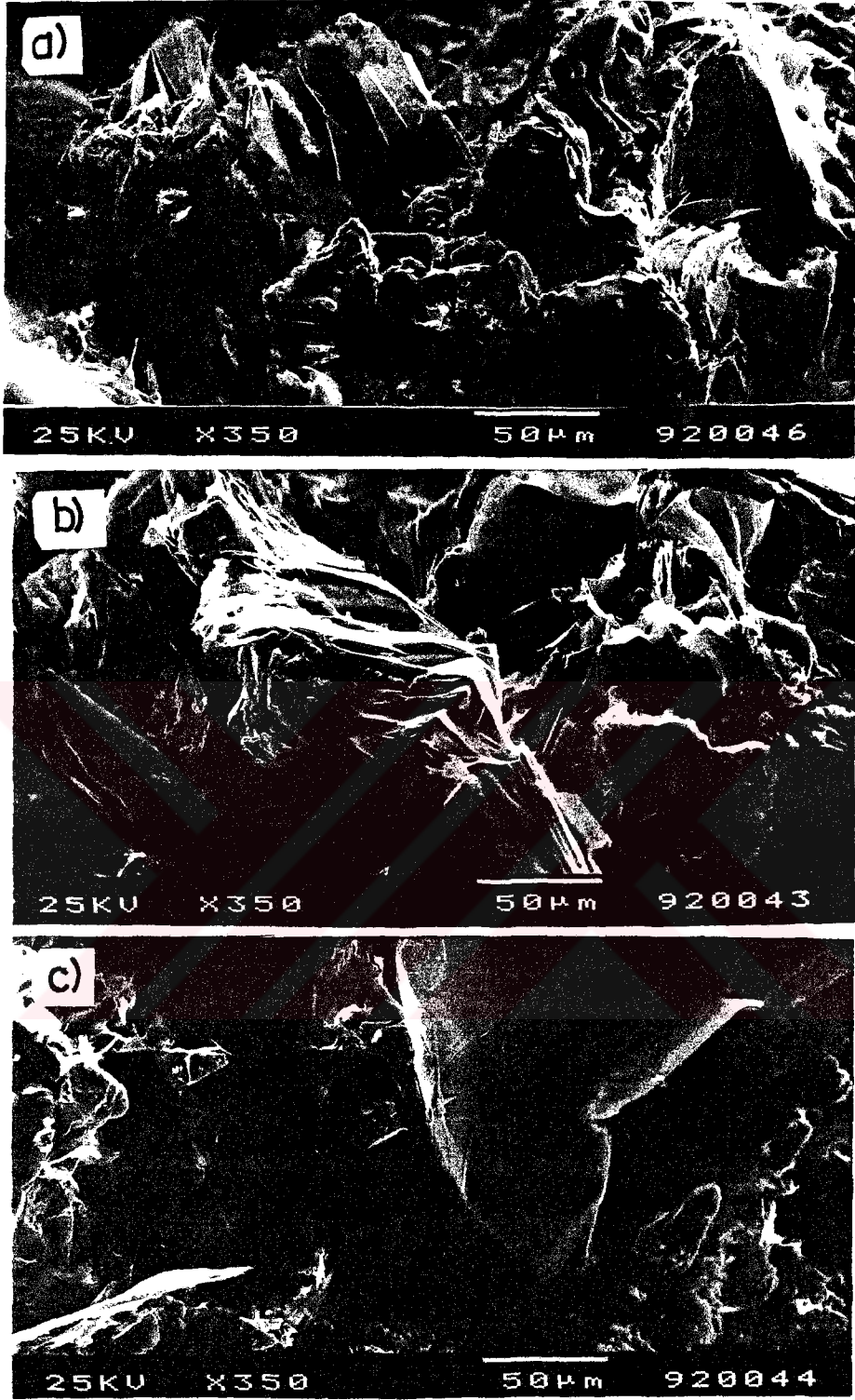
Şekil 7.18.a'da, % 5 grafit içeren numunenin genel bir görüntüsü bulunmaktadır. Burada grafit pulları ile magnezit tanelerinin birlikte oluşturdukları paket yapısı görülmektedir. Şekil b'de de daha iyi görüldüğü gibi grafit pulları, magnezit tanelerinin etrafını sarmakta, uygulanan pres basıncının etkisiyle de yapıyı daha düşük porozite değerlerine taşımaktadır. Bu ise yapının daha sıkı bir şekilde paketlenmesi anlamına gelmektedir. Şekil c'de ise grafitin tabakasal yapısı açıkça görülmektedir.

