

**METAL/SERAMİK KATKILI AFYON BÖLGESİ  
KALSİTİK-BRUSİTLERİNİN BAZİK  
REFRAKTER ÜRETİMİNDE  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Neslihan BİRİNCİ**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Taner KAVAS**

**SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Eylül 2010**

Bu tez çalışması 08.MUH.12 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**METAL/SERAMİK KATKILI AFYON BÖLGESİ KALSİTİK-  
BRUSİTLERİNİN BAZİK REFRAKTER ÜRETİMİNDE  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Neslihan BİRİNCİ**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Taner KAVAS**

**SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Eylül 2010**

## ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Taner KAVAS danışmanlığında,  
Neslihan BİRİNCİ tarafından hazırlanan  
Metal/Seramik Katkılı Afyon Bölgesi Kalsitik-Brusitlerinin Bazik Refrakter Üretiminde  
Kullanılabilirliğinin Araştırılması  
başlıklı bu çalışma, lisans üstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri  
uyarınca

...../...../2010

tarhinde aşğıdaki jüri tarafından  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında  
yüksek lisans tezi olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, Soyadı

imza

Başkan Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU

Üye Doç. Dr. Taner KAVAS

Üye Yrd. Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
...../...../2010 tarih ve  
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL  
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

## İÇİNDEKİLER

|                                             |             |
|---------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖZET</b>                                 | <b>v</b>    |
| <b>ABSTRACT</b>                             | <b>vi</b>   |
| <b>TEŞEKKÜR</b>                             | <b>vii</b>  |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>       | <b>viii</b> |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>                      | <b>ix</b>   |
| <b>RESİMLER DİZİNİ</b>                      | <b>xii</b>  |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>                    | <b>xiii</b> |
| <br>                                        |             |
| <b>1. GİRİŞ</b>                             | <b>1</b>    |
| <br>                                        |             |
| <b>2. GENEL BİLGİLER</b>                    | <b>2</b>    |
| 2.1 Refrakterin Tanımı ve Sınıflandırılması | 2           |
| 2.1.1 Fiziksel Olarak Sınıflandırma         | 2           |
| 2.1.1.1 Şekillenmiş Refrakterler            | 4           |
| 2.1.1.2 Şekillenmemiş Refrakterler          | 4           |
| 2.1.1.3 Refrakter Harçlar                   | 4           |
| 2.1.2. Kimyasal Olarak Sınıflandırma        | 4           |
| 2.1.2.1 Asidik Refrakterler                 | 5           |
| 2.1.2.1.1 Silika Refrakterler               | 5           |
| 2.1.2.1.2 Şamot (Fireclay)/Alümina          |             |
| Silikat Refrakterler                        | 6           |
| 2.1.2.1.3 Zirkon/Zirkonya Refrakterler      | 7           |
| 2.1.2.2 Nötr Refrakterler                   | 8           |
| 2.1.2.2.1 Yüksek Alümina                    |             |
| (Alümina-spinel) Refrakterler               | 8           |
| 2.1.2.2.2 Kromit Refrakterler               | 9           |
| 2.1.2.2.3 Silisyum Karbür Refrakterler      | 9           |
| 2.1.2.2.4 Karbon Refrakterler               | 10          |
| 2.1.2.3 Bazik Refrakterler                  | 11          |
| 2.1.2.3.1 Magnezya Refrakterler             | 11          |

|           |                                            |    |
|-----------|--------------------------------------------|----|
| 2.1.2.3.2 | Magnezya-Krom Refrakterler                 | 13 |
| 2.1.2.3.3 | Magnezya-Spinel Refrakterler               | 14 |
| 2.1.2.3.4 | Forsterit Refrakterler                     | 14 |
| 2.1.2.3.5 | Dolomit Refrakterler                       | 15 |
| 2.2       | Dolomitik Refrakterler                     | 15 |
| 2.2.1     | Dolomitik refrakterlerin Sınıflandırılması | 16 |
| 2.2.1.1   | Katran Bağlı Tuğlalar                      | 16 |
| 2.2.1.2   | Pişmiş Tuğlalar                            | 17 |
| 2.2.1.3   | Pişmemiş Tuğlalar                          | 17 |
| 2.2.2     | Dolomitik Refrakter Üretim Akım Şeması     | 18 |
| 2.2.3     | Dolomitik Refrakterlerin Kullanım Alanları | 18 |
| 2.2.3.1   | Bazik Oksijen Fırını                       | 18 |
| 2.2.3.2   | Elektrik Ark Fırını                        | 18 |
| 2.2.3.3   | Çimento Döner Fırını                       | 19 |
| 2.3       | Refrakter malzemelerin Yapısal Özellikleri | 19 |
| 2.3.1     | Fiziksel Özellikleri                       | 20 |
| 2.3.1.1   | Yoğunluk ve Porozite                       | 20 |
| 2.3.1.2   | Sıcakta ve Soğukta Mukavemet               | 20 |
| 2.3.1.3   | Soğukta Basma Dayanımı                     | 21 |
| 2.3.1.4   | Soğuk Çatlama Modülü                       | 21 |
| 2.3.1.5   | Sıcak Çatlama Modülü                       | 21 |
| 2.3.1.6   | Aşınma Dayanımı                            | 22 |
| 2.3.2     | Kimyasal Özellikleri                       | 22 |
| 2.3.3     | Seramik Özellikleri                        | 23 |
| 2.3.4     | Termal Özellikleri                         | 24 |
| 2.3.4.1   | Termal Genleşme                            | 24 |
| 2.3.4.2   | Termal Şok                                 | 24 |
| 2.3.4.3   | Termal İletkenlik                          | 25 |
| 2.3.5     | Refrakterlerde Bağlayıcı Sistemler         | 25 |
| 2.3.6     | Refrakter Üretiminde Kullanılan Katkılar   | 26 |
| 2.3.6.1   | Grafit                                     | 26 |

|                                               |           |
|-----------------------------------------------|-----------|
| 2.3.6.2 Fenolik Reçine                        | 26        |
| <b>3. MATERYAL VE METOD</b>                   | <b>27</b> |
| 3.1 Deney Programı                            | 27        |
| 3.2 Deneyde Kullanılan Malzemeler             | 27        |
| 3.2.1 Kalsitik-Brusit                         | 27        |
| 3.2.1.1 Kimyasal Analiz (XRF)                 | 28        |
| 3.2.1.2 Minerolojik Analiz (XRD)              | 28        |
| 3.2.1.3 DTA-TG Analizi                        | 28        |
| 3.2.1.4 Mikro Yapı Analizi (SEM)              | 28        |
| 3.2.2 Kullanılan Katkılar                     | 29        |
| 3.2.2.1 Bağlayıcılar                          | 29        |
| 3.2.2.2 Metal/Seramik Katkılar                | 29        |
| 3.2.2.2.1 Seramik Katkı                       | 29        |
| 3.2.2.2.2 Metal Katkı                         | 29        |
| 3.2.2.3 Cüruf                                 | 30        |
| 3.3 Boyut Küçültme                            | 30        |
| 3.4 Hammadde Kurutma                          | 31        |
| 3.5 Hammadde Sinterleme                       | 31        |
| 3.6 Tane Boyutlarına Ayırma                   | 32        |
| 3.7 Harman Hazırlama                          | 33        |
| 3.8 Şekillendirme                             | 34        |
| 3.9 Temperleme                                | 34        |
| 3.10 Temperlenen Numunelere Uygulanan Testler | 35        |
| 3.10.1 Bulk Yoğunluk Ölçümü                   | 35        |
| 3.10.2 Soğuk Basma Mukavemeti                 | 36        |
| 3.10.3 Minerolojik Analiz (XRD)               | 37        |
| 3.10.4 Mikro Yapı Analizi (SEM)               | 37        |
| 3.10.5 Kimyasal Analiz (XRF)                  | 37        |
| 3.10.6 Korozyon Testi                         | 38        |
| 3.10.7 Ömür Testi                             | 39        |

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>                                    | <b>40</b> |
| 4.1 Hammaddeye Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları ve Sonuçları | 40        |
| 4.1.1 Kimyasal Analiz (XRF) Sonuçları                             | 40        |
| 4.1.2 DTA-TG Analiz Sonuçları                                     | 40        |
| 4.1.3 Mikro Yapı Analiz (SEM) Sonuçları                           | 42        |
| 4.1.4 Minerolojik Analiz (XRD) Sonuçları                          | 43        |
| 4.2 Sinterlenen Hammaddeye Uygulanan Testler                      | 44        |
| 4.2.1 Minerolojik Analiz (XRD) Sonuçları                          | 44        |
| 4.2.2 Mikro Yapı Analiz (SEM) Sonuçları                           | 50        |
| 4.3 Temperlenen Numunelere Uygulanan Testler                      | 52        |
| 4.3.1 Bulk Yoğunluk Testlerinin Sonuçları                         | 52        |
| 4.3.2 Soğuk Basma Mukavemeti Testi Sonuçları                      | 54        |
| 4.3.3 Minerolojik Analiz (XRD) Sonuçları                          | 55        |
| 4.3.4 Mikro Yapı Analiz (SEM) Sonuçları                           | 58        |
| 4.3.5 Korozyon Testi Sonuçları                                    | 62        |
| 4.3.6 Ömür Testi                                                  | 81        |
| <b>5. SONUÇLAR</b>                                                | <b>82</b> |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                                  | <b>83</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                                   | <b>87</b> |

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **METAL/SERAMİK KATKILI AFYON BÖLGESİ KALSİTİK- BRUSİTLERİNİN BAZIK REFRAKTER ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu Çalışmada, metal/seramik katkılı Afyon Bölgesi kalsitik-brusitlerinin bazik refrakter üretiminde kullanılabiliirliğı araştırılmıştır. Öncelikle, kalsitik-brusitin ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ ) hidrate olma eğiliminden dolayı, hammaddeye sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan denemeler sonrasında uygun sinterleme rejimi belirlenmiştir. 1550 °C’de 6 saat sinterlenen hammaddelerden, belirlenen reçetelere göre karışımlar hazırlanmıştır. Bu çalışmada, katkısız KB1, seramik katkılı KB2 ve metal katkılı KB3 olmak üzere üç farklı karışım kullanılmıştır. Elde edilen karışımlar preslenerek, silindir, dikdörtgen ve çubuk numuneler hazırlanmıştır. Ayrıca karşılaştırma yapmak üzere günümüzde piyasada satılmakta olan Kümaş A.Ş.’ye ait reçine bağı dolomitik bir tuğla [standart numune (STD)] temin edilmiştir. STD, KB1, KB2 ve KB3 numunelerine hacim ağırlık (bulk yoğunluk), soğuk basma mukavemeti (SBM), ömür testi ve korozyon testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kalsitik-brusit kullanılan numuneler içinde, metal katkılı KB3 numunesi en iyi fiziksel ve mekanik özelliğe sahiptir. Kalsitik-brusit kullanılan numuneler ile STD numunesi karşılaştırıldığında ise KB3 numunesi daha iyi soğuk basma dayanımı ve korozyon dayanımı göstermiştir.

**2010, 87 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Kalsitik-Brusit, Dolomitik Refrakter, Metal/Seramik Katkı



## **ABSTRACT**

Ms. Sc. Thesis

### **INVESTIGATION OF USABILITY OF CALCITIC-BRUCITES CONTAINING METAL/CERAMIC ADDITIVES IN PRODUCTION OF BASIC REFRACTORY IN AFYON REGION**

Afyon Kocatepe University

Institute for the Natural and Applied Sciences

In this study, usability of calcitic-brucites containing metal/ceramic additives in production of basic refractory in Afyon region was investigated. First, because of the tendency of calcitic-brucite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ ) to be hydrated sintering was applied to raw material. After the trials the appropriate sintering behaviour was determined. From the raw materials sintered at 1550 °C/6h, mixtures were prepared according to the formulas determined. In this study, three different mixtures like pure KB1, ceramic mixed KB2 and metal mixed KB3 have been used. The acquired mixtures were pressed and the cylinder, rectangle and rod samples were prepared. Besides, for making comparison a resin-bonded dolomitic brick [standard sample (STD)] which is sold in the markets and belongs to Kūmaş A.Ş. has been provided. Bulk density, cold crush strength, lifetime test and corrosion tests were performed to STD, KB1, KB2 and KB3 samples. According to the results were obtained, the metal mixed KB3 sample is the best physical and mechanical one among the other samples in which calcitic-brucite were used. In comparison the calcitic-brucited used samples with STD sample it was seen that KB3 sample has better cold crush strength, as well as corrosion endurance.

**Keywords:** Calsitic-Brucite, Dolomite Refractory, Metal/Ceramic Additive

**2010, 87 Pages**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez çalışmalarım boyunca danışmanlığımı yürüten, engin bilgi birikimini benden esirgemeyen ve bana her zaman destek olan, değerli Hocam Doç. Dr. Taner KAVAS'a teşekkür ediyorum. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimimi aldığım süre içinde kendimi yetiştirmeme yardımcı olan tüm Hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana çok yardımcı olan Anadolu Üniversitesi'nden Doktora Öğrencisi Tuğba AKSOY'a, İSDEMİR A.Ş.'den Refrakter Mühendisi Muhammet BALCI'ya, ve KARDEMİR A.Ş.'den Serap ERTAN'a çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca tezimin deneysel çalışmaları için bana kapılarını açan Konya Krom Manyezit A.Ş. yetkililerine ve desteklerinden dolayı Kümaş A.Ş. ve Süper Ateş Refrakter San. A.Ş yetkililerine teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tüm hayatım boyunca maddi manevi her zaman bana destek olan, Annem Güler BİRİNCİ, Babam Halil BİRİNCİ ve Kardeşim Serhat BİRİNCİ'ye, ayrıca tüm zor zamanlarımda yanımda olan Somer Onur ZALOĞLU, Eda YILDIZ, Ceyda SİNAN, Pelin ŞAHUTOĞLU ve Ercan KURT'a çok teşekkür ediyorum.

Neslihan BİRİNCİ

Afyonkarahisar, Eylül 2010

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1.Simgeler

|               |            |
|---------------|------------|
| $\theta$      | Açı        |
| Mn            | Mangan     |
| Fe            | Demir      |
| Si            | Silis      |
| Cl            | Klor       |
| dk            | Dakika     |
| mm            | Milimetre  |
| cm            | Santimetre |
| $\mu\text{m}$ | Mikrometre |
| gr            | Gram       |
| kg            | Kilogram   |

### 2.Kısaltmalar

|                       |                                                                                            |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{S}$  | Dikalsiyum silikat ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ )                                          |
| $\text{C}_3\text{S}$  | Trikalsiyum silikat ( $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ )                                         |
| $\text{C}_4\text{AF}$ | Tetrakalsiyum alümina ferrit ( $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) |
| MgO                   | Periklas                                                                                   |
| CaO                   | Kireç                                                                                      |
| XRD                   | X Işınları Kırınımı                                                                        |
| SEM                   | Taramalı Elektron Mikroskobu                                                               |
| XRF                   | X Işınları Floresans                                                                       |
| EDX                   | Enerji-dağıtıcı X-ışını spektrometresi                                                     |
| BOF                   | Bazik Oksijen Fırını                                                                       |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|            |                                                                                                           | Sayfa No |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Şekil 2.1  | Refrakter malzemelerin sınıflandırılması                                                                  | 3        |
| Şekil 2.2  | Silika refrakterlerin üretim akım şeması                                                                  | 5        |
| Şekil 2.3  | Fireclay tuğlasının üretim akım şeması                                                                    | 7        |
| Şekil 2.4  | Zirkonya tuğlasının üretim akım şeması                                                                    | 8        |
| Şekil 2.5  | Karbon refrakterlerin üretim prosesi                                                                      | 10       |
| Şekil 2.6  | Pişmiş magnezya tuğla akım şeması                                                                         | 12       |
| Şekil 2.7  | Pişmemiş magnezya tuğla akım şeması                                                                       | 12       |
| Şekil 2.8  | Dolomitik tuğla üretim akım şeması                                                                        | 18       |
| Şekil 2.9  | Çimento klinker üretimi ve siklonlarda kullanılan refrakterler                                            | 19       |
| Şekil 3.1  | Deney Programı                                                                                            | 27       |
| Şekil 4.1  | Kalsitik-Brusitin DTA-TG analiz sonuçları                                                                 | 41       |
| Şekil 4.2  | Kalsitik-brusit hammaddesinin SEM görüntüleri                                                             | 43       |
| Şekil 4.3  | Kalsitik-Brusitin XRD analiz sonuçları                                                                    | 43       |
| Şekil 4.4  | 1100 °C’de sinterlenen Kalsitik–Brusitin XRD analiz sonucu                                                | 45       |
| Şekil 4.5  | 1400 °C’de sinterlenen Kalsitik–Brusitin XRD analiz sonucu                                                | 46       |
| Şekil 4.6  | 1550 °C’de 2 saat sinterlenen Kalsitik–Brusitin<br>XRD analiz sonucu                                      | 46       |
| Şekil 4.7  | 1550 °C’de 4 saat sinterlenen Kalsitik –Brusitin<br>XRD analiz sonucu                                     | 47       |
| Şekil 4.8  | 1550 °C’de 6 saat sinterlenen Kalsitik–Brusitin<br>XRD analiz sonucu                                      | 47       |
| Şekil 4.9  | % 0.5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katkılı 1650°C’de 4 saat sinterlenmiş dolomitin<br>XRD analiz sonucu | 48       |
| Şekil 4.10 | Kalsitik-Brusitin 1700°C’de 6 saat beklenerek elde edilen<br>klinkerin XRD analiz sonucu                  | 49       |
| Şekil 4.11 | 1550°C’de 2 saat sinterlenen Kalsitik-Brusitin SEM analizi                                                | 50       |
| Şekil 4.12 | 1550°C’de 4 saat sinterlenen Kalsitik-Brusitin SEM analizi                                                | 50       |
| Şekil 4.13 | 1550 °C’de 6 saat sinterlenen Kalsitik-Brusitin SEM analizi                                               | 51       |
| Şekil 4.14 | 1550 °C’de 6 saat sinterlenen Kalsitik-Brusitin EDX analizi                                               | 51       |

|            |                                                                      |    |
|------------|----------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.15 | Numunelerin bulk yoğunluk değişim grafiği                            | 53 |
| Şekil 4.16 | Numunelerin soğuk basma dayanımlarının değişim grafiği               | 55 |
| Şekil 4.17 | KB1 numunesinin XRD analiz sonucu                                    | 56 |
| Şekil 4.18 | KB2 numunesinin XRD analiz sonucu                                    | 56 |
| Şekil 4.19 | KB3 numunesinin XRD analiz sonucu                                    | 57 |
| Şekil 4.20 | Kümaş A.Ş'den alınan reçine bağlı dolomit tuğlanın XRD analiz sonucu | 57 |
| Şekil 4.21 | KB1 numunesinin SEM analiz sonucu                                    | 58 |
| Şekil 4.22 | KB2 numunesinin SEM analiz sonucu                                    | 59 |
| Şekil 4.23 | KB2 numunesinin EDX analiz sonucu                                    | 59 |
| Şekil 4.24 | KB3 numunesinin SEM analiz sonucu                                    | 60 |
| Şekil 4.25 | KB3 numunesinin EDX analiz sonucu                                    | 60 |
| Şekil 4.26 | STD numunesinin SEM analiz sonucu                                    | 61 |
| Şekil 4.27 | Cürufun numune yüzeylerindeki yayılma alanlarının karşılaştırılması  | 63 |
| Şekil 4.28 | KB1 numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi                     | 65 |
| Şekil 4.29 | KB1 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi                     | 66 |
| Şekil 4.30 | KB1 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi                           | 67 |
| Şekil 4.31 | KB1 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi                           | 67 |
| Şekil 4.32 | KB1 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi            | 68 |
| Şekil 4.33 | KB1 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi            | 68 |
| Şekil 4.34 | KB2 numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi                     | 69 |
| Şekil 4.35 | KB2 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi                     | 70 |
| Şekil 4.36 | KB2 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi                           | 71 |
| Şekil 4.37 | KB2 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi                           | 71 |
| Şekil 4.38 | KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi            | 72 |
| Şekil 4.39 | KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi            | 72 |

|            |                                                              |    |
|------------|--------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.40 | KB3 numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi             | 73 |
| Şekil 4.41 | KB3 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi             | 74 |
| Şekil 4.42 | KB3 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi                   | 75 |
| Şekil 4.43 | KB3 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi                   | 75 |
| Şekil 4.44 | KB3 numunesinin cüruftan etkilenen<br>bölgesinin SEM Analizi | 76 |
| Şekil 4.45 | KB3 numunesinin cüruftan etkilenen<br>bölgesinin EDX analizi | 76 |
| Şekil 4.46 | STD numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi             | 77 |
| Şekil 4.47 | STD numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi             | 78 |
| Şekil 4.48 | STD numunesinin ara bölgenin SEM analizi                     | 79 |
| Şekil 4.49 | STD numunesinin ara bölgenin EDX analizi                     | 79 |
| Şekil 4.50 | STD numunesinin cüruftan etkilenen<br>bölgesinin SEM analizi | 80 |
| Şekil 4.51 | STD numunesinin cüruftan etkilenen<br>bölgesinin EDX analizi | 80 |

## RESİMLER DİZİNİ

|           | Sayfa No                                                                                 |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Resim 3.1 | İçerisine hammadde konulan krozenin<br>sinterleme öncesinde fırın içerisindeki görüntüsü |
| Resim 3.2 | Refrakter fabrikasında ki temper fırın                                                   |
| Resim 3.3 | Numunelerin parafin ile kaplanması                                                       |
| Resim 3.4 | Korozyon testi için delik açılan silindirik numuneler                                    |
| Resim 3.5 | Kare prizma korozyon test numuneleri                                                     |
| Resim 4.1 | KB1-katkısız korozyon numunesi                                                           |
| Resim 4.2 | KB2-seramik fiber katkılı penetrasyon numunesi                                           |
| Resim 4.3 | KB3-metalik fiber katkılı penetrasyon numunesi                                           |
| Resim 4.4 | STD-Kümaş A.Ş'den alınan tuğladan<br>hazırlanan penetrasyon numunesi                     |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                      | Sayfa No |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Çizelge 2.1 Pişmemiş silika tuğlanın faz dönüşümleri ile boyutları arasındaki ilişki | 6        |
| Çizelge 3.1 Seramik elyafın kimyasal analizi                                         | 29       |
| Çizelge 3.2 Metal katkının (Ç 1040 ve Ç 1060 çeliklerinin) kimyasal analizi          | 30       |
| Çizelge 3.3 BOF cürufunun XRF sonucu                                                 | 30       |
| Çizelge 3.4 Fırının 1550°C’de hammaddenin sinterleme rejimi                          | 32       |
| Çizelge 3.5 Kalsitik-Brusitin tane boyut dağılımı ve karışımında kullanıldığı miktar | 33       |
| Çizelge 3.6 Kullanılan reçete                                                        | 33       |
| Çizelge 4.1 Kalsitik-Brusitin kimyasal analiz sonuçları                              | 40       |
| Çizelge 4.2 DTA analizinden elde edilen pikler                                       | 41       |
| Çizelge 4.3 DTA analizinden elde edilen sonuçlar                                     | 42       |
| Çizelge 4.4 TGA analizinde gelişen ağırlık kayıpları                                 | 42       |
| Çizelge 4.5 1550 °C’de 6 saat Sinterlenen Kalsitik-Brusitin EDX analizi              | 52       |
| Çizelge 4.6 Hacim ağırlık (bulk yoğunluk) testlerinin sonuçları                      | 52       |
| Çizelge 4.7 Soğuk basma dayanımının numunelere göre değişimi                         | 54       |
| Çizelge 4.8 KB2 numunesinin EDX analiz sonucu                                        | 59       |
| Çizelge 4.9 KB3 numunesinin EDX analiz sonucu                                        | 61       |
| Çizelge 4.10 KB1 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi                        | 66       |
| Çizelge 4.11 KB1 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi                              | 67       |
| Çizelge 4.12 KB1 numunesinin cüruftan etkilen bölgesi EDX analizi                    | 69       |
| Çizelge 4.13 KB2 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi                        | 70       |
| Çizelge 4.14 KB2 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi                              | 71       |
| Çizelge 4.15 KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi               | 73       |
| Çizelge 4.16 KB3 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi                        | 74       |
| Çizelge 4.17 KB3 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi                              | 75       |



|              |                                                           |    |
|--------------|-----------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 4.18 | KB3 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi | 77 |
| Çizelge 4.19 | STD numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi          | 78 |
| Çizelge 4.20 | STD numunesinin ara bölgesinin EDX analizi                | 79 |
| Çizelge 4.21 | STD numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi | 81 |

## 1. GİRİŞ

Bazik refrakter  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  içeren tuğlalar ve tozlarıdır. Bu refrakterler çimento endüstrisinde ve büyük ölçüde metalürji endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Özellikle bazik karakterli cüruflara olan dayanımları ile bilinirler. Yüksek sıcaklıklara dayanabilirliklerinden dolayı kullanıldığı fırınların ergitme gücünü arttıırırlar (Ceylantekin 2009).

Dolomitik tuğlalar bazik refrakterlerin önemli bir çeşididir. Dolomitik tuğla üretiminde dolomit ( $\text{CaO-MgO}$ ) hammaddesi kullanılır. Bu tuğlaların dezavantajı havada ki nemi çekip çabuk hidratize olmalarıdır. Bu durumun önüne geçilmek için dolomit hammaddesinin öncelikle yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi gerekmektedir. Refrakter fabrikalarında ocaktan alınan dolomit hammaddesi öncelikle sinterlenir. Daha sonra boyut küçültme harman hazırlama gibi işlemlere geçilir. Sinterleme işleminde literatürde yapılan araştırmalara göre az miktarlarda birtakım katkılar kullanılmaktadır. Bu konuyla ilgili Rodriguez ve Ark., Chen ve Ark. zirkon ilavesi ile sinterleme işlemini yapmışlardır (Rodriguez 2001, Chen 2007). Ayrıca Martinez ve Ark., ile Yeprem ve Ark. dolomiti sinterlerken demir oksit ilaveleri kullanmışlardır (Martinez 2009, Yeprem 2004). Burada kullanılan katkıların kullanılma amacı yapıda ki serbest kalsiyum oksitleri ( $\text{CaO}$ ) bağlayıp,  $\text{CaZrO}_3$  gibi yapılar elde ederek daha kararlı hale getirmektir (Takamiya 1998).

Ayrıca son yıllarda sentetik olarak elde edilen dolomitten (daha az kirlilik içerir) dolomitik tuğlalar üretilmekte ve elde edilen sonuçlar doğal dolomite göre daha iyi olmaktadır. Sentetik olarak  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$ 'lerin bir araya getirilmesi ile elde edilen hammaddeden tuğla yapılır ve teknik özelliklerin iyi yönde geliştiği belirtilmiştir (Takamiya 1998). Bu noktada Afyon Bölgesi kalsitik-brusitleri ( $\text{CaCO}_3.\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) çok az kirlilik içeren bir hammadde oluşu ve kimyasal olarak dolomite benzerliği ile bu refrakterlerde kullanılabilir olduğu düşünülmektedir. Buna dayanarak, bu çalışmanın amacı metal/seramik katkılı Afyon Bölgesi kalsitik-brusitlerinin bazik refrakter üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1 Refrakterin Tanımı ve Sınıflandırılması**

Yüksek sıcaklıkta katı, sıvı ve gazların fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzemelere refrakter malzemeler denir. Refrakter malzemeler, ergime noktası minimum 1580°C olan, sert yapıya sahip inorganik maddelerden meydana gelmiştir (Erdoğan vd. 1995).

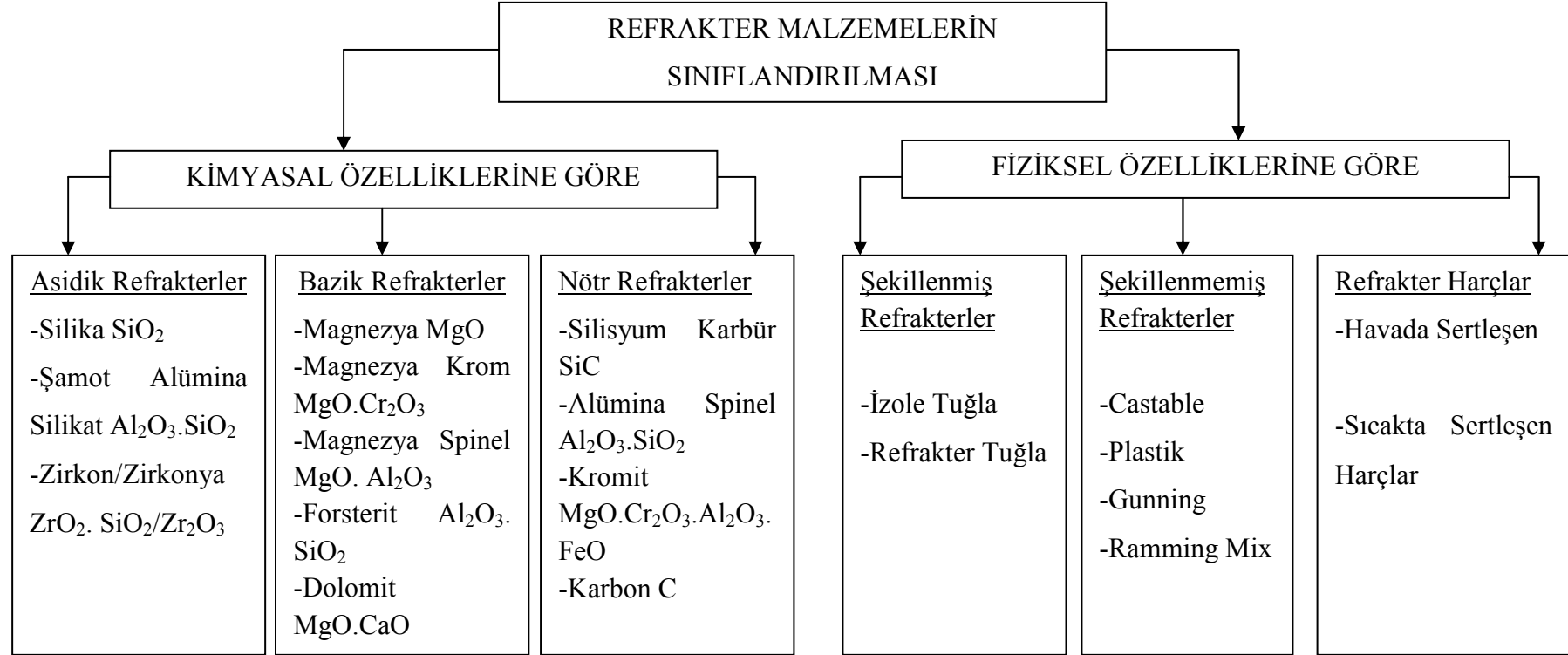
Bu malzemeler, yüksek sıcaklıklarda kararlılığını koruyan, değişen sıcaklıklarda aşınma, darbe, termal şok ve kimyasal atak gibi zorlanmalara dayanıklı metalik olmayan malzemelerdir (Agboola et al. 2009).

