

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ZİRKON/MULLİT İLAVESİ İLE ASC REFRAKTERLERİN TERMO-MEKANİK VE
TERMO KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ OSMAN TUĞHAN ÇİÇEKDAĞI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. FATİH APAYDIN

BİLECİK, 2022

10511266

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ZİRKON/MULLİT İLAVESİ İLE ASC REFRAKTERLERİN TERMO-MEKANİK VE
TERMO KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ OSMAN TUĞHAN ÇİÇEKDAĞI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. FATİH APAYDIN

BİLECİK, 2022

10511266

BEYAN

‘Zirkon/Mullit İlavesi İle ASC Refrakterlerin Termo-Mekanik Ve Termo Kimyasal Özelliklerinin İyileştirilmesi’ adlı yüksek lisans/doktora/sanatta yeterlik tezi/dönem projesinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		DESTEK ALINMAMIŞTIR	X
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Ali Osman Tuğhan Çiçekdağı

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının yazılmasında, çalışmamı sahiplenerek takip eden danışmanım Sayın Doç. Dr. Fatih APAYDIN'a değerli katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca Sayın Prof. Dr. Rasim CEYLANTEKİN'e yol gösterici bilgi ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında tüm fabrika ve laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan, hammadde ve ürünlerini kullandıran SÖRMAŞ fabrikası Teknik Genel Müdür Yardımcısı Sayın Hakan SEMERCİ ve Üretim Müdürü Sayın Ahmet ARPAÖZÜ'ne, bu tezin yazımında ve her aşamasında yanımda olan, yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen değerli iş arkadaşım Ar-Ge Mühendisi Sayın Onur AŞAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olduklarını bildiğim değerli babam Turgay ÇİÇEKDAĞI, annem Fatma Türkey Çiçekdağı ve kardeşlerim Ahmet Sergen ÇİÇEKDAĞI, Nilay Gökçen ÇİÇEKDAĞI'na tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tez hazırlama sürecimde moralimi yüksek tutmaya çalışan, zor anlarımda yanımda olan, yardım ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen hayat arkadaşım Gülistan ÇİÇEKDAĞI'na çok teşekkür ederim.

Ali Osman Tuğhan Çiçekdağı

2022

ÖZET

ZİRKON/MÜLLİT İLAVESİ İLE ASC REFRAKTERLERİN TERMO-MEKANİK VE TERMO KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklık gerektiren proseslerde kullanılan önemli ürünlerdir. Refrakterlerin kullanıldıkları proseslerde performanslarını arttırmak ve refrakter malzemelerden kaynaklı duruşları azaltmak için farklı çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada çimento döner fırınlarında kullanılan ASC refrakter tuğla kompozisyonlarının içeriğine ağırlıkça %5, %10, %15 oranında zirkon müllit ilavesi yapılarak 4 farklı kompozisyon oluşturulmuştur. Oluşturulan kompozisyonlar öncelikle laboratuvar fırınında 1350°C, 1400°C, 1450°C sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelere porozite, yoğunluk, su emme, soğukta basma mukavemeti, hacimsel genişleme ve dış yüzey incelemeleri yapılmıştır. Tüm kompozisyonların kendi içlerinde en iyi mukavemet sonuçlarını 1450°C’de sinterlendiklerinde vermişlerdir. Ama 1450°C’de sinterlenen numunelerin dış yüzeyinde çok fazla kuma gerçekleşmiştir. Bu kusmalar hem performans hemde ticari olarak istenmemektedir. Bu sebeple tünel fırın pişirimi 1400°C gerçekleştirilmiştir. Her kompozisyondan pişirimi gerçekleştirilen numunelere porozite, yoğunluk, su emme, soğukta basma mukavemeti, hacimsel genişleme, faz analizi, termal şok ve alkali testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda zirkon müllit ilavesi yapılan kompozisyonlarda iyileşmeler gözlenmiş ve optimum kompozisyon olarak %10 zirkon müllit içerikli 3. Kompozisyon belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Refrakter. Zirkon. Müllit. Andaluzit.

ABSTRACT

IMPROVING THERMO-MECHANICAL AND THERMO-CHEMICAL PROPERTIES OF ASC REFRACTORIES WITH THE ADDITION OF ZIRCON/MULLITE

Refractory materials are important products used in processes that require high temperatures. Different studies are carried out to increase the performance of refractories in the processes in which they are used and to reduce the downtimes caused by refractory materials. In this study, 4 different compositions were created by adding 5%, 10%, 15% zircon mullite to the content of ASC refractory brick compositions used in cement rotary kilns. The formed compositions were first sintered at 1350°C, 1400°C, 1450°C in the laboratory furnace. Porosity, density, water absorption, cold compressive strength, volumetric expansion and outer surface examinations were carried out on the sintered samples. All compositions gave the best strength results in themselves when sintered at 1450°C. But at 1450°C, a lot of vomiting occurred on the outer surface of the sintered samples. These vomits are both performance and commercially undesirable. For this reason, tunnel kiln firing was carried out at 1400°C. Porosity, density, water absorption, cold compressive strength, volumetric expansion, phase analysis, thermal shock and alkali tests were performed on the fired samples from each composition. As a result of the tests, improvements were observed in the compositions with the addition of zircon mullite, and the 3rd Composition with 10% zircon mullite was determined as the optimum composition.

Keywords: Refractory. Zircon. Mullite. Andalusite.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. REFRAKTER MALZEMELER	3
2.1. Refrakter malzemelerin genel özellikleri	4
2.1.1. Genişleme ve çekme	4
2.1.2. Yoğunluk ve porozite	4
2.1.3. Fırın sıcaklığında basınç direnç	4
2.1.4. Isıl özellikler.....	5
2.1.5. Isıl çatlama ve parçalanma.....	5
2.1.6. Mekanik dayanıklılık	5
2.2. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması	5
2.2.1. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma.....	5
2.2.2. Kimyasal karaktere göre sınıflandırma	6
2.2.2.1. Asidik karakterli refrakterler (Alümina-Silikat Grup).....	6
2.2.2.2. Nötral karakterli refrakterler	6
2.2.2.3. Bazik karakterli refrakterler.....	6
2.2.3. Hammadde orijinine göre sınıflandırma	7
2.2.4. Ergime noktasına göre sınıflandırma.....	7

2.2.5. ISO ve TSE'ye göre tanımlama ve sınıflandırma.....	7
3. ÇİMENTO SANAYİSİNDE REFRAKTER MALZEMELER	8
3.1. Çimento üretimi.....	8
3.2. Çimento döner fırınlarının refrakter örgüsü.....	8
3.3. Çimento döner fırını refrakter örgüdeki sorunlar	10
3.4. Alümina-Silisyum-Karbür (ASC) refrakter tuğlalar	12
3.4.1. Andaluzit	13
3.4.2. Silisyum karbür (SiC)	14
3.4.3. Bağlama kili	15
3.4.4. Zirkonya müllit.....	16
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	17
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
5.1. Hammaddelerin Temini ve Karakterizasyonu	20
5.1.1. Hammaddelerin Kimyasal Analizi	20
5.1.2. Hammaddelerin Faz Analizi	21
5.1.3. Tane Boyutunun Ölçülmesi.....	22
5.2. Kompozisyonların Hazırlanması	22
5.3. Laboratuvar Pişirim Çalışmaları.....	23
5.4. Gerçek Tünel Fırın Pişirim Çalışmaları.....	24
5.5. Refrakter Tuğlalara Uygulanan Test ve Analizler	25
5.5.1. SEM analizleri	25
5.5.2. Görünür Porozite, Yoğunluk ve Su Emme Testi.....	25
5.5.3. Soğukta basma mukavemeti (C.C.S.).....	27
5.5.4. Sinterleme sonrası boyut kontrolü	27
5.5.5. Suda termal şok testi.....	28
5.5.6. Alkali Direnci Testi	29

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	30
6.1. Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları	30
6.1.1. Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF)	30
6.1.2. Hammaddelerin Faz Analizi (XRD)	31
6.1.3. Hammaddelerin Tane Boyutu Dağılımları	31
6.2. Kompozisyonların kimyasal analizi	35
6.3. Laboratuvar pişirimi sonrası tuğlaların fiziksel test ve gözlemleri	35
6.3.1. Yoğunluk, porozite ve su emme testleri	36
6.3.2. Soğukta basma mukavemeti (C.C.S.) testi.....	36
6.3.4. Sinterleme sonrası boyut kontrolü	38
6.3.5. Sinterlenen tuğlaların dış ve iç yüzey görüntüleri	39
6.3.6. XRD Analizleri	41
6.4. Tünel fırın pişirimi sonrası tuğlaların fiziksel test ve gözlemleri.....	43
6.4.1. SEM Görüntüleri	43
6.4.2. XRD analizleri	48
6.4.3. Yoğunluk, porozite ve su emme testleri	49
6.4.4. Soğukta basma mukavemeti (C.C.S.) testi.....	49
6.4.5. Sinterleme sonrası boyut kontrolü	50
6.4.6. Termal şok testi	51
6.4.7. Alkali direnci testi	54
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKÇA	57

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Silimanit grubu minerallerin müllite dönüşüm sıcaklıkları.....	13
Tablo 5.1. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları	22
Tablo 6.1. Deneylerde kullanılan hammaddelerin özellikleri	30
Tablo 6.2. Deneylerde kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları	32
Tablo 6.3. Kompozisyonların kimyasal analizi (XRF).....	35
Tablo 6.4. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme sonuçları	36
Tablo 6.5. Sinterlenen numunelerin soğukta basma mukavemeti test sonuçları.....	37
Tablo 6.6. 1350, 1400 ve 1450 °C’de sinterlenen tuğlaların genleşme oranları.....	38
Tablo 6.7. Tünel fırında sinterlenen numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme sonuçları	49
Tablo 6.8. Tünel fırında sinterlenen numunelerin soğukta basma mukavemeti test sonuçları	49
Tablo 6.9. 1400 °C’de tünel fırında sinterlenen tuğlaların genleşme oranları.....	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Çimento döner fırının şematik gösterimi	9
Şekil 3.2. Çimento döner fırının maruz kaldığı etkiler	11
Şekil 3.3. ‘Acheson’ prosesinde kullanılan fırın genel görünümü (Yıldırım, 2002;7)	14
Şekil 5.1. Deneysel çalışma akış diyagramı.....	20
Şekil 5.2. XRF cihazı	21
Şekil 5.3. XRD cihazı	21
Şekil 5.4. Harman karıştırmada kullanılan karıştırıcı	22
Şekil 5.5. Şekillendirmede kullanılan hidrolik pres	23
Şekil 5.6. Tünel fırın arabası.....	23
Şekil 5.7. Laboratuvar tipi sinter fırını.....	24
Şekil 5.8. Gerçek üretim hattında kullanılan tünel fırın.....	24
Şekil 5.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	25
Şekil 5.10. Görünür porozite, yoğunluk ve su emme hesaplamasında kullanılan vakum cihazı	26
Şekil 5.11. Soğukta basma mukavemet cihazı.....	27
Şekil 5.12. Termal şok testinde kullanılan fırın	28
Şekil 6.2. Hammaddelerin faz analizleri (A: Andaluzit, B: Zirkonya-mullit)	31
Şekil 6.3. Andaluzit 1-3, 0-1 ve toz tane boyut dağılım grafiği.....	33
Şekil 6.4. SiC 97 0-1 ve toz tane boyut dağılım grafiği.....	34
Şekil 6.5. Zirkonya Müllit 0-1 tane boyut dağılım grafiği.....	34
Şekil 6.6. Zirkonya-Mullit oranının basma mukavemetine etkisi.....	37
Şekil 6.7. Zirkonya-Müllit oranının genleşmeye etkisi.....	38
Şekil 6.8. Laboratuvar tipi fırında sinterlenen tuğlaların makroyapıları.....	39
Şekil 6.9. 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C sinterlenen tuğlaların iç kesit resimleri.....	40

Şekil 6.10. 1350 °C’de sinterlenmiş tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçümü.....	40
Şekil 6.11. 1400 °C’de sinterlenmiş tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçümü.....	40
Şekil 6.12. 1450 °C’de sinterlenmiş tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçümü.....	40
Şekil 6. 13. Laboratuvar fırınında pişirilen 1. Kompozisyona ait XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi).....	41
Şekil 6. 14. Laboratuvar fırınında pişirilen 2. Kompozisyona ait XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi).....	42
Şekil 6. 15. Laboratuvar fırınında pişirilen 3. Kompozisyona ait XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi).....	42
Şekil 6. 16. Laboratuvar fırınında pişirilen 4. Kompozisyona ait XRD analizleri	43
Şekil 6. 17. 1. Kompozisyonun SEM-Mappig görüntleri	44
Şekil 6. 18. 2. Kompozisyonun SEM-Mappig görüntleri	45
Şekil 6. 19. 3. Kompozisyonun SEM-Mappig görüntleri	46
Şekil 6. 20. 2. Kompozisyonun SEM-Mappig görüntleri	47
Şekil 6. 21. 4. Kompozisyonun noktasal EDS analizi	48
Şekil 6. 22. Tünel fırında pişirilen ürünlerin XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi	48
Şekil 6. 23. Tünel fırında 1400°C’de 2 saat sinterlenmiş refrakterlerin soğukta basma mukavemeti	50
Şekil 6. 24. 1400°C’de tünel fırında sinterlenen refrakterlerin genleşmesi	51
Şekil 6. 25. Suda termal şok test numuneleri.....	51
Şekil 6. 26. Suda termal şok 10. ve 20. çevrim resimleri.....	52
Şekil 6. 27. Suda termal şok 30. ve 40. çevrim resimleri.....	52
Şekil 6. 28. Suda termal şok 50. ve 60. çevrim resimleri.....	53
Şekil 6. 29. Suda termal şok 70. ve 80. çevrim resimleri.....	53
Şekil 6. 30. Alkali direnci testi numuneleri hazırlanışı.....	54
Şekil 6. 31. Alkali direnci testi numunelerin fırın çıkış resmi	54

Şekil 6. 32. Alkali direnci testi numunelerin ortalarından kesilmiş halinin resmi.....	55
Şekil 6. 33. Alkali direnci testi numunelerin mikroskop görüntüleri.....	55



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

ASC : Alümina-Silisyum-Karbür

ASTM: American Society for Testing and Materials

C.C.S. : Soğukta Basma Mukavemeti

DIN : Deutsches Institut für Normung

ISO : International Standard Organization

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopi

SiC : Silisyum Karbür

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

XRD : X-Işınları Difraktometresi

XRF : X-Ray Fluorescence

1. GİRİŞ

Yüksek sıcaklığa dayanabilen malzemeler önceleri ateş tuğlası olarak isimlendirilmiştir. Genele baktığımızda bu ismin çok yetersiz olduğu görülmektedir. Bu sebep ile refrakter kullanımın daha doğru bir tercih olduğu gerçektir. Refrakter kelimesi, latince kökenli bir kelime olup inatçı, direnen anlamına gelen, yüksek sıcaklıkta direnç gösterebilen malzemelerin genel ismi olarak kullanılmaktadır. Refrakterler yüksek sıcaklıklara dayanabildikleri için ısı geçişini minimuma indirirler. Isı geçişi gerçekleşmediği için yakıt tasarrufu sağlamaktadır. (Yarbil, 2012)

Refrakter malzemeler günlük hayatta sıkça kullandığımız çimento, demir-çelik, seramik, cam vb. gibi üretim aşamasında yüksek sıcaklık gerektiren proseslerin vazgeçilmez ara girdi ürün grubunu oluşturmaktadır. Ülkemizde ithalatında serbestlik kazanması ile 1980 yıllarında refrakter üretim sektörü hızlı bir ivme kazanmıştır. Sektörlerde kullanılan refrakterlerin özellikleri geliştirilmeye ve yeni refrakter ürünler üretilerek ürün çeşitliliği sürekli artmaktadır.

