

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNA ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN  
SiC VE C İLAVESİ İLE  
GELİŞTİRİLMESİ**

126677

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Müh. Kamil MİNGÜ  
506980111011**

TEZ YÜKSEK LİSANS  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA  
MERKEZİ

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Ocak 2002  
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Ocak 2002**

**Tez Danışmanı :  
Diğer Jüri Üyeleri**

**Prof.Dr. Serdar ÖZGEN  
Prof.Dr. Ercan AÇMA**

**Prof.Dr. Cemalettin YAMAN (Y.T.Ü.)**

**OCAK 2002**

126677

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNA ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN  
SiC VE C İLAVESİ İLE  
GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Müh. Kamil MİNGÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MÜHÜRÜ**

**Anabilim Dalı : METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ**

**Programı : SERAMİK**

**OCAK 2002**

## ÖNSÖZ

Başta, tez süresince bilgisi ve düşünceleriyle bana yol gösteren, danışman hocam Prof. Dr. Serdar ÖZGEN'e,

Tezimin hazırlanmasında, gerek geniş kapsamlı literatür tarama gerekse deney aşamasında yardımlarını esirgemeyen tüm METAMİN A.Ş. ailesine ve Y.Müh. Çağatay DURMUŞ'a,

Hammadde temininde yardımlarından dolayı KÜMAŞ'a ve Muammer BİLGİÇ beye,

Deneysel aşamada yardımı geçen tüm İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği araştırma görevlilerine, Cengiz HAMZAÇELEBİ ve Kim. Müh. Nurten DİNÇER'e,

Ultrasonik deneylerde yardımcı olan Mimarşinan Üniversitesi Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi Kürsüsü'ne ve Y.Mim.Dr. Ayşen Çelen ÖZTÜRK'e,

Bu dünyadan zamansız ayrılmalarına rağmen bıraktıkları maddi manevi mirasları ile bu tezi hazırlayabildiğim canım babam Serdar ve annem Meral MİNGÜ'ye,

Bana gerçek bağı DNA'dan gelmediğini ispatlayan Aileme ve en sıkıntılı zamanlarımda desteklerini esirgemeyen can dostlarım; Önder-Müge DEMİRALP, Mustafa KIRAT, Ayşen Çelen ÖZTÜRK, Ömer ve Mustafa ABDURRAHMANOĞLU, ve Çağatay DURMUŞ'a,

Teşekkür ederim.

Ocak 2002

Kamil MİNGÜ

## İÇİNDEKİLER

|                                                           | sayfa |
|-----------------------------------------------------------|-------|
| KISALTMALAR .....                                         | vi    |
| TABLO LİSTESİ .....                                       | vii   |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                       | ix    |
| SEMBOL LİSTESİ .....                                      | xi    |
| ÖZET .....                                                | xii   |
| SUMMARY .....                                             | xiii  |
| <br>                                                      |       |
| 1 GİRİŞ .....                                             | 1     |
| <br>                                                      |       |
| 2 DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER .....                          | 3     |
| 2.1 Dökülebilir Refrakterlerin Yapısal Özellikleri .....  | 5     |
| 2.1.1 Porozite ve Hacim Ağırlığı .....                    | 5     |
| 2.1.2 Partikül Paketlenmesi .....                         | 7     |
| 2.1.3 Reolojik Özellikler .....                           | 8     |
| 2.1.3.1 Elektriksel Çift Tabaka .....                     | 8     |
| 2.1.3.2 Zeta Potansiyeli ve pH Etkisi .....               | 10    |
| 2.2 Çimento Reaksiyonlar ve Kurutma Kademesi .....        | 11    |
| <br>                                                      |       |
| 3 SiC ve C KATKILI ALÜMİNA DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER ..... | 13    |
| 3.1 Bileşenleri .....                                     | 13    |
| 3.1.1 Tabular Alümina .....                               | 13    |
| 3.1.2 Kalsine ve Reaktif Alümina .....                    | 14    |
| 3.1.3 SiC ve Tipik Özellikleri .....                      | 16    |
| 3.1.3.1 SiC Üretim Prosesi ve Ürün Çeşitleri .....        | 17    |
| 3.1.4 Karbon .....                                        | 20    |

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C Refrakterlerin Özellikleri .....        | 22        |
| 3.2.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C Tuğlalar .....                        | 22        |
| 3.2.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C Dökülebilir Refrakterler .....        | 25        |
| 3.2.3 SiC'ün Oksitlenmesi ve Korozyonu .....                                      | 28        |
| 3.2.3.1 Oksidasyon .....                                                          | 28        |
| 3.2.3.2 Sıvı Metal ve Curuf ile Korozyon .....                                    | 29        |
| 3.2.3.3 Yolluk Refrakterlerinde Metal-Curuf Ara yüzey<br>Bölgesel Korozyonu ..... | 31        |
| <b>4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>                                                | <b>34</b> |
| 4.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri .....                                   | 34        |
| 4.1.1 Tabular Alümina .....                                                       | 34        |
| 4.1.2 Reaktif Alümina .....                                                       | 34        |
| 4.1.3 Silisyum Karbür .....                                                       | 35        |
| 4.1.4 Grafit .....                                                                | 37        |
| 4.1.5 Çimento .....                                                               | 38        |
| 4.1.6 Metalik Alüminyum ve Mikrosilika .....                                      | 39        |
| 4.2 SiC'ün Oksidasyon Direncinin İncelenmesi .....                                | 40        |
| 4.2.1 SiC'ün 1200 °C' deki Oksidasyonu .....                                      | 40        |
| 4.2.2 SiC'ün 1100 °C Altındaki Oksidasyonu .....                                  | 41        |
| 4.3 İdeal Miktarda SiC İçeriğinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler .....        | 43        |
| 4.3.1 Numunelerin Sınıflandırılması .....                                         | 43        |
| 4.3.2 Numunelerin Üretimi .....                                                   | 44        |
| 4.3.3 Numune Özelliklerinin Ölçülmesi .....                                       | 46        |
| 4.3.3.1 Hacim Ağırlığı ve Görünür Porozite .....                                  | 46        |
| 4.3.3.2 Soğukta Basma Mukavemeti .....                                            | 47        |
| 4.3.4 Sinterleme Sonrası Gözlenen Problemler .....                                | 48        |
| 4.3.5 Numunelerin Özelliklerinin Değerlendirilmesi .....                          | 51        |
| 4.3.6 Ön Deney Sonuçları .....                                                    | 54        |

|                                                                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4 Optimize Edilmiş Karışım Üzerine Yapılan Deneyler .....                                               | 55        |
| 4.4.1 % 3 Karbon Katkılı Karışımın Reolojik Özelliklerinin Geliştirilmesi .....                           | 56        |
| 4.4.2 İndirgen ortamda Sinterleme .....                                                                   | 58        |
| 4.4.3 Dinamik Elastite Modülü Tespiti .....                                                               | 59        |
| 4.5.4 Refrakter Malzemelerin Cüruf-la Etkileşiminin Pota Yöntemi ile<br>Belirlenmesi ve İncelenmesi ..... | 62        |
| 4.5.4.1 Çalışmada Kullanılan Endüstriyel Cürufun Özellikleri .....                                        | 62        |
| 4.5.4.2 Refrakter Potaların Hazırlanması ve Deneyin Yapılışı .....                                        | 62        |
| 4.5.4.3 Cüruf-Refrakter Etkileşiminin Çeşitli Yönlerden<br>İncelenmesi .....                              | 63        |
| <b>5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>                                                                       | <b>64</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                    | <b>66</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                     | <b>68</b> |

## KISALTMALAR

|                                    |                                                              |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>CTPF</b>                        | : Tane boyutundan daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi |
| <b>CA</b>                          | : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$                   |
| <b>CA<sub>2</sub></b>              | : $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$                  |
| <b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b> | : $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$                |
| <b>CA<sub>6</sub></b>              | : $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$                  |
| <b>SEM</b>                         | : Taramalı elektron mikroskobu                               |
| <b>BET</b>                         | : Özgül yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )                |
| <b>GP</b>                          | : Görünür porozite (%)                                       |
| <b>HA</b>                          | : Hacim ağırlığı ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )                  |
| <b>Su.Abs.</b>                     | : Su absorpsiyonu (%)                                        |
| <b>SBM</b>                         | : Soğukta basma mukavemeti ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )       |

## TABLO LİSTESİ

|                   | sayfa                                                                                                                              |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tablo 2.1</b>  | Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları.....5                                                                           |
| <b>Tablo 3.1</b>  | SiC malzemelerin fiziksel özellikler.....19                                                                                        |
| <b>Tablo 3.2</b>  | Endüstride kimyasal içeriğine göre (% olarak) SiC'ün sınıflandırılması .....20                                                     |
| <b>Tablo 3.3</b>  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C tuğlalarında kullanılan Alümina hammaddelerinin kimyasal bileşimleri .....24                 |
| <b>Tablo 3.4</b>  | Torpedo ve sıcak metal yollukları için Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C tuğlalarının kimyasal ve fiziksel özellikleri .....24 |
| <b>Tablo 3.5</b>  | Yüksek fırın yollukları için dökülebilir refrakter özellikleri .....28                                                             |
| <b>Tablo 3.6</b>  | Yapılmış olan çalışmada örnek karışımları .....32                                                                                  |
| <b>Tablo 4.1</b>  | Deneylerde kullanılan tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özellikleri .....34                                                  |
| <b>Tablo 4.2</b>  | Deneylerde kullanılan reaktif alüminanın kimyasal analizi .....35                                                                  |
| <b>Tablo 4.3</b>  | SiC' nin kimyasal bileşimi .....35                                                                                                 |
| <b>Tablo 4.4</b>  | Kullanılan 0-1 mm SiC'ün tane boyutu dağılımı .....35                                                                              |
| <b>Tablo 4.5</b>  | Kullanılan 1-2 mm SiC'ün tane boyutu dağılımı .....36                                                                              |
| <b>Tablo 4.6</b>  | Kullanılan 2-5 mm SiC'ün tane boyutu dağılımı .....36                                                                              |
| <b>Tablo 4.7</b>  | Deneylerde kullanılan naturel pul grafitin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri .....37                                       |
| <b>Tablo 4.8</b>  | Çimentonun kimyasal özellikleri .....38                                                                                            |
| <b>Tablo 4.9</b>  | Mikrosilikanın kimyasal bileşimi .....39                                                                                           |
| <b>Tablo 4.10</b> | Zamana bağlı olarak SiC peletindeki ağırlık değişimi .....40                                                                       |
| <b>Tablo 4.11</b> | Zamana bağlı olarak SiC peletindeki ağırlık değişimi .....41                                                                       |
| <b>Tablo 4.12</b> | Referans karışım .....43                                                                                                           |
| <b>Tablo 4.13</b> | Hazırlanan SiC katkılı karışımlar ve kalıba döküm özellikleri .....44                                                              |

|                   |                                                                                                                   |           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tablo 4.14</b> | <b>Döküm Özellikleri .....</b>                                                                                    | <b>45</b> |
| <b>Tablo 4.15</b> | <b>Orjinal Karışım .....</b>                                                                                      | <b>51</b> |
| <b>Tablo 4.16</b> | <b>%10 SiC katkılı karışımlar .....</b>                                                                           | <b>51</b> |
| <b>Tablo 4.17</b> | <b>%20 SiC katkılı karışımlar .....</b>                                                                           | <b>52</b> |
| <b>Tablo 4.18</b> | <b>%30 SiC katkılı karışımlar .....</b>                                                                           | <b>53</b> |
| <b>Tablo 4.19</b> | <b>Serilerin % bileşimleri ve kalıba döküm özellikleri .....</b>                                                  | <b>55</b> |
| <b>Tablo 4.20</b> | <b>Grafit miktarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş<br/>numunelerin fiziksel özellikleri .....</b> | <b>55</b> |
| <b>Tablo 4.21</b> | <b>Geliştirilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C refrakter karışımın bileşenleri .....</b>                       | <b>56</b> |
| <b>Tablo 4.22</b> | <b>Ultrasonik deneyine ait hesaplamalar .....</b>                                                                 | <b>61</b> |
| <b>Tablo 4.23</b> | <b>Endüstriyel elektrik ark ocağı cürufu numunesinin kimyasal bileşimi ....</b>                                   | <b>62</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                     | sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1 Stern tabakası ve mesafeye bağlı olarak iyon konsantrasyonu değişimi .....                                | 10    |
| Şekil 3.1 Korundum kristal yapısı .....                                                                             | 14    |
| Şekil 3.2 Kübik ve hegzagonal SiC yapısı .....                                                                      | 17    |
| Şekil 3.3 Siyah SiC sem görüntüsü ve Si-C denge diyagramı .....                                                     | 18    |
| Şekil 3.4 Bazı SiC malzemelerin üretim prosesine göre mikro yapıları ve ticari satış formlarından bir görünüm ..... | 19    |
| Şekil 3.5 Elmas ve grafitin kristal yapısı ve model yapıları .....                                                  | 20    |
| Şekil 3.6 SiC ve C ilavesinin etkisi .....                                                                          | 23    |
| Şekil 3.7 SiC miktarı ile korozyon indeksleri arasındaki ilişki .....                                               | 23    |
| Şekil 3.8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C refrakterlerin yolluk ve torpido arabalarında kullanımı .....       | 25    |
| Şekil 3.9 Monolitik refrakterlerin Japonya'da üretimi .....                                                         | 26    |
| Şekil 3.10 Dökülebilir yüksek fırın yolluklarından beklenenler .....                                                | 27    |
| Şekil 3.11 Oksidan atmosferde SiC ısıtıldığında CO <sub>2</sub> oluşum hızı .....                                   | 30    |
| Şekil 3.12 Yüksek Fırın Curufu-Pik demir sisteminde farklı bileşimlere sahip örneklerin aşınma profili .....        | 33    |
| Şekil 4.1 SiC (0-1mm) SEM görüntüsü. 50x büyültme .....                                                             | 36    |
| Şekil 4.2 SiC (0-1mm) SEM görüntüsü. 35x büyültme .....                                                             | 37    |
| Şekil 4.3 Çimentoya ait taneboyutu dağılım eğrisi.....                                                              | 38    |
| Şekil 4.4 SiC peletlerinin Zamana ve Sıcaklığa bağlı olarak ağırlıkça değişimi ....                                 | 42    |
| Şekil 4.5 Döküm kalıplarının görüntüsü .....                                                                        | 45    |
| Şekil 4.6 SiO <sub>2</sub> cam bağının su buharı ile parçalanması .....                                             | 48    |
| Şekil 4.7 Yüzeyi oksidasyona uğramış numuneler .....                                                                | 49    |
| Şekil 4.8 Yüzeyi kısmi oksidasyona uğramış numune .....                                                             | 49    |
| Şekil 4.9 Yapılan x-ışını difraksiyon analizi sonucu %30 SiC katkılı karışıma ait pik değerleri ve açıları .....    | 50    |

|                   |                                                                                                                   |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.10</b> | Görünür Porozite, Hacim ağırlığı ve Soğukta Basma Mukavemeti ile SiC miktarı ve Sıcaklık arasındaki ilişki .....  | 54 |
| <b>Şekil 4.11</b> | Grafit miktarının; Soğukta Basma Mukavemetine ve Görünür Poroziteye etkisi (1300°C/5s sinterlenen örnekler) ..... | 56 |
| <b>Şekil 4.12</b> | Karışımın tane boyutu dağılımının Andreasen denklemine uyumu .....                                                | 57 |
| <b>Şekil 4.13</b> | Sıcaklığa bağlı olarak Mukavemette Azalma (%) .....                                                               | 57 |
| <b>Şekil 4.14</b> | Farklı sıcaklık ve bileşime sahip numunelerin kırık yüzeyleri .....                                               | 58 |
| <b>Şekil 4.15</b> | Oksidasyonu önlemek için hazırlanan refrakter kutu ve pul grafit içine gömülmüş numuneler .....                   | 59 |
| <b>Şekil 4.16</b> | Ultrasonik deney aleti ile ses geçiş hızının saptanması .....                                                     | 60 |
| <b>Şekil 4.17</b> | Yapılan ultrases testi sonucu elde edilen dinamik elastite modülleri ....                                         | 61 |
| <b>Şekil 4.18</b> | a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> refrakter pota b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C refrakter pota .....    | 63 |
| <b>Şekil 4.19</b> | Cüruf-refrakter korozyonunun karşılaştırılması .....                                                              | 64 |

## SEMBOL LİSTESİ

|                |   |                                                                              |
|----------------|---|------------------------------------------------------------------------------|
| $a_{SiO_2}$    | : | SiO <sub>2</sub> 'nin aktivitesi                                             |
| $W_k$          | : | Kuru ağırlık (g)                                                             |
| $W_a$          | : | Askıda ağırlık (g)                                                           |
| $W_y$          | : | Yaş ağırlık (g)                                                              |
| $\rho_s$       | : | Sıvı yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )                                          |
| $\sigma_{SBM}$ | : | Soğukta basma mukavemeti (kg/cm <sup>2</sup> )                               |
| $P_{max}$      | : | Kırılma anındaki pres basıncı (kg)                                           |
| $F_0$          | : | Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (cm <sup>2</sup> )              |
| $v$            | : | Sesin hızı (km/sn)                                                           |
| $l$            | : | Sesin katettiği düşünülen mesafe (m)                                         |
| $t$            | : | Sesin geçiş süresi, (sn)                                                     |
| $E$            | : | Dinamik elastiklik modülü değeri, (N/ mm <sup>2</sup> )                      |
| $\Delta$       | : | Malzemenin birim hacim ağırlığı (g/cm <sup>3</sup> )                         |
| $g$            | : | yerçekimi ivmesi                                                             |
| $D$            | : | Tane boyutu                                                                  |
| $D_s$          | : | Karışımındaki minimum tane boyutu                                            |
| $D_L$          | : | Karışımındaki maksimum tane boyutu                                           |
| $q$            | : | Tane boyut dağılım modülü                                                    |
| $r$            | : | Bir elekteki tanelerin hacminin bir sonraki elekteki tanelerin hacmine oranı |

## ÖZET

SiC ve C katkısı ile; pek çok monolitik refrakterin, curuf korozyonuna ve termal şoka dayanımı artmaktadır. Ancak, bu bileşenler kolaylıkla okside olmakta dolayısıyla yüksek poroziteye ve yapıda zayıflıklara neden olmaktadır. Yüksek fırında ve pik demir taşımada genellikle, oksitleyici olmayan curufa karşı, yüksek korozyon direnci gösteren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C refrakterleri tercih edilmektedir. Çelik yapımı uygulamalarında oksitleyici curuflar, SiC ve C içerikli dökülebilir refrakterlerin kullanımını kısıtlamaktadır.

Bu çalışmada, SiC ve C içeren Alümina esaslı düşük çimentolu dökülebilir refrakterler incelenmiştir. Çalışma teorik ve deneysel kısımlardan oluşmaktadır. Teorik kısımda  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C dökülebilir refrakterlerin çelik endüstrisindeki gelişimi, genel malzeme karakteristikleri ve korozyon mekanizmaları anlatılmıştır. Deneysel kısımda farklı miktarlarda SiC içeren karışımların test sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Optimum SiC miktarı bulunduğundan sonra karbon katkısı miktarı belirlenmiştir.

## SONUÇLAR:

Yapılan kimyasal ve fiziksel deney sonuçlarına göre;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C esaslı dökülebilir refrakter karışımı optimize edilmiştir. Sonuç karışım Tablo 1’ de verilmektedir. Çimentonun dehidratasyonu sonucu oluşan su buharının varlığı; oksidan ortamda, örneklerin yüzeylerinde amorf silika tabaka oluşmasına neden olmaktadır. Mukavemette azalma, numunelerin indirgen ortamda sinterlenmesi sonucu düşmüştür. Yapılan Curuf testinde; karışıma SiC ilavesi ile curuf geçirgenliği azalmıştır

**Tablo 1** Optimize edilmiş karışımın bileşenleri.

| Hammaddeler                            | %(ağ.) |
|----------------------------------------|--------|
| Sinter alümina 1-5mm                   | 47     |
| Sinter alümina 0-1mm                   | 16     |
| SiC 0-1mm                              | 20     |
| Grafit                                 | 3      |
| Metalik alüminyum                      | 1      |
| Çimento, Secar71                       | 5      |
| Reaktif alümina (d50 = 1.6-2.0 micron) | 8      |
| Mikrosilika                            | 1      |
| İlaveler                               | +0.15  |

## SUMMARY

### Development of Alumina Based Castable Refractories With Addition of SiC and C

Many monolithic refractories contain SiC or C to improve slag corrosion and thermal shock resistance. However, these components are easily oxidized resulting high porosity and weakening of the structure. In the steel industry,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C refractories are mainly used in the blast furnace and for pig iron handling because of their high corrosion resistance to non-oxidizing slags. The oxidizing slags restrict the use of SiC containing castables in steel making applications.

In the following study the alumina based low cement castables containing SiC and C were studied. The thesis contains theoretical and experimental studies.

