

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SiAION KATKILI ALUMİNA ESASLI DÖKÜLEBİLİR
REFRAKTERLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selçuk Bulut YAZAN

Metalurji-Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SiAION KATKILI ALUMİNA ESASLI DÖKÜLEBİLİR
REFRAKTERLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Selçuk Bulut YAZAN
(506071306)**

Metalurji-Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ÖZGEN

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506071306 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Selçuk Bulut YAZAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SiAION KATKILI ALUMİNA EASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Serdar ÖZGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **25 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmalarım sırasında bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren sayın hocam Prof.Dr.Serdar ÖZGEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın her aşamasında hammadde ve malzemenin temininde ve deneysel aşamayı gerçekleştirmemde ekipmanlarını kullanmamı sağlayan METAMİN MÜMESSİLİK ailesine, çalışmalarım sırasında yardımcı esirgemeyen, bilgisiyle yol gösteren sayın Çağatay DURMUŞ'a sonsuz teşekkürler.

Tüm deneysel çalışmalarda bana yardımcı olan gösterdiği anlayıştan ve sabırdan dolayı Özgür Kadir BİRBEN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan Fatih YAZAN, Fatma Figen YAZAN ve Berk YAZAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2012

Selçuk Bulut YAZAN
(Seramik Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER.....	3
2.1 Genel Özellikler ve Uygulamaları	3
2.2 Dökülebilir Refrakterlerin Kompozisyonları	5
2.2.1 Bileşenler.....	5
2.2.2 Kalsine ve tabular alumina.....	7
2.2.3 Reaktif alumina.....	8
2.2.4 Spinel.....	9
2.2.5 Kalsiyum aluminat çimentosu.....	10
2.3 Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi.....	13
2.4 Dökülebilir Refrakterlerin Kullanım Alanları ve Gelişmeler.....	14
3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER.....	17
3.1 Genel Özellikler	17
3.2 Silisyum Nitrürün Yapısı.....	17
3.2.1 α -Si ₃ N ₄	20
3.2.2 β -Si ₃ N ₄	20
3.2.3 Silisyum nitrürde $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü	20
3.3 Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi	21
3.4 SiAlON Seramikleri	21
3.4.1 α -SiAlON seramikler	24
3.4.2 β -SiAlON seramikler	26
3.4.3 β -Sialon seramiklerinin kullanım alanları.....	28
3.4.4 β -Sialon seramiklerinin üretim yöntemleri	28
3.4.5 Reaksiyon sinterleme yöntemiyle β -Sialon üretimi.....	29
3.4.6 β -Sialon seramiklerinin sinterlenme karakteristiği	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
4.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri.....	33
4.1.1 Tabular alumina	33
4.1.2 Reaktif alumina	34
4.1.3 Çimento	35
4.1.4 Spinel (magnezyum aluminat)	36
4.1.5 Metalik silisyum.....	37
4.1.6 Dispersan (dağıtıcı)	38

4.2 Numunlerin Hazırlanması	38
4.2.1 Si ₃ N ₄ ve SiAlON tozlarının sentezlenmesi.....	38
4.2.1.1 Si ₃ N ₄ (silisyum nitrür) tozu sentezlenmesi.....	38
4.2.1.2 SiAlON tozu sentezlenmesi	40
4.2.2 Dökülebilir refrakter numunelerinin hazırlanması.....	42
4.3 Numunelere Yapılan Analizler ve İncelemeler	47
4.3.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi.....	47
4.3.2 Porozite ve yoğunluğun belirlenmesi.....	48
4.3.3 Soğukta basma mukavemetinin belirlenmesi	49
4.3.4 Termal şok dayanımının belirlenmesi	50
4.3.5 Termal genleşme-büzülme oranının tayini.....	50
4.3.6 Curuf korozyonuna karşı dayanımının belirlenmesi	50
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
5.1 Si ₃ N ₄ ve SiAlON Oluşumu ve Sentezlenmesi.....	53
5.1.1 Si ₃ N ₄ oluşumu ve sentezlenmesi	53
5.1.2 SiAlON oluşumu ve sentezlenmesi.....	59
5.2 SiAlON Katkısının Alumina Esaslı Dökülebilir Refrakterlere Etkisinin İncelenmesi	64
5.2.1 Yoğunluk ve görünür poroziteye etkisi	64
5.2.2 Soğukta basma mukavemeti üzerindeki etkisi	66
5.2.3 Termal şok dayanımı üzerine etkisi	66
5.2.4 Termal genleşme-büzülme oranına etkisi	67
5.2.5 Curuf korozyon direncine etkisi.....	68
5.3 Mikro Yapı İncelemeleri	69
5.3.1 Oksidan ortamda ısıtılma işlemi gören numunenin mikro yapısı.....	70
5.3.2 İndirgen Ortamda ısıtılma işlemi gören numunenin mikro yapısı.....	76
6. DEĞERLENDİRME.....	81
6.1 Sentezlenen SiAlON Tozu Bulunan Refrakter Malzeme ile SiAlON'suz Refrakter Malzemenin Karşılaştırılması	81
6.1.1 Yoğunluk ve görünür poroziteye etkisinin karşılaştırılması	81
6.1.2 Soğukta basma mukavemeti üzerindeki etkisinin karşılaştırılması.....	82
6.1.3 Termal şok dayanımı üzerine etkisinin karşılaştırılması	82
6.1.4 Curuf korozyonuna karşı dayanımlarının karşılaştırılması	83
GENEL DEĞERLENDİRME.....	85
KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	91

KISALTMALAR

T₆₀	: Tabular Alumina
CA	: Kalsiyum Aluminat
PAR	: Reaktif Alumina
XRD	: X-ışını Difraktometresi
GP	: Görünür Porozite
SBM	: Soğukta Basma Mukavemeti
XRF	: X-ışınları Floresans Spektrum
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Mikroskobu
SiAl-10	: %10 SiAlON katkısı yapılmış numune
SiAl-0	: SiAlON katkısı yapılmamış numune
SiAl-O₂	: Hava ortamında sinterlenen numune
SiAl-C	: İndirgen ortamda sinterlenen numune
(*)	: Kadir Özgür Birben'nin yüksek lisans tezinden

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dökülebilir refrakterlerin kompozisyonu	5
Çizelge 2.2 : Birincil alumina ve alumina silikat agregalar/tanecikler.....	6
Çizelge 2.3 : Kullanılan refrakter dolgular ve modifiye ediciler.....	7
Çizelge 2.4 : Bazı ticari aluminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.5 : Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri.....	9
Çizelge 2.6 : Alümina-magnezya spinel bileşimleri.....	10
Çizelge 2.7 : Kalsiyum aluminat çimento tipleri	10
Çizelge 2.8 : Kalsiyum aluminat çimentoların hidrasyon hızları ve oluşan fazlar	11
Çizelge 2.9 : Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları	14
Çizelge 3.1 : α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristallografik özellikleri.....	19
Çizelge 3.2 : α ve β - SiAlON seramiklerinin karşılaştırılması	23
Çizelge 3.3 : β -SiAlON'un özellikleri.....	27
Çizelge 3.4 : SiAlON seramiklerinin uygulama alanları	28
Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan tabular alüminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri	33
Çizelge 4.2 : Deneylerde kullanılan reaktif alüminanın kimyasal bileşimi ve özgül yüzey alanı.	35
Çizelge 4.3 : Deneylerde kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri.....	35
Çizelge 4.4 : Deneylerde kullanılan spinel kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	36
Çizelge 4.5 : Deneylerde kullanılan metalik silisyumun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri	37
Çizelge 4.6 : Sentezlenen Si_3N_4 tozunun tane boyut ve yoğunluk sonuçları.....	40
Çizelge 4.7 : Sentezlenen SiAlON tozunun tane boyut ve yoğunluk sonuçları	42
Çizelge 4.8 : Numune malzemesinin toz hammadde oranları	43
Çizelge 4.9 : Curuf Deneylerinde Kullanılan Curufun Kimyasal Analizi.....	51
Çizelge 5.1 : Farklı sıcaklıklarda sentezlenen tozun kantatif % Si_3N_4 miktarları.....	56
Çizelge 5.2 : Farklı sürelerde sentezlenen tozun yarı kantatif % Si_3N_4 miktarları	58
Çizelge 5.3 : 1450°C 'de 4 saat sinterlenen Si_3N_4 'ün XRF analizi	59
Çizelge 5.4 : Farklı sıcaklıklara göre sentezlenen tozun SiAlON miktarları.	62
Çizelge 5.5 : Farklı süreler göre sentezlenen tozun SiAlON miktarları	63
Çizelge 5.6 : 1500°C 'de 4 saat sinterlenen SiAlON'nun XRF analizi	64
Çizelge 5.7 : İndirgen ortamda ısıtılma işlemi gören numunelerin termal şok testi sonrası basma mukavemet test sonuçları	67
Çizelge 5.8 : İndirgen ve oksidan ortamda sinterlenen numunelerin genleşme oran analizleri.....	68
Çizelge 6.1 : Oksidan ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite ve yoğunluk test analiz sonuçları	81
Çizelge 6.2 : İndirgen ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite ve yoğunluk test analiz sonuçları.....	81

Çizelge 6.3 : Oksidan ortamda sinterlenen numunelerin soğukta basma mukavemeti analizleri.....	82
Çizelge 6.4 : İndirgen ortamda ısıtıl işlem gören numunelerin termal şok testi sonrası basma mukavemet test sonuçları.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dökülebilir refrakterlerin üretim akım şeması.	13
Şekil 3.1 : Silisyum nitrürün kristal yapısı.	18
Şekil 3.2 : Si-N tabakalarının (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4	19
Şekil 3.3 : Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi.	22
Şekil 3.4 : Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi.	24
Şekil 3.5 : Janecke prizmasını kullanarak M-Si-Al-O-N sisteminin ifadesi.	25
Şekil 4.1 : Tabular Alumina tozunun tane boyut dağılımı ($d(0.5)=70.4\mu\text{m}$).	34
Şekil 4.2 : Reaktif Alumina tozunun tane boyut dağılımı ($d(0.5)=3.8\mu\text{m}$).	34
Şekil 4.3 : %70 Al_2O_3 'lı çimentonun tane boyut dağılımı ($d(0.5)=16.2\mu\text{m}$).	36
Şekil 4.4 : Spinel(M.A) tozunun tane boyut analizi ($d(0.5)=4.3\mu\text{m}$).	37
Şekil 4.5 : 1450°C 'de 4 saat indirgen ortamda sinterlenen Silisyum Nitrürün XRD analiz sonucu.	39
Şekil 4.6 : Si_3N_4 tozunun tane boyut dağılımı.	39
Şekil 4.7 : 1500°C 'de 4 saat oksidan ortamda sinterlenen SiAlON'nun XRD analizi.	41
Şekil 4.8 : β -SiAlON tozunun tane boyut dağılımı.	42
Şekil 4.9 : Tartım işlemi yapılan tozlar.	44
Şekil 4.10: Karışım işlemi yapılan tozlar.	44
Şekil 4.11: Malzemenin döküm yapılacağı 50x50x50 mm'lik Kalıplar.	44
Şekil 4.12: Kuruma işlemine tabi tutulan numuneler.	45
Şekil 4.13: Grafit içersine konulacak numuneler için sinterleme kutusu.	46
Şekil 4.14: Carbolite yüksek sıcaklık fırını.	46
Şekil 4.15: 1500°C 'de 2 saat sinterlenmiş küpler.	47
Şekil 4.16: X-ışını difraktometresi.	47
Şekil 4.17: GP-Yoğunluk test düzeneği.	48
Şekil 4.18: SBM test cihazı.	49
Şekil 4.19: Curuf Deneylerinde kullanılacak olan biri oksidan diğeri indirgen ortamda sinterlenmiş 25x25x25 mm ölçülerinde silindirik boşluk bulunan, dış ölçüleri 50x50x50 mm ebatlarında olan küpler.	51
Şekil 5.1: 1250°C 'de 2 saat vakumlu ortamda N_2 gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.	53
Şekil 5.2: 1350°C 'de 2 saat vakumlu ortamda N_2 gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.	54
Şekil 5.3: 1400°C 'de 2 saat vakumlu ortamda N_2 gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.	54

Şekil 5.4 : 1450 °C de 2 saat vakumlu ortamda N ₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.....	55
Şekil 5.5 : 1500 ⁰ C’de 2 saat vakumlu ortamda N ₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi	55
Şekil 5.6 : 1450 ⁰ C’de 3 saat vakumlu ortamda N ₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi	57
Şekil 5.7 : 1450 ⁰ C’de 4 saat vakumlu ortamda N ₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.	57
Şekil 5.8 : 1450 ⁰ C’de 5 saat vakumlu ortamda N ₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi	58
Şekil 5.9 : 1400 ⁰ C’de 3 saat oksidan ortamda sinterlenen (Al ₂ O ₃ + 2Si ₃ N ₄) tozunun XRD analizi.	59
Şekil 5.10: 1450 ⁰ C’de 3 saat oksidan ortamda sinterlenen (Al ₂ O ₃ + 2Si ₃ N ₄) tozunun XRD analizi.	60
Şekil 5.11: 1500 ⁰ C’de 3 saat oksidan ortamda sinterlenen (Al ₂ O ₃ + 2Si ₃ N ₄) tozunun XRD analizi	60
Şekil 5.12: 1550 ⁰ C’de 3 saat oksidan ortamda sinterlenen (Al ₂ O ₃ + 2Si ₃ N ₄) tozunun XRD analizi.	61
Şekil 5.13: 1600 ⁰ C’de 3 saat oksidan ortamda sinterlenen (Al ₂ O ₃ + 2Si ₃ N ₄) tozunun XRD analizi	61
Şekil 5.14: 1500 ⁰ C’de 4 saat oksidan ortamda sinterlenen (Al ₂ O ₃ + 2Si ₃ N ₄) tozunun XRD analizi	63
Şekil 5.15: Oksidan ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite test analizleri	65
Şekil 5.16: Oksidan ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite test analizleri	65
Şekil 5.17: Oksidan ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerin SBM test analizleri.....	66
Şekil 5.18: İndirgen ortamda ısıtıl işlem gören numunelerin termal şok testi sonrası basma mukavemet test sonuçlarına ait görüntü	67
Şekil 5.19: 1600 ⁰ C’de 2 saat sinterlenmiş curuf numuneler.	68
Şekil 5.20: a)İndirgen ortamda, b) Oksidan ortamda sinterlenen numunelerde curufun nüfuz ettiği bölgeler.	69
Şekil 5.21: Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri	70
Şekil 5.22: Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntülerinin EDS analizi	71
Şekil 5.23: Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait gözenek yapının SEM görüntüleri	72
Şekil 5.24: Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait poroz yapı görüntülerinin EDS analizi	73
Şekil 5.25: Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait β-SiAlON yapısının SEM görüntüsü.....	74
Şekil 5.26: Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM-EDS haritalama incelenmesi	75
Şekil 5.27: İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri.	76
Şekil 5.28: İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntülerinin EDS analizi	77

Şekil 5.29: İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait gözenek yapı görüntülerinin EDS analiz.....	77
Şekil 5.30: İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait gözenek yapı SEM görüntüleri	78
Şekil 5.31: İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM-EDS haritalama incelenmesi	79
Şekil 6.1: İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM-EDS haritalama incelenmesi	83

SİALON KATKILI ALUMİNA ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Refrakter endüstrisinde meydana gelen hızlı değişimlere paralel olarak dökülebilir refrakterlerin kullanım alanında da büyük bir artış olmuştur. Tuğla refrakterlere göre daha iyi malzeme özellikleri, üretiminin kolay olması ve daha ekonomik olmasından dolayı dökülebilir refrakterlerin kullanım alanları artmıştır. Dökülebilir refrakterlerin geliştirilmesi için kullanılan katkı malzemelerinin araştırmaları gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Nitrür bazlı yüksek teknoloji seramiklerin uygulanma alanlarının artmasıyla Sialon, silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve titanyum nitrür gibi yapısal seramiklere ilde bir artış olduğu gözlenmektedir. Si_3N_4 'ün Al_2O_3 ve diğer oksit ve nitrürlerle alaşımlandırılmasından oluşan katı eriyik olarak adlandırılan SiAlON ise bunların içinde daha fazla önem kazanmaktadır. Eriyik metal ile cüruf korozyonuna ve alkalilere karşı az ıslanabilirliği sayesinde gelişen direnci sayesinde refrakter malzemelerde fiziksel ve kimyasal özelliklerinde gelişmeler beklenmektedir.

Bu çalışmada; metalik silisyum tozunun nitrürlenmesi yöntemiyle sentezlenen Si_3N_4 tozunun, reaktif Al_2O_3 ile azot atmosferinde reaksiyon sinterlenmesi sonucu sentezlenen Korundum-SiAlON yapısının, refrakter malzemeye belli oranlarda SiAlON ilavesi ile sinterleme koşulları ve malzeme özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. SiAlON tozu, alumina esaslı dökülebilir refrakter reçete içerisine belirli oranlarda katılmış, bağlayıcı olarak çimento kullanılmıştır. Çalışılan dökülebilir malzemelerin mikroyapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri; piknometre, x-ışını difraktometresi, taramalı elektron mikroskobu, termal analiz, soğukta basma mukavemet ve cüruf testi ile belirlenmiştir. Dökülebilir refrakter malzeme özelliklerindeki gelişmeler analiz edilmiş ve SiAlON katkısı araştırılmıştır.

Sonuç olarak, reaksiyon-sinterlemesi yöntemiyle optimum sentezlenme koşulları belirlenerek sentezlenen SiAlON tozunun belirli oranlarda dökülebilir refrakter reçetesine katkı olarak konularak malzeme üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Çalışmalar sonucu numunelere yapılan test sonuçları SiAlON katkısı bulunmayan numunelerle karşılaştırmaları yapılmıştır.

DEVELOPMENT OF SiAlON DOPED ALUMINA BASED CASTABLE REFRACTORIES

SUMMARY

Usage and the consumption of the castables were increased by the developments of the refractory. According to brick refractories, due to its preferable material properties, rapid usage and more economic increase the importance of the castable refractories. The doped material which is used to development of castable refractories come into prominence day by day.

Increasing interest in nitride, sialons, aluminium and titanium nitride has been observed. Sialons, being the solid solutions of Al_2O_3 in Si_3N_4 are becoming more and more popular. Limited wettability of Sialons by molten metals and their resistance to corrosion by slag and alkalies is the reason for growing interest in the applications as a component of refractory material formulations for metallurgy.

The Si_3N_4 phase is the most chemically inert (being decomposed by dilute HF and hot H_2SO_4). It is also the thermodynamically stablest of the silicon nitrides. Hence, Si_3N_4 is the most commercially important of the silicon nitrides and is generally understood as what is being referred to where the term "silicon nitride" is used.

Silicon nitride (Si_3N_4) is a hard ceramic having high strength over a broad temperature range, moderate thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, moderately high elastic modulus, and unusually high fracture toughness for a ceramic. This combination of properties leads to excellent thermal shock resistance, ability to withstand high structural loads to high temperature, and superior wear resistance. Silicon nitride is mostly used in high-endurance and high-temperature applications, such as gas turbines, car engine parts, bearings and metal working and cutting tools. With all these properties are suitable usage in refractory industry as high resistance to corrosive ambient, resistance to molten metal and slag corrosion.

Sialon ceramics have found extensive use in non-ferrous molten metal handling, particularly aluminium and its alloys, including metal feed tubes for aluminum die casting, burner and immersion heater tubes, injector and degassing for nonferrous metals, thermocouple protection tubes, crucibles and ladles.

In metal forming, sialon is used as a cutting tool for machining chill cast iron and as brazing and welding fixtures and pins, particularly for resistance welding.

Other applications include in the chemical and process industries and the oil and gas industries, due to sialons excellent chemical stability and corrosion resistance and wear resistance properties.

In this study, The Si_3N_4 and SiAlON powders synthesized by myself and added inside the refractory material and research to act on sintering parameter and properties of material. The SiAlON was added to alumina based castable refractories in certain amounts (wt.%), cement was used as the binder.

The Si_3N_4 powder is obtained by the nitration of metallic silicon powder. 100 Silicon powder is sintered at different temperature. After that the analysis was performed to % weight the amount of Si_3N_4 powder. Semi-quantitative analysis was made to determine the % weight of Si_3N_4 powder in same time period, different temperatures. With this first results uncover the optimum temperature parameter. The study continue with changing the time parameter. Semi-quantitative analysis was made to determine the % weight of Si_3N_4 powder in same temperature, different time periods. As a result of the tests the optimum parameters of synthesize the Si_3N_4 powders determined as; sintering at $1450^\circ\text{C}/4\text{h}$ in 1 atm nitrogen high term kiln. Recently as in this process the XRF and density tests were made the powders.

The synthesized Si_3N_4 powders and reactive Al_2O_3 powders was sintered with reaction-sintering method. This composite is sintered at different temperature with same time periods. After that the analysis was performed to % weight the amount of SiAlON powders by semi-quantitative analysis. Semi-quantitative analysis was made to determine the % weight of SiAlON powders in same time period, different temperatures. The optimum temperature parameter was determined with this analysis. To continue studies with changing the time parameter. Semi-quantitative analysis was made to determine the % weight of SiAlON powders in same temperature, different time periods. As a result of the tests the optimum parameters of synthesize the SiAlON powders determined as; sintering at $1500^\circ\text{C}/4\text{h}$ in 1 atm high term kiln. Recently as in this process the XRF and density tests were made the powders.

The other phase of the study is added inside the refractory material and research to act on sintering parameter and properties of material. A result of investigations, 10 SiAlON powders were used as contribution in alumina based castable refractories. The prescription of alumina based castable refractories are 8-10-30 tabular alumina, which is used as main material of refractory body, with different particle size, 13 reactive alumina to modifying antirheumatic, 7 magnezyum alumina (spinel) as modifying antirheumatic, 5 cement used as the binder. The particle size analysis were made each all powders which were used in the prescription of alumina based castable refractories.

Other stage of studies ,the weighing process of powders were done at coarse scales, then continued with dry mixing method. %6-7 water was added the mixture and mixing method maintained with age mixing. After mixing process was completed, material was placed in 50x50x50mm size casting mold and vibration until be resettled. Samples with to dring operation be subjected. The 50x50x50mm samples were sintered in 1500⁰C / 2h in high therm kiln.

Microstructural, physical and chemical properties of the studied castables were examined by Appearing Porosity, Bulk Density, Cold Crushing Strength, X-ray diffractometer and slag tests. The improvement of properties in castables were analysed and SiAlON additions are tried to be optimised.

Consequently, The SiAlON powder, which synthesized by the method of reaction-sintering, was added into alumina based castable refractories in certain amounts as additives and analysed the effect on the material. The end of studying test results comprasion without the contribution of SiAlON.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklarda curuf, asit ,ergimiş metal gibi koroziif maddelere karşı dayanıklı, sürtünme etkilerine ve mekanik darbelere karşı fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyan, yüksek ergime sıcaklığı olan malzemelerdir. Refrakter malzeme kullanımı demir-çelik endüstrisinde önemli oranda tüketim alanına sahiptir. Demir-çelik sektörünün gelişme göstermesi refrakter malzemelerin kalite, proses ve tasarım yönünden yüksek performanslı refrakterler olarak gelişmesini sağlamıştır. Günümüzde bu şartları göz önüne aldığımızda şekilli refrakterler yerine monolitik refrakter uygulamalarında en fazla rağbet gören dökülebilir refrakterler yerini almaktadır.

Dökülebilir refrakterler, iri ve ince taneli refrakter agrega karışımlarının, bağlayıcı olan ince viskoz bir fazla bağ yaptığı ve çimento tarafından sağlanan hidrasyon reaksiyonu sonucu taneler arasında bağ kuvvetinin olduğu yapı olarak tanımlanabilirler. Dökülebilir refrakterlerin yapılarında hidrolik bağ yapısı için yüksek alüminalı çimento, reaktif alümina, kalsine alümina, silika, dispersan ve su v.b. malzemeler bulunmaktadır. Aynı zamanda dökülebilir refrakterler azot, karbon v.b. atmosfer altında üretilen nitrür bağlı malzemelerin refrakter yapısı içine katılarak gelişmiş özellikli ürünlerde içermektedirler. Son zamanlarda bu katkıların refrakter malzemelerin özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir ve silisyum nitrür bağlı alumina esaslı dökülebilir refrakterler üzerine ciddi araştırmalar yapılmaktadır.

Nitrür bazlı yüksek teknoloji seramiklerin uygulanma alanlarının artmasıyla Sialon, silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve titanyum nitrür gibi yapısal seramiklere ilgide bir artış olduğu gözlenmektedir. Si_3N_4 'ün Al_2O_3 ve diğer oksit ve nitrürlerle alaşımlandırılmasından oluşan katı eriyik olarak adlandırılan SiAlON ise bunların içinde daha fazla önem kazanmaktadır. Eriyik metal ile cüruf korozyonuna ve alkalilere karşı az ıslanabilirliği sayesinde gelişen direnci refrakter malzemelerde kullanım özelliklerini geliştirmiştir.

SiAlON seramiklerinin yüksek sertlik, yüksek sıcaklıklarda bile üstün dayanıklılık, iyi korozyon direnci ve diğer seramiklerle göre, daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmasından dolayı çok iyi termal şok direncine sahip olmaları beklenir. Mühendislik uygulamalarında iki tip SiAlON seramiği kullanılmaktadır. Refrakter endüstrisinde ise yüksek sıcaklıklarda farklı koroziv ortamlara dayanıklı ve termal kararlılıkları yüksek malzemelere olan ihtiyacın artmasından dolayı, ergimiş demir ve demir dışı esaslı metallere dirençli ve termal şok direnci oksit seramiklere göre daha yüksek olan SiAlON'ların refrakter malzeme üretiminde geliştirilerek kullanımına neden olmuştur. Sialonlar çelik dahil birçok ergimiş metale karşı direnç gösterirler, fakat curuflardan etkilenirler. Sialonlar demir-çelik sektöründe döküm ve metal püskürtme işlemlerinde kullanılan döküm kalıbı ve vakum kalıbı altında yapılan hassas dökümlerde kullanılan potaların üretiminde kullanılabilmektedirler.

Bu çalışmada; hazır olarak refrakter içersine belli oranlarda konulan SiAlON tozu yerine Al_2O_3 'ün Si_3N_4 ile azot atmosferinde sinterlenmesi sonucu sentezlenen Korundum-SiAlON yapısının, refrakter malzemeye belli oranlarda SiAlON ilavesi sonucu sinterleme koşulları ve malzeme özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. SiAlON, alumina dökülebilir refrakter reçetsi içersine eklenmiş, bağlayıcı olarak çimento kullanılmıştır. Çalışılan dökülebilir malzemelerin mikroyapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri; piknometre, x-ışını difraktometresi, taramalı elektron mikroskobu, diferansiyel termal analiz ve cüruf testi ile belirlenmiştir. Dökülebilir refrakter malzeme özelliklerindeki gelişmeler analiz edilmiş ve SiAlON katkısı araştırılmıştır.

2. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

2.1 Genel Özellikleri ve Uygulamaları

Dökülebilir refrakterler, iri ve ince yapıli refrakter agregaların bir araya gelmiş karışımının, viskoz bir faz sayesinde birbiri ile bağ yapması ve genellikle çimentonun hidrasyon reaksiyonları sonucu sertleşip taneler arasındaki bağ kuvvetinin oluşturduğu yapı olarak tanımlanabilir. Matris ve agrega refrakterlerin özelliklerinden dolayı farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilirler. Refrakterin dökülebilir özellikleri ve ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri, agrega, bağlayıcı tipi ve miktarı, dispersan özelliği ve oranı, tane boyut oranı etkilemektedir [1].

Dökülebilir refrakterlerin bileşenleri, refrakter agregası, hidrolik bağlayıcı için yüksek alüminalı çimento, su ve dispersan şeklindedir. Bunun yanında , taneler arasında paketlenme ve reolojik özellikleri arttırmak için süperinceler diye adlandırılan reaktif alümina, mikrosilika ve kalsine alümina ilaveleri yapılmaktadır. Geleneksel dökülebilir refrakterlerin çalışma sıcaklığındaki performansını sınırlayıcı bir faktör olan yüksek çimento oranının azaltılması sonucu düşük çimentolu ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler geliştirilerek şekilli refrakterlere ciddi bir alternatif oluşturulmuştur. Çimento oranının azalması ile su ihtiyacı düşürülerek, malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri artırılmaktadır.

Dökülebilir refrakterler çimento içeriğine göre şu şekilde sınıflandırılmaktadırlar;

- Geleneksel dökülebilir $\%CaO > 2.5$
- Düşük çimentolu dökülebilirler ($1 < \%CaO < 2.5$)
- Çok düşük çimentolu dökülebilir ($0.2 < CaO < 1.0$)
- Çimentosuz dökülebilir ($\% CaO < 0.2$)

Dökülebilir refrakterler, klasik refrakterlerle karşılaştırılma yapılırsa avantajlarının başında çok hızlı uygulanabilirliği, maliyetlerinin düşük olması ve pek çok alanda kullanılabilir olmalarıdır. Bunu örneklemek gerekirse, bir fırının içinin klasik refrakterle örülüp kullanıma hazır olması bir gün sürmekte iken dökülebilir refrakterle kaplanırsa birkaç saat içinde kullanıma hazır hale gelmektedir.

Hidrolik bağı içeren geleneksel dökülebilir refrakterler %8-15 oranında su içermektedirler ve gerekli akış özelliklerine ulaşarak kalıpta yerleşebilmektedirler.