Çimento üretim prosesinin en büyük maliyet kalemlerinin başında enerji ve hammadde gelmektedir. Enerjinin içerisinde en büyük maliyet kalemi yakıttır. Geleneksel yakıtlar fosil kökenli ve alkali içermemektedirler. Geleneksel yakıt kullanan çimento üretim tesislerindeki döner fırınların kalsinasyon, geçiş emniyet ve çıkış bölgesinde yüksek alüminalı refrakter tuğlalar kullanılmaktadır. Fosil kökenli yakıtların maliyetlerinin yüksek olması alternatif yakıt türlerinin bulunmasına gereksinim duymuştur. Ayrıca atık malzemelerin geri dönüştürülüp, endüstriye geri kazandırılması çevre ve maliyetler açısından avantaj sağlamaktadır. Alternatif yakıtların ve atık malzemelerin döner fırında kullanılması sonucu, döner fırında kullanılan refrakterlerin özelliklerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Alternatif yakıtların ve atık malzemelerin farklı bileşenler içermesi, bilhassa alkali bileşenlerin yoğun varlığı alümina silisyum karbür tuğlar kullanılmasına vesile olmuştur.

Alümina silisyum karbür (ASC) refrakter tuğlaların ana hammaddesi andaluzittir. Yardımcı malzeme olarak SiC kullanılmaktadır. Yüksek çalışma sıcaklığında düşük ısıl genleşmesi, yüksek çalışma sıcaklığı ve yük altında refrakterlik özellikleri, yüksek sürünme ve kimyasal etkilere karşı direnci yüksektir. ASC refrakter tuğlalar yüksek alüminalı refrakter tuğlaların kullanıldığı, kalsinasyon, geçiş emniyet ve çıkış bölgelerinde kullanılmaktadır. Bu bölgelerde yüksek çalışma sıcaklığının yanında yüksek oranda alkali atakları ve termal şoklar gerçekleşmektedir.

Zirkonya yüksek çalışma sıcaklıklarında dayanıklılığı ve üstün toklaştırma mekanizmasına sahip olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada ASC refrakterlerini oluşturan kompozisyonların içerisine ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 zirkonya-mullit ilave edilerek dört farklı kompozisyon oluşturularak, ASC refrakterlerin özelliklerini karşılaştırarak termomekanik ve termo kimyasal özellikleri yüksek refrakter üretimi beklenmektedir. Dolayısıyla servis ömrü yüksek refrakter üretilmesi ile Sörmaş fabrikası bünyesine yeni bir ürün kazandırılarak ürün yelpazesini genişletmek hedeflenmiştir.



2. REFRAKTER MALZEMELER

Refrakter kelime olarak “inatçı” diye tanımlanır, teknik olarak yüksek sıcaklıklarda katı, sıvı ve gaz maddelerinin fiziksel etkilere ve kimyasal ataklara karşı koyabilen malzemelerdir. Yapılan bu tanımlamalara göre evlerimizde kullanılan sobalardan yüksek sıcaklıkta çalışan fırınlara kadar geniş kullanım alanı mevcuttur. Kullanılan alanlarda yüksek sıcaklığa maruz kalan yerlerin yapımında ve kaplanmasında kullanılır, bu kullanım esnasında fiziksel etki ve kimyasal aşınmalara karşı dayanabilen malzemelere refrakter malzeme olarak isimlendirilmektedir. Bu tanımlara sahip metal ve alaşımlar refrakter malzeme grubunda yer almaz. Refrakter malzemelerde bünye; saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen metal ve alaşım olamaz. ISO tarafından yapılan tanımlama ‘Refrakter Malzemeler (Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı), yapının tamamı metal veya alaşım olmayabilir fakat metalik bir bileşik yapabilen 1500°C kadar dayanabilen mamullerdir.

DIN 51060 standardına göre, refrakter malzemeler üç gruba ayrılır;

- 500°C üstüne dayanıklı refrakter
- 1500°C Ateşe dayanıklı refrakter
- 1800°C üstüne dayanıklı yüksek refrakter

Malzeme biliminde, refrakter malzemeler sınıflandırma olarak çimento, cam, seramik, gibi anorganik malzeme yani metalik olmayan gruba girmektedir. Refrakter malzemeler temel endüstri kollarının yan sanayisi konumundadır. Örnek olarak; demir-çelik, demir dışı metal sanayii, çimento sanayii gibi. Üretilen ürüne göre pişme yeri, kullanılan teknoloji ve üretim prosesine göre farklı türde ve farklı özelliklere sahip refrakter malzemeler kullanılmaktadır. Bu sebeple refrakter malzemelerde ürün çeşitliliği fazladır.

Refrakter malzemelerin özellikleri;

- Elektriği iletmezler
- Yük altında kırılıgandır
- Ergime noktaları yüksektir
- Havada stabildir
- Mikro ve makro yapıda heterojendir (DPT, 2001)

2.1. Refrakter malzemelerin genel özellikleri

Endüstride kullanılan refrakter malzemeler asidik, bazik ve nötr olmak üzere üçe ayrılır. Yapısındaki SiO_2 'nin bazik bileşenlere oranı asitlik derecesini hakkında bilgi verir. Bazik davranışlı cüruflar bazik refrakterlere, asidik davranışlı cüruflarda asidik refrakterlere etkileşim yapmazlar. Kimyasal olarak etkileşim yapmasa bile yüzey ve içyapısındaki boşluklarda değişime yol açar. Boşluk yapısı fazla olan refrakterler diğerlerine göre daha çabuk ısınır. Mineral yapısına bağlı olarak değişik sıcaklıklarda farklı kristal yapılar oluşur. Bu oluşumlar refrakter malzemenin yapısında değişimler yol açar. Isıl genleşme ısı değerine karşı meydana gelen genleşmedir. Bu sebeple refrakter malzemenin maruz kalacağı ısıya göre seçilmesi gerekir. (DPT, 2001)

2.1.1. Genişleme ve çekme

Manezit ve Alümina tipi tuğlalarda tuğla ölçülerinde azalma yani tuğlada çekme ve silika tuğlalarda ise genişleme meydana gelir. Bu genişleme ve çekme tuğlada belirli bir orandan fazla olduğunda tuğlada çatlak oluşumuna sebep olur. Tuğlada çekmeden dolayı kaynaklanan çatlaklar üretim prosesindeki pişirme kısmından kaynaklı veya refrakterlik bakımından zayıf olduğuna düşünülmektedir. Genişleme kaynaklı çatlak oluşumu ise hammaddelerin parça büyüklüğünün istenilenden ufak olmasındandır. (DPT, 2001)

2.1.2. Yoğunluk ve porozite

Refrakter malzemeye şekil verildikten sonra fırında sıcaklık kademeli olarak artırılması sonucunda hacim genişlemesi ile porozite oranı düşer. Porozite oranının düşmesi malzemenin yumuşamasına sebep olur ve malzeme karakteri hakkında bize bilgi verir. Porozite ile yoğunluk birbiriyle orantılıdır. Porozite yani boşluk miktarı azaldıkça yoğunluk değeri artar. Yoğunluk değeri malzemenin erime anındaki değişimi etkili faktördür. Erime anında malzeme fiziksel değerlerinde değişimlerin olmasına sebep olur.

2.1.3. Fırın sıcaklığında basınç direnç

Refrakter ürünler kullanım esnasında fiziksel ve kimyasal etkilere (Basınç, gerilme vb.) maruz kalırlar. Kullanıldığı yerde refrakter malzemedede yumuşama ve boyut değişimleri meydana gelir. Bu sebeple, sıcaklığın etkisiyle olması gerektiği değerden daha düşük sıcaklıkta parçalanabilir. Sıcaklığa maruz kalma süreside etkilidir.

2.1.4. Isıl özellikler

Refrakter malzemede ısı özellikleri olarak ısı genleşme, özgül ısı ve ısı iletkenlik gibi özellikler ön plana çıkmaktadır. Malzemenin kullanım yerine göre özgül ısı ve ısı iletkenlik değerleri değişkendir. Kullanım yerine göre düşük veya yüksek ısı özellikler istenebilir. Isıl genişleme ise maruz kaldığı ısıya bağlıdır. Bu bağlamda, fırın oluşturulurken ısı genleşme özelliğine göre refrakter tuğla seçilir.

2.1.5. Isıl çatlama ve parçalanma

Refrakter malzemede ısı şok sıcaklık değişimine karşı direnç olarak tanımlanır. Malzemenin kullanılan yerin sıcaklık değerinde yapılan büyük değişimler tuğlanın yüzeyinde ve merkezinde genleşme gerilmelere sebep olur. Isıtılmış malzeme soğumaya bırakıldığında yüzey boyunca çekme gerilmeler ve merkezinde basma gerilmelere sebep olur. Bu gerilmeler malzemenin dayanım eşik değerini geçerse malzemede çatlaklar ve parçalanmalara sebep olur.

2.1.6. Mekanik dayanıklılık

Refrakter malzemede mekanik dayanımı malzemenin boşluk oranıyla ilişkilidir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı tuğlalar oda sıcaklığında değişime uğramazlar. Yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığında tane boyutu ve boşluk oranı farklı fazlar arasında gerilmeler oluşturarak çatlaklar oluşturur. 1000°C'ye kadar olan sıcaklarda aşınma direnci ve mekanik dayanım daha iyidir. 1000°C'dan sonraki sıcaklıklarda cam fazı oluşumu artacağı için aşınma dayanımında azalma meydana gelir. (Yarbil, 2012: 4)

2.2. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması

Refrakter malzemeler birden fazla parametreye bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma bazı parametreler birbirinin içine girmektedir. Refrakter malzemeler farklı kriterlere göre fiziksel, kimyasal özellikler, hammadde kaynaklı ve ergime noktasına göre dört gruba ayrılabilir.

2.2.1. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

- Silis Bazları (Kuvartz)
- Alumina Silikatlar (Şamot)
- Magnezyum Bazlılar (Manyezit)
- Kromit Bazlılar (Kromit)
- Karbon Bazlılar (Grafit)

- Zirkon Bileşikleri (Zirkon Oksit)
- Karbid, Silis ve Nitridler
- Diğer Oksitler

Yukarıda belirtildiği gibi sınıflandırmalardan birbirine giren gruplara, manyezit-krom ve krom manyezit refrakterler magnezyum bazlı ve kromit bazlı örnek olarak verilebilir.

2.2.2. Kimyasal karaktere göre sınıflandırma

2.2.2.1. Asidik karakterli refrakterler (Alümina-Silikat Grup)

Refrakter kil veya kaolinin pişirilmesiyle elde edilen ve esas olarak Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşan, plastikliği olmayan ve suyla hidrolize olmayan ve ıslanmayan bünye.

- Şamot
- Silika (SiO_2)
- Silimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)
- Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
- Zirkon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)
- Zirkonya (ZrO_2)

2.2.2.2. Nötral karakterli refrakterler

- Boksit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$ veya $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)
- Alümina (Al_2O_3)
- Karbon (Karbon bileşenli refrakterler: zift, grafit, katran)
- Silisyum Karbür (SiC)
- Kromit (Cr_2O_3)

2.2.2.3. Bazik karakterli refrakterler

- Manyezit (MgO periklas kristali)
- Manyezit-Krom (MgO ve Cr_2O_3)
- Dolomit ($MgO \cdot CaO$)
- Forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$)
- Krom-Manyezit (Cr_2O_3 ve MgO)
- Kromit (Cr_2O_3)

2.2.3. Hammadde orijinine göre sınıflandırma

- Tabii refrakterler
- Sentetik refrakterler

Berilyum oksit, silisyum karbür gibi bazı refrakterler yalnız sentetik olarak üretilirken, magnezitlerde olduğu gibi bazı refrakterler ise hem tabii ve hem de sentetik olarak üretilmektedir.

2.2.4. Ergime noktasına göre sınıflandırma

- Normal hizmet refrakterleri (Ergime noktası 1580-1780 °C arasında olanlar)
- Ağır hizmet refrakterleri (Ergime noktası 1780-2000 °C arasında olanlar)
- Süper hizmet refrakterleri (Ergime noktası 2000 °C'nin üzerinde olanlar)

2.2.5. ISO ve TSE'ye göre tanımlama ve sınıflandırma

ISO (International Standard Organization) ve buna dayanan TSE'nin (Türk Standartları Enstitüsü) tanımlama ve sınıflandırması oldukça farklıdır. Uluslararası kabul görmüş söz konusu tanımlama ve sınıflandırmanın üretici ve tüketici kuruluşlar tarafından kullanılması ve sanayi dalında dil ve terim birliğini sağlamaya yardımcı olacaktır.

ISO 1927-1975 (E), ISO 1109-1975 (E), TSE 2335 ve TSE 2334'e göre bu tanımlama ve sınıflandırma aşağıdaki gibidir:

“Ateşe dayanıklı (refrakter) malzeme; metaller ve metal alaşımları dışında olup, ateşe dayanıklılık sıcaklığı 1500°C'den az olmayan malzeme ve mamullerdir.” (Saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi içinde metalik kısımlar bulunabilir.)

İzolasyon malzemesi için ISO 2245-1978 (E) ve ISO 2477-1973 (E) standartları hazırlanmıştır. (DPT, 2001)

3. ÇİMENTO SANAYİSİNDE REFRAKTER MALZEMELER

Farinin döner fırında 1450-1800°C pişirilerek klinkerin elde edilmesi çimento sanayisinin ana işlemidir. Döner fırın galeler üzerine oturtulmuş ve ring dişlisi ile tahrik motor ünitesi dönüşümünü sağlayan, %2-6 arasında eğimli, kapasite miktarına göre seçilmiş değişik çap ve uzunluktaki tüp şeklindeki reaktördür. Döner fırınlarda 40.000-85.000 adet tuğla yaklaşık olarak 300-700 ton refrakter fırının çapına ve uzunluğuna bağlı olarak kullanılmaktadır. (İça, 1991)

Çimento sanayisinde fırın işletme maliyetlerinde refrakterin payı çok düşüktür. Buna karşılık refrakter hasarlarından kaynaklı kayıplar büyük boyutlarda olabilmektedir. Örneğin 900.000 ton/yıl kliner üretimi gerçekleşen bir fırında, refrakter hasarlarından kaynaklı duruşlarda yaklaşık 120.000 ton/yıl üretim kaybına neden olabilmektedir.