In the theoretical section, development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C castable refractories in steel industries, general characteristics of raw materials and corrosion mechanism were explained. In the experimental section, test results of mixtures that contains different SiC amounts were compared. After the optimization of SiC amount, the quantity of carbon were optimized.

## CONCLUSIONS:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C based castable mixture was optimized according to the physical and chemical test results. The optimized mixture was shown Table 1.

The presence of water vapor due to the cement dehydration caused the formation of amorphous silica film on the surface of samples in oxidizing medium.

The loss of strength decreased in a reducing medium

The optimized mixture penetrated less slag than ordinary alumina castable in slag corrosion tests.

**Table 1** The composition of the optimized mixture

| Raw materials                           | %weight |
|-----------------------------------------|---------|
| Sintered alumina 1-5mm                  | 47      |
| Sintered alumina 0-1mm                  | 16      |
| SiC 0-1mm                               | 20      |
| Graphite                                | 3       |
| Metallic aluminium                      | 1       |
| Cement, Secar71                         | 5       |
| Reactive alumina (d50 = 1.6-2.0 micron) | 8       |
| Microsilica                             | 1       |
| Additives                               | +0.15   |

## 1 GİRİŞ

MgO-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C gibi karbon içeren refrakterler, genellikle demir-çelik sektöründe kullanılmaktadır. Bu kompozit malzemeler pek çok olumlu özelliklere sahiptir. Bunlardan bazıları;

- Düşük termal genleşme ( $<4.10^{-6} K^{-1}$ )
- Yüksek termal iletkenlik ( $>10W.m^{-1}.K^{-1}$ )
- İyi termal şok dayanımı
- Curuf yada ergimiş metal tarafından ıslanmazlığıdır [1].

Yapıdaki karbon; agrega (grafit flake) halinde ve/veya katran bazlı zift yada fenolik reçine tipindeki bağlayıcıların ayrışması sonucu elde edilen grafit olarak ilave edilmektedir. Oksijence zengin atmosferlerde karbon içeren refrakter astarların ömrü, karbonun oksidasyonu ile olumsuz etkilenmektedir. Oksidasyonu önlemek için, metalik tozlar veya toz karbür ilaveleri yapılmaktadır. Bu ilaveler sıcaklığa bağlı olarak, termomekanik ve mikro yapısal özellikleri değiştirmektedir. Bu ilaveleri iki sınıfa ayırmak mümkündür.

Metaller ve alaşımlar; Alüminyum, metalik silis, magnezyum ve Al/Mg alaşımı gibi ilaveler; karbonun oksidasyonunu yavaşlatıcı ajanı olarak kullanılırlar ve/veya yüksek sıcaklıklarda oluşan seramik bağlar oluşturarak sıcak mukavemeti artırırlar.

Bor bazlı ilaveler; B<sub>4</sub>C , Ca B<sub>6</sub> , ZrB<sub>2</sub> , Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gibi ilaveler ise; düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturup açık gözenekleri kapatarak, karbonun oksidasyonuna engel olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu olay aynı zamanda malzemenin yüksek sıcaklıkta mukavemetinin azalmasına neden olmaktadır [1].

SiC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> , genellikle korozyon dayanımını arttırmaktadır. SiC ilavesi ile; karbonun oksidasyonunda gecikme de görülmüştür. Ancak bu olayın mekanizması henüz belirlenememiştir.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ağ% 60-70), SiC (%15-25) ve karbon (%1-8) içeren yüksek fırın yolluk astarı Japonya’da Wu ve Yang tarafından geliştirilmiştir. SiC, sıvı metal tarafından aşınmayı azaltmaktadır ve iri SiC taneleri curuf dayanımını yükseltmektedir. Ancak tabular alüminanın, sıvı demirin neden olduğu aşınmaya, SiC tanelerinden daha fazla dayanıklı olduğuna da inanılmaktadır.

Curuf saldırısı esnasında, curuf içindeki poroz bağı fazın bozunması iri taneli fazlara göre daha hızlıdır. SiC malzemesinin boyutu ve poroz bağ yapısı bozunmada önemli faktörlerdir.

Bonsal ve Henry’nin yüksek fırın yolluk astarları ile ilgili yaptıkları çalışmalarda; SiC tanelerinin, fused Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanelerine nazaran curuf ile daha yavaş tepkimeye girdiği ve SiC’ün ergimiş metale kıyasla curuf korozyonununa karşı daha dayanıklı olduğu anlatılmaktadır [1].

Bu çalışmada; alümina esaslı dökülebilir refrakter malzemesine SiC ve C ilavesi ile özelliklerdeki değişim incelenecektir. Hammadde karakterizasyonu yapıldıktan sonra tane boyut dağılım modülüne bağlı olarak tasarlanan karışımlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir. SiC’ün oksitlenme mekanizması farklı sıcaklıklar için incelenecektir. Karışımların kurutma ve sinterleme işlemleri sonrası çeşitli testler ile performansları karşılaştırılacaktır. Temel ürün özellikleri değerlendirilerek optimum tane boyut dağılımına sahip SiC ve C katkılı alümina esaslı dökülebilir refrakterin saptanması amaçlanmaktadır.

## 2 DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

En basit anlamda dökülebilir refrakter; iri agregaların, bağlayıcı nitelikte olan, daha ince viskoz bir faz sayesinde bağ yaptığı ve genellikle çimentonun hidrasyon reaksiyonları sonucu sertleşmesiyle taneler arasındaki bağ kuvvetinin olduğu iskelet yapı olarak karakterize edilebilir. Refrakterin niteliğine bağlı olarak matriks ve agrega birbirinden çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilir. Agrega cinsi, bağlayıcı tipi ve miktarı, dispersan özelliği ve oranı, tane boyut dağılımı malzemenin akış özelliklerinin yanı sıra nihai ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından da önemlidir [2].

Son 20 senedir, geleneksel dökülebilir refrakterlerin çalışma sıcaklığındaki performansı açısından sınırlayıcı bir faktör olan yüksek çimento oranının düşmesi sonucu düşük çimentolu veya çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin gelişmesi ile birlikte bu malzemeler, şekilli refrakterlere ciddi bir alternatif olmaktadır. Çimento oranının azalması düşük sıcaklıkta ergiyen fazların miktarını ve su ihtiyacını düşürmekte, bunun sonucu olarak da malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri artmaktadır.

Pişmiş tuğla refrakter ile hidrolik bağlı dökülebilir refrakter arasında proses açısından iki temel farklılık bulunmaktadır. Biri şekillendirme sırasında kullanılan su miktarı diğeri ise bağlayıcının rolüdür. Yüksek alüminalı tuğla üretiminde, refrakter karışımı %0.5-3 oranında su ilavesi ile plastik hale getirilir, sonunda bir miktar geçici bağlayıcı ilavesi ile yüksek basınç altında kalıplarda preslenerek şekillendirilir. Sonraki pişirme kademesinde seramik bağ oluşur. Hidrolik bağlı geleneksel dökülebilir refrakter %8-15 oranında su ihtiva eder ve bu şekilde yeterli akış özelliklerine ulaşarak kalıpta yerleşir. Daha sonra çimento ile reaksiyona giren su hidrolik bağın oluşmasını sağlar ve böylece oda sıcaklığında istenen mekanik dayanım elde edilir. Ancak hidrolik bağın seramik bağa dönüşümü uygulama yerinde gerçekleşir.

Dökülebilir refrakterlerin şekillendirilmesi sırasında ilave edilen suyun fonksiyonları:

- %0-5 su refrakterin yapısındaki boşluklara dolar ve hidrolik bağa bir katkısı yoktur.
- %6-10 su çimento ile reaksiyona girer ve hidrolik bağ oluşturur.
- Kalan %2-6 su oranı şekillenme ve yoğunlaşmayı kolaylaştırır [3].

Pişmiş tuğla refrakterler ile karşılaştırıldığında yüksek açık porozite miktarı dökülebilir refrakterlerde önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu tür refrakterlerde 110 °C' de kurutma sonrası açık porozite miktarı genel olarak %9-17 arasında değişmektedir. Isıtma sırasında hidrolik bağ kırılır, por boyut dağılımı değişir ve açık porozite %15 seviyelerine çıkar. Bu porozite kimyasal olarak bağlanmış su nedeniyle oluşur ve bu nedenle çimento tipi ve miktarına doğrudan bağlıdır. Kullanım sıcaklığındaki porozite miktarı karıştırma sırasında ilave edilen su ile ilgilidir. Buna göre porozitenin düşmesi için, çimento miktarı azaltılmalı ve maksimum paketlenme amaçlanmalıdır [3].

Şekilli refrakterlere kıyasla şekilsiz refrakterlerin termal şok dayanımları daha yüksektir. Bunun nedenlerinden biri sinterleşmenin sıcak yüzeyden soğuk yüzeye doğru değişmesidir. Sıcak yüzeyde sinterleşmesini tamamlayan bölge 1-2 cm kalınlığında olup, bu bölgenin arkasından itibaren soğuk yüzeye doğru sinterleşme belli bir gradyan izlemektedir. Şekilsiz refrakterleri şekilli refrakterlerden ayıran bu yapısal farklılık, termal şok nedeniyle oluşabilecek gerilimlerin azalması anlamında sistemi olumlu yönde etkilemektedir [4].

Dökülebilir refrakterlerin diğer bir dezavantajı çimento içeriğidir. İlk ısıtma boyunca hidrolik bağ modifiye olur. 250-350 °C arasında hidrolik bağ oluşturan hidratlar suyunu kaybeder ve kalsiyum alüminat ile alfa alümina fazları oluşur. Bağ yapısının yenilenmesi dökülebilir refrakterlerin mekanik dayanımını düşürür ve bu nedenle bu tür malzemeler 250-700 °C' arasında minimum dayanıma sahiptirler. Sıcak dayanım 800-1000 °C arasında seramik bağ oluşumu sonucu maksimuma ulaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu nedeniyle silika bazlı dökülebilirlerde mukavemet azalmaktadır. Silikatsız; örneğin tabular alümina bazlı sistemlerde sıvı faz oluşumu gözlenmez ve sıcak

dayanımlar oldukça yüksektir. 800-1000 °C' arası hidrat parçalanması nedeniyle mukavemet düşüşü meydana gelir. Korozyon direncini ve sıcak dayanımı düşüren viskoz sıvı faz oluşumu ve miktarı çimento tipi, kalitesi ve miktarına bağlıdır. Geleneksel dökülebilir refrakter üretiminde çoğunlukla kullanılan yüksek saflıkta %70-80 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' lı çimento ile CaO oranı %3-4' ten aşağı düşmemektedir [4].

Refrakter malzemelerin en yoğun olarak tüketildiği sektör olan Demir-Çelik sektörü dökülebilir refrakterlerin gelişmesine yakından tanık olan bir endüstri koludur. Dökülebilirlerin demir-çelik sektöründeki kullanım alanları ve malzeme özellikleri Tablo 2.1' de özetlenmektedir [5].

**Tablo 2.1 Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları [6].**

| Refrakter matriks | Kimyasal bileşim (%)           |     |                        |                  | 1500 °C için elde edilen test değerleri |                      |                                             | Uygulama alanları                   |
|-------------------|--------------------------------|-----|------------------------|------------------|-----------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|
|                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | SiC                    | H <sub>2</sub> O | Hacim ağırlığı (g/cm <sup>3</sup> )     | Görünür porozite (%) | Soğukta basma dayanımı (N/mm <sup>2</sup> ) |                                     |
| Korund            | 98                             | -   | -                      | 5,5-6,5          | 3,03                                    | 19,8                 | 110                                         | Çelik end. Prefabrik ürünler        |
| Korund spinel     | 95                             | 3   | -                      | 6,3-6,9          | 2,95                                    | 20,5                 | 150                                         | Çelik end.                          |
| Korund spinel     | 92                             | 6   | -                      | 5,7-6,5          | 3,00                                    | 20,1                 | 170                                         | Monolitik pota örümü                |
| Korund SiC/C      | 82                             | -   | 15                     | 5,5-6,5          | 3,10                                    | 15,5                 | 120                                         | Yüksek fırın yollukları             |
| Boksit            | 90                             | -   | -                      | 6,3-6,8          | 3,03                                    | 16,5                 | 110                                         | Çelik end. (E.A.O. delta bölgesi)   |
| Andalusit         | 67                             | -   | 10 (ZrO <sub>2</sub> ) | 6,2-6,7          | 2,77                                    | 15,7                 | 100                                         | Tandış astarları, prefabrik ürünler |
| Boksit/SiC        | 80                             | -   | 15                     | 6,0-7,0          | 2,93                                    | 16,7                 | 100                                         | Bakır end.                          |
| Korund/SiC        | 48                             | -   | 50                     | 6,2-6,8          | 2,85                                    | 16,2                 | 100                                         | Demir dışı metal end.               |

## 2.1 Dökülebilir Refrakterlerin Yapısal Özellikleri

### 2.1.1 Porozite ve Hacim Ağırlığı

Refrakter malzemeler, katı taneler ve bunlar arasındaki porlardan oluşmaktadır. Refrakter karışımlarda taneler arası boşluk (por) hacimleri üç sınıfa ayırmak mümkündür.

- >1 mm boş hacimler (çatlak, boşluk)
- Tüm poru çevreleyen kapiler hacimler
  - >25  $\mu\text{m}$  çapındaki kaba porlar
  - 25-0.1  $\mu\text{m}$  çapındaki ince porlar
  - 1-100  $\mu\text{m}$  çapındaki mikro porlar
- <1  $\mu\text{m}$  çapındaki nokta hacimler

Refrakter yapısında bulunan porlar şekillerine göre üçe ayrılmaktadır.

- 1- Açık porlar (kanallar)
- 2- Tek tarafı açık porlar (keseler)
- 3- Kapalı porlar (kabarcıklar)

Açık porlar; hava ve birbirleriyle bağlantılı porlardır. Kapalı porlar ise birbirlerinden bağımsız olarak yapı içerisinde dağılmışlardır.

Yoğun refrakter üretiminde düşük poroziteli ürünler hedeflenmektedir. Porların şekli, tipi ve miktarı ürünün refrakterlik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Refrakterlerde genellikle görünür porozite ölçülür ve porozite özelliği buna göre belirlenir. Sıvının yapı içerisinde nüfuz edebildiği boşluklar açık porozite miktarının belirlenmesine yardımcı olur. Açık porozite özellikle refrakterin korozyona karşı dayanım özellikleri açısından önem kazanmaktadır. Kapalı porozite ise bazı refrakter özellikleri açısından yararları olan bünyede bulunması istenen bir özelliktir [7].

Hacim ağırlığı doğal olarak porozitenin azalması ile artar. Yüksek hacim ağırlığı, düşük poroziteli ve yoğun refrakter yapılarını tarif etmektedir. Bu tür yapıların mekanik özellikleri de daha yüksek olmaktadır.

Porozite ve hacim ağırlığı dökülebilir refrakterlerin kalitesini belirleyen en önemli parametrelerden ikisidir. Bu özellik tane boyut dağılımı ve sinterleme şartları ile kontrol edilmeye çalışılmaktadır. Özellikle tane boyut dağılımı ürün kalitesinin baştan belirlenmesine yardımcı olan ve yapının paketlenme özelliklerini doğrudan etkileyen en önemli kontrol noktasıdır.

### 2.1.2 Partikül Paketlenmesi

Refrakter malzeme üretiminde daha sıkı paketlenme için genellikle köşeli taneler tercih edilmesine karşın, teorik model denemelerinde ve araştırmalarda bilya şeklindeki tanelerin basitleşmiş paketlenme yoğunluğundan faydalanır. Eşit boyuttaki bilyaların paketlenmesinde, kaplanan hacim alanı, her bir tanenin temas noktalarının sayısına bağlıdır. Maksimum paketlenme için koordinasyon sayısı olarak bilinen bu değer 12' dir. Ancak pratik uygulamalarda bu kadar yüksek koordinasyon sayısına ve buna bağlı olan yoğunluk değerine genellikle ulaşılamaz. Kurşun bilyaların rastgele şekilde bir kaba dökülmesiyle, en sık rastlanan koordinasyon sayısı değeri olarak 7 bulunmaktadır. Vurma ve sarsmalar aracılığı ile bu değer 12' ye kaymaktadır [7].

Dökülebilir refrakterlerin ana yapısı iri taneli agrega içeriğinden etkilenmektedir. İri taneler arasındaki boşluklar ince, çok ince ve çimento tanelerinden oluşan viskoz bir sıvı ile dolmaktadır. Burada çimento bağlayıcı görevini üstlenir ve sertleşme sonrası dökülebilir ürünlerin katı faza geçmesini sağlar. Aynı zamanda ince taneli yapısı ile de paketlenme açısından önem taşımaktadır [2].

Maksimum partikül paketlenmesi durumunda viskozite minimuma düşecektir. Maksimum paketlenme durumunda azalan porozite ilave edilen sıvının çok küçük bir miktarı ile dolar, sıvının geri kalan kısmı partiküllerin birbiri üzerinde rahatça hareket etmesini sağlar, böylelikle viskozite düşer ve akışkanlık artar. Maksimum paketlenme geniş tane boyut dağılımları ile sağlanabilir. Öte yandan paketlenmenin maksimum olması durumunda taneler arası temas artacağından yeterli akış özelliklerine ulaşmak için sistem dışından mekanik bir etkiye ihtiyaç duyabilir (vibrasyon gibi). Bunun nedeni ince tanelerin irilerin arasını doldurarak yoğun bir yapıya ulaşması ve tanelerin birbiri üzerindeki hareketinin sınırlandırılmasıdır. İri tanelerin miktarı böyle bir sistemdeki akış özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden biridir. İri tane oranının azalmasıyla akış özellikleri gelişecektir [5].

Literatürde partiküllerin paketlenmesi ile ilgili olarak bir çok model mevcuttur. Bu konuda genellikle başvurulmuş iki yaygın model Furnas-Anderegg ve Andreassen modelleridir. Yapılacak çalışmada karışımların dağılım katsayıları modifiye edilmiş Andreassen (Dinger&Funk) denkleminde yararlanılarak belirlenecektir.

**Furnas:**

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

**Andreassen:**

$$CPFT = (d/D_L)^q \times 100 \quad (2.2)$$

**Modifiye edilmiş Andreassen (Dinger and Funk):**

$$CPFT = \frac{(D^q - D_s^q)}{(D_L^q - D_s^q)} \times 100 \quad (2.3)$$

CTPF = D' den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi

D = tane boyutu

D<sub>s</sub> = karışımdaki minimum tane boyutu

D<sub>L</sub> = karışımdaki maksimum tane boyutu

q = tane boyut dağılım modülü

r = Bir elektteki tanelerin hacminin bir sonraki elektteki tanelerin hacmine oranı [2].

### 2.1.3 Reolojik Özellikler

#### 2.1.3.1 Elektriksel Çift Tabaka

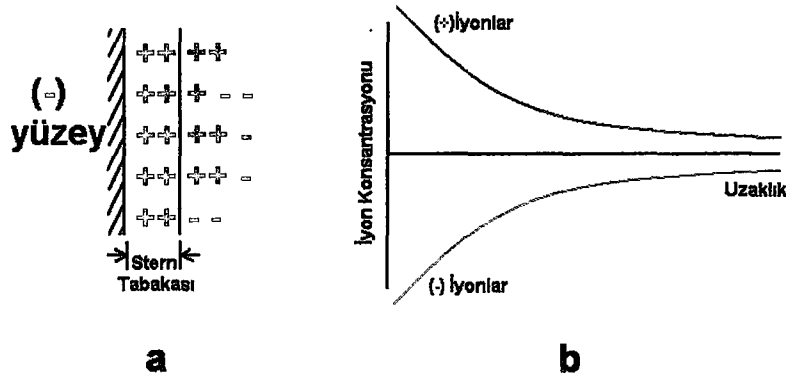
Kolloidal sistemlerde pıhtılaşma ve flokulasyon olayları kolloidlerin birbirleriyle olan etkileşimlerini anlamada önemli kavramlardır. Kolloidlerin sudaki davranışları büyük oranda elektro kinetik hareketlerinden etkilenmektedir. Her kolloid negatif bir yük taşımaktadır. Benzer yüklü komşu kolloidler birbirlerini iterek flokulasyonu ve topaklanmayı (aglomerasyon) engeller. Sonuç olarak yüklü kolloidler süspansiyon içerisinde disperse halde kalmak isterler [8].

Çift tabaka yüklü kolloidin içinde bulunduğu iyonik ortamı göstermek ve elektriksel itme kuvvetlerinin nasıl oluştuğunu açıklamak için oluşturulmuş bir ifadedir.