Refrakter malzemeler, farklı özelliklerdeki bileşenlerden oluşan heterojen kompozit malzemelerdir. Bu malzemelerin mekanik özellikleri kimyasal bileşim ve çalışma sıcaklığına göre değişmektedir. Bu nedenle, çalışma koşullarına uygun refrakter malzeme seçmek önemlidir (Köksal 2009).

Refrakter malzemeler, demir çelik ve çimento endüstrisinde üretim ve ısıtma işlemlerinde aşamalarında yüksek sıcaklığa dayanıklı bir katman olarak kullanılmaktadır. Kullanım sırasında, ergimiş metaller, cüruf ve gaz ile temasta olup, kimyasal, fiziksel ve termal etkilere maruz kalmaktadır (Köksal 2009).

#### **2.1.1 Fiziksel Olarak Sınıflandırma**

Refrakter malzemeler şekillendirilme durumuna göre şekillenmiş, şekillenmemiş ve refrakter harçlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar.



Şekil 2.1 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

#### **2.1.1.1 Şekillenmiş Refrakterler**

Refrakter malzemeler şekillendirilme durumuna göre aşağıdaki gibi adlandırılır.

- Refrakter Tuğla
- İzole Tuğla

#### **2.1.1.2 Şekillenmemiş Refrakterler**

Refrakter malzemeler şekillendirilmediği takdirde aşağıdaki gibi isimlendirilir.

- |                   |                                |
|-------------------|--------------------------------|
| 1. Dökülebilirler | 3. Püskürtme refrakterler      |
| 2. Dövme harçlar  | 4. Şekillenebilir refrakterler |

#### **2.1.1.3 Refrakter Harçlar**

Tuğla örümü sırasında kullanılan refrakter harçlar aşağıdaki gibi isimlendirilir

- Havada sertleşen harçlar
- Sıcakta sertleşen harçlar
- Suda sertleşen harçlar

#### **2.1.2 Kimyasal Olarak Sınıflandırma**

Refrakter malzemeler, kimyasal yapısına göre, asidik, bazik ve nötr olarak 3 ana grupta toplanmaktadır.

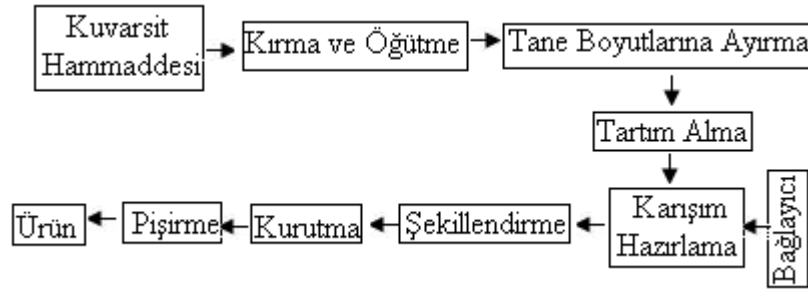
### 2.1.2.1 Asidik Refrakterler

Bu gruba giren refrakter tuğlalar başlıca RO<sub>2</sub> grubu içerirler. Buna göre asidik refrakter tuğlalar içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

- Silika : SiO<sub>2</sub>
- Şamot (Fireclay)/Alümina Silikat : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SiO<sub>2</sub>
- Zirkon/Zirkonya : ZrO<sub>2</sub>. SiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.1.2.1.1 Silika Refrakterler

Silika tuğlalar, kuvarsitin sönmüş kireç ile muamelesiyle elde edilen tipik asidik refrakterlerdir.



Şekil 2.2 Silika refrakterlerin üretim akım şeması (Takamiya 1998)

Silika refrakter tuğlaların pişirilmesinde, kuvarsın alfa fazından beta fazına dönüşümü dikkate alınmalıdır. Aşağıdaki Çizelge 2.2’de pişmemiş bir tuğlanın faz dönüşümleri ile boyutları arasındaki ilişki görülmektedir.

Silika tuğlalar yük altında yüksek refrakterlik özelliğine sahip olmalarına rağmen, yumuşama noktasına ulaşıldığında aniden çökmektedirler.

Düşük sıcaklıklarda sıcaklık dalgalanmalarıyla silika tuğlalarda kolayca çatlamalar oluşur. Bu da tipik tuğla dökülmesi olarak kendini gösterir. Yüksek sıcaklıklarda sıcaklık değiştirme direnci ve mekanik mukavemeti yüksektir.

Çizelge 2.1 Pişmemiş silika tuğlanın faz dönüşümleri ile boyutları arasındaki ilişki (Takamiya 1998)

| Sıcaklık °C | Faz Değişimi                                                       | % Lineer Değişim | % Hacimsel Değişim |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
| 117-163     | $\alpha \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow \beta_2$ -tridimit | +0.17            | +0.5               |
| 200-210     | $\alpha \leftrightarrow \beta$ -kristobalit                        | +1.00            | +2.00-2.80         |
| 573         | $\alpha \leftrightarrow \beta$ -kuvars                             | +0.26-0.45       | +0.86-1.30         |
| 870         | $\beta$ -kuvars $\rightarrow \beta_2$ -tridimit                    | +5.5             | +14.4              |
| 1250        | $\beta$ -kuvars $\rightarrow \beta$ -kristobalit                   | +6.60            | Yaklaşık +17.4     |
| 1470        | $\beta$ -tridimit $\rightarrow \beta$ -kristobalit                 | +1.05            | –                  |
| 1670        | $\beta_2$ -tridimit $\rightarrow$ Eriyik                           | +1.05            | –                  |
| 1713        | $\beta$ -kristobalit $\rightarrow$ Eriyik                          | –                | Yaklaşık           |

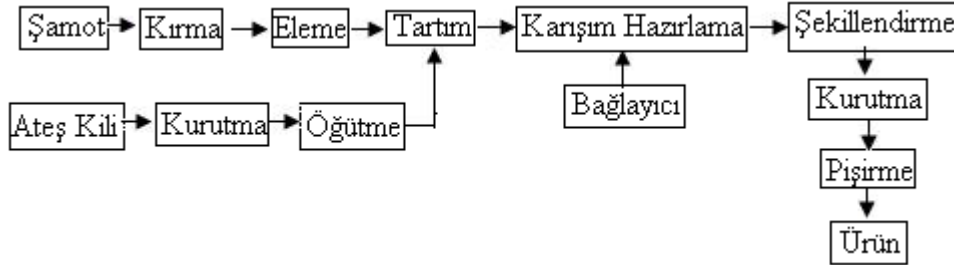
Silika tuğlalar diğer tuğlalarla karşılaştırıldığında düşük özgül ağırlık ve yüksek ısı iletkenliğe sahiptirler. Ayrıca asidik cüruflara karşı yüksek direnç gösterirler. Dolayısıyla, kok fırınlarında, elektrik ark fırınlarında, cam ergitme fırınlarında ve Siemens Martin fırın kapaklarında kullanılırlar (Erdoğan vd. 1995, Takamiya 1998).

#### 2.1.2.1.2 Şamot (Fireclay)/Alümina Silikat Refrakterler

Alümina Silikat tuğlalar, refrakter tuğlalar içinde oldukça geniş yer kaplar. Her çeşit endüstriyel fırınlarda kullanılır. Alümina silikat tuğla üretilirken pişme esnasında kristal suyun ayrılmasıyla ağırlığından % 10-15’lik azalma gösterirler. Bunun sonucunda tuğlada çekme ve çatlaklar görülebilir.

Düşük ısı genleşme ve ısı iletkenlik gösterirler, aşınma ve korozyona karşı dirençleri oldukça yüksektir ve termal şok direnci yüksek bir refrakterdir. Yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet gösterirler.

Kok fırınlarında, çimento fırınlarında, kireç fırınlarında, yüksek ısıtma ünitelerinde, tav ocaklarında ile döküm yollarında ve potalarda sıklıkla tercih edilirler (Erdoğan vd. 1995).



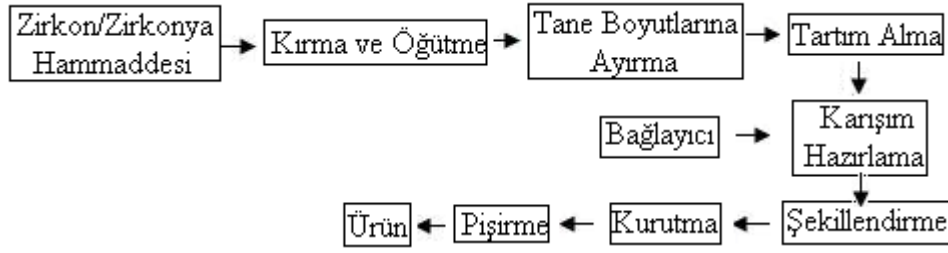
Şekil 2.3 Fireclay tuğlasının üretim akım şeması (Takamiya 1998)

#### 2.1.2.1.3 Zirkon/Zirkonya Refrakterler

Zirkon tuğlalar iyi bir aşınma direncine, ergimiş metal ve camlara karşı düşük ıslanabilirlik ve mükemmel bir korozyon direncine sahiptirler. Alümina ile beraber kullanıldığında parçalanmalara ve korozyona karşı daha yüksek dayanım gösterirler. Zirkon tuğlalar, cam fırınlarında, tundiş astarlarında ve çelik döküm astarlarında kullanılırlar.

Zirkonya tuğlalar yüksek ergime noktasına (2710 °C), düşük termal iletkenliğe ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Ergimiş metallere karşı düşük ıslanabilirlik gösteren malzemelerdir. Zirkonya tuğlalar, petrokimya endüstrisinde, katalitik fırınlarda (cat-crackers) ve sürekli çelik ergitme proseslerinde nozullar için kullanılır. Aşağıda ki Şekil 2.4 de bir Zirkon/Zirkonya tuğlasının üretim akım şeması verilmiştir (Takamiya 1998).





Şekil 2.4 Zirkonya tuğlasının üretim akım şeması (Takamiya 1998)

### 2.1.2.2 Nötr Refrakterler

Bu gruba giren refrakter tuğlalar başlıca  $R_2O_3$  veya  $RO.R_2O_3$  grubu içerirler. Nötr refrakter tuğlalar içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler (Erdoğan vd. 1995).

|                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Yüksek Alümina (Alümina-spinel) | : $Al_2O_3$ . $SiO_2$           |
| Kromit                          | : $MgO.Cr_2O_3$ . $Al_2O_3.FeO$ |
| Silikon Karbür                  | : $SiC$                         |
| Karbon                          | : $C$                           |

#### 2.1.2.2.1 Yüksek Alümina (Alümina-Spinel) Refrakterler

Yüksek alümina tuğlalar  $Al_2O_3$  içeriği % 45’den büyük  $Al_2O_3$ -  $SiO_2$  bileşen grubundan refrakterlerdir.

Yüksek refrakterlik gösterirler, aşınmaya karşı dayanıklıdırlar, soğukta ve sıcakta yüksek basınca mukavemet gösterirler. Asidik cüruflara karşı düşük, bazik cüruflara karşı yüksek dayanım gösterirler (Erdoğan 1995). Ayrıca  $MgO$  ilavesi ile in-situ  $MgO$ - $Al_2O_3$ -spinel oluşumu desteklenmekte, böylece cüruftan gelmesi muhtemel  $Fe^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  yayılımını frenleyerek, cürufa karşı dirençli yapı güçlendirilebilmektedir (Yıldırım 2006). Alümina silikat tuğlalara nazaran termal iletkenliği yüksektir.  $Al_2O_3$  içeriği arttıkça orantılı olarak iletkenliği de artmaktadır.

Elektrik ark ocağı kapağı ve duvarlarında, çimento fırınlarında, nozzle ve stoperlerde, arıtma fırınlarında ve cam ergitme fırınlarında kullanılırlar (Erdoğan vd. 1995).

#### **2.1.2.2.2 Kromit Refrakterler**

Krom tuğlalar, çelik üretim fırınlarında asidik ve bazik tuğlaların arasında, yöndeş reaksiyonu önlemek amacıyla kullanılırlar.

Sıcaklık değişikliklerine karşı oldukça duyarlıdırlar, termal şoka karşı oldukça zayıf direnç gösterirler, yüksek sıcaklıklarda sıkışma direnci ve yük altında refrakterlikleri oldukça zayıftır, ısı genleşmesi ve iletkenliği düşüktür ve bazik cüruflara karşı direnci yüksektir. Tav ocaklarında kullanılırlar (Erdoğan vd. 1995).

#### **2.1.2.2.3 Silisyum Karbür Refrakterler**

Silisyum karbür refrakterler oksit olmayan refrakterlerin temel yapı taşıdır. Silisyum karbür refrakterler karakteristiklerinden dolayı oksit refrakterlerin sahip olmadığı birçok iyi özelliğe sahiptir. Yüksek termal iletkenlik, yüksek parçalanma dayanımı, yüksek aşınma dayanımı, oksitleyici olmayan cüruflara karşı yüksek korozyon dayanımı ve yüksek sertlik gibi özellikleri vardır.

Bütün bu özelliklere dayanarak, Silisyum karbür refrakterler buhar kazanlarında, demir olmayan metalleri ergitmede kullanılan fırınlarda (tabanında, duvarlarında ve tavanında), ısı değişim tüplerinde, seramik endüstrisinde kullanılan tünel fırınlarda, atık yakma fırınlarında (duvar ve taban) ve daha birçok uygulamada kullanılırlar. Ne var ki, bu refrakterler genelde oksit refrakterlere göre daha pahalıdırlar (Takamiya 1998).

#### 2.1.2.2.4 Karbon Refrakterler

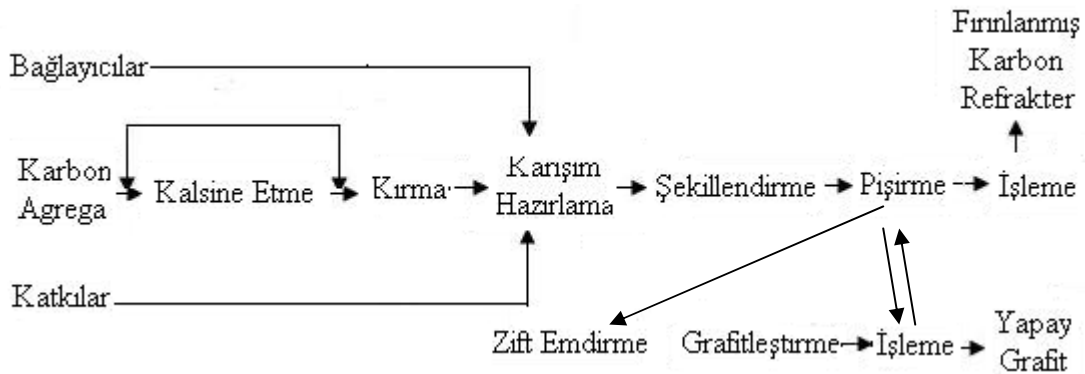
Karbon bir bileşim yerine doğadan alındığı gibi kullanılan tek refrakter malzemesidir. En geniş kapsamda karbon refrakterler, kok, antrasit, doğal grafit ve yaklaşık 1200 °C’ de fırınlanan ya da 2500 °C’nin üstünde grafitlenen yapay grafiti içerir.

Sıradan seramik refrakterlerin tersine, karbon refrakterler elektriksel iletkenler, yüksek termal iletkenliğe ve üstün termal şok direncine sahiptirler. Ayrıca, ergimiş metallere ve cüruflara karşı çok dayanıklıdır.

Büyük ebatlarda kolayca üretilmeye izin verirler ve kolayca işlenebilirler. Bu nedenle, çoğunlukla maden ergitme ocaklarında, elektrik ark fırınlarında, döküm ocaklarında, potalarda ve döküm yolluklarında kullanılırlar.

Karbon refrakterlerin dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda karbon dioksit, oksijen ve su buharı ile kolayca okside olabilesidir.

Karbon refrakterler için kullanılan hammaddeler, Petro kok, zift kok, metalürjik kok, kalsine edilmiş antrasit, doğal grafit, yapay grafit ve diğer dolgu maddeleri ve zift, katran, fenolik reçine ve diğer bağlayıcılardır. Aşağıdaki Şekil 2.5’de karbon refrakterlerin genel üretim akım şeması verilmiştir (Takamiya 1998).



Şekil 2.5 Karbon refrakterlerin üretim prosesi (Takamiya 1998)

### 2.1.2.3 Bazik Refrakterler

Bu gruba giren refrakter tuğlalar ise başlıca RO grubu içerirler. Bazik refrakter tuğlalar da içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

|                 |                                                    |
|-----------------|----------------------------------------------------|
| Magnezya        | : MgO                                              |
| Magnezya-Krom   | : MgO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               |
| Magnezya-Spinel | : MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               |
| Forsterit       | : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> |
| Dolomit         | : MgO.CaO                                          |

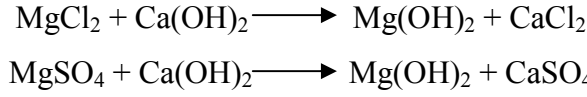
#### 2.1.2.3.1 Magnezya Refrakterler

Magnezya refrakterler, bazik refrakter grubunda önemli bir yere sahiptir ve yüksek refrakterlikleriyle (MgO'nun ergime noktası 2800 °C) karakterize edilirler. Magnezya refrakterler demir ve çelik üretim teknolojisinin gelişmesinde önemli bir role sahiptir (Takamiya 1998). Magnezyanın önemi onun; yüksek refrakterliğinden, kabul edilebilir düzeyde ki hidratasyon direncinden, yüksek sıcaklık ve bazik ortamlardaki kimyasal kararlılığından kaynaklanır (Bilgiç 1998). Fakat hammaddenin kendi özelliği olan, küçülme ve yüksek genleşme gibi özellikleri ve ya da demir oksit, kalsit, silika gibi impuritelere sahip olması onun dezavantajıdır. Bu sebeple, magnezya refrakterlerin performansının arttırması, alümina, krom, karbon ve dolomit gibi diğer malzemelerle kombine edilmesine bağlıdır (Takamiya 1998).

Magnezit tuğla, denizden elde edilen deniz suyu magneziti veya doğal magnezitin sinterleşmesi sonucu elde edilen magnezit klinkerden (sinter magnezit) üretilir (Erdoğan vd. 1995).

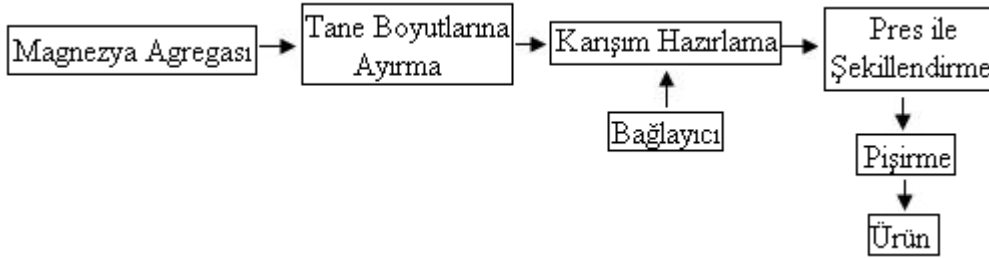
Doğal olarak çıkarılan magnezit, yüksek sıcaklıkla kullanılabilir refrakter agrega haline getirilir.

Deniz suyundan elde edilen magnezit; deniz suyundaki klor ve sülfat tuzlarından 2.15 g/l  $Mg^{++}$  çöktürülmesi ile oluşur. Çözünmeyen  $Mg(OH)_2$ , aşağıdaki reaksiyonlara göre deniz suyundan elde edilir:

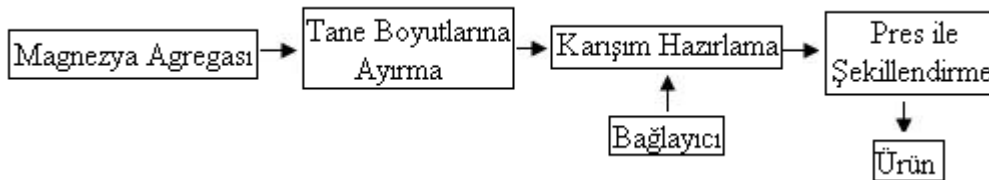


Yukarıdaki reaksiyonlardan elde edilen  $Mg(OH)_2$  magnezya klinkeri yapmak için genellikle döner fırınlarda pişirilmesi ile elde edilir. Pişirme sıcaklığına bağlı olarak farklı şekillerde karakterize edilirler. İnce tozlar düşük sıcaklık kullanımıyla kimyasal olarak aktif hale gelir. Ancak klinkerler yüksek sıcaklıkta sinterlenirler ve hard-burned ya da dead burned diye adlandırılırlar. Ayrıca gelişmiş kristal yapıya sahiptirler ve aktiviteleri çokça düşürülür.

Yoğun kristalin magnezya agregaları doğal magnezitin ya da deniz suyu magnezyasının eritilmesi, soğutulması ve kırılmasıyla fused magnezya üretilir (Takamiya 1998). Magnezya tuğlalar pişmiş ve pişmemiş tuğlalar olarak iki tip olarak üretilirler. Şekil 2.6 ve Şekil 2.7 de pişmiş ve pişmemiş magnezya tuğların üretim akım şemaları görülmektedir.



Şekil 2.6 Pişmiş magnezya tuğla akım şeması (Takamiya 1998)



Şekil 2.7 Pişmemiş magnezya tuğla akım şeması (Takamiya 1998)

Magnezya tuğlaların yüksek refrakterlik, yüksek yük altında refrakterlik, yüksek ısı iletkenlik özellikleri vardır. Ayrıca ısı genleşmeleri büyüktür ve termal şok dirençleri zayıftır. Ancak bazik cüruflara karşı yüksek direnç gösterirler (Erdoğan vd. 1995).

Çimento döner fırınları, konverterlerde çelik ve kireç fırınlarında, demir dışı metal endüstrisinde ve cam endüstrisinde kullanılırlar (Erdoğan vd. 1995, Othman et al. 2005, Han et al. 2007).

#### **2.1.2.3.2 Magnezya-Krom Refrakterler**

Krom magnezit tuğlalarda kromit ve sinter magnezit kullanılır. Krom tuğla ve magnezit tuğlanın zayıf noktalarını gidermek için araştırılıp geliştirilen bir refrakter çeşitlidir. MgO içeriği % 50'den küçük olan tuğlalara krom-magnezit tuğla, MgO içeriği % 50'den büyük olan tuğlalara magnezit-krom tuğla denmektedir (Erdoğan vd. 1995). Refrakterlerin  $Cr_2O_3$  içeriği uygulama alanına bağlı olarak değişir (Haldar et al. 2004).

Krom ve sinter magnezit değişik karışım oranlarında hazırlanarak değişik özelliklere sahip krom-magnezit tuğlalar elde edilir. Bu özellikleri nedeni ile tanımlanması kolay değildir. Örneğin, MgO içeriği fazla olduğunda, yük altında refrakterlik, bazik cüruflara karşı, ısı genleşme ve ısı direnç olacaktır. Bununla birlikte ani sıcaklık değişimlerine dayanımı kromit ve magnezit tuğlaya nazaran yüksektir. Aslen, kromit-magnezit tuğlalar bazik siemens-martin fırınları için geliştirilmiştir. Bununla birlikte çeşitli endüstriyel fırınların önemli kısımlarında geniş kullanım alanı bulmuştur (Erdoğan vd. 1995). Ayrıca manyezit-krom ve krom-manyezit refrakterler yüksek sıcaklıkta mukavemet gerektiren alanlarda, bazik cüruf ve ergimiş metal ataklarına karşı gösterdiği dirençten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Ceylantekin 2006). Çoğunlukla çelik, çimento ve bakır endüstrilerinde yüksek refrakterliği, yüksek ısı kararlılığı, kısmen düşük termal genleşmesi ve cüruflara karşı olan dayanımı sebebi ile magnezya-krom refrakterler bu endüstrilerde kullanılırlar (Haldar 2004).

#### 2.1.2.3.3 Magnezya-Spinel Refrakterler

Magnezya-Spinel refrakterler çok iyi termal şok dayanımına ve yüksek refrakterlik özelliğine sahip olmalarına rağmen (Takamiya 1998) mekanik özellikleri oldukça düşüktür. (Ceylantekin 2006) Magnezya-krom refrakterlerden daha iyi özelliklere sahiptirler ve onların yerine kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir (Takamiya 1998). Bu refrakterlerin temel avantajları; düşük ısıl genleşme katsayıları, termo-mekanik gerilmelere karşı yüksek direnç, yakıt ve kül tortularına karşı kimyasal direnç olarak ifade edilmektedir (Ceylantekin 2006). Korozyon dayanımları Magnezya-Krom refrakterlerinki kadar iyi olmasada, Magnezya-Spinel refrakterlerin termal şok dayanımları çok iyidir. Bu nedenle de, sıcaklık değişimlerinin geniş olduğu döner fırınların soğutma ve geçiş zonlarında kullanılırlar.

Spinel refrakterler ağırlıkça % 50  $Al_2O_3$  ve % 50  $MgO$  ya da % 70  $Al_2O_3$  ve % 30  $MgO$  kullanılır. Magnezya-Spinel refrakterlerde, % 98 oranında deniz suyu magnezyası kullanılır. Ancak daha düşük maliyetlerde üretim yapabilmek için deniz suyu magnezyası yerini doğal magnezya agregasına bırakmıştır. Magnezya-Spinel refrakterlerin üretiminde; tane boyutlarına ayrılan hammadde karıştırılır, şekillendirilir ve pişirilir (Takamiya 1998).

#### 2.1.2.3.4 Forsterit Refrakterler

Forsterit refrakterler ana bileşenleri  $MgO$  ve  $SiO_2$  olan magnezyum-silikat ürünleridir. Yüksek  $MgO$  içerikli forsterit ve serpantin tipik malzemeleridir. Ana bileşeni olan magnezyum silikat cevheri hidrate olabilen ve olamayan mineral fazlarını bünyesinde barındırır. Serpantin yüksek su içeriğinden dolayı ön fırınlama sonrası kullanılır.

Forsterit ve serpantin ısıtıldığında  $MgO$ ,  $SiO_2$  ve  $Fe_2O_3$  bozunumu meydana gelir. Böylece  $2MgO.SiO_2$  ve  $MgO.Fe_2O_3$  gözlenir.

Forsteritli ve serpantinli refrakterlerle refrakterlik, korozyon direnci eksikliği ve yüksek sıcaklık mukavemeti gözlenir. Genelde, magnezya matriksi kuvvetlendirmek için ilave edilir.

Bu tip refrakterler, bakır ve kurşun arıtma fırın raflarında, düşük frekans indüksiyon fırınlarında çimento ve dolomit sinter döner fırınlarında kullanılmıştır. Bugünlerde magnezit krom veya spinel refrakter daha kararlı ve uzun ömürlerinden dolayı bunların yerine gelmişlerdir (Takamiya 1998).

Yüksek impürite içerdikleri nedeniyle hammaddelerin özelliklerini geliştirmek zor olmaktadır. Forsterit tuğlaların özellik ve performanslarının artırılmasında yeniden kristallenmiş forsterit tuğlalar en iyi özellikleri sağlayan refrakter ürünleridir (Takamiya 1998).

#### **2.1.2.3.5 Dolomit Refrakterler**

Dolomitik refrakterler çelik yapım prosesleri için önemli malzemelerdir. Nem çekici CaO ve MgO oksitlerine sahiptir. Bu nedenle dolomit öncelikle döner fırınlarda yüksek sıcaklıklarda sinterlenir. Sinterleme işleminden sonra hammaddenin hacim yoğunluğu artarken porozitesi azalır. Sinterleme işlemi pişmiş dolomitlerin uzun sürelerde stoklanabilmesi için çok önemli bir prostestir. Dolomitik refrakterler Bölüm 2.2’de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

### **2.2 Dolomitik Refrakterler**

Dolomitik refrakterler MgO-CaO bileşimlidirler, kalsiyum ve magnezyum ile onlara bağlı karbonatlardan oluşan ( $MgCO_3.CaCO_3$ ) doğada doğal olarak bulunan dolomit mineraline dayanırlar (Takamiya 1998). Ayrıca, CaO/MgO oranı 1.7’den az olan kayalardır. Özellikle CaO/MgO oranı 1.45-1.7 arasında olan dolomitler refrakter sanayinde kullanılmaktadırlar (Boztaş 2009).

Dolomit minerali, diğer refrakter hammaddeleri gibi doğrudan kullanılamaz, öncelikle yüksek sıcaklık sinterlemesiyle karbonatları uzaklaştırılıp, oksitlerine ( $CaO.MgO$ ) dönüştürülmesi gerekir. Sinterleme sonrası bu malzeme periklas ve kirece dönüşerek



doloma adını alır. Doloma (CaO.MgO) dolomit refrakter üretimi için kullanılan ara üründür.