3.1. Çimento üretimi

Çimento hammaddesi olarak kalker, kil ve marn ocak bölgesinden alınarak çeneli kırıcılara beslenir. 25x25 milimetreye düşürülüp stoklanır. Stoklanan hammaddeler değirmende öğütülür. Öğütülmüş hammaddeye farin denir. Farinin ana bileşenleri kireç ve silistir. Kireç, kalker veya marn gibi kalsiyum karbonatça zengin kayalardan ortama girer. Silis ise kilden gelmektedir. Kireç ve silis dışında alümina ve demir oksit takip eder. Eser miktarda magnezyum ve alkali oksitlerde bulunur. Farin silolarda depolanır. Silodan tartılarak alınan farin, kalsinatörden geçirilir. Kalsinatörde 30°C'den 1000°C'ye ısıtılan farin %90 oranında kalsine olur. Daha sonra döner fırına beslenen farin 1450-1800°C sıcaklıkta pişirilir. Uygulanan sıcaklığın etkisiyle, hammaddelerin içerisindeki oksitlere önce serbest hale gelir ve sonra yeni bileşikler oluşturur. Bu işlem sonunda oluşan ürüne klinker denir. Fırından çıkan klinker soğutularak stok holünde depolanır. Klinker ve bir miktar kalsiyum sülfat birlikte değirmenlerde öğütülerek çimento elde edilmiş olur. Çimento silobaslara veya 50 kg'lık torbalara doldurup sevk işlemi tamamlanır. (TÇSB, 2022)

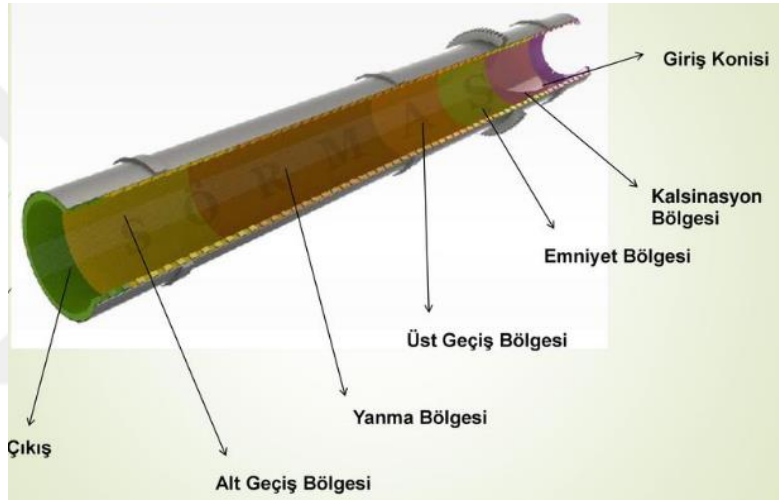
3.2. Çimento döner fırınlarının refrakter örgüsü

Çimento döner fırınlarının refrakter örgüsü, çelik mantoyu pişen farinden ve pişme sırasında oluşan yüksek sıcaklıktan korur. Refrakter örgü izolasyon sağlayarak yüksek ısı kaybını engeller ve fırın ısı rejimi sağlar. Ayrıca fırının içindeki sıcak gazlar sayesinde refrakter örgü ısınır. Isınan refrakter örgü ısı enerjisinin bir miktarını farına ileterek pişmesine yardımcı olur. (İça, 1991)

Çimento döner fırın refrakter tuğlaların performansını kalsine edilen malzeme, fırın mantosu ve kullanılan yakıt belirler. (Shubin, 2001: 130-136)

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi çimento döner fırınları beş bölümden oluşmaktadır. Giriş bölgesinde sıcaklık 800-1000°C arasındadır. Giriş bölgesinden alümina-zengin ateş tuğlası genelde tercih edilir.

Kalsinasyon ve emniyet bölgesinde ısı iletimin düşük olması istenir. Bu bölgede MgO-Spinel ve yüksek alümina tuğlalar kullanılır. Kalsinasyon ve emniyet bölgesinde alkali tuzların etkisi ve uçucu bileşenlerin etkisi fazladır. Ayrıca kalsinasyon ve emniyet bölgesinde mekanik özelliklerine göre yarı- iletken refrakter tuğlalar da kullanılabilir. (Aksel, 1998; Shubin, 2001: 130-135)



Şekil 3.1. Çimento döner fırının şematik gösterimi

Üst geçiş bölgesinde kimyasal ataklar, ısı şok ve mekanik gerilmeler etkilidir. Klinker içindeki silika refrakter malzeme ile reaksiyona girerken, alkali sülfatlar ise fırın içindeki uçucu bileşenlerle etkileşir.

Yanma bölgesinde MgO-Spinel, magnezya-krom ve magnezya-dolomit kullanılır. Yanma bölgesinde refrakter tuğlalar yüksek sıcaklık, aşırı aşınma ve korozyona maruz kalırlar. Klinkerin erozyonu önleyici bir kaplama ile refrakteri koruyucu bir tabaka oluşturmalıdır. Bu bölgede refrakterler ısı şoka maruz kalmaz. Sıcaklık değeri en yüksek seviyede olmasına rağmen sıcaklık farkı oluşmamaktadır.

Alt geçiş bölgesinde üst geçiş bölgesine göre daha zorlayıcı şartlar bulunmaktadır. Sıcaklık değişimlerinin yüksek olması, refrakterlerin ısı şoka daha çok maruz kalmalarına sebep olur.

Soğutma – çıkış bölgesinde aşınma oranı yüksektir. Bu nedenle yüksek alümina tuğlalar kullanılmaktadır. (Aksel, 1998;Guo, 2001)

3.3. Çimento döner fırını refrakter örgüdeki sorunlar

Çimento döner fırın refrakter tuğlaları, ısının fırın içinde tutulmasını, ortamda bulunan makina ve teçhizatların yüksek sıcaklıktan korunmasını, fırın aksamını ve ortamda bulunan çalışanları yüksek sıcaklıktan korumasını sağlar. Çimento döner fırın içindeki ortam şartları; yakıt tipine, kalsinasyon tekniğine, kaplama malzemesine, kullanılan hammadde ve bölümlere göre farklılık gösterir.

Çimento döner fırın refrakter tuğlası, pişirilen farin ile temas halindedir. Pişirilen farin refrakter tuğla yüzeyinde sürekli hareket ederek darbe ve aşındırma şeklinde mekanik bir etki uygular. Yüksek sıcaklıkta pişirilen farin içinde sıvı faz oluşumuyla refrakter tuğla yüzeyinde kabuk meydana gelir. Çimento döner fırını sürekli hareket ettiği için refrakter tuğlaları periyodik olarak termal, kimyasal ve gaz akışı etkilerine maruz kalır.

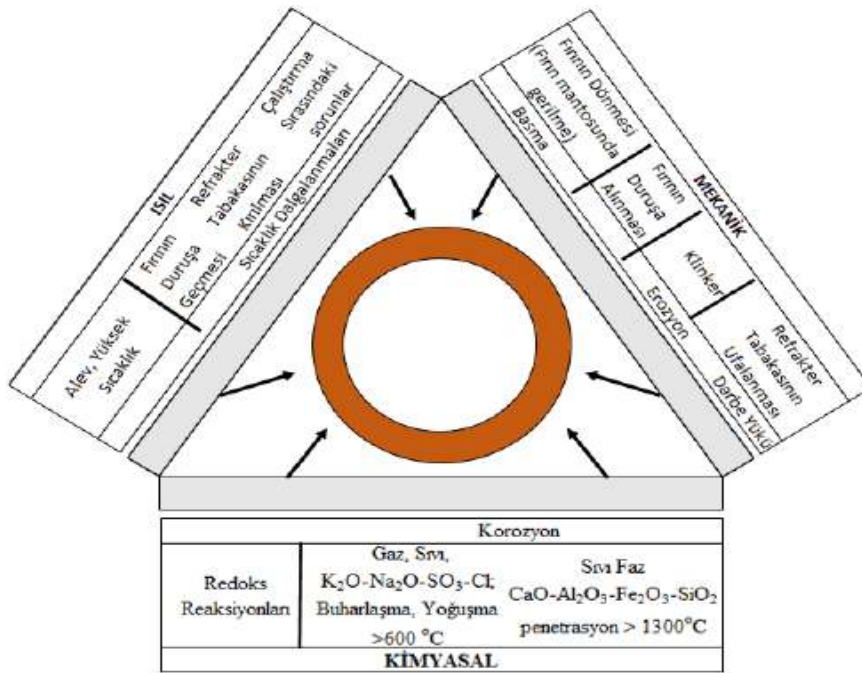
Refrakter tuğlaları çimento döner fırını ile birlikte döndükleri için sürekli sıcaklık dalgalanmalarına maruz kalırlar. Bir döngü sırasında refrakter tuğlalar yakıtın yanma ısısının etkisiyle refrakter tuğlaların sıcaklığı yükselirken, farin ile temas eden refrakter tuğlaların sıcaklığı düşer. Sıcaklık farkı; çimento döner fırının ne kadar doldurulduğuna ve farin-refrakter tuğla temas alanına göre değişmektedir. Yüksek sıcaklığın bulunduğu bölgede sıcaklık farkı 100°C'yi bulabilir. Bir günde 1400-4300 defa sıcaklık döngüsü oluşabilir. Sıcaklık dalgalanmaları sırasında refrakter tuğlaların içine 30-40mm kadar sıcaklık penetrasyonu gerçekleşir. Çimento döner fırın kesit alanından geçen toplam ısının %12'sini refrakter tuğlalardan farine aktarılır.

Çimento döner fırın refrakter tuğlaların çok düşük ısı iletkenlik olması gerekmektedir. Çimento döner fırın sıcak bölgesinde kullanılan refrakter tuğlaların kalınlıkları 200-250 mm ile sınırlıdır. Gaz akışının olduğu sıcak bölgede, fırın içi boş olan bölgenin sıcaklığı en yüksek seviyeye çıktığında (~1800°C), refrakter tuğlaların içinde oluşan 50-70 K/cm'lik sıcaklık farkı, termal gerilimlere neden olmaktadır.

Refrakter tuğlaları çimento döner fırın içine düzgün bir şekilde monte edilmezse, ısı farkları sonucu oluşan ısı genleşmelerden kaynaklı termo-mekanik gerilmeler sonucu refrakter tuğlada sarkmalar, çatlamalar veya kırılmalar meydana gelir. (Ceylantekin, 2010: 12)

Çimento döner fırının ilk çalıştırılması ve durdurulması sırasında vuruntu oluşması, çimento döner fırını dönerken maruz kaldığı basma, çekme ve eğme gerilmeleri oluşur.

Refrakter tuğlaların çalışma ömrünü doğrudan veya dolaylı yoldan etkileyen çok fazla faktör vardır. Refraktör tuğlaların ömrünü etkileyen unsurlar Şekil 3.2’de gösterilmiştir. En önemlileri ısı yalıtım malzemeleri, ısının rejimi ve alevin şeklidir. Refrakter tuğlanın performansını kalsine edilen farin ve yakıtın cinsidir. Farin refrakter tuğla ile darbe ve aşındırmayla mekanik bir etki oluşturmakta, ayrıca reaksiyona girerek sıvı faz oluşturmaktadır. Oluşan sıvı faz refrakter tuğla içine girerek kimyasal bozulmalar gerçekleştirmektedir. Bununla birlikte refrakter tuğla alkali ve sülfat bileşiklerinin kimyasal atağına maruz kalmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan alkali ve sülfatlar refrakter tuğla boyunca ilerleyip fırın mantosuna ulaşabilir. Ayrıca refrakter tuğlalar fırın mantosundan kaynaklı basma, çekme ve kayma yüklerine maruz kalırlar. Refrakter tuğlaların aşınmasına neden olan bu tüm etkenler birlikte veya birbirlerinden bağımsız gerçekleşebilir. Aslında çimento döner fırın çalıştırma sıcaklığı sadece refrakter tuğla özelliklerini etkilemez. Refrakter tuğla ile farin arasındaki etkileşimin şiddetini; sıvı faz penetrasyonunun derinliğini, reaktif gaz bileşenlerinin refrakter tuğla üzerine çökmesini, refrakter tuğla üzerinde tabaka oluşumunu, ısıl direnci ve kalınlığını, fırın mantosu üzerinde oluşan gerilmeleri de belirler. (Ceylantekin, 2010: 14)



Şekil 3.2. Çimento döner fırının maruz kaldığı etkiler

Kaynak: (Ceylantekin, 2010:15)

Kuru pişirim teknolojisine dayalı çalışan çimento döner fırınlarında iki bölge bulunmamaktadır. Bu iki bölge çimento döner fırın dışında, yatay ve dikey konumda ısı alışverişine uygun olarak kullanılmaktadır. Bu tip konfigürasyon ile, çok hafif ve çok yüksek ısı yalıtıma uygun refrakter tuğlalar kullanılabilir. Bu tip malzemelerin çimento döner fırınında kullanımı sınırlandıran mekanik mukavemetlerinin düşük olmasıdır.

Çimento döner fırınlarının her bölgesinde kullanılan refrakter tuğlaların servis ömürleri farklıdır. Her bölgede kullanılan refrakter tuğla o bölgenin şartlarını sağlamalıdır. En zorlu şartların bulunduğu bölge yanma bölgesidir. Sıcaklığın, farin ile etkileşimin, refrakter tuğla üzerinde kabuk oluşumun ve sıcaklık dalgalanmalarının en fazla olduğu bu bölgede aşınmada en fazladır. Bu nedenle çimento döner fırınının bakıma alınma zamanı yanma bölgesine göre ayarlanır. Bu bölgedeki refrakter tuğlaların ısı iletkenliği düşük olduğu için fırın mantosunun en az etkilenen bölgesi burasıdır.

Çimento döner fırın tuğlalarının performansını etkileyen faktörler üç ana grupta toplanabilir.

1. Farin (kalsine edilen malzeme); Toz veya granül olarak beslenir. Ergimeye neden olan, gaz oluşturan bileşenler içerir.
2. Alev; refrakter tuğlanın ısınma şartlarını, oluşan gazların kompozisyonunu ve yakıt külünü belirler.
3. Fırın mantosu; refrakter tuğlaya destek olur ve dönem sırasında oluşan düzensiz gerilimlere dayanıklıdır. (Ceylantekin, 2010: 16)

3.4. Alümina-Silisyum-Karbür (ASC) refrakter tuğlalar

Pişmiş alümina silisyum karbür tuğlalarının ana hammadde andalusittir. Yardımcı malzeme olarak SiC kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda düşük ısı genleşmesi, yüksek sıcaklık ve yük altında yüksek sürtünme ve refrakterlik özellikleri, kimyasal etkilere karşı direnci yüksektir. Bu özellikleri sayesinde termal işlem gerçekleştiren çeşitli endüstriler de kullanılmaktadır. Bu endüstrilerin başında çimento döner fırınları gelmektedir. Çimento üretim sürecinin en büyük maliyet kaynaklarının başlıcaları enerji ve hammaddelerdir. Atık hammaddelerin geri dönüşüm ile endüstriye kazanımı hem maliyet hem de çevre açısından çok büyük avantaj sağlamaktadır. Enerjinin içerisinde en büyük bileşen ise yakıttır. Geleneksel yakıtlar fosil kökenlidir ve alkali içermezler. Normal çalışma şartlarında yüksek alüminalı tuğlalar yeterli olmaktadır. Geleneksel yakıtların maliyetlerinin yüksek olması, yeni alternatif yakıt türlerinin bulunmasına gereksinim duymuştur. Alternatif yakıt ve atık

hammadelerin kullanılmasıyla, çimento üretim tesislerinde kullanılan refrakter malzemelerin de karakteristiklerinin değişmesi zorunlu hale gelmiştir. Alternatif yakıtların ve atık hammadelerin farklı bileşenler içermesi, onların değişkenliği, bilhassa alkali bileşenlerin yoğun varlığı alümina silisyum karbür tuğla kullanıma gereğini ortaya çıkarmıştır. Alümina silisyum karbür tuğlalar çimento döner fırınlarının kalsinasyon bölgesi, geçiş emniyet bölgesi ve çıkış bölgesinde kullanılmaktadır. Bu bölgelerde yüksek sıcaklıkların yanında yüksek alkali atakları ve termal şoklar gerçekleşmektedir.