Öncelikle kolloidin (negatif yüklü) pozitif iyonlar üzerindeki etkisi incelenecek olursa; ilk olarak kolloidin pozitif iyonları çektiği ve kolloid yüzeyine çok yakın bir mesafede pozitif iyonlardan oluşan bir tabaka oluştuğu gözlenir. Bu tabaka Stern tabakası olarak tanımlanmaktadır. Bu durumda pozitif iyonlar halen negatif kolloid tarafından çekilmekle birlikte Stern tabakasının oluşmasıyla aynı zamanda itme kuvvetlerine maruz kalmaktadırlar. Böylece dinamik bir denge oluşmaktadır. Stern tabakasının hemen arkasında bir difüzyon tabakası meydana gelmektedir. Yayınan pozitif iyon tabakası kolloid yakınında yüksek konsantrasyona sahip olup, kolloidden uzaklaştıkça konsantrasyonu düşer. Diğer taraftan kolloid yüzeyi yakınında negatif iyon kaybı vardır çünkü negatif iyonlar kolloid tarafından itilmektedir. Negatif iyon konsantrasyonu, oluşan pozitif stern tabakasının etkisi ile itme kuvvetlerinin engellenmesi sonucu artar [8].

Difüzyon tabakası kolloid etrafındaki yüklü atmosfer olarak ifade edilebilir. Yüzeyden herhangi bir mesafede difüzyon tabakasının yük yoğunluğu bu noktadaki pozitif ve negatif iyon konsantrasyonu arasındaki farka eşittir. Yük yoğunluğu kolloid yakınında en fazla olup, pozitif ve negatif iyon konsantrasyonu birbirine yaklaştıkça düşer ve sıfıra yaklaşır. Stern tabakasının pozitif iyonları ile difüzyon tabakasının yüklü atmosferi elektriksel çift tabaka olarak tanımlanmaktadır.

Çift tabaka kalınlığı çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlıdır. İyon konsantrasyonunun artması ile kolloidi nötralize etmek için gerekli pozitif iyon miktarı artar. Pozitif iyon miktarının artması ile zıt iyon konsantrasyonu artmakta, pozitif iyonlar kolloid tarafından yüzeye doğru çekilmektedir. Böylece daha dar bir çift tabaka oluşmaktadır. İyon konsantrasyonunun azalması; örneğin süspansiyonun sulandırılması ile pozitif iyon miktarı azalacağından çift tabaka genişleyecektir. Pozitif iyonların valans değerleri de diğer önemli bir parametredir. Yüksek valanslı  $Al^{+3}$  iyonu düşük valanslı  $Na^{+1}$  iyonundan kolloidal yükü nötralize etmede daha etkilidir. Bu şekilde ince bir elektriksel çift tabaka meydana gelir (Şekil 2.1) [8].



**Şekil 2.1** Stern tabakası (a) ve mesafeye bağlı olarak iyon konsantrasyonu değişimi (b)

### 2.1.3.2 Zeta potansiyeli ve pH etkisi

Negatif yüklü kolloid ve etrafındaki yüklü atmosfer difüzyon tabakasından geçen bir elektriksel potansiyel oluşturur. Bu potansiyel yüzeyde en yüksek olup, mesafeye bağlı olarak düşer ve difüzyon tabakasının dışına çıkıldığında sıfır olur.

Potansiyel eğrisi itme kuvvetlerinin gücünü göstermek ve hangi mesafede etkili olduklarını anlamak açısından faydalı bir eğridir. Potansiyel eğrisinin stern tabakası ile difüzyon tabakası sınırında kestiği nokta Zeta potansiyeli olarak bilinir. Zeta potansiyel kolloidler arasındaki itme kuvvetlerini gösterir. Geniş elektriksel çift tabaka durumunda Zeta potansiyel yüksektir. Çift tabaka daraldıkça Zeta potansiyel düşer [8].

Dökülebilir refrakterlerin akış özelliklerini geliştirmek ve kendi kendine akan refrakterlerin reolojik özelliklerine ulaşmak için, hazırlanan yaş karışımın viskozitesi düşürülmelidir. Bu özelliğe ise ancak optimum dispersiyon ile ulaşılabilir. Metal oksit süspansiyonunun kararlılığı elektriksel çift tabakanın modifikasyonu ile sağlanabilir. Bu sistemlerde potansiyel belirleyici iyonlar  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarıdır. Çözelti içerisindeki MeO-OH yüzey grupları pH değerine bağlı olarak negatif veya pozitif yüklü olabilir. Eğer aynı sayıda MeO-OH<sup>2+</sup> ve MeO-OH<sup>-</sup> grupları mevcut ise sistem elektriksel olarak nötrdür. Bu durum sıfır yük noktası olarak tanımlanmaktadır. Sistemin sıfır yük noktasındaki pH değerlerinde süspansiyonun dispersiyonu kolaylaşır [9].

## 2.2 Çimento Reaksiyonlar ve Kurutma Kademesi

Tabular alümina hammadde esaslı dökülebilir refrakterlerde çimentonun etkisi ile bağlayıcı fazı üzerinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu malzemenin dayanımında farklılıklar gözlenmektedir. Çimento çözeltiye girdiğinde çeşitli hidratlar oluşur. Yüksek refrakterliğe sahip karışımlarda genellikle %70 veya %80  $Al_2O_3$  lı çimentolar kullanılmaktadır. Bu tür çimentoların empürite içeriği %1-2' nin altındadır. Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde CaO oranının düşmesiyle birlikte düşük sıcaklıkta ergiyen fazların miktarı azalmış, malzemenin yüksek sıcaklıktaki performansı artmıştır [2].

En fazla karşılaşılan çimento fazları CA,  $CA_2$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA_6$  ve reaksiyona girmemiş alümina fazları olarak saptanmıştır. Bunlardan aktif olanları CA,  $CA_2$ ,  $C_{12}A_7$  fazlarıdır. Kalsiyum alüminat fazlarının hidratasyon hızları birbirinden farklılık göstermektedir.  $C_{12}A_7$  fazı en hızlı sertleşen dolayısıyla en reaktif faz olmakla birlikte, CA,  $CA_2$  fazları nispeten daha yavaş reaksiyona girerler. Çimento ile su reaksiyona girdiğinde hidrat fazları oluşarak harcın yerleşmesini ve sertleşmesini sağlarlar

Yüksek çimento içeriği yerleşme için daha fazla su ihtiyacı doğuracağından pişirildiğinde malzeme içerisinde yüksek oranda porozite ortaya çıkacaktır. Bu durum curuf sızmalarına karşın malzemenin direncinin düşmesiyle sonuçlanabilir. Öte yandan silika bazlı hammaddeler kullanıldığında çimentodan gelen CaO ile oluşan reaksiyon sonucu  $1200^{\circ}C$ ' den itibaren düşük sıcaklıkta ergiyen fazlar oluştuğu gözlenmektedir. Çimentonun diğer bir etkisi ise hidrat fazlarının seramik bağ oluşumundan önce parçalanması sonucu  $800-1000^{\circ}C$  arasında malzemenin dayanımını düşürmesidir [2].

Gelişmiş özellikleri, örüm ve tamir kolaylıkları sayesinde genel refrakter üretiminde sağladıkları düşüşe rağmen bu tür malzemelerin üretimi sırasında yaşanan en büyük zorluklardan biri de kurutma kademesidir. Kurutma ile bünyedeki fiziksel anlamda bağlı suyun tamamı buharlaştırılarak sistemden uzaklaştırılır. Bu tür malzemelerin düşük

sıcaklıklarda geçirgenliklerinin oldukça düşük olması malzemede çatlak oluşumuna neden olmaktadır.

İç yapıda sıkışan su buharı etkisiyle büyük hacimli parçalarda zaman zaman patlamalarla da karşılaşmaktadır. Bu tür problemleri en aza indirebilmek için uygulanan yöntemler:

- Isıtma hızı iç bünyedeki buhar oluşumu ile yüzeyden buharlaşma aynı hızda olacak şekilde ayarlanmalıdır. Buhar basıncı refrakter dayanımını aşmamalıdır. Bu durum üretim hızını yavaşlattığından pek istenmeyen bir proses şeklindedir.
- Karışıma ilave edilen metalik Al tozu su ile reaksiyona girer ve  $H_2$  gazı açığa çıkar.  $H_2$  gazı iç yapıda buharın dışarı çıkabileceği kanallar oluşturur.  $H_2$  gazı astar yüzeyinde mavi alevler şeklinde kendini gösterir. Eğer  $H_2$  gazı sistemi terk etmezse belli bir  $H_2/O_2$  oranında şiddetli patlamaya yol açabilir.
- Kurutma hızını arttırmak için sisteme ilave edilen organik fiberler erimeden önce çekerler ve buharın çıkabileceği kanallar oluştururlar [10].

Kurutma, fırın rejimi ve ilave edilen kurumayı hızlandırıcı katkıların yanı sıra karışımın özelliklerine de bağlıdır. Örneğin dispersan suyun bağlayıcı fazın üzerindeki hareketini ve taneler arasındaki viskoz sıvının dağılımını kontrol ederek kullanılan su miktarına doğrudan tesir etmektedir.

### 3 SiC ve C KATKILI ALÜMİNA DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

#### 3.1 Bileşenleri

$Al_2O_3$  -SiC-C dökülebilir refrakterlerin üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler ve kullanımındaki beklentiler bu bölümde incelenmektedir.

##### 3.1.1 Tabular Alümina

Tabular alümina ismini tipik olarak 50 mikrondan başlayıp 400 mikronun üzerine kadar çıkabilen, tablet şeklinde iri korundum kristallerinden almaktadır. Tabular alümina diğer sinterlenmiş, ince kristalli, yoğun, ark ocağında ergitme yöntemiyle üretilen alümina ürünlerinden farklı özelliklere sahiptir [11].

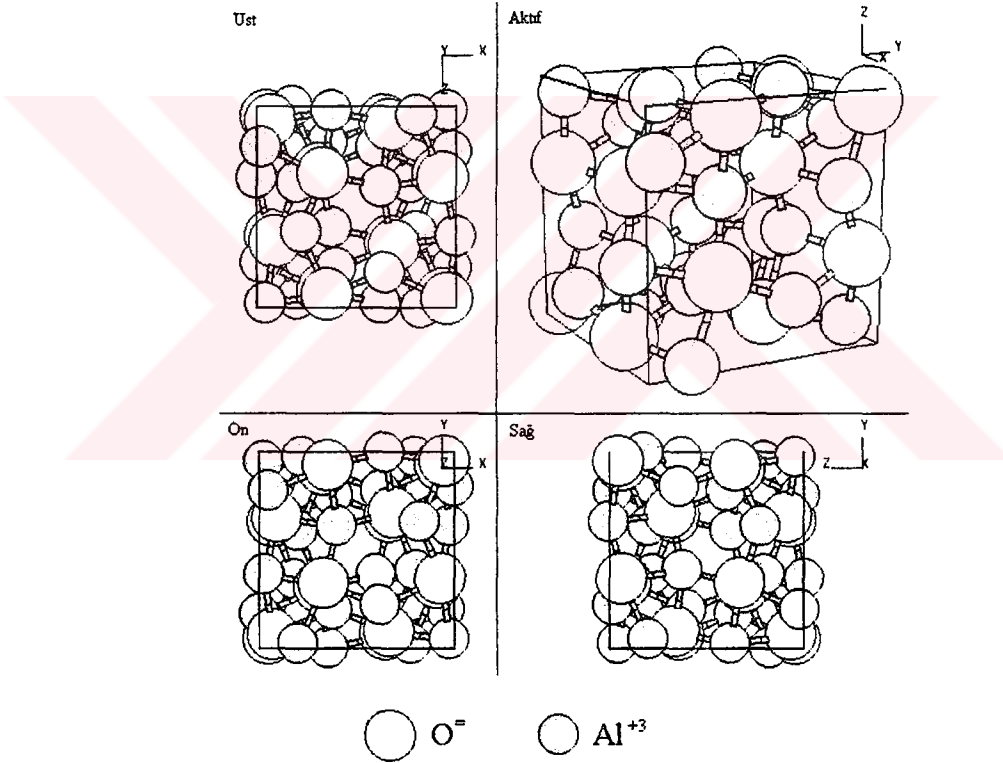
Korundum ( $\alpha-Al_2O_3$ ), termodinamik olarak tek alüminyum oksit formudur. Elmas ve sentetik birkaç bileşikten sonra en sert yapıdadır.  $\alpha-Al_2O_3$  hegzagonal-rombohedral yapıda kristallenir. Bu latis yapısı oksijen iyonlarının hegzagonal sıkı paketlenmesi şeklinde ortaya çıkar. Her Al iyonu, 6 adet oksijen iyonu ile oktahedral olarak sarılmıştır. Şekil 3.1' de korundum kristal yapısı farklı bakış yönleriyle gösterilmektedir.

Tabular alümina üretim prosesi, hammaddenin öğütülmesi, şekillendirme, kurutma ve sinterleme aşamalarını içermektedir. Düzgün yüzeyli tabular küreleri düzenli bir  $\alpha$ -alümina mikro yapısına sahiptirler. Proses makro hataları en aza indirmeyi hedefler, böylece ürünün mekanik ve termal şoklara karşı direncinin yükseltilmesi amaçlanmaktadır.

Tabular alümina üretiminde sinterleşmeyi ve yoğunlaşmayı teşvik edici kontrollü bir yüzey alanına sahip kalsine alümina kullanılır. Kalsine alümina peletleme işlemi ile

“green ball” denilen 25-30 mm çapında tabular alümina kürelerine dönüşür. Daha sonra kurutulan küreler 2000 °C civarında şaft fırınında sinterleşme işlemine tabi tutulur. Sinterlenen tabular küreleri kırma, manyetik ayırma ve klasifikasyon işlemleri ile çeşitli tane boyutlarında paketlenir.

Tabular alümina taneleri iri alfa alümina kristal yapısı, büyük oranda kapalı porozite ve çok az miktarda görünür porozite ile düşük su emme özelliklerine sahiptir. Fused alümina olarak tanınan yüksek alüminalı hammaddeler ile toplam porozite bakımından aynı seviyelerde olmasına karşın, kapalı porozitenin daha fazla miktarlarda bulunduğu tabular alümina özellikle üstün termal şok dayanımı ile dikkat çekmektedir [11].



Şekil 3.1 Korundum kristal yapısı [12].

### 3.1.2 Kalsine ve Reaktif Alümina

Kalsine alümina tipleri soda içeriğine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Bayer prosesi ile elde edilen hidratlar bünyelerinde yüksek oranda soda içerirler ve kalsine alümina üretimi için kalsinasyon işlemine tabi tutulurlar. Kalsinasyonun amacı hidrat fazını alfa

alümina fazına dönüştürmektir. İşlem sırasında proses gereği soda oranları düşmekte ve üretilen kalsine alümina tipine bağlı olarak tane boyutu ve kimyasal bileşim ayarlanmaktadır [13].

Sıcak kostik soda çözeltisinde yıkanan boksit, filtrasyon sonunda çözünmemiş silikat ve demir oksitten temizlenir. Bu atıklar sodyum alüminat çözeltisinden kırmızı çamur olarak ayrılırlar. Ayrıca yıkama ve filtrasyon sonunda soda oranı da düşmektedir. Kalsinasyon işlemi 1100 °C' de döner fırınlarda yapılmaktadır. Kalsine alüminanın kristal boyutu kalsinasyon işlemi sonunda belirlenmektedir [13].

Düşük kalsinasyon sıcaklıkları kalsinasyon süresini uzatır. 1200 °C' de %100  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dönüşümü gerçekleşir. Daha yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon, kristal boyutunun büyümesine neden olur. Düşük sıcaklıkta büyük kristal boyutu elde etmek için sisteme mineralleştiriciler ilave edilir. Bu ilaveler aynı zamanda sistemin soda içeriğini de düşürmektedirler. Daha sonra değirmenlerde kırılarak istenen tane boyut dağılımına getirilirler.

Reaktif alümina çok ince taneli ve düşük sodalı kalsine alümina sınıfına girmektedir. Çok ince taneli reaktif alümina, kalsine alüminaya oranla daha büyük yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı büyüdükçe  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı azalmaktadır. Reaktif alümina ince kristal yapısı ile sinterleşme sırasında yoğunlaşmayı teşvik eder ve sinterleşmeyi hızlandırır [13].

Kalsine ve reaktif alüminaların ince taneli yapısı, tanelerin paketlenme özelliğini geliştirmektedir. Porozite miktarı düşmekte, hacim ağırlığı artmaktadır. İnce taneler yapı içerisindeki boşlukları doldurmaktadır. Dökülebilir refrakter karışımı içerisindeki reaktif alümina plastikliği arttırmakla birlikte, kontrolsüz ilave edilmesi durumunda kıvamın akıcılığını düşürmekte ve su ihtiyacını arttırmaktadır [2].

### 3.1.3 SiC ve Tipik Özellikleri

Karbür bileşikler sınıfında yer alan sisyum karbür'ün; atomik ağırlığı: 40,1 g/mol ve yoğunluğu: 3.21 g/cm<sup>3</sup> 'dir. SiC ergimeyip 2200 °C'de süblimleşerek gaz fazına geçmektedir. Aşındırıcı uygulamalar için önemli bir malzeme olan SiC' ün sertliği içerdiği empüritelere bağlı olarak, mohs skalasına göre 9.5 - 9.75 (elmas=10 Mohs) civarındadır. Saf SiC renksizdir ancak içerdiği safsızlıklardan dolayı yeşil renk ve safsızlık miktarı arttıkça siyaha dönüşen bir renk geçişi gösterir [14].

#### SiC Refrakterlik Özellikleri

SiC indirgen ortamlarda iyi dayanım göstermesine karşın; Oksidan ortamlarda; 850-1200 °C arasındaki sıcaklıklarda değişen atmosfer ve buhara karşı zayıf direnç göstermektedir. Asidik eriyiklerle; 120 °C 'e kadar zor etkileşim gösterirken Bazik eriyiklerle; fazla etkileşimi söz konusudur. Ancak metal eriyik (oksitsiz); Al, Zn, Cu ve Mg alaşımlarına karşı iyi dayanım göstermektedir.

SiC'ün özgül ısısı ve ısı iletkenlik değerleri artan sıcaklıklarla değişim göstermektedir;

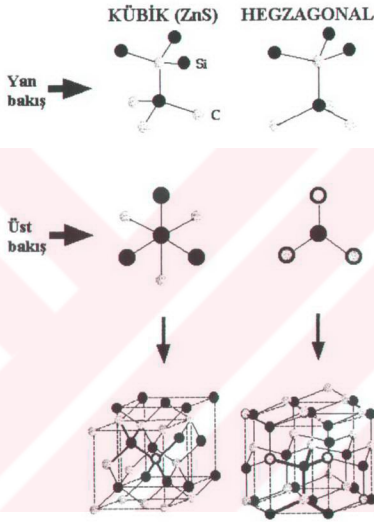
| Özgül Isı;           | Isıl iletkenlik;       |
|----------------------|------------------------|
| 0,14 kcal/Kg °C      | 16,7 kcal/m.h.K 500 °C |
| 0,31 kcal/Kg 1000 °C | 13.6 kcal/m.h.K 900 °C |
| 0.35 kcal/Kg 1550 °C | 9.9 kcal/m.h.K 1300 °C |

Termal genleşme;  $4.7 \times 10^{-6} /K^{-1}$  ve özgül elektrik direnci ;  $10^3-10^6$  ohm.cm olan SiC tüm bu özellikleriyle ideal bir refrakter malzeme özelliğine yakın davranışlar göstermektedir [14].

#### SiC Kristal Özellikleri

Si ve C valans seviyelerinin yarı dolu olmasından dolayı güçlü kovalent bağ yaparlar. Her iki element de hibrit durumuna ve sp<sup>3</sup> hibridlerine kolay geçmektedir ( her ikisinin de yarı dolu olduğu için) böylece üçboyutlu kovalent bağ oluşur. SiC'ün karakteristik yapı elementi bir düzgün dörtyüzlüdür. Her elementin her atomu, diğer elementin dört atomuyla çevrilmiştir. Dörtyüzlü her üç Si ve üç C atomu (111) ve (0001)'e paralel katmanlar şeklinde duran açılanmış altıgenler oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Si ve

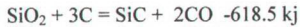
C atomları baştan başa birbirini takip eder ve katmanlar en yoğun bilye dizilişinin kübik yada hegzagonal oluşuna göre ABC veya AB ritimlerinde tekrarlanabilir. Kristal şekline bağlı olarak kübik elmas yapısı ve hexagonal yapıları meydana gelir. Şekil 3.2 birbirine çok yakın olan bu iki yapıyı göstermektedir. SiC' ün alfa formu hegzagonal wurtzite yapıdadır. Beta-formu kübik ham çinko sülfür yapısındadır [15].



Şekil 3.2. Kübik ve hegzagonal SiC yapısı [16].