Dolomit agregalarındaki CaO, havadaki nem ile kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) oluşturmaya yönelir. Bu yönelme sonucunda, malzemenin tozlarına ayrışması (hidratasyon) sebebiyle, bu reaksiyona hacimsel bir genleşme eşlik eder. Bununla birlikte, dolomitin pişirilmesinde, (hidratasyon olayını engellemek için) demir ve silika bileşikleri eklenerek CaO, kalsiyum ferrite ve kalsiyum silikata dönüştürülür, böylece dolomit kararlı bir yapıya sahip olur. Yani yapıda hiç serbest CaO bulunmaz. Fakat geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda tamamen kararlı dolomit, bazik cüruflara karşı dayanıksız bulunmuştur, yani eğer dolomit tam olarak kararlı hale getirildiğinde, onun bütün avantajlarından yararlanılamaz. Daha sonraları, içerisinde kararlı ve serbest CaO barındıran yarı kararlı dolomit agregaları geliştirilmiştir. Yapısal olarak yarı kararlı dolomit agrega taneleri, dış kısımlarda daha yüksek oranda kalsiyum ferrit ve kalsiyum silikat içeriği bulunurken, serbest CaO iç kısımlarda kalır.

Ayrıca son yıllarda doğal dolomit içermeyen sentetik dolomit klinkeri, geliştirilmiştir. Kalsiyum hidroksit magnezyum hidroksit ve az oranda demir bileşimleri karıştırılır ve yüksek sıcaklıkta pişirilir. Sentetik dolomit klinkerinde, kirliliğin daha az olması ve korozyon dayanımı artışı gibi özellikler için kompozisyon doğrudan ayarlanabilir. Dolomitik tuğlalar katran bağlı, pişmiş tuğlalar ve pişmemiş-magnezya karbon refrakterler olarak üretilirler.

## **2.2.1 Dolomitik Refrakterlerin Sınıflandırılması**

### **2.2.1.1 Katran Bağlı Tuğlalar**

Katran Bağlı Tuğlalar tane boyutlarına ayrılmış dolomit ve magnezya agregalarının kömür katranı veya zift katranı ile karıştırılması ile elde edilir. Daha sonra karışım preslenir ve 200-400 °C’ de temperlenir. Isıl işlemin düşük sıcaklıklarda yapılmasından

dolayı üretim maliyetleri düşüktür. Bağlayıcı olarak karbon kullanılmasıyla katran bağlı tuğlalar, ergimiş çelik ve cüruflara karşı yüksek derecede dayanıma sahiptir.

#### **2.2.1.2 Pişmiş Tuğlalar**

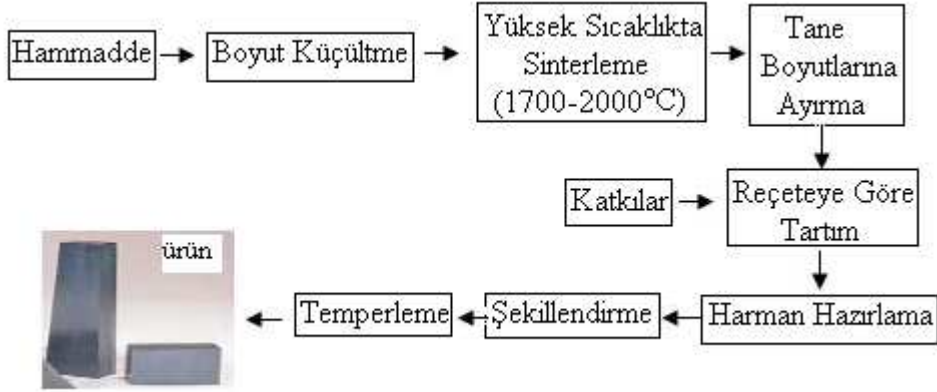
Pişmiş dolomit tuğlalar tane boyutlarına ayrılmış dolomit ve magnezya agregaları ile susuz bağlayıcıların karıştırılması, preslenmesi ve pişirilmesi ile elde edilir. Pişmiş tuğlalara korozyon ve hidratasyon dayanımını geliştirmek için zift ya da katran emdirilir. Pişirme davranışı ile matraste seramik bir bağ oluşur (Takamiya 1998). Seramik bağlar yüksek sıcaklık bağ tipidir. Taneler arasında bağlanmayı gerçekleştirmek için gelişecek olan faz yüksek sıcaklıktaki sinterleme sırasında oluşuyorsa seramik bağ olarak adlandırılır. Seramik bağlar yüksek kararlılığa sahip bağlardır ve refrakterin mukavemet davranışını etkiler (Başpınar 2005).

Pişmiş dolomit tuğlaların, katran emdirilmesi ile korozyon dayanımları fazlaca artarsa da, parçalanma dayanımı katran bağlı tuğlalara göre biraz düşer (Takamiya 1998).

#### **2.2.1.3 Pişmemiş Tuğla (Reçine Bağlı )**

Bu tuğlalar tane boyutlarına ayrılmış yüksek saflıktaki dolomit ve magnezya agregaları ile grafit ve organik reçinenin karıştırılması ve hemen ardından preslenip ısıtılmasına tabi tutulması ile elde edilir (Takamiya 1998). Bu tuğlalar başlangıçta, kimyasal bağlı tuğlalardır. Fırınlama işleminden sonra bağlayıcıların bozunması ile kimyasal bağın seramik bağa dönüşmesi ile dayanımları artar (Kalpaklı 2006). Bu ürünler yüksek sıcaklıkta iyi hacimsel kararlılığa, çok iyi cüruf sızdırma dayanımına ve çok iyi parçalanma dayanımına sahiptir. Çelik yapımında kullanılan boşaltma kepçeleri ve ikincil saflaştırma fırınlarında kullanılır (Takamiya 1998).

### 2.2.2. Dolomitik Refrakter Üretim Akım Şeması



Şekil 2.8 Dolomitik tuğla üretim akım şeması (Takamiya 1998)

### 2.2.3 Dolomitik Refrakterlerin Kullanım Alanları

#### 2.2.3.1. Bazik Oksijen Fırını

BOF'da temel astar malzemesi magnezya- grafit (veya Avrupa'da dolomit- grafit) şeklindedir. Bu astar malzemelerin ömrü 1000-2500 ısıtma arasındadır. Çeşitli kalitede MgO- grafit refrakterler BOF' un farklı bölgeleri için geliştirilmiştir. BOF fırınlarında dolomit tuğlalar fırının taban bölgesinde, fiçinin alt bölgesinde koni bölgelerinde kullanılmaktadır (Sağlam 2006).

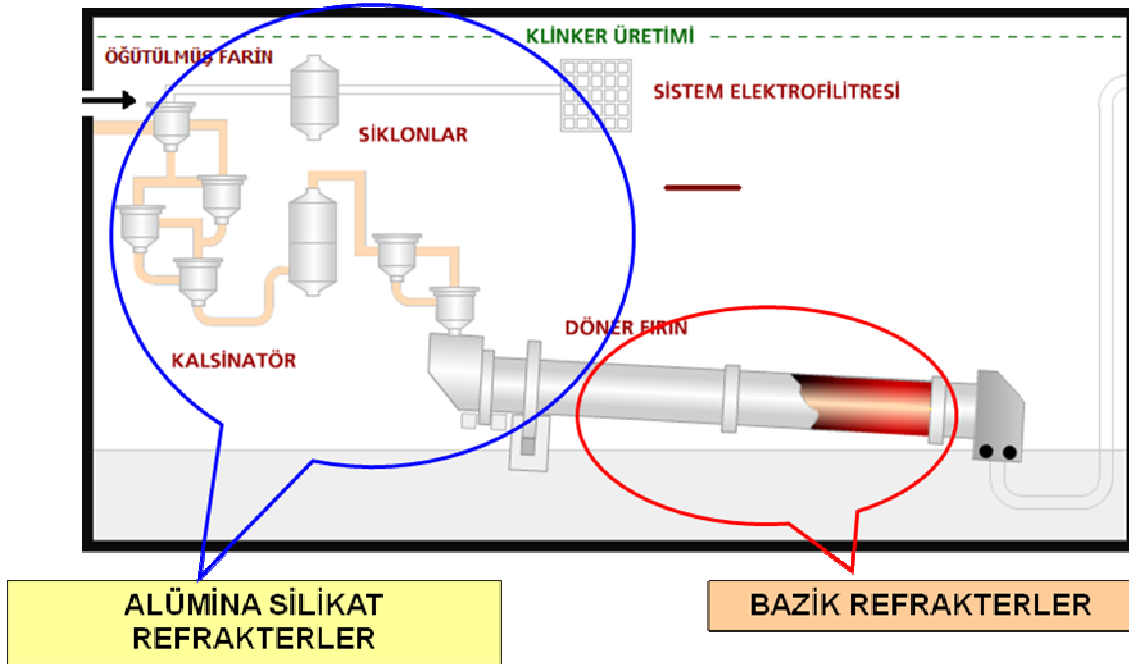
#### 2.2.3.2. Elektrik Ark Fırını

Çelik yapım elektrik ark fırınlarında (EAF) çoğunlukla kuru vibratable refrakter karışımları kullanılır. Bu fırınların ana komponentleri çoğunlukla periklas (MgO) ve kalsine edilmiş dolomit ya da doloma (CaO ve MgO-kireç ve periklas) karışımıdır (Martinez 2009).

### 2.2.3.3. Çimento Döner Fırını

Çimento döner fırınlarında sıcaklık, termofiziksel ve termokimyasal zorlanmaların farkına göre oluşan bölgeler bulunmaktadır. Her bir bölgede refrakter ihtiyaçları değişir. İhtiyaçlar; Uygulama yerindeki spesifik koşullara göre ve son yıllarda gündeme gelen atık yakıt kullanımı gibi teknolojik gelişmelere göre de değişkenlik göstermektedir.

Döner fırında ~1100 °C sıcaklığı aşan bölgelerde; güvenlik bölgesi, üst geçiş bölgesi, sinter bölgesi, alt geçiş bölgesi bulunmaktadır. Bu bölgeler de, MgO esaslı bazik refrakterler ürünler olarak; Magnezit-Krom, Magnezit-Spinel, pişmiş Dolomit ürünler kullanılmakta ve özellikle sinter bölgesinde pişmiş dolomit ürünler kullanılmaktadır (Sever 2008, Ceylantekin 2009).



Şekil 2.9 Çimento klinker üretimi ve siklonlarda kullanılan refrakterler (Sever 2008)

## 2.3 Refrakter Malzemelerin Yapısal Özellikleri

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve kullanıldıkları yere göre değişen sıcaklıklarda termal gerinim ve zorlanmalara, katı, sıvı ve gaz difüzyonlarından

dolayı erozyona ya da korozyona ve mekaniksel aşınmalara maruz bırakılırlar. Kullanılacağı yere göre uygun özelliklerde farklı refrakter ürünler tasarlanır ve üretilir. Genellikle refrakter özellikleri yapılan uygun testlerle öngörülür, doğrudan test yapmanın uygun olmadığı refrakterler için bilgi ve deneyimler öngörüdür. Refrakter özelliklerini test etme gerçek uygulamadaki bir refrakterin performansını büyük olasılıkla gösterir (Banerjee 2004).

### **2.3.1 Fiziksel Özellikler**

Refrakter malzemeler, kullanım ve performansını gösteren fiziksel özellikleri ile nitelendirilirler. Test için hazırlanan refrakter malzeme numunesinin fiziksel görünüşü uygulanan test sonucunu doğru elde etmek için çok önemlidir. Yoğunluk ve porozite, sıcak ve soğuk mukavemet ve aşınma özellikleri ASTM test standartları ile belirlenir ve bu nedenle malzemeler fiziksel test sonuçlarına göre sınıflandırılır ve karakterize edilirler (Banerjee 2004).

#### **2.3.1.1 Yoğunluk ve Porozite**

Standart metotlarla belirlenen porozite ve yoğunluk değerleri, spesifik kullanımlarda tavsiye için kullanılır. Genelde daha yüksek yoğunluk daha düşük poroziteye işaret eder. Ayrıca dayanım, aşınma ve ayrıca gaz difüzyonu gibi diğer fiziksel özellikler refrakterin porozitesi ve yoğunluğu ile ilgilidir (Banerjee 2004).

#### **2.3.1.2 Sıcakta ve Soğukta Mukavemet**

Sıcak ve soğuk koşullarda fiziksel mukavemet, bir refrakterin yerinde kullanılması gibi ölçülerek nitelendirilirler. Soğuk mukavemet refrakterin işlenmesi ve yüklemesi hakkında bilgi verirken sıcak mukavemet değişen sıcaklıklarda nasıl kullanılacağını gösterir. Şekillendirme prosesi süresince ilk mukavemet gelişir. Şekillendiriliş

refrakterler için sonraki mukavemet pişirme prosesi süresi süresince gelişir. Monolitik refrakterler için başlangıçtaki dayanım yükleme ya da geçici şekillendirme süresince uygulamalar için son dayanım gelişir. Refrakterlerin mukavemetleri, soğuk çatlama modülü ya da sıcak çatlama modülü, soğuk basma mukavemetinde olduğu gibi ölçülür (Banerjee 2004).

#### **2.3.1.3 Soğukta Basma Dayanımı**

Refrakterlerin soğuk basma mukavemetleri kullanılacağı yerdeki uygunluğu ile ilgili bilgi verir. Bu test tanelerin ve bağlayıcı sistemlerin dayanımı için refrakter ölçümünün bir karmasıdır (Banerjee 2004).

#### **2.3.1.4 Soğuk Çatlama Modülü**

Bir refrakter malzemenin soğuk çatlama modülü esneme dayanımını ve kullanılacağı yerdeki uygunluğunu gösterir. Bu test refrakter üründe bağlayıcı sistemin dayanımını gösterir. Test oda sıcaklığında yapıldığında sadece kullanılacağı yerdeki uygunluğunu gösterir (Banerjee 2004).

#### **2.3.1.5 Sıcak Çatlama Modülü**

Sıcak çatlama modülü, yükselen sıcaklıklarda refrakter malzemenin esneme dayanımı ile ilgili bilgi sağlar. Çünkü refrakterler yükselen sıcaklıklarda kullanılır, sıcak çatlama modülü yüksek sıcaklıklarda refrakterlik performansı ve uygunluğunu doğrulayan bir göstergedir. Ayrıca son yıllarda sıcak çatlama modülü, refrakter kullanımı ve seçiminde en önemli etkidir (Banerjee 2004).

### **2.3.1.6 Aşınma Dayanımı**

Aşınma dayanımı refrakterlerin fiziksel, aynı zamanda mekaniksel özelliklerinden birisidir, bağlanmış yapılardaki tanelerin kendi sertliğine ve ayrıca tane boyutu, porozite ya da bağlayıcı gibi mikro yapısal özelliklere bağlıdır.

Bu deneyde, doğru açıdaki yüzeyde basınçlı hava ile SiC taneleri tarafından tahrip edilen aşınmış malzemenin hacmi ölçülür (Banerjee 2004).

### **2.3.2 Kimyasal Özellikler**

Refrakterlerin kimyasal özellikleri, refrakter tanelerin kimyasal analizleriyle, bağlanma özellikleriyle ve yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında sıvı fazın etkilerine dayanım yetenekleriyle tanımlanır. Refrakter bir malzemenin kimyasal özellikleri öncelikle kimyasal kompozisyonları ile belirlenir. Ayrıca refrakterlerin bağlayıcı sistemleri de özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Refrakterlerin kalitesini belirleyen en önemli kriterlerden birisi korozyona olan dayanımlarıdır (Banerjee 2004).

Refrakterler, yüksek sıcaklıklarda korozyon sıvılarından (cüruf içeren sıvılar) dolayı korozyona maruz kalırlar (Banerjee 2004). Cüruflar değişik oksitlerin (kalsiya, silika, alümina ve magnezya vd.) karışımından meydana gelen karmaşık bir karışımdır (Gürel 2009).

Ergimiş cüruflarla refrakter temas halindeyken sınır bölgedeki refrakter kompozisyonunda konsantrasyon değişimi oluşur. Refrakter komponentleri ara yüzeydeki ince tabakaya doğru difüze olurlar ve sıvı içinde çözünürler. Ara yüzeydeki ince tabaka çözünme oranını etkiler (Banerjee 2004). Cürufun mevcut olduğu ve temas ettiği yüzeylerde hasar meydana gelir. Genelde, cüruftan kaynaklanan korozyon sonucu gerçekleşen bozunma mekaniksel bozunmadan daha etkilidir (Gürel 2009).

Refrakterler korozyona maruz kaldıklarında, korozyonun refrakter yüzeyini etkileme derecesi refrakter tanelerine ve refrakterlerin bağlanma özelliklerine bağlıdır.

Refrakter korozyonuna, sıvı, gaz-sıvı ya da katı reaksiyonlarının etkileşiminde çözünme gibi mekanizmalardan dolayı oluşabilir. Ayrıca gözeneklerde gaz ya da sıvıların penetrasyonundan (nüfuz etmelerinden) dolayı da oluşabilir (Banerjee 2004). Gözeneklerden içeri doğru sızan cürufların refrakter karakteristiğini değiştirdiği açıklanmıştır (Gürel 2009). Genellikle korozyon bu faktörlerden birkaçının kombinasyonu ile oluşur. Bir sıvıda ki (eriyikteki) refrakterin çözünme oran ve özelliği faz denge diyagramları kullanılarak hesaplanabilir (Banerjee 2004).

Bir refrakterin kompozisyonunun hazırlanmasında tane ve bağ seçimi yukarıda da anlatıldığı gibi çok önemlidir. Doğru tane ve bağ seçimi, refrakterin kullanılacağı yere göre tayin edilir. Buna göre, demir endüstrisinde kullanılan refrakter, çelik endüstrisinde kullanılan refrakterden farklı olacaktır, çünkü metal ve cüruf özellikleri farklıdır. Demir eldesinde karşılaşılan, metal ve sıvı cüruflar esasen nötral ya da içerik olarak çok az asidikken, çelik eldesinde karşılaşılan cüruflar kolaylıkla ayırt edilebilen bazik cüruflardır. Demir endüstrilerinde alümina ve silikaya dayalı refrakterler seçilirken, çelik endüstrilerinde magnezyaya dayalı refrakterler seçilir (Banerjee 2004).

### **2.3.3 Seramik Özellikler**

Refrakter malzemenin seramik özellikleri ısı işleme maruz kaldıklarında özellikleri ya da reaksiyonları ile tanımlanır. Refrakter malzemeler ısı işleme maruz kaldıklarında refrakter davranışındaki farklılık, refrakter tipine ve onun nasıl şekillendiğine bağlıdır. Pişmiş tuğlalar için, seramik reaksiyon ve bağları yüksek sıcaklık pişirimi ile zaten oluşturulmuştur. Bu nedenle yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında, daha fazla değişim göstermezler. Fakat pişirilmemiş tuğlalar için, yüksek sıcaklıklarda olması beklenen seramik reaksiyonlardan dolayı kimyasal bileşimler tasarlanır. Bu durumda, şamot, yüksek alümina, magnezya-krom tuğlalar gibi yüksek sıcaklıklarda pişirilmiş tuğlalar, yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında hiçbir seramik reaksiyon göstermezler.



Fakat magnezya-karbon ve alümina-karbon gibi pişmemiş tuğlalar için, kullanım sıcaklığında gelişecek olan seramik özellikleri için kimyasal bileşimler tasarlanır.

Monolitik refrakterlerde ise kimyasal bileşimler, yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında seramik özelliklerin gelişmesi için yapılır. Plastikler, dövme harçlar karışımlar, kuru vibratablelar, harçlar ve kaplama malzemeleri gibi monolitik refrakterler, kullanıma hazır ürünlerdir, teslim alındığında uygulanabilir olurlar. Buna karşın, dökülebilir refrakterler ve püskürtme refrakterler karışımlar uygulama için su ya da sıvı bağlayıcılarla karıştırılırlar. Bu durumda, monolitik refrakterler için kullanım sıcaklığından önce meydana gelen seramik reaksiyonları bulmak önemlidir (Banerjee 2004).

### **2.3.4 Termal Özellikler**

#### **2.3.4.1 Termal Genleşme**

Yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar soğutmaya maruz kalan refrakterlerin boyutsal kararlılığının bir ölçümüdür. Bu test kalıcı boyutsal değişim olarak tanımlanır (ASTM C-113) ve en uzun mesafelerdeki değişim ölçülür. Refrakter malzemenin çoğu ısıtıldığında genişler. Bu nedenle de refrakterler oda sıcaklığında kullanılacağı yerlere yerleştirildiğinde tüm yapı ısıtılırken gerilir. Fakat eğer bağlayıcı sistemin sıcaklığı, yumuşama sıcaklığından daha yükseğe ulaşırsa, yapı şekil değiştirebilir ya da çökebilir. Bu nedenle, refrakter sistemlerinin kullanım sırasında ulaşacağı sıcaklık, her zaman için refrakter taneleri ve bağlarının yumuşama ve erime sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklarda tasarlanmalıdır (Banerjee 2004).

#### **2.3.4.2 Termal Şok**

Refrakterler birbirini izleyen ısıtma ve soğutmalara maruz kaldığında özellikleri değişir. Termal şok, refrakter malzemeler için önemli bir özelliktir. Çoğu yüksek sıcaklık

prosesi, ısıtma ve soğutma proseslerini bünyesinde barındıran proseslerdir. Refrakter tane ve bağları ısıtma sırasında genişler, soğutma sırasında büzülür. Benzer tanelere sahip yapılarda, termal şok dayanımı bağlayıcı matris tanelerine bağlıdır (Banerjee 2004).

#### **2.3.4.3 Termal İletkenlik**

Termal iletkenlik, refrakterler yüksek sıcaklıklarda genişlediğinde sıcaktan soğuğa ısı iletim gücü ile ilişkisinin değerlendirilmesidir. Termal iletkenlik özellikle termal değişimlerin olduğu bölgelerde kullanılan yalıtkan refrakterler için önemlidir (Banerjee 2004).

#### **2.3.5 Refrakterlerde Bağlayıcı Sistemler**

Refrakterlerin üretim süreçleri incelendiğinde tanelerin bağlanma şekilleri temel olarak 3 ana sınıfa gruplanabilir; (i) Seramik bağ, (ii) Kimyasal bağ ve (iii) Hidrolik bağ. Seramik bağlar yüksek sıcaklık bağ tipidir. Taneler arasındaki bağlanmayı gerçekleştirmek için gelişecek olan faz yüksek sıcaklıktaki sinterleme sırasında oluşuyorsa seramik bağ olarak adlandırılır. Bağlayıcı faz sinterleme esnasında geliştiği için çoğu zaman in-situ bağ oluşumu olarak da adlandırılır. Pikrokromit ( $MgO.Cr_2O_3$ ) refrakterdeki seramik bağa örnektir. Seramik bağ oluşumu esnasında oluşan mineral fazların yanında önemli derecede camsı fazda oluşur. Seramik bağlar yüksek kararlılığa sahiptir ve refrakterin mukavemet davranışını etkiler. Seramik bağ oluşmadan önce düşük sıcaklıklarda taneleri bir arada tutan başka bir bağ mekanizmasının kullanılması gereklidir. Bu bağda kimyasal bağdır. Kimyasal bağ türü seramik bağa göre daha düşük sıcaklıklarda fakat oda sıcaklığının üstünde etkili olan bir bağ türüdür. Sodyum silikat, fosforik asit, alüminyum fosfat ve karbon bağlayıcılar (zift, katran, reçine) kimyasal bağ tipine örneklerdir. Oda sıcaklığında şekillendirme kolaylığı sağlayan bu malzemeler yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi sonunda reaksiyona girerek seramik bağa dönüşürler (Başpınar 2005).

## **2.3.6 Refrakter Üretiminde Kullanılan Katkılar**

### **2.3.6.1 Grafit**

Bazik refrakterler, grafit ilavesi ile sıvı metal ve cüruf korozyonuna karşı yüksek direnç gösterirler. Grafit bazik refrakterlerde iki önemli özelliğe sahip olması nedeni ile ilave edilmektedir.

- a) Cüruf tarafından ıslatılmaması
- b) Yüksek termal şok mukavemetine sahip olması

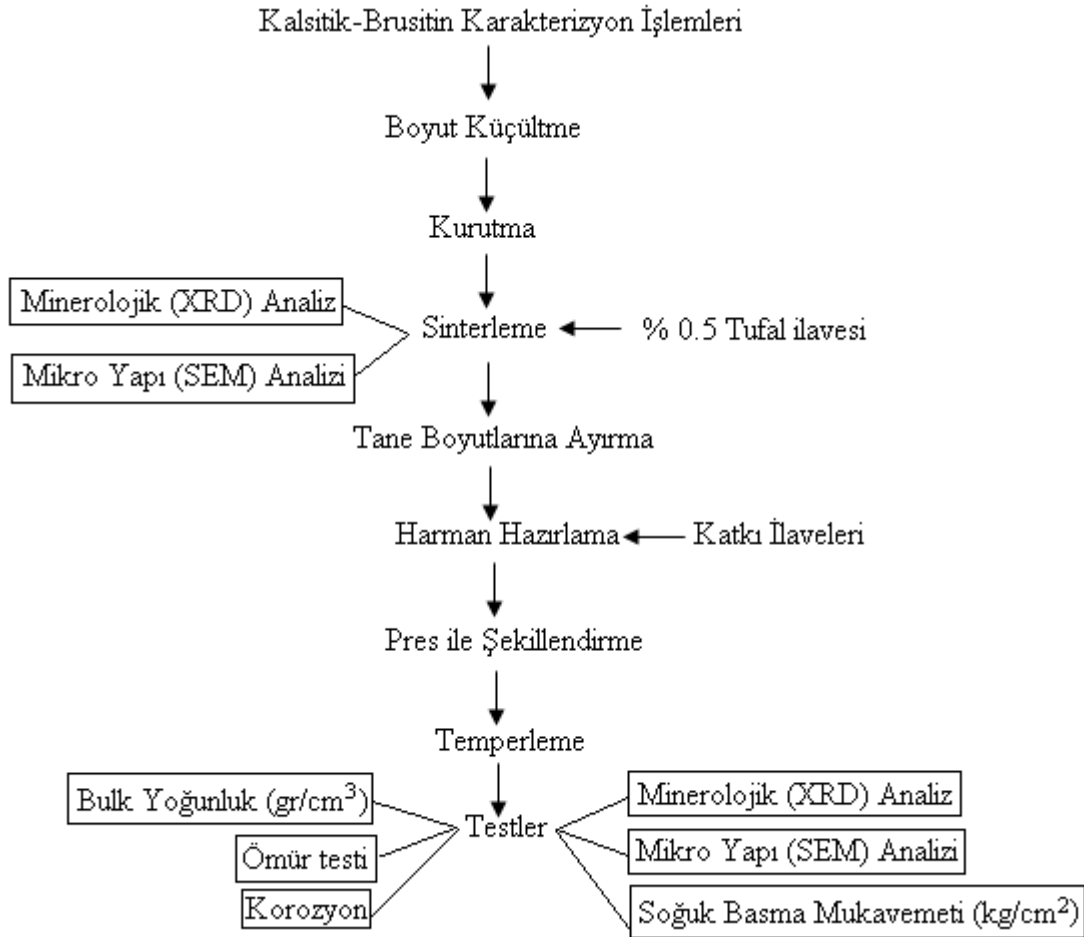
Grafit, yüzey enerjisi düşük olması nedeni ile eriyikler tarafından ıslanmazlık özelliğine sahiptir. Bu onun eriyikle temas ettiğinde ortaya çıkan temas açısının  $\theta > 90^\circ$  olmasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde grafit cüruftan etkilenmez ve dolayısıyla tuğlayı da etkilenmelere karşı korur (Özgen 1994).

### **2.3.6.2 Fenolik Reçine**

Refrakterlerin gelişimi ile birlikte reçine ziftin yerini alarak en önemli bağlayıcı olarak öne çıkmıştır. Endüstride çok çeşitli reçineler kullanılmakla birlikte, fenol formaldehit reçineler yaygın kullanıma sahiptir. Reçinenin zifte göre çok sayıda avantajı vardır. Reçine bağlı tuğlaların üretimi daha basittir. Ayrıca reçine bağlı refrakterler zift bağlı refrakterlere göre daha yüksek oksidasyon direnci ve daha iyi fiziksel özelliklere sahiptir (Sağlam 2006).

### 3. MATERYEL VE METOD

#### 3.1 Deney Programı



Şekil 3.1 Deney Programı

#### 3.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

##### 3.2.1 Kalsitik-Brusit

Bu çalışmada Afyon Bölgesi kalsitik-brusit hammaddesi kullanılmıştır. Hammadde doğrudan ocaktan alınmış ve çalışmada kullanılmak üzere boyut küçültme işlemleri ile hazır duruma getirilmiştir.

### **3.2.1.1 Kimyasal Analiz (XRF)**

Kalsitik-brusitin kimyasal analizi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Bruker marka S8 TIGER model dalga boyu dağılımlı x ısıni floresans (WDXRF) cihazında yapılmıştır. Cam tabletler halinde hazırlanan numunelerin kimyasal analiz sonuçları yarı kantitatif olarak elde edilmiştir. Cam tabletler ağırlıkça 1/5 oranında, numune/Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> karışımı halinde eritiş cihazında platin krozeler içerisinde ergitilerek hazırlanmıştır.