Çimentonun su ile reaksiyona girmesi sonucu hidrolik bağ oluşur ve oda sıcaklığında istenilen dayanım elde edilir. Fakat yüksek açık porozite miktarı pişmiş tuğla, refrakterle kıyaslandığında, dökülebilir refrakterler için önemli bir dezavantaja dönüşmektedir. Dökülebilir refrakterlerde 110°C'de kurutma sonrası açık porozite oranı %9-17 civarındadır. Isıl işlem sonrası hidrolik bağ kırılır ve por boyut dağılımında değişim gözlenir, açık porozite %15 civarında büyüme gösterir. Dökülebilir refrakter 250-700°C arasında minimum mekanik dayanıma sahiptir bununla sebebi 250-350°C arasında hidrat fazın suyunu kaybederek reaktif alümina ve kalsiyum alüminat fazlarının oluşumu ile porozite oranının artmasından kaynaklanmaktadır. Seramik bağ yapısı ise, dökülebilir refrakter 1000°C üzerinde pişirildiğinde oluşmaktadır. Dökülebilir refrakterlerin şekillendirme esnasında ilave edilen su %0-5 arasında yapıdaki boşluklara dolar, fakat hidrolik bağa bir etkisi yoktur. %6-10 arası su miktarı çimento ile reaksiyona girmektedir ve hidrolik bağın oluşmasını sağlamaktadır. Geriye kalan %2-6 su oranı şekillenme ve yoğunlaşmayı kolaylaştırır [2].

Dökülebilir refrakterlerin, şekilli tuğla refrakterlere göre avantajları ;

- Şekillendirme ve sinterleme proses masraflarının olmaması,
- Uygulanabilirlik kolaylığı ve ekonomik olması,
- Termal şok dayanımının yüksek olması,
- İstenilen şekillerde kullanılabilmesi,
- Tuğla refrakterleri bir araya getirmek için kullanılan harca gerek duyulmaması,
- Yüksek sürünme ve aşınma direnci [3-5].

Dökülebilir refrakterlerin dezavantajları ;

- Yüksek görünür porozite miktarı,
- Tuğla refrakterlere göre mukavemetinin düşük olması.

2.2 Dökülebilir Refrakterlerin Kompozisyonları

2.2.1.Bileşenler

Bileşen oranları her dökülebilir düzenlemesinde değişik tasarlanan dökülebilir uygulaması için istenilen fiziksel ya da kimyasal özellikler ve karakteristikleri başarır. Dökülebilir refrakterler de bileşenlerin niceliklerinin genel sınıflandırılması Çizelge 2.1 'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Dökülebilir Refrakterin Kompozisyonu [8].

Agrega/Partikül	Modifiye Ediciler	Yapıştırıcı Vasıtalar	Karşımlar-Harmanlar
%40-80	%5-30	%2-50	<%1

Refrakter agregaları dökülebilir refrakterin temel iskeletini meydana getirir. Agregaların büyüklükleri 20 mm'den 300 µm'ye kadar olan bir aralıkta olabilir. Arzu edilen kimya, mineraloji ve fiziksel özellikleri elde etmek agregaların birisi veya kombinasyonunda temel alınarak formüle edilebilir. Çizelge 2.2'de dökülebilir refrakter malzemelerde temel olarak kullanılan agregalar listelenmiştir. Yalıtımda orta ağırlıktaki dökülebilir refrakterler zayıf tanecikler daha yoğun taneciklerin yerine kullanılır ve yoğun tanecikler ile istenilen yoğunluk ve özellikleri başarmak için yapıya karıştırılır [9].

Çizelge 2.2 : Birincil Alümina ve Alümina Silikat Agregalar/Tanecikler [9].

Agrega/Partikül	Al₂O₃/SiO₂	Max.Servis Limiti (°C)
Düz alümina/Beyaz fused	%99+%0	1870
Alümina/Kahverengi fused	%94-98/ %1-2	1760
Boksit/S.A.	%84-90/ %5-7	1760
Mullit/sinterlenmiş fused	%74-76/ %19-24	1760
Boksit kaolin/ kalsine edilmiş	%58-70/ %26-37	1760
Andaluzit	%57-61/ %38-40	1760
Kalsine kaolin ve Çakmaktaşı kili	%40-47/ %49-55	1650
Propolit	%13-30/ %65-80	1425
Fused silika	%0/ %99,7	1370

Doldurma işlemi için partikül büyüklüğü ve genişlemenin kontrolü kimyasal/mineralojik modifikasyonlar/ yapıştırıcı/bağlayıcı arttırması gibi diğer istenilen nitelikleri sağlar, refrakter dolgu malzemeleri ve modifiye ediciler dökülebilir refrakterin kompozisyonuna eklenir. Pek çok durumda çeşitli partikül büyüklüğü dağılımlarına göre de çok yönlü elekli doldurucular kullanılır. Dolgu malzemeleri ve modifiye ediciler aynı minerallerin daha iyi ölçülü fraksiyonlarının, agregaların veya diğer mineraller kompozisyonları arttırmak için kullanılır. Diğer pek çok ve daha fazla yabancı modifiye edici malzemeler alüminyumun yumuşaklığı curuf dayanımı termal şok dayanımı gibi spesifik uygulamalar ve çalışma koşulları için dökülebilir refrakterlerde kullanılan geleneksel malzemelerdir.

Çizelge 2.3: Kullanılan Refrakter Dolgular ve Modifiye Ediciler [7-9].

Doldurma/Modifiye Edici	Kimyasal Formül	Fonksiyonu
İyi öğütülmüş agregalar	Çeşitli	Kimyasal/Minerolojik ayarlama, Bağlayıcı, Modifikasyon, geliştirme.
Kalsine Alümina	α -Al ₂ O ₃	Kimyasal ayarlama, Bağlayıcı, modifikasyon
Reaktif Alümina	α -Al ₂ O ₃	akış kontrolü, bağlayıcı modifiye
Silika Kuvars	SiO ₂	Çekme Kontrolü(-800°C)
Zirkon	ZrSiO ₄	Curuf , alkali ve metali azaltır
Grafit/Karbon	C	Metali ve curufu azaltır

2.2.2. Kalsine ve Tabular alumina

Tabular alumina boyut dağılımı 50 mikrondan 400 mikrona kadar değişebilen iri korundum kristallerinden almaktadır. Korundum elmas ve elmas formundaki sentetik birkaç bileşikten sonraki en sert yapılardan biridir. Korundumun yapısı hekzagonal-rombohedral yapıda kristallenir. Bu yapıda her bir Al iyonu, 6 adet oksijen iyonu tarafından oktahedral olarak sarılmıştır [7-9].

Tabular alumina üretimi için geçerli proses aşamaları; hammaddenin öğütülmesi, şekillendirme, kurutma ve sinterlemedir. Tabular alumina üretiminde sinterleşmeyi ve yoğunlaşmayı teşvik edici kontrollü yüzey alanına sahip kalsine alumina kullanılır. Kalsine aluminalar peletleme işlemine tabi tutularak “green ball” diye adlandırılan 25-30 mm çapında tabular alümina kürelerine dönüşür. Kurutma işlemi gerçekleştirilen küreler 2000°C’de sinterlenme işlemine tabi tutulur. Sinterlenen tabular alümina küreleri çeşitli tane boyutlarına ayrıştırılarak paketlenir.

Tabular alumina, yüksek yoğunluk, düşük porozite, düşük geçirgenlik, yüksek refrakterlik ve iyi kimyasal özellik gösteren bir hammaddedir. Çok iyi termal şok direnci göstermesinden dolayı ticari olarak en fazla kullanılan hammaddelerden biridir. Çizelge 2.4 bazı ticari alüminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [9-10].

Çizelge 2.4: Bazı ticari alüminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri [9-10].

Kimyasal Analiz	T-60	T-1061
Al_2O_3	99.4	99.8
SiO_2	0.02	0.04
Fe_2O_3	0.001	0.04
Na_2O	Yok	0.04
Fiziksel Özellikler		
Yoğunluk (g/cm^3)	3.56	3.53
Porozite (%)	2.93	3 – 10
Su absorpsiyonu (%)	0.83	1 – 4

Dökülebilir refrakterlerde, refrakterlerin fiziksel ve reolojik özelliklerinin geliştirilmesinde kalsine alümina önemli rol oynamaktadır. Bu malzemenin tane büyüklükleri, refrakterin akışkanlık özellikleri ile kimyasal reaksiyonları gerçekleşebilmesi için önemlidir.

Bayer prosesi sırasında elde edilen hidratlar içlerinde yüksek miktarda soda içerirler ve kalsine alümina üretimi için döner fırınlarda $1400^{\circ}C$ 'de kalsine edilir. Kalsinasyon işlemi korund fazına dönüşmesini sağlar [11]. Hidratlarda yüksek oranlarda soda bulunmaktadır ve bu sebeple kalsine alüminanın sınıflandırılmasında soda miktarı esas alınır. Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.5 de verilmiştir.

2.2.3 Reaktif alümina

Reaktif alümina çok ince taneli ve düşük sodalı kalsine alümina sınıfında yer almaktadır. Reaktif alümina ince kristal yapısı sayesinde sinterleşme esnasında yoğunlaşmayı teşvik eder ve sinterleşme hızını artırır [8-13].

Reaktif alüminanın ince taneli yapıda olması tanelerin paketlenme özelliklerini geliştirmektedir. Yapı içersindeki boşluklar ince taneler tarafından doldurulmakta , bu sayede porozite miktarı düşmekte, fakat hacim ağırlığı artmaktadır. Dökülebilir refrakter karışım içindeki reaktif alümina plastikliği arttırmaktadır, fakat oranı fazla olduğunda akıcılığı düşürmekte ve daha fazla su ihtiyacına sebep olmaktadır.

Çizelge 2.5: Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri [12].

% - Bileşim	Standart tip	Düşük Sodali
SiO ₂	0.03	0.11
TiO ₂	Yok	Yok
Al ₂ O ₃	99.28	99.62
Fe ₂ O ₃	0.01	0.02
CaO	0.03	0.01
Na ₂ O	0.36	0.03
K ₂ O	Yok	Yok

2.2.4 Spinel

Yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen malzemelerden biri de son yıllarda alümina-magnezya spinel olmuştur. Alümina- magnezya spinel, bayer prosesi ile elde edilen alümina ile magnezyanın sinterlenerek veya birlikte ark ocağında ergitilerek elde edilir. Mineralin içerdiği silika miktarı spinelin bileşimini belirlemektedir.

Alümina-magnezya spinelin en önemli avantajları; düşük termal genleşme, termomekaniksel işlemlere yüksek direnç göstermesi ve yüksek saflık [8-13]. Alumina-magnezya spinel bileşimleri Çizelge 2.6’da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6: Alumina-magnezya spinel bileşimleri [8-13].

	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5
Kimyasal Bileşim					
Al ₂ O ₃	66.0	70.4	74.3	20	90.0
MgO	33.0	28.5	25	76	9
Fe ₂ O ₃	< 0.01	0.23	0.01	< 0.01	< 0.01
CaO	0.4	0.1	0.28	0.3	0.25
SiO ₂	0.09	0.22	0.2	0.06	0.05
Fiziksel Özellikler					
Yoğunluk (g/cm ³)	3.27	3.4	3.3	3.25	3.3
Görünür Porozite (%)	2.0	3.9	7.5	2.0	2.5

2.2.5. Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Kalsiyum alüminat çimentosunun ana bileşenleri kireç ve alümina bileşikleridir. Dökülebilen refrakterlerde hidrolik bağ oluşmasını sağlamaktadır. Klinker prosesi veya sinterleme yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmektedir. Yüksek saflıkta kalsiyum alüminat çimentosu elde etmek için alümina kaynağı olarak kalsine alümina kullanılmaktadır. Dökülebilen refrakterlerde kullanılan bağlayıcı vasıtaları çok çeşitlidir. Alümina-silikat sistemlerde, kalsiyum alüminat çimentolar buna rağmen halen başlıca bağlayıcı olarak kullanılmaktadır [8-13].

Çizelge 2.7: Kalsiyum Alüminat Çimento Tipleri [8-13].

% Bileşim	Düşük Saflık	Orta Saflık	Yüksek Saflık
Al ₂ O ₃	39 – 50	55 – 66	70 – 90
Fe ₂ O ₃	7 – 16	1 – 3	0 - 0.04
CaO	35 – 42	26 – 36	9 – 28
SiO ₂	4.5 – 9	3.5 – 6	0 – 0.3

Çimentonun katılaşmasını kontrol eden faktör, çimentodaki fazların su ile reaksiyona girmesi ve meydana gelen hidrasyon reaksiyonları sonucunda bağların oluşmasıdır. Kalsiyum alüminat çimentolarında en önemli faz monokalsiyum alüminat fazıdır. Bunun en büyük nedeni hidrasyon reaksiyonları oldukça hızlı bir şekilde meydana gelmesinden dolayı hızlı bir katılaşma sağlayabilmesidir. Endüstriyel kullanım açısından çok önemli bir avantaj sağlamaktadır. CA haricinde CA12A7 ve CA2 çimentolarında katılaşma esnasında mekanik özellikleri geliştirmektedir. Çizelge 2.8 Kalsiyum alüminat çimentolarında hidrasyon hızları ve meydana gelen fazları göstermektedir.

Çizelge 2.8: Kalsiyum alüminat çimentolarında hidrasyon hızları ve oluşan fazlar [8-13].

Rölatif hidrasyon hızı	Düşük safılıkta	Orta safılıkta	Yüksek safılıkta
	CA	CA	CA
	C12A7	C12A7	C12A7
Hızlı	CA2	CA2	CA2
	C	C	
	C2S	C2S	
Yavaş	C4AF	C4AF	
	C2AS	C2AS	
	CT	CT	
Hidratlaşmayan	A	A	

Dökülebilir refrakterlerde çimento hidrolik bağlayıcı olarak kullanılmasına karşın çimentonun içersindeki CaO, yüksek sıcaklıklarda refrakteri olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı dökülebilir refrakterlerde çimento oranı azaltılmaya çalışılmaktadır [8-13].

Sistem içindeki çimento reaksiyonları ve kurutma kademeleride önemli rol oynamaktadır.

Refrakterliđi yüksek olan karışımlarda %70-%80 Al_2O_3 ’lü çimentolar kullanılmaktadır. Emprüte içeriği bu tür çimentolarda % 1-2’ nin altında kalmaktadır.

Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde, CaO oranının düşmesiyle düşük sıcaklıklarda ergiyen fazların azalması ve malzemenin yüksek sıcaklıktaki performansının artması mümkündür.

Aktif olarak karşılaşılan çimento fazları CA, CA2, C12A7 fazları olarak belirlenmiştir. Bu fazların hidratasyon hızları birbirlerinden farklıdır. CA ve CA2 fazları yavaş reaksiyona girerken, C12A7 fazı en reaktif olan ve dolayısıyla en hızlı sertleşen çimento fazıdır. Çimento su ile reaksiyona girdikten sonra hidrat fazları oluşarak harcın yerleşip, sertleşmesini sağlamaktadır [14].

Dökülebilir refrakter içersindeki yüksek çimento oranı daha fazla su ihtiyacı doğuracağından, ısıt işlemler sonrasında malzeme içersinde yüksek oranda porozite oluşacaktır. Bu durum malzemenin curuf sızmalarına karşı direncinin düşmesine neden olacaktır. Çimento silika bazlı hammaddeler kullanıldığı zaman, CaO ile bu hammaddelerin reaksiyonu sonucu düşük sıcaklıklarda ergiyen fazların oluştuğu gözlenmektedir. Hidrat fazların seramik bağ oluşumundan önce parçalanmasından dolayı malzemenin dayanımı düşmektedir [14-15].

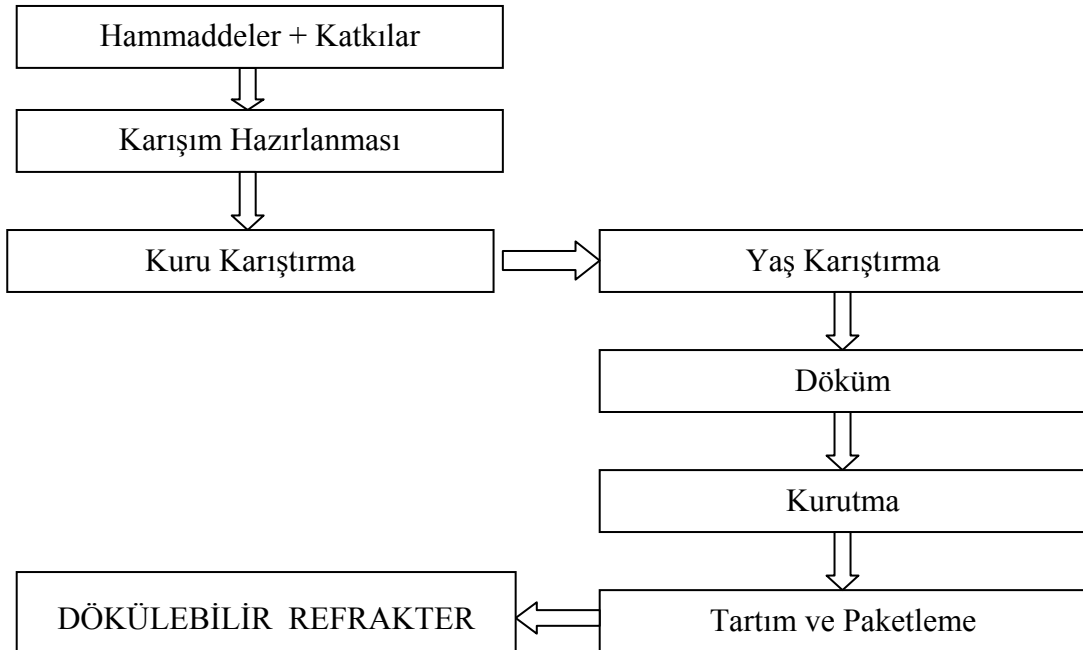
Dökülebilir refrakterlerin gelişen özellikleri ve servis kolaylığı sağlamanın yanında bu tür malzemelerin üretimi esnasında yaşanan en büyük sorun kurutma kademesidir. Kurutma, refrakter malzemenin fiziksel anlamda bağlı suyun buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Düşük sıcaklıklarda geçirgenliklerinin oldukça düşük olmasından dolayı malzemede çatlak oluşumlarına neden olabilir. Bu problemleri en aza indirmek için uygulanan yöntemler vardır. Bunlar ;

- Isıtma hızı iç bünye ile yüzey üzerinde aynı hızda olmalıdır, buharlaşma aynı hızda olacak şekilde ayarlanmalıdır. Buhar basıncı refrakter dayanımını aşmamalıdır.
- Kurutma hızını arttırmak için sisteme eklenen organik fiberler erimeden önce çekilir ve buharın çıkabileceği kanallar oluşturulur [15].
- Karışıma ilave edilen metalik Al tozu su ile reaksiyona girerek H_2 gazının çıkmasına neden olur. H_2 gazı yapı içinde buharın dışarı çıkabileceği kanallar oluşturur.

2.3 Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi

Dökülebilir refrakterlerin üretiminde, ortalama partikül boyutları mikron ve mm mertebesinde değişen agregalar ve 0.1 μm 'ye kadar düşebilen matris bileşenlerinin karışımını kapsamaktadır. Dökülebilir refrakterlerin istenilen fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılayabilmesi için iyi bir şekilde karışması çok önemlidir. Partikül boyut oranları sürekli iyi performans elde edilebilmesi için belirlenerek kaydedilmelidir. Dökülebilir refrakterlerin kalitesini karışımın homojenliği ve tane boyut dağılımı belirleyen önemli parametrelerdir [8].

Dökülebilir refrakter üretiminde tane boyutu önemli olduğu için ilk yapılan işlem tanelerin istenilen boyuta inmesi için yapılan kırma ve öğütme işlemleridir. Malzemenin istenilen tane boyutlarına ayrılması refrakterin porozite ve mekanik özelliklerinin gelişmesini sağlamaktadır. Refrakter agregalarının tane boyutları ayarlandıktan sonra çimento, su ve ihtiyaç duyulan katkılarla karıştırılır. Karıştırma işleminin ardından malzeme paketleme işleminin sonrasında stoklanır. Şekil 2.1'de dökülebilir refrakterlerin üretim akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.1: Dökülebilir refrakterlerin üretim akım şeması [16].

2.4 Dökülebilir Refrakterlerin Kullanım Alanları ve Gelişmeler

Dökülebilir refrakter üretiminde genel olarak yüksek saflıkta Al_2O_3 içerikli çimento ve % 3-4 oranında CaO kullanılmaktadır. Son yıllarda kullanımı gittikçe artan şekilsiz refrakterler, şekilli refrakterlere göre daha yüksek termal şok dayanımı göstermektedir.Şekilsiz refrakterlerin sahip olduğu bu yapısal farklılık, termal şok nedeniyle oluşabilecek gerilmelerin azalarak içinde bulunduğu sistemi olumlu yönde etkilemektedir [17].

Refrakter malzemelerin en çok kullanıldığı sektörlerin başında Demir-Çelik sektörü gelmektedir.Dökülebilir refrakterlerin demir çelik sektöründe kullanım alanları ve malzeme özellikleri Çizelge 2.9’da gösterilmektedir [18].

Çizelge 2.9 : Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları [18].

Refrakter Matriks	Kimyasal Bileşim			1500 ⁰ C’de elde edilen test değerleri			Uygulama alanları
	Al_2O_3	MgO	H_2O	Yoğunluk (g/cm ³)	G.P (%)	SBM (N/mm ²)	
Korund	98	-	5.5-6.5	3.03	19.8	110	Çelik Endüstrisi
Korund Spinel	95	3	6.3-6.9	2.95	20.5	150	Çelik Endüstrisi
Korund Spinel	92	6	5.7-6.5	3.00	20.1	170	Monolitik pota örümü
Korund – SiC/C	82	-	5.5-6.5	3.10	15.5	120	Yüksek fırın yollukları

Yüksek sıcaklık fırınlarının ısıya dayanımının en yüksek olması istenilen bölgelerinde, yüksek sıcaklık fırınların yolluklarında düşük çimento esaslı dökülebilir refrakterler kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklık fırınların yolluklarının monolitik örümü dökülebilir refrakterlerin farklı bir uygulama alanıdır [17-18].

Çimento sektöründe çimento fırınlarının iç yüzeyleri, cam fırın rejeneratörleri alüminyum endüstrisinde anot üretimi, transfer fırınları, elektrolit fırınları, ergitme fırınlarının iç astarları düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin uygulama alanları içersindedir. Refrakter endüstrisinde yüksek sıcaklıklarda farklı korozyon ortamlara dayanıklı ve termal kararlılıkları yüksek malzemelere olan ihtiyacın artmasından dolayı, ergimiş demir ve demir dışı esaslı metallere dirençli ve termal şok direnci oksit seramiklere ($T \approx 300^\circ\text{C}$) göre daha yüksek olan β -SiAlON'ların ($T \approx 900^\circ\text{C}$) refrakter malzeme üretiminde geliştirilerek kullanımına neden olmuştur [17-18]. Nitrür bazlı yüksek teknoloji seramiklerin uygulanma alanlarının artması sonucu Sialon, silisyum nitrür, alüminyum nitrür gibi yapısal seramiklere ilgi artmış oldu. Si_3N_4 'ün Al_2O_3 ve diğer oksit ve nitrürlerle alaşımlandırılmasından oluşan katı eriyik olarak adlandırılan SiAlON ise bunların içinde daha fazla önem kazanmaktadır. Eriyik metal ile cüruf korozyonuna ve alkalilere karşı az ıslanabilirliği sayesinde gelişen direnci refrakter malzemelerde kullanım özelliklerini geliştirmiştir.

3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER

3.1 Genel Özellikler

Silisyum nitür, azot seramikleri içerisinde kullanım alanı en yaygın olan mühendislik malzemelerinden biridir. İçten yanmalı motorların iç kısımlarının seramik malzemelerden yapılmasının ve silisyum nitür seramiklerinin bu kısımlarda kullanıma uygun olması, bu seramikler üzerinde araştırmaların yapılmasına neden olmuştur.

Silisyum nitür seramiklerin en önemli özelliklerinden yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri, onları kesici uç takımları, öğütme bilyesi, yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [19].

Si_3N_4 seramiklerinin yüksek sıcaklık oksidasyon dirençlerinin düşük olması kullanım açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Buna rağmen sağladığı hafiflik ve yüksek sıcaklık dayanımından dolayı motor parçalarının üretiminde önemli bir yer tutmaktadır [20].

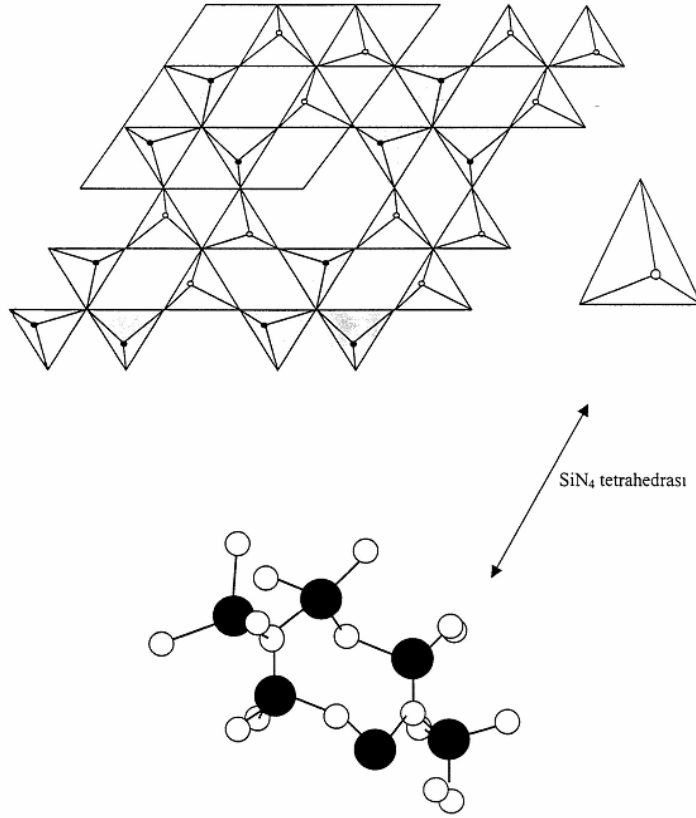
Saf Si_3N_4 seramiklerinin katı faz sinterlenmesi güç olmasına rağmen, sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilebilinmiştir. Sinterleme esnasında sinterlemeyi kolaylaştırmak için gerekli olabilecek bazı katkıları (MgO, Y_2O_3 , Al_2O_3 , v.b.) kullanılmaktadır [21].

3.2 Silisyum Nitürün Yapısı

Silisyum nitürün sinterlenmiş ve reaksiyon bağlı olmak üzere iki formu bulunmaktadır. Bunun yanında ince film şeklinde ve amorf formlarında bulunmaktadır. Formların kendine özgü üretim yöntemi, kompozisyon, yapı ve özellikleri bulunmaktadır. Bu formlar temelde Si_3N_4 'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımaktadırlar.

Si_3N_4 üzerine yapılan ilk çalışmalar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ oluşmasıyla ortaya çıkmıştır. 1910 yılında Weiss ve Engelhand Si_3N_4 yapısında Si ve N 3:4 stoikometrik oranında oluştuğunu belirlemişlerdir. Yapılan ilk çalışmalarda SiO_2 'nin azotla reaksiyona girmesiyle SiN_2 , Si_2N_2 ve Si_3N_4 fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. 1950'lere gelindiğinde ise x-ışınları analizleri sonucunda, her iki fazın hegzagonal forma sahip α ve β şeklinde iki formu olduğu belirlenmiştir [22].

Genel olarak Si_3N_4 seramiklerinin yapısı Şekil 3.1'de verilmektedir. Buradan görüldüğü gibi yapı Si_3N_4 tetrahedralarından oluşmaktadır.

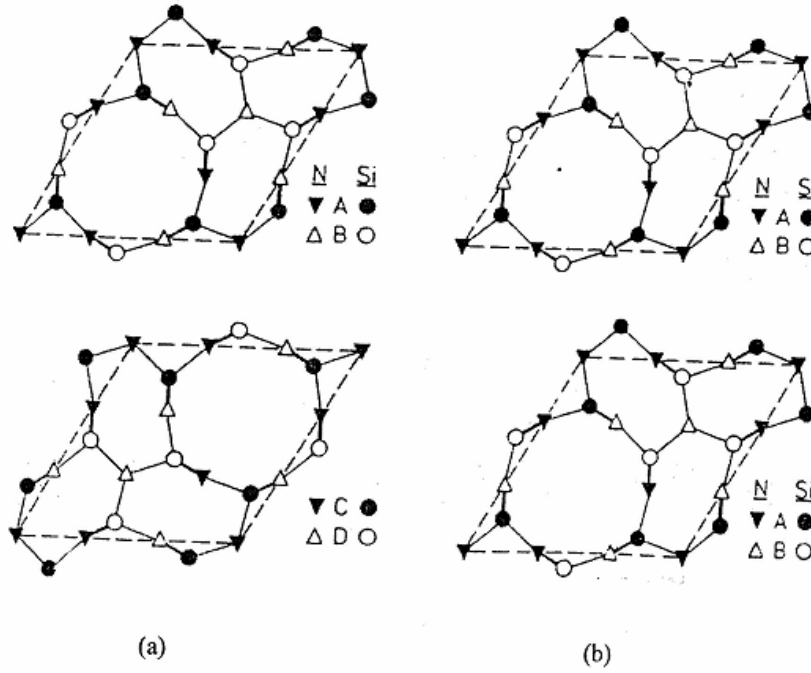


Şekil 3.1 : Silisyum nitrürün kristal yapısı [22-23].

Şekil 3.2 α ve β - Si_3N_4 'ün kristal yapısı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi c-ekseni boyunca $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ için ABAB.... ve $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ için ABCDABCD..... şeklinde atomlar sıralanmaktadır [20].