### 3.1.3.1 SiC Üretim Prosesi ve Ürün Çeşitleri

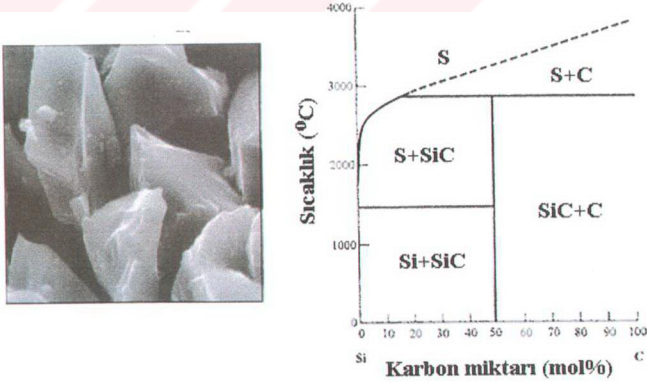
Silisyum karbür, Acheson yöntemiyle üretilir. Karbon içerikli bir malzeme (genellikle petrol koku) ve yüksek kalitede kuvars kumu karışımının 1700-1500 °C sıcaklık arasında elektro kimyasal reaksiyonu sonucu silisyum karbür oluşturulur.



1700-2500 °C arasında karmaşık reaksiyonlar yer alır ve 2500 °C üstünde SiC ergimez grafit ve silisyuma bozunur.

Fırının tanımı: Yüksek akımlı düşük voltajlı iki elektrotlu fırınlardır. İki elektrotu bir grafit çekirdek birbirine bağlar. Grafit çekirdeğin uzunluğu 6 ile 50 arasında değişebilmektedir, ve fırın kapasitesi 2000 ile 12000 Kw arasında değişmektedir. Grafit çekirdek elektrik akımı uygulandığında direnç gösterip ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Grafit çevresindeki silika ve karbon silisyum karbür oluşturur [17,18,19].

Fırın 1700 2100 °Cde çalıştığında birincil faz olan beta (amorf) kristaller oluşur. 2100 °C'den yüksek sıcaklıklarla 7 gün bekletilen fırın içinde beta kristalleri büyüyerek alfa kristallerine dönüşür. Alfa kristalleri refrakter ve aşındırıcı uygulamalar için önemlidir. Fırın şarjının ağırlıkça %15' i ürün olarak kalır. Fırın ürünü katı SiC silindiridir ve yüksek sıcaklıklar sonucu SiC malzemesi oldukça yoğundur. Grafite yakın olan iç kısmında tane boyutu ve SiC miktarı yüksek derecedir (genellikle alfa kristal yapısı- 98.5% SiC). Dış kısım daha amorfudur (genellikle beta kristal yapısı 90%SiC) ve safsızlıklar içermektedir. Her iki kalitedeki ürünler birbirinden ayrılır ve uygulama yerlerine göre sınıflandırılır. Saf SiC rensizdir ancak safsızlıklar yüzünden renk gözlenir. Abrasif uygulamalar için daha saf SiC kullanılır ve rengi yeşildir. Safsızlıklar yüzünden rengi siyah olan SiC refrakter özellikleri için kullanılır. Şekil 3.3' de siyah SiC sem görüntüsü ve Si-C denge diyagramı gösterilmektedir [14,17,19].



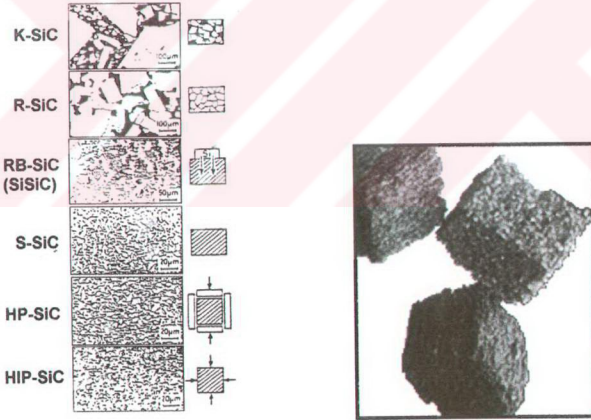
Şekil 3.3 Siyah SiC sem görüntüsü ve Si-C denge diyagramı [20,21].

Üretim ve kimyasal içeriğine göre sınıflandırılabilen SiC, pekçok sayıda ürün seçeneği sunmaktadır. Tablo 3.1’ de çeşitli SiC malzemelerinin fiziksel özellikleri verilmiştir. Şekil 3.4 ve Tablo 3.2 ticari anlamda satışı olan SiC ürünleri göstermektedir.

**Tablo 3.1** SiC malzemelerin fiziksel özellikleri [22].

| SiC malzeme tipi | Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> ) | Porozite (%) | Young modülü (Gpa) | Genleşme katsayısı - $\alpha$ 30-1500 °C (10 <sup>-6</sup> /K) | 600 °C'deki termal iletkenlik (W/mK) | Eğilme mukavemeti 20 °C (Mpa) | Eğilme mukavemeti 1400 °C (Mpa) |
|------------------|--------------------------------|--------------|--------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| K-SiC            | 2,55                           | 20           | 100                | 5,8                                                            | 16                                   | 30                            | 20                              |
| R-SiC            | 2,60                           | 20           | 240                | 5,0                                                            | 28                                   | 100                           | 100                             |
| RB-SiC por.      | 2,60                           | 20           | 250                | 5,0                                                            | 25                                   | 250                           | 250                             |
| RB-SiC yoğ.      | 3,18                           | 0            | 280                | 4,2                                                            | -                                    | 350                           | -                               |
| Si-SiC           | 3,12                           | <1           | 400                | 4,3                                                            | 60                                   | 350                           | 200                             |
| S-SiC            | 3,15                           | <2           | 410                | 4,9                                                            | 50                                   | 430                           | 450                             |
| HP-SiC           | 3,20                           | 0            | 450                | 4,5                                                            | 55                                   | 640                           | 650                             |
| HIP-SiC          | 3,21                           | 0            | 450                | 4,5                                                            | 75                                   | 640                           | 610                             |
| HIPS-SiC         | 3,19                           | 0            | 430                | 4,8                                                            | 50                                   | 450                           | 450                             |

K, kristalize, R, rekristalize, RB, Reaksiyon bağlı, Si, silika bağlı, S, sinter, HP, sıcak pres, HIP, sıcak izostatik pres, HIPS, sıcak izostatikpresle sinterleme



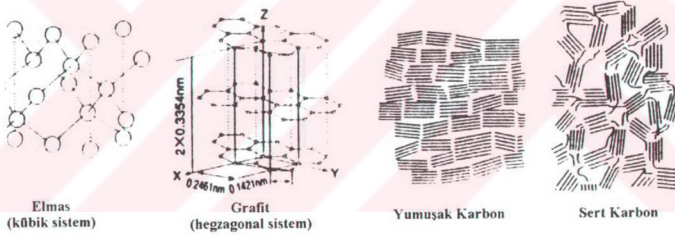
**Şekil 3.4** Bazı SiC malzemelerin üretim prosesine göre mikro yapıları ve ticari satış formlarından bir görünüm [22,23].

**Tablo 3.2** Endüstride kimyasal içeriğine göre (% olarak) SiC'ün sınıflandırılması [24].

|           | Yeşil SiC 98 |       | Siyah SiC 97 |       | SiC 90%   |       |
|-----------|--------------|-------|--------------|-------|-----------|-------|
|           | Min/Maks.    | Genel | Min/Maks.    | Genel | Min/Maks. | Genel |
| SiC       | 98           | 99,2  | 97           | 97,8  | 90        | 91    |
| Serbest C | 0,25         | 0,12  | 0,3          | 0,18  | 3         | 1,8   |
| Fe2O3     | 0,6          | 0,4   | 1,2          | 0,68  | 2,5       | 2,0   |

### 3.1.4 Karbon

Karbonun elmas, grafit ve amorf olmak üzere pek çok allotropik şekli mevcuttur. Elmas renksiz ve transparandır, elektriği iletmez ve mineraller arasında en sert olanıdır. Doğal grafit; siyah renkte, hegzagonal kristal şeklinde, elektriği ileten, yüksek kayganlığa sahip ve minerallerin en yumuşağıdır. Kok ve kömür, belirgin bir kristal şekilleri yoktur. Karakteristikteki bu çeşitlilik , aynı kimyasal kompozisyonda olan bu malzemelerin kristal yapılarındaki farklılıkla açıklanır. Bu durum Şekil 3.5' de gösterilmiştir [17].



**Şekil 3.5** Elmas ve grafitin kristal yapısı ve model yapıları [17].

Amorf karbonda, ince hegzagonal katmanlar düzensiz ve tabakalar arası bağları kaydırmak oldukça zordur. Bu sayede malzemenin sertliği iyi olmaktadır. Bazı karbonlar , eğer 3000 °C' ye ısıtırlarsa ancak grafitleşirler. Yumuşak karbondan sentetik grafit elde edilecekse kristallerin gelişimi ve anizotropi maalesef flake grafitten daha düşük olmaktadır ve çok ince grafit kristallerinden oluşan bu yapı polikristalin grafit olarak adlandırılır.

Karbon atomları arasındaki kovalent bağ oldukça kuvvetlidir. Bu da elmasın yüksek sertliğini ve karbon fiberlerin yüksek mukavemet ve elastik modülünü açıklar. Ancak karbon normal basınç altında ergimez, yaklaşık 3640 K' de süblimleşir.

Karbon refrakterler oldukça geniş ürün yelpazesine sahiptir. Kok, antrasit, doğal grafit ve sentetik grafit gibi çok sayıda malzemeler 1200 °C civarında pişirilir yada 2500 °C üstünde grafitleştirilir.

Bilinen seramik refrakterlerden farklı olarak karbon refrakterlerin elektrik ve ısı iletkenliği yüksektir ayrıca üstün termal şok dayanımları vardır. Geniş bir boyut ve şekil yelpazesine sahip karbon refrakterlerin üretimi de kolaydır. Karbon ergimiş metal ve curufa karşı oldukça dayanıklıdır. Bundan dolayı, geniş kullanım alanı olan bu refrakterleri, yüksek fırının kalp bölgesinde, elektrik ark fırınlarında ve kupol ocaklarında kullanılır. Karbonun dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda oksijen, karbon dioksit, buhar v.b tarafından kolayca oksidasyona uğramasıdır [17].

Karbon refrakterlerin hammaddesi olarak petrol koku, zift koku, metalurjik kok, kalsine antrasit, doğal grafit (flake yada amorf), sentetik grafit gibi dolgu malzemeleri ile zift, katran, fenolik reçine gibi bağlayıcılar kullanılır.

Doğal grafitin iki çeşidi mevcuttur; birincisi 0.1-2.0 mm tane boyutuna sahip iyi kristalize olmuş flake (tabaka) grafitir. Diğerisi masif şeklindeki amorf grafitir. Ürünlere flake grafit ilavesi ile termal iletkenliği oldukça yükseltmektedir. Ama presle şekillendirmede flake grafitin dağılımına bağlı olarak anizotropi ve tabakalaşma ihtimalini yükseltir. Amorf grafit kullanılmadan önce ısıtılarak bünyesindeki nem ve uçucu maddeler uzaklaştırılır.

Sentetik grafit agrega olarak kullanılır ve çelik üretiminde elektrot olarak kullanılır. Sentetik grafit safır ve üstün ısı ve elektrik iletimine sahiptir. Ancak düşük kül içeriği yüzünden karbürize olup ergimiş metalde çözünmeye eğilimi vardır [17].

### 3.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Refrakterlerin Özellikleri

#### 3.2.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Tuğlalar

Üretim yöntemlerinin farklılıklarına rağmen, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C kompozit dökülebilir (şekilsiz) refrakterler ve tuğla (şekli) refrakterlerin kullanım nedenleri aynıdır;

- Tekrarlanan ısıtma ve soğutma çevrimlerinde dökülme (spalling) hasarına karşı dayanım. Bu değer dökülebilir refrakterlerde termal gerilimin tek bir yapıda homojen dağılımı nedeniyle daha da artmaktadır.
- Düşük termal genleşmeye bağlı olarak düşük termal gerilim özellikleri sayesinde termal şoka dayanımı yüksektir.
- 1500 °C' de ana yapının Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu refrakterlerin korozyon dayanımının magnezit kadar iyi olmasıdır. Ayrıca şekilsiz refrakterlerde , tuğla refrakterlerde olan birleşme boşlukları (derz boşlukları) bulunmadığından korozyon dayanımı daha da artmaktadır [17].

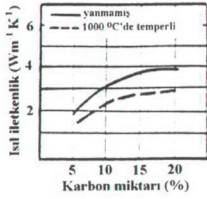
Şekil 3.6' de Yolluk ömrü üzerine yapılmış bir çalışmada karbon, grafit ve SiC ilavesiyle özelliklerdeki değişim gösterilmiştir. Şekil 3.7' de ise SiC miktarı ile korozyon indeksleri arasındaki ilişki gösterilmektedir [20,25].

Katkı maddelerinden beklentiler ise;

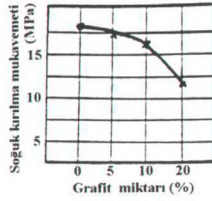
Alümina; agrega (korozyon dayanımı ve özellikle potada spalling dayanımı sağlaması amacıyla kullanılır.)

Karbon; zift, kok ve fenolik reçineler (termal değişimlere direnç, curuf geçirgenliğine direnç ve erozyon dayanımı amacıyla kullanılır)

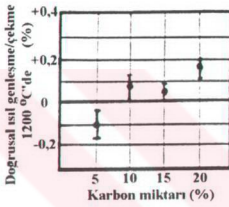
SiC (karbonun oksidasyonuna engel olmak, curuf geçirgenliğine direnç göstermesi ve erozyon dayanımını düşürmesi amacıyla kullanılır ancak dökülme (spalling) dayanımını azaltır) [17,26].



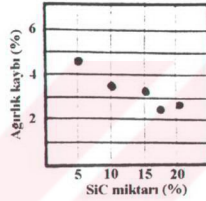
(A)



(B)



(C)



(D)

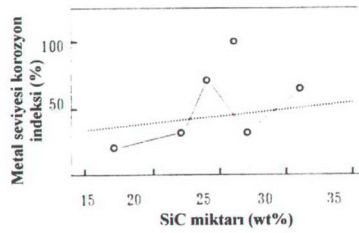
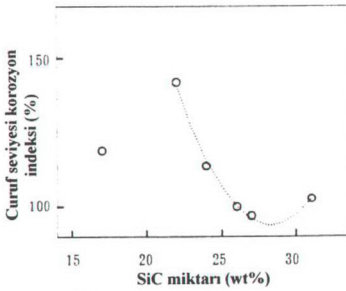
Şekil 3.6 SiC ve C ilavesinin etkisi

(A) Isıl iletkenliğin değişimi

(B) Soğuk kırılma mukavemetinin değişimi

(C) İndirgen atmosferde ısıtmadan sonraki Doğrusal ısıl genişleme/çekme

(D) 900 °C'de oksidasyon dayanımı [25].



Şekil 3.7 SiC miktarı ile korozyon indeksleri arasındaki ilişki [20].

İri kristalli fused-Alümina kullanımı ile maksimum korozyon dayanımı sağlanmaktadır. Bu yüzden daha çok torpido arabaları, yolluklar, curuf seviyesi, sıcak metal yollukları tabanı ve metal- temas bölgelerinde kullanılmaktadır. Tablo 3.3 ve 3.4 söz konusu refrakterlere ait kimyasal bileşimleri ve uygun olduğu kullanım yerlerini göstermektedir

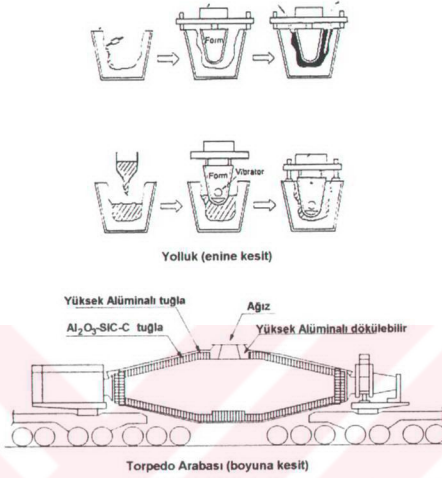
**Tablo 3.3**  $Al_2O_3$ -SiC-C tuğlalarında kullanılan Alümina hammaddelerinin kimyasal bileşimleri [17].

|                | (wt%)     |         |           |         |      |      |         |        |
|----------------|-----------|---------|-----------|---------|------|------|---------|--------|
|                | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | CaO  | MgO  | $Na_2O$ | $K_2O$ |
| Fused Alümina  | 99,5      | 0,05    | 0,1       | 0,0     | 0,05 | 0,05 | 0,1     | 0,0    |
| Sinter Alümina | 99,5      | 0,05    | 0,1       | 0,0     | 0,05 | 0,05 | 0,2     | 0,0    |
| Boksit         | 89,0      | 6,7     | 1,2       | 2,8     | 0,03 | 0,03 | 0,1     | 0,0    |

**Tablo 3.4** Torpido ve sıcak metal yollukları için  $Al_2O_3$ -SiC-C tuğlalarının kimyasal ve fiziksel özellikleri [17].

| Kullanım yeri                |           | Torpido arabası |                |           |       | Sıcak metal yolluğu |                    |                    |
|------------------------------|-----------|-----------------|----------------|-----------|-------|---------------------|--------------------|--------------------|
|                              |           | Curuf seviyesi  | Curuf seviyesi | Pik demir | Tavan | Curuf seviyesi      | Sıcak metalin üstü | Sıcak metalin altı |
| Kimyasal bileşim (wt%)       | $Al_2O_3$ | 75              | 78             | 66        | 74    | 70                  | 60                 | 50                 |
|                              | $SiO_2$   | 1               | 1              | 9         | 7     | 9                   | 19                 | 30                 |
|                              | SiC       | 5               | 5              | 8         | 5     | 5                   | 5                  | 5                  |
|                              | F.C.      | 15              | 12             | 10        | 8     | 10                  | 10                 | 10                 |
| Açık gözeneklilik(%)         |           | 5,6             | 5,9            | 10,6      | 5,0   | 11,0                | 10,8               | 10,7               |
| Özgül ağırlık                |           | 3,02            | 2,99           | 2,70      | 2,96  | 2,86                | 2,83               | 2,68               |
| Soğuk kırılma dayanımı (Mpa) |           | -               | -              | -         | -     | 53,9                | 39,2               | 34,3               |
| Kırılma modülü (Mpa)         |           | 16,4            | 15,8           | 15,9      | 20,6  | -                   | -                  | -                  |

$Al_2O_3$ -SiC-C refrakterleri, Yüksek fırın'da sıcak metal yolluğu ve torpido arabalarında kullanıldığı gibi; Kupol ocaklarında, hazne, sifon ve taban bölgesinde ayrıca Elaktrik Ark Fırınında EBT son tuğla malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Şekil 3.8' de yolluk ve torpido arabasında kullanımına ilişkin grafikler görülmektedir [17].



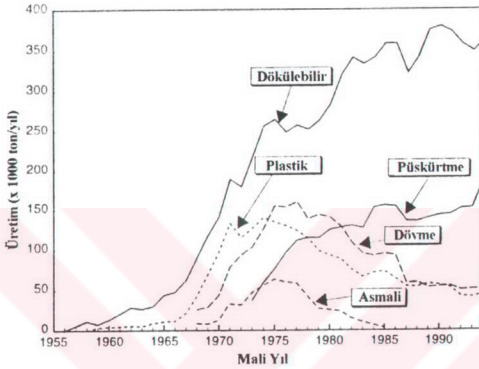
Şekil 3.8  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  refrakterlerin yolluk ve torpido arabalarında kullanımı [17].

### 3.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ Dökülebilir Refrakterler

Şekilsiz monolitik refrakterler içinde; dökülebilir refrakterler en yaygın malzeme çeşidini oluştururlar. Dökülebilir refrakterler, II. Dünya Savaşı esnasında, yağ rafinerilerde ve istim kazanlarında tuğla şeklinde kullanılması ile gelişmiştir. Savaş sonrası, Japonya üretime başlamış ve çelik endüstrisinde geniş kullanıma geçmiştir. Kurulum metotları; vibrasyon dökümü, pompalama, enjeksiyon, püskürtme ve sıvalama olarak sınıflandırılabilir [17].

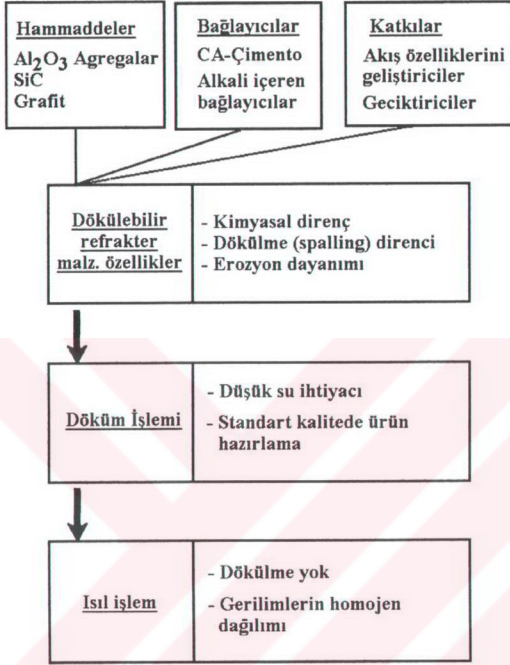
Gelişim periyodunun ilk döneminde, alümina çimentolar primer bağlayıcı ajanı olarak kullanılmaktaydı. Buna karşın fosfat ve silikat bağlar daha az kullanılmaktaydı. 1970'lerin başlarında, Avrupa'da düşük çimentolu teknolojiye geçilmiştir. Böylece yüksek yoğunlukta ve refrakterlikte dökülebilir refrakterler üretilmiştir.