3.4.1. Andaluzit

Geleneksel ve teknik seramiklerde müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) bileşiği yaygın olarak karşılaşılan bir durumdur. Al_2O_3 - SiO_2 denge diyagramında müllit, oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar kararlı durabilen tek kristal fazdır. Müllit oluşumunda Al_2O_3 ve SiO_2 içeriğine sahip yapay ve doğal hammaddeler kullanılmaktadır. Silimanit grubu mineraller, kaolin, kuvars, boksit, α - Al_2O_3 , böhmit başlıca hammaddelerdir. Silimanit grubu mineraller (Andaluzit, disten, silimanit) doğal kaynaklı hammaddelerdir. Yapılarında bulunana Al-O-Si bağları sayesinde daha düşük sıcaklıklarda müllit oluştururlar.

Al_2SiO_5 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) polimorfları olan andaluzit, disten ve silimanit mineralleri ısıtıldıklarında $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ 'ye dönüşür. Farklı sıcaklıklarda bu üç alümina-silikat minerali müllite dönüşür.

Tablo 3.1. Silimanit grubu minerallerin müllite dönüşüm sıcaklıkları

Sıcaklık °C	Silimanit	Andaluzit	Disten
Dönüşüm başlangıç	1300 °C	1250 °C	1150 °C
Dönüşüm sonlanması	1700 °C	1500 °C	1300 °C
Dönüşüm aralığı	400 °C	250 °C	150 °C

Silimanit grubu minerallerin yoğunlukları farklıdır. Örneğin andaluzit $3,16 \text{ g/cm}^3$, silimanit $3,23 \text{ g/cm}^3$, disten $3,60 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuna sahiptir.

Müllit dönüşümü gerçekleştiğinde yoğunluk değerleri azalma gösterir ($2,9$ - $3,2 \text{ g/cm}^3$). Dönüşüm sonunda hacimce genleşmeler gerçekleşir. Andaluzit 1500°C 'ye ısıtıldığında %1,5 genleşme gösterirken, disten 1500°C 'ye ısıtıldığında %16-18 oranında genleşme gözlemlenir. Gerek müllit oluşumun silimanite göre düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, gerekse dönüşüm

sonucu oluşan genleşmenin düşük olmasından dolayı andaluzit kullanımı refrakter tuğlalarda önemli bir mineral haline getirmektedir. (Cardarelli, 1999; 126-129)

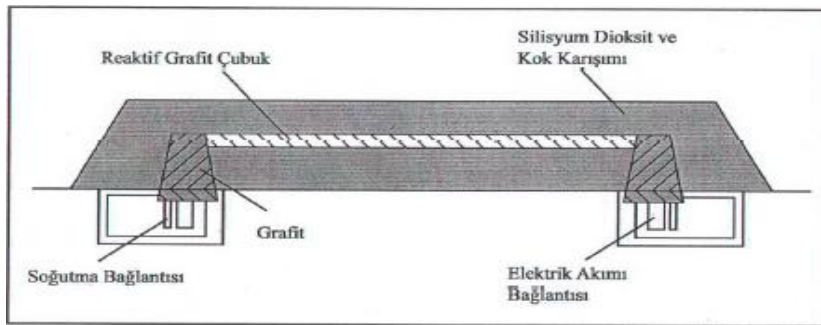
3.4.2. Silisyum karbür (SiC)

Silisyum karbür doğada direk olarak rastlanılmamaktadır. Ana bileşenleri silisyum ve karbon doğada çokça bulunmaktadır. Silisyum karbür SiC olarak ifade edilmektedir. Genel özellikleri;

- 3,2 g/cm³ özgül ağırlığı
- 27,4 GPa sertlik
- 40,1 molekül ağırlığı
- 5x10⁻⁶/°C ısıl genleşme katsayısı
- 126 W/m°K ısıl iletkenlik
- Elektriksel dirence sahiptir.

SiC yüksek sürünme mukavemeti, aşındırıcı ve çok sert bir malzemedir. İndirgen ortamda kimyasal ve erozyon etkileşimlerine karşı direnç göstermektedir.

19. uncu yüzyılda geliştirilen Acheson Prosesi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. En eski olan bu SiC üretim prosesi, adını tasarımcısı ACHESON'dan almıştır. Bu proseste %50 silika + %40 kok + %7 silis tozu + %3 genel tuz kullanılmaktadır. Karışım elektrikli fırın merkezindeki grafit çekirdeğinin etrafına yerleştirilir. Fırın 2400°C sıcaklığa kadar ısıtılıp tekrar soğutulur. Fırın büyüklüğü ve malzeme miktarına göre (3.1)'de belirtilen denkleme uygun olarak 2 ile 20 gün süren proses sonucunda silisyum karbür elde edilir.



Şekil 3.3. 'Acheson' prosesinde kullanılan fırın genel görünümü

Kaynak: (Yıldırım, 2002:7)

Saflık derecesi yüksek silika tozu, düşük sülfür dereceli petrol koku ve 23,8 MJ/kg'lık enerjili bu proses geçekleşmektedir. 2,3-3,2 kg silisyum ile 0,45 kg silisyum karbür elde edilir. Malzemenin rengini SiC saflık oranı belirler. %98,5 altındaki saflıkta malzeme rengi siyah, %99 saflıkta malzeme rengi koyu yeşil ve %99,8 üzerindeki saflıkta malzeme rengi açık yeşildir. SiC saflık derecesine göre metalürjik, abrazif ve sinter amaçlı olmak üzere kullanılmaktadır. Mühendislik seramiklerinde yüksek saflıktaki SiC sinter amaçlı kullanılırken, %97,5 veya daha düşük saflıktaki SiC abrazif ve refrakter malzeme olarak kullanılır. %90 saflığın altında ise metalürjik uygulamalarda kullanılır. (Yıldırım, 2002; 5-7)

3.4.3. Bağlama kili

Refrakter tuğlalarda kullanılan bağlama killeri genellikle kahve rengi bağlama kili ve gri renkli bağlama kili olarak iki tipi bulunmaktadır.

Kahverengi bağlama kilinin içinde bulunan organik maddelerden dolayı rengi kahverengidir. İçindeki organik maddelerden dolayı ateşte zayıyatı yüksektir. Al_2O_3 oranı % 36-41 Fe_2O_3 oranı % 2-3 arasında değişiklik gösterir.

Fiziksel özellikleri;

- 30-35 kg/cm³ mekanik mukavemet
- 30-32 SK
- %14-15 Ateşte zayıyatı
- %25-28 rutubet

Gri bağlama kili taban seviyede Fe_2O_3 oranı bakımından yüksektir. Organik madde azdır. Plastik bir kildir. Tabakalanma yataydır. Al_2O_3 oranı %28-35 Fe_2O_3 oranı %3-5 arasında değişiklik gösterir.

Fiziksel özellikleri;

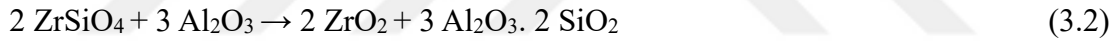
- 25-30 kg/cm³ mekanik mukavemet
- 28-30 SK
- %9-11 Ateşte zayıyatı
- %20-25 rutubet

Gerek kahverengi bağlama kili ve gerekse gri bağlama killерinin ana minerali kaolinittir. Serbest halde silis, az miktarda alkali ve karbonlu madde bulunur. İki bağlama kilinin 1350°C 'de sinterlenme rengi açık tarçın şeklindedir. (MTA, 2022)

3.4.4. Zirkonya müllit

Zirkonya (ZrO₂) yüksek sıcaklık özellikler ve yalıtım özellikleri yüksek bir refrakter malzemedir. Sinterlenmiş ZrO₂ kimyasal ve yüksek sıcaklık etkilerine karşı yüksek kararlılığa sahiptir. ZrO₂'nin 1500 °C de basma mukavemeti 200 kg/cm² dir. ZrO₂'nin 1540 °C'deki çekme mukavemeti 130 kg/cm²'dir. Sinterlenmiş ZrO₂ yüksek refrakterlik özellikleri yanında yüksek sıcaklıklarda yük altında da kararlıdır. 2000 °C'de 2 kg/cm²'lik yük altında 0,5-1 saat süre zarfında neredeyse hiç plastik deformasyon göstermemektedir. (Ceylantekin, 2010: 24)

Teknik seramiklere yapılan zirkonya ilavesi seramik malzemenin refrakterlik özelliğini arttırdığı, mukavemet, termal şok, tokluk ve korozyon direncinde iyileşmeler sağladığı bilinen bir gerçektir. Bu sebeple ZrO₂ birçok refrakter sisteminin içerisine ilave edilerek özelliklerinin iyileştirilmesi için tercih edilmektedir. Direk ZrO₂ ilavesi ekonomik olarak pahalıdır. Bu durumu aşabilmek için ZrSiO₄ ve Al₂O₃ yüksek sıcaklıklarda reaksiyona sokularak müllit matris ve zirkonya fazı oluşturulur. (Başpınar, 2015: 4)



4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yapılan literatür araştırmaları ile birlikte hedeflenen ASC refrakter tuğlaların termomekanik ve terme kimyasal özelliklerinin davranışları ve iyileştirilmesi açısından yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalardan edinilen bilgiler ile yapılacak deneysel çalışma için bir temel oluşturmak hedeflenmiştir.

Mullit düşük yoğunluk, yüksek sıcaklık dayanımı, düşük termal genleşme, düşük ısı iletkenliği, mükemmel sürtünme direnci ve düşük dielektrik sabiti gibi özellikleri sayesinde ileri teknoloji uygulama alanlarında çokça tercih edilmektedir. Mullitin düşük kırılma tokluğu uygulama alanlarını sınırlamaktadır. (Duran & Tür, 2005)

Yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini ve kimyasal kararlılığını genellikle koruyabilen seramiklerden biri mullittir. Bundan dolayı mullit yüksek sıcaklık uygulamalarında matris malzemesi olarak kullanılmaktadır. Isıl genleşme katsayısı düşük olması sebebi ile ısıl şok dayanımı yüksek bir malzemedir. (Aydın H. , 2013)

Garvie ve arkadaşları yaptıkları çalışmada zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü anında görülen %3-5'lik hacim artışının malzemenin tokluğunu ve dayanımını arttırdığını görmüş ve Seramik Çelik adını vererek büyük ilgi uyandırmışlardır. (Gravie, Hannink, & Pascoe, 1975)

Mullit düşük mekanik özelliklere sahiptir. Mekanik özelliklerini geliştirmek için ZrO_2 , SiC, Si_3N_4 gibi malzemelerle mullit kompozit olarak kullanılır. Yüksek mekanik özelliklere sahip kompozit yapıların içerisine dağılmış zirkonya yerleştirilmiştir. Alümina ve zirkonya reaksiyon sinterleme yoluyla elde edilmesi hem ucuz hem de kolay bir yöntem olduğu çok kez çalışma yapılmıştır. (Zhao, Huang, Wang, Huang, & Guo, 2003)

Başpınar, M. (2015) yaptığı mullit refrakterlerde bağlayıcı fazda yapılan optimizasyon çalışmasında refrakter tuğladaki gözenekliliğin, ZrO_2 miktarının, mullit faz oluşturma yeteneğinin ve taşıyıcı tane cinsinin korozyon davranışını belirleyen temel değişkenler olduğunu görmüştür. (Başpınar, 2015)

Refrakterlerde ana agrega olarak sinter mullit, ergimiş alümina, sinter alümina gibi hammaddeler kullanılabilir. Kompozisyonlarda korozyon direncini ve ısıl şok direncini arttırmak için genellikle kullanılan diğer agrega ise ZrO_2 'dir. Zirkonya kaynağı olarak genellikle zirkon mullit kullanılmaktadır. Isıl genleşme katsayısı mullitten düşüktür. Genellikle mullit ve badeleyt fazlarından oluşmaktadır. Zirkon mullit hammaddesinin ısıl

genleşme katsayısı düşük olduğu için kullanılan kompozisyonunda ısı genleşmesini düşürerek, kompozisyonun ısı şok direncini artırır. (Fushimi, 1995)

Alümina karbon refrakterlerinin sinterlenme sıcaklığı düşüktür (1200°C). Düşük sıcaklıkta pişirim yapılmasının nedeni antioksidan atmosferde karbon bağın oluşması için karbonun ve ilavelerin oksidasyonunun engellenmesi içindir. (Fushimi, 1995)

Sasaka vd. (2009) yapmış oldukları çalışmalarda farklı oranlarda ZrO_2 içeren sürgü plakaları hazırlamışlardır. Hazırladıkları kompozisyonların korozyon direnci, kopma dayanımı, genleşme katsayısı ölçülmüştür. ZrO_2 oranı düştükçe ısı genleşme katsayısı, mukavemet ve eğme mukavemetinin arttığı görülmüştür. ZrO_2 oranı düştükçe korozyon dayanımı düşer. ZrO_2 , FeO ile birleştiğinde oluşturdukları bileşiğin ergime noktası düşük olur. ZrO_2 miktarı düştüğünde korozyon dayanımı düşer. FeO, ZrO_2 ile birleştiğinde düşük ergime noktalı bir bileşik oluşturur. ZrO_2 , Al_2O_3 ile birleştiğinde ise erime noktası daha yüksektir. ZrO_2 miktarı kompozisyonda azaltıldığında kopma dayanımı artmaktadır. Reçeteden tamamen çıkarılır ise kopma dayanımı çok düşük değerlere gelir. ZrO_2 'nin yapıda bulunması kopma dayanımı ve ısı şok değerlerinin yüksek olmasının nedeni olarak, ZrO_2 mikroyapıda mikro çatlak oluşturarak büyük çatlakların yönlerinin saptırılması ile sağladığı belirtilmiştir. ZrO_2 'nin fazla ilave edilmesi durumunda mukavemeti düşürdüğü için yapının kopma dayanımını da düşürerek olumsuz etkiye sebep olmaktadır. Bu sebeble ZrO_2 'nin optimum ilave miktarı Sasaka vd. (2009)'nin yaptığı deneysel çalışmalarda yaklaşık %4-7 olarak belirlenmiştir.

Mullit zirkonya kaplamalar hem metal altlıklar hemde seramik altlıklar için elastik modül ve sertlik artırılması amacıyla kullanılmaktadır. (Cano, Garcia, Fernandes, Osendi, & Miranzo, 2008)

Liu Qing-Cai vd. (2008) Al_2O_3 -C refrakterlere ZrO_2 ilavesi ile yaptıkları araştırmalar sonucunda mekanik dayanımı geliştirdiklerini ve refrakterin oksidasyon direncini artırdığını ortaya koymuşlardır.