% 20 grafit içeren numunedeki magnezit ve grafit tanelerinin dağılımı ise Şekil 7.19.a ve b'de görülmektedir. Burada ağırlıkça artan grafit miktarından dolayı numunenin yapısında bir takım değişimler olmuştur. Bunlardan en önemlisi grafit pullarında görülen kümeleşmelerdir. Nitekim artan grafit içeriklerinde, bir noktaya kadar paketlenmeyi kolaylaştıran grafit, bu noktadan sonra kendi arasında aglomere olmaya çalışmakta buda paketlenmeyi kötü yönde etkilemektedir. Çünkü grafit taneleri kendi aralarında kötü paketlenmektedirler.

(Bölüm 7.2.3) Şekil c'de ise grafit yapısı görülmektedir.



ŞEKİL: 7.18. % 5 Grafit İçerikli Numunenin SEM Görüntüleri, a- Genel Görünüş, b- MgO ve grafit tanelerinin dağılımı c- Grafit yapısı.



ŞEKİL: 7.19. % 20 Grafit İçerikli Numunenin SEM Görüntüleri.

- a- Genel Görünüş
- b- MgO ve grafit tanelerinin dağılımı
- c- Grafit yapısı.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

GRANÜLASYON DENEYİ SONUÇLARI

1- Magnezit-grafit karışımlarıyla yapılan granülasyon çalışmalarında, bütün grafit miktarı aralığı için, sabit bir grafit oranında, n değerinin ($n=0.25$ 'ten başlayarak) artmasıyla birlikte porozitede ani bir düşüş görülmüş ve bu durum $n=0.5-0.6$ aralığına kadar devam etmiştir. Bu noktadan sonra ise porozitede yavaş bir artış eğilimi olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmalarda porozite düşüşü, ters orantılı olarak hacim ağırlığı artışıyla beraberinde getirmiş ve en yüksek hacim ağırlığı değeri $n=0.5-0.6$ aralığında yakalanmıştır. Aynı türden bir değişim, mukavemet değerlerinde de görülmektedir. En yüksek mukavemet değerinin, minimum porozite ve maksimum hacim ağırlığının meydana geldiği en sıkı paketlenmiş yapıda ortaya çıktığı gözlenmiştir.

2- Çalışmanın bu kısmında, sabit bir n değerinde artan grafit miktarının, poroziteyi azaltıcı etki yaptığı görülmüş, ancak belli bir seviyeden sonra ($\sim 15\%$ grafit) porozitede tekrar artış eğilimi ortaya çıkmıştır. Bu seviye yapıya, optimum grafit ilave noktası olarak kabul edilebilir.

Elde edilen sonuçlardan, % 5'ten % 20'e kadar değişen grafit oranlarında magnezit-karbon tuğla yapmak için, en uygun tane boyut dağılımının $n=0.5$ değerine denk olduğu ve hazırlanan karışımda maksimum 4 mm

magnezit tane boyutu kullanmanın porozite, hacim ağırlığı ve mukavemet açısından avantaj sağladığı görülmektedir. $n=0.5$ değeri, pratikte tane iriliği dağılımı açısından $>2\text{mm}$ üzeri % 34.02, $2-0.5$ arası % 37.26, $<0.5\text{ mm}$ altı % 28,72'lik bir dağılımı ifade etmektedir.

ANTIOKSİDAN DENEYİ SONUÇLARI

1- Çalışmanın ikinci bölümünde, antioksidan olarak yapıya ilave edilen metallerin (Al,Si) miktarının artmasıyla birlikte refrakterin oksidasyon direncinin de doğrusal olarak arttığı görülmüştür.

2- Belirli miktardaki bir metal ilavesi durumunda ise refrakterin oksidasyon direncine kısa süreli deneylerde Al'nin, uzun süreli deneylerde ise Si'nin daha iyi etki yaptığı görülmüştür.

3- Al-Si karışımı şeklinde yapılan metal ilâvelelerinde ise en iyi oksitlenme direncini % 4 Si + % 1Al karışımı sağlamıştır. Ayrıca karışımdaki Al miktarının artmasının, oksidasyon direnci üzerine yeteri kadar olumlu etkisi olmadığıda görülmüştür.

Bu bölümde elde edilen sonuçlardan, % 20 grafit içeren refrakterlerde ilave edilmesi gereken antioksidan metal miktarının % 5 olduğu, ancak ilave edilen antioksidanın, tuğlanın diğer özellikleri üzerine de olumsuz etkisi olacağı düşünüülerek, antioksidan miktarı ve cinsi açısından bir optimizasyona gidilmesi gerektiği görülmektedir.

ÖNERİLER

1- Bu çalışmada yurdumuzda üretilen sinter magnezit kullanılmıştır. Aynı deneyler, değişik magnezit kaynakları kullanılarakta tekrarlanabilir.

- * Deniz suyu magnezit
- * Ergimiş (Fused) magnezit

2- Yapılan bu çalışmalar ışığında, morfolojisi, tane iriliği ve safiyeti farklı grafit kaynakları kullanılarakta granülasyon ve oksitlenme deneyleri tekrarlanabilir.