Günümüzde dökülebilir refrakterler, kurulumlarının uygulanacak yere uygun olması, iş gücünde azalma ve tuğlaya göre daha kısa süreli uygulama imkanı tanınmasından dolayı, çelik endüstrisinde hızla kullanımı artmaktadır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Monolitik refrakterlerin Japonya’da üretimi [17].

Dökülebilir refrakterlerde fenolik bağlayıcılar, fosfat bazlı bağlayıcılar çimentolar gibi pek çok bağlayıcı sistem mevcuttur. Ancak düşük çimentolu dökülebilir refrakterler oldukça yaygın kullanılmaktadır. Geleneksel dökülebilir refrakterler hem yüksek miktarda CaO ihtiva eden alümina çimento içerdiklerinden hem de karıştırmak için gerekli yüksek su ihtiyacından dolayı düşük yoğunluk ve refrakterlik gösterirler. Düşük çimentolu dökülebilir refrakterler, yüksek fırın yollukları, çelik yollukları, tandişler ve pek çok lanx gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Şekil 3.10 ve Tablo 3.5’ te  $Al_2O_3$ -SiC-C dökülebilir refrakterlerin yüksek fırın yolluklarında kullanımı ve beklentiler gösterilmektedir [17].



Şekil 3.10 Dökülebilir yüksek fırın yolluklarından beklenenler [26].

#### Bağlayıcılar

- Tatminkar pota ömrü, özellikle sıcak yolluk yapımında
- Hazırlama ve sertleşme fazla uzun olmamalıdır. Sonuçta dökülebilir refrakter hızlı parçalanabilir.
- Sıcak ve soğuk uygulamaya izin vermelidir.
- Sıcak yüzey sıvı demir ve curufun erozyon etkisine dayanıklı olmalıdır [26].

**Tablo 3.5** Yüksek fırın yollukları için dökülebilir refrakter özellikleri [17].

| Özellikler                         |                                | Curuf bölgesi için |       | Metal bölgesi için |       |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------|-------|--------------------|-------|
| Kullanım yeri                      |                                | T1                 | T2    | T3                 | T4    |
| Kimyasal bileşim (wt%)             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 49                 | 16    | 78                 | 70    |
|                                    | SiC                            | 44                 | 74    | 14                 | 14    |
|                                    | C                              | 3                  | 3     | 3,5                | 4     |
|                                    | MgO                            | -                  | -     | -                  | 10    |
| Bulk yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) |                                |                    |       |                    |       |
| 110 °C x 24h                       |                                | 2,78               | 2,60  | 2,87               | 2,71  |
| 1450 °C x 3h                       |                                | 2,76               | 2,55  | 2,82               | 2,65  |
| Açık gözeneklilik(%)               |                                |                    |       |                    |       |
| 110 °C x 24h                       |                                | 13,19              | 15,5  | 14,5               | 14,4  |
| 1450 °C x 3h                       |                                | 18,0               | 19,0  | 18,5               | 19,7  |
| Kırılma mukavemeti (MPa)           |                                |                    |       |                    |       |
| 110 °C x 24h                       |                                | 30                 | 22    | 21                 | 15    |
| 1450 °C x 3h                       |                                | 56                 | 58    | 66                 | 44    |
| Doğrusal değişim (%)               |                                |                    |       |                    |       |
| 1450 °C x 3h                       |                                | +0,13              | +0,15 | +0,02              | +0,04 |
| Korozyon dayanımı (%)              |                                |                    |       |                    |       |
| Korozyon indeks*1                  |                                | 100                | 70    | -                  | -     |
| Korozyon indeks*2                  |                                | -                  | -     | 100                | 75    |

1\* Çevrimli korozyon testi 1550 °C x 0,5h x 10çevrim

2\* yüksek frekanslı indüksiyon ocağı astar testi 1550 °C x 0,5h x 10çevrim

### 3.2.3 SiC'ün Oksitlenmesi ve Korozyonu

#### 3.2.3.1 Oksidasyon

SiC oksidan atmosferde kararlı değildir ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyona uğramaktadır. Oksijen kısmi basıncına bağlı olarak iki çeşit oksidasyon bulunmaktadır. SiC, yeterince düşük olan oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona uğramamaktadır [17].

### **Pasif Oksidasyon;**

Pasif oksidasyon genellikle göreceli olarak yüksek oksijen kısmi basıncına sahip gaz fazıyla oluşan oksidasyon mekanizmasıdır.

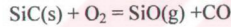


Reaksiyonun hızını; oksijenin oluşan  $\text{SiO}_2$  tabakasından SiC yüzeyine difüzyon hızı belirler.  $\text{SiO}_2$  tabakası oluşana kadar reaksiyonun hızı fazlayken, tabaka oluşumu sonrası reaksiyon hızı oldukça düşer.

Ancak, oksit tabaka içinde; cam modifiye edici alkali, toprak alkali yada geçiş metal oksitleri bulunursa difüzyon hızı artmaktadır dolayısıyla oksidasyon hasarı da artmaktadır.

### **Aktif Oksidasyon;**

Oksijen kısmi basıncı göreceli olarak düşük olduğunda ve sıcaklığın  $1200^\circ\text{C}$  üstünde olduğu ortamlarda bu tip oksidasyon görülmektedir.

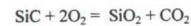
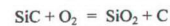


SiC üzerindeki  $\text{SiO(g)}$  kısmi basıncı yükselir ve oksijen kısmi basıncı düşer. Eğer oksijen kısmi basıncı yeterince düşük olursa SiO gazı oluşumu artar ve oksit tabakası oluşmaz. SiO gazı difüzyonla dışarı atılır ve sistemde görülmez. Reaksiyon hızı pasif oksidasyona göre daha fazladır [17].

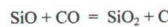
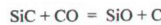
### **3.2.3.2 Sıvı Metal ve Curuf ile Korozyon**

SiC; Dökülebilir refraktre, pik demir ve curufa karşı tatminkar kimyasal dayanım sağlar. Yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında bile oldukça kararlı olan SiC, hem oksitleyici hem de indirgen ortamlarda bozunma eğilimi göstermektedir; [26]

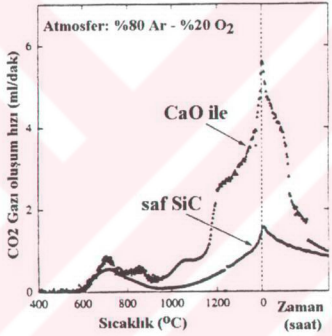
#### **Oksitleyici ortam;**



#### **İndirgen ortam;**



Alümina esaslı monolitik refrakterlerin termal şok ve curuf korozyonuna direncini arttırmak için C ve SiC ilavesi kullanılır. Ancak her iki malzeme de oksidan atmosferde 1000 °C üstünde oksitlenir. SiC oksidan atmosferde ısıtıldığında CO<sub>2</sub> oluşum hızı Şekil 3.11’ deki gibidir. İlk pik 700 °C’ de serbest karbonun oksidasyonuna aittir. Serbest karbon 1000 °C’ de tamamen okside olur. 1000 °C’ ın üstünde SiC’ ün oksidasyonu gerçekleşir. CO<sub>2</sub> oluşum hızı yüksek sıcaklıklarda artmaktadır. En yüksek hız; 1400 °C’ de görülür sonra koruyucu oksit tabakasının kalınlığı zamanla artar ve gaz oluşum hızı düşer. Eğer curufta CaO gibi cam modifiye edici alkaliler varsa; oksijenin koruyucu tabakadan difüzyonunu kolaylaştırır ve oksitlenme artar [27].



Şekil 3.11 Oksidan atmosferde SiC ısıtıldığında CO<sub>2</sub> oluşum hızı [27].

HCl, HF, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; SiC’ e etki etmez. 1000 °C’ de SiC hava ve oksijen tarafından oksidasyona uğrar. SiO<sub>2</sub> tabakasının oluşumu oksidasyon hızını yavaşlatır. SiC alkali ve alkali oksit eriyiklerinde çözünür [17].

### **Ergimiş Metale karşı korozyon dayanımı;**

SiC demir dışı metal ve alaşımlarına karşı mükemmel korozyon dayanımına sahiptir. Ancak, SiC ergimiş demir içinde çözündüğü için tek başına kullanılmamalıdır. Çünkü ergimiş demirin, silisyum ve karbon çözünürlüğü çok yüksektir. SiC, silisyum ve karbonca doymamış ergimiş demir içinde hızlı bir şekilde çözünür. Ancak, SiC ergimiş pik demir içinde; doymuş karbon ve çözünmüş silisyum sayesinde daha az çözünmektedir.

### **Ergimiş Curuf ve Ergimiş Tuzlara karşı korozyon dayanımı;**

SiC refrakterler, oksitleyici olmayan curuflara ve klorür gibi ergimiş tuzlara karşı yüksek korozyon direncine sahiptirler. Bu dayanıklılık SiC' ün bu curuf ve tuzlar içinde düşük çözünürlüğünden ileri gelmektedir. Oksitleyici curuflara karşı korozyon dayanımı, oksijen potansiyelinin yüksek olmasından dolayı kötüdür. Curuftaki oksijen SiC' ü oksitler  $\text{SiO}_2$  oluşur. Oluşan  $\text{SiO}_2$  curuf içinde çözünür ve sonuçta koruyucu bir tabaka oluşmaz. Örnek olarak SiC 'ün FeO içeren curufta oksidasyon reaksiyonu;

$$3\text{FeO (l)} + \text{SiC(l)} = \text{SiO}_2 \text{(l)} + 3\text{Fe} \quad \text{verilebilir [17].}$$

#### **3.2.3.3 Yolluk Refrakterlerinde Metal-Curuf Arayüzey Bölgesel Korozyonu**

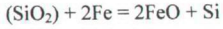
Hareketli ince curuf tabakası bölgesel korozyona nedendir. Korozyonun derecesi pik demirdeki C konsantrasyonuna bağlıdır ve düşmesiyle korozyon artar.  $\text{SiO}_2$ 'nin C tarafından indirgenmesi ve SiC'ün FeO tarafından oksitlenmesi sırasında gaz baloncukları oluşumu; curuf tabakasının hareketliliğini artırır. Yüksek fırın yolluk malzemeleri Hava-Curuf ve Curuf-Metal ara yüzeylerinde bölgesel korozyona uğrar. Marangoni etkisi denilen bu olay; genellikle refrakterlerin çözünmesi sonucu oluşan Cam-Metal ara yüzeyi yakınındaki kimyasal bileşimin bölgesel olarak farklı konsantrasyon gradyanı göstermesidir. Tablo 3.6'da bu konuda yapılmış olan bir çalışmaya ait veriler gösterilmektedir. Kullanılan refrakterlerde SiC miktarı arttıkça bu bölgede korozyonun şiddeti de artmaktadır [28].

### SiC'ün Curuf tabakasıyla reaksiyonları;

SiC'ün C içinde bozunması;



Curuf+Kil;



Disosiye C;



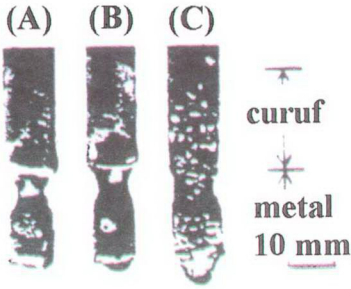
$a_{\text{SiO}_2} = 0,12$  [%Si] = 0,5 ve [%C] = 2

$P_{\text{CO}} = 1,7-8,9$  bar dır ve reaksiyon sağa doğru ilerler.

Baloncuklar ve boşluklar oluşur [28].

**Tablo 3.6** Yapılmış olan çalışmada örnek karışımları [28].

| Örnek                                    | A       | B                                       | C                                                 |
|------------------------------------------|---------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                                          | SiC-Kil | SiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kil | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> |
| Görünür yoğunluk<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 3,00    | 3,11                                    | 3,69                                              |
| Bulk yoğunluk                            | 2,10    | 2,14                                    | 3,17                                              |
| Görünür porozite (%)                     | 29,9    | 31,1                                    | 14,2                                              |
| Kimyasal kompozisyon (wt%)               |         |                                         |                                                   |
| SiC                                      | 67,4    | 51,7                                    | -                                                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 11,6    | 28,2                                    | 95,5                                              |
| SiO <sub>2</sub>                         | 21,0    | 20,1                                    | 4,0                                               |



**Şekil 3.12** Yüksek Fırın Curufu-Pik demir sisteminde farklı bileşimlere sahip örneklerin aşınma profili [28].

Yukardaki Şekil 3.12’ de görüldüğü gibi yapılan çalışmada Curuf-Metal geçiş bölgesinde aşırı bir korozyon oluşmaktadır. Tablo 3.6’ daki bileşimler, bu geçiş bölgesinde SiC içeriğinin düşürülmesi ve çok yüksek Alümina içerikli refrakterlerin kullanılmasının uygun olduğunu göstermektedir [28].

## 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

#### 4.1.1 Tabular Alümina

Bu çalışmada ALCOA firmasından temin edilen T60 kalite tabular alümina malzemesi kullanılmıştır. Tabular alüminanın kimyasal analizi ve tipik fiziksel özellikleri Tablo 4.1’de verilmektedir.

**Tablo 4.1** Deneylerde kullanılan tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özellikleri.

| Kimyasal Bileşim (%)               |       |
|------------------------------------|-------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | >99.4 |
| Na <sub>2</sub> O                  | <0.40 |
| CaO                                | <0.08 |
| SiO <sub>2</sub>                   | <0.06 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | <0.03 |
| Fiziksel Özellikler                |       |
| Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> ) | >3.50 |
| Görünür Porozite (%)               | <5.00 |
| Su emme (%)                        | <1.43 |

Philips marka PW3710 BASED marka cihazı ile belirlenen 45 mikron ebatındaki tabular alümina tanelerinin x-ışınları analizinde ana faz  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak tespit edilmiştir.

#### 4.1.2 Reaktif Alümina

Deneylerde incelenen karışımlarda reaktif alümina olarak MARTINSWERK MR32 kalite reaktif alümina malzemesi kullanılmıştır. Bu reaktif alüminalara ait kimyasal ve fiziksel özellikler Tablo 4.2’ de verilmiştir. Birincil faz  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak tespit edilmiştir.

**Tablo 4.2** Deneylerde kullanılan reaktif alüminanın kimyasal analizi.

| Kimyasal Bileşim (%)                       |           |
|--------------------------------------------|-----------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 99.76     |
| Na <sub>2</sub> O                          | 0.10      |
| CaO                                        | 0.05      |
| SiO <sub>2</sub>                           | 0.06      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 0.03      |
| BET; özgül yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | 3.5 - 4.5 |

#### 4.1.3 Silisyum Karbür

Deneylerde kullanılan silisyum karbür; Çin kaynaklı olup, siyah (alfa) SiC olarak adlandırılmaktadır. Tane boyutu değişiminin performansa etkisini gözlemlemek için 3 ayrı tane boyutu dağılımında karışımlar kazırlanmıştır. Tablo 4.3' de SiC' ün kimyasal özellikleri ve Tablo 4.4 – Tablo 4.6' da kullanılan SiC'ün tane boyutu dağılımları gösterilmiştir.

**Tablo 4.3** SiC' nin kimyasal bileşimi

| Kimyasal Bileşim (%)           |           |
|--------------------------------|-----------|
| SiC                            | 97.0      |
| Serbest karbon                 | 1.5 maks. |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.8 maks  |

**Tablo 4.4** Kullanılan 0-1 mm SiC'ün tane boyutu dağılımı

| Tane Boyutu | Dağılım (%) |
|-------------|-------------|
| < 63        | 4.4         |
| 63 – 100    | 4.4         |
| 100 – 125   | 3.1         |
| 125 – 250   | 14.8        |
| 250 – 500   | 33.2        |
| 500 – 1000  | 39.9        |
| 1000 – 2000 | 0.2         |

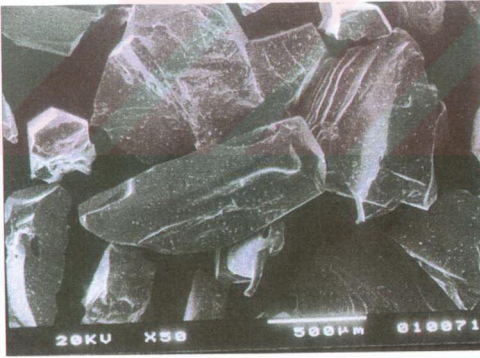
**Tablo 4.5** Kullanılan 1-2 mm SiC'ün tane boyutu dağılımı

| Tane Boyutu | Dağılım (%) |
|-------------|-------------|
| < 1000      | 7.4         |
| 1000 – 2000 | 92.5        |
| 2000 – 3150 | 0.0         |
| 3150 – 6300 | 0.1         |

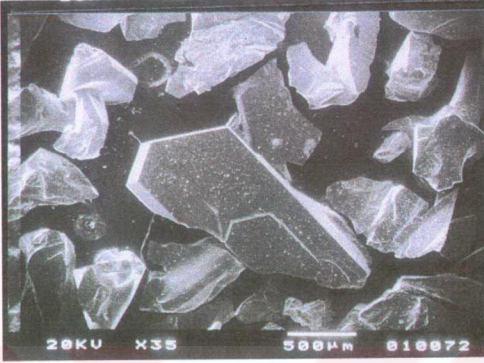
**Tablo 4.6** Kullanılan 2-5 mm SiC'ün tane boyutu dağılımı

| Tane Boyutu  | Dağılım (%) |
|--------------|-------------|
| < 2000       | 34.3        |
| 2000 – 3150  | 58.0        |
| 3150 – 4000  | 5.1         |
| 4000 – 5000  | 2.2         |
| 5000 – 10000 | 0.4         |

Kullanılan SiC'ün 0-1mm tane boyutunda olan serisinden alınan örneğin mikro yapısı Şekil 4.1' de ve 4.2' de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1** SiC (0-1mm) SEM görüntüsü. 50x büyültme



Şekil 4.2 SiC (0-1mm) SEM görüntüsü. 35x büyütme

#### 4.1.4 Grafit

Karbon kaynağı olarak naturel pul grafit kullanılmıştır. Grafite ait fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 4.7' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.7** Deneylerde kullanılan naturel pul grafitin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| Kalıcı karbon (%)    | 95 min    |
| Rutubet (%)          | 0.5 maks. |
| Uçucular (%)         | 1.0 maks  |
| Kül (%)              | 4.0       |
| <b>Elek Analizi</b>  |           |
| +300 mikron (%)      | 5.0 min   |
| -300 +150 mikron (%) | 80        |
| -150 mikron (%)      | 15 maks.  |

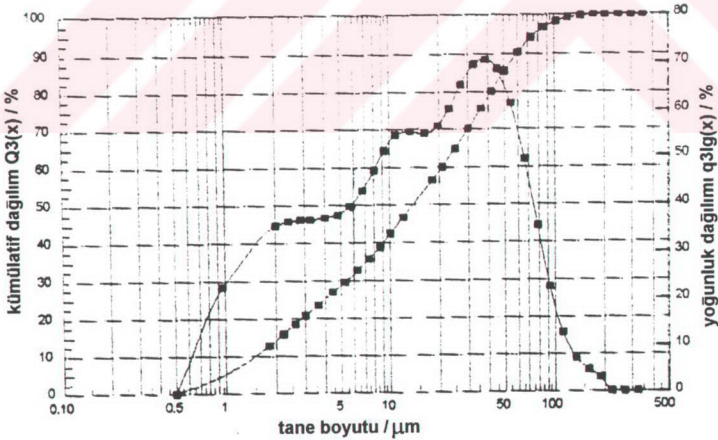
#### 4.1.5 Çimento

Bu çalışmada ALCOA' nın Secar71 kalite çimentosu kullanılmıştır. Çimento grubu içinde yüksek alüminalı çimento grubuna giren malzemenin kimyasal özellikleri Tablo 4.8' de verilmiştir. Birincil mineralojik fazlar ( $C=CaO$ ,  $A=Al_2O_3$ ); Monokalsiyum alüminat ( $CA$ ) ve Kalsiyum bialüminat ( $CA_2$ ) fazlarıdır. Kullanılan çimentonun tane boyutu dağılım eğrisini Şekil 4.3' de gösterilmektedir.