### **3.2.1.2 Mineralojik Analiz (XRD)**

Kalsitik-brusitin mineralojik analizinde, hammadde halkalı öğütücüde 3 dakika süreyle öğütülerek, malzemenin tamamının 63 µm'nin altına geçmesi sağlanmıştır. Cam tutucu cihaz üzerinde dikey bir şekilde durduğundan, üzerine yerleştirilen tozların düşmesini engellemek için yeterli miktarda etil alkol kullanılmıştır. Çekimler Rigaku marka RİNT2000 model cihazda, Cu K<sub>α</sub> radyasyonu ile 10-70° 2 teta aralığında 2°/dk'lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır. Programa ilgili bileşenler girildikten sonra en yüksek olasılık seçilerek eşleştirme tamamlanmıştır.

### **3.2.1.3 DTA-TG Analizi**

Kalsitik-brusitin DTA-TG analizleri Setaram Setsys Evolution cihazıyla (azot atmosferinde, alümina kroze içerisinde ve 5 °C/dk ısıtma hızında) gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.1.4 Mikro Yapı Analizi (SEM)**

SEM analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuarında Leo marka 1430 model SEM cihazında yapılmıştır.

### 3.2.2 Kullanılan Katkılar

#### 3.2.2.1. Bağlayıcılar

Bu çalışmada, kullanılan ÇK 410 fenolik sıvı ve toz reçineler ile sertleştirici (hexamin tetramin) ve NFL grafiti ( % 94 karbon) Çukurova Kimya A.Ş'den temin edilmiştir.

#### 3.2.2.2 Metal/Seramik Katkılar

Bu çalışmada numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacı ile metal ve seramik katkıları kullanılmıştır.

##### 3.2.2.2.1 Seramik Katkı

Teknotherm Ltd. Şti.'den alınan dökme seramik elyaf (tek-fiber 1260°C) düşük ısı iletkenlik, birçok kimyasal su ve su buharına direnç gibi özelliklere sahip bir üründür (int.kyn 1). Kullanılmadan önce jet değirmende 8 devir/dk hızla 30 dk öğütülmüş ve 1mm'lik elekten geçirilmiştir.

Çizelge 3.1 Seramik elyafın kimyasal analizi (int.kyn.1)

| %             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> |
|---------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| Seramik katkı | 47                             | 52               | <0.1                           | <0.3             |

##### 3.2.2.2.2 Metal Katkı

Metal toz Teknik-Çelik Sanayi Mamülleri Tic. Ve San. Ltd.Sti.'den temin edilen çelik talaşlarının (Ç 1040 ve Ç 1060) 1 mm altına elenmesi ile elde edilmiştir.

Çizelge 3.2 Metal katkı (Ç 1040 ve Ç 1060 Çeliklerinin) kimyasal analizi (int.kyn.3)

| İçindekiler | C (%)     | S (%) | Mn (%)    | P (%) | Si (%)    |
|-------------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| Ç 1040      | 0.38-0.44 | 0.05  | 0.60-0.90 | 0.04  | 0.15-0.35 |
| Ç 1060      | 0.55-0.65 | 0.05  | 0.60-0.90 | 0.04  | 0.15-0.35 |

### 3.2.2.3 Cüruf

Korozyon testi için kullanılan BOF cürufu Kardemir A.Ş'den alınmıştır. Cürufun kimyasal analizi Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kardemir A.Ş'den alınan BOF cürufunun kimyasal analizi

| Kimyasal Bileşim               | Ağırlıkça (%) |
|--------------------------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 10.58         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.17          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.96         |
| CaO                            | 40.06         |
| MgO                            | 3.88          |
| SO <sub>3</sub>                | 0.34          |
| K <sub>2</sub> O               | 0.03          |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.04          |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.094         |
| K.K                            | 3.30          |
| Toplam                         | 95.45         |

### 3.3 Boyut Küçültme

Kalsitik-brusit hammaddesi laboratuvar ortamında önce çekiç ile kırılmış, daha sonra Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde ki Seramik Atölyesine ait çeneli kırıcıda kırılmıştır.

### 3.4 Hammadde Kurutma

Boyut küçültme işlemlerinden geçirilen kalsitik-brusit hammaddelerine ağırlıkça % 0,5 demir tufali eklenmiş ve etil alkol ile nemlendirilerek laboratuvar ortamında Atom Teknik marka mikser karıştırıcıda 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında 200 °C’de Memmert marka UNB 400 model laboratuvar tipi etüvde sabit tartıma gelinceye kadar (~2 saat) kurutulmuştur.

### 3.5 Hammadde Sinterleme

Kurutulan karışım magnezya-spinel tuğladan elde edilen krozeeye konulmuştur ve sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi 1550 °C ve 1700 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yapılmıştır.

1550 °C sıcaklığında yapılan sinterleme işleminin sinterleme rejimi Çizelge 3.4’de verilmiştir. Bu sinterleme işlemi için laboratuvar tipi Protherm marka 160/PL model fırın kullanılmıştır. Resim 3.1’de içerisinde hammadde konulan krozenin sinterleme öncesinde fırın içerisindeki görüntüsü yer almaktadır.



Resim3.1 Kroze içindeki hammaddenin sinterleme öncesinde ki görüntüsü



Çizelge 3.4 Fırının 1550 °C sıcaklığındaki sinterleme rejimi

| Fırının Çıkış Hızı (°C/dk) | Fırının Çıkış Sıcaklığı (°C) | Beklenen Süre (dk) |
|----------------------------|------------------------------|--------------------|
| 15-20                      | 25-1200                      | –                  |
| 5-10                       | 1200-1400                    | –                  |
| 2-5                        | 1400-1550                    | –                  |
| –                          | 1550                         | 360                |
| 2-5                        | 1550-1400                    | –                  |
| 5-10                       | 1400-1200                    | –                  |
| 5-10                       | 1200-25                      | –                  |

1700 °C sıcaklığında yapılan sinterleme işleminin sinterleme rejimi Çizelge 3.3’de verilmiştir. Bu sinterleme işlemi için laboratuvar tipi Nabertherm marka 1700 °C’lık fırın kullanılmıştır. 10 °C/dk ısıtma hızı ile 1700 °C sinterleme sıcaklığına çıkılarak bu sıcaklıkta 360 dk beklenmiş, daha sonra, 5 °C/dk soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutulularak sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir ve sinterlenen numunelerin XRD analizleri ile SEM analizleri yapılmıştır.

### 3.6 Tane Boyutlarına Ayırma

Sinterlenen kalsitik-brusit hammaddelerine tane boyut dağılımı yapılmıştır. Hammaddenin tane boyutlarına ayrılmasında sinterleme koşulları göz önüne alınarak değerlendirme yapılmıştır. Farklı tane boyutlarına sahip kalsitik-brusit Çizelge 3.5’de verildiği gibi dört ayrı fraksiyona ayrılmıştır.

Çizelge 3.5 Kalsitik-brusitin tane boyut dağılımı ve karışımda kullanıldığı miktar

| Boyut (mm) | Karışımdaki oranı (%) |
|------------|-----------------------|
| -4+2       | 23                    |
| -2+1       | 34                    |
| -1+0,09    | 22                    |
| -0,09      | 21                    |

### 3.7 Harman Hazırlama

Sinterlenen ve tane boyut gruplarına ayrılan sinter kalsitik-brusit, Çizelge 3.6’da verilen reçeteye göre tartımlar alınmış ve topaklanmayı önlemek amacı ile öncelikle büyük taneler (-4+2mm ve -2+1mm) uygun oranda sıvı reçine ile iyice karıştırılmış ve sıvı reçine iri tanelere iyice yedirilmiştir. Daha sonra ince taneler, hekzamin tetramin, toz reçine grafit ve metal/seramik katkı ilaveleri reçineli karışıma eklenmiş ve tamamen homojen olana kadar karıştırılmıştır.

Çizelge 3.6 Kullanılan Reçete

| Malzeme                    | % Miktar |
|----------------------------|----------|
| Kalsitik-brusit (2-4mm)    | 23       |
| Kalsitik-brusit (1-2mm)    | 34       |
| Kalsitik-brusit (0,09-1mm) | 22       |
| Kalsitik-brusit (toz)      | 21       |
| Grafit                     | 10       |
| Novalak                    | 5        |
| Sıvı Reçine                | 7        |
| Hexamin Tetramin           | 0.3      |

Seramik katkılı, metal katkılı ve katkısız olmak üzere 3 tip harman hazırlanmıştır. Katkısız harman Çizelge 3.6’da verilen reçeteye göre hazırlanmıştır. Katkı ilave

edilerek hazırlanan harmanlar, Çizelge 3.6' da verilen reçeteye ilaveten ağırlıkça % 10 oranlarında metal/seramik katkı kullanılması ile elde edilmiştir.

### 3.8. Şekillendirme

Yukarıda belirtilen reçetelere göre hazırlanan harmanlar Konya Krom Manyezit A.Ş laboratuvarlarında  $\sim 1500 \text{ kg/cm}^2$  basınç uygulanarak 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde silindirik numuneler, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında 50x100x10 mm ölçülerinde dikdörtgen ve 10x80x10 mm ölçülerinde olacak şekilde çubuk numuneler şekillendirilmiştir.

### 3.9 Temperleme

50mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde silindir şeklinde hazırlanan numuneler Konya Krom Magnezit A.Ş bünyesinde sabit sıcaklığı 240 °C ve maksimum. Sıcaklığı 320 °C olan temper fırınında 24 saat temperlenmiştir.



Resim 3.2 Refrakter fabrikasında ki temper fırın

Korozyon testi için hazırlanan 50x100x10 mm boyutlarındaki dikdörtgen numuneler ve bulk yoğunluk ölçümleri için hazırlanan 10x80x10 mm ölçülerindeki çubuk numuneler Anadolu Üniversitesi fırın laboratuvarında Nabertherm marka fırında temperlenmiştir. Temperleme işlemi için, 1 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C temper sıcaklığına çıkılarak, bu sıcaklıkta 120 dk beklenmiş daha sonra 1 °C/dk soğutma hızı ile 200 °C'ye inilmiş ve bu sıcaklıkta 10 saat beklenmiştir. Son olarak fırın 5 °C/dk soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutularak temperleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

### 3.10 Temperlenen Numunelere Uygulanan Testler

#### 3.10.1 Bulk Yoğunluk Ölçümü

Bu çalışmada, TS 4898 standardına göre numunelere bulk yoğunluk (hacim ağırlık) testi uygulanmıştır. 10x80x10 mm boyutlarında çubuk şeklinde hazırlanan ve daha sonra temperlenen numuneler etüvde kurutulup ( $105 \pm 5$  °C) sırası ile tartılmıştır (M1).

Bu standarda göre numuneler parafin mum ile kaplanıp Arşimet terazisi ile tartımları alındıktan sonra sonuçlar hesaplanmıştır. İlk tartımları alınan numuneler parafin mumun eritildiği kaba daldırılarak tüm yüzeylerinin kaplandığına emin olunduktan sonra tekrar tartılmıştır (M2)



Resim 3.3 Numunelerin parafin ile kaplanması

Son olarak numune suyun içine daldırılır ve asılı durumda tamamen suyla örtülmüşken tekrar tartılır (M3).

$$V1=M2 - M3 \quad (1)$$

$$V2= \frac{M2 - M1}{d_p} \quad (2)$$

$$V=V1 - V2 \quad (3)$$

$$d_h = \frac{M1}{V} \quad (4)$$

M1= Numunenin ağırlığı, (g)

M2= Parafin mumu ile kaplanmış numunenin ağırlığı, (g)

M3= Parafin mumu ile kaplanmış numunenin sudaki ağırlığı, (g)

V= Numunenin görünür hacmi, (cm<sup>3</sup>)

V1= Parafin mumu ile kaplanmış numunenin hacmi, (cm<sup>3</sup>)

V2= Numune üzerindeki parafin mumunun hacmi, (cm<sup>3</sup>)

d<sub>p</sub>= Parafin mumunun yoğunluğu, (g/cm<sup>3</sup>)

d<sub>h</sub>= Bulk yoğunluk, (g/cm<sup>3</sup>)

### 3.10.2 Soğuk Basma Mukavemeti

~ 1500 kg/cm<sup>2</sup> basınç uygulanarak hazırlanan 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde ki silindir numuneler, TOKYOKOKI SEIZOSHO marka basma cihazı kullanılarak ASTM C 830-93 ve DIN51065-1 standartlarına göre soğukta basma mukavemeti testi gerçekleştirilmiştir.

Cihazın dijital göstergesinden okunan maksimum basma yük değeri (kg), malzemenin kesit alanına (cm<sup>2</sup>) bölünerek soğukta basma mukavemeti değerleri tespit edilmiştir .

### **3.10.3 Mineralojik Analiz (XRD)**

Temperlenen numuneler ve fabrikadan alınan standart numune için XRD analizi yapılmıştır. Numuneler halkalı öğütücüde 3 dakika süreyle öğütülerek, malzemenin tamamının 63 µm'nin altına geçmesi sağlanmıştır. Cam tutucu cihaz üzerinde dikey bir şekilde durduğundan, üzerine yerleştirilen tozların düşmesini engellemek için yeterli miktarda etil alkol kullanılmıştır. Çekimler Rigaku marka RİNT2000 model cihazda, Cu K<sub>α</sub> radyasyonu ile 10-70° 2 teta aralığında 2°/dk'lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır. Programa ilgili bileşenler girildikten sonra en yüksek olasılık seçilerek eşleştirme tamamlanmıştır.

### **3.10.4 Mikro Yapı Analizi (SEM)**

Temperlenen numuneler ve korozyon numunelerine yapılan tüm SEM analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarında Leo marka 1430 model SEM cihazında yapılmıştır. SEM analizi öncesi numuneler karbon ile kaplanmıştır.

### **3.10.5 Kimyasal Analiz (XRF)**

KARDEMİR A.Ş.'den alınan bazik oksijen fırın cürufunun kimyasal analizi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Bruker marka S8 TIGER model dalga boyu dağılımlı x ısıtma floresans (WDXRF) cihazında yapılmıştır. Cam tabletler halinde hazırlanan numunelerin kimyasal analiz sonuçları yarı kantitatif olarak elde edilmiştir. Cam tabletler ağırlıkça 1/5 oranında, numune/Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> karışımı halinde eritiş cihazında platin krozeler içerisinde ergitilerek hazırlanmıştır.

### 3.10.6 Korozyon Testi

#### Silindir Numune

1550 °C’de sinterlenen kalsitik-brusit tozu kullanılarak Konya Krom Manyezit A.Ş laboratuvarlarında hazırlanan 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde, 1500 kg/cm<sup>2</sup> basınç ile şekillendirilen ve temperlenen silindir şeklindeki numunelere, cürufun yerleştirileceği bir delik (çap: ~20 mm, derinlik: ~20 mm) açılmıştır. Ancak matkap ile yapılan bu işlem sırasında, su kullanılmasından dolayı malzemelerde çatlamlar meydana gelmiştir. Bundan dolayı numunelerin cüruf ile etkileşimlerini incelemek için dikdörtgen şeklindeki numuneler kullanılmıştır.



Resim 3.4 Korozyon testi için delik açılan silindirik numuneler

#### Dikdörtgen Numune

1700 °C’de sinterlenen kalsitik-brusit tozu kullanılarak laboratuvar koşullarında hazırlanan 50x100x10 mm boyutlarında, 1500 kg/cm<sup>2</sup> basınç ile şekillendirilen ve temperlenen dikdörtgen şeklindeki numunelerin yüzeylerine ~4g cüruf konulmuştur. Sonra, laboratuvar koşullarında Nabertherm marka yüksek sıcaklık fırınında 1300 °C’de 48 saat ısıtılarak malzemelerin Korozyon dayanımları test edilmiştir.



Resim 3.5 Dikdörtgen korozyon test numuneleri

BOF cürufunun ısıtma işleminden sonra, refrakter malzeme üzerindeki yayılma alanlarının fotoğrafları çekilerek yapılan ölçümler Image J programı (İnt.Kyn.3) ile gerçekleştirilmiştir. Yayılma alanı hesaplamasında, çelik cürufunun dikdörtgen numune üzerine bıraktığı iz üzerinden ~50 tane çap ölçülmüş ve bunların ortalama değerleri kullanılmıştır. Bu test sonucunda, cürufun refrakter malzeme üzerinde yayılma/ıslatma oranı (yayılma/ıslatma alanı) tespit edilerek korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir.

### 3.10.7 Ömür Testi

Numunelerin çabuk hidrate olma özelliklerinden dolayı belirli bir süre açık havada kalabilmektedirler. Bu süreyi tanımlamak için numunelere ömür testi uygulanmıştır. Bu test için numuneler her 2 günde bir tartılarak eksilen miktarları tespit edilmiş ve numunenin tamamen parçalandığı zaman dilimi bulunmuştur. Yani numunelerin açık havada kararlılığını tamamen yitirdiği zaman dilimi belirlenmiştir.



## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Hammaddeye Uygulanan Karakterizasyon Çalışmaları ve Sonuçları

#### 4.1.1 Kimyasal Analiz (XRF) Sonuçları

Hammaddeye uygulanan XRF analizi bölüm 3.2.1.1’de ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Çizelge 4.1’de kalsitik-brusitin kimyasal analiz sonucu verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında, kalsitik-brusit hammaddesinin kimyasal olarak % 35.40 CaO ve % 23.38 MgO içerdiği görülmektedir. Bunun yanında çok az oranlarda  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  ve  $SO_3$  kirliliklerine sahiptir. Dolayısıyla kalsitik-brusit hammaddesi çok temiz bir hammaddedir ve bu durum seramik sektörünün birçok alanı için, bu hammaddeyi cazip hale getirmektedir. Bu çalışmada metal/seramik katkılı Afyon Bölgesi kalsitik-brusitlerinin bazik refrakterlerde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

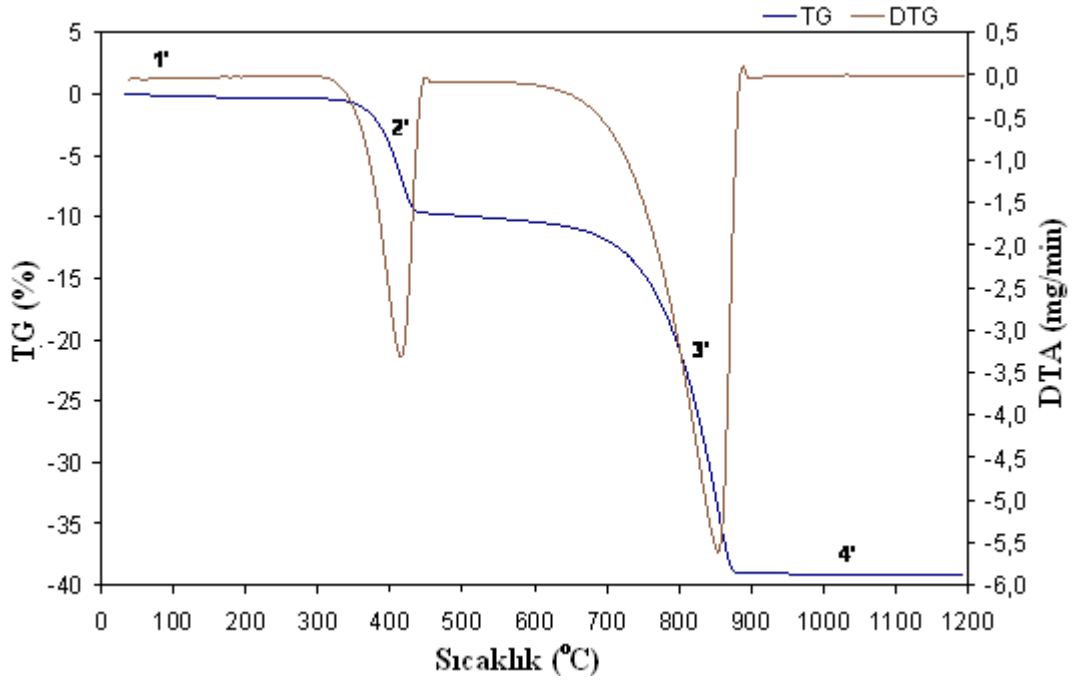
Çizelge 4.1 Kalsitik-brusitin kimyasal analiz sonuçları

| Kimyasal Bileşim               | Ağırlıkça (%) |
|--------------------------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0.09          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.09          |
| CaO                            | 35.40         |
| MgO                            | 23.38         |
| SO <sub>3</sub>                | 0.04          |
| K <sub>2</sub> O               | 0.03          |
| K.K                            | 40.97         |
| Toplam                         | 100.0         |

#### 4.1.2 DTA-TG Analiz Sonuçları

DTA-TGA analizi ayrıntılı olarak 3.2.1.3’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Kalsitik-brusite DTA-TGA analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1'deki DTA analiz eğrisinde (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de ayrıntılı olarak verilmiştir), 66 °C, 417 °C ve 857 °C'lerde endotermik pikler bulunmaktadır ve bu pikler sırasıyla, kalsitik-brusitin yüzey suyunun uzaklaşması, brusitin hidroksil (OH)<sup>-</sup> iyonlarının uzaklaşması ve son olarak kalsitte bulunan karbonatların ayrışmasını göstermektedir.



Şekil 4.1 Kalsitik-brusitin DTA-TG analiz sonuçları

Çizelge 4.2. DTA analizinden elde edilen pikler

| No | Pik türü   | Piklerin başlangıç sıcaklıkları (°C) | Sıcaklık (°C) |
|----|------------|--------------------------------------|---------------|
| 1  | Endotermik | ---                                  | 66            |
| 2  | Endotermik | 333                                  | 417           |
| 3  | Endotermik | 645                                  | 857           |

Çizelge 4.3. DTA analizinden elde edilen sonuçlar

| Pik No | Gelişen Olaylar                             |
|--------|---------------------------------------------|
| 1      | Yüzey suyunun uzaklaşması                   |
| 2      | Brusitin hidroksil iyonlarının ayrışması    |
| 3      | Kalsitte bulunan karbonatların parçalanması |

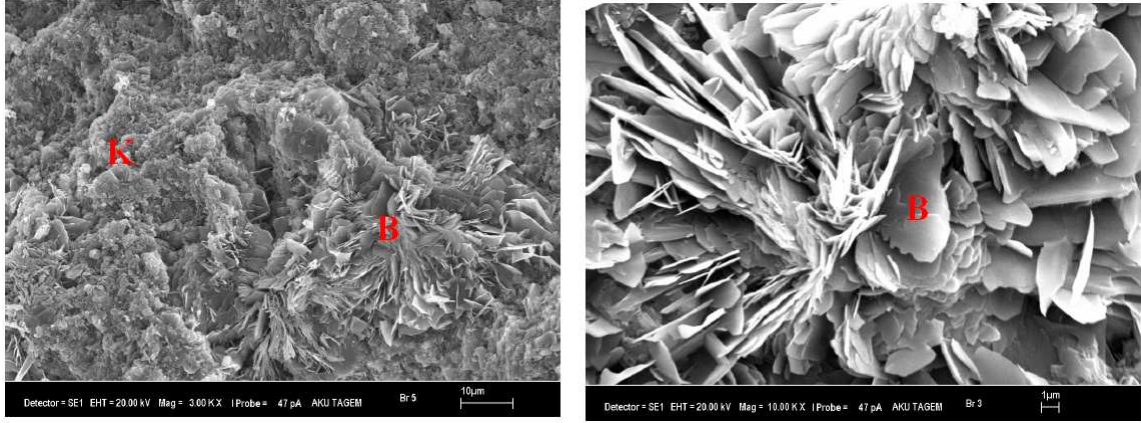
Çizelge 4.4 TGA analizinde gelişen ağırlık kayıpları

| No | Sıcaklık Aralığı<br>T(°C) | Ağırlık Kaybı<br>$\Delta P$ (%) | T*<br>(°C) |
|----|---------------------------|---------------------------------|------------|
| 1' | 25-110                    | 0,18                            | 67         |
| 2' | 110-550                   | 9,97                            | 402        |
| 3' | 550-950                   | 28,93                           | 818        |
| 4' | 950-1205                  | 0,09                            | 1081       |
| -  | 110-1205                  | 38,99                           | -          |

Şekil 4.1'deki TGA analiz eğrisinde (Çizelge 4.4'de ayrıntılı olarak verilmiştir) dört önemli nokta bulunmaktadır. 67 °C'de, 1 numaralı nokta ilk ağırlık kaybının gerçekleştiği noktadır ve bu noktada ki % 0.18'lik ağırlık kaybı yüzey suyundan kaynaklanmaktadır. 402 °C'de 2 numaralı nokta, brusitin hidroksil (OH)<sup>-</sup> iyonlarını kaybettiği noktadır ve ağırlık kaybı % 9.97'dir. 818 °C'de 3 numaralı nokta bulunmaktadır. Bu nokta % 28.93'lük ağırlık kaybının yaşandığı noktadır ve kalsitin karbonatlarının (CO<sub>3</sub>) uzaklaştığı nokta, bu noktadır. 4 numaralı nokta son ağırlık kaybının yaşandığı noktadır ve burada % 0.09'luk bir ağırlık kaybı bulunmaktadır. 1081 °C' de meydana gelen bu ağırlık kaybı uçuculardan meydana gelmektedir.

#### 4.1.3 Mikro Yapı (SEM) Analizi

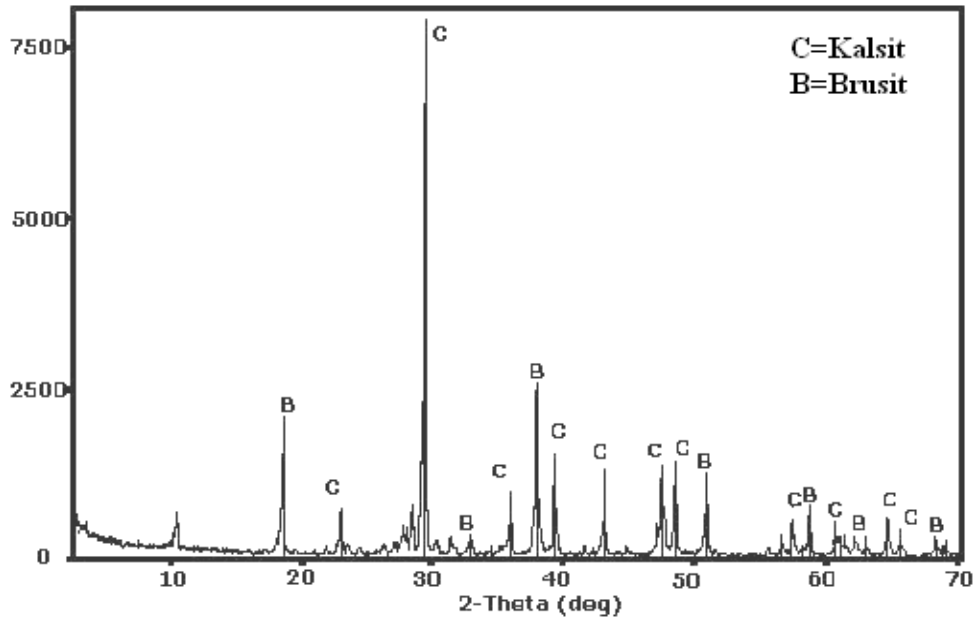
Şekil 4.2'de kalsitik-brusitin SEM analizi bulunmaktadır. Görüntülere bakıldığında brusit kristallerinin kalsit kristallerinin içinde dağılmış olarak bulunduğu görülmektedir. Brusit kristalleri tabakalı bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.2 Kalsitik-brusit hammaddesinin SEM görüntüleri

#### 4.1.4 Mineralojik Analiz (XRD) Sonuçları

XRD analizi yapılan kalsitik-brusitin yapısında, baskın olarak kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve brusit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) fazlarının bulunduğu görülmektedir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi kalsit en şiddetli pike sahip olan fazdır, yani hammadde içerisinde en baskın yapı kalsittir ve kalsitten sonra, brusit fazı yapıda ki diğer baskın fazdır.



Şekil 4.3 Kalsitik-brusitin XRD analiz sonuçları

Kalsitik-brusit hammaddesi mineralojik yapı olarak dolomite benzemektedir. Dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve magnezyum karbonattan ( $\text{MgCO}_3$ ) oluşmaktadır.

Dolomit refrakter sanayinde bazik refrakterlerden dolomitik refrakter yapımında kullanılan bir malzemedir ve dolomit hidrate olma özelliğinden dolayı döner fırınlarda 1950-2000 °C sıcaklıklarda sinterlenir. Bu denli yüksek pişirme sıcaklığı pişmiş klinkerin uzun süreli stokta sorunsuz beklemesi açısından çok önemlidir. Ayrıca bu pişirme işlemi sonunda, tuğla üretimi için gerekli olan yüksek yoğunluk ve düşük porozite elde edilmiş olur.