3- Çalışmada reçine miktarı % 5 olacak şekilde sabit alınmıştır. İlerki çalışmalarda bu miktarın değişiminin, porozite, mukavemet ve oksitlenme davranışı üzerindeki etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] HÜTTIG, G.F., A.VIDMAJER, Z. anorg, allg.Chem.Bd.272, S.40, 1953.
- [2] Vgl. MANEGOLD, E., Kapillarsysteme, Bd. 1.Heidelberg 1955.
- [3] HARDERS, F, S.KIENOW, Feuerfestkunde. Berlin 1960.
- [4] Didier-Werke A.G. Didier Feuerfest Tech.S.85/94 Weisbaden, 1974.
- [5] SMITH, W.O., Physics Bd. 3. S.139, 1932.
- [6] MANEGOLD, E., K.SOLF, Kolloid - Z.Bd.55, S. 273, 1931.
- [7] WESTMAN, A.E.R., H.R.HUGILL, J.Amer, Ceram.Soc.Bd.13, S.767, 1930, ve Bd.19, S.127, 1936.
- [8] MANEGOLD, E.R., HOFMANN, U.K.SOLF, Kolloid-Z., Bd.56, S.142, 1931.
- [9] ANDREASEN, A.H.M., Kolloid - Z.Bd.50, S.217, 1930. Kolloidchem.Beih.Bd.27, S.349/458/1928. VDI, Forschungsh.Nr.399, 1939.
- [10] FULLER, W.B., S.E.THOMPSON, Proc.Amer.Soc. Civil Engr.Bd.33, S.222, 1907.
- [11] BURMESTER, L., Z.angew Math.Mechan.Bd.4, S.33, 1924.
- [12] LITZOW, K., Glastechn.Ber .Bd.8, S.149/53, 1930.
- [13] KUKOLEW, G., Ogneupory Nr.4, S.4/10, 1933.
- [14] KLESER, R., Sprechsal, Keram, Glas.Email Bd. 68, S.582, 1932.
- [15] HAESE, Teodor, Haase Keram. S.51/3, 1970.
- [16] BOZKIR, K.Ö., Metalurji Dergisi, No:67-68, S.13/8.

- [17] ÖLTÜLÜ, F., Bazik Refrakter Hammaddeler, Konya Krom-Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş. Yayını, 1991.
- [18] Konya Krom-Magnezit Tuğla Sanayi Müessesesi Yayını S.14/5.
- [19] WALTER ZEDNICEK, L. Radex-Rundschau.Heft.4, S.666, 1985.
- [20] BROWN, A., GR Stein Refractories Ltd.Refractories Journal 2/1983 MARCH/APRIL.
- [21] RYMON-LIPINSKI, T., Stahl u. Eisen 108, Nr.25-26 S.1263/67, 1988.
- [22] RYMON-LIPINSKI, T., Neue Varianten der Technologie der Herstellung feuerfester Werkstoffe für Sauerstoffkonverter. Zeszyty Naukowe AGH Nr. 472 Ceramika Nr.41, Krokow.
- [23] YAMAGUCHI, A., Behaviour of Non-oxides added Carbon-Containing refractories, Symposium on Carbon-bonded Refractories, Amer. Ceram. Soc.Meeting April 1991.
- [24] DOTSCH, L., E.BRANDS, Kupplungs pindelpresse, Radex-Rundschau Heft.2/3, S.91/8, 1989.
- [25] Refratechnik, Leistungs programm. Stahl, Dezember 1990.
- [26] LUBABA, N.C., B.BRAND, and N.H.BRETT, Compaction Studies of MgO-Flake Graphite Mixtures Br., Ceram. Trans. J., 87, 158/63, 1988.
- [27] BRANT, P.O.R.C., T.W.BUTTON, and B.BRAND, Microstructure and Properties of Oxide-Graphite Composite Materials, School of Materials, University of Sheffield.

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Sinop'ta doğan İlker ÖZEN, ilk ve orta öğretimini bu ildeki muhtelif okullarda tamamlamış ve 1985 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümüne girmiştir. Bu bölümü 1989 yılında iyi bir dereceyle bitirdikten sonra aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Kısmen Almanca Programında Yüksek Lisans öğretimine başlamıştır. 1989-90 Eğitim yılında hazırlık sınıfına devam etmiş, 1990-91 eğitim yılında Yüksek Lisans derslerini başarmış olup, aynı yıl program gereği Almanya'ya gitmiştir. Burada çeşitli fabrikalarda bulunduktan sonra 1991-92 eğitim yılında, tez çalışmasını gerçekleştirme amacıyla SÜPERATEŞ A.Ş. ile ortak bir çalışma yürütmektedir.