α - Si_3N_4 yapısında, her bir silisyum atomu tetrahedralin merkezinde bulunur ve her azot trigonal içinde yer alır. Her üç silisyum ile düzlemsel koordinasyon oluşur ve böylece üç Si_3N_4 tetrahedrası ile bağlanır. Yapı ayrıca sekiz üyeli Si-N bağları ile bağlanmış plakalardan ve Si-N köprülerinden oluşur. α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 'ün aynadaki ters görüntüsünü içermektedir [20].

β - Si_3N_4 yapısında c-ekseninde 300 pm'lik bir boşluk çapı oluşur. α - Si_3N_4 yapısında c-kayma yüzeyinde 140 pm çapında tünellerle bağlanmış büyük arayer atom boşlukları oluşur. X-ışınları çalışmaları α -fazının bağ uzunluğunun β 'ya göre daha değişken olduğu ortaya konmuştur [21]. Şekil 3.2 Si-N tabakalarını, Çizelge 3.1 her iki formun özelliklerini göstermektedir.



Şekil 3.2: Si-N tabakalarının (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 [22-23].

Çizelge 3.1 : α ve β - Si_3N_4 yapılarının kristallografik özellikleri [24].

Form	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
α - Si_3N_4	7.748	5.617	0.725	292	3.184
β - Si_3N_4	7.608	2.911	0.383	145.9	3.187

3.2.1 α - Si_3N_4

Genel formülü $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ şeklindedir. Düşük sıcaklık polimorfu olan bu faz 1400 °C 'ye kadar kararlı yapıdadır. Karakteristik (001) düzlemlili hegzagonal yapıya sahip, 3 boyutlu kovalent ağ oluşturan Si_3N_4 tetrahedraları içerir. Si-N tabakaları ABCDABCD ... şeklinde bir dizilim gösterirler. β - Si_3N_4 ise ABAB ... şeklinde bir dizilim göstermektedir. İki polimorfta da AB tabakası aynı olmakla beraber, α - Si_3N_4 'deki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir. α - Si_3N_4 'deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir [23-24].

Her iki modifikasyon hegzagonal kristal yapıda olmasına rağmen, farklılık β - Si_3N_4 'ün SPH Latis'e sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı α - Si_3N_4 düşük sıcaklıklarda β - Si_3N_4 ise yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır [25].

3.2.2 β - Si_3N_4

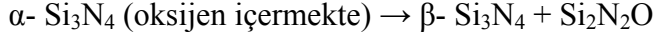
Genel formülü Si_6N_8 şeklindedir. 1400 °C' ye kadar kararlı olan α - Si_3N_4 , bu sıcaklığın üzerinde β - Si_3N_4 ' e dönüşmektedir. β - Si_3N_4 tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirtildiği gibi, ABAB ... şeklinde bir dizilim gösterirler. Her ne kadar α - Si_3N_4 kristal yapısı, β - Si_3N_4 göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, β - Si_3N_4 mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikroyapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından avantaj sağlamaktadır[23].

Her iki yapıda da yoğunluklar birbirine yakın olup (3.20 gr/cm³) α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 ' e dönüşüm 1300-1450 °C aralığında olmaktadır. β - Si_3N_4 yapı α - Si_3N_4 yapıya göre daha kararlı olduğundan uygun şartlarda α - Si_3N_4 ' den β - Si_3N_4 yapıya dönüşüm meydana gelmektedir. Si_3N_4 tozların üretiminde genellikle 1400 °C nitrürleme sonrası elde edilen ürün yaklaşık olarak % 85 α - Si_3N_4 ve % 15 β - Si_3N_4 yapıda oluşmaktadır [25].

3.2.3 Silisyum nitrürde $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü

$\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümü silisyum nitrürde yeniden latis yapılanmasını gerektiren bir işlemdir. Bu tip bir işlem, taşınacak malzeme çözücü ile temas ettiğinde gerçekleşir. Kararsız haldeki malzeme çözünerek daha kararlı partiküller halinde çökeler.

Dönüşüm, silisyum nitrürün sıvı faz sinterlemesinde 1400°C üzerindeki sıcaklıklarda, α fazının metal-silisyum-oksinitrür sıvısı ile teması sonucunda görülmektedir. Termodinamik olarak bu reaksiyon Wild ve arkadaşları (1972) tarafından 1400°C için aşağıdaki şekilde açıklanmıştır.



3.3 Silisyum Nitrür Seramiklerin Sinterlenmesi

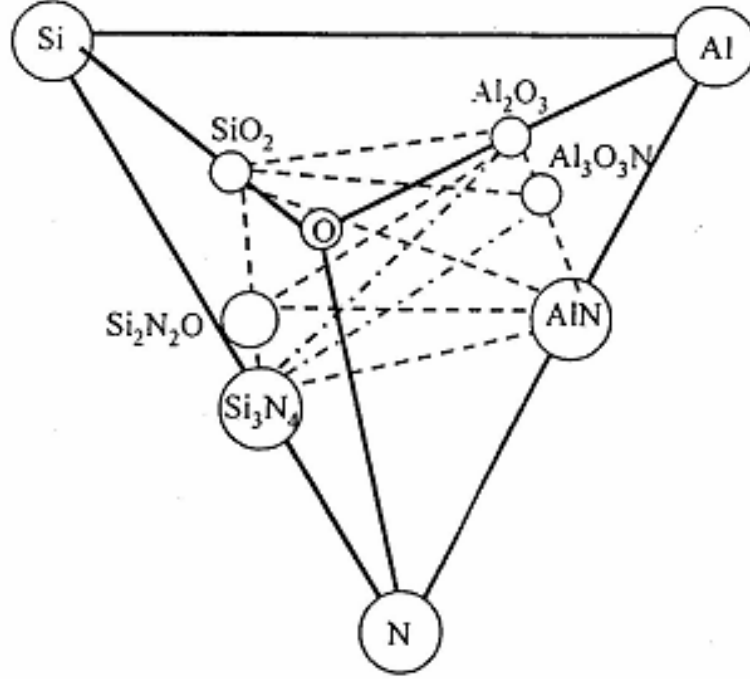
Silisyum nitrür güçlü kovalent bağı olması sebebiyle yüzeyden sinterlenmesi ve tane sınırı difüzyonu ile malzeme taşınımı gerçekleşmesi çok zordur. Silisyum nitrür güçlü kovalent bağı nedeniyle düşük difüzyon katsayısı sahiptir. Bundan dolayı sinterlemenin gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Sinterleme sıcaklığı difüzyon için yeteri kadar yükseldiğinde silisyum nitrürün yapısı bozunmaya başlar ve iyi bir ürün elde etmek için sıvı faz sinterlemesi ile sinterlenmektedir. Sıvı faz sinterlemesinde sıcaklığın düşmesi ve sinterlemeye katkıda bulunması için katkılar ilaveleri edilebilmektedir.

Silisyum nitrürün çeşitli sinterleme ilaveleri kullanılarak sıvı fazla sinterlenmesin deki temel amaç, difüzyon katsayısını çok düşük olmasından dolayı kütle taşınımının, bu sinterleme katkıları ve yüzey silikasından oluşan sıvı fazla gerçekleştirilmesine imkân tanımak ve böylece sinterleşmeyi sağlamaktır [26].

3.4 SiAlON Seramikleri

SiAlON, silisyum nitrat (Si_3N_4)'a dayanan seramik alaşımlarına verilen genel bir addır. SiAlON seramikleri 1970'li yıllarda farklı çalışmalar yapan Japonyada'ki Toyota Araştırma Laboratuvarları ve Newcastle Üniversitesi tarafından keşfedilmiştir. SiAlON seramiklerinin mühendislik seramikleri sınıfına girmesinin en önemli özelliği yüksek sıcaklık uygulamalarında ($>1000^\circ\text{C}$) kullanılabilmeleridir. 1350°C 'lere kadar mekanik özelliklerini korur ve basınçsız sinterleme yöntemiyle yüksek yoğunlukta bir yapı elde edilebilir [27]. Daha sonraki yıllarda Sialon'un fazları ve özellikleri araştırılmış ve farklı fazlarının olduğu bulunmuştur. β -Sialon, α -Sialon ve AlN politipoid fazları bulunmaktadır. Günümüzde ise Sialon seramikleri yüksek teknoloji seramik malzemesi olarak kabul edilmektedir [28].

Silisyum (Si), alüminyum (Al), oksijen (O) ve azotun (N) kimyasal simgelerinin bir araya gelmesiyle oluşan “SiAlON”, silisyum nitratın alumina, diğer oksitler ve nitrürlerle alaşımlandırılmasından oluşan katı bir eriyektir. Şekil 3.3 Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral şekli gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Si-Al-O-N sisteminin tetrahedral gösterimi [29].

SiAlON sistemleri , aynı silisyum nitrat gibi α ve β olmak üzere iki kristalografik yapıya sahiptirler. Silisyum nitratın mukavemet ve tokluk, alüminanın inertlik ve kolay üretilebilirlik özelliklerine sahiptirler. En çok çalışmalar β -Sialonlar üzerine yapılmış olup, β -Si₃N₄ yapısına Al₂O₃'ün girmesiyle, silisyumun alüminyumla, oksijeninde azotla yapıda bir değişiklik meydana getirmeksizin yer değiştirmesiyle meydana gelirler [30].

SiAlON seramiklerinin yüksek sertlik, yüksek sıcaklıklarda bile üstün dayanıklılık, iyi korozyon direnci ve diğer seramiklerle kıyaslandığında, düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmasından dolayı çok iyi termik şok direncine sahip olmaları beklenir. Mühendislik uygulamalarında iki tip SiAlON seramiği kullanılmaktadır.

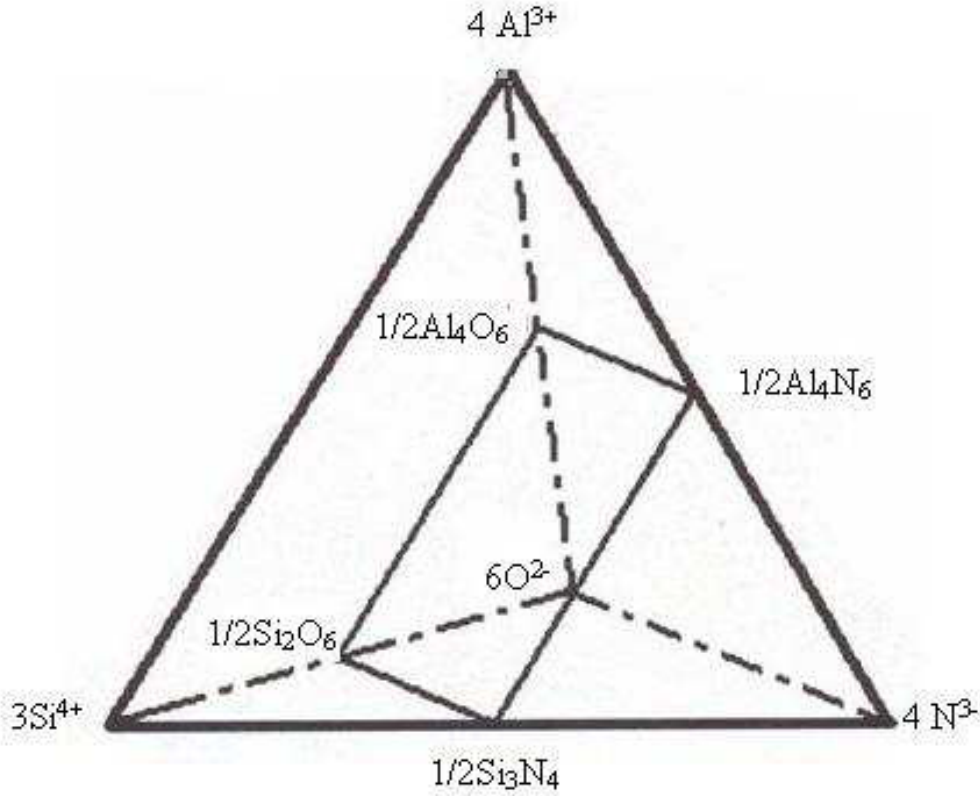
İlki, SiAlON'nun ilk üyesi olarak β -Si₃N₄ yapısından elde edilen β - SiAlON 'dur. Genellikle Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} ($0 < z \leq 4.2$) formülüyle tanımlanmaktadır. İkinci ise genellikle $M_{v+x}Si_{12-m-n}Al_m+nO_nN_{16-n}$ ile nitelendirilen α -SiAlON' dur. α -SiAlON'un yapısı Al³⁺'nın kısmen Si⁴⁺'ün ve O²⁻ iyonlarıyla da N³⁻ yerini aldığı Si₃N₄ ve Al₂O₃ katı çözeltisidir [30]. α ve β - SiAlON seramiklerinin karşılaştırılması Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : α ve β - SiAlON seramiklerinin karşılaştırılması [31].

	Avantajlar	Dezavantajlar
α-SiAlON	Basıncsız sinterlemeyle ucuz ve kolay sinterlenebilir.	
	Çubuksu mikroyapısı sayesinde yüksek tokluğa sahiptir.	Camsı ve kristalin tane fazı bulunmaktadır. Düşük sertlik
β-SiAlON	Minimum tane sınırı fazına sahip ve tek fazlı SiAlON üretimi sağlar.	Basıncsız sinterlemeyle zor sinterlenir. Kısmen düşük tokluk

SiAlON sistemi dört bileşenden medyana gelip her köşede bu elementlerden birinin yer aldığı bir eşkenar dörtgen ile tarif edilir. Sialonların bağları kovalent olmasına rağmen, elementlerin normal yüklerini ve yük ekivalentlerini kullanmak bu sistemleri tarif etmek için avantajlıdır [32].

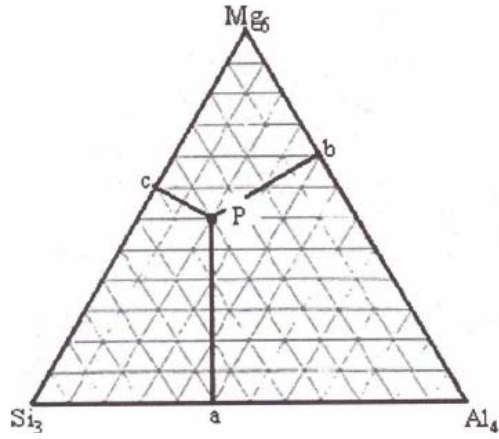
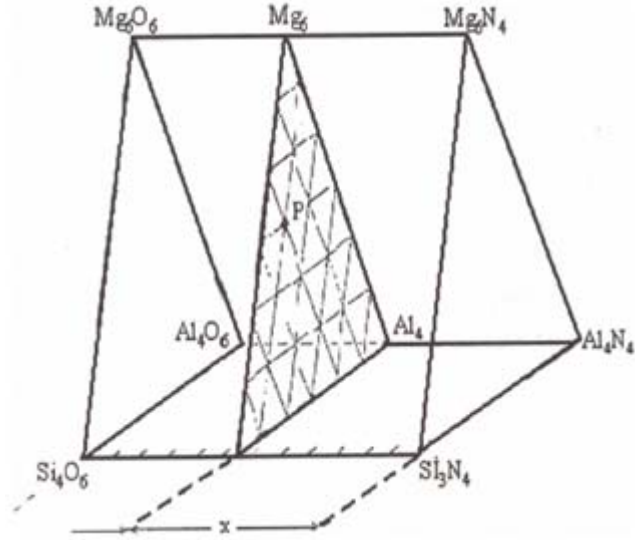
Şekil 3.4'de verilen tetrahedral diyagramda gösterildiği gibi tetrahedralin her bir kenarı boyunca 12 yük ekivalenti mevcuttur.



Şekil 3.4 : Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi [33].

3.4.1 α -SiAlON Seramikler

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerinde kurulu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M: Mg, Li, Ca, Y, ve Ce'dan Lu'ya kadar diğer toprak elementlerini kapsamaktadır. α -SiAlON'un birim hücresinde atomlar arası boşluk vardır, bu boşluklara sisteme ilave edilen atomlar girebilmektedir. İlk önce yer değişimi β -SiAlON'ununki gibi S ve N atomları, eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci mekanizmada ise, yer değişimi Si⁺⁴ iyonu ile Al⁺³ iyonu arasında gerçekleşir. Bu yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliğini, yapıya giren ve M ile gösterilen katyon ile korunur. α -SiAlON'un genel gösterimi M_xSi₁₂-(m+n)Al(m+n)O_nN_{16-n} şeklindedir [34]. Şekil 3.5 Janecke prizmasını kullanarak M-Si-Al-O-N sistemi gösterilmektedir.



Şekil 3.5 : Janecke prizmasını kullanarak M-Si-Al-O-N sisteminin ifadesi [35].

Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini m ve n değerleri ise Si_3N_4 yapısında meydana gelen yer değişiminin miktarını belirtir. X değeri m değerinin katyonun valansına bölünmesi ile elde edilir [36].

α -SiAlON'un oluşumu sırasında sıvı faz miktarında azalma metal katyonlarının yapıya girmesinden dolayı görülür. Bu durum yoğunlaşmanın zorluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu özellik yüksek sıcaklıklarda mekanik özellikleri açısından önemlidir, fakat katyon oranının fazla olmasında yüksek sıcaklık özelliklerinin oluşan sıvı fazdan dolayı kötü yönde etkilenmesine neden olur [36].

α -SiAlON geleneksel olarak eş eksenli tanelerden oluşur. Yapısından dolayı çubuksu tanelerden oluşan β -SiAlON'a göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Öte yandan farklı boyuttaki atomlardan oluştuklarından ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu sebeple β -SiAlON'lara göre daha kötü ısı  ok dayanımları vardır.

3.4.2 β -SiAlON Seramikler

Atomik düzlemlerinden dolayı β -SiAlON'lar silisyum nitrüre benzer mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptirler. Bu  zellikler Yüksek mukavemet, düşük genleşme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı , yüksek termal  ok direnci, yüksek oksidasyon ve korozyon direncidir [36].

Si_3N_4 içerisine katkı elemanı olarak alümina kullanıldığında alüminyum atomları ile silisyum atomlarının ve oksijen atomları ile de azot atomlarının kısmen yer de i tirdikleri belirlenmiştir. β - Si_3N_4 'lerde yapısal bir bozulma olmadan Si_3N_4 ile Al_2O_3 arasında bir yer alan katı eriyik meydana gelmiştir. Oluşan β -SiAlON'un genel formülü silisyum nitrürün birim hücresi (Si_6N_8) esas alınarak $\text{Si}_6\text{-zAlzOxN}_8\text{-z}$ şeklinde oluşmuştur. β -SiAlON fazının bileşiminde z değeri 0 ile 4.2 arasında de i ebilmektedir. Formülde yer alan z silisyum atomları ile yer de i tirebilen alüminyum atomlarının sayısını göstermektedir. Bu bileşik kimya terminolojisinde oksinitrür olmasına rağmen genel olarak ticari kullanımda ve literatürde SiAlON olarak adlandırılmaktadır. β -SiAlON yapısındaki seramik malzemeler genellikle Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN veya Si_3N_4 , SiO_2 ve AlN tozlarının karışımından yola çıkılarak üretilmektedir [32-36].

SiAlON'un buhar basıncı katı çözelti olmasından dolayı, buhar basıncı silisyum nitr r nkinden daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan oksit ilavelerle birlikte (MgO , Y_2O_3), düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluştururlar. Oluşan bu sıvı fazın miktarının kontrolü sayesinde basınçsız sinterleme ile malzeme üretimine olanak sa lar. Bunun yanında düşük sıcaklıkta sinterlerme tane büyümesine engel olur, böylece de küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır. Bununla birlikte düşük buhar basıncı yüksek sıcaklıkta buharla mayı ve ayrışmayı  nledi inden, β -SiAlON termodinamik olarak β - Si_3N_4 'den daha kararlıdır [35-36].

β -SiAlON'un özellikleri çizelge 3.3'de verilmiştir. β -SiAlON'un z değeri arttıkça termal genleşme katsayısı, termal iletkenlik ve elastik modül azalır.

Çizelge 3.3: β -SiAlON'un genel özellikleri [37].

Özellikler	Değerler
Üç nokta eğme mukavemeti, (20°C)	945 MPa
Çekme mukavemeti, (20°C)	450 MPa
Basma mukavemeti, (20°C)	3500 MPa
Young modülü, (20°C)	300GPa
Sertlik, (20°C)	1800 HV 0,5
Kırılma tokluğu (K_{IC})	7,7 MPa m ^{1/2}
Poisson oranı	0,23
Yoğunluk	3,25 g/m ³
Termal genleşme katsayısı, (0-1200°C)	3,06x10 ⁻⁶ /°C
Termal iletkenlik, (20°C)	22 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Elektrik direnci, (20°C)	10 ¹⁰
Isıl şok direnci (suda soğutulmuş)	900°C

3.4.3 β-Sialon seramiklerinin kullanım alanları

β-SiAlON'ların en iyi uygulanma alanları, yüksek sertlik, mukavemet, aşınma direnci, termal şok direnci ve termal kararlılığı nedeniyle metallerin işlenmesinde kullanılan kesici uç takımlarıdır. β-sialon seramikleri termal şok direnci, yüksek sıcaklık mukavemetleri ve elektriksel yalıtkanlıkları nedeniyle kaynak teknolojisi için ideal malzemelerdir Refrakter endüstrisinde yüksek sıcaklıklarda farklı korozif ortamlara dayanıklı ve termal kararlılıkları yüksek malzemelere olan ihtiyacın artmasından dolayı , ergimiş demir ve demir dışı esaslı metallere dirençli ve termal şok direnci oksit seramiklere ($T \approx 300^\circ\text{C}$) göre daha yüksek olan β-SiAlON'ların ($T \approx 900^\circ\text{C}$) refrakter malzeme üretiminde geliştirilerek kullanımına neden olmuştur. Sialonlar çelik dahil birçok ergimiş metale karşı direnç gösterirler. Fakat curuflardan etkilenirler. Sialonlar döküm ve metal püskürtme işlemlerinde kullanılan döküm kalıbı ve vakum kalıbı altında yapılan hassas dökümlerde kullanılan potaların üretiminde kullanılırlar. Bunun yanında SiAlON bağlı silisyum karbür tuğlalar yüksek mukavemet ve alkali ortama dirençleri olmalarından dolayı yüksek fırında SiC tuğlaların yerini almaktadır [35-38].

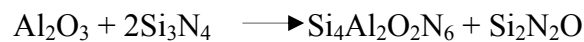
Çizelge 3.4: SiAlON Seramiklerinin Uygulama Alanları [38].

Motor Parçaları	Piston, Silindir astarı, Bujiler, Ateşleyiciler, Pervaneler, Vanalar
Aşınmaya ve Korozyona Dayanıklı Parçalar	Yataklar, Patlama memeleri, Nozullar, Kimyasal Sıvı Pompalama Parçaları
Metal İşleme Bileşenleri	Tel Çekme Hadde Makaraları, Çelik İşleme Parçaları, Metal Ergitme Kılavuzları
Aletler	Kesici Aletler Isı Kalkan Plakaları, Isı İzoleli Seramik Tuğlalar.

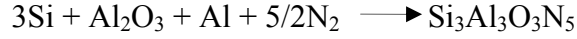
3.4.4 β-Sialon seramiklerinin üretim yöntemleri

β-Sialon seramiklerinin üretim yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

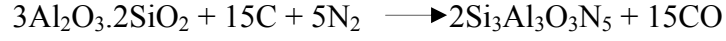
1. Al_2O_3 'nın Si_3N_4 ile azot atmosferinde reaksiyon-sinterlemesi (reaction-sintering)



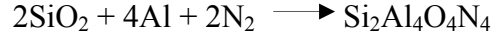
2. Si₃N₄'ın reaksiyon ile bağlanması (reaction-bonding)



3. Doğal aluminasilikatların (kil) karbotermal redüksiyon ve nitrürleşmesi ile,



4. Metalik alüminyum ile redüksiyon ve nitrürleme



Ekonomik açıdan bakıldığında mevcut en pahalı yöntem, Si₃N₄'ün maliyetinin yüksek olmasından dolayı 1 numaralı yöntemdir. Diğer yöntemler kısmen daha ucuzdur [39].

β-Sialon seramiklerini şekillendirme yöntemleri ise şöyle sıralanabilir;

- Sıcak izostatik presle veya bağlayıcılı/bağlayıcısız tek eksenli presleme (sıcak presleme)
- Çeşitli plastikleştiriciler ilavesiyle parçaların sürekli şekillendirilmesi için sıcak veya soğuk ekstrüzyon.
- Sulu çözeltiden slip döküm
- Azot atmosferinde basınçsız sinterleme

3.4.5 Reaksiyon sinterleme yöntemiyle β-sialon üretimi

Reaksiyon sinterleme, sinterleme esnasında toz karışımında reaksiyonun meydana geldiği bir işlemdir. Bu yöntemle aşağıdaki reaksiyonlara göre oksit ve nitrür toz karışımlardan β-Sialon üretimi mümkündür.



Reaksiyon sinterleme yönteminde kullanılacak tozların yüzey alanı , saflığı , tane boyutu ve yüzey tabakalarının varlığı gibi özelliklerinden ve sinterleme süresi, sıcaklığı ve gaz basıncı gibi sinterleme şartlarından etkilenir.

Reaksiyon sinterleme işleminden önce yaş ürün eldesi için toz öğütme, karıştırma, presleme ve bağlayıcı uçurma kademelerini içeren ön hazırlık işlemlerine tabi tutularak ürün eldesi gerçekleştirilir. Toz hazırlama işlemi 0.5-300 saat süreyle tozların alumina veya silisyum nitrür bilyalarla yaş öğütme, kalıpta presleme ve izostatik presleme aşamalarını içerir. Öğütme sürelerinin uzun olması , toz karışımın sinterlenebilirliğini arttırmaktadır. Kullanılan tozların tane boyutunun ince olması daha yoğun sialon numunelerinin elde edilmesini sağlamaktadır [39].

Hazırlanan toz karışım bileşimi β -Sialon bölgesi boyunca veya β -Sialon bölgesini kesecek şekilde değişebilir. Genellikle $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ karışımının sinterlenebilirliği artan z değeri ile artmaktadır. Fakat artan z değeri tane boyutunun büyümesine, bunun yanında sertlik ve kırılma tokluğunda düşmesine neden olmaktadır. Reaksiyon sinterleme işleminde, toz karışımının sinterlenebilirliğini arttırmak için çeşitli ilaveler (CaO , MgO , Y_2O_3 , Li_2O vb.) kullanılmaktadır. Bu oksitli ilaveler silisyum nitrür yüzeyinde mevcut silisyumoksit veya silisyum oksinitrür tabakasıyla yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek bir oksinitrür sıvı fazı oluşturur. Bu sıvı fazın oluşum sıcaklığı, sinterleme işleminin yapılabileceği minimum sıcaklığı göstermektedir.

Basınçsız sinterleme işlemi 1 atm azot basıncında 1700°C - 1760°C sıcaklıkları arasında 2-4 saatlik sürelerde gerçekleştirilir. Eklencek sinterleme ilavelerine göre sinterleme sıcaklık ve sürelerinde düşmeler gerçekleşebilir.

3.4.6 β -Sialon seramiklerinin sinterlenme karakteristiği

Si-Al-O-N sisteminin bağ yapısı oluşurken Si_3N_4 kristali ile Al_2O_3 kristalinde alüminyumun silisyumla, oksijenin azotla yer değiştirmesi söz konusudur. Si atomunun O atomuna karşı yüksek afinitesi sebebiyle, sinterleme esnasında ortamın mümkün olduğu kadar O_2 atmosferinden korunması gerekir. Bu yüzden β -Sialon seramiklerinin sinterlenmesinde azot atmosferli ortam kullanılmaktadır. Bazı durumlarda, O_2 ile etkileşimi en aza indirmek için numune nitrür tozları (BN vs.) eklenmiş sialon tozları içine gömülerek sinterlenir. Nitrür tozunun eklenmesinin nedeni koruyucu olarak kullanılan tozların sinterlenmemesini sağlamaktır [33-34].