Al_2O_3 -C refrakterlere ZrO_2 -SiC katkısı eklenerek Al_2O_3 -C refrakterlerin ısı şok direnci, sıcak mukavemeti ve oksidasyon direnci özellikleri geliştirmektedir. MaBeI-yue ve Yu Jing-ku (2007) yaptıkları çalışmalarla ZrO_2 -SiC katkısı ile refrakterlerin ısı pullanma direnci, yoğunluğu ve basma mukavemetinin geliştirdiği raporlanmıştır.

Mullit fazına ikinci faz olarak genellikle zirkonya eklenerek gelişmiş özelliklere sahip kompozit malzemeler üretilmektedir. (Sahnoune, Belhouchet, Saheb, Heraiz, & M., 2011)

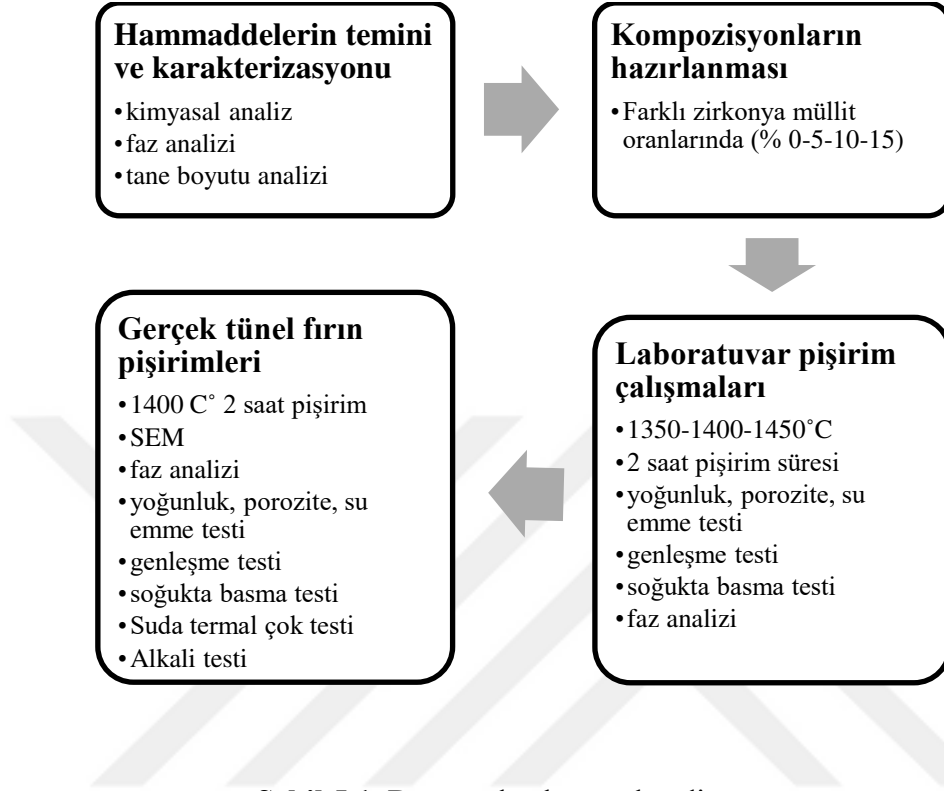
Mullitin oda sıcaklığındaki tokluğunu ve mekanik özelliklerini arttırmak için zirkonya partikülleri ilave edilerek kompozit bir malzeme elde edilmesi çok yaygındır. (Aydın & Gören, 2013)

Mullit zirkonya kompozitleri çelik endüstrisi, elektrik üretim motorları, yanma fırınları ve cam sanayinde kullanılan ısıya dayanıklı malzemelerdir. Çelik döküm üretim aşamasında kullanılan oksijen sensörlerinde de kullanılmaktadır. (Carvalho, Oliveira, Silve, & Costa, 2014)



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyisel çalışmaların akış diyagramı Şekil 5.1.'de gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan refrakter tuğlalar Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş. bünyesinde üretilmiştir.



Şekil 5.1. Deneyisel çalışma akış diyagramı

5.1. Hammaddelerin Temini ve Karakterizasyonu

Deneyisel çalışmalarda Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş. den temin edilen hammaddeler kullanılmıştır. Kaba (1-3 mm), orta (0-1mm) ve ince (toz) boyutta andaluzit, orta (0-1mm) ve ince (toz) boyutta silisyum karbür, orta tane boyutunda (0-1mm) zirkonya-müllit ve bağlama kili hammadde olarak kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları Tablo 5.1.'de belirtilmiştir.

5.1.1. Hammaddelerin Kimyasal Analizi

Hammadde ve refrakter tuğlaların kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesinde XRF (X-Ray Fluorescence) yöntemi kullanılmıştır. AMETEK firmasının SPECTRO XEPOS modeli cihaz kullanılarak SÖRMAŞ fabrikasında yapılmıştır. Analizi yapılacak olan numuneler 63 mikron altına öğütülmüştür. Platin krozelere konulup lityumtetraborat ilavesi yapılarak eritiş cihazında eritilmiştir. XRF cihazına uygun olarak hazırlanan numunelere kimyasal analiz yapılmıştır. Şekil 5.2.'de numunelerin kimyasal analizinde kullanılan XRF cihazı gösterilmiştir.



Şekil 5.2. XRF cihazı

5.1.2. Hammaddelerin Faz Analizi

Kullanılan hammaddelerin ve üretilen refrakter tuğlaların faz analizinde X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) kullanılmıştır. Refrakter tuğlalardan alınan numuneler Fritsch marka halkalı öğütücüde 63 mikron altı olacak şekilde öğütülmüştür.

Numunelerin XRD analizi Şekil 5.3.'de gösterilen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical Empyrean marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz 2 teta 10-70 °C arasında olacak şekilde 2°C/dk çekim hızı ile analizi yapılmıştır.



Şekil 5.3. XRD cihazı

5.1.3. Tane Boyutunun Ölçülmesi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin tane boyutu sarsıntılı elek cihazı ile ASTM E11-70 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

5.2. Kompozisyonların Hazırlanması

Deneyisel çalışmalar için dört farklı kompozisyon oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan kompozisyonların yüzdesel dağılımı Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları

Kompozisyonlar		1	2	3	4
Hammaddeler	Fraksiyon	%	%	%	%
Andaluzit	0-3	80	75	70	65
SİC 97	0-1	10	10	10	10
Zirkonya Müllit	0-1		5	10	15
Bağlama Kili	0-0,1	10	10	10	10
	TOPLAM	100	100	100	100

Her kompozisyondan 1 ton harman hazırlanacak şekilde hammaddeler hazırlanmıştır. Hammaddelerin karıştırılma işlemi Eirich mikserlerde gerçekleştirilmiştir. Mikserlere öncelikle iri taneli (1-3 mm) hammaddeler alınıp, %3 su takviyesi yapıp 2 dk. karıştırılmıştır. Daha sonra ince (0-1mm) taneli hammaddeler miksere ilave edilmiştir. En son toz hammaddeler ilave edilip 7 dk. karıştırılmıştır. Harman karıştırma süresi ortalama 12 dk. sürmüştür. Şekil 5.4.'de harman hazırlamada kullanılan karıştırıcı gösterilmiştir.



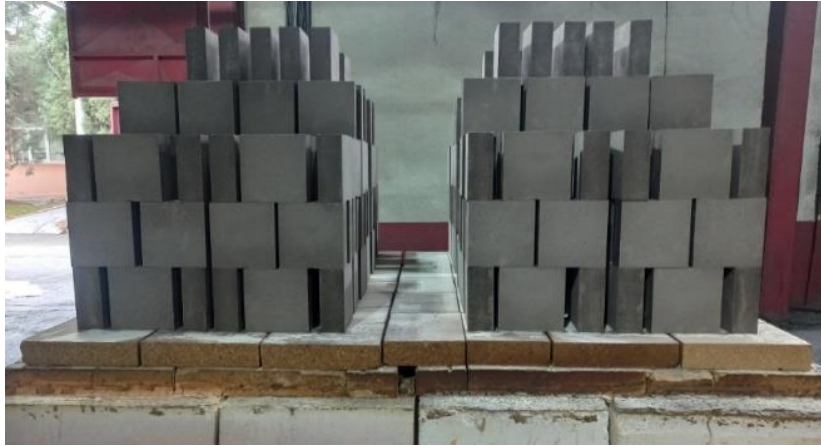
Şekil 5.4. Harman karıştırmada kullanılan karıştırıcı

Hazırlanan kompozisyonlar sırası ile Şekil 5.5.'de gösterilen 2000 tonluk LAIES HPF 4 hidrolik preste, 1000 kg/cm²'lik basınçla, 200x198x76 mm ölçülerindeki kalıplarda şekillendirilmişlerdir.



Şekil 5.5. Şekillendirmede kullanılan hidrolik pres

Şekillendirilen tuğlalar Şekil 5.6.'da gösterilen tünel fırın arabasına istiflenip 180 °C sıcaklıkta tünel kurutma fırında kurutulmuştur.



Şekil 5.6. Tünel fırın arabası

5.3. Laboratuvar Pişirim Çalışmaları

Bir önceki kompozisyon hazırlama ve şekillendirme aşamasından sonra, bütün kompozisyonlardan beşer adet tuğla alınarak laboratuvar fırınında 1350, 1400 ve 1450 °C'de 10 °C/dk ısıtma hızında 2 saat sinterlenmiştir. Deneylerde kullanılan laboratuvar fırını Şekil 5.7.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Laboratuvar tipi sinter fırını

5.4. Gerçek Tünel Fırın Pişirim Çalışmaları

Laboratuvar fırından sinterlenen refrakter tuğlalarda yapılan gözlem ve testler sonucunda üretime entegre edebilmek için Şekil 5.8.'de gösterilen tünel fırında 1400 °C sıcaklıkta numuneler 2 saat sinterlenip gerçek üretim test ve gözlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8. Gerçek üretim hattında kullanılan tünel fırın

5.5. Refrakter Tuğlalara Uygulanan Test ve Analizler

Refrakter tuğlalarının özelliklerini ve tuğlaların kullanım anında uğradığı değişimleri bilmek, kullanılacak fırından en iyi verimi almamıza olanak sağlamaktadır. Bu sebeple üretilen refrakter malzemelere standartlaştırılmış testler uygulanmaktadır.

5.5.1. SEM analizleri

Üretilen numunelerin mikro yapısının incelenmesi ve EDS analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan ZEISS Supra 40 VP marka FE-SEM ile gerçekleştirilmiştir. SEM numunelerinin hazırlanması için numuneler metalografik zımpara ve parlatma işleminin ardından Au/Pd kaplanmıştır. Şekil 5.9.'da numunelerin mikro yapısının incelenmesinde kullanılan Fe-SEM cihazı görülmektedir.



Şekil 5.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

5.5.2. Görünür Porozite, Yoğunluk ve Su Emme Testi

Refrakter tuğlaların yapısı incelendiğinde taneler, taneler arası bağlar ve boşluklardan oluşmaktadır. Taneler refrakter tuğlaların karakterini, taneler arası bağlar soğukta ve sıcakta birçok özelliklerini, taneler arası boşluklar ise refrakter tuğlaların porozitesi ve yoğunluğunu verir. Bu boşlukların açık veya kapalı, çok veya az olması refrakter tuğlanın cüruf atağı, gaz geçirgenliği, ısı iletimi ve mekanik mukavemetine etki eder. (Nakagava, 1998)

Refrakter tuğlaya uygulanan bu testler ASTM C0830 standardına uygun olarak yapılmıştır. Yapılan bu test metodu bize refrakter ürünlerin vakum altında, hacim ağırlık, su

emme ve porozite (görünür) değerleri hakkında bilgi verir. Yöntem kimyasal olarak reaksiyona girmeye meyilli olanlar hariç tüm refrakter malzemeler için kullanılır. Su ile hidratasyonu veya diğer kimyasal tepkimelere girebilen malzemelerde su kullanılmaz, Su yerine farklı çözücüler koyularak test gerçekleştirilir, hesaplamalar koyulan çözeltinin yoğunluğuna göre hesaplanır. Şekil 5.10.'da görünür porozite, yoğunluk ve su emme testlerinde kullanılan cihaz gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Görünür porozite, yoğunluk ve su emme hesaplamasında kullanılan vakum cihazı

9 inç'lik (228 mm) düz tuğlayı test ederken, 9 inç'lik yüzey 2,5 veya 3 inç'lik (228 mm'ye 64 mm ya da 76 mm) yüzeyinde ve 4,5 inç'lik yüzey 3 inç'lik (114 mm'ye 64 ya da 114 mm'ye 76 mm) yüzeyinden yarıya bölerek elde edilen çeyrek tuğla kullanılır. Elde edilen çeyrek tuğla örneğinin dört yüzeyi orijinal kalıplanmış yüzeylerin bir kısmını içerir. Test numuneleri etüvde 105-110 °C sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Numuneler desikatörde oda sıcaklığında soğutulur. Numuneler 0,1 gr hassasiyetle tartılır. Bu M_1 tartımıdır (kuru ağırlık). Numunelerin vakum altında sıvının emdirilmesi otomatik bir sistemdir. Kuru tartımları alınan numuneler vakum kabına sepet içerisinde yerleştirilir. Kapak kapatılıp, vakum kabındaki basıncın 6,4 kPa altına düşmeyecek şekilde mutlak basınca kadar bekletilir. 30 dakika bu basınçta kür süresinde tutulur. Su vanası açılarak numune üzerinin yaklaşık 20 mm yüksekliğine kadar doldurulur. Vakum hattı kapatılarak içeriye hava hattı açılarak basınç uygulanır. Bu basınç yaklaşık 30 psi olmalıdır. 60 dakika boyunca devam edilir ve basınç boşalarak kapak açılır. Emdirme işlemi yapılan test numuneleri, suya batırılmış şekilde tartılır. Tartım işlemi teraziye alttan bağlanmış tel vasıtasıyla su dolu kabın içinde askı halinde iken yapılır. Telin ağırlığının sıfırlandığı seviye ile numune tartım seviyesi aynı olmalıdır. Bu M_2 tartımıdır. Test numuneleri sudan çıkarılır. Bekletmeden ıslak pamuklu

bezle porlarda ki sıvıyı emdirmeden test numuneleri yüzeyindeki sıvı film silinir. Havadaki ağırlığı tartılır. Bu M_3 tartımıdır.