Tablo 4.8 Çimentonun kimyasal özellikleri

| Kimyasal Bileşim (%) |             |
|----------------------|-------------|
| $Al_2O_3$            | 70.0 – 72.7 |
| $CaO$                | 26.7 – 29.2 |
| $Na_2O + K_2O$       | <0.50       |
| $SiO_2$              | <0.80       |
| $Fe_2O_3$            | <0.30       |
| $MgO$                | <0.50       |
| $TiO_2$              | <0.25       |
| $SO_3$               | <0.50       |

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
BİLİMLER, TEKNOLOJİ VE  
TANITIM BAKANLIĞI



Şekil 4.3 Çimentoya ait taneboyutu dağılım eğrisi.

#### 4.1.6 Metalik Alüminyum ve Mikrosilika

##### **Metalik Alüminyum;**

Oksidan atmosferde, oksitlenme eğilimi yüksek metalik alüminyum ortamdaki oksijenle öncelikli olarak reaksiyona girer ve dolayısıyla SiC ve C'un oksitlenmesini yavaşlatmaktadır. Katılan metalik alüminyum %99 min. Al içermektedir ve tane boyutu –100 mikrondur.

##### **Mikrosilika;**

Grafit ve SiC gibi ıslanma özelliği düşük malzemelerin katkısı ile bozulan reolojik özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılan mikrosilikanın kimyasal bileşimi Tablo 4.9' da verilmiştir.

**Tablo 4.9** Mikrosilikanın kimyasal bileşimi

| Kimyasal bileşim               | (%)  |
|--------------------------------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 95   |
| K <sub>2</sub> O               | 1.20 |
| SiC                            | 0.70 |
| MgO                            | 0.40 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.30 |
| CaO                            | 0.25 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.15 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.10 |

Mikrosilikanın ortalama tane boyutu 0.1-0.5 mikron mertebesindedir. Dökülebilir refrakter karışımlarında çok ince tane sınıfına giren mikrosilika taneler arası boşlukları doldurarak paketlenme özelliklerini geliştirmektedir. %100' e yakın SiO<sub>2</sub> içeren mikrosilika, çimentodan gelen CaO ile reaksiyona girerek, düşük sıcaklıkta ergiyen fazların oluşmasına neden olmaktadır.

## 4.2 SiC' ün Oksidasyon Direncinin İncelenmesi

### 4.2.1 SiC' ün 1200 °C' deki Oksidasyonu

Pelet şekline getirilmiş 0-1 mm tane iriliğindeki SiC numunesinin teorik oksitlenme sıcaklığı 1100 °C üstünde, zamana bağlı oksidasyon direnci incelenmiştir.

Numune, pelet basma cihazıyla 12,1 mm çapında silindirik şeklinde 5,5 ton basınç uygulayarak üretilmiştir. Bağlayıcı ve kayganlaştırıcı olarak %8.4 sıvı parafin katılmıştır.

1200 °C ye ısıtılmış fırına yerleştirilen numune her 15 dakikada periyodik olarak fırından çıkartılıp tartılmıştır. Numunedeki ağırlık değişimi Tablo 4.10' deki gibidir;

**Tablo 4.10** Zamana bağlı olarak SiC peletindeki ağırlık değişimi

| Toplam zaman (dk) | Numune Ağırlığı (g) |
|-------------------|---------------------|
| 0                 | 2.61                |
| 15                | 2.46                |
| 30                | 2.43                |
| 45                | 2.46                |
| 60                | 2.48                |
| 75                | 2.48                |
| 90                | 2.48                |

Numune, ilk 15-30 dakikada parafin ve serbest karbonun yanmasıyla gözle görülür bir ağırlık azalması göstermiştir. Daha sonra gözlenen ağırlıkça artışın tanelerin yüzeyinde oluşan SiO<sub>2</sub> tabakasının neden olduğu söylenebilir. 60 dakikadan sonra ağırlıkta bir değişimin olmaması, oluşan SiO<sub>2</sub> tabakasının oksijenin SiC yüzeyine geçişini engellemesi ve reaksiyonun hızının ürün tabakası kontrollü hale gelmesinden kaynaklanmaktadır.

Teste giren numunedeki teorik SiC miktarı;

Numune - (% SiC deki serbest karbon + %bağlayıcı) =

$$100 - (1,5+8,4) = \% 90,1 \text{ bulunur}$$

buna göre ağırlık kaybına uğramış malzeme;

$$2,61 \times 0,90 = 2,35 \text{ g bulunur.}$$

$$\text{Ağırlık artışı; } 2,48 - 2,35 = 0,13 \text{ g}$$

SiC ün  $\text{SiO}_2$ ' ye dönüşümünde

$60,1 - 40,1 = 20 \text{ g/mol}$  artış olduğuna göre; numune ağırlıkça %11,4' lük bir oksitlenmeye uğramış ve oksidasyon durmuştur.

Deney sonrası peletlerin mukavemetlerinin yaş pelete oranla kıyılanamayacak kadar çok artması ve peletin reginin siyahtan gri renge dönüşmesi; tanelerin  $\text{SiO}_2$  ürün tabakasıyla bağlandığına bir işaret oluşturmaktadır.

#### 4.2.2 SiC' ün 1100 °C Altındaki Oksidasyonu

Pelet şekline getirilmiş 0-1 mm tane iriliğindeki SiC numunesinin teorik oksitlenme sıcaklığı 1100 °C altında zamana bağlı oksidasyon direnci incelenmiştir.

Numune; pelet basma cihazıyla 12,1 mm çapında silindir şeklinde 5 ton basınç uygulayarak üretilmiştir. Önceki deneyde düşük mukavemet ve bağlayıcılık özelliklerinin kötü olması nedeniyle bu deneyde; bağlayıcı ve kayganlaştırıcı olarak %7.3 oranında fenolik reçine kullanılmıştır. 1200 °C ye ısıtılmış fırına yerleştirilen numune her 15 dakikada periyodik olarak fırından çıkartılıp tartılmıştır. Numunedeki ağırlık değişimi Tablo 4.11' deki gibidir;

**Tablo 4.11** Zamana bağlı olarak SiC peletindeki ağırlık değişimi

| Toplam zaman (dk) | Numune Ağırlığı (g) |
|-------------------|---------------------|
| 0                 | 2,64                |
| 5                 | 2,47                |
| 10                | 2,47                |
| 25                | 2,47                |
| 60                | 2,47                |

Fırın kapağı açıldığında 20-30 °C 'lik azalmalar ve fırının ısınma süresi göz önüne alındığında 1100 °C'den düşük sıcaklıklar söz konusudur. Böylece kritik sıcaklık 1100 °C'ye yakın alt sıcaklıklardaki SiC'ün davranışı incelenmiştir. Bağlayıcı fenolik reçine ve serbest karbonun yanmasıyla ağırlık azalması görülmüştür. İlk 5 dakikadan sonra ağırlıkta bir değişimin olmaması, SiC' ün oksitlenme eğiliminin 1100 °C altındaki sıcaklıklar için ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. SiC peletlerinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak ağırlıkça değişimi Şekil 4.4' te gösterilmektedir. 1100 °C 'de meydana gelen dönüşüm hesaplanacak olursa;

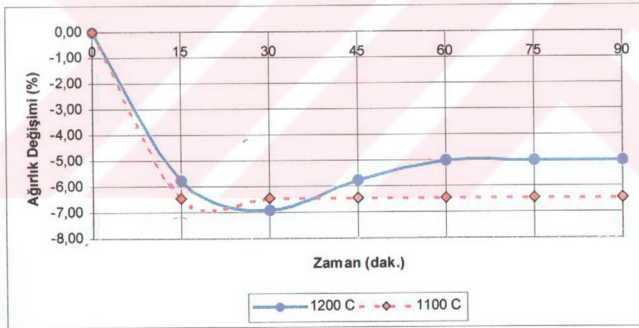
$$\text{Numune} - (\% \text{ SiC deki serbest karbon} + \% \text{ bağlayıcı}) =$$

$$100 - (1,5 + 7,3) = \% 91,2 \text{ bulunur}$$

$$\text{ağırlık kaybına uğramış malzeme; } 2,64 \times 0,91 = 2,41 \text{ g bulunur.}$$

$$\text{ağırlık artışı; } 2,47 - 2,41 = 0,06 \text{ g}$$

%4,9 dönüşüm gerçekleşmiştir Deney sonrası peletler mukavemet artışı gözlenmiştir.



Şekil 4.4 SiC peletlerinin Zamana ve Sıcaklığa bağlı olarak ağırlıkça değişimi.

### 4.3 İdeal Miktarda SiC İçeriğinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler

#### 4.3.1 Numunelerin Sınıflandırılması

Bu çalışmada alümina esaslı dökülebilir refrakter içine değişen miktarda ve değişen tane boyutu dağılımında SiC katkısı ile elde edilen fiziksel ve kimyasal performans ölçülmüştür. Elde edilen deney sonuçlarına göre en uygun SiC miktarı ve tane boyutu dağılımı belirlenmiştir.

SiC katkılı karışımları kıyaslamak için %0 SiC katkılı bir referans karışım hazırlanmıştır. Referans karışıma ait kompozisyon Tablo 4.12’ de verilmiştir.

Farklı tane boyutu dağılımına sahip SiC ilavesinin özelliklere etkisini belirlemek için; a serileri ince-kalın taneler, b serileri 2-5 mm kalınlığındaki taneler ve c serileri 0-1mm inceliğindeki SiC taneleri kullanılarak hazırlanmıştır. Bu karışım oranları Tablo 4.13’ de gösterilmektedir.

**Tablo 4.12** Referans karışım

| Katkı                  | Miktar (%) |
|------------------------|------------|
| Tabular Alümina 1-5 mm | 47         |
| Tabular Alümina 0-1 mm | 40         |
| Reaktif Alümina        | 8          |
| Çimento                | 5          |
| Dispersan              | 0.1        |

**Tablo 4.13** Hazırlanan SiC katkılı karışımlar ve kalıba döküm özellikleri.

| Seri                                            | % 10 SiC |     |     | % 20 SiC |     |     | % 30 SiC |     |     |
|-------------------------------------------------|----------|-----|-----|----------|-----|-----|----------|-----|-----|
|                                                 | 1 a      | 1 b | 1 c | 2 a      | 2 b | 2 c | 3 a      | 3 b | 3 c |
| SiC 2-5 mm                                      | 3        | 10  | 0   | 6        | 20  | 0   | 9        | 30  | 0   |
| SiC 1-2 mm                                      | 3        | 0   | 0   | 6        | 0   | 0   | 9        | 0   | 0   |
| SiC 0-1 mm                                      | 4        | 0   | 10  | 8        | 0   | 20  | 12       | 0   | 30  |
| Tabular 1-5                                     | 41       | 37  | 47  | 35       | 27  | 47  | 29       | 17  | 47  |
| Tabular 0-1                                     | 36       | 40  | 30  | 32       | 40  | 20  | 28       | 40  | 10  |
| Secar 71                                        | 5        | 5   | 5   | 5        | 5   | 5   | 5        | 5   | 5   |
| Mr32 reakt.                                     | 8        | 8   | 8   | 8        | 8   | 8   | 8        | 8   | 8   |
| Na <sub>6</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> | 0,1      | 0,1 | 0,1 | 0,1      | 0,1 | 0,1 | 0,1      | 0,1 | 0,1 |
| Su                                              | 4,6      | 4,8 | 4,8 | 4,6      | 4,8 | 5   | 5        | 5   | 5   |
| Kıvam                                           | ++       | ++  | ++  | +        | ++  | ++  | ++       | +   | +   |
| Yerleşme                                        | ++       | ++  | +++ | +        | -   | ++  | ++       | +   | +   |

+ orta - sorunlu

++ iyi

+++ çok iyi

#### 4.3.2 Numunelerin Üretimi

Numuneler Bölüm 4.1' de anlatılan hammaddeler ile inceleme türüne bağlı olarak tasarlanan karışım oranlarına göre hazırlanmıştır. Tüm numuneler Bölüm 4.3.1' de belirtilen karışım oranları esas alınarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.12 ve 13'de kaydedilmiş olan numune gruplarına ait, ağırlıkça yüzde karışım oranlarını gösteren reçetelere göre belli tane boyut aralıklarındaki fraksiyonlar öncelikle tartılarak hazırlanmıştır. Dispersan ve ilave edilecek su hassas terazide tartılarak karışımlara ilave edilmiştir.

Tartım sonrası, su ilave edilmeden önce 1-2 dakika kuru karıştırılan harç, daha sonra kontrollü bir şekilde su ilave edilmek suretiyle uygun kıvama gelinceye kadar takriben 3-4 dakika yaş karıştırılmıştır. Yaş karıştırmanın ardından 50x50x50 mm ebatlarında küpler halinde şekillendirmek amacıyla kalıplara dökülmüştür. Kalıplar vibrasyon masalarına sabitlenmiş olup, karışımın kalıp içine yerleşmesi için titreşim uygulanmıştır.

Hazırlanan karışımların, döküm kıvamı ve yerleşme özellikleri incelenmiştir. SiC miktarı arttıkça karışımın uygun kıvama gelmesi için su ihtiyacı artmaktadır.

İri taneli seriler olan (b) serilerinde kıvamda ve dökümde zorluklar gözlemlenmiştir. İnce taneli karışımlar olan (c) serilerinde ince tanelerin iri alümina agregaların arasına kolaylıkla girmesinden dolayı paketlenme özellikleri gelişmiş, döküm ve vibrasyon işlemi ile kalıba yerleşmesi kolaylaşmıştır. Karışımlara ait döküm bilgileri Tablo 4.14’ de gösterilmiştir. Şekil 4.5’ de numune üretim süreçlerinden olan titreşimli masaya bağlı kalıplara döküm gösterilmiştir

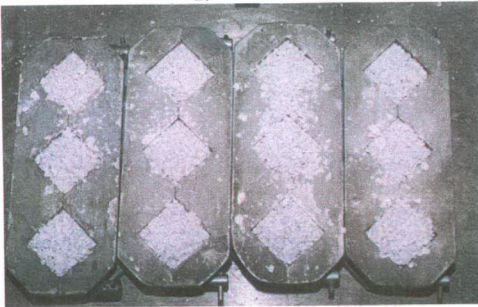
**Tablo 4.14** Döküm Özellikleri

| Seri                          | SiC (%) | Su (%) | Kıvam | Yerleşme |
|-------------------------------|---------|--------|-------|----------|
| <b>İnce-Kalın SiC karışık</b> |         |        |       |          |
| 1a                            | 10      | 4.6    | ++    | ++       |
| 2a                            | 20      | 4.6    | +     | +        |
| 3a                            | 30      | 5      | ++    | ++       |
| <b>Kalın SiC</b>              |         |        |       |          |
| 1b                            | 10      | 4.8    | ++    | ++       |
| 2b                            | 20      | 4.8    | ++    | -        |
| 3b                            | 30      | 5      | +     | +        |
| <b>İnce SiC</b>               |         |        |       |          |
| 1c                            | 10      | 4.8    | ++    | +++      |
| 2c                            | 20      | 5      | ++    | ++       |
| 3c                            | 30      | 5      | +     | +        |

+ orta - sorunlu

++ iyi

+++ çok iyi



**Şekil 4.5** Döküm kalıplarının görüntüsü

Numuneler priz aldıktan sonra kalıptan çıkartılarak, bağlayıcı fazı teşkil eden çimento reaksiyonlarının tamamlanabilmesi için bir süre daha ortam sıcaklığında bekletildikten sonra, 110 °C' de 18 saat kurutulmak suretiyle bünyeden çimento ile reaksiyona girmeyen serbest suyun uzaklaşması sağlanmıştır. Kurutma ile birlikte numuneler deney için hazır hale gelmiştir.

Kalıplardan çıkan numuneler 50x50x50 mm boyutlarında küp şeklinde olup, belirli bir kısmı farklı sıcaklıklarda sinterlenmek üzere ayırıldıktan sonra kalanlar porozite, hacim ağırlığı, su absorpsiyonu ve soğukta basma mukavemeti gibi özelliklerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

#### **4.3.3 Numune Özelliklerinin Ölçülmesi**

##### **4.3.3.1 Hacim Ağırlığı ve Görünür Porozite**

Porozite miktarı refrakter malzemenin kalitesini doğrudan etkileyen parametrelerden biridir. Kimyasal aşınma, mukavemet, ısı etkileşim ve termal şok gibi özellikler üzerinde etkili olan porozitenin tayini bu çalışmada ASTM C20 standartına uygun olarak yapılmıştır. 50x50x50 mm ebatındaki vibrasyon yöntemiyle hazırlanmış numuneler, 110 °C' de 18 saat kurutulduktan sonra 3 gruba bölünüp bir gurubu 1000 °C' de 5 saat ve 1500 °C' de 5 saat sinterlenmiştir.. Numunelerin ağırlıkları 0.1g hassasiyetindeki terazi ile tespit edilerek kaydedilmiştir. Daha sonra kaynamakta olan içi su dolu kaba yerleştirilen numuneler 2 saat süre ile suda kaynamaya bırakılmışlardır. Numunelerin kabın tabanı ile temasını önlemek amacıyla, tabana tel ızgara yerleştirilmiştir. 2 saat sonunda su sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülmüştür. Askıda yaş ağırlıkları su içinde tespit edilen numuneler, son olarak sudan çıkarıldıktan sonra yüzeyindeki su filmi nemli bir bez yardımıyla alınmış ve yaş ağırlıkları kaydedilmiştir. Elde edilen tartım sonuçları ASTM C20 standartına göre aşağıdaki formüller kullanılarak, hacim ağırlığı, porozite ve su absorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

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

$$\text{Bulk Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = [(W_k) / (W_y - W_a)] \times \rho_s \quad (4.2)$$

$$\text{Görünür Spesifik Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = [(W_k) / (W_k - W_a)] \quad (4.3)$$

$$\% \text{ Su Absorpsiyonu} = [(W_y - W_k) / (W_k)] \times 100 \quad (4.4)$$

W<sub>k</sub>: Kuru ağırlık

W<sub>a</sub>: Askıda ağırlık

W<sub>y</sub>: yaş ağırlık

$\rho_s$  ; Sıvı yoğunluğu

#### 4.3.3.2 Soğukta Basma Mukavemeti

Numunelerin soğukta basma mukavemetleri (SBM) DIN 51067' e uygun olarak test edilmiştir. Basma mukavemeti 20 tonluk bir pres yardımıyla belirlenmiştir. 50x50x50 mm ebatlarındaki numuneler; istenen deney sıcaklıklarında sinterlendikten sonra, oda sıcaklığında test presinde 200 kg/sn presleme hızı ile basınca maruz bırakılmıştır. Kırılma anındaki kadran değerleri aşağıdaki bağıntı yardımıyla soğukta basma mukavemeti olarak kg/cm<sup>2</sup> cinsinden kaydedilmiştir.

$$\sigma_{SBM} = P_{\max} / F_0 \quad (4.5)$$

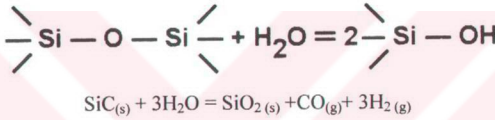
$\sigma_{SBM}$  : Soğukta basma mukavemeti (kg/cm<sup>2</sup>)

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

$F_0$  : Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (cm<sup>2</sup>)

#### 4.3.4 Sinterleme Sonrası Gözlenen Problemler

1500 °C’ de sinterlenen numunelerin yüzeyinde Şeki 4.7 b’ de net bir şekilde gözlemlenen camsı bir tabaka oluştuğu görülmüştür. Çimentonun dehidratasyonu sonucu açığa çıkan su buharının oksidan ortamda varlığı; örneklerin yüzeylerinde amorf silika tabakası oluşmasına neden olmaktadır. SiC refrakterler mutlaka su buharının çok kısıtlı olduğu yerlerde kullanılmalıdır. Oksijen köprüleri H<sub>2</sub>O ile kolay kırılmaktadır. Şekil 4.6’ da bu durum gösterilmektedir.

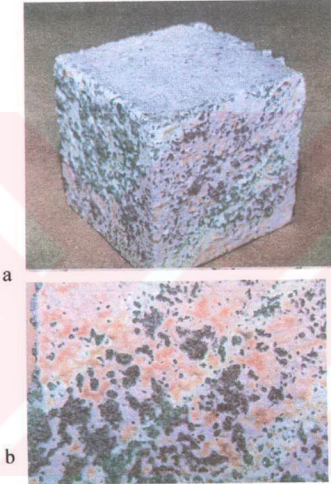


Şekil 4.6 SiO<sub>2</sub> cam bağının su buharı ile parçalanması.

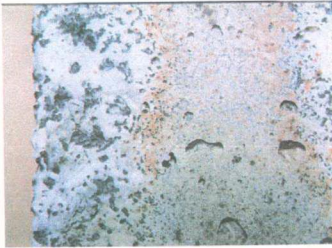
Numuneler yüzeyde bu camsı fazla birbirine yapışmış ve mekanik zorlamalarla ancak birbirinden ayrılabilmiştir. Numune yüzeyinde siyah SiC ve beyaz parlak camsı bölgeler gözlenmiştir (Şekil 4.7 b). Kahverengi ve sarı renkli lekelenmelerin; SiC içinde % 0.8 emprüte olarak bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve çimentodan gelen Ca ile yüzeydeki silika tabakasında Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> fazı oluşturduğu düşünülmektedir. Bu faza ait karakteristik pik x-ışınları difraksiyon testinde gözlenmiştir (Şekil 4.9).