Üretim yöntemlerinde de görüldüğü gibi β -Sialonlarını sinterleme sıcaklığı şekillendirme ve üretim yöntemlerine göre farklılık gösterebilmektedir. Sıcak izostatik presleme yönteminde sinterleme sıcaklığı 1750°C'nin üstündeyken , diğer yöntemlerde 1450°C-1650°C arası değişmektedir. Sinterleme zamanında ise belirli bir parametre yoktur, 1 saat ile 10 saat arası değişmektedir. Sialon-korundum yapısı için sinterleme zamanının artmasıyla, cürufa karşı ıslanmazlığın arttığı gözlenmektedir [27]. Sialon seramiklerinin en önemli özellikleri yüksek sıcaklık dayanımları yanında, basınçsız ortamda yoğun bir yapı elde edilebilmesidir. Böyle yoğun bir yapının oluşmasının nedeni kristaldeki silisyum ile oksijenin tane sınırlarında camsı bir faz oluşturup boşlukları doldurmasıdır. Fakat bu camsı faz yüksek sıcaklıklarda sıvı faza dönüşüp refrakterin dayanımını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu dezavantajı önlemek için yapıya sinterleme ilavesi olarak %3-5 oranında yttrium oksit (Y_2O_3) katılır. Yttrium oksit tane sınırlarında kristalin bir yapı oluşturarak yoğun bir yapı oluşumunu sağlar ve yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşumunu önler. Ayrıca Y_2O_3 'in sinterleme sıcaklığını ve zamanını azalttığıda bilinmektedir [27]. Sialon-korundum yapısında ise korundum ($\alpha-Al_2O_3$) yttrium oksitin görevini üstlenir ve aynı şekilde tane sınırlarını doldurur. Zaten yüksek sıcaklığa dayanımı yüksek olan korundum, yüksek sıcaklıklarda da yapıya avantaj sağlamaktadır. Böylece yüksek maliyetli olan yttrium oksitin yapıya katılmasına ihtiyaç duyulmaz [39].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

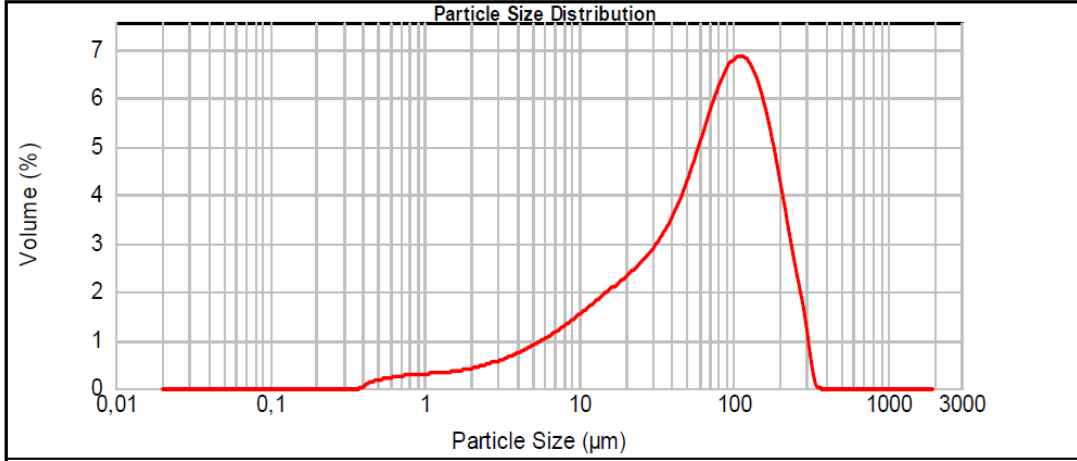
4.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

4.1.1 Tabular alumina

Tabular alumina taneleri iri α -alumina kristal yapısı, çok az miktarda görünür porozite ve büyük oranda kapalı porozite ile düşük su emme özelliklerine sahiptir. Tabular alumina, mikro yapısı ve por boyut dağılımı özellikleriyle yüksek termal şok dayanımı da sağlamaktadır. Deneylerde ALMATIS firmasından alınan tabular alumina tozu kullanılmıştır. Şekil 4.1’de tabular alumina tozunun tane boyut dağılımı, Çizelge 4.1 deneylerde kullanılan tabular aluminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Deneylerde kullanılan tabular aluminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Bileşim (ağ.%)	
Al_2O_3	>99.4
Na_2O	<0.40
CaO	<0.08
SiO_2	<0.06
Fe_2O_3	<0.03
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (gr/cm^3)	>3.50
Görünür Porozite (%)	<5.00
Su emme (%)	<1.43

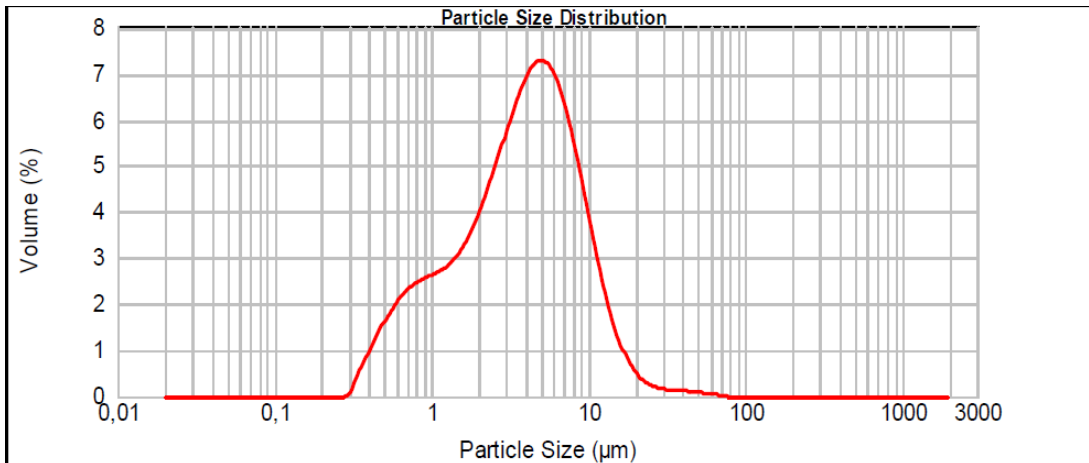


Şekil 4.1: Tabular Alumina tozunun tane boyut dağılımı ($d(0.5)=70.4\mu\text{m}$).

Tabular alumina üretimi sonunda çeşitli fraksiyonlarda kırılarak boyutlarına bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. En ince tabular alumina fraksiyonları –45 mikron ve –20 mikron olarak üretilmektedir.

4.1.2 Reaktif alumina

Reaktif alumina düşük sodalı ve çok ince taneli alumina sınıfına girmektedir. Çok ince taneli reaktif alumina büyük yüzey alanına ve ince kristalli yapısına sahiptir. Bundan dolayı sinterleşme sırasında yoğunlaşmayı teşvik ederek sinterlenmeyi teşvik eder. Reaktif alüminaların ince taneli yapıda olması, tanelerin paketlenme özelliğini de geliştirmektedir. Deneylerde PECHINEY firmasından alınan reaktif alümina tozu (PAR) kullanılmıştır. Şekil 4.2 reaktif alumina tozunun tane boyut dağılımı, Çizelge 4.2 deneylerde kullanılan reaktif alüminanın kimyasal bileşimi ve özgül yüzey alanı gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Reaktif Alumina tozunun tane boyut dağılımı ($d(0.5)=3,8\mu\text{m}$).

Çizelge 4.2: Deneylerde kullanılan reaktif alüminanın kimyasal bileşimi ve özgül yüzey alanı.

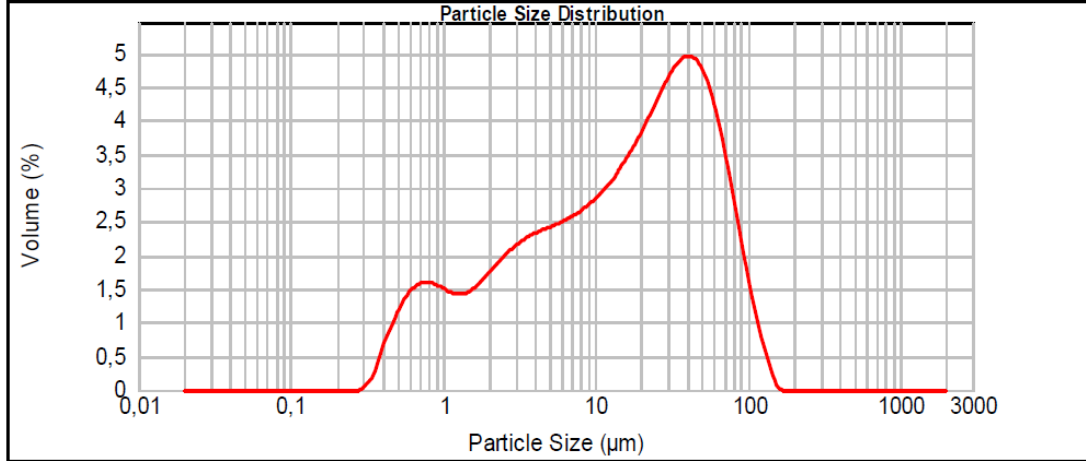
Kimyasal Bileşim (ağ.%)	
Al ₂ O ₃	>99.70
Na ₂ O	<0.11
Fe ₂ O ₃	0.02
SiO ₂	0.01
CaO	0.02
Fiziksel Özellikler	
Özgül yüzey alanı (m ² /gr)	2.72

4.1.3 Çimento

Dökülebilir refrakterlerde bağlayıcı olarak çimento kullanılmaktadır. Yüksek refrakterliğe sahip karışımlarda genellikle genellikle %70-80 Al₂O₃ 'lı çimentolar kullanılmaktadır. Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde CaO oranının düşmesiyle birlikte düşük sıcaklıkta eriyen fazların miktarı azalır ve böylece malzemenin yüksek sıcaklıktaki performansı artar. Bu çalışmada ALCOA'nın CA270 kalite çimentosu kullanılmıştır. Şekil 4.3 %70 Al₂O₃ 'lı Çimentonun tane boyut dağılımı Çizelge 4.3 deneylerde kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.3: Deneylerde kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Bileşim (ağ.%)	
CaO	26-28
Al ₂ O ₃	71-73
Na ₂ O	0.25
SiO ₂	0.30
Fe ₂ O ₃	0.15
MgO	0.20



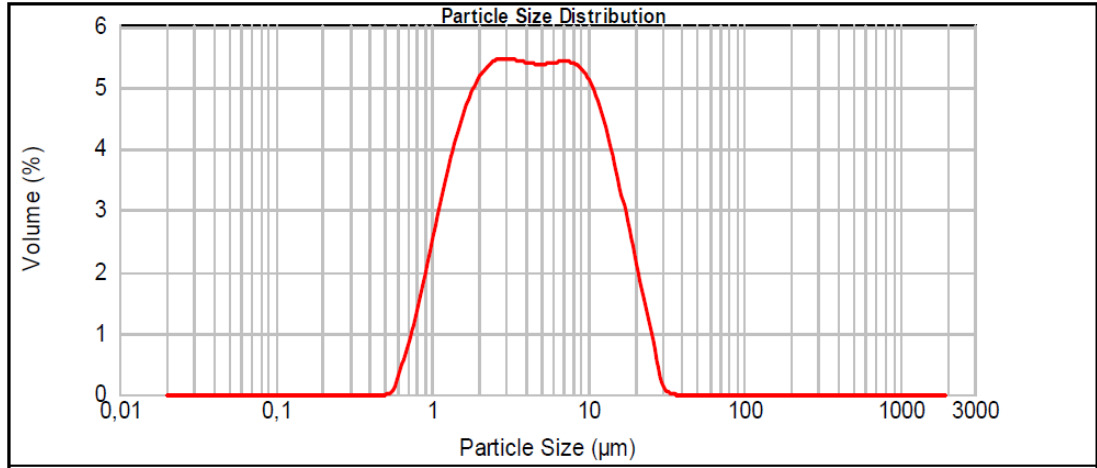
Şekil 4.3: %70 Al₂O₃ 'lı Çimentonun tane boyut dağılımı (d(0.5)=16.2μm).

4.1.4 Spinel (Magnezyum Aluminat)

Magnezya-alumina spinel malzemelerin en önemli özellikleri yüksek termal şok direnci, cüruf korozyonuna karşı yüksek dayanım, düşük termal genleşme ve kimyasal kararlılıktır. Deneylerde ALMATİS firmasından temin edilen spinel kullanılmıştır. Çizelge 4.4 deneylerde kullanılan spinelin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Şekil 4.4 magnezyum aluminat spinel tozunun tane boyut analizi gösterilmiştir.

Çizelge 4.4: Deneylerde kullanılan spinelin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Bileşim (ağ.%)	
Al ₂ O ₃	74.0
MgO	20.5 – 24.0
Fe ₂ O ₃	0.15
SiO ₂	0.10
CaO	0.24
Na ₂ O	0.09
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	3.3
Görünür Porozite (%)	1.8
Su emme (%)	0.5 – 0.8



Şekil 4.4: Magnezyum Aluminat spinel tozunun tane boyut analizi ($d(0.5)=4.3\mu\text{m}$).

4.1.5 Metalik Silisyum

Deneyler sırasında RW-FULLER firmasından temin edilen metalik silisyum kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan metalik silisyumun kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5: Deneylerde kullanılan metalik silisyumun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Bileşim (ağ.%)	
Si	99.9
Fe (max.)	0.1
Al	0.1
Ca(max.)	0.01
Fiziksel Özellikler	
Özgül ağırlık (g/cm^3)	2.33
Ergime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1410
Tane boyut (μm)	$d(0.5): 28$

4.1.6 Dispersan (Dağıtıcı)

Refrakter malzemelerin üretiminde malzemenin akış özelliklerini geliştirmek için dispersan kullanılır. Genellikle dispersan malzeme olarak sodyum tripolifosfat, sodyum sitrat veya sodyum hexametafosfat gibi kimyasal malzemeler kullanılmaktadır. Deneylerde ise dağıtıcı olarak kimyasal ismi sodyum polimetakrilit olan Darvan 7S ve su kullanılmıştır.

4.2 Numunelerin Hazırlanması

4.2.1 Si₃N₄ ve SiAlON tozlarının sentezlenmesi

4.2.1.1 Si₃N₄ (silisyum nitrür) tozu sentezlenmesi

Silisyum nitrür sentezlenmesine ilk olarak Metamin Refrakter A.Ş. fabrikasından tedarik edilen metalik silisyum tozunun Si₃N₄ dönüşümü için yeterli olacak minimum parametrelerin belirlenmesiyle başlanmıştır. β -Si₃N₄ tüm sıcaklıklarda α -Si₃N₄'e göre daha kararlı bir fazda bulunmasından dolayı β fazında toz elde etmek gerekmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikroyapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından avantaj sağlamaktadır.

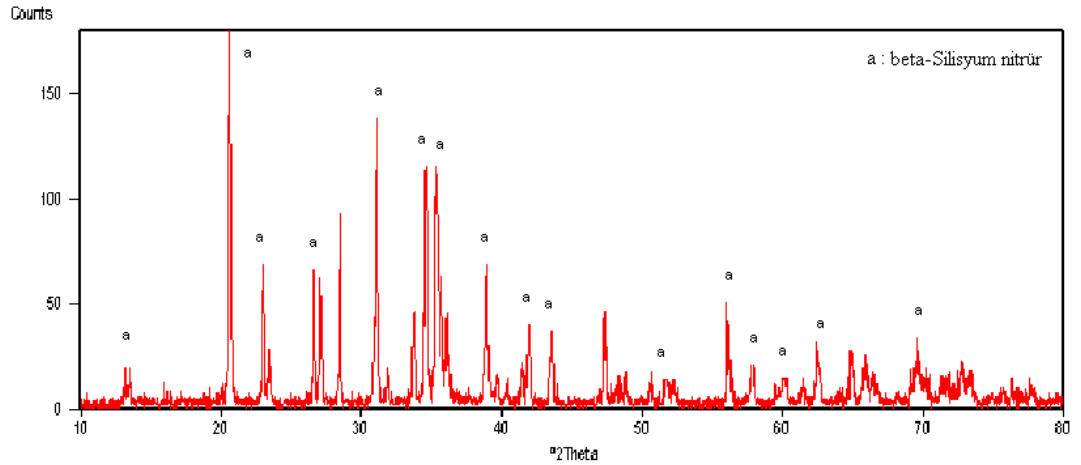
Metalik silisyum tozunun Linn High Term HT-GT marka yüksek sıcaklık fırınında azot ortamında sinterleme denemeleri yapılmıştır. Literatür araştırmalarından yola çıkarak ilk başta süreyi sabit tutarak azot ortamında farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. 230⁰C'ye kadar vakum altında, ardından 10⁰C/dk. artış olacak şekilde fırın rejimi ayarlanmıştır. Sıcaklık parametresi için yüksek sıcaklık fırınında azot ortamında 1250, 1350, 1400, 1450 ve 1500⁰C sıcaklıklarda her bir ısıtım işlemi 2 saat süreyle yapılmıştır.

Yapılan sinterlenme işlemleri sonrası her bir toz numunenin XRD analizleri Sinterleme işleminin ardından XRD analizleri Bruker D8 marka x-ışını difraktometresi cihazında yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu aranılan minimum oluşum sıcaklık parametresinin 1450⁰C'de olduğu belirlenmiştir. α -Si₃N₄, β -Si₃N₄' e dönüşüm 1300-1450⁰C aralığında olmaktadır. β -Si₃N₄ yapı α -Si₃N₄ yapıya göre daha kararlı olduğundan uygun şartlarda α -Si₃N₄' den β -Si₃N₄ yapıya dönüşüm meydana gelmektedir.

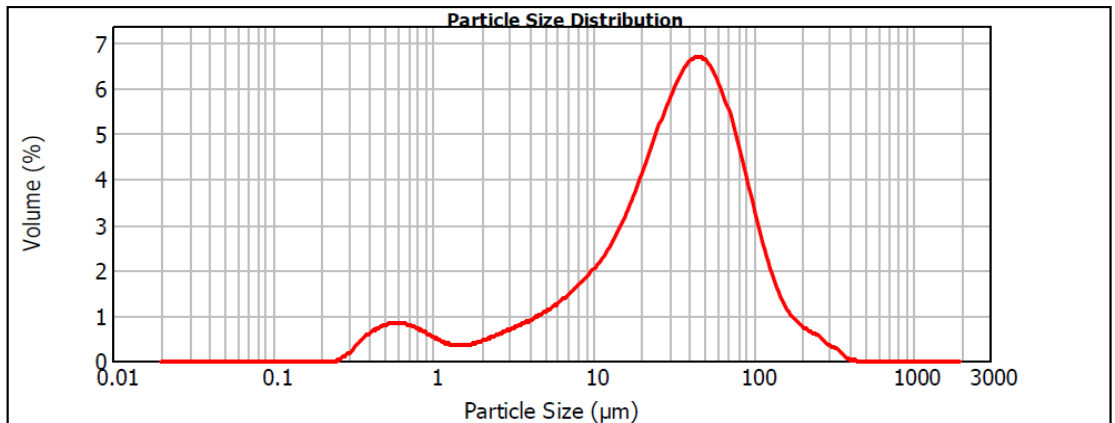
Gerekli olan sıcaklık XRD analizleri sonucu ortaya çıkan piklerin şiddetlerine ve yarı kantatif analizlere göre belirlenmiştir. Sıcaklık parametresi belirlendikten sonra çalışmalara farklı sürelerde aynı sıcaklıkta 1 atm azot ortamında sinterleme işlemleriyle devam edilmiştir. Sinterleme süresinin belirlenmesi için 1450⁰C’de 3, 4, 5 saat süreyle azot ortamında ısıt işlemler gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işleminin ardından XRD analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak yüksek sıcaklık fırınında yapılan 1450⁰C’de 4 saat süreyle sinterleme işlemi sonrası %86 Si₃N₄ elde edildiği ve %5 oranında metalik silisyumun sistemde olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen Si₃N₄ tozunun yoğunluk ve tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.5 sinterlenen metalik silisyumun XRD analiz sonucu, Şekil 4.6 Si₃N₄ tozunun tane boyut dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.5: 1450⁰C’de 4 saat azot ortamında sinterlenen Silisyum Nitrürün XRD analiz sonucu.



Şekil 4.6: Si₃N₄ tozunun tane boyut dağılımı.

Üretilen silisyum nitrür tozunun tane boyut ölçümü Mastersizer 2000 tane boyut ölçüm cihazında ölçülmüştür. Piknometreyle yapılan yoğunluk ölçümü ve tane boyut sonuçları Çizelge 4.6'de gösterilmiştir.

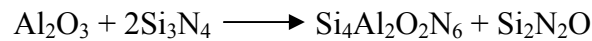
Çizelge 4.6 : Sentezlenen Si_3N_4 tozunun tane boyut ve yoğunluk sonuçları.

Fiziksel Özellikler	
Tane boyut (μm)	$d(0.5)=33.5$
Özgül ağırlık (g/cm^3)	3.16

4.2.1.2 SiAlON Tozu Sentezlenmesi

Si_3N_4 içerisine katkı elemanı olarak alümina kullanıldığında alüminyum atomları ile silisyum atomlarının ve oksijen atomları ile de azot atomlarının kısmen yer değiştirdikleri literatür araştırmaları sonucu belirlenmiştir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'lerde yapısal bir bozulma olmadan Si_3N_4 ile Al_2O_3 arasında yer alan katı eriyik meydana geldiği görülmüştür. Yapılan işlemler sonrası $\beta\text{-SiAlON}$ 'un genel formülü silisyum nitrürün birim hücresi (Si_6N_8) esas alınarak oluştuğu belirlenmiştir.

Ürettiğimiz $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ü $\beta\text{-Sialon}$ seramiklerinin üretim yöntemlerinden Al_2O_3 'nın Si_3N_4 ile azot atmosferinde reaksiyon-sinterlemesi ile üretimine çalışılmıştır.



Yukardaki reaksiyon denkleminde yola çıkarak sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemleri Protherm PLF 160/9 model fırınında oksit ortamda gerçekleştirilmiştir. Literatür araştırmaları sonucu sinterleme işleminin 1400-1600°C sıcaklıkları arasında 2-4 saat arasında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. İlk başta süreyi sabit tutarak oksit ortamında farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. ($2\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{reaktif Al}_2\text{O}_3$) denklemine göre numuneler hazırlandı. Karışımın homojenliğini sağlamak için 1 saat kuru karıştırıcıda bekletildi. 10°C/dk. artış olacak şekilde fırın rejimi ayarlanmıştır.

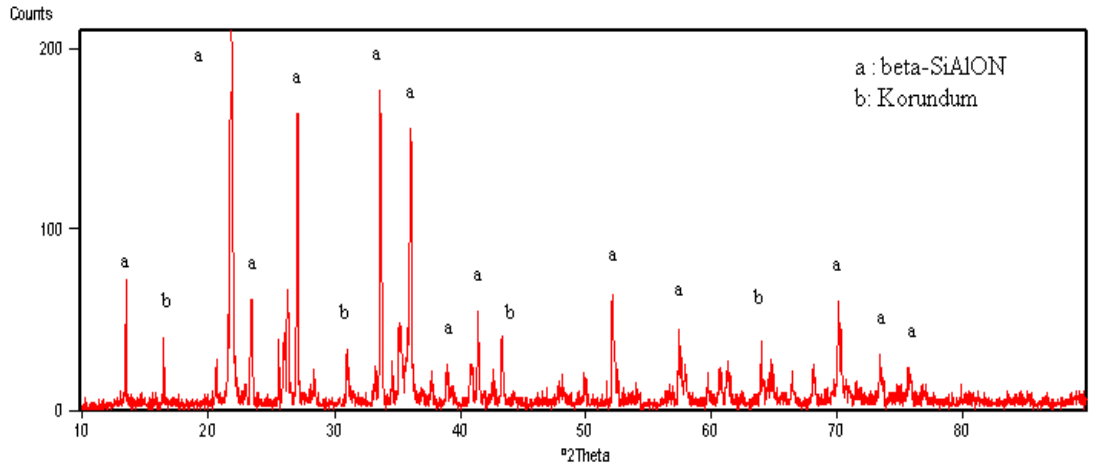
Sıcaklık parametresi için yüksek sıcaklık fırınında oksit ortamda 1400, 1450, 1500, 1550 ve 1600°C'e sıcaklıklarda her bir ısıtım işlemi 3 saat süreyle yapılmıştır.

Yapılan sinterlenme işlemleri sonrası her bir toz numunenin XRD analizleri Bruker D8 marka cihazında yapıldı. Yapılan analizler sonucu aranılan ve ihtiyaçları karşılayabilecek minimum oluşum parametresinin 1500°C'de olduğu belirlenmiştir. 1600°C'de ki numunelere yapılan XRD analizi sonucu camsı fazların oluşmaya başladığı görülmüştür.

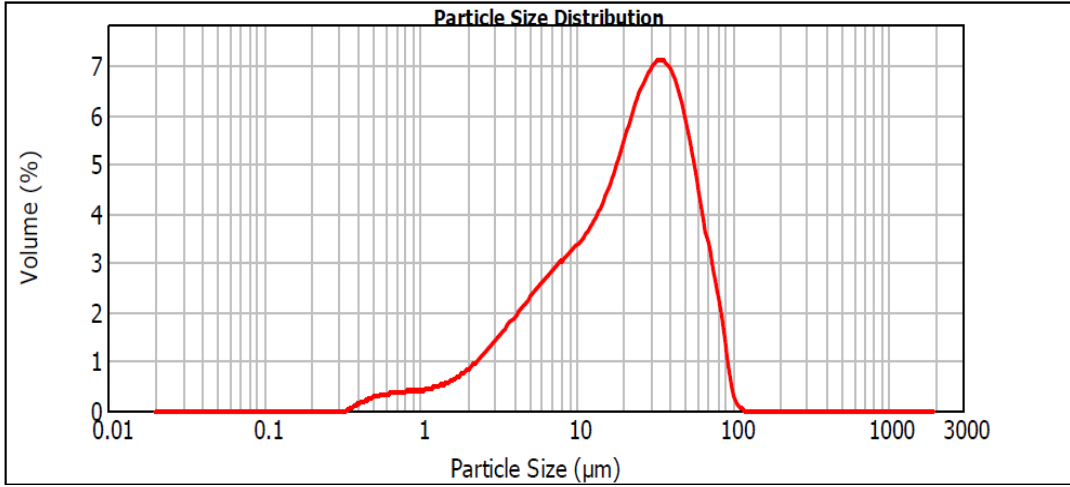
Gerekli olan sıcaklık parametresi XRD analizi sonucu ortaya çıkan piklerin şiddetlerine ve yarı kantatif analize göre belirlenmiştir. Sıcaklık parametresi belirlendikten sonra çalışmalara farklı sürelerde aynı sıcaklıkta oksit ortamında sinterleme işlemleri yapılarak devam edilmiştir. Sinterleme süresinin belirlenmesi için 1500°C'de 3, 4, 5 saat süreyle ısıtım işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işleminin ardından XRD analizleri sonucunda 1500°C'de 4 saat süreyle sinterleme işlemi sonrası sistemde %75 SiAlON elde edildiği ve % 23 Al₂O₃ yapıda kaldığı tespit edilmiştir.

Üretilen SiAlON tozunun yoğunluk ve tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.7 SiAlON tozunun XRD analizi, Şekil 4.8'de tane boyut dağılım analizi görülmektedir.



Şekil 4.7: 1500°C'de 4 saat oksit ortamında sinterlenen SiAlON'nun XRD analizi.



Şekil 4.8: β -SiAlON tozunun tane boyut dağılımı.

Sentezlenen SiAlON tozunun tane boyut ölçümü mastersizer 2000 cihazında lazer yöntemiyle ölçülmüştür. Piknometreyle yapılan yoğunluk ölçümü ve tane boyut sonuçları çizelge 4.7 'de gösterilmiştir.

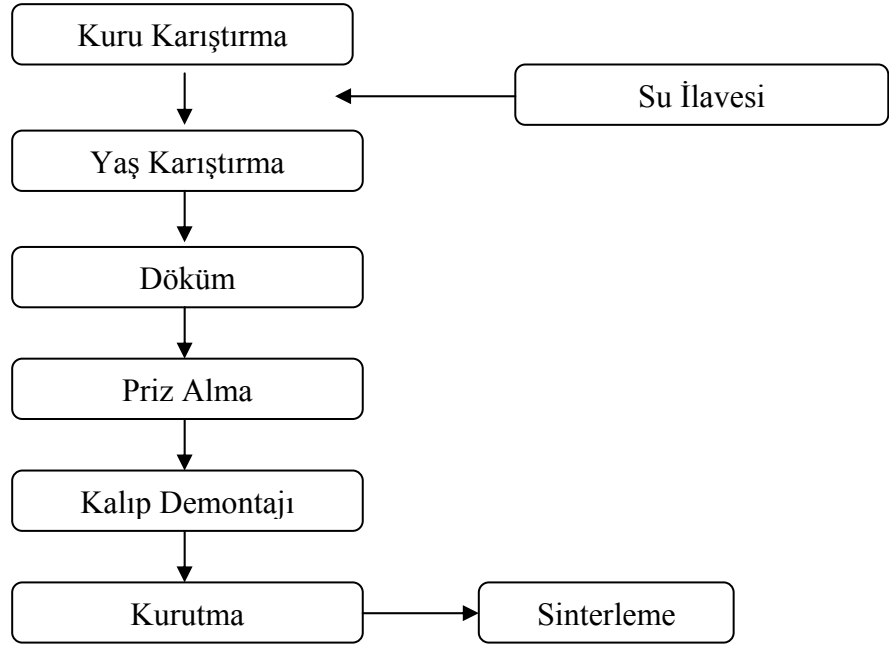
Çizelge 4.7: Sentezlenen SiAlON tozunun tane boyut ve yoğunluk sonuçları.

Fiziksel Özellikler	
Tane boyut (μm)	d(0.5)=23.6
Özgül ağırlık (g/cm ³)	3.19

Toplamda 900 gr SiAlON tozu elde edilmiştir. Sentezlenen toz alumina esaslı dökülebilir refrakterlere, endüstriyel sektörde kullanılan prefabrik şekilde üretimde kullanılan reçeteye katkı malzemesi olarak ilave edilerek çalışmalara devam edilmiştir.

4.2.2 Dökülebilir refrakter numunelerinin hazırlanması

SiAlON tozunun katkısıyla üretim yönteminin seçiminde Refrakter fabrikalarının üretim teknolojisi göz önüne alınmıştır ve numunenin şekillendirilmesi, endüstriyel şirketlerin üretim prosedürüne göre arka sayfada yer alan adımlar takip edilerek yapılmıştır.



Korundum-sialon yapısı içindeki β -Sialon oranını reçeteye göre karar verilmiştir. SiAlON oranına göre tabular alumina ve reaktif alumina oranları ayarlanmıştır. Numunenin bileşimi çizelge 4.8 'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 : Numune malzemesinin toz hammadde oranları.

Toz	Tane Boyutu d(0.5)	Oran (% ağırlık)
SiAlON	23.615 μ m	10
	2-5mm	30
	1-2mm	10
Tabular Alumina	-100 mesh	8
	-325 mesh	10
Spinel	0.5-1mm	7
	0-0.5mm	7
Reaktif Al	3,829 μ m	13
Çimento	16,2 μ m	5

Çizelge 4.8’de kayıtlı olan tozlar belirlenen oranlarda tartılarak kap içersinde hazır hale getirildi. Tozların kuru karışımı sırasında %6-7 civarında sisteme su ilave edilerek, karıştırma işlemi yaş karıştırma olarak tamamlanmıştır. Şekil 4.9’da tartım işlemi yapılan tozlar, Şekil 4.10 karışım işlemi yapılan tozlar gösterilmiştir.