## **4.2 Sinterlenen Hammaddeye Uygulanan Testler**

### **4.2.1 Mineralojik Analiz (XRD) Sonuçları**

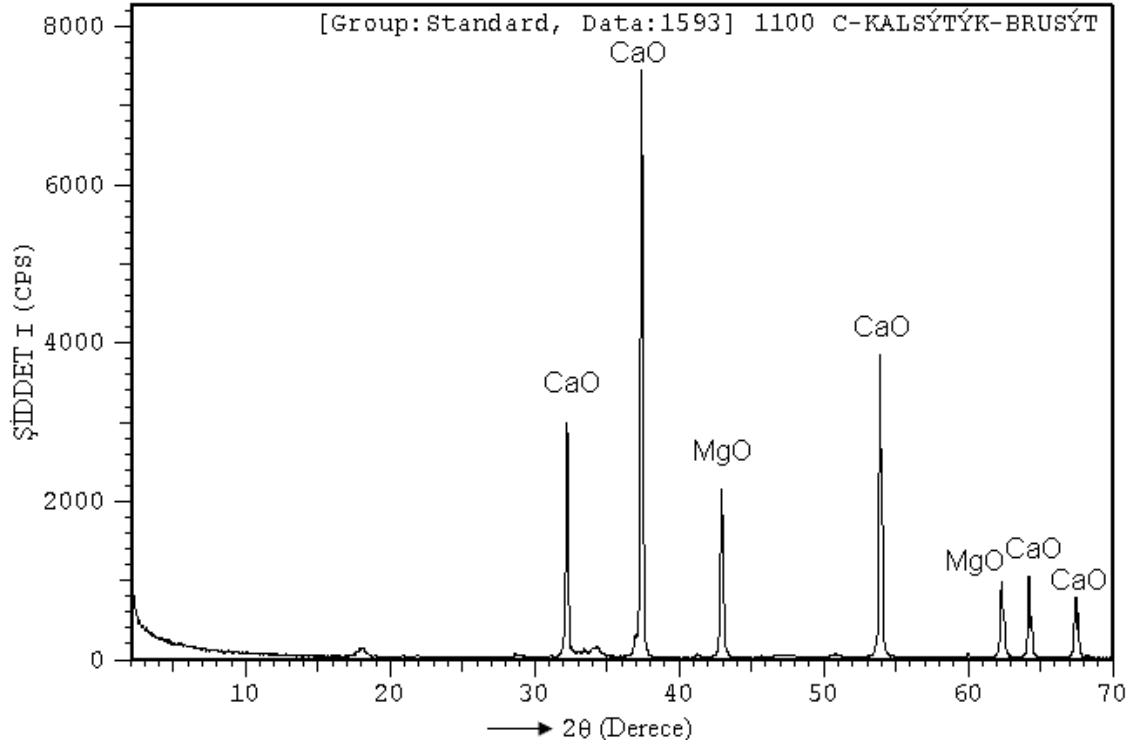
Kalsitik-brusit ise kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve magnezyum hidroksitten ( $\text{Mg(OH)}_2$ )'ten meydana gelir. Sıcaklığın etkisi ile hidroksil iyonları ve karbonatlar ayrıştığında geriye CaO ve MgO kalır. Kalsitik-brusit ve dolomit hammaddeleri mineralojik olarak birbirine benzeyen hammaddelerdir. Kalsitik-brusit de dolomit gibi refrakter endüstrisinde kullanılmadan önce hidrate olma eğiliminden dolayı sinterlenmelidir. Literatürde dolomitin sinterlenmesi üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır (Yeprem ve Ark 2004, 2007, Martinez ve Ark. 2009, Chen, ve Ark. 2007, Rodriguez ve Ark. 2000). Rodriguez ve Ark. ve Chen ve Ark. dolomitin sinterlenmesi çalışmalarında  $\text{ZrO}_2$  kullanmışlardır. H.A Yeprem ve Ark. dolomitin sinterlenmesi sırasında kararlı bir yapı elde etmek için  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkısını kullanılmışlardır.

Bu çalışmada Afyon Bölgesi kalsitik-brusitlerinin sinterlenmesi sırasında H.A. Yeprem ve Arkadaşlarının yaptığı çalışmalar baz alınarak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkısı kullanılmıştır.

Kalsitik-brusitin sinterlenmesi sırasında uygun sinterleme sıcaklığını bulmak amaçlı olarak ilk etapta 1100, 1400 ve 1550 °C'lerde 1 saat beklenerek denemeler yapılmıştır.

Sıcaklığının artması ile daha etkili bir sinterleme meydana geldiğinden 1550 °C' en iyi sonucu vermiştir. Daha sonra 1550 °C'de 2 saat, 4 saat ve 6 saat bekleme süreleri ile sinterleme denemelerine devam edilmiştir.

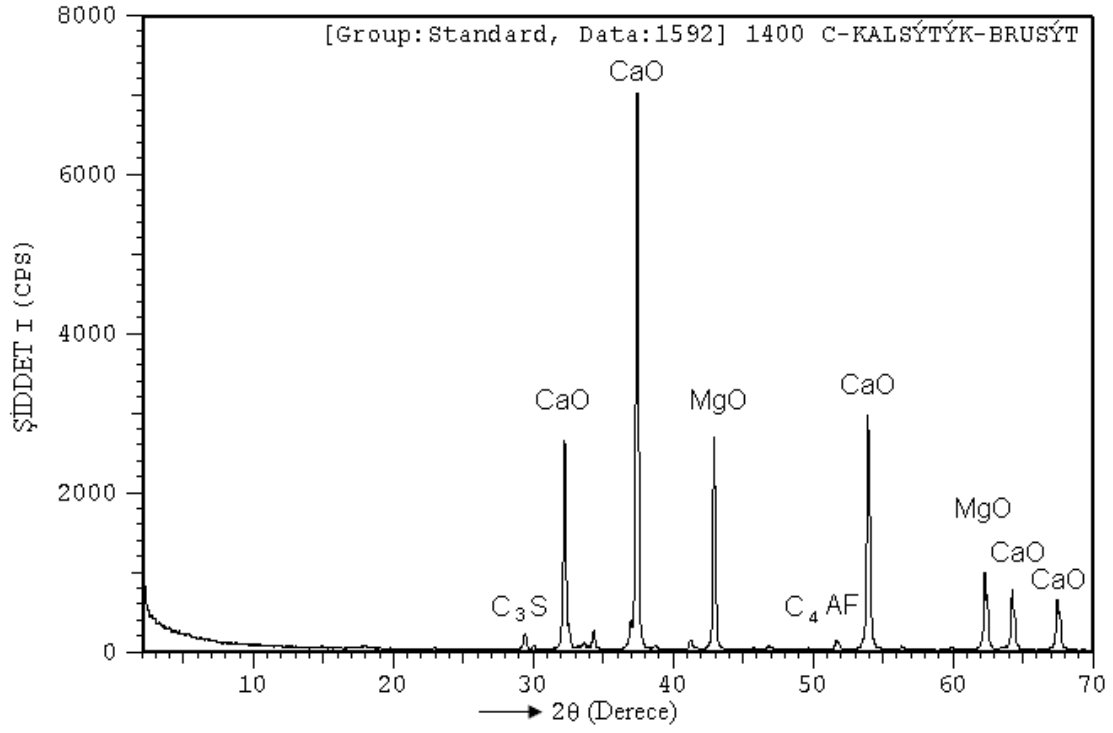
Sinterlenen hammaddelerin XRD analiz sonuçları aşağıdaki gibidir:



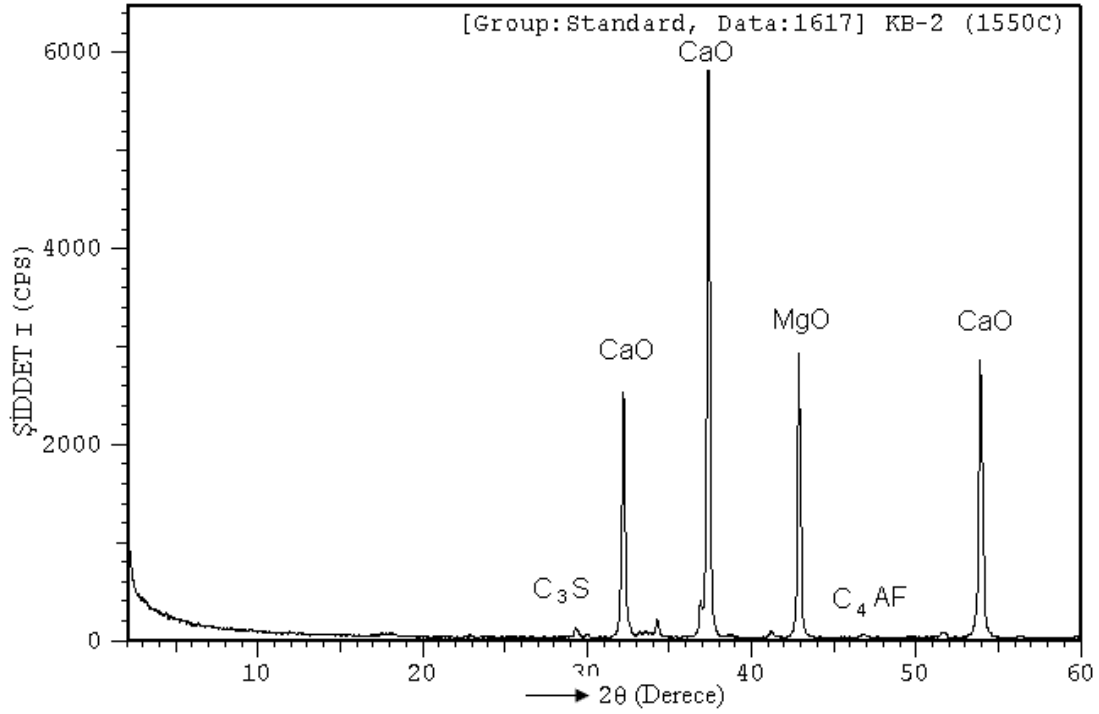
Şekil 4.4 1100 °C'de sinterlenen kalsitik-brusitin XRD analiz sonucu

1100°C'de yapılan sinterleme sonucunda  $C_3S$  fazının oluşması için bu sıcaklığın yeterli olmadığı görülmektedir. Dolayısı ile kalsitik-brusitin ana bileşenleri, CaO ve MgO'nun hidrate olma isteği yüksektir.

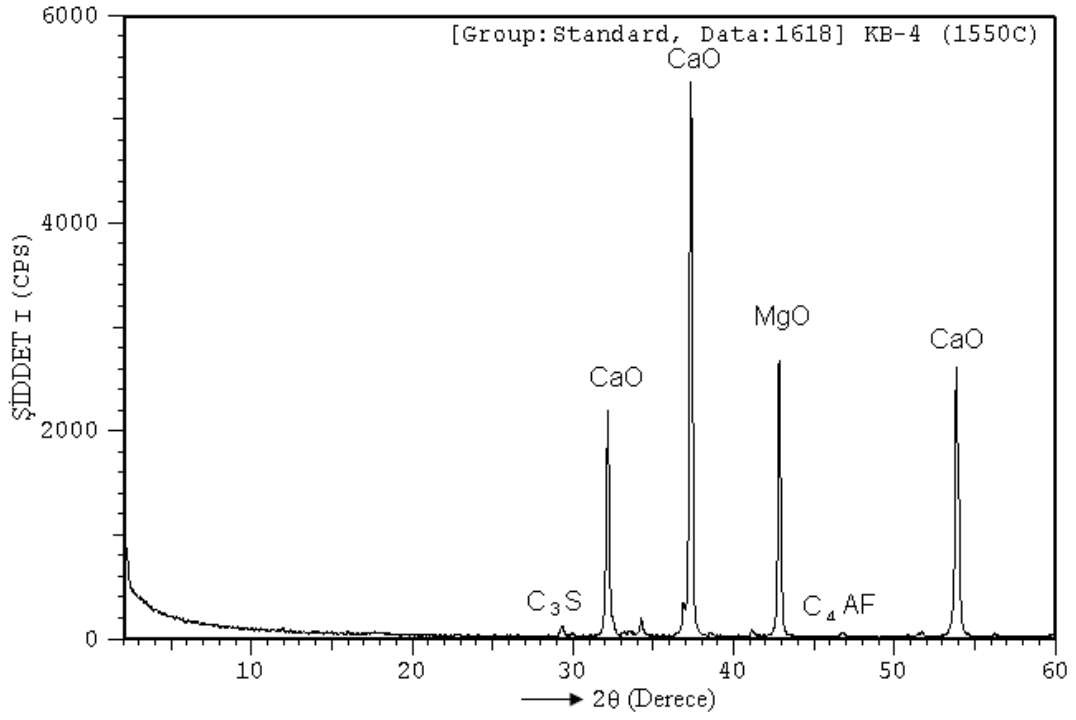
Hammaddeyi sinterlememizin başlıca sebebi hammaddeyi hidrate olma özelliğinden uzaklaştırmaktır. Buradan çıkarılması gereken sonuç hammaddenin daha yüksek bir sıcaklıkta sinterlenmesi gerektiğidir. Bu durum artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte hammaddenin daha kararlı bir yapıya ulaştığını gösterir.



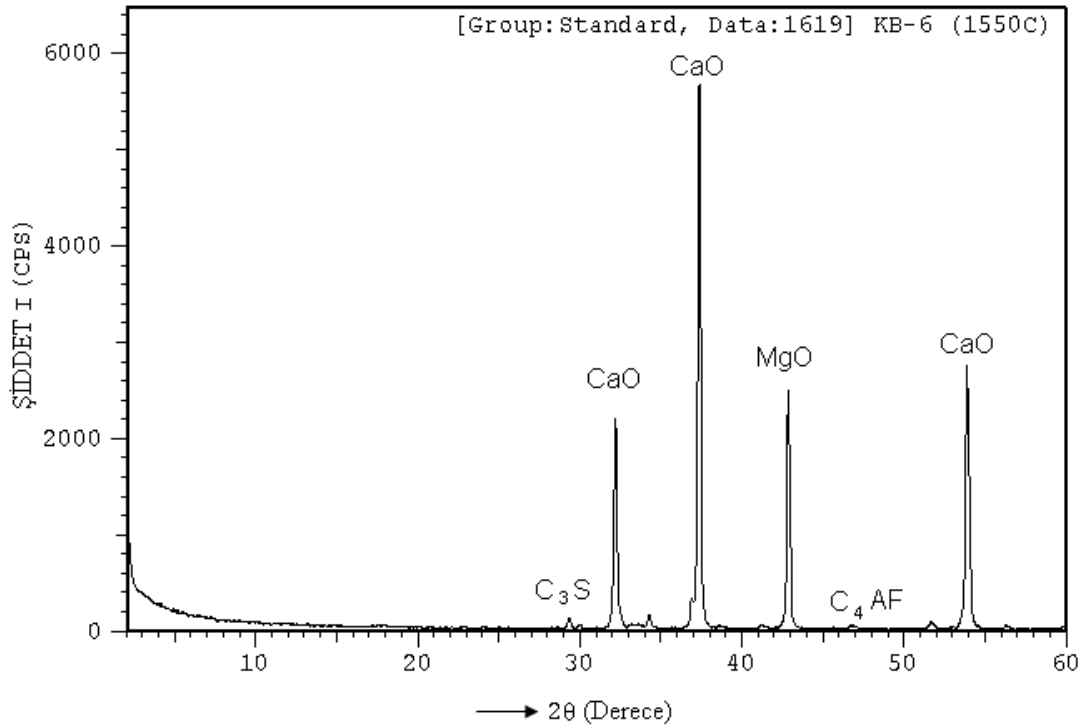
Şekil 4.5 1400 °C’de sinterlenen kalsitik-brusitin XRD analiz sonucu



Şekil 4.6 1550 °C’de 2 saat sinterlenen kalsitik-brusitin XRD analiz sonucu

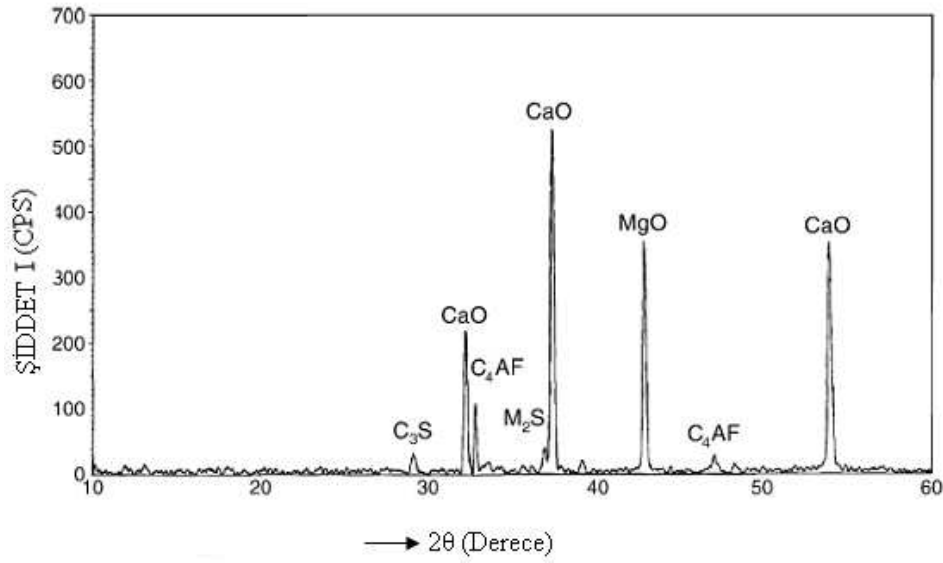


Şekil 4.7 1550 °C’de 4 saat sinterlenen kalsitik-brusitin XRD analiz sonucu



Şekil 4.8 1550 °C’de 6 saat sinterlenen kalsitik-brusitin XRD analiz sonucu





Şekil 4.9 % 0.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkılı 1650 °C’de 4 saat sinterlenmiş dolomitin XRD analiz sonucu(Yeprem ve Ark. 2004)

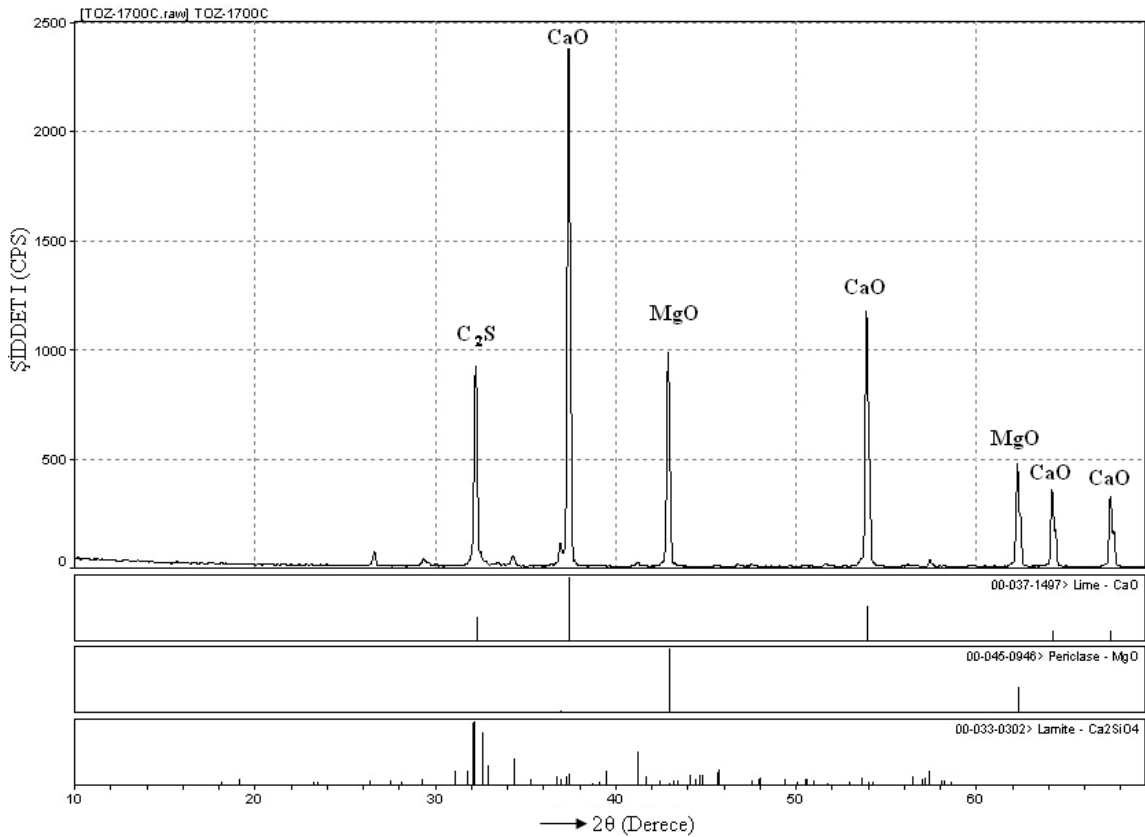
Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de ki, XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında bekleme süresinin artması ile birlikte, istenilen piklerin ( $\text{C}_3\text{S}$  ve  $\text{C}_4\text{AF}$ ) varlığı devam etmektedir. Pik şiddetleri aynı olmasa da, aynı pikler kalsitik-brusitin ağırlıkça % 0.5 demir tufali ilave edilerek sinterlenmesi ile elde edilmiştir. Dolayısı ile Şekil 4.9’deki XRD analiz sonucuna yaklaşıldığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.9’da H.A. Yeprem ve Arkadaşlarının dolomitin sinterlenmesi üzerine yaptıkları çalışmadan elde edilen XRD analiz sonucu verilmiştir

H.A. Yeprem ve Arkadaşlarının çalışmasında optimum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miktarı yapılan denemelerden sonra % 0.5 olduğu, ve uygun sinterleme sıcaklığının da 1650 °C olduğu sonucuna varılmıştır. % 0.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkılı dolomit hammaddesi 1650 °C’de 4 saat sinterlenmiştir. (Yeprem ve Ark. 2004) Buna göre, 1100, 1400 ve 1550 °C’de 6 saat beklenerek yapılan sinterleme denemelerine göre (% 0.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkılı) 1550 °C’de 6 saat sinterlenen kalsitik-brusitin Şekil 4.9’da referans olarak alınan XRD analiz sonucuna aynı  $2\theta$ ’larda en yakın pik şiddetlerini yaklaşık olarak verdiği gözlemlenmiştir.

$2\theta=37^\circ$  de her iki analiz sonucunda da en şiddetli pikin CaO piki olduğu gözlemlenebilmektedir. Ayrıca  $2\theta=43^\circ$ ’de ikinci en şiddetli pik MgO piki ortaktır.

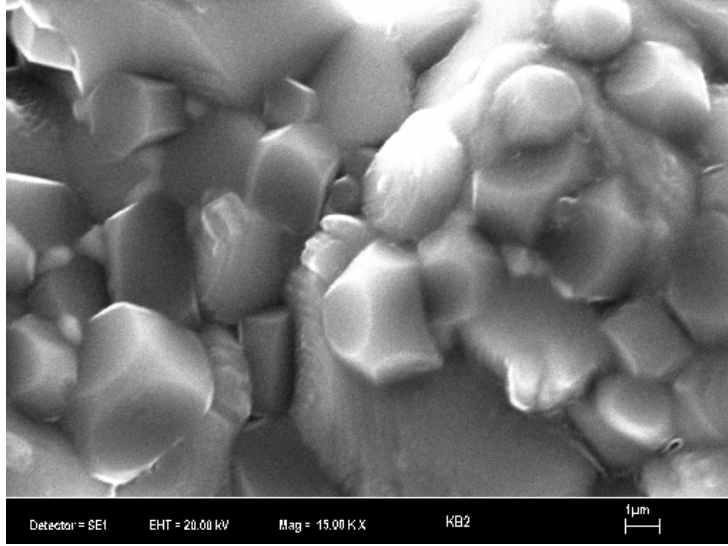
Bunun yanında,  $2\theta=47^\circ$ 'de ki  $C_4AF$  ve  $2\theta=29^\circ$ 'daki  $C_3S$  pikleri de ortaktır.  $C_4AF$  ve  $C_3S$  piklerinin kalsitik-brusitte daha az şiddete sahip olmasının sinterleme sıcaklığının daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca hammadde korozyon testi için  $1700^\circ C$ 'de sinterlenmiş ve XRD analiz sonucu Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.10'a bakıldığında sinterleme sonrası kireç (CaO), periklas (MgO) ve Larnit fazları ( $Ca_2SiO_4$ ) fazları elde edilmiştir.

Kümaş A.Ş'den alınan dolomitik tuğlanın öğütülmesi ile elde edilen tozlardan XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.20'de bu analizin sonucu verilmiştir. 4.4'de verilen Şekil 4.20'a bakıldığında  $1700^\circ C$ 'de sinterlenen hammadde ve Kümaş A.Ş'den alınan dolomitik tuğlanın birbirine çok benzeyen yapılara sahip olduğu görülmektedir. Her iki numunede de kireç (CaO), periklas (MgO) ve Larnit fazları ( $Ca_2SiO_4$ ) fazları elde edilmiştir.

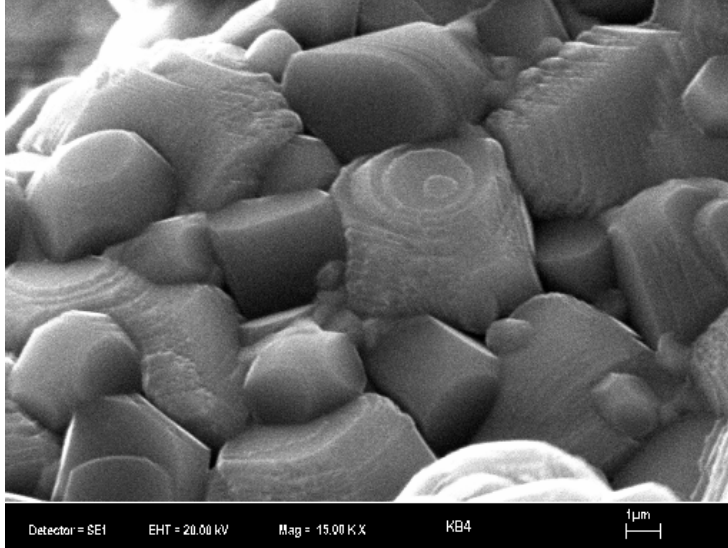


Şekil 4.10 Kalsitik-brusitin  $1700^\circ C$ 'de 6 saat beklenerek elde edilen klinkerin XRD analiz sonucu

#### 4.2.2 Mikro Yapı (SEM) Analizleri ve Sonuçları



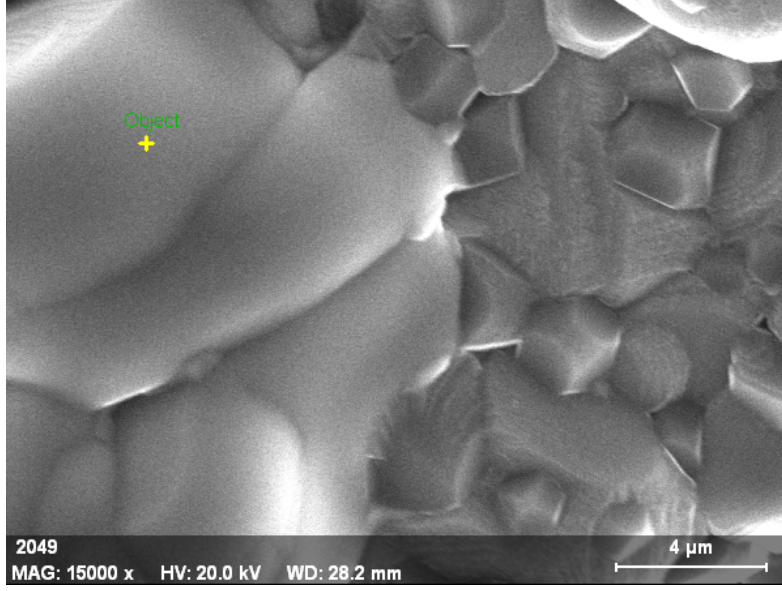
Şekil 4.11 1550 °C’de 2 saat sinterlenen kalsitik-brusitin SEM analizi



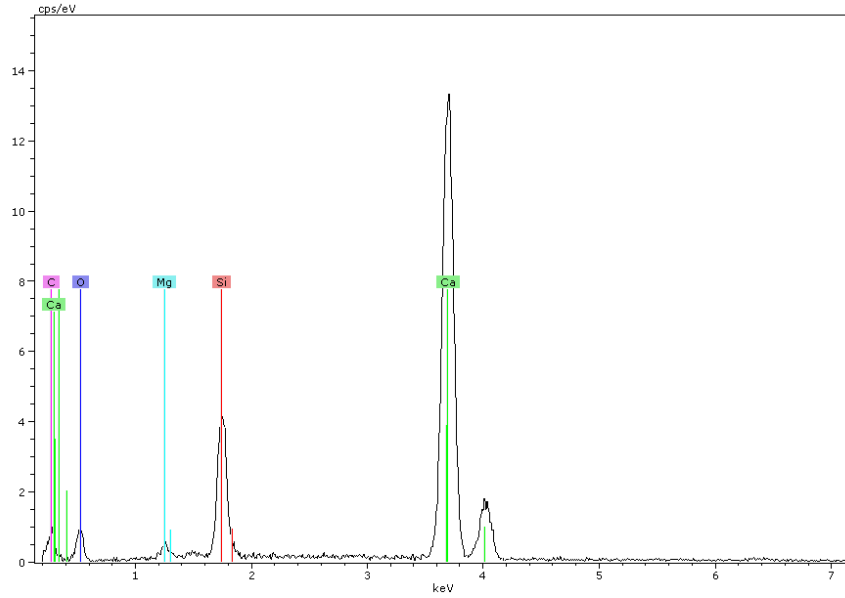
Şekil 4.12 1550 °C’de 4 saat sinterlenen kalsitik-brusitin SEM analizi

Şekil 4.11 ve 4.12’de 1550 °C’de sırasıyla 2 saat ve 4 saat sinterlenen kalsitik-brusitin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.11 ve 4.12’e bakıldığında köşeli CaO kristalleri

ile tabakalı MgO kristalleri görülmektedir. Brusitten gelen MgO kristalleri tabakalı yapıda görülmektedir.



Şekil 4.13 1550 °C’de 6 saat sinterlenen kalsitik-brusitin SEM analizi



Şekil 4.14 1550 °C’de 6 saat sinterlenen kalsitik-brusitin EDX analizi

Çizelge 4.5 1550 °C’de 6 saat sinterlenen kalsitik-brusitin EDX analizi

| Element   | Norm.C(% ağırlık) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-------------------|----------------|
| Karbon    | 7.47              | 14.76          |
| Oksijen   | 30.03             | 44.54          |
| Magnezyum | 1.85              | 1.81           |
| Silisyum  | 11.84             | 10.00          |
| Kalsiyum  | 48.81             | 28.90          |
| Toplam    | 105.2             | 100.01         |

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Çizelge 4.5’de 1550 °C’de 6 saat beklemiş kalsitik-brusit hammaddesinin SEM ve EDX analizleri verilmiştir. Sinterleme süresinin artışı ile birlikte belirgin bir C<sub>3</sub>S fazı görülmektedir. Yapıda yüksek oranda Ca<sup>+</sup>, O<sup>-</sup> ve Si<sup>+</sup> görülmektedir. Şekil 4.8’de verilen aynı numunenin XRD analizi de bunu desteklemektedir.