Yüzeyde oluşan oksit tabakanın kalınlığı, SiC miktarı fazlaştıkça arttığı gözlemlenmiştir. %30 SiC içeren numunelerde yüzeydeki bu tabaka yaklaşık 5 mm kalınlığındadır. Gözlemlenen başka bir durum ise; numunelerde oksijen almayan bölgelerde bu camsı beyaz tabakanın görülmediğidir. Şekil 4.7 a’ da üstünde başka bir numune olduğu için oksijen o bölgeye ulaşamadığından beyaz camsı fazın gözlemlenmediği bir numune gösterilmektedir.

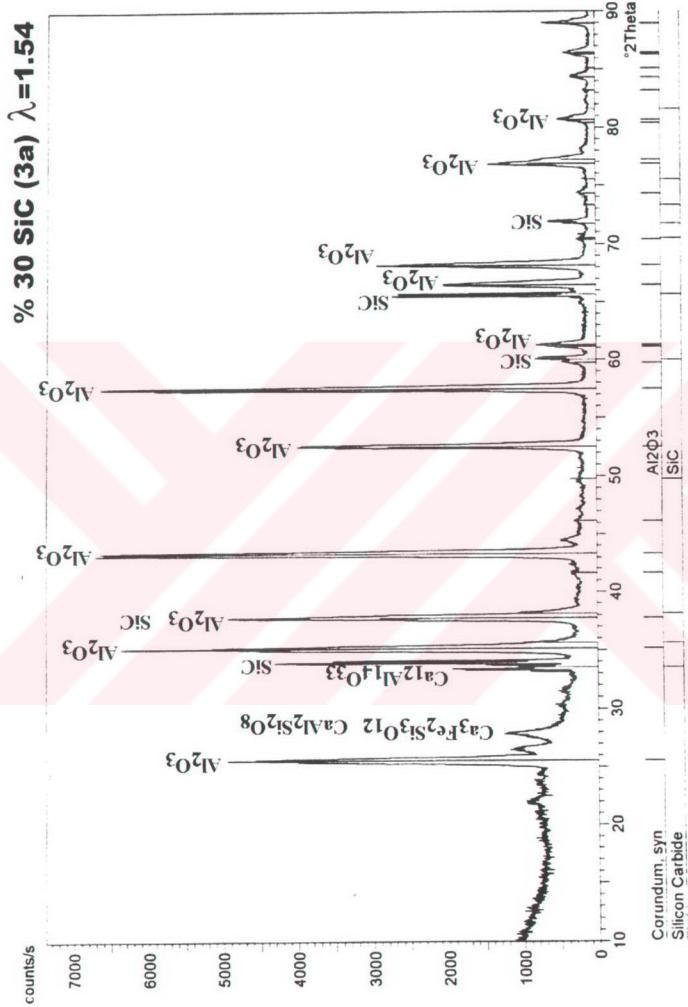
Oluşan camsı beyaz fazın oksijen ile oluştuğunun başka bir kanıtı da Şekil 4.8’ de gösterilmiştir. Fırın içinde numunelerin birbirine çok yakın olarak dizilmesi sonucu bu bölgelere yeterli oksijen giremediğinden sadece açık alana yakın kısımda beyaz bölgelerde camsı beyaz faz oluşurken oksijence fakir olan merkezde malzeme bozulmadan durmaktadır. Camsı fazdan örnek alıp x-ışını difraksiyonu testine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.7 Yüzeyi oksidasyona uğramış numuneler.



Şekil 4.8 Yüzeyi kısmi oksidasyona uğramış numune



Şekil 4.9 Yapılan x-ışını difraksiyon analizi sonucu %30 SiC katkıli karışıma ait pik değerleri ve açıları.

#### 4.3.5 Numunelerin Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Numunelere ait; ASTM C20 standartına göre hesaplanan, hacim ağırlığı, porozite ve su absorpsiyon değerleri ve DIN 51067' e uygun olarak test edilen soğukta basma mukavemetleri (SBM) Tablo 4.15- 18' de verilmiştir.

**Tablo 4.15** Orjinal Karışım

| Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs.(%) | SBM (kg/cm2) |
|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|------------|--------------|
| 110           | 18                 | 4,8          | 9,9    | 3,18       | 3,11       | 627          |
| 110           | 18                 | 4,8          | 9,8    | 3,18       | 3,09       | 643          |
| 110           | 18                 | 4,8          | 10,6   | 3,18       | 3,34       | 683          |
| 1000          | 5                  | 4,8          | 14,8   | 3,13       | 4,73       | 651          |
| 1000          | 5                  | 4,8          | 15,1   | 3,12       | 4,83       | 707          |
| 1000          | 5                  | 4,8          | 14,7   | 3,12       | 4,71       | 691          |
| 1500          | 5                  | 4,8          | 17,7   | 3,00       | 5,91       | 860          |
| 1500          | 5                  | 4,8          | 18,2   | 2,98       | 6,11       | 852          |
| 1500          | 5                  | 4,8          | 18,2   | 2,98       | 6,12       | 836          |

GP; Görünür Porozite

HA; Hacim Ağırlığı

Su Abs.; Su absorpsiyonu SBM; Soğukta Basma Mukavemeti

**Tablo 4.16 a** %10 SiC katkılı karışımlar a serisi

| Seri | Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs. (%) | SBM (kg/cm2) |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------|
| 1a   | 110           | 18                 | 4,6          | 10,8   | 3,12       | 3,47        | 522          |
| 1a   | 110           | 18                 | 4,6          | 11,8   | 3,10       | 3,81        | 466          |
| 1a   | 1000          | 5                  | 4,6          | 15,3   | 3,07       | 5,00        | 394          |
| 1a   | 1000          | 5                  | 4,6          | 15,5   | 3,08       | 5,09        | 354          |
| 1a   | 1500          | 5                  | 4,6          | 12,8   | 3,13       | 4,09        | 1415         |
| 1a   | 1500          | 5                  | 4,6          | 12,7   | 3,14       | 4,05        | 1069         |

**Tablo 4.16 b** %10 SiC katkılı karışımlar b serisi

| Seri | Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs. (%) | SBM (kg/cm2) |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------|
| 1b   | 110           | 18                 | 4,8          | 10,6   | 3,10       | 3,43        | 643          |
| 1b   | 110           | 18                 | 4,8          | 10,3   | 3,11       | 3,31        | 699          |
| 1b   | 1000          | 5                  | 4,8          | 16,7   | 3,06       | 5,47        | 555          |
| 1b   | 1000          | 5                  | 4,8          | 16,8   | 3,05       | 5,51        | 531          |
| 1b   | 1500          | 5                  | 4,8          | 17,0   | 3,03       | 5,61        | 804          |
| 1b   | 1500          | 5                  | 4,8          | 16,7   | 3,03       | 5,52        | 1005         |

**Tablo 4.16 c** %10 SiC katkılı karışımlar c serisi

| Seri | Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs. (%) | SBM (kg/cm2) |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------|
| 1c   | 110           | 18                 | 4,8          | 9,4    | 3,13       | 3,01        | 691          |
| 1c   | 110           | 18                 | 4,8          | 9,4    | 3,13       | 3,00        | 691          |
| 1c   | 1000          | 5                  | 4,8          | 16,2   | 3,06       | 5,29        | 531          |
| 1c   | 1000          | 5                  | 4,8          | 16,0   | 3,07       | 5,21        | 563          |
| 1c   | 1500          | 5                  | 4,8          | 13,1   | 3,10       | 4,23        | 1158         |
| 1c   | 1500          | 5                  | 4,8          | 13,3   | 3,11       | 4,28        | 1270         |

**Tablo 4.17 a** %20 SiC katkılı karışımlar a serisi

| Seri | Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs. (%) | SBM (kg/cm2) |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------|
| 2a   | 110           | 18                 | 4,6          | 10,5   | 3,06       | 3,41        | 555          |
| 2a   | 110           | 18                 | 4,6          | 9,9    | 3,06       | 3,24        | 547          |
| 2a   | 1000          | 5                  | 4,6          | 17,0   | 3,00       | 5,68        | 474          |
| 2a   | 1000          | 5                  | 4,6          | 16,7   | 3,01       | 5,56        | 458          |
| 2a   | 1500          | 5                  | 4,6          | 13,8   | 3,04       | 4,52        | 780          |
| 2a   | 1500          | 5                  | 4,6          | 13,8   | 3,05       | 4,52        | 844          |

**Tablo 4.17 b** %20 SiC katkılı karışımlar b serisi

| Seri | Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs. (%) | SBM (kg/cm2) |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------|
| 2b   | 110           | 18                 | 4,8          | 10,2   | 2,98       | 3,44        | 547          |
| 2b   | 110           | 18                 | 4,8          | 10,9   | 2,96       | 3,66        | 426          |
| 2b   | 1000          | 5                  | 4,8          | 17,8   | 2,93       | 6,07        | 490          |
| 2b   | 1000          | 5                  | 4,8          | 17,4   | 2,92       | 5,97        | 426          |
| 2b   | 1500          | 5                  | 4,8          | 15,6   | 2,98       | 5,24        | 788          |
| 2b   | 1500          | 5                  | 4,8          | 15,6   | 2,98       | 5,24        | 787          |

**Tablo 4.17 c %20 SiC katkılı karışımlar c serisi**

| Seri | Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs. (%) | SBM (kg/cm2) |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------|
| 2c   | 110           | 18                 | 5.0          | 9,6    | 3,08       | 3,11        | 651          |
| 2c   | 110           | 18                 | 5.0          | 9,8    | 3,07       | 3,19        | 643          |
| 2c   | 1000          | 5                  | 5.0          | 16,6   | 2,99       | 5,55        | 651          |
| 2c   | 1000          | 5                  | 5.0          | 16,3   | 3,00       | 5,43        | 611          |
| 2c   | 1500          | 5                  | 5.0          | 14,8   | 3,03       | 4,87        | 595          |
| 2c   | 1500          | 5                  | 5.0          | 14,8   | 3,03       | 4,87        | 539          |

**Tablo 4.18 %30 SiC katkılı karışımlar a, b ve c serileri**

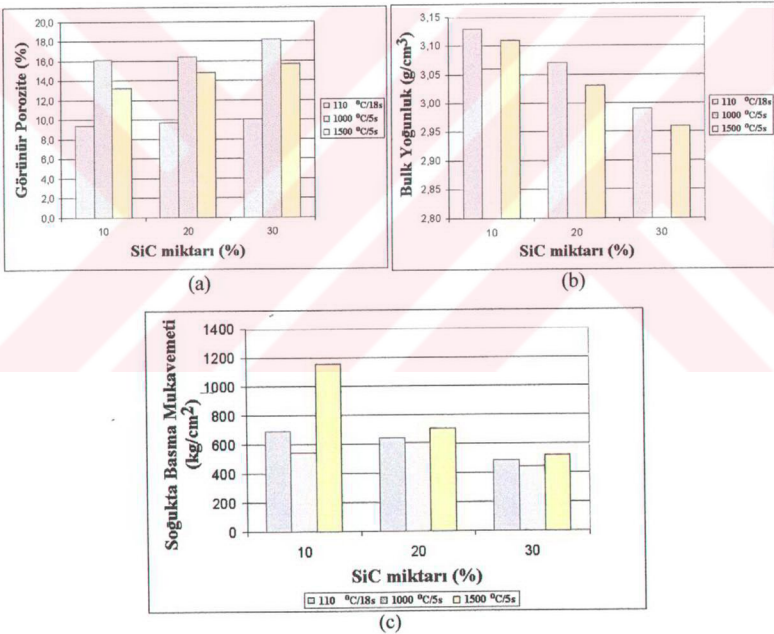
| Seri | Sıcaklık (°C) | Bekleme Süresi (s) | Su oranı (%) | GP (%) | HA (g/cm3) | Su Abs. (%) | SBM (kg/cm2) |
|------|---------------|--------------------|--------------|--------|------------|-------------|--------------|
| 3a   | 110           | 18                 | 5.0          | 10,3   | 2,96       | 3,48        | 482          |
| 3a   | 110           | 18                 | 5.0          | 10,2   | 2,96       | 3,45        | 506          |
| 3a   | 1000          | 5                  | 5.0          | 18,5   | 2,88       | 6,41        | 474          |
| 3a   | 1000          | 5                  | 5.0          | 18,7   | 2,89       | 6,48        | 402          |
| 3a   | 1500          | 5                  | 5.0          | 16,4   | 2,92       | 5,63        | 571          |
| 3a   | 1500          | 5                  | 5.0          | 16,3   | 2,92       | 5,56        | 531          |

|    |      |    |     |      |      |      |     |
|----|------|----|-----|------|------|------|-----|
| 3b | 110  | 18 | 5.0 | 12,4 | 2,83 | 4,39 | 346 |
| 3b | 110  | 18 | 5.0 | 13,5 | 2,81 | 4,79 | 305 |
| 3b | 1000 | 5  | 5.0 | 5,9  | 2,88 | 4,27 | 305 |
| 3b | 1000 | 5  | 5.0 | 19,3 | 2,81 | 6,85 | 346 |
| 3b | 1500 | 5  | 5.0 | 18,2 | 2,82 | 6,43 | 675 |
| 3b | 1500 | 5  | 5.0 | 18,2 | 2,82 | 6,43 | 659 |

|    |      |    |     |      |      |      |     |
|----|------|----|-----|------|------|------|-----|
| 3c | 110  | 18 | 5.0 | 10,0 | 2,99 | 3,35 | 386 |
| 3c | 110  | 18 | 5.0 | 10,2 | 2,99 | 3,41 | 490 |
| 3c | 1000 | 5  | 5.0 | 18,0 | 2,92 | 6,14 | 442 |
| 3c | 1000 | 5  | 5.0 | 18,4 | 2,90 | 6,34 | 450 |
| 3c | 1500 | 5  | 5.0 | 15,4 | 2,96 | 5,20 | 490 |
| 3c | 1500 | 5  | 5.0 | 16,0 | 2,95 | 5,41 | 555 |

#### 4.3.6 Ön Deney Sonuçları

SiC ilavesi, alümina esaslı dökülebilir refrakterin akışkanlık özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Su miktarı 4.8-5% arasında değişmektedir. Şekil 4.10' da gösterildiği gibi, 110°C/18saat kurutma sonrası, SiC miktarına bağlı olarak porozite değerleri değişmemiştir. Hacim ağırlığı ve soğukta basma mukavemeti, SiC miktarının artmasıyla düşmektedir. 1000°C/5saat sinterleme sonrası soğukta basma mukavemeti; çimento reaksiyonlarına bağlı olarak, porozitenin artması sonucu düşmüştür.



Şekil 4.10 (a) Görünür Porozite ile SiC miktarı ve Sıcaklık arasındaki ilişki  
(b) Bulk yoğunluk (hacim ağırlığı) ile SiC miktarı ve Sıcaklık arasındaki ilişki  
(c) Soğukta Basma Mukavemeti ile SiC miktarı ve Sıcaklık arasındaki ilişki

#### 4.4 Optimize Edilmiş Karışım Üzerine Yapılan Deneyler

Grafit, %20 SiC içeren  $Al_2O_3$ -SiC dökülebilir refraktere karbon kaynağı olarak ilave edilmiştir. Grafit miktarına bağlı olarak %3, %5 ve %10 oranlarında grafit katkılı üç ayrı karışım hazırlanmıştır (Tablo 4.19). Uygulanan testler sonunda, C miktarının artması, su ihtiyacını ve görünür poroziteyi arttırmıştır, sonuç olarak mukavemet değerleri düşmektedir (Tablo 4.20 ve Şekil 4.11)

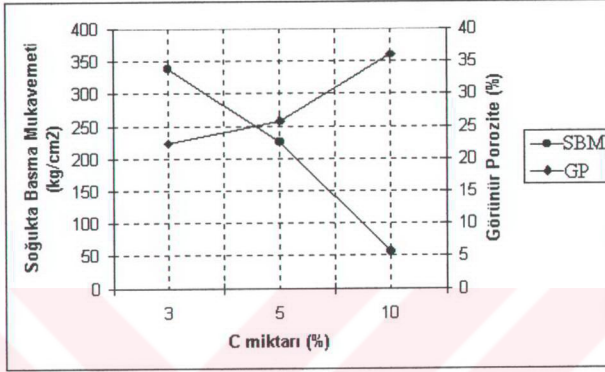
**Tablo 4.19** Serilerin % bileşimleri ve kalıba döküm özellikleri.

| Seri           | 0 S | 3 C | 5 C | 10 C |
|----------------|-----|-----|-----|------|
| Tabular 1-5    | 47  | 47  | 47  | 47   |
| Tabular 0-1    | 27  | 16  | 13  | 7    |
| SiC 0-1 mm     | 0   | 20  | 20  | 20   |
| Grafit         | 10  | 3   | 5   | 10   |
| Metalik Al     | 3   | 1   | 2   | 3    |
| Secar 71       | 5   | 5   | 5   | 5    |
| Mr32 reakt.    | 8   | 8   | 8   | 8    |
| $Na_6(PO_3)_6$ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1  |
| Su             | 10  | 6.1 | 7.3 | 5    |
| Kıvam          | -   | ++  | +   | -    |
| Yerleşme       | +   | +   | +   | +    |

0 S : %10 Karbon, SiC katkısı yok

**Tablo 4.20** Grafit miktarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin fiziksel özellikleri.

| Seri | 110 °C |                         |                           | 1000 °C |                         |                           | 1300 °C |                         |                           |
|------|--------|-------------------------|---------------------------|---------|-------------------------|---------------------------|---------|-------------------------|---------------------------|
|      | GP (%) | HA (g/cm <sup>3</sup> ) | SBM (kg/cm <sup>3</sup> ) | GP (%)  | HA (g/cm <sup>3</sup> ) | SBM (kg/cm <sup>3</sup> ) | GP (%)  | HA (g/cm <sup>3</sup> ) | SBM (kg/cm <sup>3</sup> ) |
| 0 S  | 16.2   | 2.58                    | 129                       | 24.7    | 2.44                    | 24                        | 35.7    | 2.36                    | 40                        |
| 10 C | 15.9   | 2.43                    | 121                       | 23.8    | 2.34                    | 16                        | 36.0    | 2.23                    | 56                        |
| 5 C  | 13.0   | 2.74                    | 305                       | 20.2    | 2.63                    | 72                        | 25.8    | 2.60                    | 225                       |
| 3 C  | 11.6   | 2.84                    | 394                       | 19.6    | 2.73                    | 281                       | 22.4    | 2.76                    | 338                       |



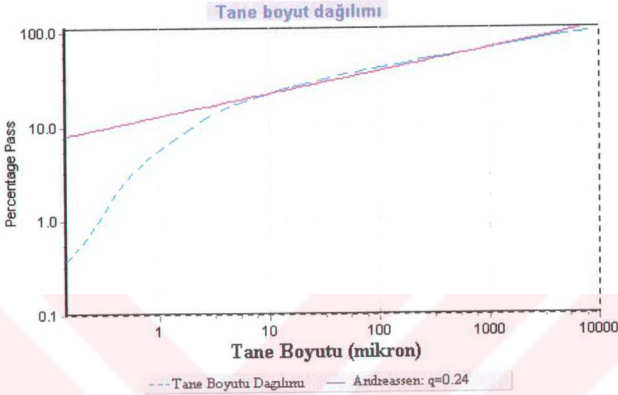
**Şekil 4.11** Grafit miktarının; Soğukta Basma Mukavemetine ve Görünür Poroziteye etkisi (1300°C/5s sinterlenen örnekler)

#### 4.4.1 % 3 Karbon Katkılı Karışımın Reolojik Özelliklerinin Geliştirilmesi

Reolojik özelliklerini geliştirmek için yapıya mikrosilika ilavesi yapılmıştır. Ayrıca tane iriliği dağılımında daha ince taneler tercih edilmiştir. Ayrıca geciktirici olarak Lityum Karbonat kullanılmıştır. Geliştirilen dökülebilir refrakter karışımına ait bileşenler Tablo 4.21’ de gösterilmiştir. Elde edilen karışımın tane boyutu dağılımının Andreassen denkleminde uyumu Şekil 4.12’ de gösterilmiştir.