Şekil 4.9: Tartım işlemi yapılan tozlar .



Şekil 4.10: Karışım işlemi yapılan tozlar.

Yaş karıştırma işlemi tamamlanan malzeme döküm yoluyla 50x50x50 mm’lik kalıplara yerleştirilmiştir. Şekil 4.11’de malzemenin döküm yapılacağı kalıplar gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Malzemenin döküm yapılacağı 50x50x50 mm’lik kalıplar.

Kalıplara yerleştirilen numuneler kalıp içersine oturması için titreşimli masada işleme tabi tutulmuştur. Mazemenin priz alması (donması) beklenmiştir. Numuneler kuruma esnasında ilk mukavemetlerini aldıktan sonra kalıptan çıkarılmıştır. Şekil 4.12 kuruma işlemine tabi tutulan numuneler. Numuneler altı saat dışarıda bekletildikten sonra 110°C’de 18 saat etüvde kurutulmuş ve ısıl işlem (sinterleme) için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.12: Kuruma işlemine tabi tutulan numuneler.

Isıl işlem için hazır hale getirilen numunelerin yarısı hava ortamında, diğer yarısı ise özel olarak yapılan kutular içinde grafitte gömülerek oksit fırında 1500⁰C’de 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Numunelerin grafit içine konmasının nedeni karbon ortamında sinterleme yapılabilmesi içindir. Şekil 4.13 grafit içersine konulacak numuneler için sinterleme kutusu gösterilmektedir.



Şekil 4.13: Grafit içersine konulacak numuneler için sinterleme kutusu.

50x50x50 mm boyutlarında döküm ve 110⁰C kurutma işlemleri tamamlanan numuneler, Carbolite marka yüksek sıcaklık fırınında 1500⁰C’de toplamda 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Şekil 4.14’de Carbolite yüksek sıcaklık fırını gösterilmektedir. Karbon ortamında sinterlenecek olan numuneler için ise 120x60 mm boyutlarında özel kutular içersinde grafit tozuna gömülerek sinterleme işlemi yapılmıştır. Fırın rejimi 10⁰C/dk. artacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 4.15’de 1500⁰C’de 2 saat sinterlenmiş küpler gösterilmektedir.



Şekil 4.14: Carbolite yüksek sıcaklık fırını.



Şekil 4.15: 1500⁰C’de 2 saat sinterlenmiş küpler.

4.3 Numunelere Yapılan Analizler ve İncelemeler

4.3.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi

X-ışınları difraksiyonu ile malzemenin içindeki fazların belirlenebilmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.16’da X-ışını difraktometresi gösterilmektedir. Sentezlenen tozların üretim parametrelerinin belirlenmesi için XRD analizleri sonucu pik şiddetlerine ve yarı kantatif analizlere göre üretimin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.16: X-ışını difraktometresi.

4.3.2 Porozite ve yoğunluğun belirlenmesi

Refrakter malzemelerin porozite miktarının ve yığın yoğunluğunun hesaplanmasında DIN 51056 standartı kullanılır. Hazırlanan numuneler 110⁰C'de 18 saat kurutma işleminden sonra kuru ağırlıkları terazide tartılıp kaydedilir. Daha sonra numuneler 2 saat suda kaynatılır, kaynatılan numunelerin sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi içi beklenilir. Numunelerin yaş ağırlıkları soğuduktan sonra tartılıp kaydedilir. Yaş ağırlıkları kaydedilen numuneler içi su dolu bir kaptaki askıda kalmak koşuluyla askıdaki ağırlıkları kaydedilip Formül 4.1 ve 4.2 yardımıyla hacim ağırlıkları ve porozite oranları belirlenmiştir. Şekil 4.17 GP-Yoğunluk test düzeneği gösterilmektedir.

$$\% \text{ Görünür Porozite} = \frac{W_y - W_k}{W_y - W_a} \times 100 \quad (4.1)$$

W_k : Kuru Ağırlık (g)

W_y : Yaş Ağırlık (g)

W_a : Askıdaki Ağırlık (g)

$$\rho_R = \frac{W_k}{W_y - W_a} \times 100 \quad (4.2)$$

ρ_R : Yığın Yoğunluğu (g/cm³)

W_k : Kuru Ağırlık (g)

W_y : Yaş Ağırlık (g)

W_a : Askıdaki Ağırlık (g)



Şekil 4.17: GP-Yoğunluk test düzeneği.

4.3.3 Soğukta basma mukavemetinin belirlenmesi

Refrakter malzemeler için en önemli parametrelerden biri soğukta basma mukavemetidir. Bu çalışmada üretilen refrakter numunelerin basma mukavemet testleri DIN 51067'ye göre yapılmıştır. Soğukta basma mukavemetini hesaplamak için kullanılacak olan formül, formül 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.18 SBM test cihazı gösterilmektedir.

$$\rho_{sbm} = \frac{P_{max}}{F_0} \quad (4.3)$$

ρ_{sbm} : Soğukta basma mukavemeti(kg/cm²)

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

F_0 : Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı(cm²)



Şekil 4.18: SBM test cihazı.

4.3.4 Termal şok dayanımının belirlenmesi

1500⁰C’de 2 saat sinterlenen numunelere termal şok dayanım testi uygulanmıştır. Öncelikle fırın 1000⁰C’ye kadar ısıtılıp numuneler bu sıcaklıkta içine konularak 30 dakika ısıtılmış ve fırından çıkarılıp soğuk suya bırakılmıştır. Numunelerin tabanla etkileşiminin engellenmesi için kabın tabanına çelik plaka konmuştur. Soğuyan numune etüve konup kurutulduktan sonra tekrar fırına konularak numune iyice dağılana kadar çevrim devam ettirilmiştir. Her çevrim sonrasında numuneler üzerinde oluşan çatlaklar ve deformasyonlar tespit edilip not alınmıştır.

4.3.5 Termal genleşme-büzülme oranının tayini

Refrakterlerin sıcaklık altında genleşme yada büzülme eğilimi göstermesi refrakterlerin servis ömürlerini önemli ölçüde etkilemektedir. 110⁰C’de 18 saat kurutulan 50X50X50 mm boyutlarındaki numunelerin iki yüzünden alınan boyut ölçüm verileri kaydedilmiş ve 1500⁰C’de 2 saat sinterlendikten sonra tekrar boyut ölçümü yapılarak formül 4.4 yardımıyla genleşme-büzülme miktarları belirlenebilmektedir.

$$\% \text{ Kalıcı Genleşme / Büzülme} = \frac{B_t - B_s}{B_t} \quad (4.4)$$

Bi : İlk Boyut

Bs: Son Boyut

4.3.6 Curuf korozyonuna karşı dayanımının belirlenmesi

Küp numunelerin içlerinde 25x25x25 mm ölçülerinde silindirik boşluk bulunan, dış ölçüleri 50x50x50 mm ebatlarında olan birer adet cüruf testi numuneleri hazırlanmıştır. Test sıcaklığı numunenin gördüğü sinterlenme sıcaklığına göre belirlenir. Her numunenin içersindeki boşluğa 8 gr cüruf doldurulmuştur. Tüm cüruf testleri normal atmosferde gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemi biten numuneler ortadan ikiye kesilir. İç yüzeyine bakılan numunede curufun nüfuz ettiği alanlar belirlenir. Bu alanlar asit kağıt yardımıyla milimetrik kağıda aktarılır ve mm² cinsinden curufun nüfuz ettiği alan hesaplanır. Testlerde çizelge 4.9’da kimyasal analizi verilen KORAMAN Çelik A.Ş. pota curuf tozu kullanılmıştır ve her numunenin içersindeki boşluğa uygun miktarda ve eşit ağırlıkta curuf doldurulmuştur. Tüm curuf testleri normal atmosferde gerçekleştirilmiştir.

Curuf Deneylerinde kullanılacak olan küpler Şekil 4.19 gösterilmektedir.

Çizelge 4.9: Curuf Deneylerinde Kullanılan Curufun Kimyasal Analizi.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	C/S
% miktar	8.7	12.8	36.9	22.1	0.5	1.4	0.8	0.4	4.1	2.9



Şekil 4.19: Curuf Deneylerinde kullanılacak olan biri hava diğeri indirgen ortamında sinterlenmiş 25x25x25 mm ölçülerinde silindirik boşluk bulunan, dış ölçüleri 50x50x50 mm ebatlarında olan küpler.

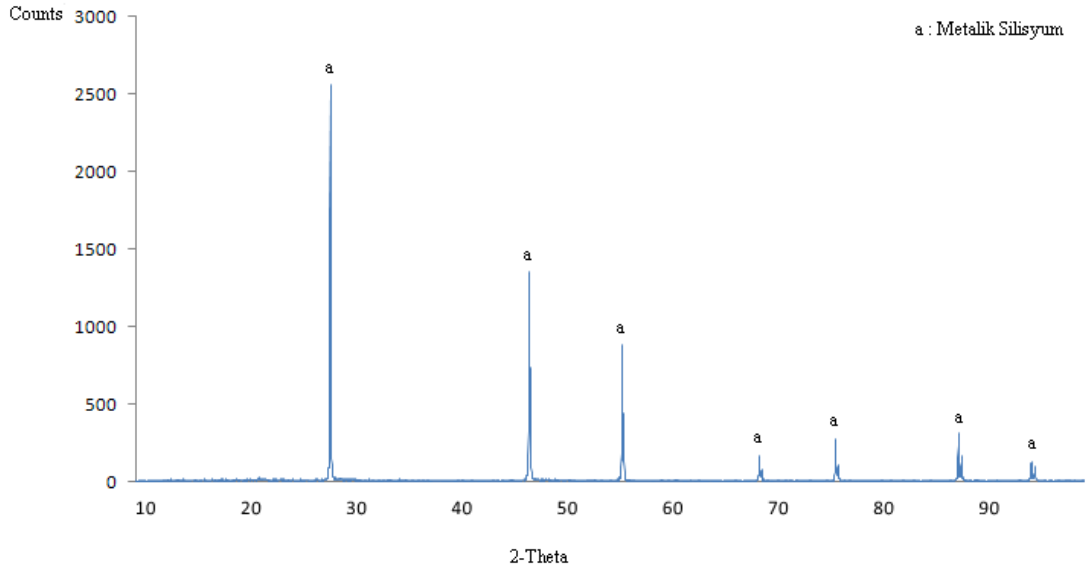
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Si₃N₄ ve SiAlON Oluşumu ve Sentezlenmesi

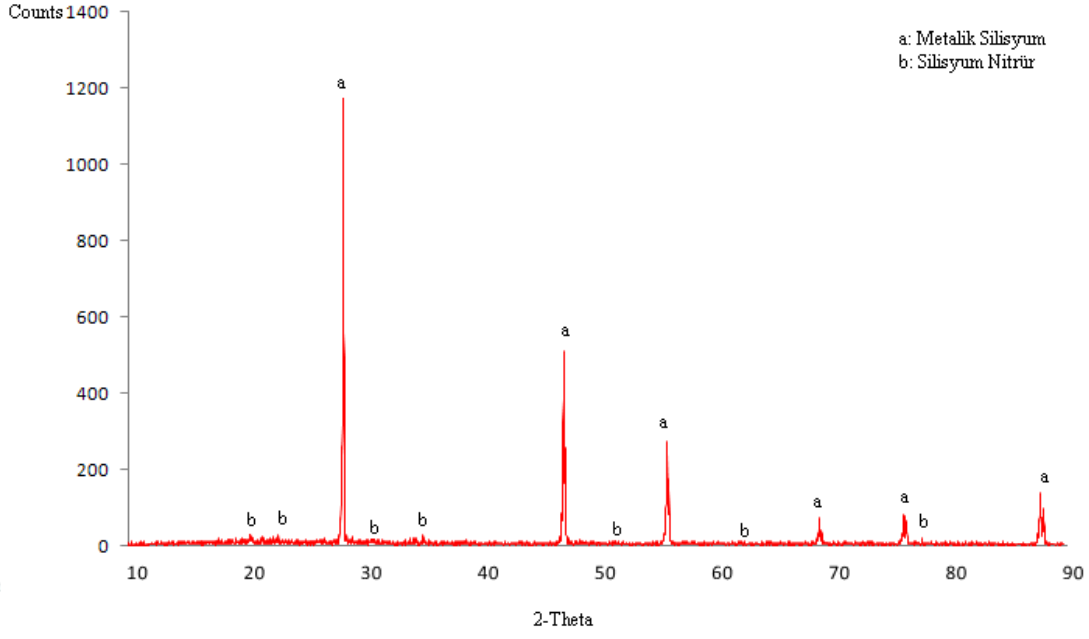
5.1.1 Si₃N₄ oluşumu ve sentezlenmesi

SiAlON tozu üretimine öncelikle metalik silisyum tozunun endüstriyel açıdan en uygun olacak şekilde sentezlenmesiyle Si₃N₄ tozu üretmekle başlandı. Bunun için metalik silisyum tozu farklı sıcaklıklarda sabit süreyle ısıtılma işlemi gördü. Sinterlenen tozların XRD analizleri yapılarak Si₃N₄ pik şiddetlerine göre parametreler belirlenmiştir. Şekil 5.1 1250°C’de 2 saat, Şekil 5.2 1350°C’de 2 saat, Şekil 5.3 1400°C’de 2 saat, Şekil 5.4 1450°C’de 2 saat, Şekil 5.5 1500°C’de 2 saat ısıtılma işlemi gören tozların XRD analizleri verilmiştir.

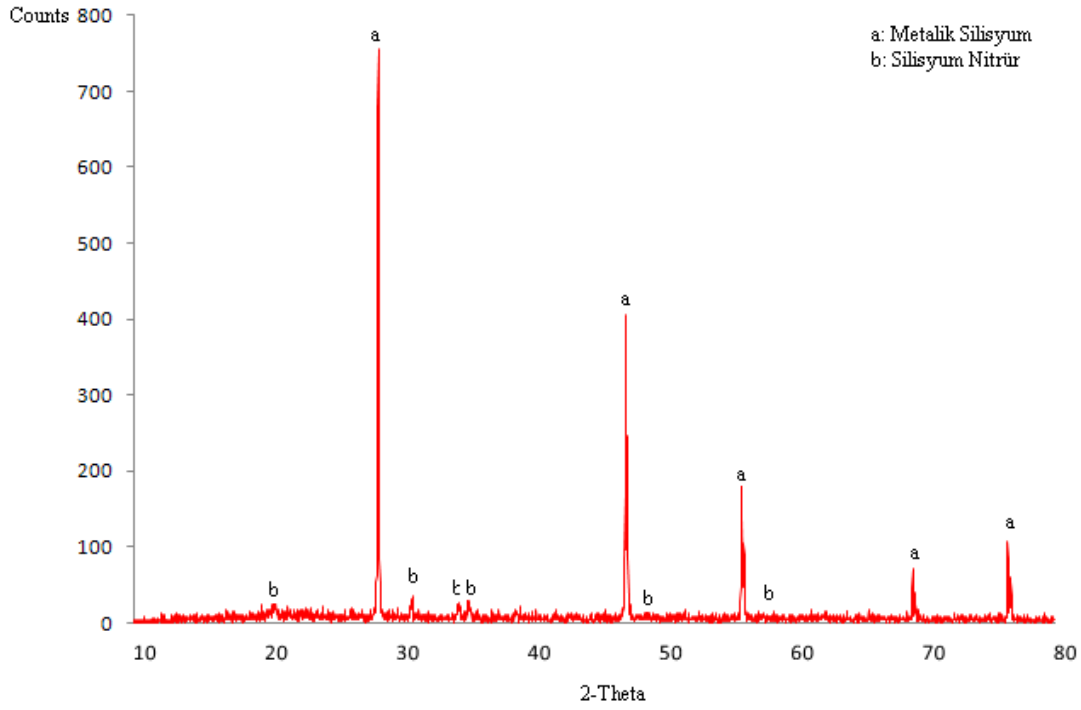
- Sıcaklık Etkisine Göre Parametrelerin Belirlenmesi



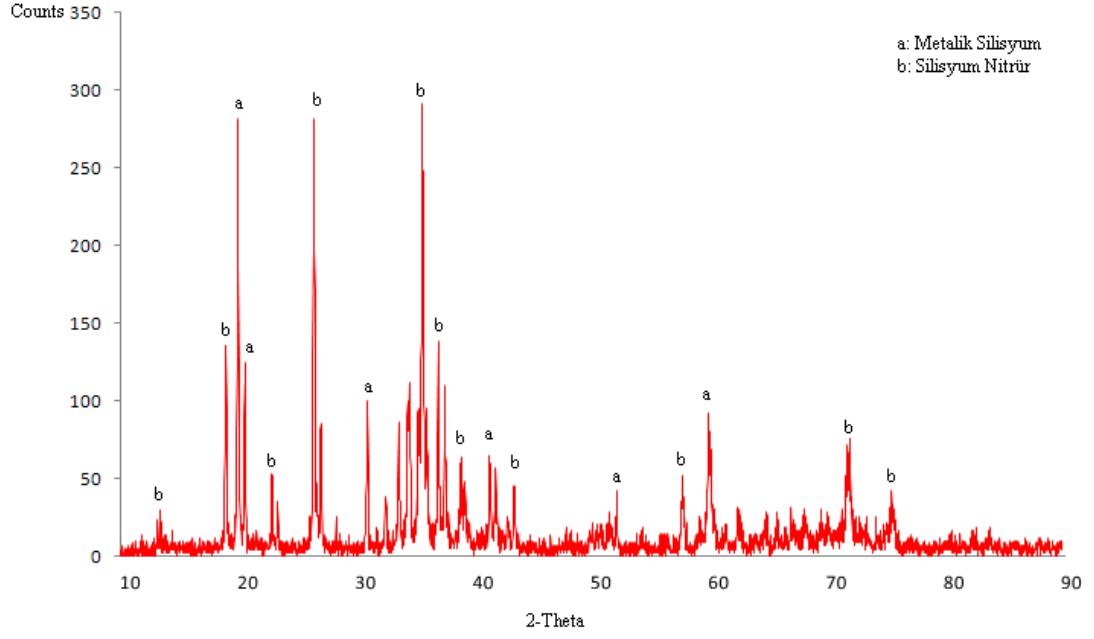
Şekil 5.1: 1250°C’de 2 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.



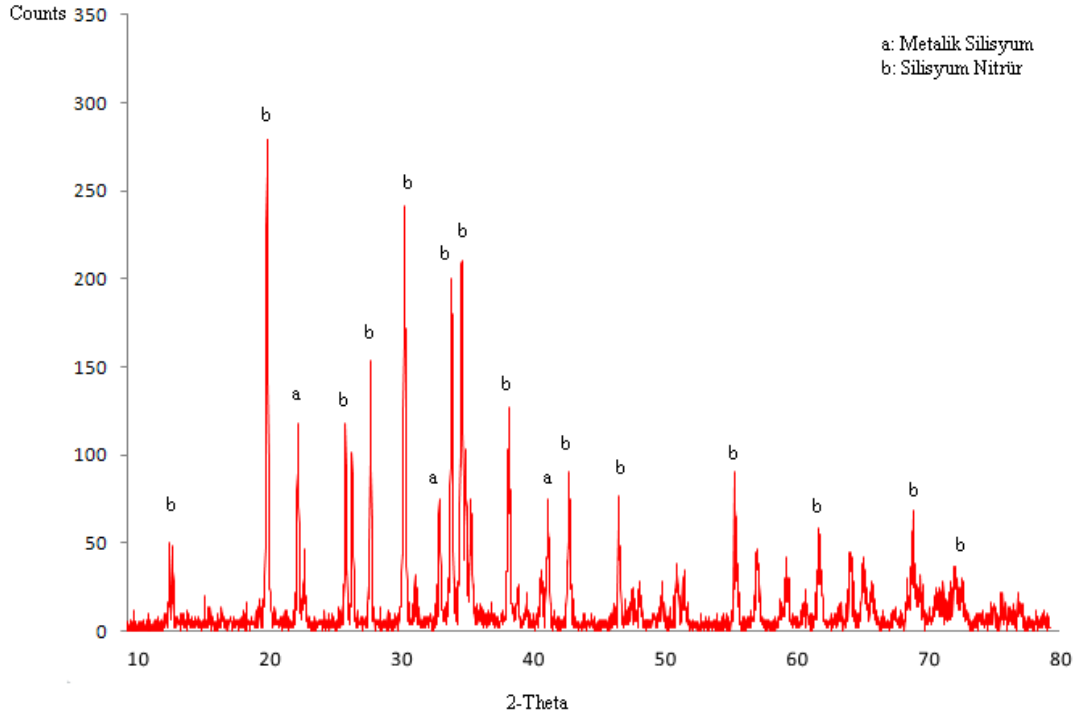
Şekil 5.2: 1350°C’de 2 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.



Şekil 5.3: 1400°C’de 2 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.



Şekil 5.4: 1450°C’de 2 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.



Şekil 5.5: 1500°C’de 2 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.

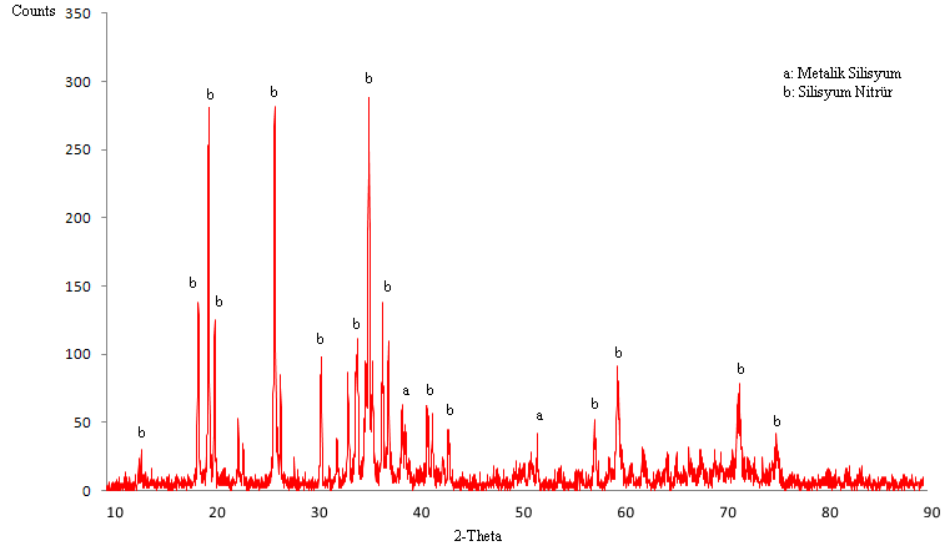
Farklı sıcaklık ve sabit zaman parametreleriyle yapılan ısıtım işlem denemelerinde, XRD analizleri sonucunda ilk Si_3N_4 oluşumlarının 1350°C 'de başladığı gözlemlenmiştir. 5 farklı sıcaklık değerinde yapılan testler sonucu yarı kantitatif analize göre Si_3N_4 oluşum miktarları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen tozun yarı kantitatif % Si_3N_4 miktarları.

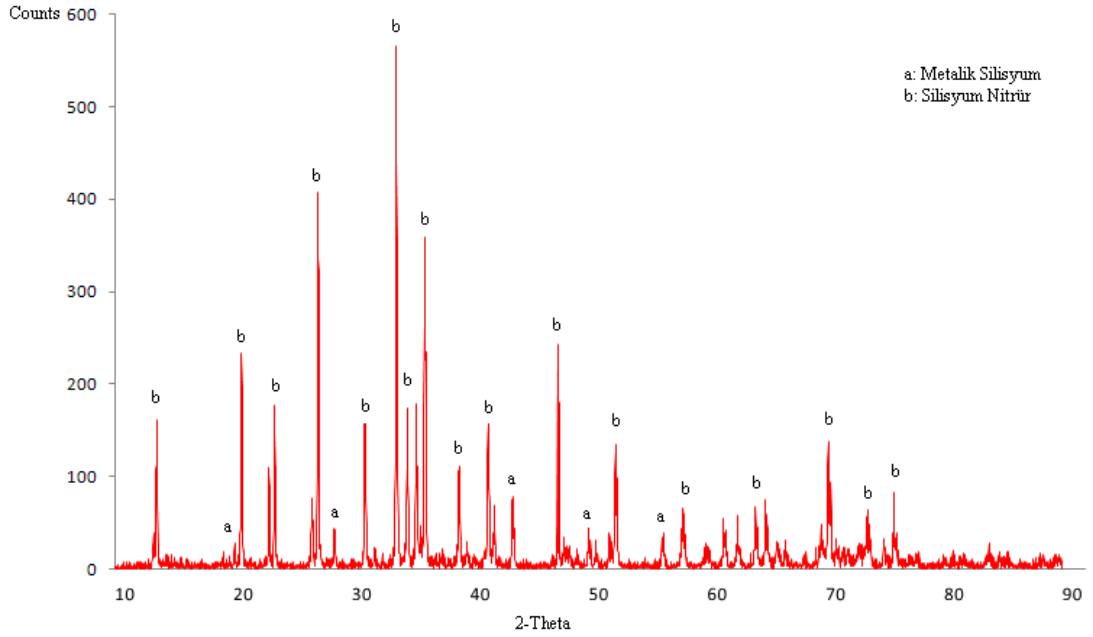
Sıcaklık	Ağ. % Si_3N_4 miktarı
1250°C	3
1350°C	12
1400°C	23
1450°C	57
1500°C	60

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi 1450°C sıcaklıkta Si_3N_4 oluşum %'lerinde artış olduğu görülmektedir. 1450 ve 1500°C 'de pik şiddetlerinin ve %'lerin yakın olmasından dolayı sıcaklık parametresinin 1450°C olması uygun görülmüştür. Süre parametresinin belirlenmesi için sabit sıcaklıkta 3 farklı zaman sıklası içinde metalik silisyum tozu ısıtım işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 5.6 1450°C 'de 3 saat, Şekil 5.7 1450°C 'de 4 saat, Şekil 5.8'de 1450°C 'de 5 saat ısıtım işlem gören tozların XRD analizleri verilmiştir.

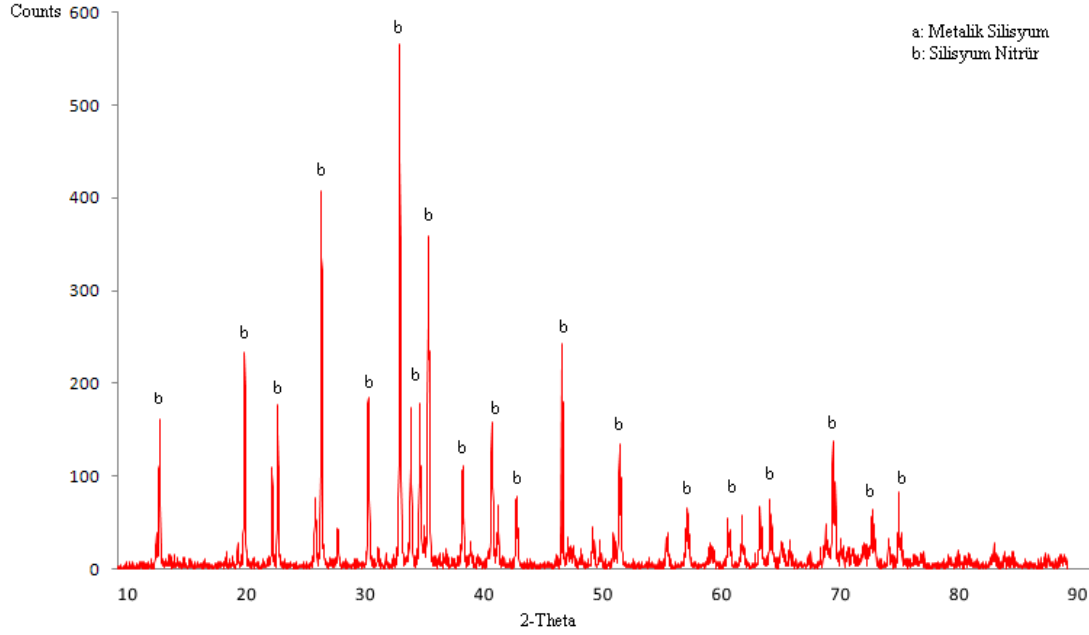
- Süre Etkisine Göre Parametrelerin Belirlenmesi



Şekil 5.6: 1450°C’de 3 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.



Şekil 5.7: 1450°C’de 4 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.



Şekil 5.8 : 1450°C’de 5 saat vakumlu ortamda N₂ gazında sinterlenen metalik silisyum tozunun XRD analizi.

Farklı zaman ve sabit sıcaklık parametreleriyle yapılan ısıtılma işlemlerinde, XRD analizleri sonucunda en ideal Si₃N₄ pik oluşumlarının 1450°C’de 4 saat olduğu gözlemlenmiştir. 3 farklı zaman değerinde yapılan testler sonucu Si₃N₄ oluşum miktarları çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Farklı sürelerde sentezlenen tozun yarı kantatif % Si₃N₄ miktarları.

Süre	Ağ. % Si ₃ N ₄ miktarı
3 saat	69
4 saat	88
5 saat	89

Sinterleme işlemlerinin ardından XRD analizleri sonucunda endüstriyel açıdan en uygun Si₃N₄ sentezlenmesinin 1450°C’de 4 saat olması planlanmıştır. Bu parametreler altında sentezlenen tozun XRF analizleri SPECKTRO Varian VF cihazında yapılmıştır. Analiz sonuçları çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : 1450 °C’de 4 saat sinterlenen Si₃N₄’ün XRF analizi.