### 4.3 Temperlenen Numunelere Yapılan Testler

#### 4.3.1 Bulk Yoğunluk Testlerinin Sonuçları

Numunelere TS 4898 standardına göre bulk yoğunluk testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

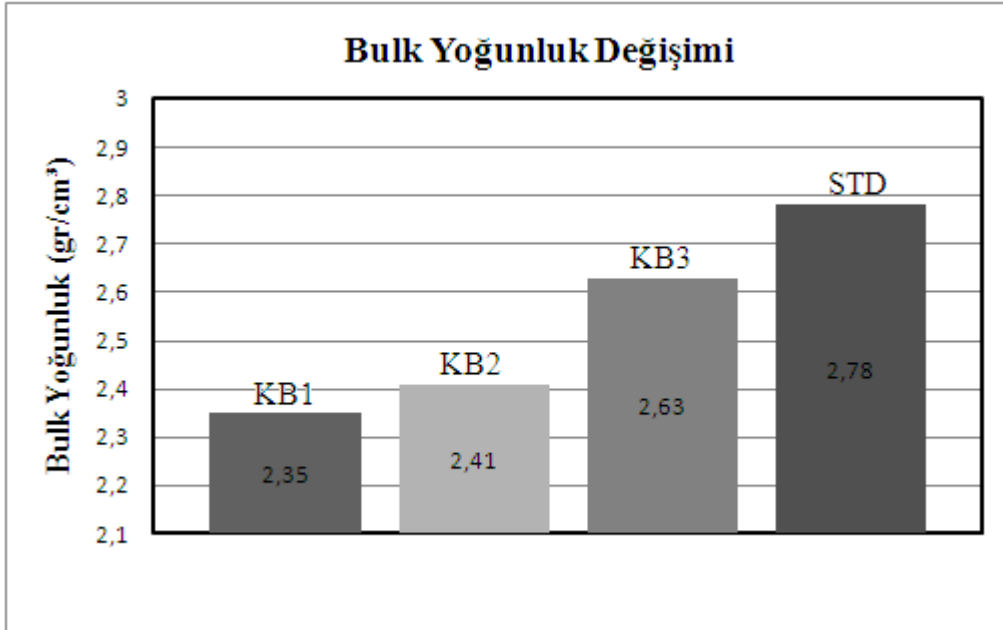
Çizelge 4.6 Hacim ağırlık (bulk yoğunluk) testlerinin sonuçları

| Numune | Bulk Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> ) |
|--------|-------------------------------------|
| KB1    | 2.35                                |
| KB2    | 2.41                                |
| KB3    | 2.63                                |
| STD    | 2.78                                |

KB1 (katkısız), KB2 (seramik katkı), KB3 (metal katkı) ve STD (Kümaş A.Ş'den alınan reçine bağlı dolomitik tuğla) numunelerine yapılan bulk yoğunluk testinin sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, en yüksek bulk yoğunluk değerinin STD numunesine ait olduğu anlaşılmaktadır.

Kalsitik-brusit ile hazırlanan numuneler arasında, en yüksek bulk yoğunluk değeri metal katkı olan KB3 numunesi ile elde edilmiştir. Seramik katkı KB2 numunesi metal katkı KB3 numunesine göre daha düşük bir değere sahiptir. Ancak katkısız olarak hazırlanan KB1 numunesi ise en düşük bulk yoğunluğa sahiptir. Bu durum katkı ilavelerinin ürünün fiziksel özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir.

Temperlenen numunelere yapılan bulk yoğunluk testinin sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.15'de numunelerin bulk yoğunluk değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.15 Numunelerin bulk yoğunluk değişim grafiği

#### 4.3.2 Soğuk Basma Mukavemeti Test Sonuçları

Numunelerin soğuk basma mukavemet testleri Konya Krom Manyezit A.Ş laboratuvarlarında yapılmıştır. Soğuk basma mukavemeti testi yapılan numunelerin sonuçları Çizelge 4.7 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.

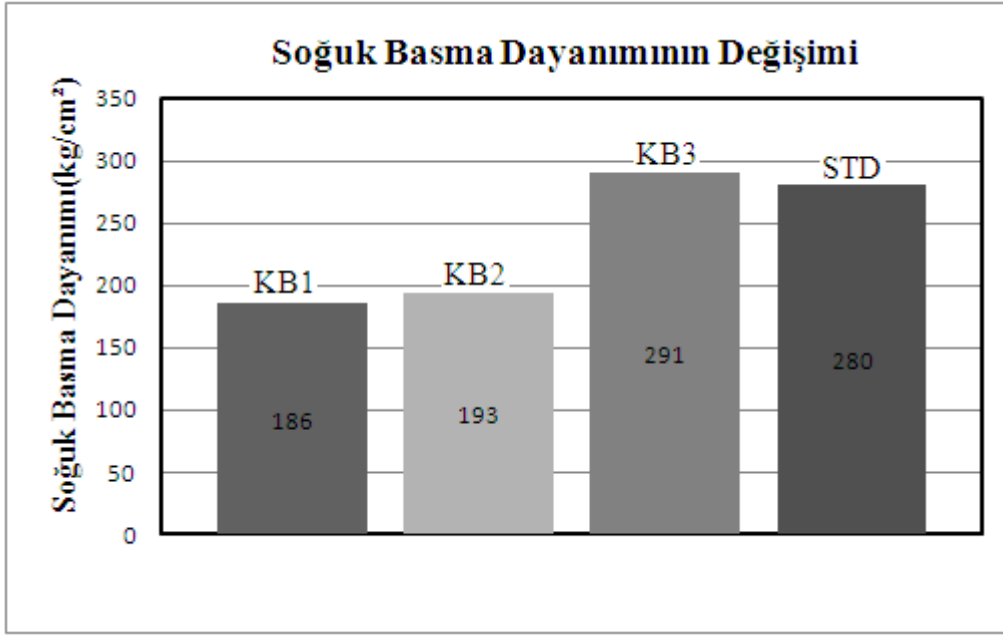
193 kg/cm<sup>2</sup> değeri ile en düşük soğuk basma dayanımı katkısız KB1 numunesine aittir. Seramik katkılı KB2 numunesinin soğuk basma dayanımı 193 kg/cm<sup>2</sup>’dir. Metal katkılı KB3 numunesinin soğuk basma mukavemeti 291 kg/cm<sup>2</sup>’dir ve son olarak Kümaş A.Ş’den alınan standart numunenin (STD) soğuk basma mukavemeti 280 kg/cm<sup>2</sup>’dir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 Soğuk basma dayanımının numunelere göre değişimi

| Numune | Soğuk Basma Mukavemeti<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |
|--------|-------------------------------------------------|
| KB1    | 186                                             |
| KB2    | 193                                             |
| KB3    | 291                                             |
| STD    | 280                                             |

Şekil 4.16’ya bakıldığında en yüksek Soğuk Basma Mukavemetinin 291 kg/cm<sup>2</sup> ile KB3 numunesi olduğu görülmektedir. Bu durum, metal katkı ilavesinin numunenin mekanik mukavemetini son derece geliştirdiği göstermektedir. STD numunesi piyasada satılmakta olan bir üründür ve KB3 numunesi metal katkı ilavesi ile ondan daha yüksek mekanik mukavemet özelliğine sahiptir.

Kullanılan metal/seramik katkılar ile birlikte numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde gelişmeler olduğu görülmüştür.



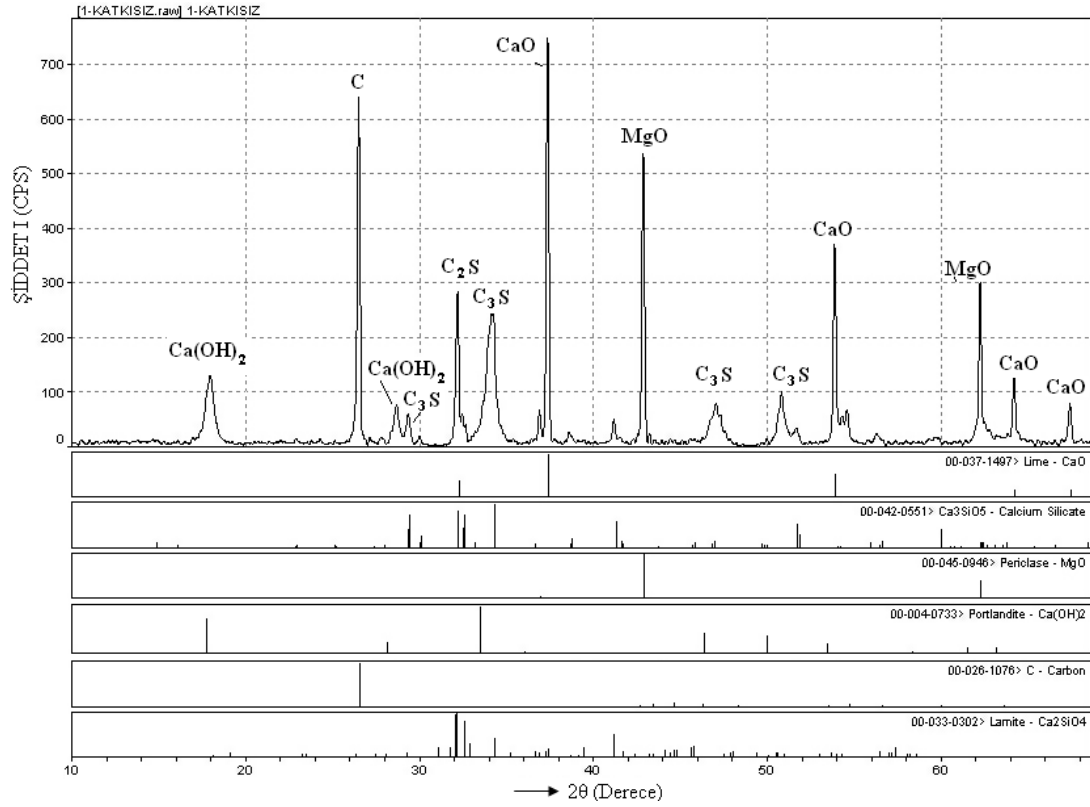
Şekil 4.16 Numunelerin soğuk basma dayanımlarının değişim grafiği

#### 4.3.3 Mineralojik (XRD) Analiz Sonuçları

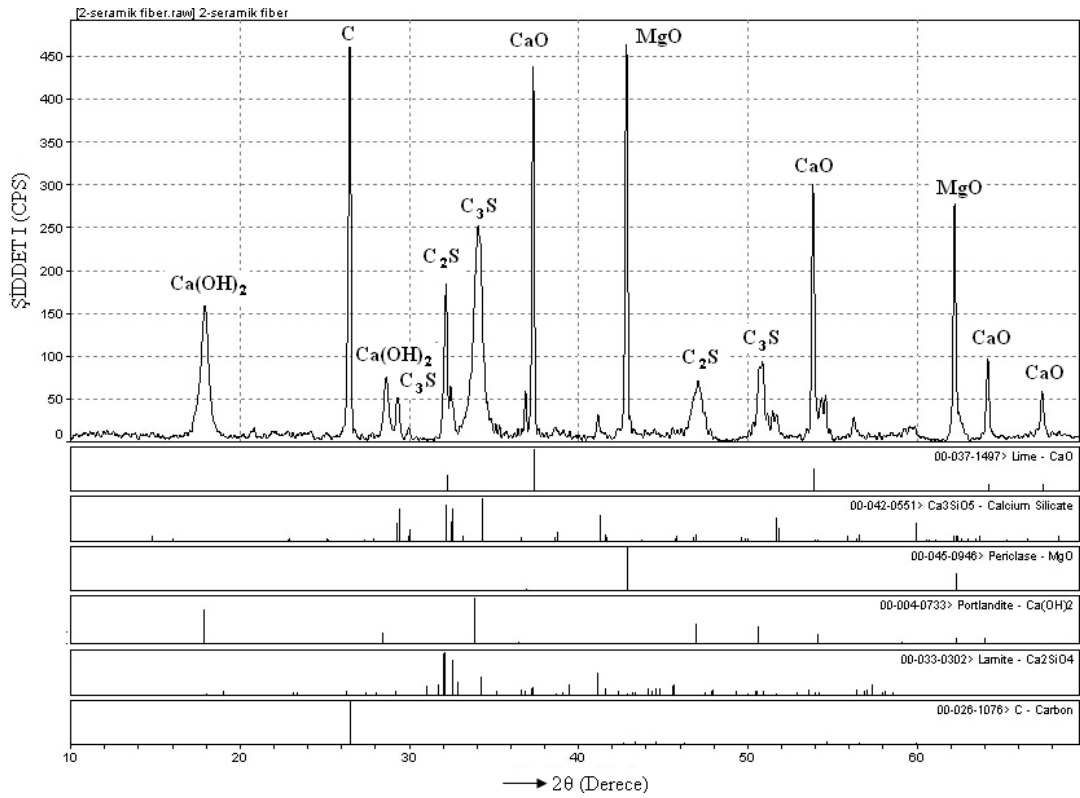
Temperlenen KB1, KB2 ve KB3 numunelerinin XRD analiz sonucu Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir. Temperleme sonrası Katkısız KB1, KB2 ve KB3 numuneleri; Kireç ( $\text{CaO}$ ), Periklas ( $\text{MgO}$ ), Kalsiyum Silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ), Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), Larnit ( $\text{C}_2\text{S}$ ) ve Karbon ( $\text{C}$ ) fazları bulunmaktadır. Hammadde sinterlendikten sonra elde edilen fazlar ise Kireç ( $\text{CaO}$ ), Periklas ( $\text{MgO}$ ) ve Kalsiyum Silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) fazlarıdır (Şekil 4.5).

Temperleme işleminden sonra yapıya Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), Larnit ( $\text{C}_2\text{S}$ ) ve Karbon ( $\text{C}$ ) fazları eklenmiştir. Karbon ( $\text{C}$ ) fazı reçetenin içindeki grafitten gelmektedir. Larnit ( $\text{C}_2\text{S}$ ) fazı hammadde sinterleme aşamasından sonra yapıda bulunmayan bir fazdır. Temperleme aşamasından sonra meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra, Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) fazı ise hidrate olmuş kireç ( $\text{CaO}$ ) fazlarından meydana gelmiştir. Yapıda bulunan serbest kalsiyum oksitler hidrate olma eğilimindedirler. Havada ki nem ile birlikte çok kolay hidrate olurlar.

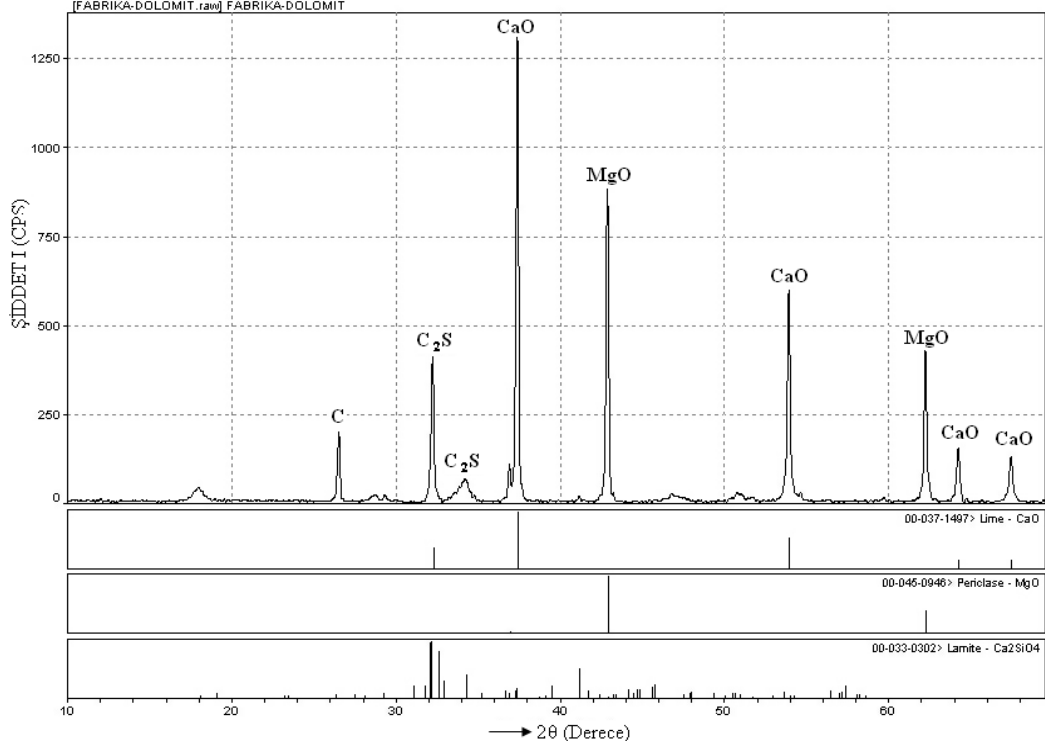
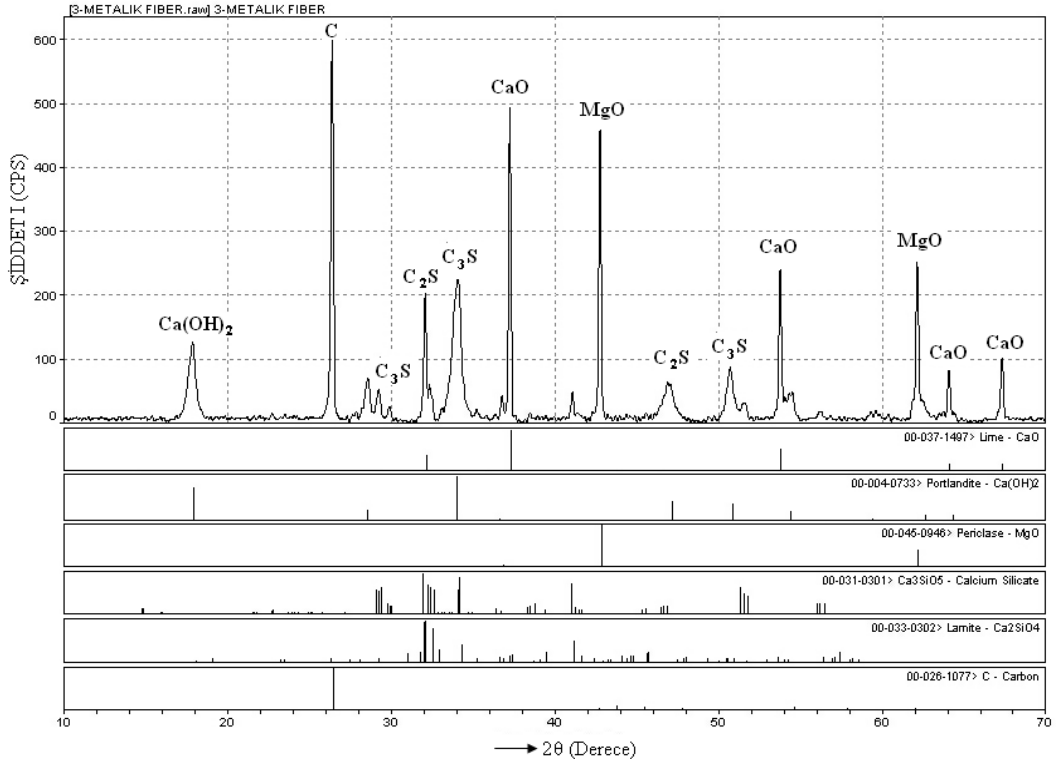




Şekil 4.17 KB1 Numunesinin XRD analiz sonucu

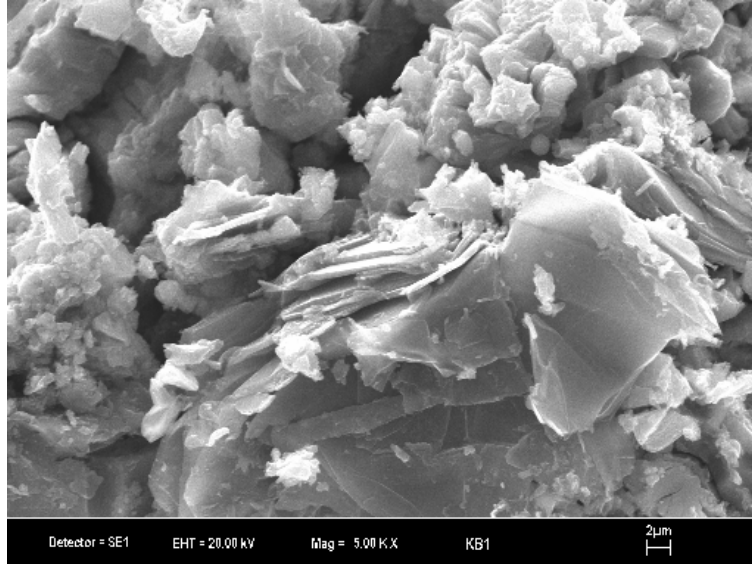


Şekil 4.18 KB2 Numunesinin XRD analiz sonucu



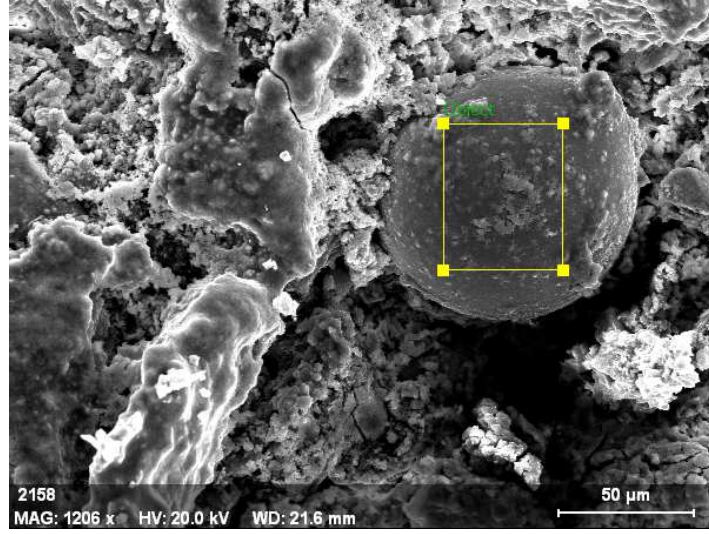
Şekil 4.20’de fabrikadan alınan reçine bağlı dolomitik tuğlanın XRD analiz sonucu verilmiştir. Analiz sonucunda larnit ( $C_2S$ ), kireç ( $CaO$ ) ve periklas ( $MgO$ ) fazları elde edilmiş ancak portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) fazına rastlanmamıştır. Bu durum, STD numunesinin daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Yani STD numunesinin yapısında serbest  $CaO$  miktarı daha azdır. Fabrika koşullarında  $CaO$  ve  $MgO$  içeren hammaddeler öncelikle döner fırınlarda 1900-2000 °C’lerde sinterlenir. Dolayısı ile yüksek sıcaklıkta sinterlenen hammaddeler daha kararlı olurlar.

#### 4.3.4 Mikro Yapı (SEM) Analiz Sonuçları

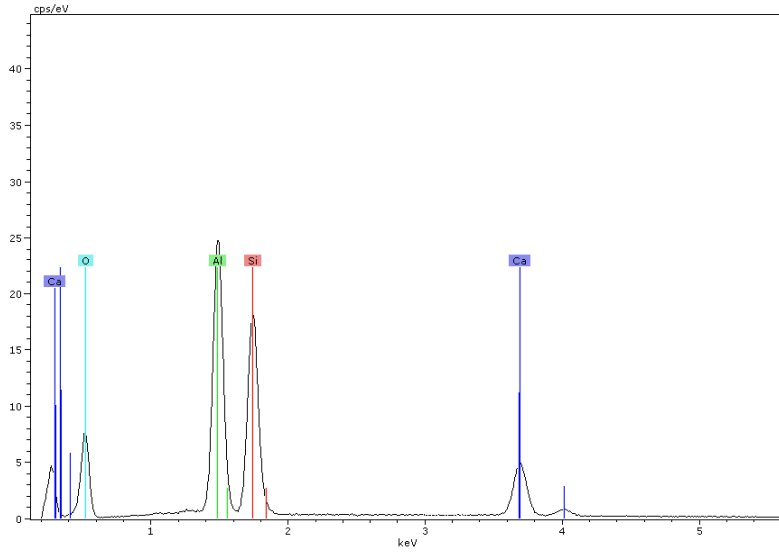


Şekil 4.21 KB1 numunesinin SEM analiz sonucu

Şekil 4.21’de temperlenmiş KB1 numunesinin SEM görüntüsü bulunmaktadır. Burada ilk göze çarpan yapı, tabakalı yapısı ile grafitlerdir. Ayrıca daha köşeli yapıları ile  $CaO$  ve  $MgO$ ’lar görülmektedir.



Şekil 4.22 KB2 numunesinin SEM analiz sonucu

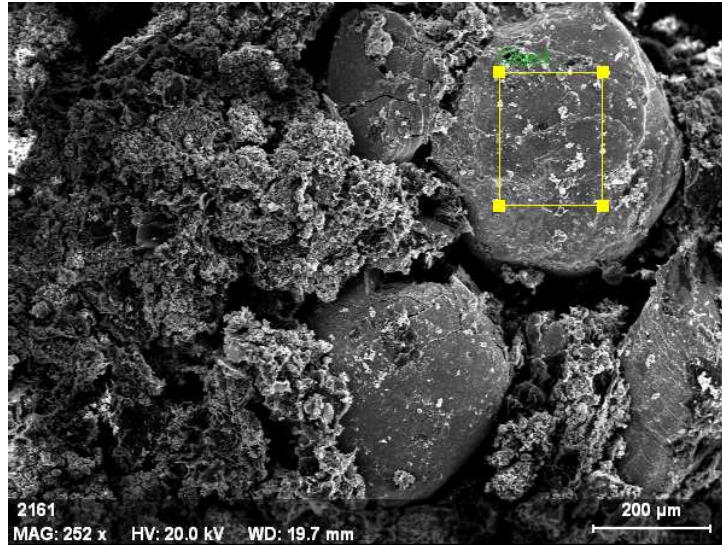


Şekil 4.23 KB2 numunesinin EDX analiz sonucu

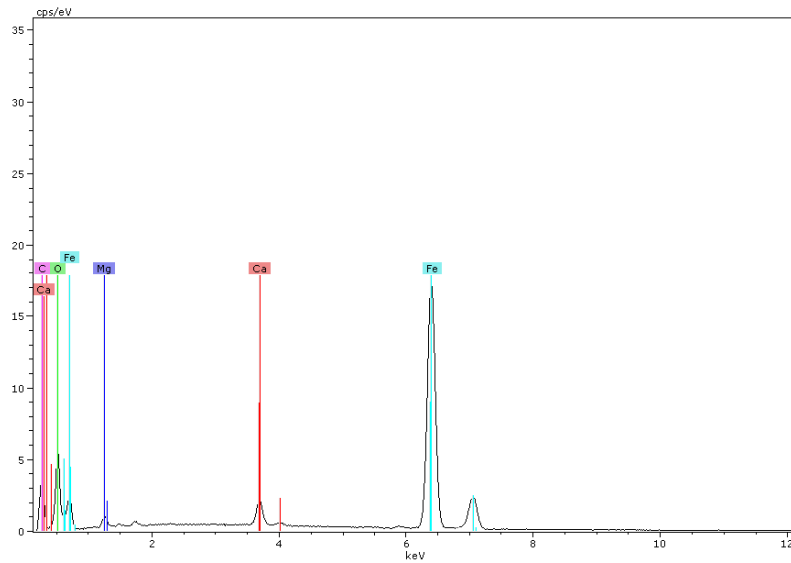
Çizelge 4.8 KB2 numunesinin EDX analiz sonucu

| Element   | Norm.C<br>(Ağırlıkça-%) | Atom C (at.-<br>%) |
|-----------|-------------------------|--------------------|
| Oksijen   | 55.21                   | 68,94              |
| Alüminyum | 20.21                   | 14.89              |
| Silisyum  | 18.15                   | 12.91              |
| Kalsiyum  | 6.54                    | 3.26               |
| Toplam    | 92.7                    | 100                |

Şekil 4.22’de temperlenmiş KB2 numunesinin SEM görüntüsü yer almaktadır. KB2 numunesi seramik katkı ilavesi ile hazırlanmıştır ve yuvarlak alümina silikat katkı tanesi, Şekil 4.22’de görülmektedir. Şekil 4.23 ve Çizelge 4.8’de bu tanenin EDX analizleri verilmiştir. EDX analizlerine baktığında alüminyum, silis, kalsiyum ve oksijenin varlığı görülmektedir. Kullanılan seramik katkının alümina silikat içerikli olduğu düşünüldüğünde SEM analizinde görülen tane seramik katkıya aittir.