Test sonuçları hesaplamaları ise şu şekildedir;

$$\text{Görünür Porozite (\%)} = [(M_3 - M_1) / (M_3 - M_2)] \times 100 \quad (5.1)$$

$$\text{Hacim Ağırlık (gr/cm}^3\text{)} = [M_1 / (M_3 - M_2)] \times d_{\text{sıvı}} \quad (5.2)$$

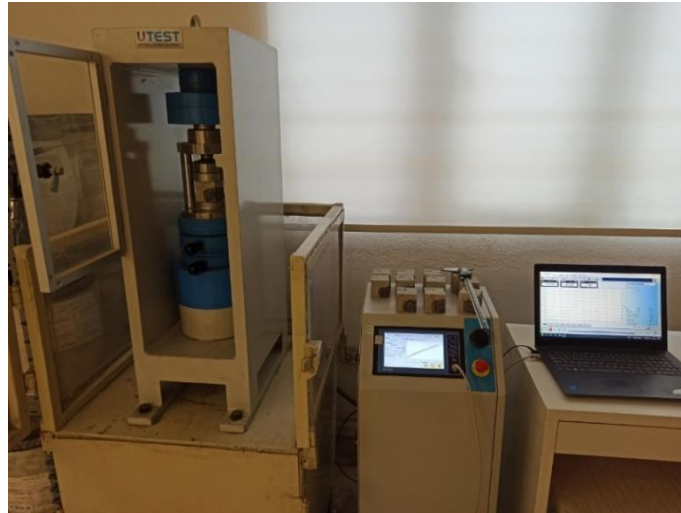
$$\text{Su Emme (\%)} = [(M_3 - M_1) / M_1] \times 100 \quad (5.3)$$

5.5.3. Soğukta basma mukavemeti (C.C.S.)

Refrakter tuğlalara uygulanan bu test ASTM-C-133 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Soğukta basma mukavemeti testi için numuneler 50x50x50 mm boyutlarında kesilmiştir. Kesilen numuneler 105-120 °C sıcaklıktaki etüvde 2 saat kurutulmuştur. Cihaza uygun şekilde yerleştirilen numuneye düzenli artan 1,621 kN/sn yük verilerek numunenin kırılması sağlanmıştır. Numunenin kırıldığı yük soğukta basma mukavemeti olarak kayıt edilir. Şekil 5.11.'de basma deneylerinde kullanılan pres gösterilmiştir.

$$\text{Soğukta basma mukavemeti} = F_{\text{max}} / A \times 1000 \text{ formülünden hesaplanmıştır.} \quad (5.4)$$

Denklem (5.4)'de " F_{max} " uygulanan maksimum yükü (KN), "A" Yükün uygulandığı kesit alanı (mm^2) ifade etmektedir. Soğukta basma mukavemetinin birimi N/mm^2 'dir.



Şekil 5.11. Soğukta basma mukavemet cihazı

5.5.4. Sinterleme sonrası boyut kontrolü

Üretimi yapılan her kompozisyondan 5'er adet numune alınarak, sinterlenmemiş tuğlaların boy-en-kalınlık ölçümleri ayrı ayrı alınarak ardından ölçüm alınan yüzeyleri

işaretlenmiştir. Bu ölçüm a'dır. Ölçümleri yapılan refrakter tuğlaların hepsi aynı yönden üstüne yük gelmeyecek şekilde istiflenip sinterlenmiştir. Sinterlenmiş tuğlalar işaretli bölgelerinden ölçülmüştür. Bu ölçüm b' dir. Üç boyut içinde denklen (5.5) kullanılarak boyut kontrolü gerçekleştirilmiştir.

$$(\text{Boyut Kontrolü, \%}) = [(b-a) / (a)] * 100 \quad (5.5)$$

5.5.5. Suda termal şok testi

Suda termal şok testi, refrakter tuğlaların 950 °C ısıtılması ve 10-20 °C arasına soğutulmasına kaç kez dayandıklarını gösterir. Soğutma işlemi önce akar su altında ve hemen sonra daldırmakla yapılır.



Şekil 5.12. Termal şok testinde kullanılan fırın

50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde hazırlanan silindirik numuneler önce 110 ±5 °C sıcaklıkta ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından kurutulan numuneler Şekil 5.12.'de gösterilen fırında 950°C'de 15 dk. ısıtılmıştır. Bu süre sonunda fırından çıkartılan numuneler akan su altında 10-20°C arasında soğutuldu ve su içerisinde 3 dk. bekletilmiştir. Daha sonra 30 dk 110±5 °C'de kurutulup yeniden fırına konulmuş ve bu işlem numune 2 veya daha fazla parçaya ayrılıncaya kadar devam edilmiştir.

5.5.6. Alkali Direnci Testi

Alkali buharlarının ve alkali tuzların (Na_2O ve K_2O) etkisine karşı tuğlada penetrasyon, çatlak oluşumu, genleşme, çatlak uzunluğu gibi değişiklikler ve parametrelerin incelenmesidir. Numuneler 114x114x65 boyutlarında hazırlanıp 40 mm çapında 50 mm derinliğinde delikler açılmıştır. Delik içerisine 38 gr potasyum karbonat (K_2CO_3) doldurulup. 1100 °C de 5 saat tutulmuştur. Fırın çıkışı numuneler ortalarından kesilerek ürün incelemeleri yapılmıştır.



6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneyisel çalışmalarda elde edilen sonuçlar hammadde analizleri, kompozisyonların analizleri ve laboratuvar pişirimi sonrası testler ve gerçek tünel fırını sonrası testler şeklinde gruplandırılarak incelenmiştir.

6.1. Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1. Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF)

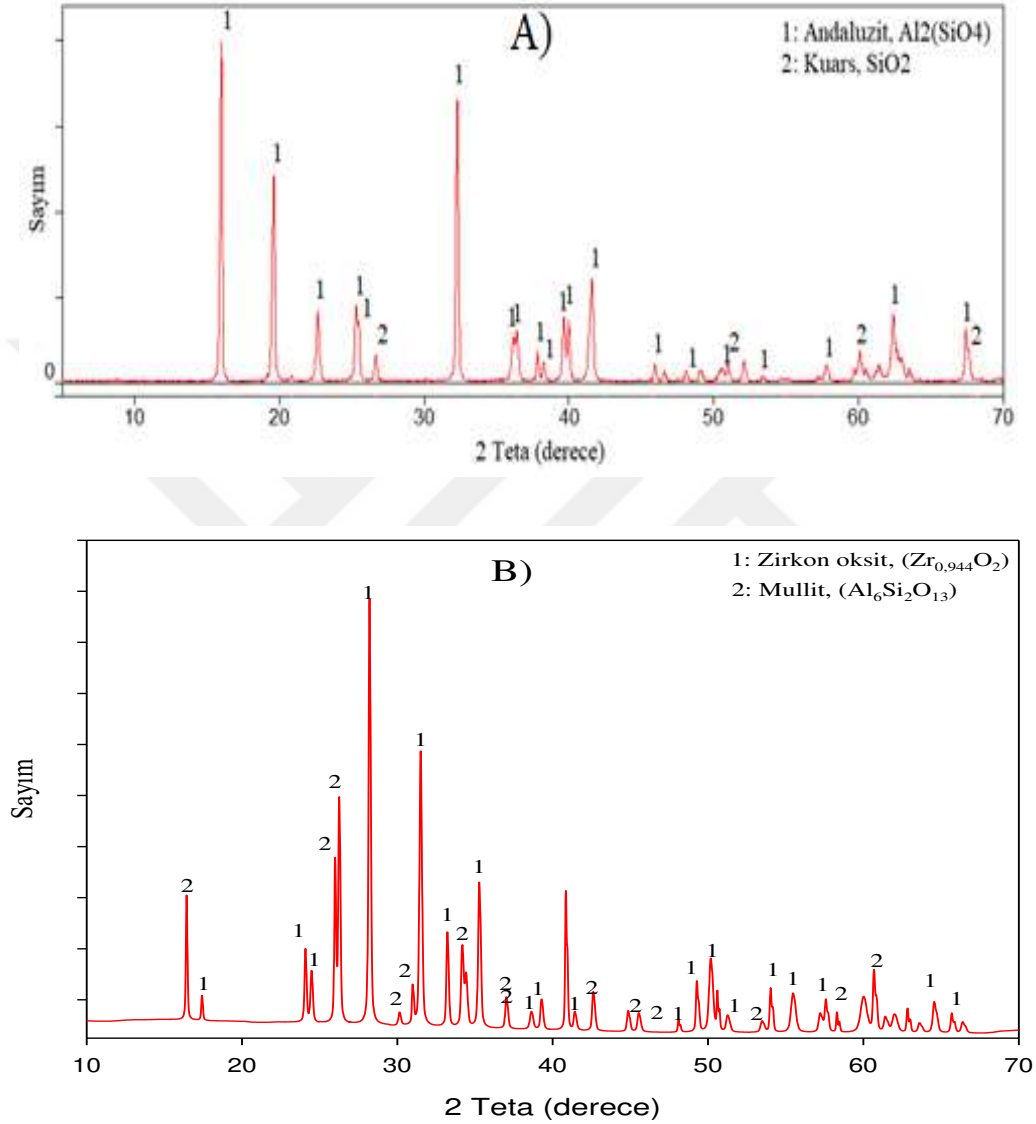
Deneylerde kullanılan hammaddelerin her birinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Deneylerde kullanılan hammaddelerin özellikleri

	Andaluzit	Silisyum Karbür	Bağlama kili	Zirkonya Müllit
% K.K.	0,50	-	11,36	-
%SiC	-	97,61	-	-
% SiO ₂	37,20	0,57	59,25	17,03
% Al ₂ O ₃	61,41	0,18	32,91	46,08
% TiO ₂	0,16	-	1,42	0,08
% Fe ₂ O ₃	0,82	0,16	3,9	0,09
% CaO	0,11	0,12	0,306	-
% MgO	-	-	0,474	-
% K ₂ O	0,20	-	1,55	-
% Na ₂ O	0,02	-	0,04	0,19
% ZrO ₂	-	-	-	36,5
% P ₂ O ₅	0,06	-	0,08	-
% Toplam	99,98	98,64	99,93	99,97

6.1.2. Hammaddelerin Faz Analizi (XRD)

Deneylerde kullanılan hammaddelerin faz analizleri Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. Yapılan faz analizleri sonucunda andaluzit hammaddesin andaluzit ve kuvarstan oluştuğu, zirkonya mullit tozunun ise zirkonya ve mullit fazından oluştuğu görülmüştür.



Şekil 6.1. Hammaddelerin faz analizleri (A: Andalusit, B: Zirkonya-mullit)

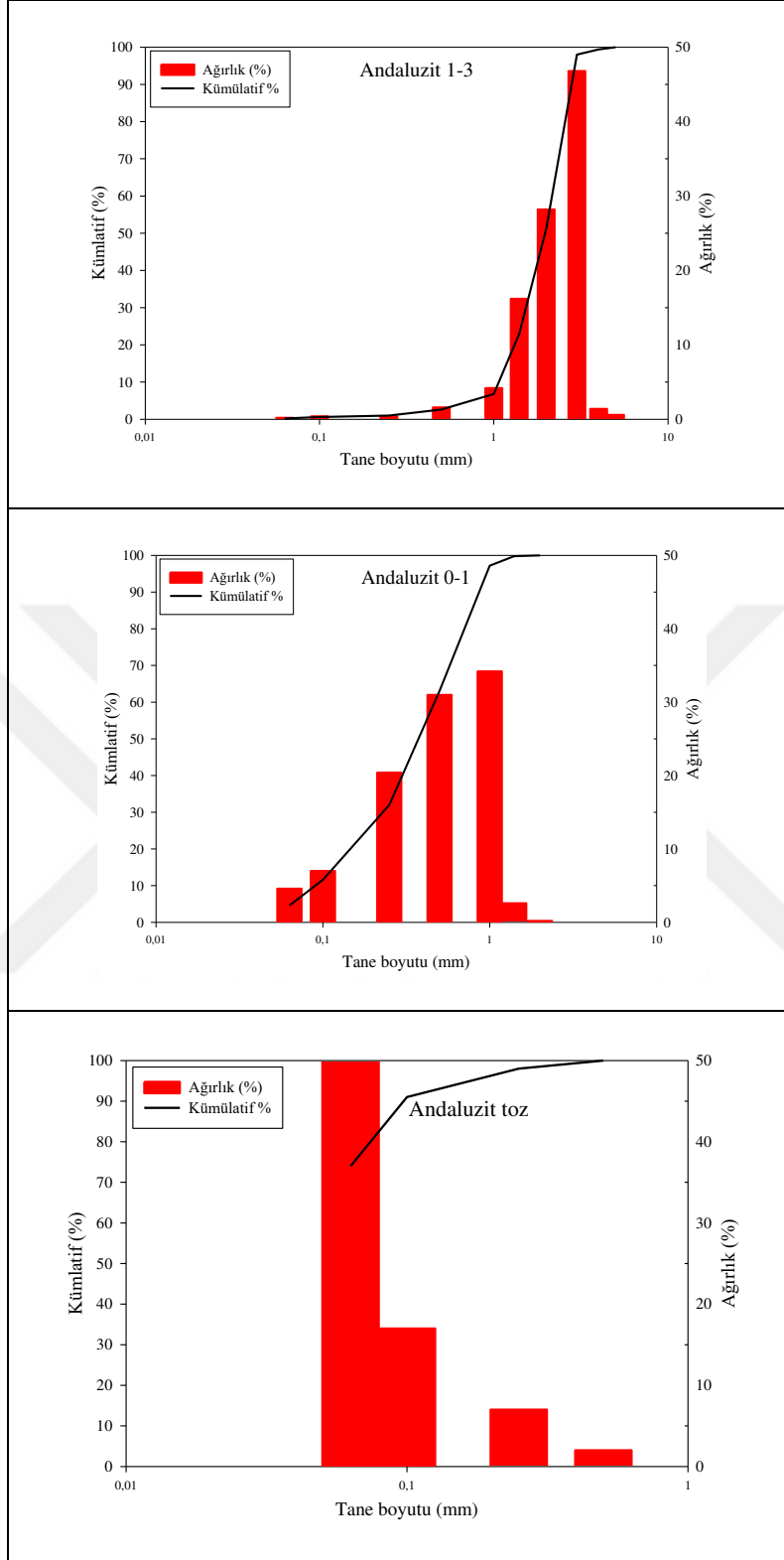
6.1.3. Hammaddelerin Tane Boyutu Dağılımları

Çalışmada kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları Tablo 6.2.'de verilmiş, tane boyut dağılım grafikleri ise Şekil 6.2.- Şekil 6.3.- Şekil 6.4.'de belirtilmiştir.