	N ₂	O ₂	Si
Si ₃ N ₄	31	4	62

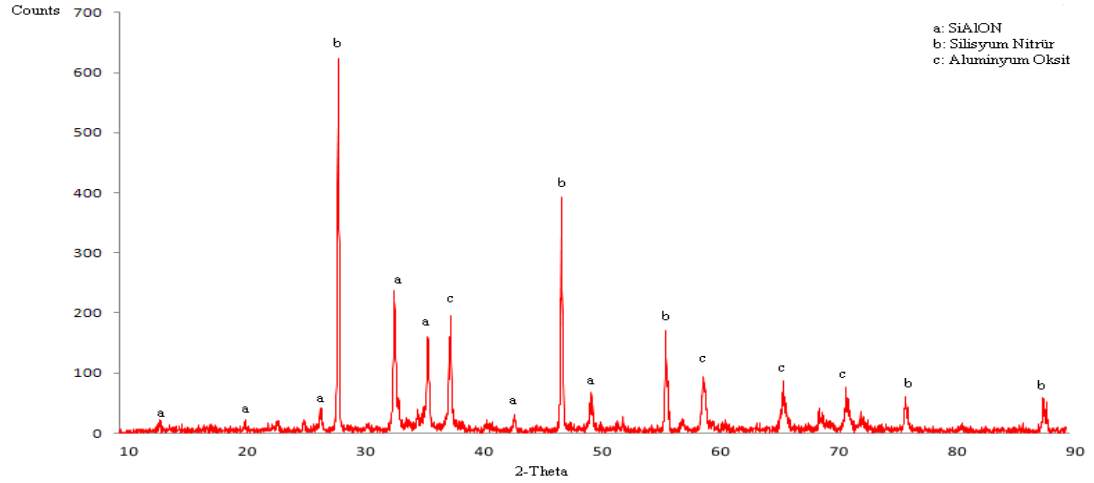
5.1.2 SiAlON oluşumu ve sentezlenmesi

İkinci aşamada ise üretilen Si₃N₄ tozunun reaktif Al₂O₃ ile reaksiyon-sinterlenmesi sonucu SiAlON tozu üretimi hedeflenmiştir.

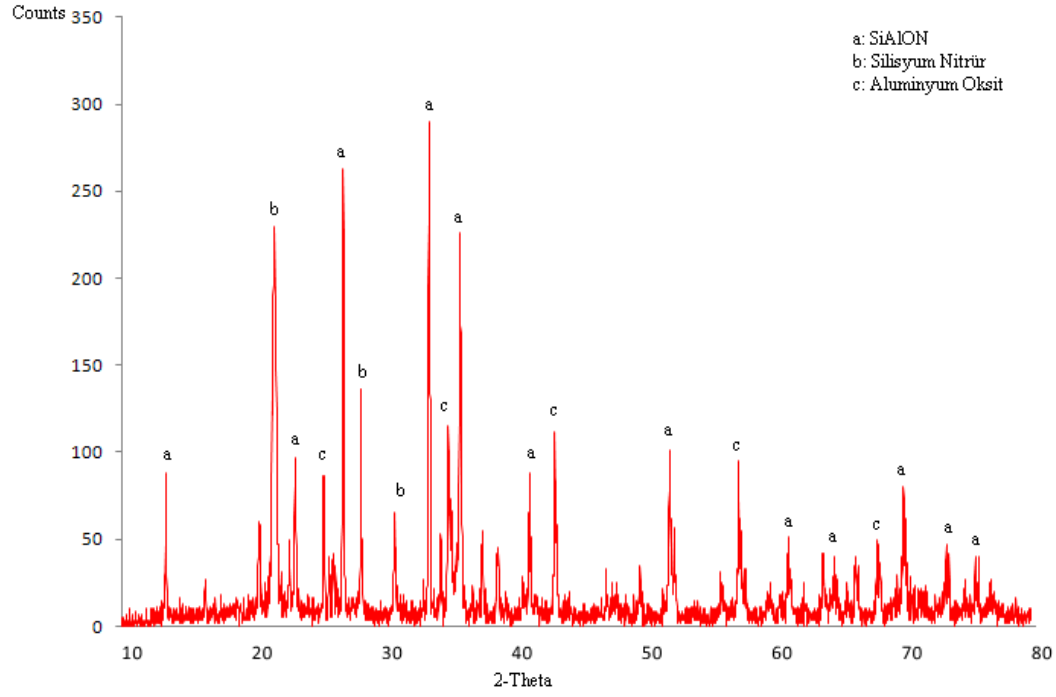


Yukardaki denkeleme göre tozlar hazırlanıp homojen bir karışım olacak şekilde karıştırılmıştır. Hazır hale getirilen tozlar farklı sıcaklıklarda sabit süreyle ısıtılacak şekilde ısıtılmıştır. Sentezlenen tozların XRD’i analizleri sonucu SiAlON pik şiddetlerine göre parametreler belirlenmiştir. Şekil 5.9 1400 °C’de 3 saat, Şekil 5.10 1450 °C’de 3 saat, Şekil 5.11 1500 °C’de 3 saat, Şekil 5.12 1550 °C’de 3 saat, Şekil 5.13 1600 °C’de 3 saat ısıtılacak şekilde ısıtılan tozların (Al₂O₃+2Si₃N₄) XRD analizleri verilmiştir.

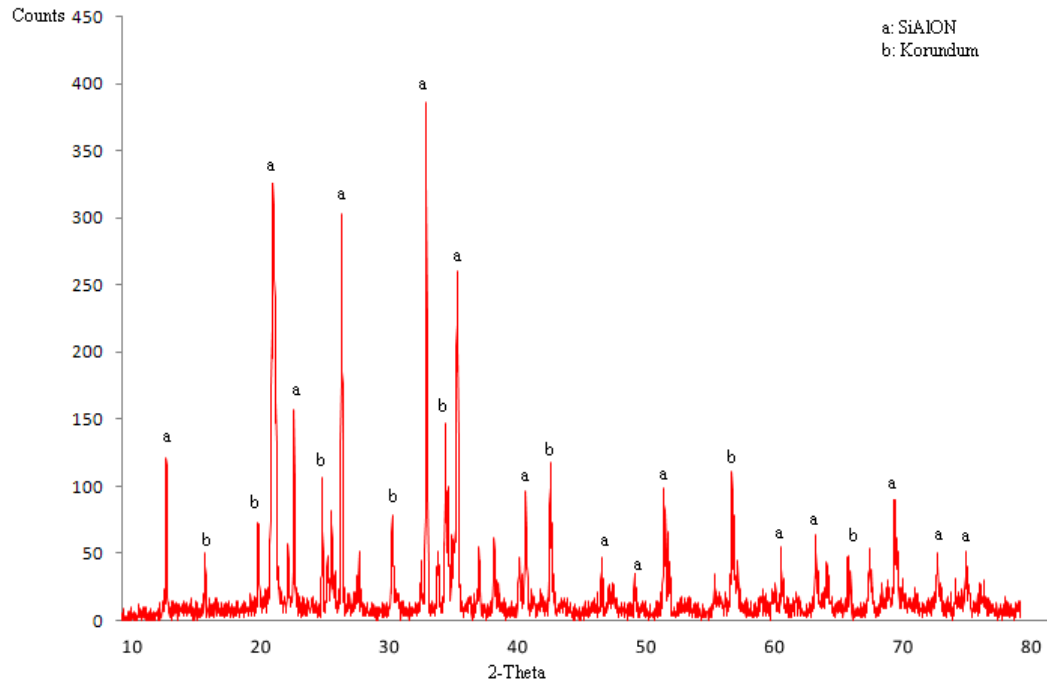
- Sıcaklık Etkisine Göre Parametrelerin Belirlenmesi



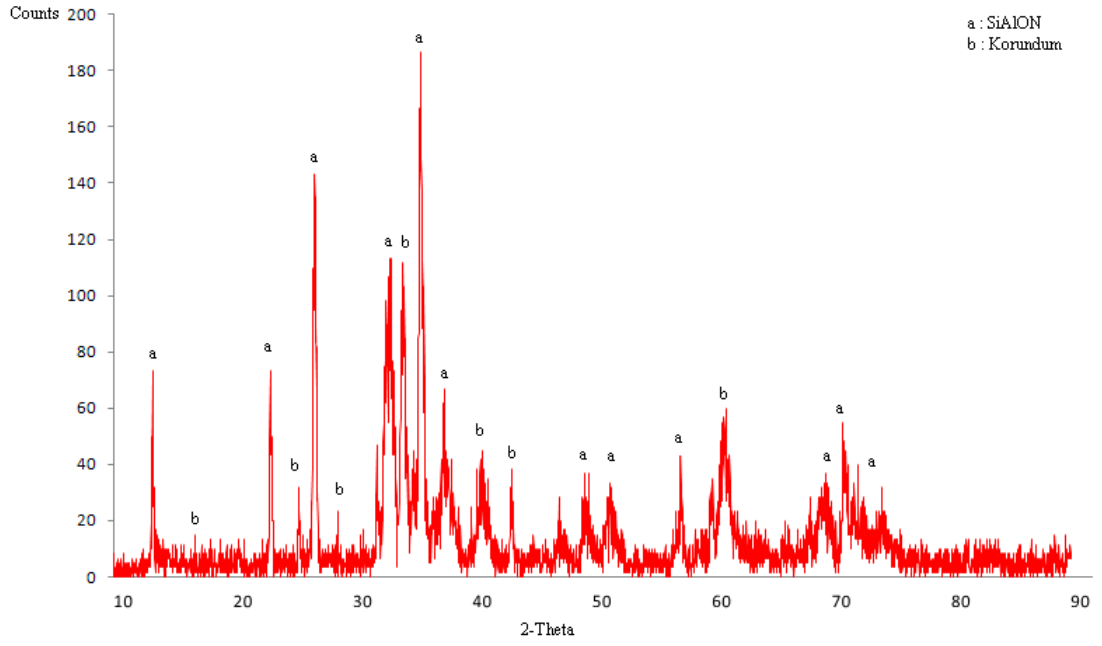
Şekil 5.9 : 1400 °C’de 3 saat oksit ortamda sinterlenen (Al₂O₃ + 2Si₃N₄) tozunun XRD analizi.



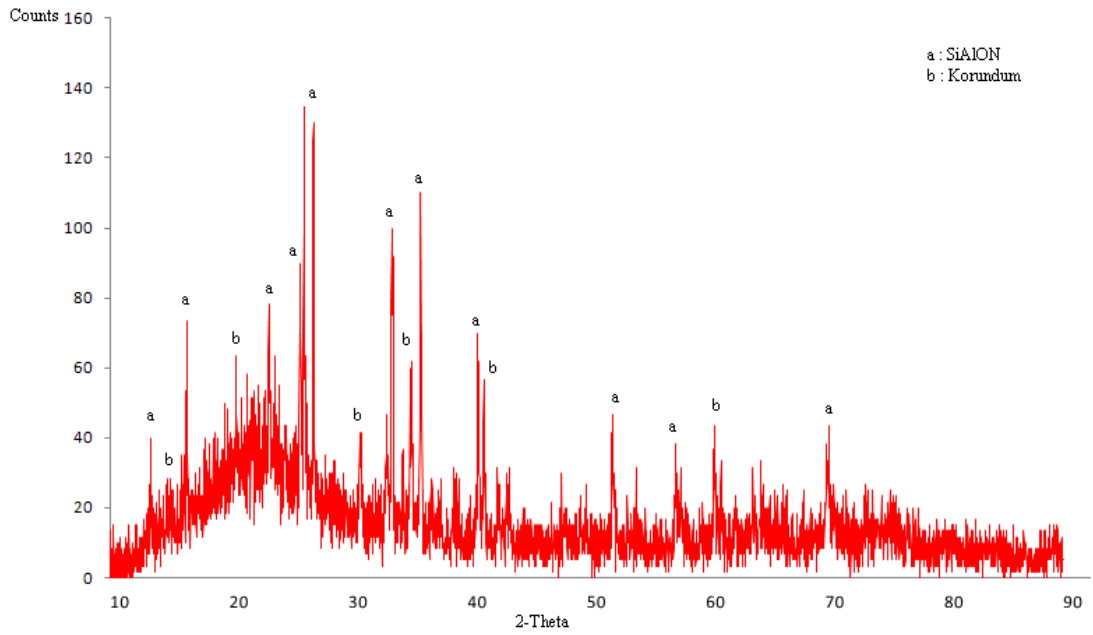
Şekil 5.10 : 1450°C’de 3 saat oksit ortamda sinterlenen ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si}_3\text{N}_4$) tozunun XRD analizi.



Şekil 5.11 : 1500°C’de 3 saat oksit ortamda sinterlenen ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si}_3\text{N}_4$) tozunun XRD analizi.



Şekil 5.12 : 1550°C’de 3 saat oksit ortamda sinterlenen ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si}_3\text{N}_4$) tozunun XRD analizi.



Şekil 5.13 : 1600°C’de 3 saat hava ortamında sinterlenen ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si}_3\text{N}_4$) tozunun XRD analizi.

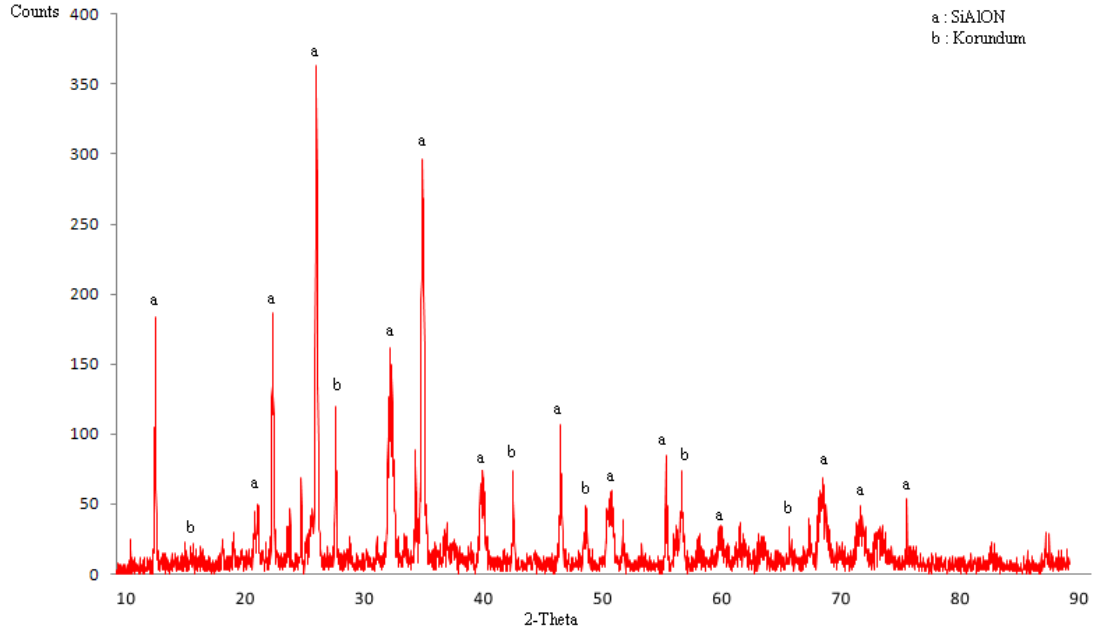
Farklı sıcaklık ve sabit zaman parametreleriyle yapılan ısıtıl işlem denemelerinde, XRD analizleri sonucunda SiAlON oluşumlarının 1450°C’de başladığı gözlenmiştir. 1600°C’de SiAlON yapısında camsı faz dönüşümleri başladığı belirlenmiştir. 5 farklı sıcaklık değerinde yapılan testler sonucu SiAlON oluşum miktarları Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : Farklı sıcaklıklara göre sentezlenen tozun SiAlON miktarları.

Sıcaklık	Ağ.% SiAlON miktarı
1400°C	32
1450°C	58
1500°C	68
1550°C	66
1600°C	49

Çizelge 5.4’de görüldüğü gibi 1500°C sıcaklıkta SiAlON oluşum %’lerinde artış olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerinin oranlarına bakıldığında sıcaklık parametresinin 1500°C olması uygun görülmüştür. Süre parametresinin belirlenmesi için sabit sıcaklıkta 2 farklı zaman sıklası içinde ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si}_3\text{N}_4$) tozu ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 5.14’de 1500°C’de 4 saat ısıtıl işlem gören tozun XRD analizleri verilmiştir.

- **Süre Etkisine Göre Parametrelerin Belirlenmesi**



Şekil 5.14 : 1500°C’de 4 saat oksit ortamda sinterlenen ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si}_3\text{N}_4$) tozunun XRD analizi.

Farklı zaman ve sabit sıcaklık parametreleriyle yapılan ısıtılma işlemlerinde, XRD analizleri sonucunda en ideal SiAlON pik oluşumlarının 1500°C’de 4 saat olduğu gözlemlenmiştir. 2 farklı zaman değerinde yapılan yarı kantitatif analiz sonucu SiAlON oluşum ağırlık yüzdesi miktarları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Farklı süreler göre sentezlenen tozun SiAlON miktarları.

Süre	Ağırlık % SiAlON miktarı
4 saat	75
5 saat	78

Sinterleme işlemlerinin ardından XRD analizleri sonucunda endüstriyel açıdan en uygun SiAlON tozu sentezlenmesinin 1500°C’de 4 saat olması planlanmıştır. Bu parametreler altında sentezlenen tozun XRF analizleri SPECKTRO Varian VF cihazında yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6 : 1500°C’de 4 saat sinterlenen SiAlON’nun XRF analizi.

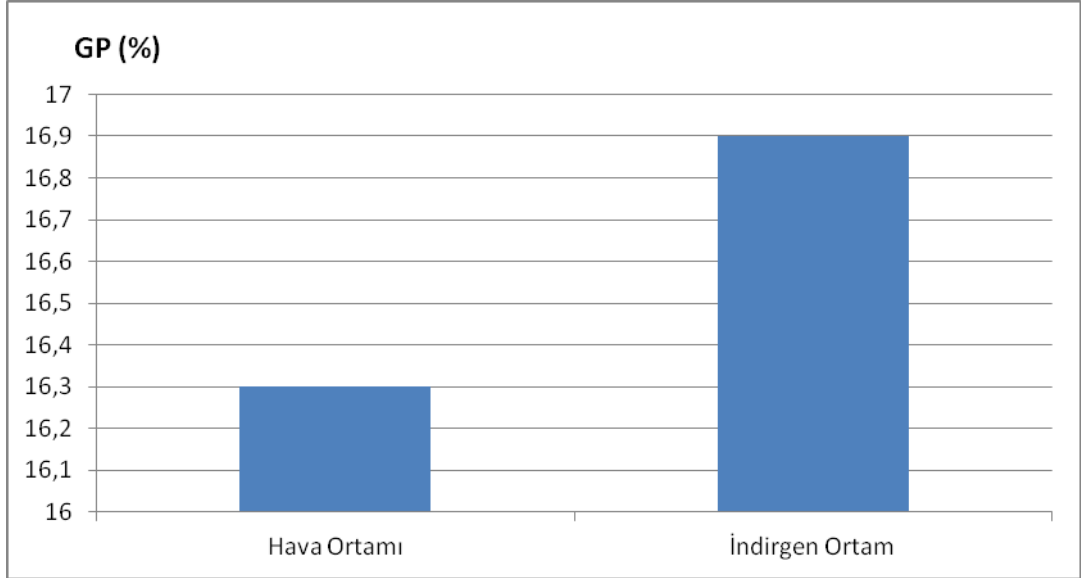
	N ₂	O ₂	Si	Al
SiAlON	20	17	32	28

5.2 SiAlON katkısının alumina esaslı dökülebilir refrakterlere etkisinin incelenmesi

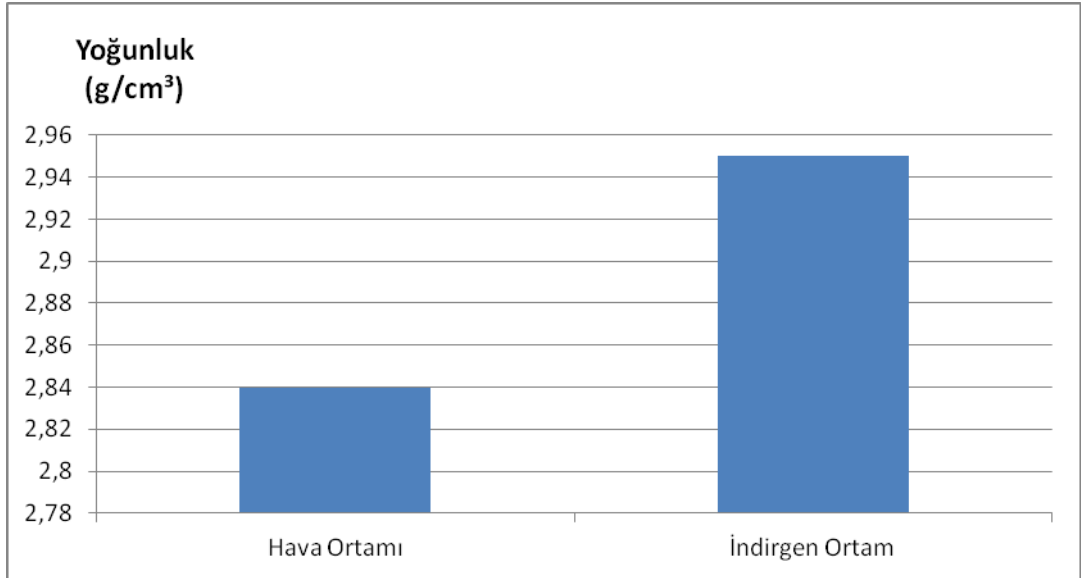
Alumina esaslı dökülebilir refrakter reçetesine göre hazırlanan toz karışımına, sentezlediğim SiAlON katkısıyla numunler hazırlanmıştır. Bu numunelere mukavemet, görünür porozite, yoğunluk, termal şok ve curufa karşı dayanım testleri yapılmıştır.

5.2.1 Yoğunluk ve görünür poroziteye etkisi

SiAlON katkısının 50x50x50 mm ölçülerindeki toplamda 6 adet numuneyle yoğunluk ve görünür porozite testleri yapılmıştır. Bu 6 tane numune sentezlenen SiAlON katkısı ilave edilmiş refrakter malzemelerdir. Mevcut numunelerin 3 tanesi oksit ortamda, diğer 3 tanesi indirgen ortamda ısıtıl işlem görmüşlerdir. Analiz sonuçları her bir test için oksidan ve indirgen ortamda ısıtıl işlem gören 3 adet numunenin test sonucu ortalamaları alınmasıyla verilmiştir. Her iki ortamda yapılan testlerin analizlerin sonuçları Şekil 5.15 ve Şekil 5.16’da verilmiştir.



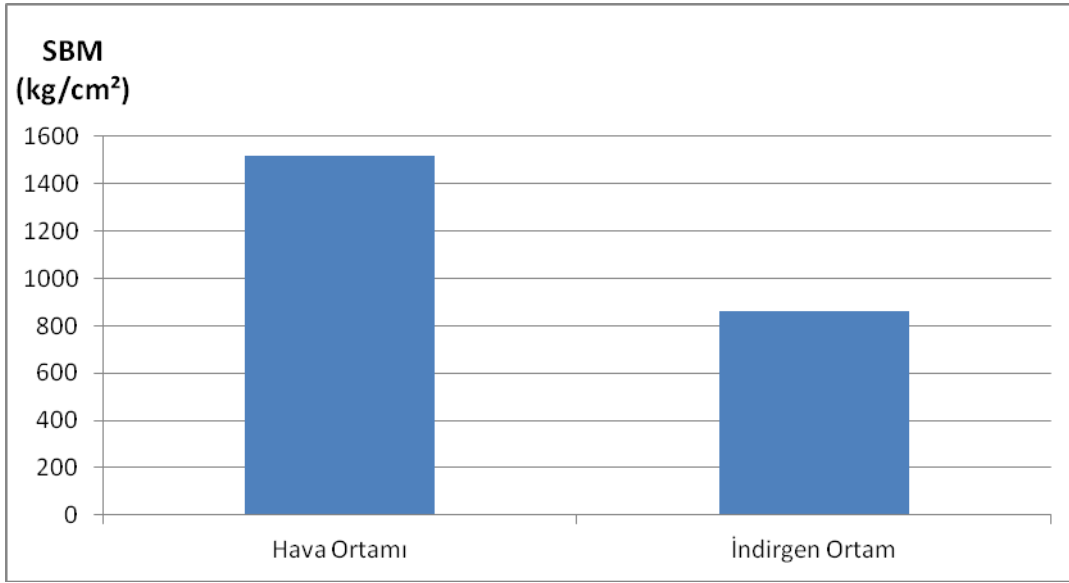
Şekil 5.15: Oksidan(hava) ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite test analizleri.



Şekil 5.16 : Oksidan(hava) ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite test analizleri.

5.2.2 Soğukta basma mukavemeti üzerindeki etkisi

SiAlON katkısının 50x50x50 mm ölçülerindeki toplamda 6 adet numuneyle kıyaslamalı olarak soğukta basma mukavemet testleri yapılmıştır. Bu numunelerin 3 tanesi oksidan ortamda diğer 3 tanesi indirgen ortamda ısıtılma işlemi görmüşlerdir. Analiz sonuçları Şekil 5.17’de oksidan ortamda ve indirgen ortamda ısıtılma işlemi görmüş şekliyle verilmiştir.



Şekil 5.17: Oksidan ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerin SBM test analizleri.

5.2.3 Termal şok dayanımı üzerine etkisi

Karbon ortamında 1500°C’de 2 saat ısıtılma işlemi gören numunelerin termal şok dayanım testleri 5 ve 10 çevrim olacak şekilde yapılmıştır. Termal şok testi System Technic High Term fırınında yapılmıştır. Testin 2.çevrim sonunda numunenin döküm yüzeyinde çatlak görünümü başlamıştır. Devamında ise 4.çevrim sonunda numunelerde yatay kılcal çatlaklar oluşmuştur. Döküm yüzeyindeki dikey çatlak açılmaya başlamıştır. 10 çevrim bittikten sonra bir tanesi referans numunesi olmak koşuluyla 5.ve10.çevrim numunelerine basma mukavemet testleri yapılmıştır. Numunelerin basma mukavemet testi sonucu görüntüleri Şekil 5.18’de, analizleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 : İndirgen ortamda ısıtıl işlem gören numunlerin termal şok testi sonrası basma mukavemet test sonuçları.

	SBM (Kg/cm ²)
Referans Numunesi (0 çevrim)	949
5. Çevrim	684
10.Çevrim	633



Şekil 5.18: İndirgen ortamda ısıtıl işlem gören numunlerin termal şok testi sonrası basma mukavemet test sonuçlarına ait görüntü.

5.2.4 Termal genleşme-büzülme oranına etkisi

İndirgen ortamda ve oksijen ortamında sinterlenen numunlerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası 50x50x50 ölçülerindeki küplerin 2 yüzünden alınan ölçümler yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 5.8’de verilmiştir.

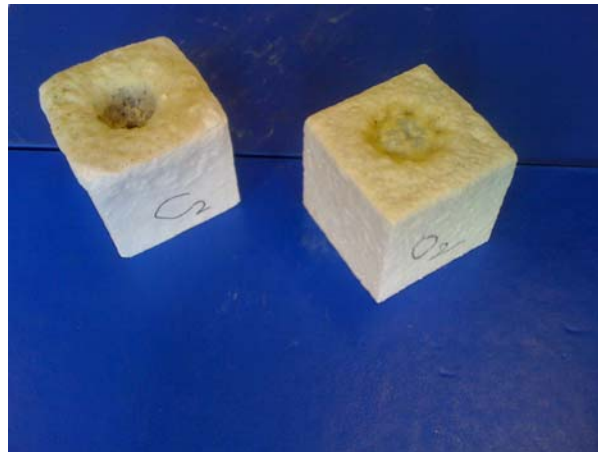
Çizelge 5.8 : İndirgen ve oksidan ortamda sinterlenen numunelerin genleşme oran analizleri.

ORTAM	Numune 1	Numune 2
Sinterlenme öncesi	49,93 mm ²	49,94 mm ²
Oksidan 1500 ⁰ C/2 saat	50,10 mm ²	50,30 mm ²
Sinterlenme öncesi	49,92 mm ²	49,93 mm ²
Karbon 1500 ⁰ C/2 saat	49,53 mm ²	49,52 mm ²

Ölçümler sonrası oksit ortamda ısıtıl işlem gören numunelerin ortalama %0.05 oranında genleştiği belirlenmiştir. Karbon ortamında ısıtıl işlem gören numunelerde ise %0.07 oranında büzülme meydana geldiği hesaplanmıştır.

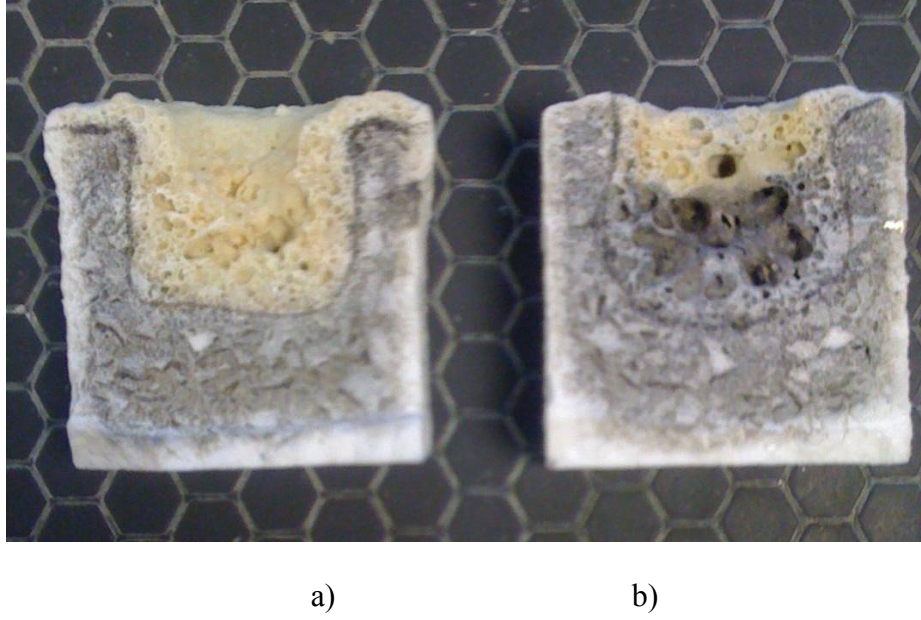
5.2.5 Curuf korozyon direncine etkisi

Küp numunelerin içlerinde 25x25x25 mm ölçülerinde bulunan silindirik boşluklara 8 gr miktarında Tablo 4.9’da özellikleri verilen curuf yerleştirilmiştir. Oksidan ve indirgen ortamda sinterlenen numuneler 1600°C’de curuf testi için 2 saat Carbolite fırınında tekrar ısıtıl işlem görmüşlerdir. Isıtıl işlem gören numunler Şekil 5.19’de gösterilmiştir.