Şekil 4.24 KB3 numunesinin SEM analiz sonucu

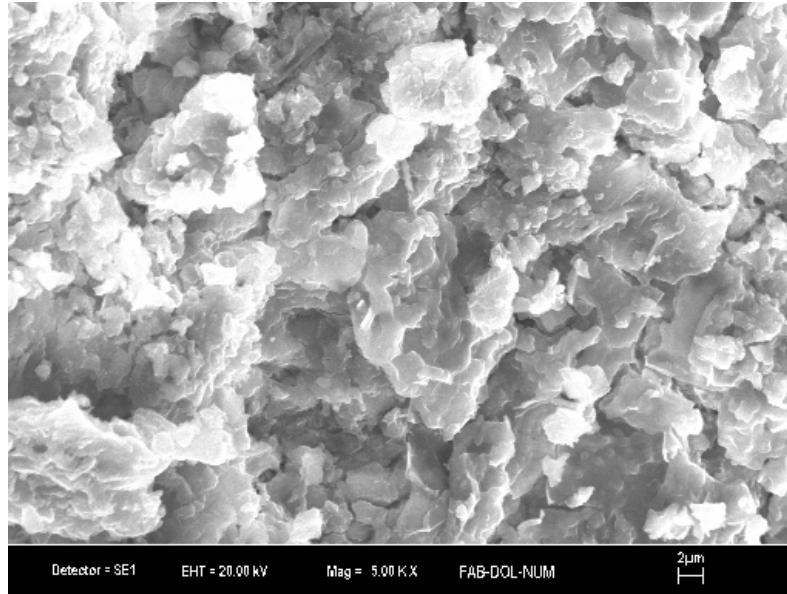


Şekil 4.25 KB3 Numunesinin EDX analiz Sonucu

Çizelge 4.9 KB3 numunesinin EDX analiz sonucu

| Element   | Norm.C (Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Karbon    | 8.99                  | 23.22          |
| Oksijen   | 17.72                 | 34.36          |
| Magnezyum | 1.67                  | 2.13           |
| Kalsiyum  | 2.34                  | 1.81           |
| Demir     | 69.28                 | 38.48          |
| Toplam    | 105.3                 | 100            |

Şekil 4.24’de kullanılan metal katkı tanesinin SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ayrıca Şekil 4.25 ve Çizelge 4.9’da bu tanenin EDX analizleri görülmektedir. Kullanılan metal katkı büyük oranda demir içeriklidir. EDX analiz sonuçlarına bakıldığında demir oranının yüksek olması görünen tanenin metal katkılara ait olduğu açıktır.



Şekil 4.26 STD numunesinin SEM analiz sonucu

Şekil 4.26’da STD numunesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Grafit ilavesinden dolayı tabakalı yapılar kendisini göstermektedir. Görüntüye bakıldığında CaO taneleri ile MgO tanelerinin tabakalı grafit taneleri arasında dağılmış olarak bulunduğu gözlemlenmektedir.

#### 4.3.5 Korozyon Testi Sonuçları

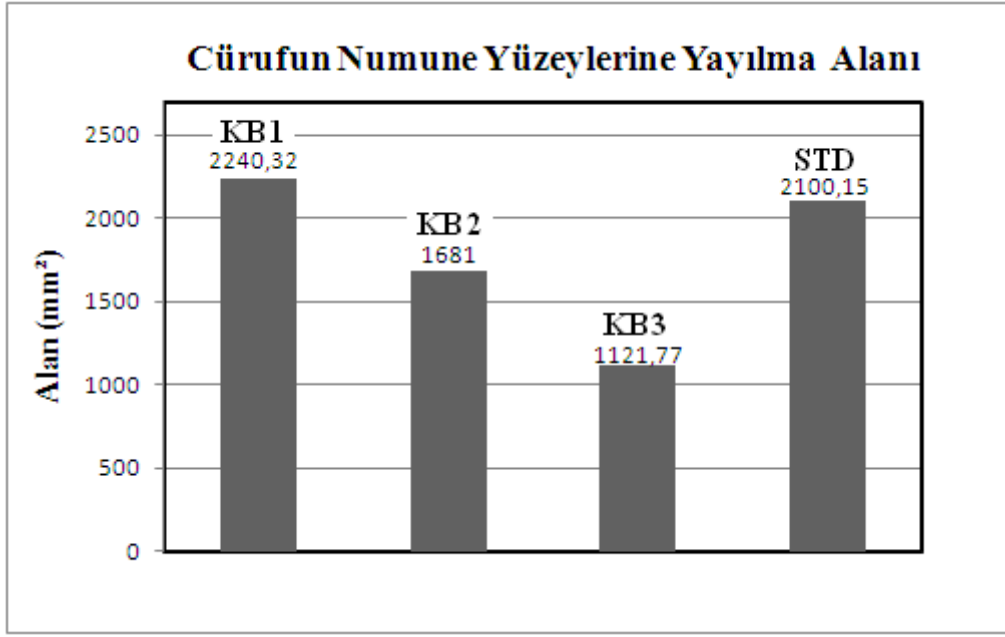
Bölüm 3.10.6’da anlatıldığı gibi silindirik numunelere korozyon testi yapılamamıştır. Bunun üzerine daha yüksek sıcaklıkta (1700 °C) sinterlenen kalsitik-brusit numunesinden hazırlanan dikdörtgen numuneleri kullanılarak numunelerin korozyon davranışları incelenmiştir. Çizelge 3.3’de korozyon testinde kullanılan bazik oksijen fırını (BOF) cürufunun kimyasal analiz sonucu görülmektedir.

Yüksek sıcaklıkta (1700 °C) sinterlenerek elde edilen hammadden katkısız KB1, seramik katkılı KB2 ve metal katkılı KB3 numuneleri elde edilmiştir. Ayrıca Kümaş A.Ş’den temin edilen dolomitik tuğladan kare prizma şeklinde kesilmiştir.

Bazik karakterli cürufun refrakter malzemelere nüfuz ettiği penetrasyon mesafeleri ile refrakter malzemeler üzerinde oluşturduğu yayılma alanları tespit edilerek korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca, Refrakter malzemenin korozyona uğradığı alanda cüruf refrakter ara yüzeyindeki bölgelerde meydana gelebilecek mikro yapısal değişimler ile bileşenlerin çözünürlükleri, farklı bölgelerin EDX analizleri yapılarak detaylı olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Katkısız KB1, seramik katkılı KB2, metal katkılı KB3 ve Kümaş A.Ş’den temin edilen STD numunelerinin, bileşenlere ve kimyasal kompozisyonlara bağlı olarak korozyon direnci tespit edilmiştir.

Çalışmada kullanılan cüruf, korozyon testinin yapıldığı 1300 °C’de sıvı faz oluşturmuştur. Oluşan sıvı fazın açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlediği gözlenmiştir. Hammadde içerisindeki MgO, CaO, SiO<sub>2</sub> gibi oksitler çözünüp sıvı fazda doygunluk oluşuncaya kadar yayılma ve korozyon devam etmektedir (Ceylantekin 2009).



Şekil 4.27 Cürufun Numune yüzeylerindeki yayılma alanlarının karşılaştırılması

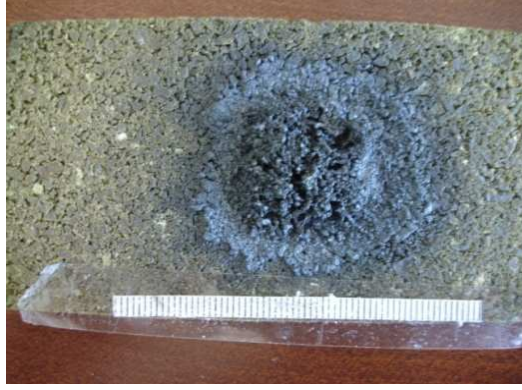
Şekil 4.27’den da anlaşılabileceği üzere KB1 numunesi cüruftan en çok etkilene numunedir. Bazik çelik cürufu KB1 numune yüzeyinde 2240.32 mm<sup>2</sup> alana yayılmıştır. Cürufunun yayılma alanının en büyük olduğu numune bu numunedir (Resim 4.1).



Resim 4.1 KB1 Korozyon Numunesi

Resim 4.1’e bakıldığında cüruf yığının etrafındaki yayılma alanı ile birlikte KB1 numunesinin neredeyse tamamına yayılmış cüruf lekeleri bulunmaktadır. Bu lekelerin numunenin mikro yapısına nüfuz eden cüruftan dolayı olduğu düşünülmektedir.





Resim 4.2 KB2 Korozyon Numunesi

Resim 4.2’de seramik katkılı KB2 numunesinin korozyon testi sonrası numune yüzeyine cürufun yayılması görülmektedir. Cüruf numune yüzeyine 1681 mm<sup>2</sup>’lik bir alanda yayılmıştır. KB2 numunesinin KB1 numunesine göre cüruftan daha az oranda etkilendiği görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 4.28’de de verildiği üzere STD numunesine göre korozyon direnci daha yüksektir. Tüm bu olgular düşünüldüğünde, seramik katkının korozyon dayanımında olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.



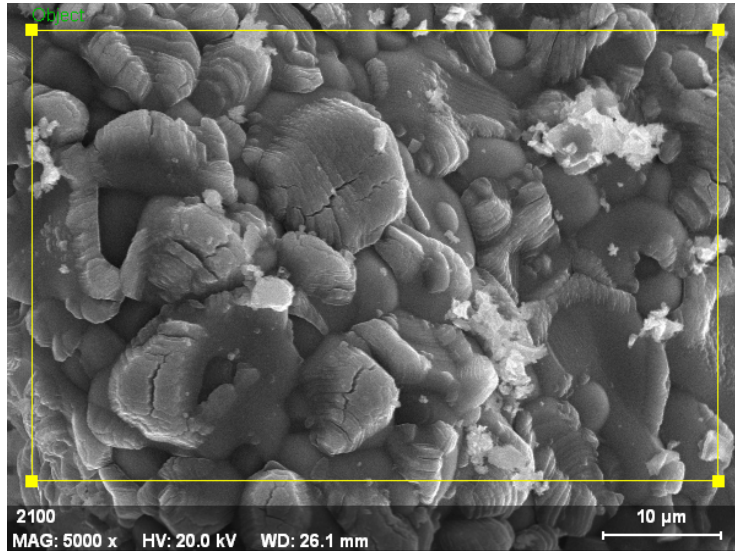
Resim 4.3 KB3 Korozyon Numunesi

Resim 4.3’de metal katkılı KB3 numunesinin korozyon testi sonrası numune yüzeyine cürufun yayılması görülmektedir. KB3 numunesi 1121.77 mm<sup>2</sup> cüruf yayılma alanına sahiptir ve bu değerle korozyon dayanımı en yüksek numunedir (Şekil 4.28). Metal katkıların numunelerin korozyon dayanımını arttırdığı görülmektedir.

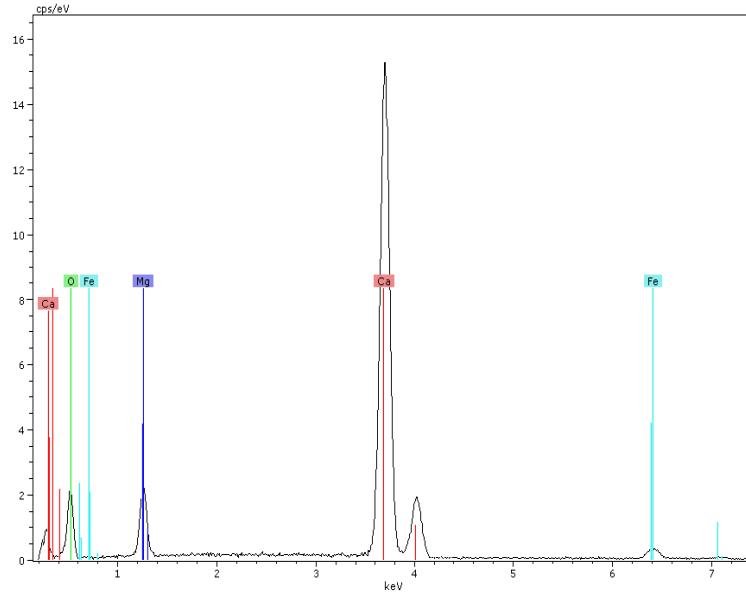


Resim 4.4 STD korozyon Numunesi

Resim 4.4’de STD numunesinin korozyon testi sonrası numune yüzeyine cürufun yayılması görülmektedir. KB3 numunesi 2100.15 mm<sup>2</sup> cüruf yayılma alanına sahiptir. Kalsitik-brusit numunelerini kendi içinde karşılaştırıldığında metal/seramik katkılarının cüruf yayılma alanına olumlu yönde bir etkisinin olduğu görülmektedir. STD numunesi ise en düşük cüruf yayılma alanına sahip KB3 numunesine göre daha yüksek bir cüruf yayılma alanına sahiptir. Metal katkılı KB3 numunesi katkı ilavesinden dolayı STD numunesine göre daha az yayılma alanına sahiptir. Aşağıda korozyon numunelerinin cüruftan etkilenen bölgeleri, ara bölgeleri ve refrakter bölgeleri (cüruftan etkilenmeyen) SEM ve EDX analizleri ile ele alınmıştır.



Şekil 4.28 KB1 numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi

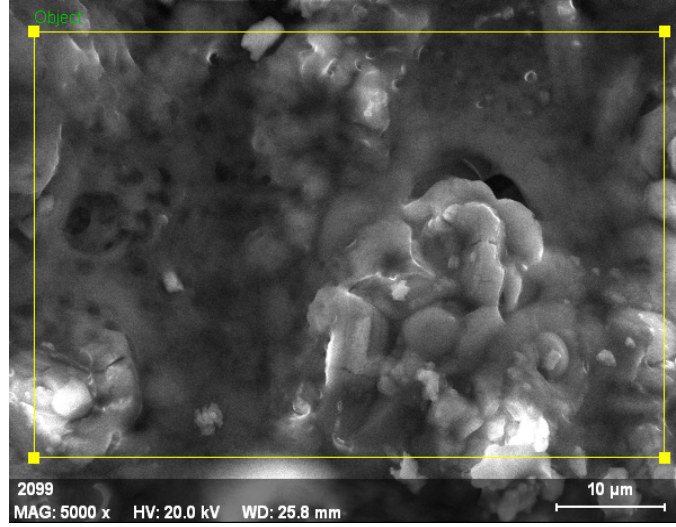


Şekil 4.29 KB1 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

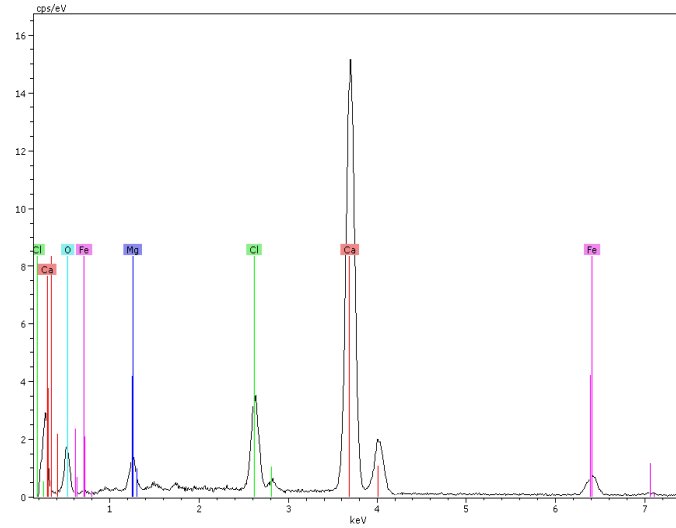
Çizelge 4.10 KB1 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

| Element   | Norm. C (Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|------------------------|----------------|
| Oksijen   | 40.23                  | 61.26          |
| Magnezyum | 7.44                   | 7.46           |
| Kalsiyum  | 49.26                  | 29.94          |
| Demir     | 3.06                   | 1.33           |
| Toplam    | 116.2                  | 100            |

Şekil 4.28’de KB1 numunesinin refrakter bölgesi görülmektedir. % 2.63 demir içeriğine sahiptir (Çizelge 4.10). Cüruftan gelen  $Fe^{+}$  iyonlarının refrakter bölgesinde penetre olma eğilimi daha düşüktür. Çünkü cüruftan etkilenen bölgede ve ara bölgede daha yüksek oranda penetre olan  $Fe^{+}$  iyonlarının refrakter bölgesine gelinceye kadar penetre olma eğilimi azalır. Cüruftan gelen  $Fe^{+}$  iyonlarının numunede ki CaO ve MgO ile etkileşimi sınırlıdır.



Şekil 4.30 KB1 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi

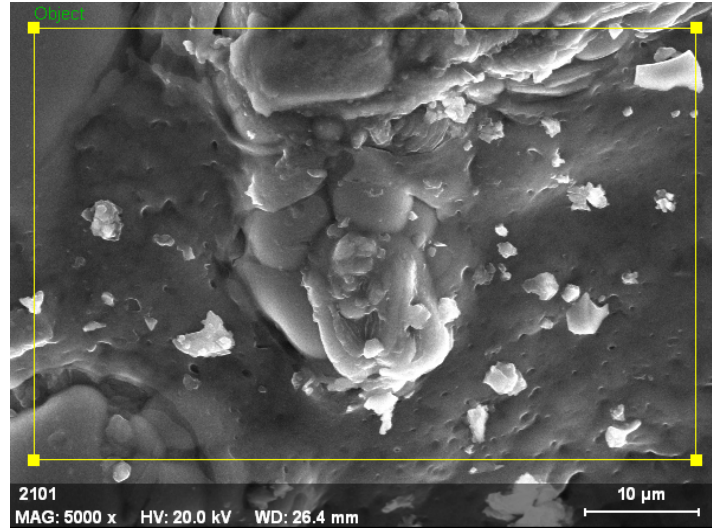


Şekil 4.31 KB1 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi

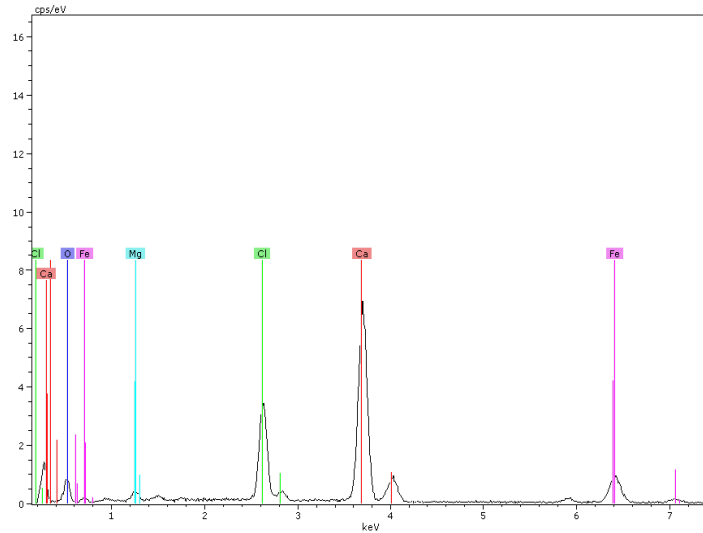
Çizelge 4.11 KB1 Numunesinin ara bölgesinin EDX analizi

| Element   | Norm. C (Ağırlıkça-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Oksijen   | 39.65                 | 61.71          |
| Magnezyum | 3.35                  | 3.43           |
| Klor      | 6.48                  | 4.55           |
| Kalsiyum  | 44.34                 | 27.55          |
| Demir     | 6.19                  | 2.76           |
| Toplam    | 95.5                  | 100            |

Şekil 4.30’da KB1 numunesinin ara bölgesi görülmektedir. % 6.19 demir içeriğine sahiptir (Çizelge 4.11). Cüruftan gelen  $Fe^{+}$  iyonlarının ara bölgede penetre olma eğilimi refrakter bölgesinden daha yüksektir.  $Fe^{+}$  iyonları ara bölgesi cüruftan etkilenen bölgeye daha yakın olduğundan  $Fe^{+}$  iyonlarının etkileşimi refrakter bölgesinden daha fazladır. Dolayısı ile cüruftan gelen  $Fe^{+}$  iyonlarının numunedeki CaO ve MgO ile etkileşimi refrakter bölgesinde daha fazladır.



Şekil 4.32 KB1 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi

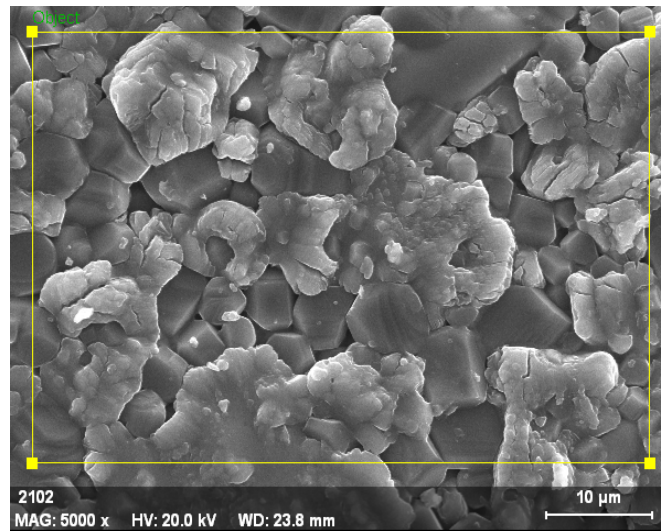


Şekil 4.33 KB1 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesininEDX analizi

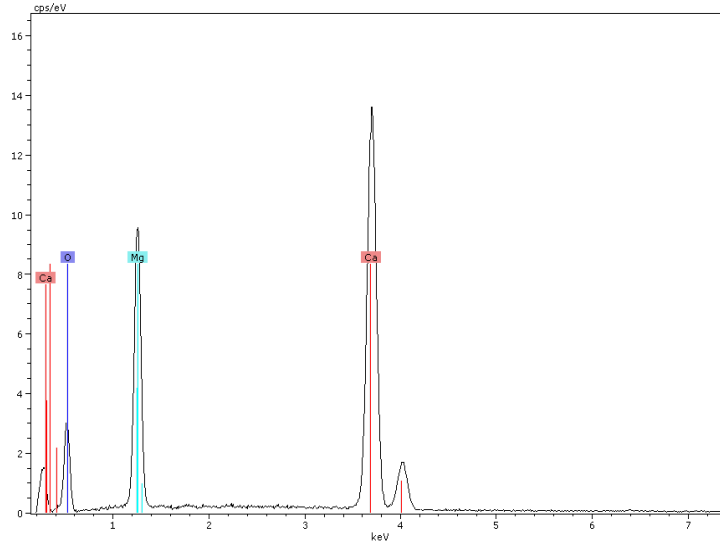
Çizelge 4.12 KB1 Numunesinin cüruftan etkilen bölgesi EDX analizi

| Element   | Norm. C (Ağırlıkça-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Oksijen   | 35.28                 | 58.42          |
| Magnezyum | 1.25                  | 1.36           |
| Klor      | 12.01                 | 8.98           |
| Kalsiyum  | 36.59                 | 24.19          |
| Demir     | 14.87                 | 7.06           |
| Toplam    | 91.4                  | 100            |

Şekil 4.32’de KB1 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesi görülmektedir. % 14.87 demir içeriğine sahiptir (Çizelge 4.12). Cüruftan gelen  $Fe^{+}$  iyonlarının cüruftan etkilenen bölgesinde penetre olma eğilimi, refrakter bölgesinden ve ara bölgeden daha yüksektir. Dolayısı ile  $Fe^{+}$  iyonlarının etkileşimi refrakter bölgede ve ara bölgeden daha fazladır. Cüruftan gelen  $Fe^{+}$  iyonlarının numunede ki CaO ve MgO ile etkileşimi diğer bölgelere nazaran daha fazladır. Ayrıca bu bölgede  $Cl^{-}$  iyonlarının varlığı, bu iyonların tıpkı  $Fe^{+}$  iyonları gibi numunenin bu bölgesine nüfuz ettiğini göstermektedir. Şekil 4.33’de ki EDX analizi ve Çizelge 4.12’de demir oranının ve klor oranının diğer bölgelerdekine göre artışı görülmektedir.



Şekil 4.34 KB2 numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi



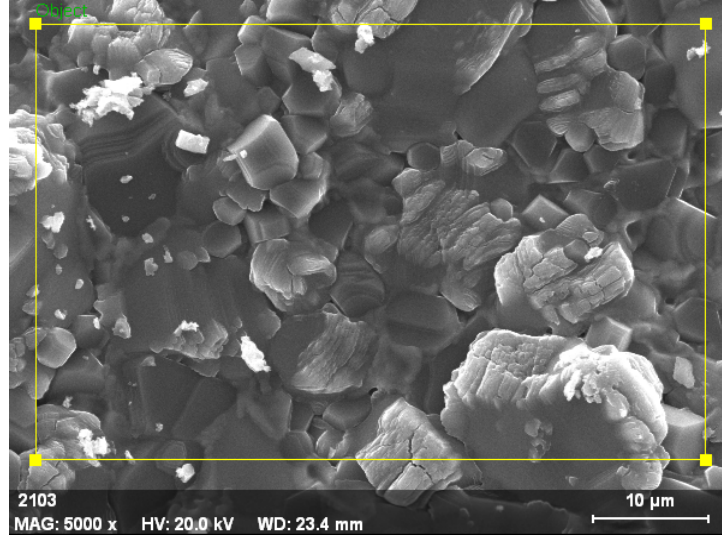
Şekil 4.35 KB2 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

Çizelge 4.13 KB2 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

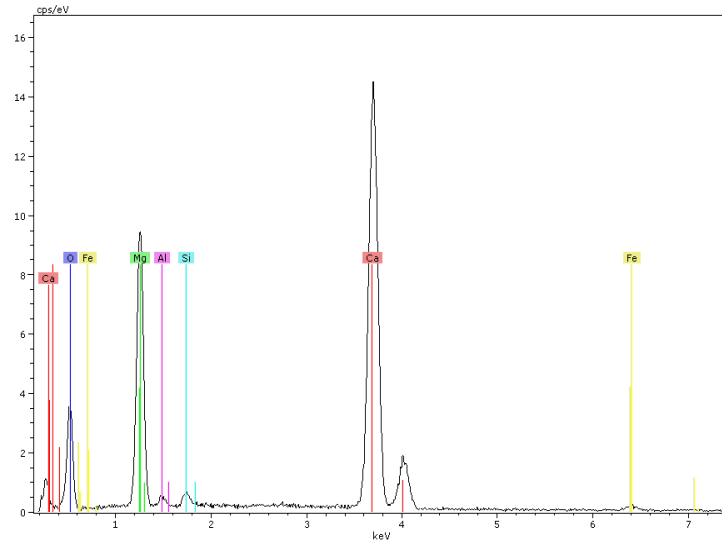
| Element   | Norm. C (Ağırlıkça-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Oksijen   | 42.43                 | 60.11          |
| Magnezyum | 19.99                 | 18.64          |
| Kalsiyum  | 37.58                 | 21.25          |
| Toplam    | 107.6                 | 100            |

Şekil 4.34’de KB2 numunesinin refrakter bölgesi görülmektedir. Demir içeriğine sahip değildir (Çizelge 4.13). Bu numunenin, ara bölgesinden hiçbir şekilde  $Fe^{+}$  iyonları refrakter bölgeye nüfuz etmemiştir.





Şekil 4.36 KB2 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi



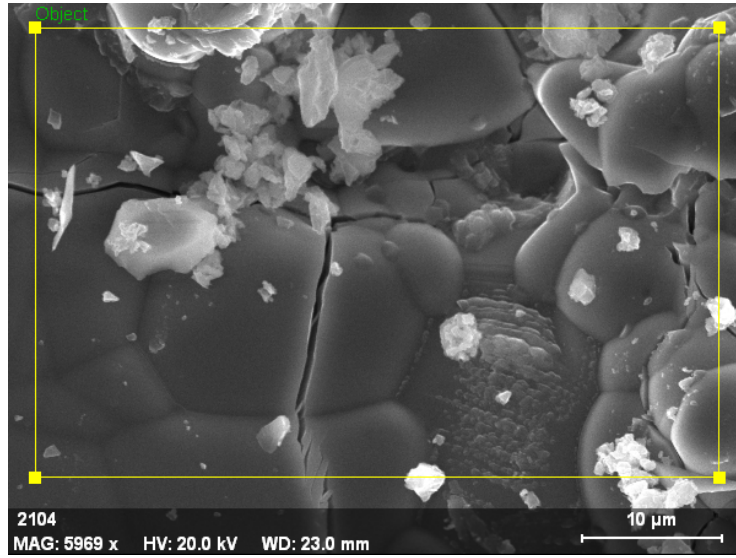
Şekil 4.37 KB2 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi

Çizelge 4.14 KB2 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi

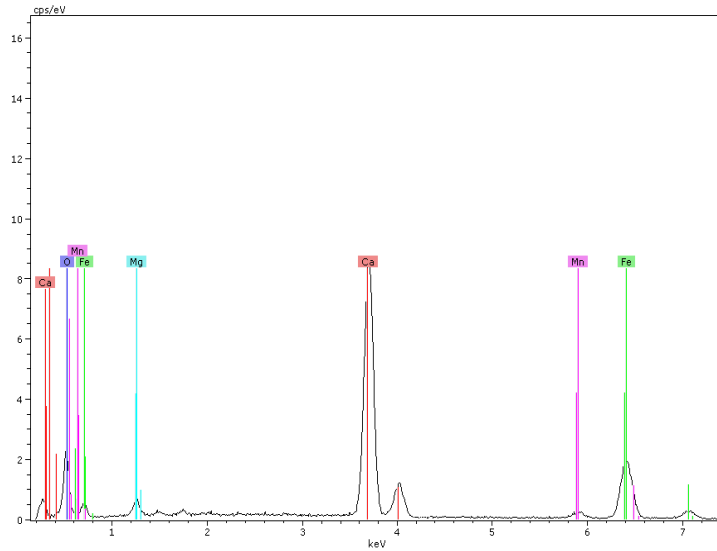
| Element   | Norm. C (Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|------------------------|----------------|
| Oksijen   | 41.53                  | 59.03          |
| Magnezyum | 20.45                  | 19.13          |
| Silisyum  | 1.02                   | 0.82           |
| Kalsiyum  | 35.07                  | 19.90          |
| Demir     | 1.20                   | 0.49           |
| Alüminyum | 0.74                   | 0.63           |
| Toplam    | 110.3                  | 100            |



Şekil 4.36’da KB2 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi görülmektedir. % 1.2 demir içermektedir. Ayrıca düşük oranlarda silis ve alüminyum içeriğine sahiptir (Çizelge 4.14). Ancak silis ve alüminyumun KB2 numunesinde kullanılan alümina silikat katkılardan geldiği düşünülmektedir. Demir oranının düşük olmasından dolayı  $Fe^{+}$  iyonları ile CaO ve MgO’nun etkileşimi az orandadır.