Tablo 6.2. Deneylerde kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları

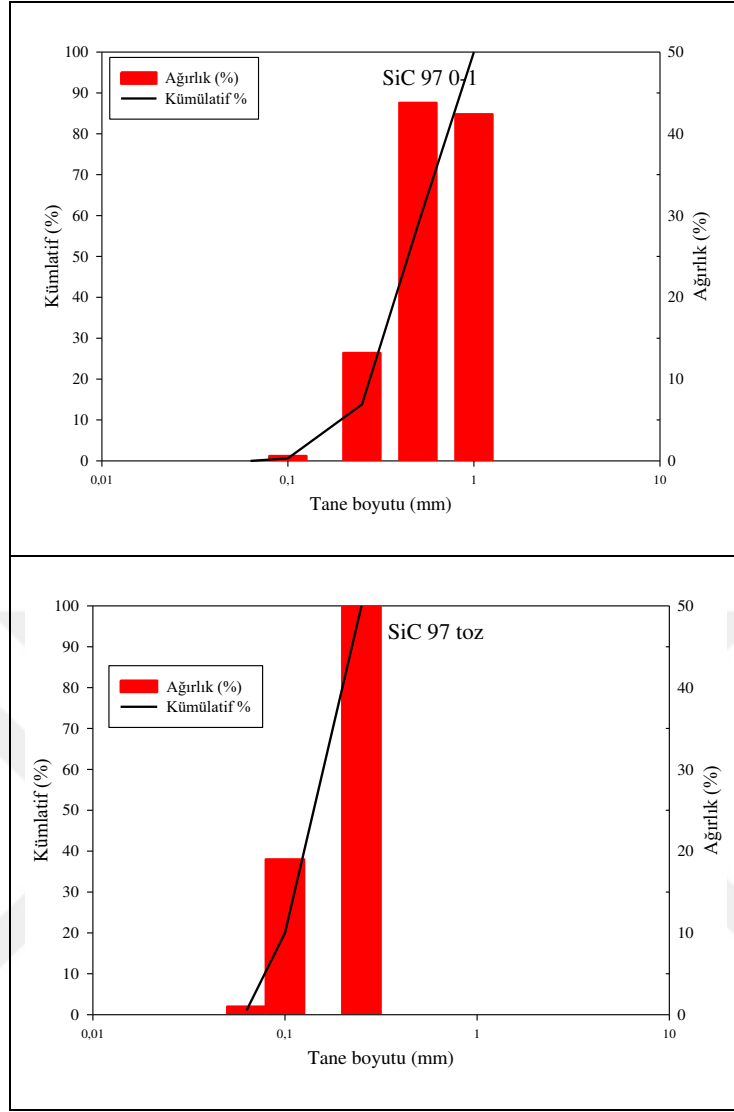
mm aralığı	Andaluzit 1-3		Andaluzit 0-1		Andaluzit Toz		SiC 97 0-1		SiC 97 TOZ		Zirkonya Müllit 0-1	
	Kümülatif %	% Ağırlık	Kümülatif %	% Ağırlık	Kümülatif %	% Ağırlık	Kümülatif %	% Ağırlık	Kümülatif %	% Ağırlık	Kümülatif %	% Ağırlık
4,0-5,0	0,6	0,6										
3,0-4,0	2	1,4										
2,0-3,0	48,8	46,8										
1,4-2,0	77	28,2	0,2	0,2								
1,0-1,4	93,2	16,2	2,8	2,6								
0,5-1,0	97,4	4,2	37	34,2			42,4	42,4			40,2	40,2
0,25-0,5	99	1,6	68	31	2	2	86,2	43,8			71	30,8
0,1-0,25	99,4	0,4	88,4	20,4	9	7	99,4	13,2	1	1	85,2	14,2
0,063-0,1	99,8	0,4	95,4	7	26	17	100	0,6	20	19	95,2	10
<0,063	100	0,2	100	4,6	100	74			100	80	100	4,8

Şekil 6.2.'de gösterildiği gibi kullanılan Andaluzit 1-3, Andaluzit 0-1 ve Andaluzit toz hammaddelerinin d_{50} ortalama tane boyutunun sırasıyla 2mm, 0,5mm ve 0,06mm olduğu görülmüştür.



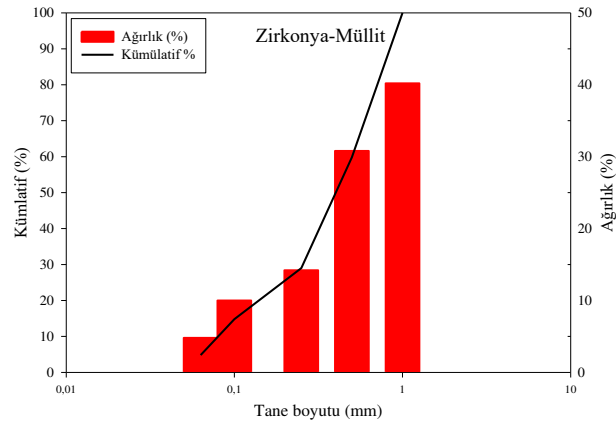
Şekil 6.2. Andaluzit 1-3, 0-1 ve toz tane boyut dağılım grafiği

Şekil 6.3.'de gösterildiği gibi kullanılan SiC 97 01-1', SiC 97 toz hammaddelerinin d_{50} ortalama tane boyutunun sırasıyla 1mm ve 0,25mm olduğu görülmüştür.



Şekil 6.3. SiC 97 0-1 ve toz tane boyut dağılım grafiği

Şekil 6.4.'de gösterildiği gibi kullanılan Zirkonya-müllit toz hammaddesinin d_{50} ortalama tane boyutunun 1mm olduğu görülmüştür.



Şekil 6.4. Zirkonya Müllit 0-1 tane boyut dağılım grafiği

6.2. Kompozisyonların kimyasal analizi

Çalışmalarda kullanılan dört farklı kompozisyonun kimyasal analizleri Tablo 6.3.'de verilmiştir.

Tablo 6.3. Kompozisyonların kimyasal analizi (XRF)

	Kompozisyon 1	Kompozisyon 2	Kompozisyon 3	Kompozisyon 4
% K.K.	1,51	1,49	1,47	1,44
% SiO ₂	45,37	44,38	43,39	42,41
% Al ₂ O ₃	52,44	51,67	50,90	50,13
% TiO ₂	0,26	0,26	0,26	0,25
% Fe ₂ O ₃	1,01	0,97	0,94	0,91
% CaO	0,01	0,10	0,09	0,09
% K ₂ O	0,30	0,29	0,28	0,27
% Na ₂ O	0,02	0,03	0,04	0,05
% ZrO ₂		1,73	3,45	5,18
% P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,04	0,03
% Toplam	99,51	99,46	99,39	99,31

6.3. Laboratuvar pişirimi sonrası tuğlaların fiziksel test ve gözlemleri

Şekillendirilen ve kurutulan her bir kompozisyon 1350 °C - 1400 °C ve 1450 °C'de 2 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelere yoğunluk, porozite ve su emme testleri yapılmıştır.

6.3.1. Yoğunluk, porozite ve su emme testleri

1350, 1400 ve 1450 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenen numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme değerleri Tablo 6.4.'de verilmiştir.

Tablo 6.4. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme sonuçları

Sıcaklık (°C)	Kompozisyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)	Su emme (%)
1350	1	2,61	13,89	5,33
1350	2	2,62	14,25	5,44
1350	3	2,63	13,68	5,20
1350	4	2,64	14,03	5,32
1400	1	2,61	14,36	5,51
1400	2	2,61	14,19	5,45
1400	3	2,64	13,66	5,16
1400	4	2,65	13,92	5,25
1450	1	2,60	13,07	5,03
1450	2	2,60	13,99	5,39
1450	3	2,62	13,59	5,27
1450	4	2,64	13,24	5,01

Yapılan testlerin sonuçlarından anlaşıldığı üzere dört farklı kompozisyonun içerisindeki zirkonya mullit oranının artışına bağlı olarak yoğunluklarında çok küçük artış gözlenmektedir. Sinterleme sıcaklıklarındaki farklılıklar sonucu yoğunluk, porozite ve su emme testlerinde büyük farklar gözlenmemektedir.

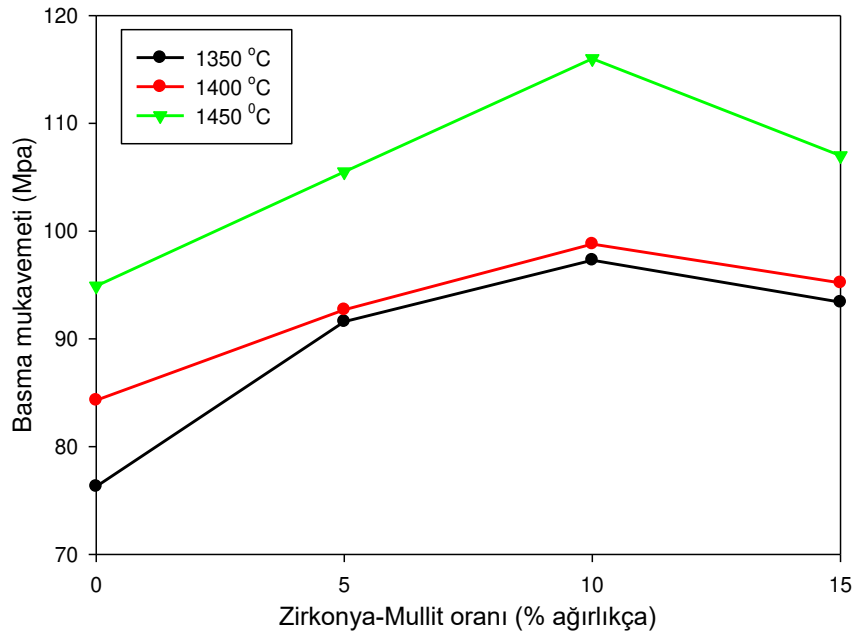
6.3.2. Soğukta basma mukavemeti (C.C.S.) testi

Her bir kompozisyondan 1350 °C/2 saat- 1400 °C/2 saat- 1450 °C/2 saat şeklinde sinterlenen refrakter tuğlalar 1,621 kN/sn yükleme hızı ile kırılmıştır. Gerçekleştirilen basma mukavemeti testinin sonuçları Tablo 6.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.5. Sinterlenen numunelerin soğukta basma mukavemeti test sonuçları

Sıcaklık (°C)	Kompozisyon	Soğukta basma mukavemeti (Mpa)
1350	1	76,3
1350	2	91,6
1350	3	97,3
1350	4	93,4
1400	1	84,3
1400	2	92,7
1400	3	98,8
1400	4	95,2
1450	1	94,9
1450	2	105,5
1450	3	116,0
1450	4	107,0

Şekil 6.5.'de 1350, 1400 ve 1450 °C'de 2 saat sinterlenmiş refrakter tuğlaların soğukta basma mukavemet eğrileri gösterilmiştir. Yapılan soğukta basma mukavemet testleri sonucu en iyi sonuçları 1450°C'de sinterlenen tuğlalardan elde edilmiştir. Ayrıca %10 Zirkonya-Müllit katkılı tuğlaların bütün sinterleme sıcaklıklarında, diğer kompozisyonlara göre daha iyi sonuçlar vermiştir.



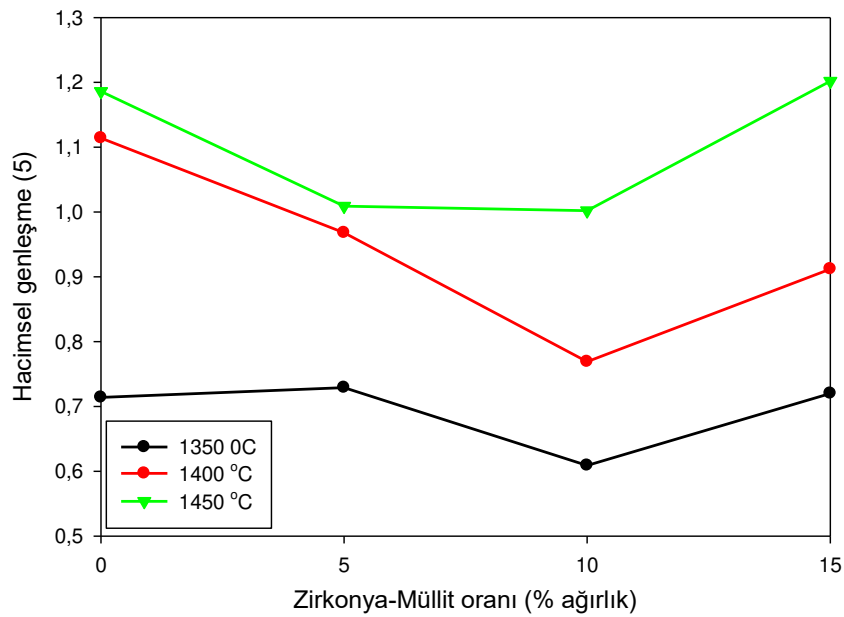
Şekil 6.5. Zirkonya-Mullit oranının basma mukavemetine etkisi

6.3.4. Sinterleme sonrası boyut kontrolü

Şekillendirme sonucu ilk ölçümleri alınan refrakter tuğlaların sinterleme sonrası ölçümleri alınarak genleşme oranları hesaplanmıştır. 1350, 1400 ve 1450 °C’de sinterlenen tuğlaların genleşme oranları Tablo 6.6.’da ve Şekil 6.6.’da verilmiştir.

Tablo 6.6. 1350, 1400 ve 1450 °C’de sinterlenen tuğlaların genleşme oranları

Sıcaklık (°C)	Zirkonya-Mullit (% ağı)	Çiğ (mm)		Pişmiş (mm)		Genleşme (%)		Hacimce genleşme (%)
		Boy	En	Boy	En	Boy	En	
1350	0	200,04	197,73	200,86	198,33	0,41	0,30	0,714
1350	5	199,97	197,81	200,78	198,45	0,41	0,32	0,729
1350	10	200,31	197,77	200,77	198,52	0,23	0,38	0,609
1350	15	200,05	197,67	200,75	198,40	0,35	0,37	0,720
1400	0	199,86	197,73	201,02	198,78	0,58	0,53	1,114
1400	5	199,90	197,51	200,91	198,42	0,51	0,46	0,968
1400	10	200,22	197,48	200,99	198,22	0,30	0,28	0,769
1400	15	199,87	197,43	200,94	198,17	0,54	0,37	0,912
1450	0	199,76	197,36	200,97	198,50	0,61	0,58	1,186
1450	5	199,88	197,35	200,86	198,37	0,49	0,52	1,009
1450	10	199,94	197,61	201,05	198,49	0,56	0,45	1,002
1450	15	199,82	197,37	200,99	198,58	0,59	0,61	1,202

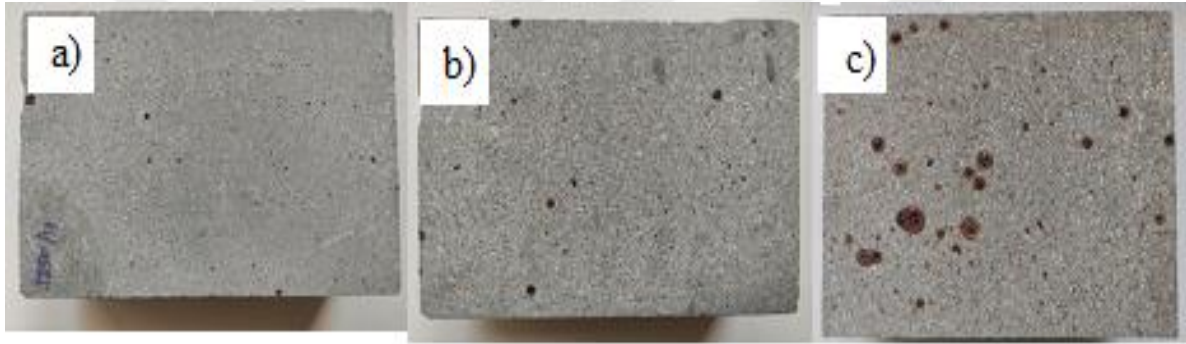


Şekil 6.6. Zirkonya-Mullit oranının genleşmeye etkisi

Kompozisyonların sıcaklıklara göre genleşmelerinde çok küçük yüzdesel farklılıklar oluşmuştur. Genel olarak sinterleme sıcaklığı arttıkça yüzdesel olarak genleşme oranı arttığı gözlenmiştir. %10 Zirkonya-Müllit katkılı numunelerde en az genleşmenin olduğu görülmüştür.