Şekil 5.19 : 1600°C’de 2 saat sinterlenmiş curuf numuneleri

Numuneler tam ortalarından ikiye kesilerek ısıtılma sonrası curufun nüfuz ettiği alanlar belirlenmiştir. Şekil 5.20’de numunelerde curufun nüfuz ettiği bölgeler gösterilmektedir.



Şekil 5.20 : a)İndirgen ortamda, b) Oksidan ortamda sinterlenen numunelerde curufun nüfuz ettiği bölgeler

Ortadan ikiye kesilen numunelerin curuf etki eden yüzeyleri milimetrik kağıda aktarılarak etkiledikleri bölge hesaplanmıştır. İndirgen ortamda 265 mm^2 , oksidan ortamda ısıtılma işlem gören numunede ise 317 mm^2 ’lik bir bölgeye nüfuz etmiştir.

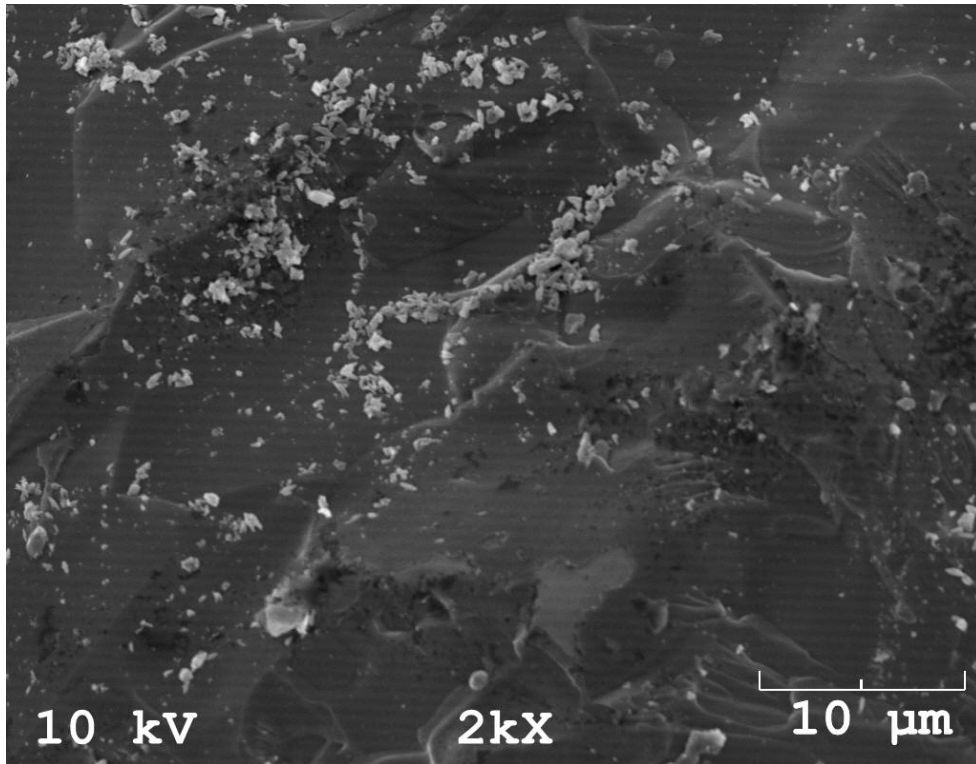
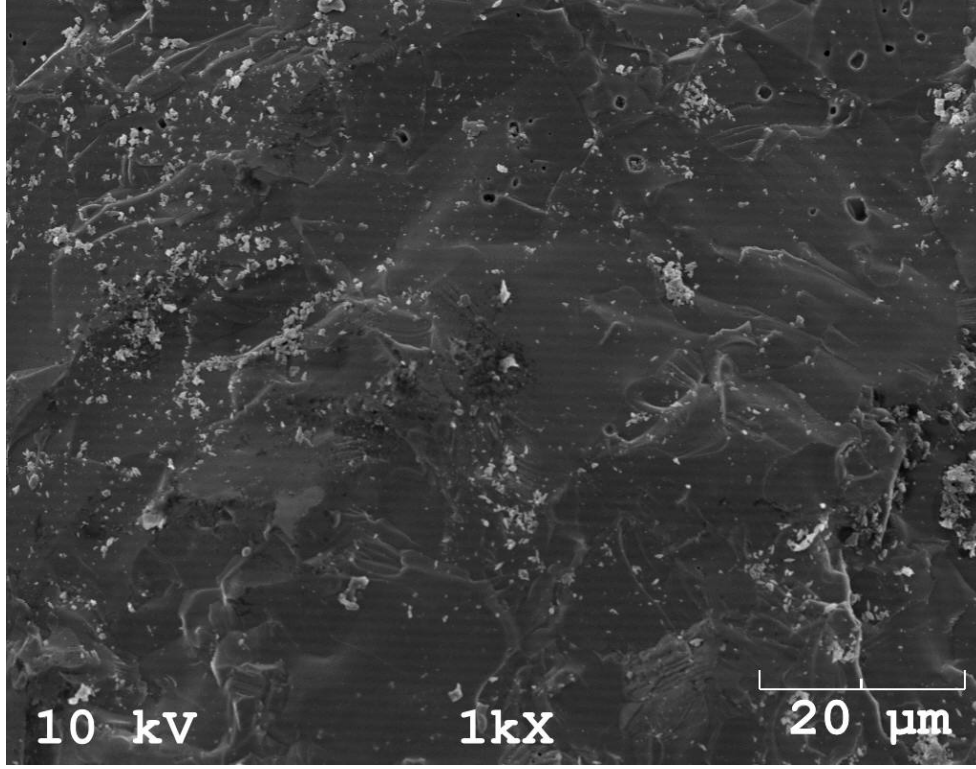
5.3 Mikro Yapı İncelemeleri

Reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle sentezlenen SiAlON tozunun, %10 oranında alumina esaslı dökülebilir refrater reçetesine konularak oksidan ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerden parçalar alınmıştır.SEM görüntülerinin alınabilmesi için yüzeyleri 2 dakika süreyle altın kaplanmıştır.

Numuneler ağırlıklı olarak Al_2O_3 taneleri ve bu taneler etrafına yerleşmiş spinel ve Ca taneleri görülmüştür. Katkı olarak kullandığımız SiAlON yapısı bünye içine homojen olarak yayılmış ve korundum yapılarını çevrelemiştir. Bu durum yapının daha mukavemet sahibi olmasını sağlamıştır. Oksidan ve indirgen ortamda ısıtılma işlem gören numunelerin SEM analizlerine ait görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

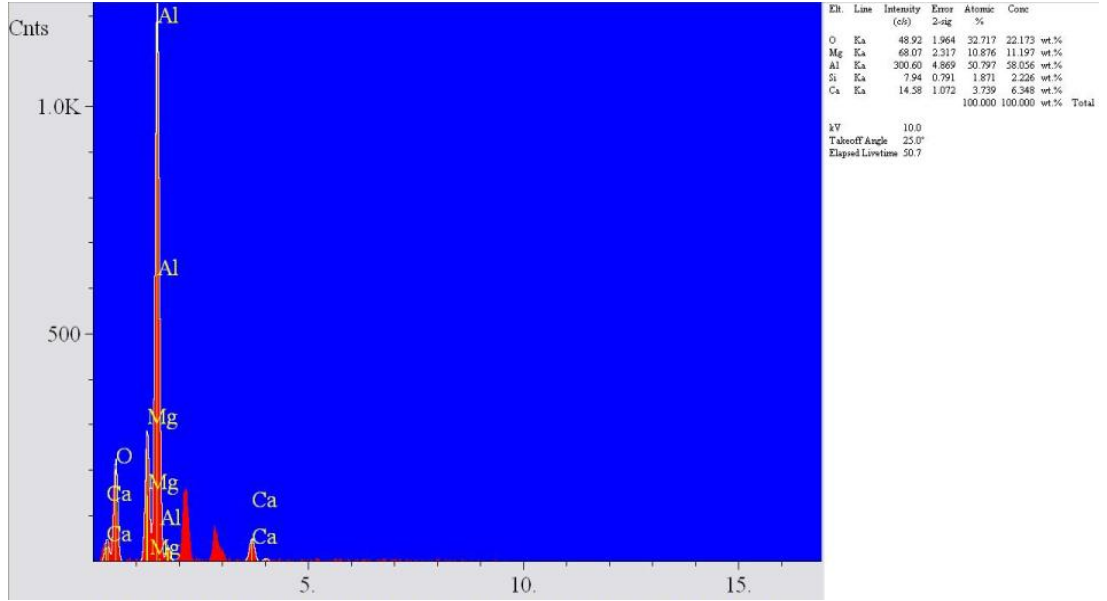
5.3.1 Oksidan ortamda ısıtıl işlem gören numunenin mikro yapısı

Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 5.21’de gösterilmiştir.



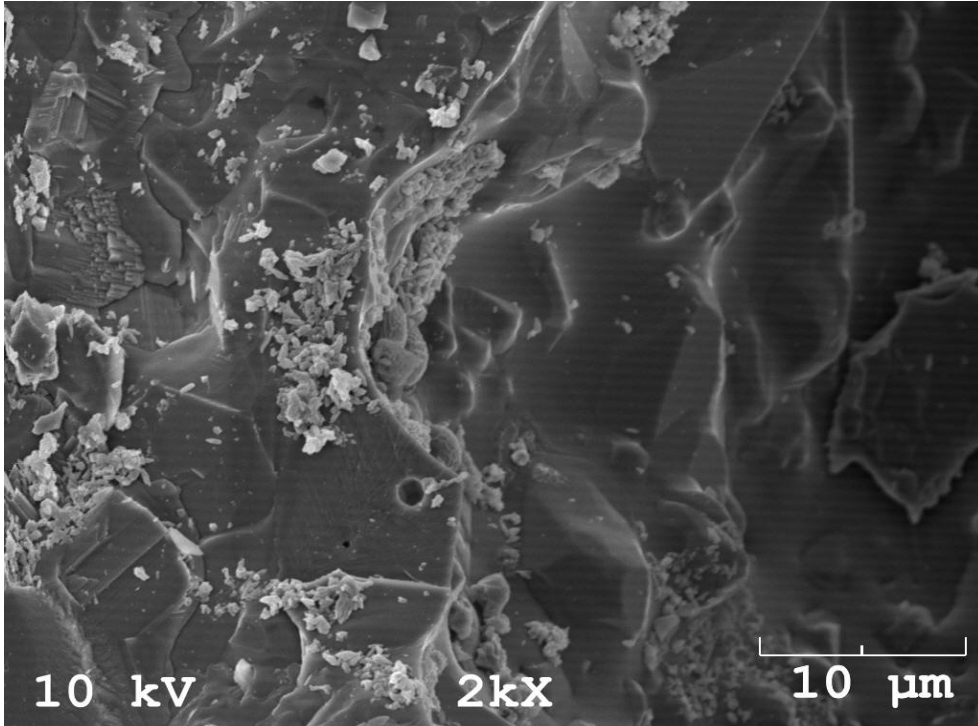
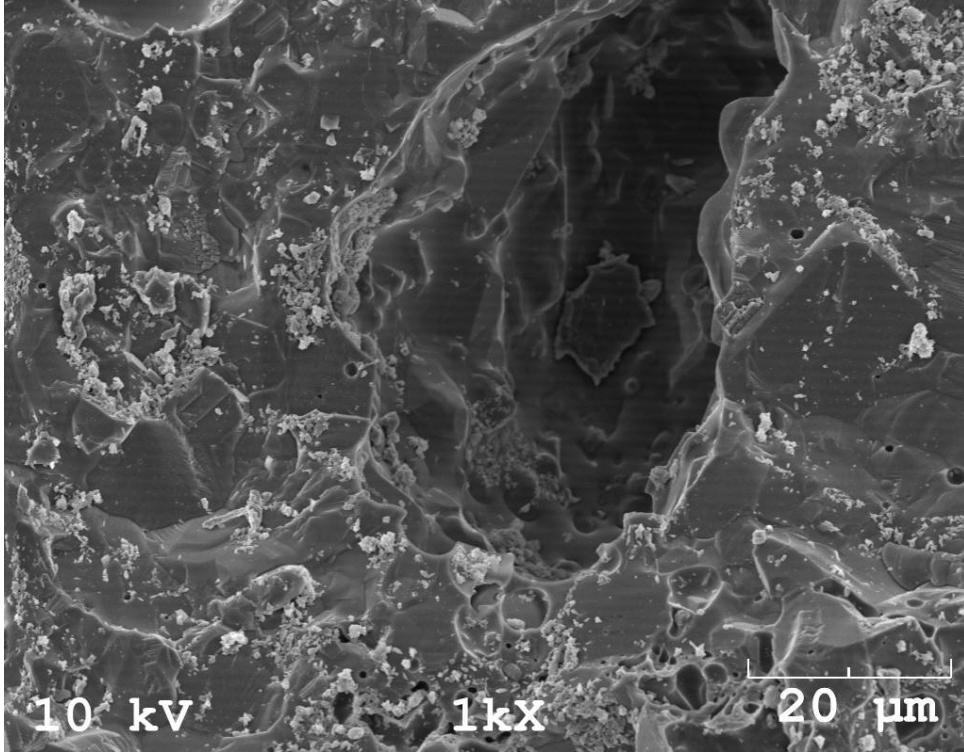
Şekil 5.21 : Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri.

Şekil 5.21’de yer alan SEM görüntülerine ait numunenin EDS sonuçları şekil 5.22.’de verilmiştir.



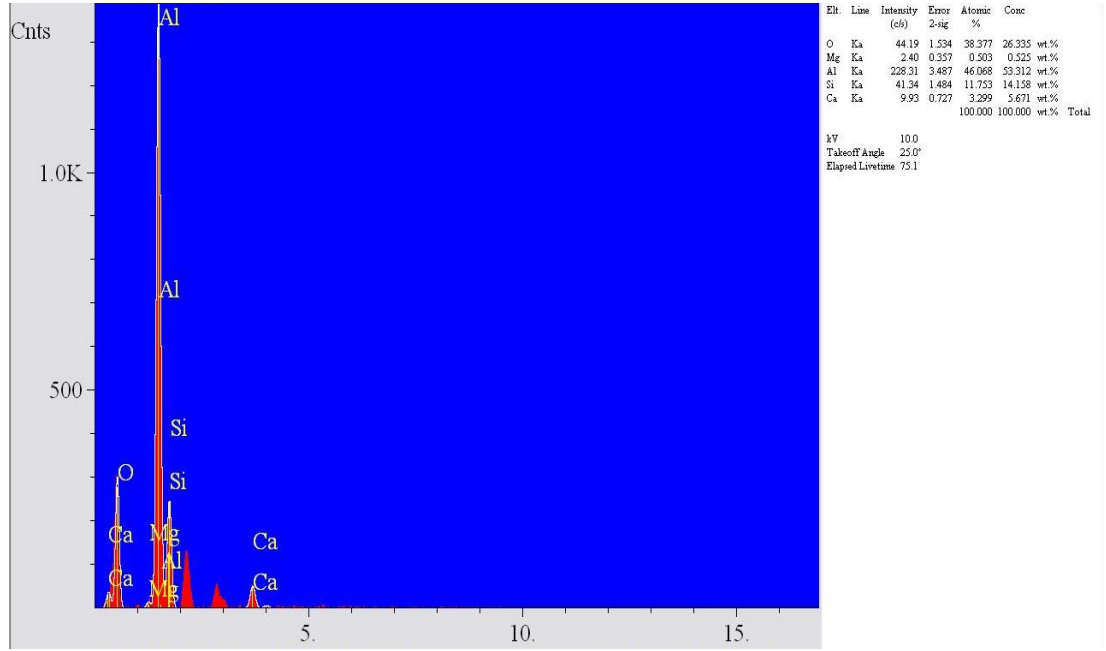
Şekil 5.22 : Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntülerinin EDS analizi.

Numune üzerinden çekilen SEM görüntülerinde SiAlON yapılarını belirlemek için gözenek yapılarının bulunduğu noktalardan da görüntüler alınmıştır. Şekil 5.23’de Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait gözenek yapının SEM görüntüleri gösterilmektedir.

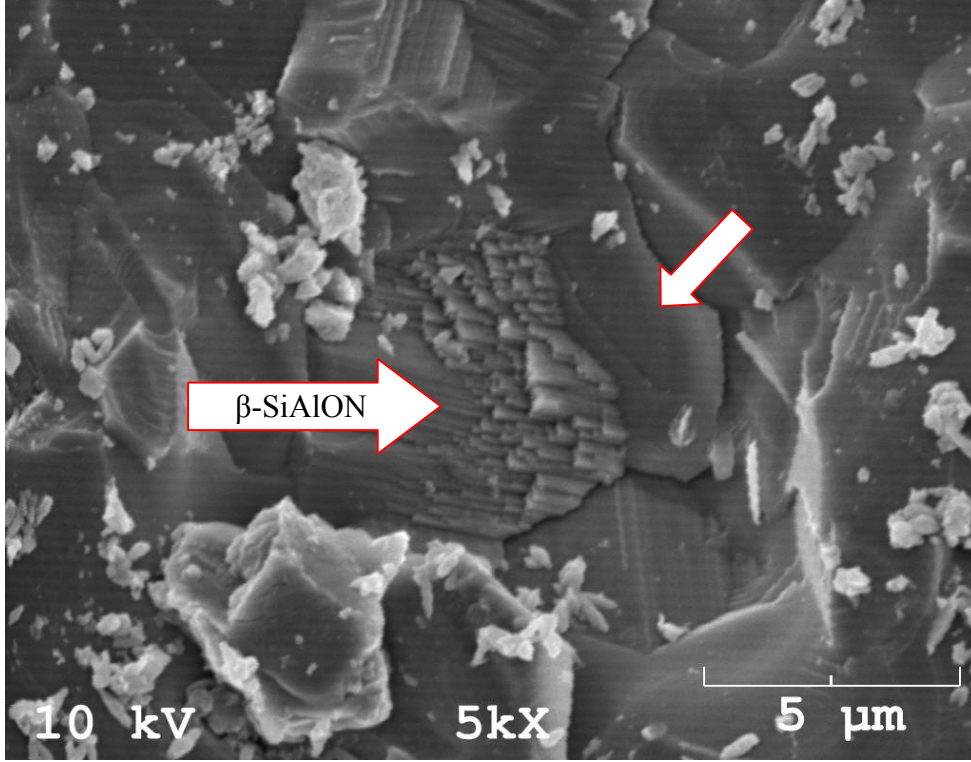


Şekil 5.23 : Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait gözenek yapının SEM görüntüleri

Poroz yapı çevresinde SiAlON yapıları gözlenmiştir. Genel yapı içersinden aldığımız görüntülerde Silisyum oranı EDS analizine göre %2,26 iken poroz yapı çevresinde daha fazla olduğu belirlenmiştir. Poroz yapıya ait EDS analizi Şekil 5.24’de , SiAlON yapısının SEM görüntüsü Şekil 5.25 verilmiştir.



Şekil 5.24 : Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait poroz yapı görüntülerinin EDS analizi.

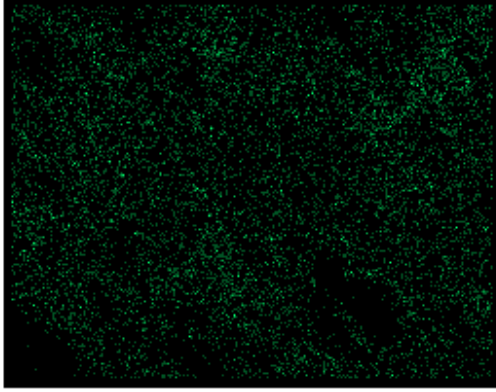
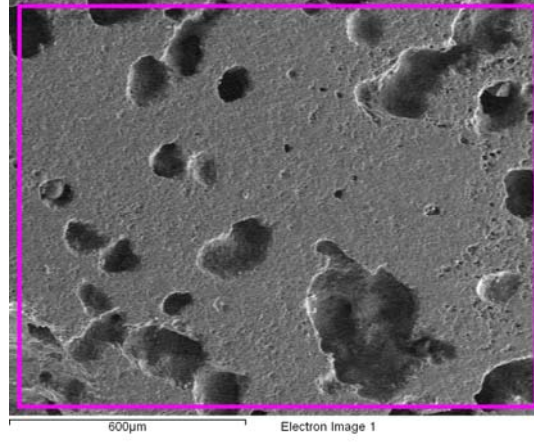


Şekil 5.25 : Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait β -SiAlON yapısının SEM görüntüsü.

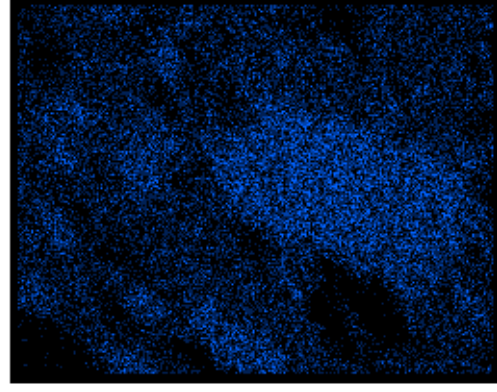
Şekil 5.25’de görüldüğü gibi SiAlON yapısı taneler arasındaki boşluklara bağlanmıştır. Gözenekli yapıların kenarlarında görülmesi beklenen bir durumdur.

Yapı içerisindeki SiAlON yapıları alumina ağırlıklı bir reçete içerisinde ısıtılma işlemi sonrası tabular alumina gibi iri tanelerinin sınırlarına yerleşirler. Korundum yapıları gözeneklerin etrafında bulunduğu için SiAlON yapıları bu bölgelerde daha çok görülmektedir.

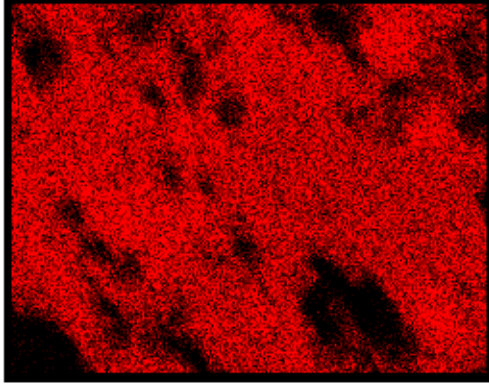
Alumina esaslı dökülebilir refrakter reçetesine uygun olarak hazırlanan karışımın ısıtılma işlemi sonrası homojen bir şekilde yapıya yerleşmesinin ve tozların yapı içerisinde dağılımının görülmesi için numuneye SEM-EDS haritalama incelenmesi yapılmıştır. Harita incelemesi sonuçları Şekil 5.26’da verilmiştir.



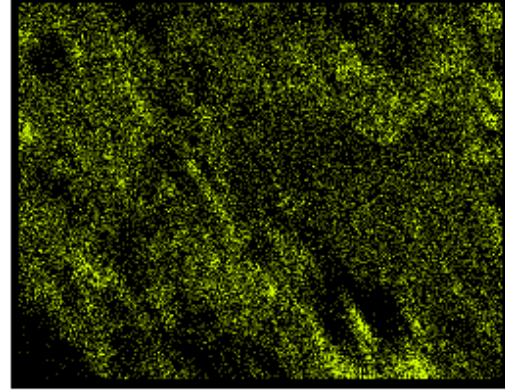
Ca Ka1



Mg Ka1_2



Al Ka1



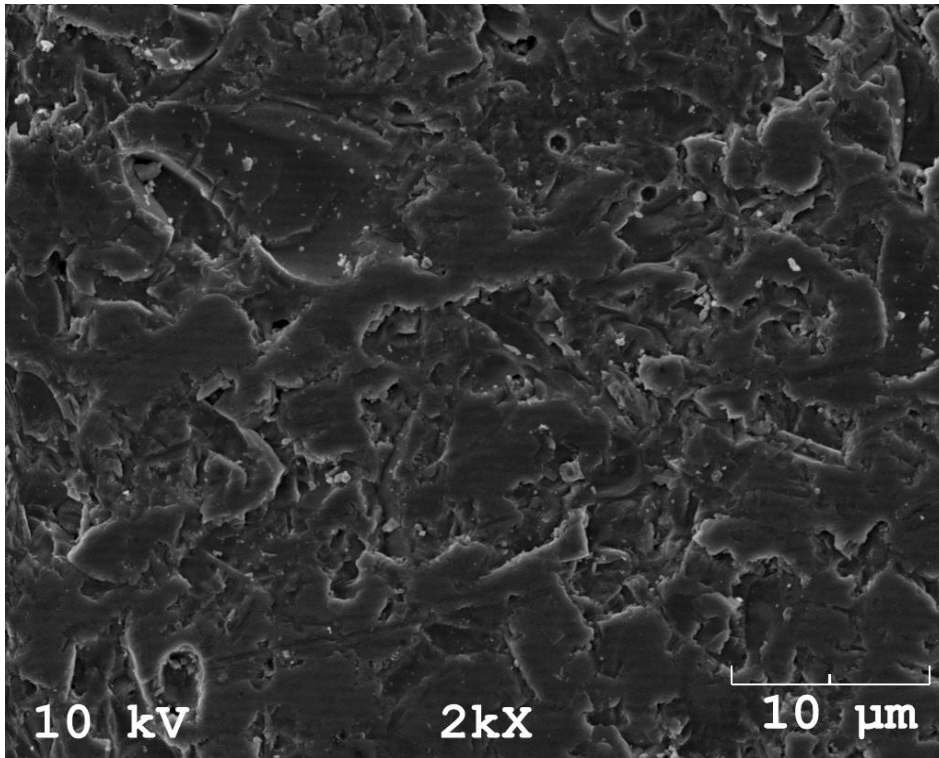
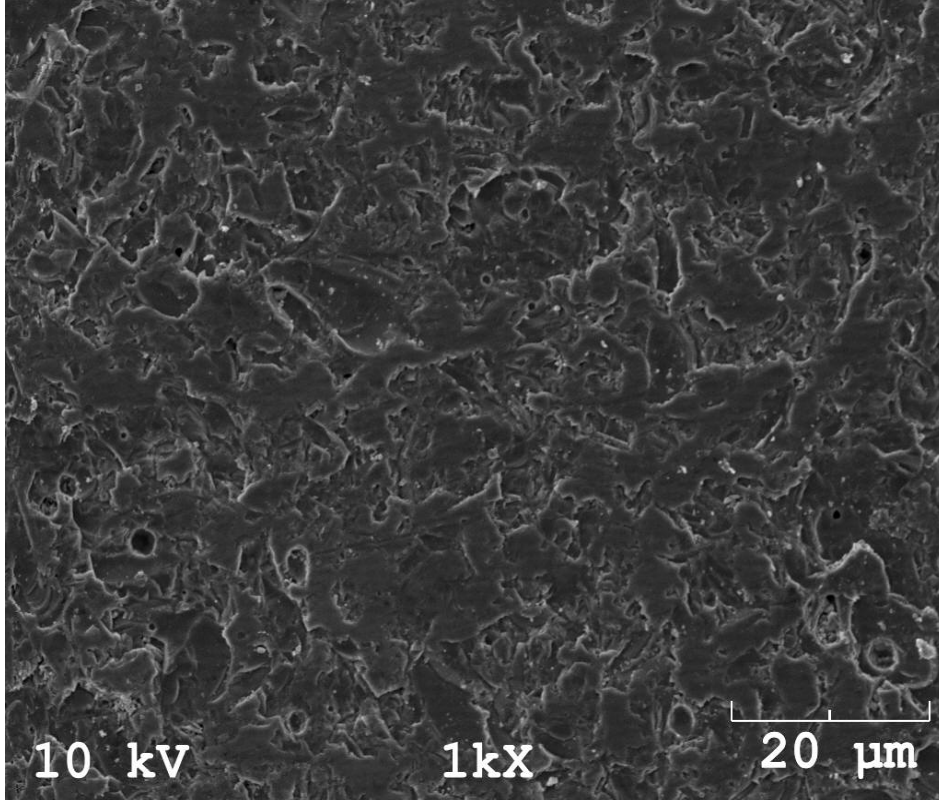
Si Ka1

Şekil 5.26 : Oksidan ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM-EDS haritalama incelenmesi.

Haritalama incelenmesinde görüldüğü gibi yapılar sistem içersine homojen olarak dağılmışlardır. Korundum yapıların üzerilerine spinel tozları yerleşirken ısı işlem sonrası bozulan silisyum tozları ise gözeneklerin ve korundum yapılarının çevresinde daha yoğun bir şekilde yerleştiği görülmektedir.