Şekil 4.38 KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi



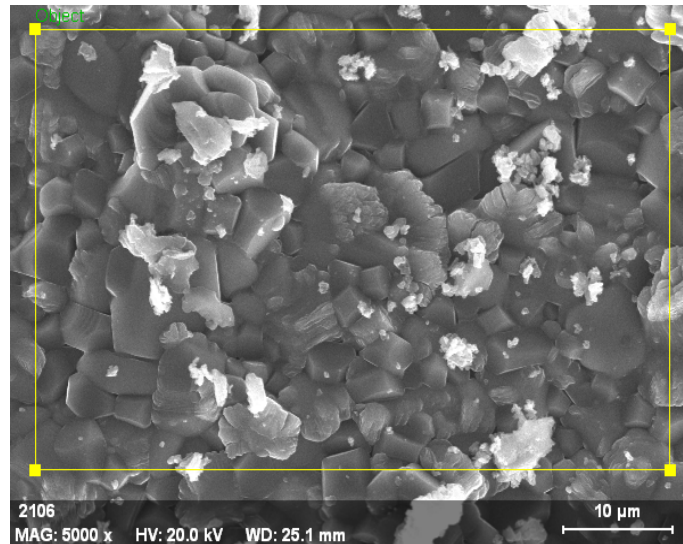
Şekil 4.39 KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi

Çizelge 4.15 KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi

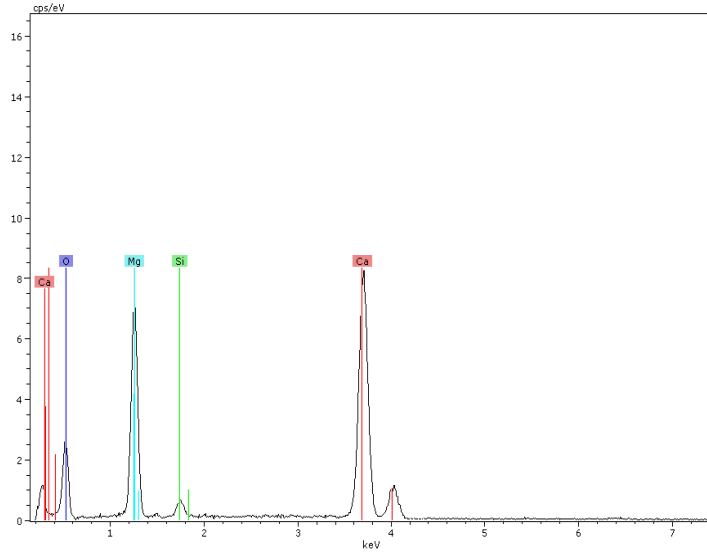
| Element   | Norm. C(Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Oksijen   | 40.03                 | 64.78          |
| Magnezyum | 2.45                  | 2.61           |
| Manganez  | 2.18                  | 1.03           |
| Kalsiyum  | 32.49                 | 20.99          |
| Demir     | 22.86                 | 10.60          |
| Toplam    | 106.3                 | 100            |

Şekil 4.38’de KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi görülmektedir. % 22.86 oranında demir ve % 2.18 oranında manganez bulunmaktadır (Çizelge 4.15). KB2 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinde diğer numunelerden farklı olarak  $Fe^{+}$  iyonlarının yanı sıra  $Mn^{+}$  iyonlarının penetrasyonu söz konusudur. Cüruftan gelen  $Fe^{+}$  iyonları ve  $Mn^{+}$  iyonları KB2 numunesindeki CaO ve MgO ile etkileşim halindedir.

Ayrıca Şekil 4.38’e bakıldığında cüruftan etkilenen bölgede çatlaklar meydana gelmiştir. Çatlaklar ısı genleşme katsayısının farklılığından dolayı meydana gelmektedir (Kozuka et al.1993, 1995).



Şekil 4.40 KB3 numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi

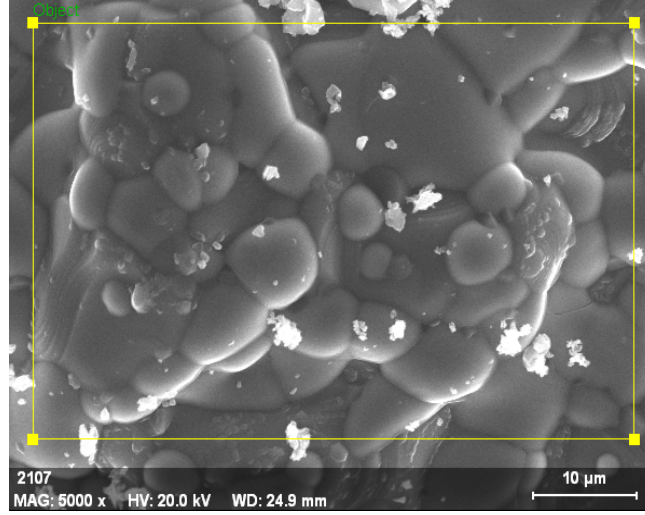


Şekil 4.41 KB3 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

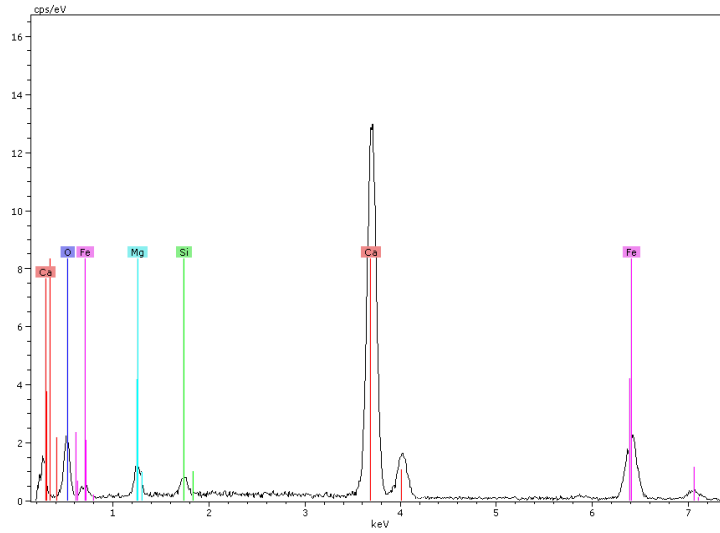
Çizelge 4.16 KB3 numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

| Element   | Norm. C (Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|------------------------|----------------|
| Oksijen   | 51.25                  | 68.04          |
| Magnezyum | 16.86                  | 14.73          |
| Silisyum  | 1.42                   | 1.07           |
| Kalsiyum  | 30.47                  | 16.15          |
| Toplam    | 99.0                   | 100            |

Şekil 4.40’da KB3 numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi görülmektedir. Demir bu bölgede görülmezken % 1.42 oranında silisyum görülmektedir (Çizelge 4.16). Silisyumun KB3 numunesinin refrakter bölgesine penetrasyonu söz konusudur. Numune içerisindeki CaO ve MgO, Si<sup>-</sup> iyonları ile sınırlı bir etkileşim halindedir.



Şekil 4.42 KB3 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi

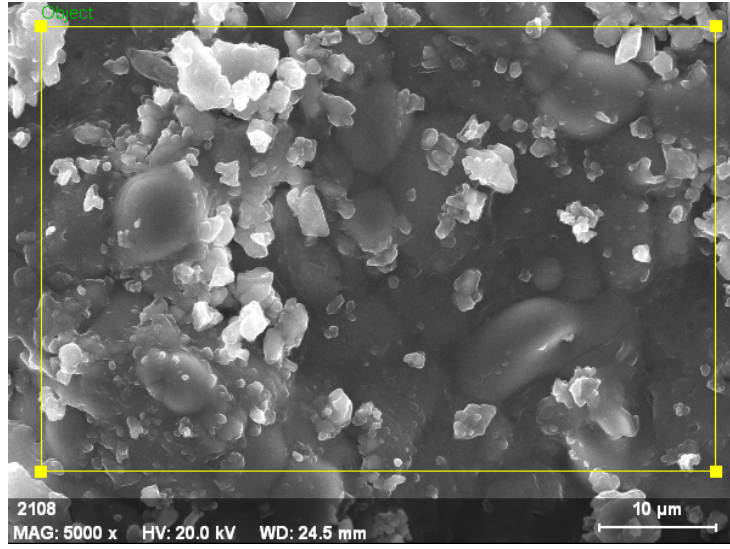


Şekil 4.43 KB3 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi

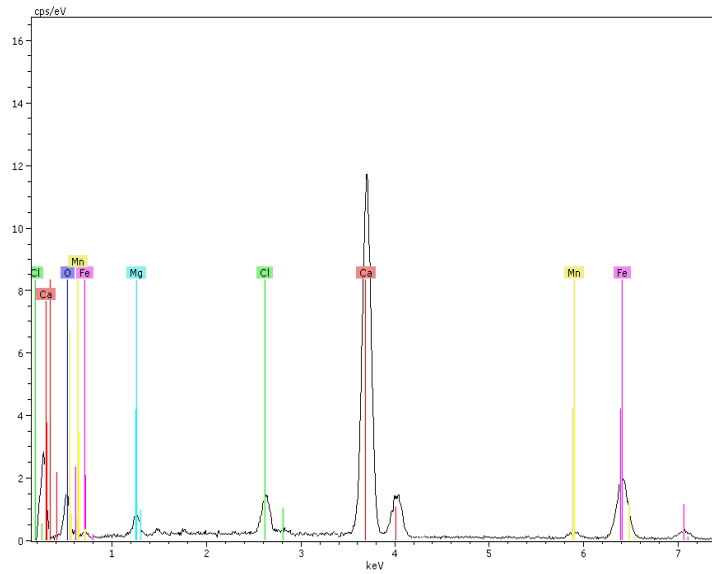
Çizelge 4.17 KB3 numunesinin ara bölgesinin EDX analizi

| Element   | Norm. C (Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|------------------------|----------------|
| Oksijen   | 37.51                  | 61.22          |
| Magnezyum | 3.08                   | 3.31           |
| Silisyum  | 1.09                   | 1.02           |
| Kalsiyum  | 39.09                  | 25.47          |
| Demir     | 19.23                  | 8.99           |
| Toplam    | 107.5                  | 100            |

Şekil 4.42’de KB3 numunesinin ara bölgesinin SEM analizi görülmektedir. Bu bölgede % 1.09 oranında silisyum ve % 19.23 oranında demir bulunmaktadır (Çizelge 4.17). Bu bölgede silisyumun penetrasyonunda bir azalma gözlemlenmiştir. KB3 numunesinin refrakter bölgesinde demir iyonlarının penetrasyonu söz konusudur. Fe<sup>+</sup> iyonları, numunedeki CaO ve MgO taneleri ile etkileşim halindedir.



Şekil 4.44 KB3 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi

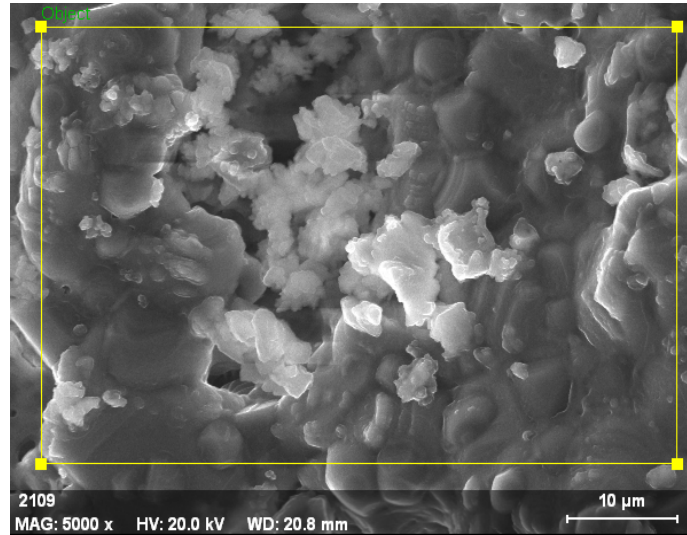


Şekil 4.45 KB3 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi

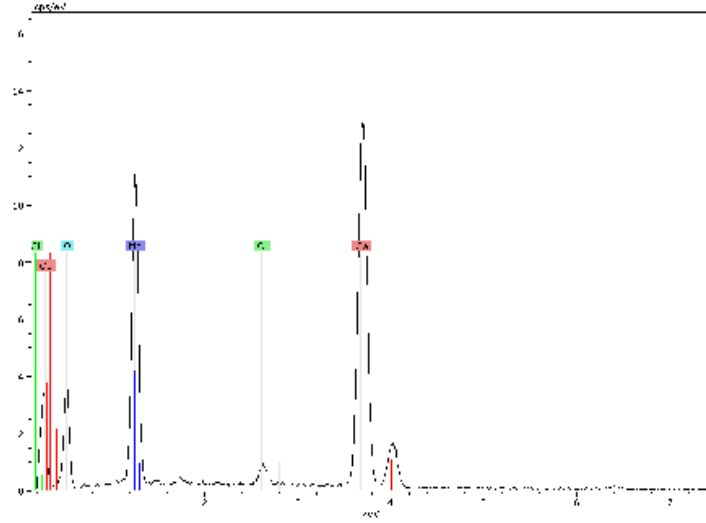
Çizelge 4.18 KB3 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi

| Element   | Norm. C(Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Oksijen   | 35.02                 | 59.07          |
| Magnezyum | 2.54                  | 2.82           |
| Klor      | 3.33                  | 2.54           |
| Kalsiyum  | 36.82                 | 24.79          |
| Demir     | 20.60                 | 9.96           |
| Manganez  | 1.68                  | 0.83           |
| Toplam    | 92.9                  | 100            |

Şekil 4.44’de KB3 numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi görülmektedir. Bu numunenin ara bölgesi ve refrakter bölgesinden farklı olarak, cüruftan etkilenen bölgesi % 3.33 oranında klor ve % 1.68 oranında manganez bulunmaktadır. Ayrıca % 20.60 oranında demir bulunmaktadır (Çizelge 4.18). Demir oranında çok az bir artış gözlemlenmektedir. Demir, manganez ve klor iyonları numune içerisindeki CaO ve MgO ile etkileşim halindedir ve bu etkileşim bu bölgede en fazladır.



Şekil 4.46 STD numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi

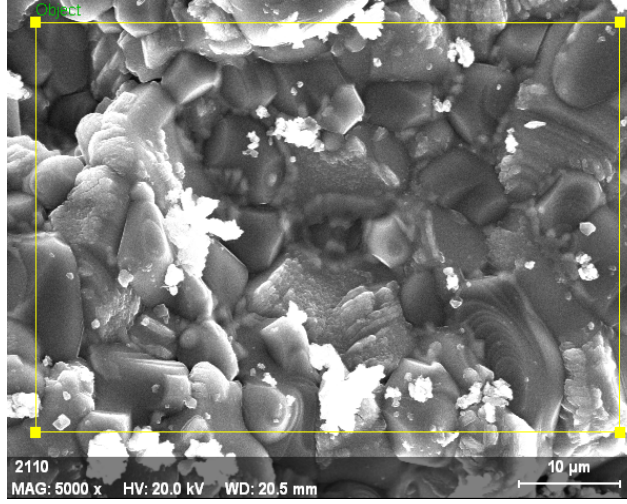


Şekil 4.47 STD numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

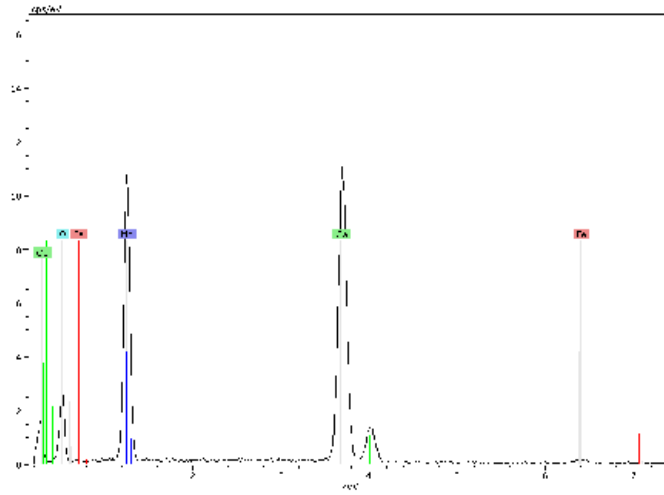
Çizelge 4.19 STD numunesinin refrakter bölgesinin EDX analizi

| Element   | Norm. C (Ağırlıkça %) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Oksijen   | 50.83                 | 68.56          |
| Magnezyum | 14.05                 | 12.48          |
| Klor      | 0.89                  | 0.54           |
| Kalsiyum  | 34.2                  | 18.42          |
| Toplam    | 100.9                 | 100            |

Şekil 4.46’da STD numunesinin refrakter bölgesinin SEM analizi görülmektedir. STD numunesinin bu bölgesinde demir görülmezken, çok az miktarda (% 0.89) klor görülmektedir (Çizelge 4.19). Cl<sup>-</sup> iyonları çok az da olsa refraktere yakın bölgede penetre olmuştur.



Şekil 4.48 STD numunesinin ara bölgenin SEM analizi



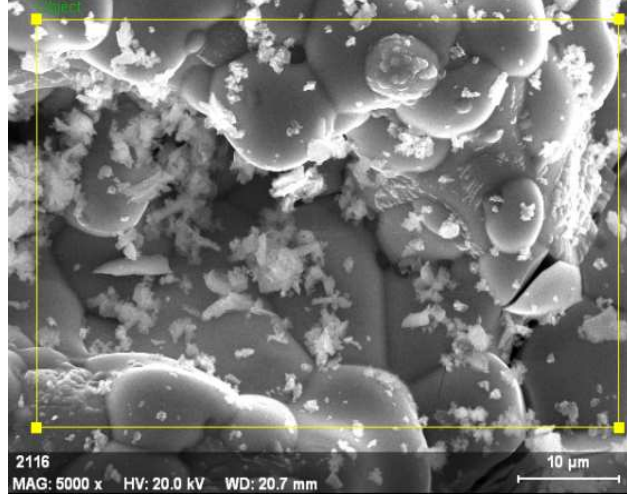
Şekil 4.49 STD numunesinin ara bölgenin EDX analizi

Çizelge 4.20 STD numunesinin ara bölgesinin EDX analizi

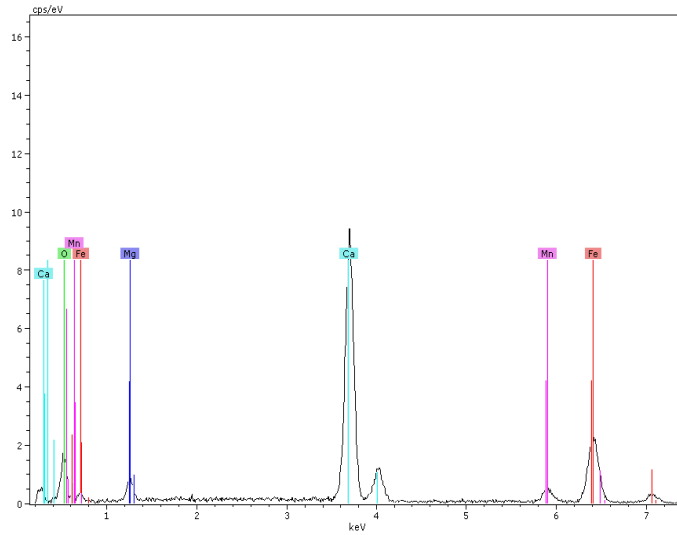
| Element   | Norm. C (Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|------------------------|----------------|
| Oksijen   | 36.65                  | 52.94          |
| Magnezyum | 28.71                  | 27.30          |
| Kalsiyum  | 33.29                  | 19.20          |
| Demir     | 1.35                   | 0.56           |
| Toplam    | 108.2                  | 100            |



Şekil 4.48’de STD numunesinin ara bölgesinin SEM analizi görülmektedir. Bu bölgede klor görülmezken % 1.35 (Çizelge 4.20) oranında demire rastlanmaktadır. Cürufan gelen demir iyonları, numunedeki CaO ve MgO ile çok az oranda etkileşim halindedir.



Şekil 4.50 STD numunesinin cürufan etkilenen bölgesinin SEM analizi



Şekil 4.51 STD numunesinin cürufan etkilenen bölgesinin EDX analizi

Çizelge 4.21 STD numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin EDX analizi

| Element   | Norm. C(Ağırlıkça.-%) | Atom C (at.-%) |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Oksijen   | 34.76                 | 59.11          |
| Magnezyum | 3.67                  | 4.11           |
| Kalsiyum  | 35.26                 | 23.93          |
| Mangan    | 3.49                  | 1.73           |
| Demir     | 22.82                 | 11.12          |
| Toplam    | 106.9                 | 100            |

Şekil 4.50’de STD numunesinin cüruftan etkilenen bölgesinin SEM analizi görülmektedir. % 22.82 oranında demir, % 3.49 oranında manganez vardır (Çizelge 4.21).  $Fe^{+}$  iyonları ile  $Mn^{+}$  iyonları numuneden gelen CaO ve MgO ile etkileşim halindedir. Bu numunenin ara bölgesinde manganez iyonlarına rastlanmazken, cüruftan etkilenen bölgesinde manganez iyonları bulunmaktadır.

Korozyona uğrayan KP1, KB2, KB3 ve STD numunelerinin EDX analiz sonuçlarına baktığında etkileşim bölgesinden refrakter bölgesine doğru gidildikçe CaO oranlarında genel olarak bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Sonuçta cüruf-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgede cüruftan uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır.

#### 4.3.6 Ömür Testi

Numunelere yapılan ömür testi 28 gün sürmüştür. İlk 16 gün hiçbir ufalanma dolayısı ile ağırlık kaybı olmamış 18. günden itibaren numuneler ufalanmaya başlamıştır. 26. günün sonunda numuneler tamamen ufalanmıştır. Numunelerin ömürleri ile ilgili kullanılan katkıların hiçbir etkisi bulunmamaktadır.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Katkısız KB1 numunesi en düşük bulk yoğunluk ve soğuk basma dayanımına sahiptir. Ayrıca KB1 numunesi en fazla korozyona uğrayan numunedir.

Seramik katkılı KB2 numunesi KB1 numunesine göre daha yüksek bulk yoğunluk ve soğuk basma mukavemetine sahiptir. Bununla birlikte cürufun yayılma alanı da daha azdır.

KB3 numunesi, KB1 ve KB2 numunesine göre, daha yüksek bulk yoğunluk değerine sahiptir, ayrıca KB3 numunesi STD numunesinden ve diğer numunelerden daha yüksek soğuk basma mukavemetine sahiptir. Bunun yanı sıra, tüm numuneler içinde en düşük cüruf yayılma alanına sahiptir.

STD numunesi, en yüksek bulk yoğunluk değerine sahiptir. Soğuk basma dayanımı ise KB3 numunesine göre daha düşüktür. STD numunesinin cüruf yayılma alanı katkılı KB2 ve KB3 numunesine göre daha yüksektir.

Metal/seramik katkıların malzemelerin fiziksel özellikleri (bulk yoğunluk) ile mekanik özelliklerini (soğuk basma) geliştirdiği sonucuna varılmıştır.

Metal/seramik katkıları malzemelerin korozyon direncini arttırmıştır.

Kalsitik-brusit hammaddesi metal/seramik katkılar ile iyi mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptir. Ayrıca malzemelerin korozyon direncini arttırmaktadır.

Kalsitik-brusit hammaddesi metal/seramik katkı ilaveleri ile bazik refrakter üretiminde kullanılabilir bir malzemedir. Özellikle metal katkısı ile birlikte daha iyi sonuçlar vermektedir.

## KAYNAKLAR

- Agboola J.B., Abubakre O.K., 2009, "Investigation of Appropriate Refractory Material for Laboratory Electric Resistance Furnace", Department Of Mechanical Engineering, Federal University of Technology, Minna, Nigeria
- Banerjee S., 2004, "Properties of Refractories" Answer Technology, Inc., Wheaton, Illinois, U.S.A
- Başpınar M.S., 2005, "Müllit Refrakterlerde Bağlayıcı Fazın Optimizasyonu", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri, Eskişehir
- Bilgiç M., 1998 "Magnezya'nın ve Çelik Yapım Refrakterlerinin Geleceğine Kısa Bir Bakış", Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.,
- Boztaş S.C., 2009, "Burdur İli Yeşilova İlçesi Kağılcık Mevkii Kireçtaşlarının Mermer Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri, Adana
- Ceylanteğin R., Aksel, C., 2006 "Zirkon İlavesiyle Model MgO-Spinel Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi ve Mikro yapısal Karakterizasyonu", 4. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, Sakarya
- Ceylanteğin R., 2009, "ZrSiO<sub>4</sub> ve ZrO<sub>2</sub> İlavelerinin MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Refrakterlerin Mekanik, Isıl Şok ve Korozyon Davranışlarına Etkileri" Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri, Eskişehir
- Chen M., Lu C., Yu J.C. 2007 "Improvement in Performance of MgO-CaO refractories by Addition of Nano-Sized ZrO<sub>2</sub>" *Ecers*, , 4633-4638

- Erdoğan N., Yıldız R., 1995 “Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi”, Lale Ofset, Kütahya,
- Gürel B., Altun A., 2009 “Yüksek Alümina Esaslı Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterlerin Yüksek Fırın ve Bazik Oksijen Konverter Cüruflarıyla Korozyon Davranışları”, Bilim Teknoloji, 106-113
- Haldar M.K., Tripathi, H.S., Ghosh, S.K.,2004, “Effect of Compositional Variation on The Synthesis of Magnesite-Chrome Composite refractory”, Ceramics International, 911-915
- Han B., Li Y., Guo C., Li N., Chen F., 2007 “Sintering of MgO-Based Refractories with Added  $WO_3$  “Ceramics International, , 1563-1567
- Kalpıklı Kutmen Y., 2006,“ $MgCl_2$  Bağlayıcılı Magnezit-Krom Refrakterlerde Kromit Kompozisyonu ve  $TiO_2$  Katkısının Refrakter Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi”, 4. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi, Sakarya
- Kozuka H., Kaite Y., Tuchiya Y., Honda T., and Okta S., 1993 “New kind of chrome free (MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>) bricks for burning zone of rotary kiln”, *Unitecr*, vol. 93, San Paulo, Brasil, 1027-1037
- Kozuka H., Kaite Y., Tuchiya Y., Honda T., and Okta S., 1995 “Further improvements of MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub> bricks for burning zone of rotary cementkiln”, *Unitecr*, vol. 95, Kyoto, Japan, 256-263.
- Köksal N.S.,2009,”Magnezya Esaslı refrakter Malzemelerde Mekanik Özelliklerin YSA ile Belirlenmesi”,5. Uluslar arası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS’09), Karabük

- Othman A.G.M., Khalil N.M., 2005 “Sintering of Magnesia Refractories Through The Formation of Periclase-Forsterite-Spinel Phases”, Ceramics International, , 1117-1121
- Özgen S., 1994 “Reçine Bağlı Grafit Katkılı Magnezya Esaslı Refrakter Tuğlaların Üretimi” TÜBİTAK-MİSAG 4, İstanbul
- Rodriguez J.L., Rodriguez M.A., Aza De S., Pena P., 2000, “Reaction Sintering of Zircon-Dolomite Mixtures” Ecers, Madrid, Spain, 343-354
- Sağlam M., 2006 “Bazik Oksijen Fırınlarında Refrakter Astar Ömrünün Arttırılması”, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Sever A., Özdemir, B., 2008, “Kullanım Alanlarına Göre Bazik Refrakterler”, “Uygulamadaki yeniliklerle Gelen Gereksinimler” Kümaş A.Ş, Kümaş
- Takamiya Y., 1998, “Refractories Handbook (English Edition)”, pp 399, Japan
- Tomba Martinez, A.G., Camerucci M.A., Cavalieri A.L., Martorello L., Galliano P.G., 2009 “Sintering Behavior of Periclase-Dolomite Refractory Mixes” Ecers, Argentina, 581-586
- Yeprem H.A., 2007 “Effect of Iron Oxide Addition on the Hydration Resistance and Bulk Density of Dolomite”, Ecers, Turkey, 1651-1655
- Yeprem H.A., Hübner H., 2004, “Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions on Sinterability of Konya Dolomite of Turkey” Key Engineering Materials Vols., 264-268, pp 1819-1822
- Yeprem H.A., Türedi E., Karagöz S., 2004 “A Quantitative-Metallographic Study of the Sintering Behaviour of Dolomite”, Materials Characterization, , 331-340

Yıldırım S., Yılmaz S., 2006, “MgO Katkılı Alümina-Spinel Refrakter Betonların Fiziksel, Mekanik ve Abrasiv Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi”, 6. Uluslar Arası Katılımlı Seramik Kongresi, Sakarya, Türkiye

İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

- 1-[http://www.teknotherm.com.tr/index.php?option=com\\_content&task=view&id=33](http://www.teknotherm.com.tr/index.php?option=com_content&task=view&id=33)  
08.05.2009
- 2-<http://www.teknikcelik.com.tr/katalog.pdf>  
12.05.2009
- 3-<http://www.ansci.wisc.edu/equine/parrish/index.html>  
13.05.2009

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Neslihan BİRİNCİ  
Doğum Yeri :Kırcaali/Bulgaristan  
Doğum Tarihi :22.01.1985  
Medeni Hali :Bekâr  
Yabancı Dili :İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :1998-2001- İzmir Betontaş Lisesi  
Lisans :2003-2007 Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği  
Bölümü  
Yüksek Lisans :2007-..... Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

### Staj Yaptığı Kurum/Kurumlar Yıl;

|                   |      |
|-------------------|------|
| Ege Seramik A.Ş   | 2005 |
| Çanakkale Seramik | 2006 |
| TUBİTAK           | 2006 |
| ITC (İspanya)     | 2009 |