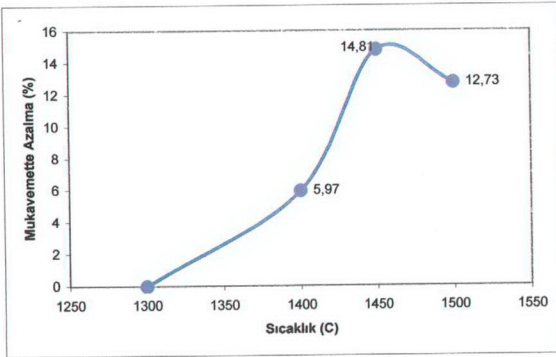
**Tablo 4.21** Geliştirilen  $Al_2O_3$ -SiC-C refrakter karışımın bileşenleri

| Katkı                        | Miktar (%) |
|------------------------------|------------|
| Tabular Alümina 1-5 mm       | 37         |
| Tabular Alümina 0-1 mm       | 25         |
| SiC 0-1 mm                   | 20         |
| Karbon (flake grafit)        | 3          |
| Metalik Al                   | 1          |
| Mikrosilika                  | 1          |
| Reaktif Alümina              | 8          |
| Çimento (%70 $Al_2O_3$ ’ lı) | 5          |
| Katkılar                     | 0.15       |



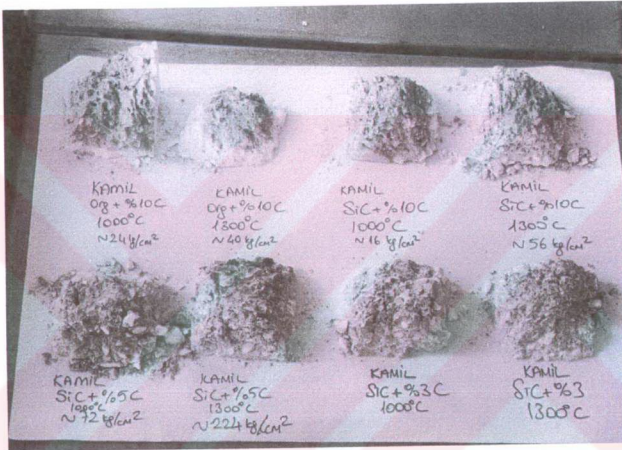
Şekil 4.12 Karışımın tane boyutu dağılımının Andreasen denklemine uyumu

Hazırlanan  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  esaslı %3 grafit ve %1 metalik alüminyum içeren dökülebilir refrakterler 1300, 1400, 1450, 1500°C/5saat elektrikli fırında sinterlenmiştir. 1300°C'de sinterleme sonrası örneklerin yüzeyinde oksidasyon oluşmuş ve SiC miktarının artmasıyla artış göstermiştir. Sonuç olarak, mukavemet 1400°C' de belirgin olarak düşmüştür ve 1450°C sonrası mukavemette artış gözlenmektedir (Şekil 4.13)



#### Şekil 4.13 Sıcaklığa bağlı olarak Mukavemette Azalma (%)

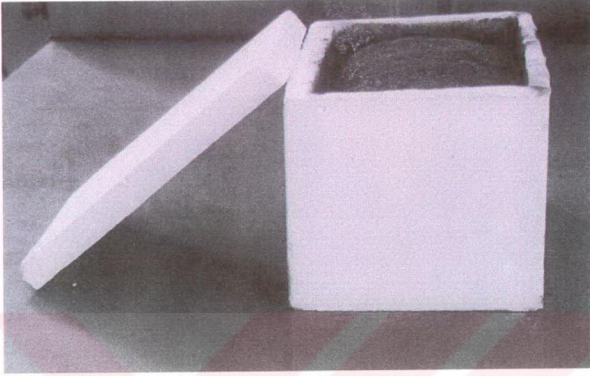
Numuneler basma soğukta basma deneyi sonrası kırılmıştır. Kırık şekli normal seramiklerde olduğu gibi elma yeniği şeklindedir. Ancak sinterleme sıcaklığı arttıkça numunen iç merkezinden kenarlara yayılan siyah bölgenin alanı genişlediği gözlenmiştir. Bu durum Şekil 4.14' de gösterilmektedir.



Şekil 4.14 Farklı sıcaklık ve bileşime sahip numunelerin kırık yüzeyleri.

#### 4.4.2 İndirgen ortamda Sinterleme

Yüksek fırın gibi indirgen ortamlarda kullanımı olan malzemenin indirgen ortamda sinterlenmesi ile gerçeğe daha yakın değerler elde edilebileceği düşünülerek hazırlanan numuneler indirgen ortamda sinterlenmiştir. İndirgen ortamın sağlanması için hazırlanan yüksek alüminalı bir refrakter kutu ve kapağı hazırlanmıştır. Yeterli ısı iletimi ve mekanik dayanım için, kutu malzemesi olarak yüksek alüminalı refrakter malzeme tercih edilmiştir. Refrakter kutu içine yerleştirilen numunelerin çevresi ve üstü grafit tozu ile örtülmüştür. Kutu içine fırın ortamındaki oksijenin girmesini önlemek için refrakter kapak ile kapatılmıştır. Bu işlem Şekil 4.15' de gösterilmektedir.

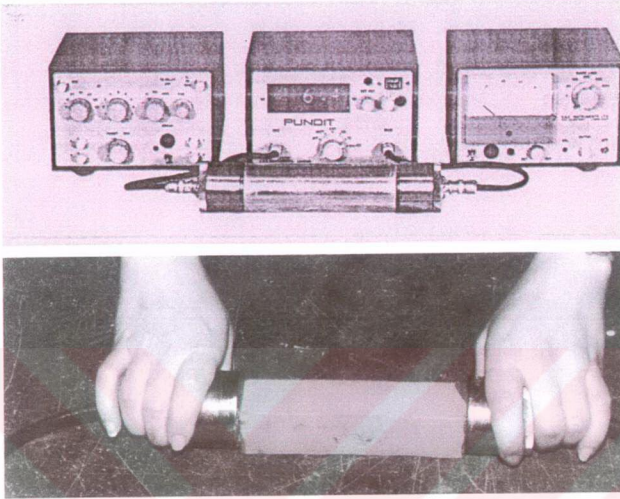


**Şekil 4.15** Oksidasyonu önlemek için hazırlanan refrakter kutu ve pul grafit içine gömülmüş numuneler.

İndirgen atmosferde mukavemette azalma  $1300^{\circ}\text{C}$  -  $1500^{\circ}\text{C}$  arasında test edilmiş ve %6.35 olarak hesaplanmıştır.

#### **4.4.3 Dinamik Elastite Modülü Tespiti**

Bu deney, ultrases hızının belirlenmesine dayanan sonik bir yöntemdir. Titreşimin yayılma hızı ile malzemenin elastiklik modülü arasındaki fiziksel bağıntılardan yararlanılır. Bunun için, M.S.Ü.' si Yapı Fiziği ve Malzeme laboratuvarında, CNS Elektronik Ltd. İmalatı "PUNDIT" marka ultrases cihazı kullanılmıştır.  $40 \times 40 \times 100$  mm boyutlarındaki örneklerin boyuna iki yüzeyine, Şekil 4.16' da görüldüğü gibi proplar yerleştirilmiştir. Bir yüzey probundan gönderilen yüksek frekanslı ses dalgaları numunenin boyunu katettikten sonra diğer yüzdeki proba ulaşmış ve sesin iki yüzey arasında katettiği süre ölçülmüştür. Bundan da, ses dalgasının katettiği mesafeye bağlı olarak sesin hızı hesaplanmaktadır.



Şekil 4.16 Ultrasonik deney aleti ile ses geçiş hızının saptanması

Ses dalgaları tuğla numune boyunca ilerlerken boşluklara rastlandığında bu boşlukları geçemeyip çevresini dolanmakta ve sonuç olarak sesin geçiş süresi uzamaktadır. Malzemedeki boşluk oranının artmasına bağlı olarak geçiş süresi uzamakta ve hesaplanan ses hızı değeri azalmaktadır.

Bu hızın değerinden hareketle, geliştirilmiş bağıntılar yardımı ile malzemenin dinamik elastite modülü hesaplanabilmektedir. Genel hali ile bu ilişki;

$$v = (l / t) \quad (4.6)$$

$$E = (v^2 \times \Delta) / g \quad (4.7)$$

v: Sesin hızı (km/sn)

l; Sesin katettiği düşünülen mesafe (100mm)

t: Sesin geçiş süresi,  $10^{-6}$  sn ( $\mu$  sn)

E: Dinamik elastiklik modülü değeri,  $10^5 \cdot N / mm^2$

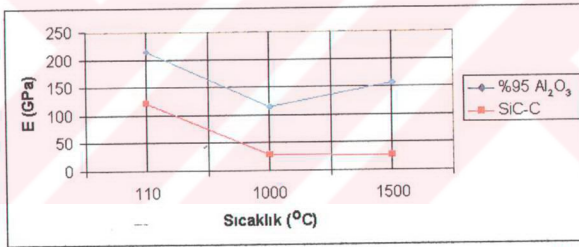
$\Delta$ : Malzemenin birim hacim ağırlığı ( $g/cm^3$ )

g: yerçekimi ivmesi

Buna göre referans karışım ve indirgen ortamda sinterlenen optimize edilmiş karışıma ait farklı sıcaklıklarda sinterlenmeleri sonrası yapılan deney sonuçları Tablo 4.22’ de verilmiştir. Şekil 4.17’ de görüldüğü gibi 1000 °C’de çimentoya ait seramik bağ reaksiyonları sonucu elastiklik modülleri düşmektedir.

**Tablo 4.22** Ultrasonik deneyine ait hesaplamalar..

| Örnek                                 | T (°C) | t (10 <sup>-6</sup> sn) | Δ (g/cm <sup>3</sup> ) | v (m/s) | E (N/mm <sup>2</sup> )  |
|---------------------------------------|--------|-------------------------|------------------------|---------|-------------------------|
| Referans Karışım                      | 110    | 12,2                    | 3,22                   | 8196,72 | 216,34 x10 <sup>3</sup> |
| Referans Karışım                      | 1000   | 16,6                    | 3,18                   | 6024,09 | 115,40 x10 <sup>3</sup> |
| Referans Karışım                      | 1300   | 14,1                    | 3,16                   | 7092,19 | 158,95 x10 <sup>3</sup> |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C | 110    | 15,0                    | 2,78                   | 6666,66 | 123,56 x10 <sup>3</sup> |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C | 1000   | 30,1                    | 2,72                   | 3322,25 | 30,02 x10 <sup>3</sup>  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC-C | 1300   | 31,0                    | 2,72                   | 3225,80 | 28,30                   |



**Şekil 4.17** Yapılan ultrases testi sonucu elde edilen dinamik elastite modülleri

#### 4.4.4 Refrakter Malzemelerin Cürufu Etkileşiminin Pota Yöntemi ile Belirlenmesi ve İncelenmesi

##### 4.4.4.1 Çalışmada Kullanılan Endüstriyel Cürufun Özellikleri

Çalışmada endüstriyel elektrik ark ocağı cürufu kullanılmıştır ve yapılmış olan kimyasal bileşimi Tablo 4.23’ de verilmiştir. Buna göre; cüruf içinde  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  bileşiklerinin cürufun temel bileşimini oluşturduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 4.23** Endüstriyel elektrik ark ocağı cürufu numunesinin kimyasal bileşimi(%)

| $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | S    | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{MnO}$ | Baziklik |
|----------------|-------------------------|-------------------------|------|--------------|--------------|--------------|----------|
| 21.34          | 21.70                   | 9.67                    | 0.17 | 36.10        | 3.28         | 4.28         | <2.0     |

Elde edilen optimum bileşim ile katkı yapılmamış orjinal bileşimin cürufa karşı dayanımlarını kıyaslamak amacıyla DIN 51069 standartına göre Pota Yöntemi deneyi yapılmıştır. Cüruf tane boyutu  $100\mu\text{m}$  altında olacak şekilde öğütülmüş ve etüvde kurutulmuştur.

##### 4.4.4.2 Refrakter Potaların Hazırlanması ve Deneyin Yapılışı

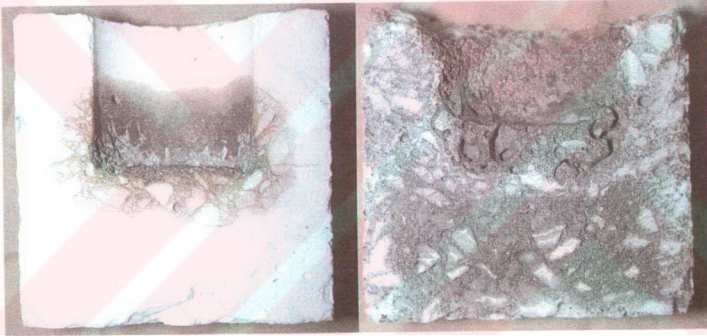
Pota Yöntemi’ne göre refrakter numune hazırlarken; hazırlanan dökülebilir refrakter karışımların  $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$  boyutlarında kalıplara dökülüp elde edilen küp şeklindeki numunelerin yüzeylerinden birine matkap ile delmek suretiyle  $25 \text{ mm}$  çap ve  $25 \text{ mm}$  derinlikte çukur oluşturularak potalar oluşturulmuştur.  $1300^\circ\text{C}$ ’ de sinterlenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC-C}$  refrakterlerin sinterlenme sırasında oksidasyona uğramaması için bölüm  $xx$  deki gibi içi grafit dolu refrakter bir kutu içinde sinterlenmiştir.

Hazırlanan numuneler  $110^\circ\text{C}$ ’ de etüvde kurutulmuş numunelerin haznelerine önceden tartımı alınmış toz cüruf şarj edilmiştir. Pişirme işleminde elektrikli fırın kullanılmış ve  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma rejimi ile  $1500^\circ\text{C}$ ’ ye gelinip bu sıcaklıkta 16 saat beklendikten sonra soğutulmuştur.

#### 4.4.4.3 Cüruf-Refrakter Etkileşiminin Çeşitli Yönlerden İncelenmesi

##### Gözle yapılan inceleme;

Ergitme işleminden sonra, potalar elmas kesici testere ile ortadan eksenel olarak kesilerek, reaksiyon yüzeyleri ortaya çıkarılmıştır. Pota numunelerinin fotoğrafları şekilxx de gösterilmiştir. Şekil 4.18 a'da gösterilen yüksek alüminalı dökülebilir refrakterde curuf penetrasyonunun yüksek oluşu gözlenmektedir. Şekil 4.18 b'de  $Al_2O_3$ -SiC-C pota numunesinin çok az korozyona uğramış olmakla beraber penetrasyonun çok az olduğu görülmektedir.



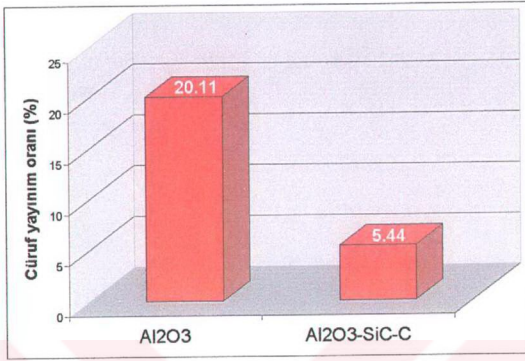
YATIRIM  
KURULU  
MERKEZİ

Şekil 4.18 a)  $Al_2O_3$  refrakter pota

b)  $Al_2O_3$ -SiC-C refrakter pota

##### Cürufun refrakter içinde yayılma alanlarının tespiti;

Eksenel olarak kesilen yüzeyler üzerinde cürufun refrakter üzerine yayılma alanı tespit edilmiş ve bilgisayar grafik ortamı yardımıyla tüm refrakter pota numuneleri için bu yayılma bölgelerinin alanı hesaplanarak, kaydedilmiştir. Buna göre net  $1875mm^2$  lik alanda Alümina refrakter  $377mm^2$  ve optimize edilmiş karışım  $102mm^2$  yayılım alanı hesaplanmıştır.  $1300\ ^\circ C$ ' de önceden sinterlenen numunelerin,  $1500\ ^\circ C$ 'de meydana gelen cüruf-refrakter korozyonunun karşılaştırılması Şekil 4.19' da verilmiştir.



Şekil 4.19 Cüruf-refrakter korozyonunun karşılaştırılması.

## 5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER

SiC yüksek sıcaklıklarda ( $>1300^{\circ}\text{C}$ ), oksidan yada redükta atmosferde oksidasyona uğrayabilmektedir. Bu sebepten ötürü yapıya, oksitlenmeyi geciktirici metalik ajanların katılması önerilmektedir.

Çimentonun dehidratasyonu sonucu oluşan su buharının varlığı; oksidan ortamda, örneklerin yüzeylerinde amorf silika tabaka oluşmasına neden olmaktadır.

Grafrit miktarının artması ile; akış özelliklerini olumsuz yöde etkilediği ve mukavemeti düşürdüğü gözlenmiştir. Mikrosilika, dökülebilir karışım içine tane paketlenmesini ve akış özelliklerinin artırılması için kullanılmıştır.

Mukavemette azalma, numunelerin indirgen ortamda sinterlenmesi sonucu düşmüştür.

Optimize edilmiş  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  dökülebilir refrakter karışımı; ağırlıkça % 20 SiC ve %3 Grafrit içermektedir.

Yapılan Curuf testinde; karışıma SiC ilavesi ile curuf penetrasyonu azalmıştır. Malzemenin performansının artması; curuf direncinin yükselmesi ile orantılıdır.

SiC tane iriliğinin artması, curuf direncini arttırmaktadır ancak 0-1mm tane boyutu dağılımına sahip SiC içeren karışım optimum reolojik özellikleri sağladığından tercih edilmiştir.

Elde edilen optimize karışımın, endüstriyel uygulamalarda denenmesi ve gerçek performansının değerlendirilmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Chen-Feng Chan**, 1998. Influence of Additives on Slag Resistance of  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -C Refractory Bond Phases Under Reducing Atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (12 3177-88)
- [2] **Myhre, B.**, 1994. The Effect of Particle Size Distribution on Flow of Refractory Castables, Elkem Refractories
- [3] **Myhre, B., Sunde, K.**, 1992. Tabular Alumina Based Refractory Castables-Part 1, The Fine art of Elkem Refractories, Ins. April.
- [4] **Kröner, W., Schumacher, U.**, 1988. New Developments on Low- and Ultra-low-Cement Castables. Aachen Proceedings, s12-18
- [5] **Petzold, A., Ulbricht, J.**, 1994. Feuerbeton. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, p 275
- [6] **Bugajski, M., Schwaiger, R.**, 1996. Self Flowing Castables – A New Type of Unshaped Refractory Products, Veitsch-Radex Rundschau, Ins 1 p. 44-52
- [7] **Durmuş, Ç.**, 1998. Alümina Esaslı Dökülebilir Refrakterlerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Zeta Meter**, 1993. Coagulation and Flocculation, Ins. April, p.1-36
- [9] **Hunter, R. J.**, 1993. Introduction to Modern Colloid Science.
- [10] **Banerjee, S.**, 1993. Thermal and Corrosion Properties of Monolithic Refractories for Iron and Steel Applications. Key Engineering Materials, Vol. 88, p. 1-20
- [11] **Hart, L.D.**, 1990. Production Processes, Properties, and Applications for Tabular Alumina Refractory Aggregates, Alumina Chemicals Science and Technology Handbook, p.109-170
- [12] <http://aml.arizona.edu/classes/mse222/1998/CORUNDUM/structure.htm>
- [13] **Roy, J.M., Tingley, L.R.**, 1994. High Performance Aluminas for Refractories, *Interceram*, Vol. 43 No. 4, p. 236-239

- [14] <http://www.casil.com.br/prop.htm>
- [15] Ullmanns, 1974 Encyklopadie der Technischen Chemie, Band 21, s. 431-437.
- [16] <http://vshields.jpl.nasa.gov/SiC/CubicHex.html>
- [17] T.A.R.J., 1998. Refractories Hand Book, Japonya
- [18] [www.casil.com.br/process.htm](http://www.casil.com.br/process.htm)
- [19] Geçkinli, E., 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, 131, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi sayı: 1454, İstanbul.
- [20] <http://che.chonbuk.ac.kr/~suely/SiCphase.htm>
- [21] <http://www.electroabrasives.com/eleccarb.html>
- [22] Schwetz, K.A., 1989. Silicon Carbide and its High-Technology Ceramics, Radex-Rundschau, Ins. I
- [23] <http://www.zhongshun.com/silicon.htm>
- [24] CMP Firması ürün kataloğu, İstanbul
- [25] Piatkowski, W., Strama, J., 1998. Study on extending blast furnace trough life, *Aachen Procceedings*, s.- 90
- [26] Kreuels, K., Stinnaben, I., 1998. Development of Blast Furnace Through Life Castables, *Aachen Procceedings*, s.- 95
- [27] Hendrajaya, R., Ishikawa, M., 1996. The Effects of Slags on the Oxidation Behaviour of Silicon Carbide, *Taikabutsu Overseas*, 16, no 4, 65
- [28] Yoshitomi, J., Harada, M., 1988. Local Corrosion of Through Refractories in the Slag-Metal Interface, *Aachen Procceedings*, s.- 85

## ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında İstanbul’ da doğdu. Ege Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Seramik Programını 1994 yılında birincilikle bitirdikten sonra dikeygeçiş ile girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünden 1998 yılında üçüncü olarak mezun oldu. Aynı yıl Kış Döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Dil İnkılap bölümünde hazırlık okuyarak Metalurji Mühendisliği Bölümü Seramik Programı’ nda Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.