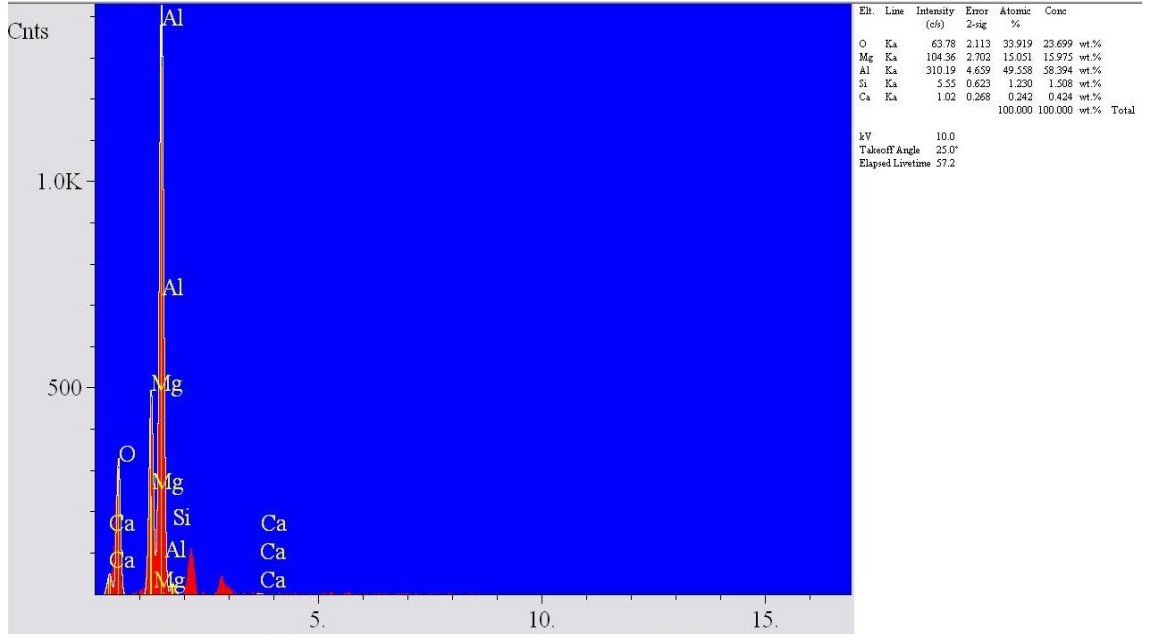
5.3.2. İndirgen ortamda ısıt ışıem gören numunenin mikro yapısı

İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 5.27’de görüntülenmektedir.



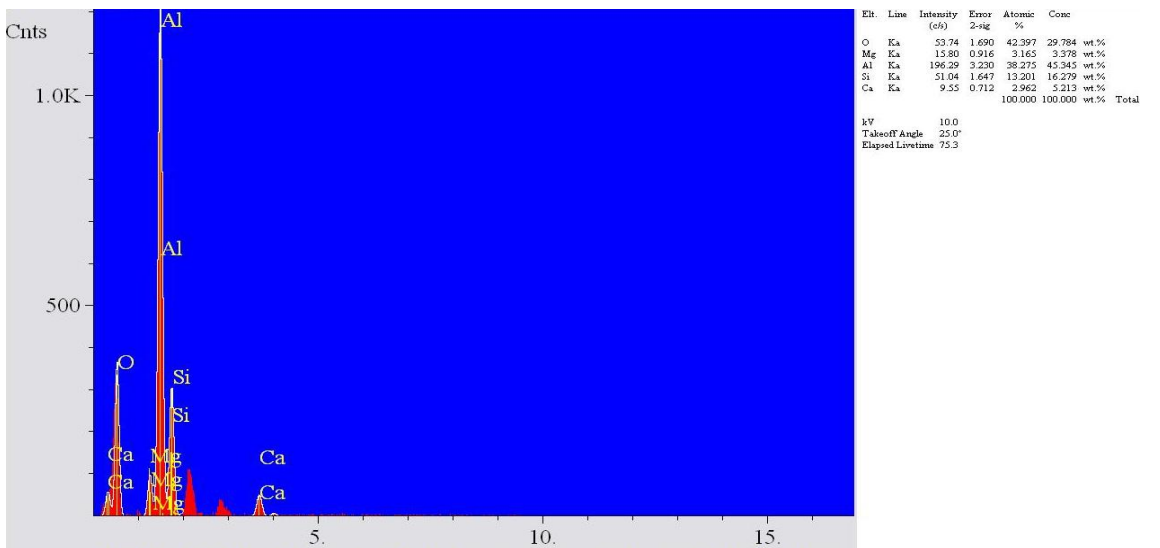
Şekil 5.27: İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri.

Şekil 5.27’de yer alan SEM görüntülerine ait numunenin EDS sonuçları şekil 5.28’de verilmiştir.

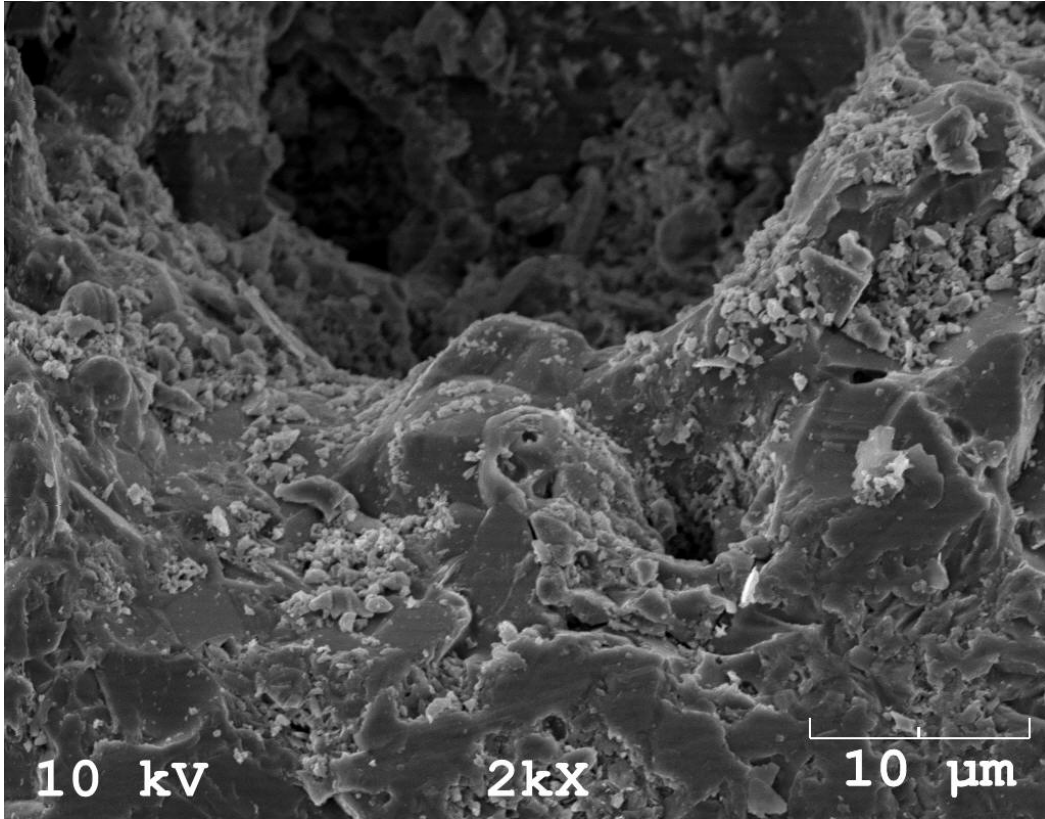
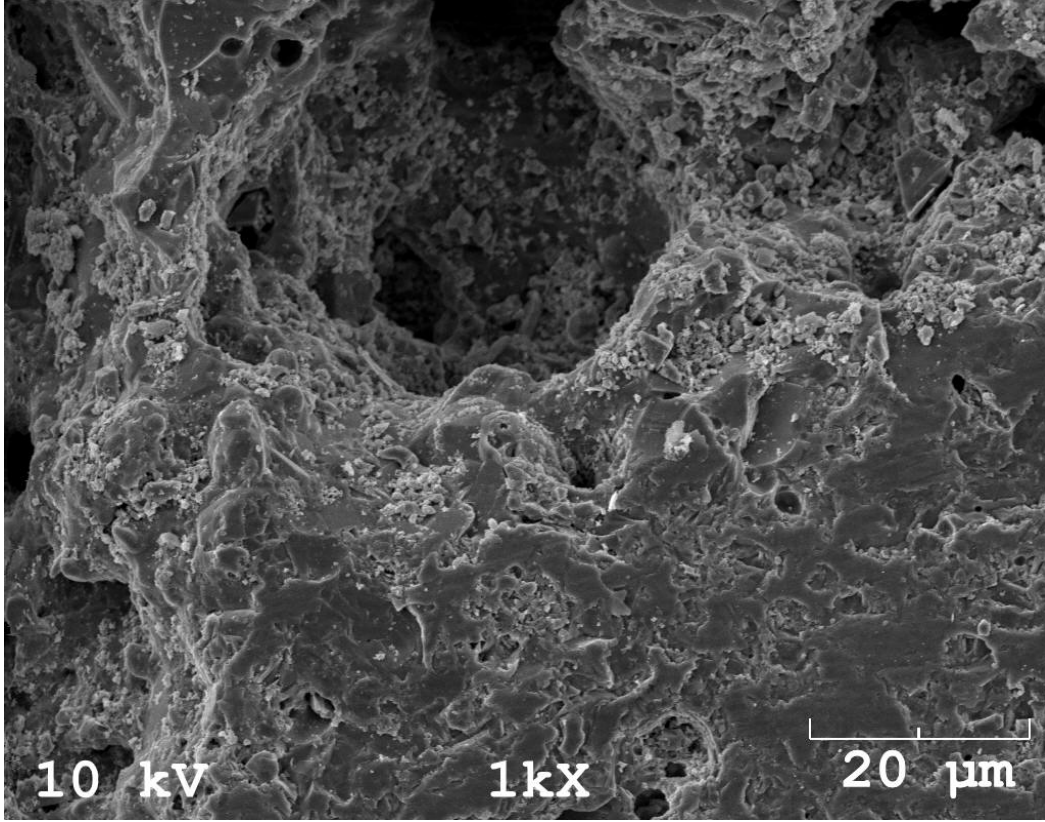


Şekil 5.28 : İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntülerinin EDS analizi.

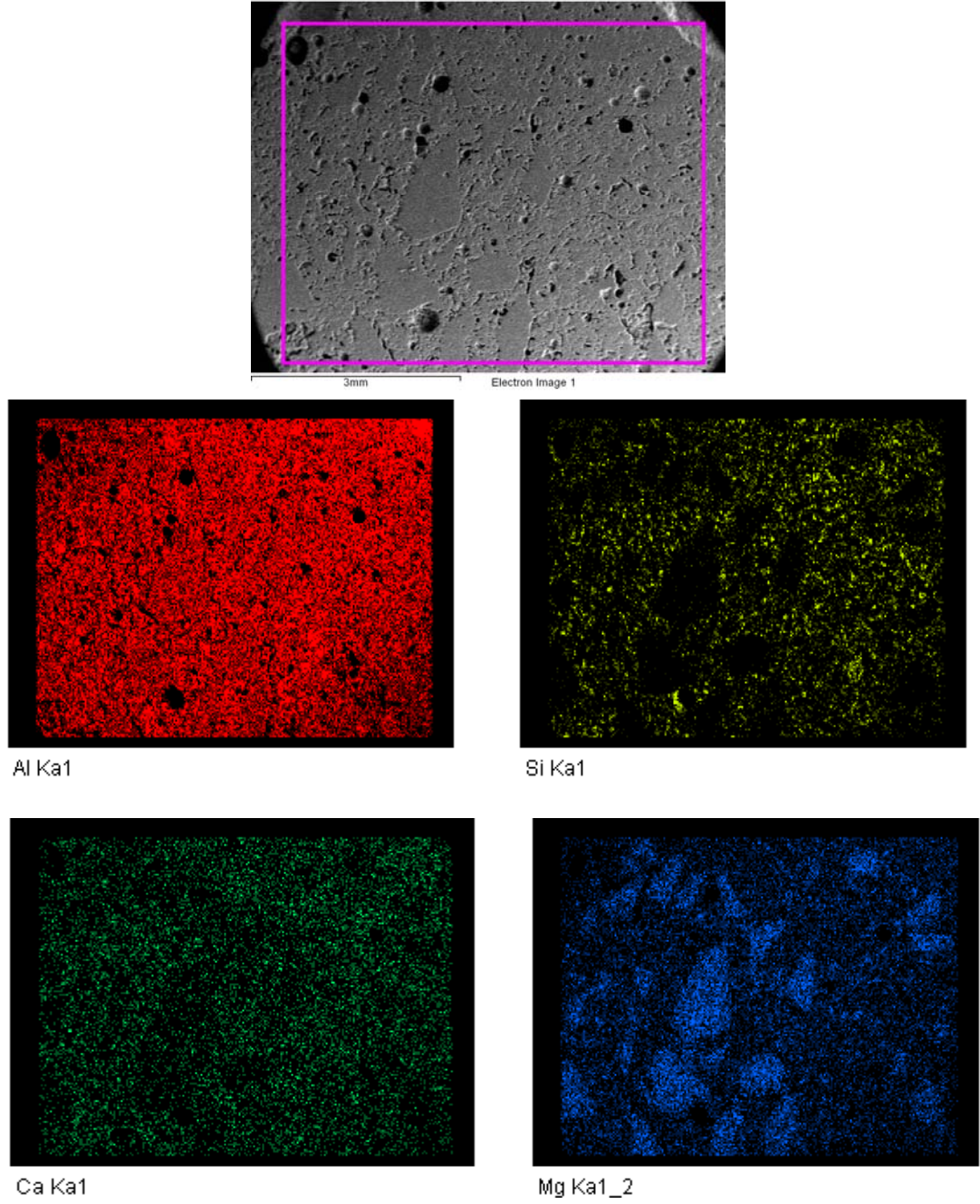
İndirgen ortamda ısıtıl işlem gören numune üzerinden çekilen SEM görüntülerinde SiAlON yapılarını belirlemek için gözenek yapıların bulunduğu noktalardan da görüntüler alınmıştır. Şekil 5.29’da EDS analizi , Şekil 5.30’de SEM görüntüleri verilmiştir. SEM-EDS haritalama incelenmesi Şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 5.29 : Karbon ortamında sinterlenmiş numuneye ait gözenek yapı görüntülerinin EDS analizi.



Şekil 5.30 : İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait gözenek yapının SEM görüntüleri.



Şekil 5.31 : İndirgen ortamda sinterlenmiş numuneye ait SEM-EDS haritalama incelenmesi.

Haritalama incelenmesinde görüldüğü gibi yapılar sistem içersine homojen olarak dağılmışlardır. Korundum yapıların üzerilerine hava ortamında sinterlenen numunelerdeki gibi spinel tozları yerleşirken ısı işlem sonrası indirgen ortamda hava ortamındaki gibi bozunmayan silisyum tozları ise gözeneklerin ve korundum yapılarının çevresinde şekil 5.27’de verilen silisyumdan daha yoğun bir şekilde yerleştiği görülmektedir.

6.DEĞERLENDİRME

6.1 Sentezlenen SiAlON Tozu Bulunan Refrakter Malzeme ile SiAlON'suz Refrakter Malzemenin Karşılaştırılması

Karşılaştırma yapılacak numunelerin 3 tanesi sentezlenen SiAlON katkısı konulmuş refrakter numuneleri, diğer 3 adet numune ise içinde hiç SiAlON katkısı bulunmayan alumina esaslı dökülebilir refrakter numunelerdir.

6.1.1 Yoğunluk ve görünür poroziteye etkisinin karşılaştırılması

Yapılan testlerin sonuçları 3'er adet numunenin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Numunelerin test analizleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 : Oksidan ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite ve yoğunluk test analizler sonuçları.

GP (%)	%0 SiAlON(*)	%10 SiAlON
ORTALAMA	18	16.3
Yoğunluk (g/cm ³)	%0 SiAlON(*)	%10 SiAlON
ORTALAMA	3	2.86

Çizelge 6.2 : İndirgen ortamda sinterlenen numunelerin görünür porozite ve yoğunluk test analiz sonuçları.

GP (%)	%0 SiAlON(*)	%10 SiAlON
ORTALAMA	17.8	16.9
Yoğunluk (g/cm ³)	%0 SiAlON(*)	%10 SiAlON
ORTALAMA	3.2	2.95

6.1.2 Soğukta basma mukavemeti üzerindeki etkisinin karşılaştırılması

Oksidan ve indirgen ortamda sinterlenen numunelerin soğukta basma mukavemeti analizleri Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.3: Oksidan ortamda sinterlenen numunelerin soğukta basma mukavemeti analizleri.

SBM (kg/cm²)	%0 SiAlON(*)	%10 SiAlON
Oksidan ortam		
ORTALAMA	1513	1519
İndirgen ortam		
ORTALAMA	841	859

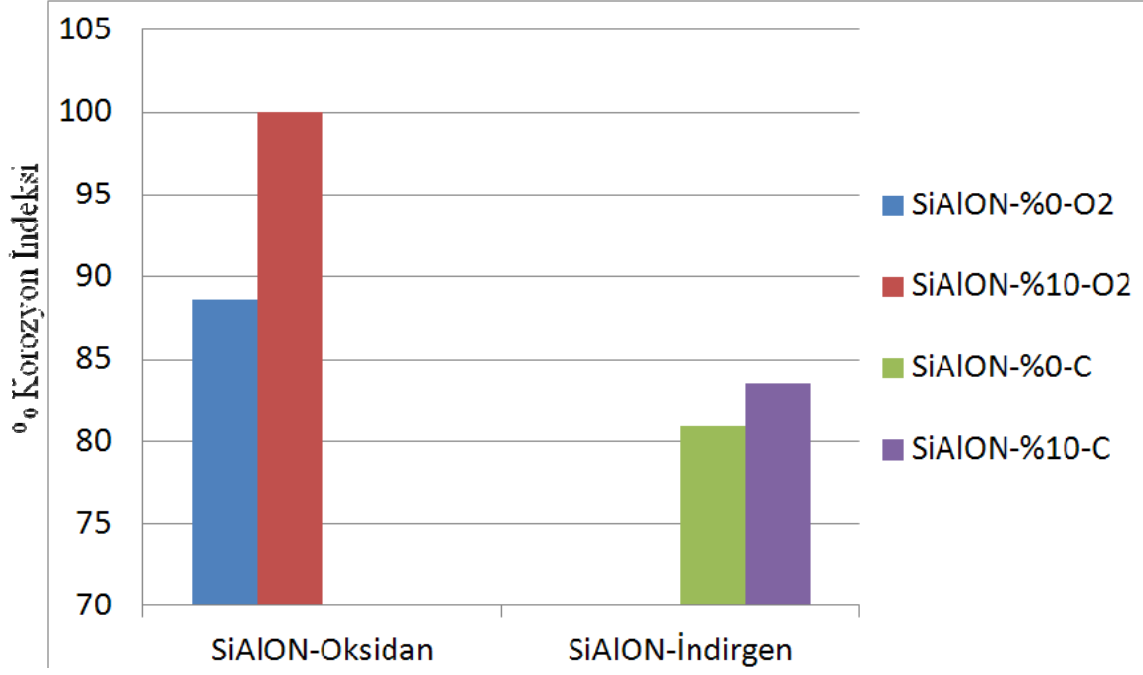
6.1.3 Termal şok dayanımı üzerine etkisinin karşılaştırılması

Çizelge 6.4 : Karbon ortamda ısıtıl işlem gören numunelerin termal şok testi sonrası basma mukavemet test sonuçları.

	SiAl-10	SiAl-0(*)
	Kg/cm²	Kg/cm²
Referans Numunesi	949	895
5. Çevrim	684	893
10.Çevrim	633	703

6.1.4 Curuf Korozyonuna Karşı Dayanımlarının Karşılaştırılması

Oksidan ortamda sinterlenen %10 SiAlON katkılı numunede curufun etkilediği alan en fazla alana sahip olduğundan dolayı referans seçilerek sonuçlar yüzde cinsinden tabloya yerleştirilmiştir. Curuf korozyonu yayılma alanının sinterleme ortamına bağlı değişimi Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1 : Curuf korozyonu yayılma alanının sinterleme ortamına bağlı değişimi.

GENEL DEĞERLENDİRME

- 1) % 100 metalik silisyum tozu 1 atm azot atmosferinde 1450°C’de 4 saat süre ısıtılma işlemine tabi tutulduğu zaman büyük oranda Si_3N_4 elde edildiği ve az bir miktar metalik silisyumun sistemde kaldığı belirlenmiştir.
- 2) Nitritleme yöntemiyle elde edilen Si_3N_4 tozunu reaktif alumina tozuyla reaksiyon sinterlemesi prosesi ile 1500°C’de 4 saat süre ısıtılma işlemine tabi tutulduğunda sistemde yüksek miktarda SiAlON oluşumu ve düşük oranda Al_2O_3 (Korundum) sistemde kaldığı belirlenmiştir.
- 3) Sentezlenen SiAlON tozunu alumina esaslı dökülebilir refrakter reçetesine %10 oranında katkı olarak eklenerek, refrakter bünye içerisinde nasıl bir gelişim sağlayabileceğine bakılmıştır. Yoğunluk, görünür porozite, soğukta basma mukavemet, genleşme-büzülme ve curuf korozyon testleri yapılmıştır.
- 4) Katkı olarak kullanılan %10 SiAlON tozunun sisteme homojen olarak dağılımı görmek için SEM EDS-Mapping analizi sayesinde silisyum tozunun sisteme homojen olarak yayıldığı belirlenmiştir. SEM görüntülerinde de SiAlON tozlarının gözenekli yapı kenarlarında tane sınırlarında yoğunlaştığı görülmüştür.
- 5) Sentezlenen %10 SiAlON katkılı dökülebilir refrakter numunelere yapılan testler, SiAlON katkısı yapılmayan numunelerle karşılaştırılmıştır. Yoğunluk ve görünür porozite özelliklerinin geliştiği gözlemlenmiştir. Basma mukavemet testlerinde sentezlenen %10 SiAlON katkılı numunelerin daha iyi mekanik mukavemet sağladıkları belirlenmiştir. Bununda en büyük nedeni sentezlenen SiAlON yapısının yanı sıra sistemde kalan korundum yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- 6) SiAlON katkılı numunlerin yoğunluklarında artış, porozite oranında düşüş ve mukavemet değerlerinde azda olsa artış olduğu belirlenmiştir. Gerek oksidan, gerekse indirgen ortamlarda curuf korozyon direnci özelliklerini olumlu etkilediği gözlemlenmiştir.
- 7) SiAlON katkılı refrakter numuneler üretilerek, demir-çelik sanayinde uygun üretim noktalarında denemeler yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Myre, B.** (1994). The Effect of Particle Distribution on Flow of Refractory Castables. Eklem Refractories.
- [2] **Myre, B., Sunde, K.** (1992). Tabular Alumina Based Refractory Castables-Part 1, The fine art of Eklem Refractories.
- [3] **National Science and Industry Forum Reports**, (1994). Ceramics in Australia, Austrian Academy of Science, 4-6 February.
- [4] **Studart, A., Zhong, W., Pileggi, R., Pandolfelli, V.**, (1998). Processing of Zero-Cement Self-Flow Alumina Castables, Federal University of Sao Carlos.
- [5] **Bauer, W., Franke, R.**, (1996). Corrosion of monolithic refractory castables for steel production at high temperatures, Gerhard Mercator Universitat Duisburg.
- [6] **Banerjee, S.**, (1998). Monolithic Refractories, American Ceramic Society, World Scientific Publishing.
- [7] **Fuhrer, M., Hey, A., Lee, W.**, (1997). Microstructural Evolution in Self-forming Spinel/Calcium Aluminate-Bonded Castable Refractories, Department of Engineering Materials, University of Sheffield.
- [8] **Banerjee, S.**, (1998). Monolithic refractories. World Scientific Publishing.
- [9] **Keegan, N.**, (1998). Raw Materials for the Refractories Industry, Industrial Materials Raw materials survey.
- [10] **Hart, L. D.**, (1990). Production Processes, Properties and Applications for Tabular alumina Refractory Aggregates. Alumina Chemicals Science and Technology Handbook.
- [11] **Karadeniz, E.**, (2003). Alumina Esaslı Düşük Çimentolu Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakterlerin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek lisans tezi.
- [12] **R. D. Dos Anjos, M. R. Ismael, I. R. De Oliveira**, (2006). Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspension.

- [13] **Roy, J. M., Tingley, I. R.,** (1994). High Performance Aluminas for Refractories, Intercam, Vol.43, No.4.
- [14] **Karakaş, U.,** (2004). Kalsiyum Alüminatın Spinel esaslı Dökülebilir Refrakterlerde Kullanabilirliğinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek lisans tezi.
- [15] **Banerjee, S.,** (1993). Thermal and corrosion Properties of Monolithic Refractories for Iron and Steel Applications, Key Engineering Materials, Vol.88, 1-20.
- [16] **The Technical Association of Refractories,** (1998). Refractories Handbook.
- [17] **Kröner, W., Schumacher, U.,** (1998). New Developments on Low and Ultra-Low- Cement Castables, Aachen Proceedings
- [18] **Durmuş, Ç.,** (1996). Alümina Esaslı Dökülebilir Refrakterlerin Geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.
- [19] **Lee, W.E. ve Rainforth, W. M.,** (1994). Ceramic microstructure and processing, Chapman and Hall, London, 338.
- [20] **Petzow, G. ve Herrmann, (2002). M.,** Silicon nitride ceramics, structure and bonding,. 102, Springer-Verlag Heidelberg.
- [21] **Jack, K. H.,** (1982). SiAlONs and related nitrogen ceramics for industrial application, Printed in the chemical industry, Published by Ellis Horwood Limited, Chichester.
- [22] **Mandal, H.,** (1992). Heat treatment of SiAlON ceramics, Doktora Tezi, University of Newcastle Upon Tyne.
- [23] **Kuşhan, Ş. R.,** (2000). Si₃N₄ Başlangıç tozlarının α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [24] **Grun, R.,** (1979). The Growth of β -Si₃N₄ single crystals, ACTA Crystallogr., B35, 800.
- [25] **Kuşkonmaz, N.,** (1993). “Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi”, Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül; 1-33.
- [26] **Kuşhan Şeniz Reyhan doktora tezi, (2006). “SiAlON seramiklerinde ısı iletkenliğin incelenmesi” Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi.**
- [27] **Jack, K. H.,** (1993). “The characterization of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides, Progress in Nitrogen Ceramics”, The Hauge, The Netherlands, 45.

- [28] **Izhevsky, V. A.**, (2000). Genoza, Z.A. ve Aldinger, F., “Progress in SiAlON Ceramics”, J. of the Europ. Ceram. Soc., 2275-2295.
- [29] **A.D. Mazzoni, 1, E. F. Aglietti**, (2000). Aluminothermic reduction and nitriding of high silica materials _diatomite and bentonite/ minerals.
- [30] **Scwartz, M. M.**, (1992). “Handbook of Structural Ceramics”, Mc Graw-Hill.
- [31] **Walls, A. P., Thompson, P. D.**, (2002). “Reaction Mechanism in the Formation of Calcium Yttria α - β SiAlON Composites”, Wolfson Laboratory, Department of Metallurgy and Engineering Materials University of Newcastle Upon Tyne.
- [32] **Arık, H., Süleyman, S.**, (1996). “Silisyum Nitrür Tipi Seramiklerin Üretilebilmesi ve Mekanik Özellikleri”, I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı Bildiri Kitabı, 247-261.
- [33] **Silan, M.**, (1993). “Pressureless Sintering of Silicon Nitride with Yttrium Oxide and Aluminum Oxide as Sintering Additives”, Middle East Technical University, Temmuz, 5-8.
- [34] **Jack, K.H.**, (1983). The characterization of α -SiAlONs and the α - β relationships in SiAlONs and silicon nitrides, Progress in Nitrogen Ceramics (Ed: Riley, F.L.), Nato ASI Series, Series E, Applied Science – no 65, Martinus Nijhoff Publishers, The Hauge, The Netherlands, 45.
- [35] **Oyama, Y., Kamdgadto, D.**, (1975). “Yogyo-Kyokai-Shi”, 80:327.
- [36] **Kuşhan, Ş. R.**, (2000). Si₃N₄ Başlangıç tozlarının α -SiAlON seramiklerinin mikroyapısına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [37] **Qiu, J. Y., Tatami, J., Zhang, C., Komeya, K., Meguro, T., Cheng, B.**, (2001). “Influence of Starting Material Composition and Carbon Content on the Preparation of Mg- α SiAlON Powders by Carbothermal Reduction-Nitridation.”
- [38] **V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, V. A. Ustichenko, L. A. Babkina**, (2007). “Advanced Refractory Articles And Materials For The Metallurgical Industry”.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Selçuk Bulut YAZAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Sivas / 31.01.1985

Adres: Eskiosmanlı sok. No:22 d.5 Mecidiyeköy/Şişli/İSTANBUL

E-Posta: bulutyazan@yahoo.com

Lisans: Dumlupınar Üniversitesi - Seramik Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Çanakkale Seramik A.Ş - Çanakkale

Pozisyon: Stajer Başkanı

Departman: Yer , duvar karoları ve granit seramik üretimi

04/07/2005 – 06/08/2005

Ytong Sanayi ve Ticaret A.Ş - Antalya

Pozisyon: Stajer

Departman: Ytong üretim ve geliştirme, otomatik sistem geliştirme.

26/06/2006 – 14/07/2006

Betaş Hazır Beton Tesisleri – Antalya

Pozisyon: Stajer

Departman: Taze beton test ve deneyleri , beton üretim laboratuvarı.

17/07/2006 – 04/08/2006

Eczacıbaşı Yapı Gereçleri Tic. AŞ. – Eskişehir

Pozisyon: Stajer

Departman: Üretim ve kalite ayırma

07/08/2006 – 29/08/2006

INES ltd. şti. (endustrial engineering system) - İstanbul

Pozisyon: Yönetici Asistan

Departman: Ürün araştırma ve geliştirme , hammadde ve maden alım satımları ve analizleri.

24/06/2007 – 18/04/2009

Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı – İstanbul

Pozisyon: Proje Sahibi

Departman: 2011 yılı Teknoloji Sermayesi Desteği programı.