6.3.5. Sinterlenen tuğlaların dış ve iç yüzey görüntüleri

Şekil 6.7.'de laboratuvar tipi fırında 1350, 1400 ve 1450°C'de 2 saat sinterlenmiş refrakter tuğlaların makro yapıları gösterilmiştir. Şekil 6.7.'den de görüldüğü üzere (c) 1450 °C'de sinterlenen tuğlanın dış yüzeylerinde çok fazla kusma gözükmemektedir. Bu yüzeydeki kusmalar tuğla kalitesini düşürmekte, tuğla montajını olumsuz etkilemekte ve ticari olarak istenmemektedir. Bu yüzden dolayı gerçek tünel fırında yalnızca 1400 °C sıcaklık çalışmaları yapılmıştır.



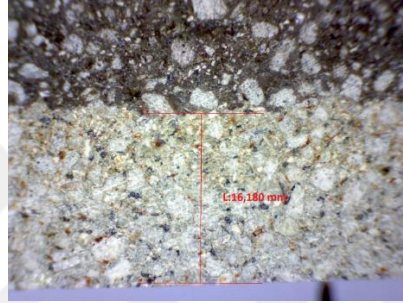
Şekil 6.7. Laboratuvar tipi fırında sinterlenen tuğlaların makroyapıları

Şekil 6.8.'de gösterilen tuğlaların sinterleme sıcaklıklarına göre oksitlenme oranları farklılık göstermektedir. Tuğlaların oksitlenmiş iç kesitleri mikroskop ile ölçülmüştür. Şekil 6.9.'de 1350 °C'de sinterlenen tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçüm sonucu 16,180 mm gelmektedir. Şekil 6.10.'da 1400 °C'de sinterlenen tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçüm sonucu 9,236 mm gelmektedir. Şekil 6.11.'da 1450 °C'de sinterlenen tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçüm sonucu 5,331 mm gelmektedir. ASC refrakter tuğlalarda oksitlenmenin en az olması istenmektedir. Oksitlenme yüzeyde oluşan camsı faz miktarına göre değişiklik göstermektedir. Yüksek sıcaklığa ne kadar hızlı çıkılırsa yüzeyde oluşan camsı faz o kadar hızlı oluşmakta ve oksitlenmeyi o kadar azaltmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda en iyi sinterleme sıcaklığı 1450 °C olarak gözükmemektedir. Ancak 1450 °C'de aşırı miktarda kusma görülmektedir.

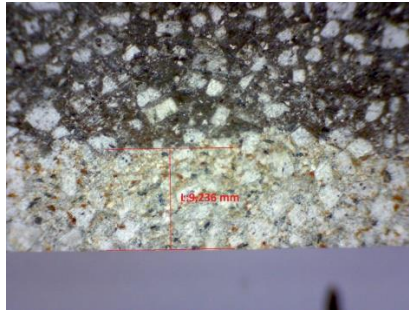


Şekil 6.8. 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C sinterlenen tuğlaların iç kesit resimleri

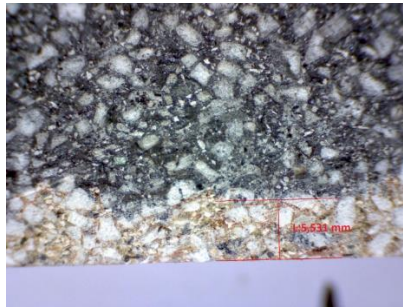
Oksitlenmiş iç kesit ölçümleri sırasıyla Şekil 6.9., Şekil 6.10., Şekil 6.11.'de verilmiştir.



Şekil 6.9. 1350 °C'de sinterlenmiş tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçümü



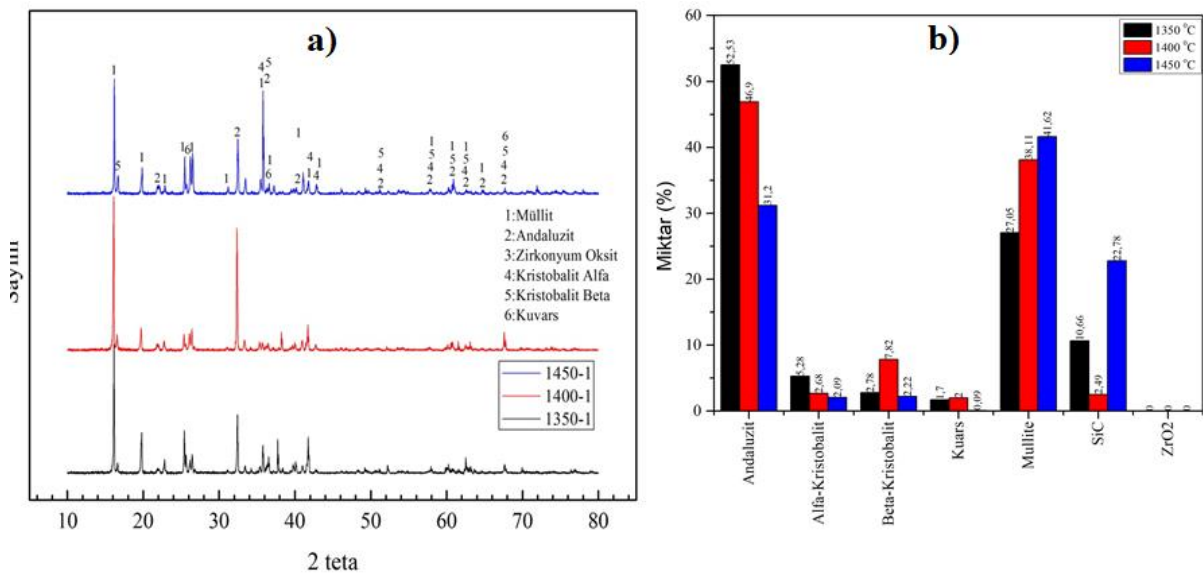
Şekil 6.10. 1400 °C'de sinterlenmiş tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçümü



Şekil 6.11. 1450 °C'de sinterlenmiş tuğlanın oksitlenmiş iç kesit ölçümü

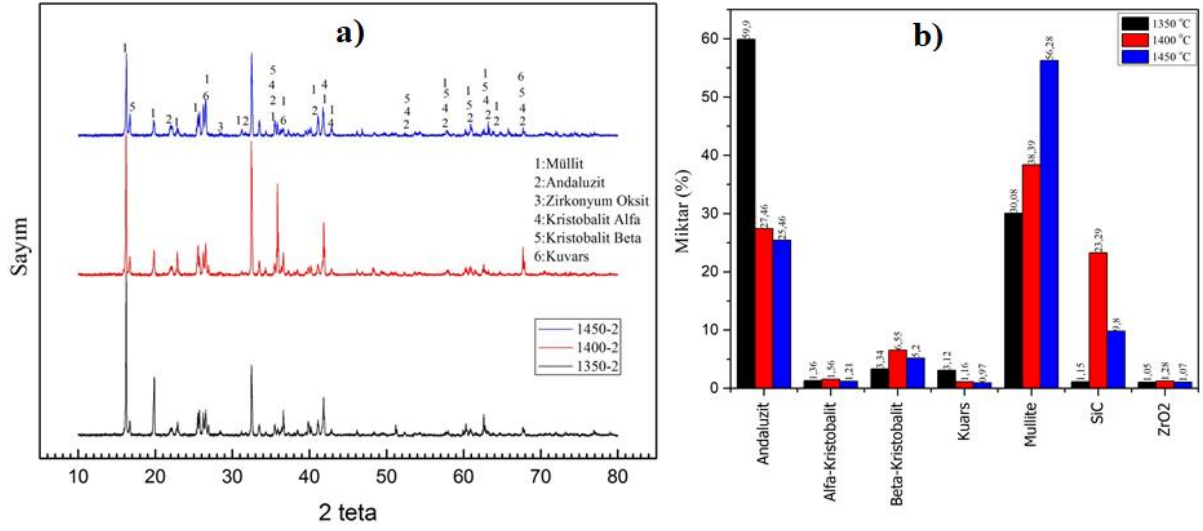
6.3.6. XRD Analizleri

Laboratuvar fırınında 1350°C, 1400°C ve 1450°C’ de 2 saat pişirilmiş 1, 2, 3 ve 4 nolu kompozisyonların XRD analizleri ve Rietveld analizleri ile gerçekleştirilen kantitatif analizleri sırasıyla Şekil 6.12- Şekil 6.15.’de gösterilmiştir. Şekil 6.12 a’da 1350, 1400 ve 1450°C’de 2 saat sinterlenen 1. Kompozisyona ait tuğlalarda mullit, andaluzit, alfa-kristobalit, beta kristobalit ve kuvars fazlarının olduğu görülmüştür. Şekil 6.12b’deki Rietveld analizine göre ise baskın fazın andaluzit ve mullit fazı olduğu sıcaklığın 1350°C’den 1450 °C’ye çıkmasıyla andulizit fazının mullit fazına dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca bu kompozisyonda zirkon oksit fazı görülmemiştir.



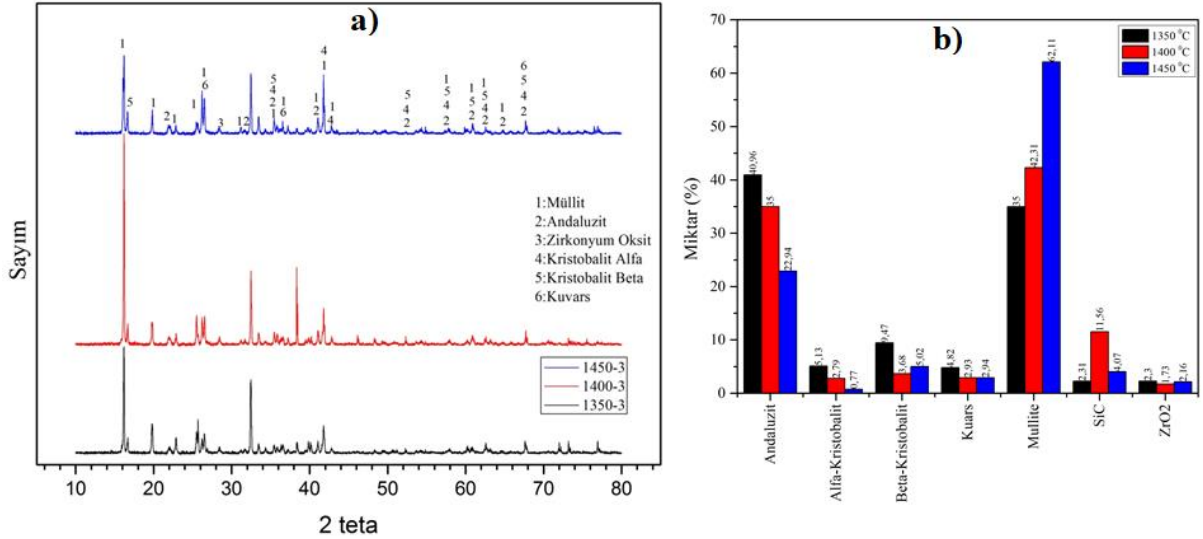
Şekil 6. 12. Laboratuvar fırınında pişirilen 1. Kompozisyona ait XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi)

Şekil 6.13a’da 1350, 1400 ve 1450°C’de 2 saat sinterlenen 2. kompozisyona ait tuğlalarda mullit, andaluzit, alfa-kristobalit, beta kristobalit, kuvars ve zirkonyum oksit fazlarının olduğu görülmüştür. Şekil 6.13b’deki Rietveld analizine göre ise baskın fazın andaluzit ve mullit fazı olduğu sıcaklığın 1350°C’den 1450 °C’ye çıkmasıyla andulizit fazının mullit fazına dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca ZrO₂’nin kompozisyona eklendiği oranlarda ZrO₂ fazının olduğu görülmüştür.



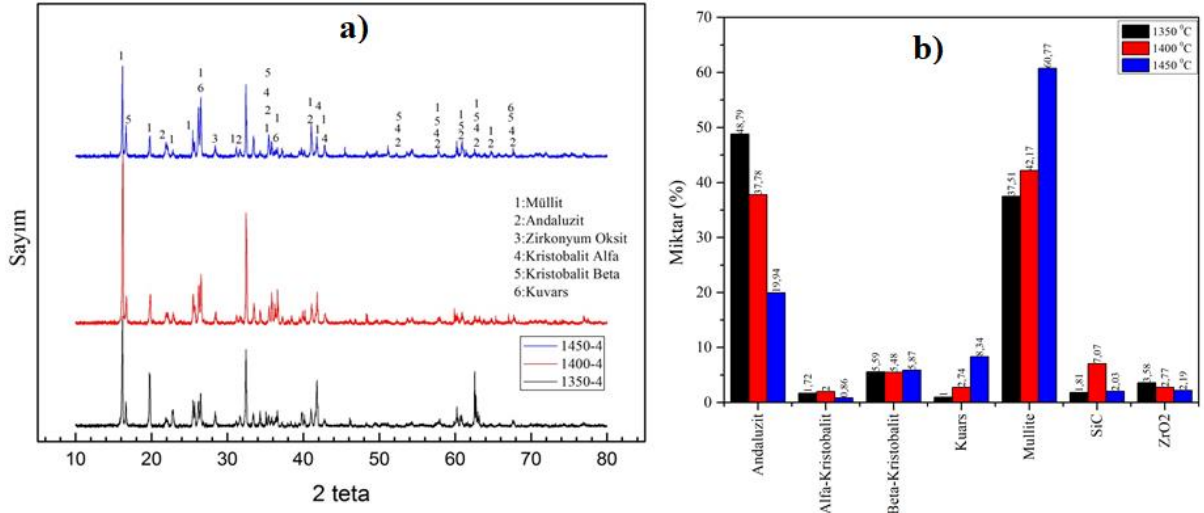
Şekil 6. 13. Laboratuvar fırınında pişirilen 2. Kompozisyona ait XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi)

Şekil 6.14a'da 1350, 1400 ve 1450°C'de 2 saat sinterlenen 3. Kompozisyona ait tuğlalarda mullit, andaluzit, alfa-kristobalit, beta kristobalit, kuvars ve zirkonyum oksit fazlarının olduğu görülmüştür. Şekil 6.14b'deki Rietveld analizine göre ise baskın fazın baskın olan andaluzit fazının yerini mullit fazının aldığı ve sıcaklığın 1350°C'den 1450 °C'ye çıkmasıyla andaluzit fazının mullit fazına dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca ZrO₂'nin kompozisyona eklendiği oranlarda ZrO₂ fazının olduğu görülmüştür.



Şekil 6. 14. Laboratuvar fırınında pişirilen 3. Kompozisyona ait XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi)

Şekil 6.15a'da 1350, 1400 ve 1450°C'de 2 saat sinterlenen 4. Kompozisyona ait tuğlalarda mullit, andaluzit, alfa-kristobalit, beta kristobalit, kuvars ve zirkonyum oksit fazlarının oluştuğu görülmüştür. Şekil 6.15b'deki Rietveld analizine göre ise baskın fazın baskın olan andaluzit fazının yerini mullit fazının aldığı ve sıcaklığın 1350°C'den 1450 °C'ye çıkmasıyla andaluzit fazının mullit fazına dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca ZrO₂'nin kompozisyona eklendiği oranlarda ZrO₂ fazının oluştuğu görülmüştür.



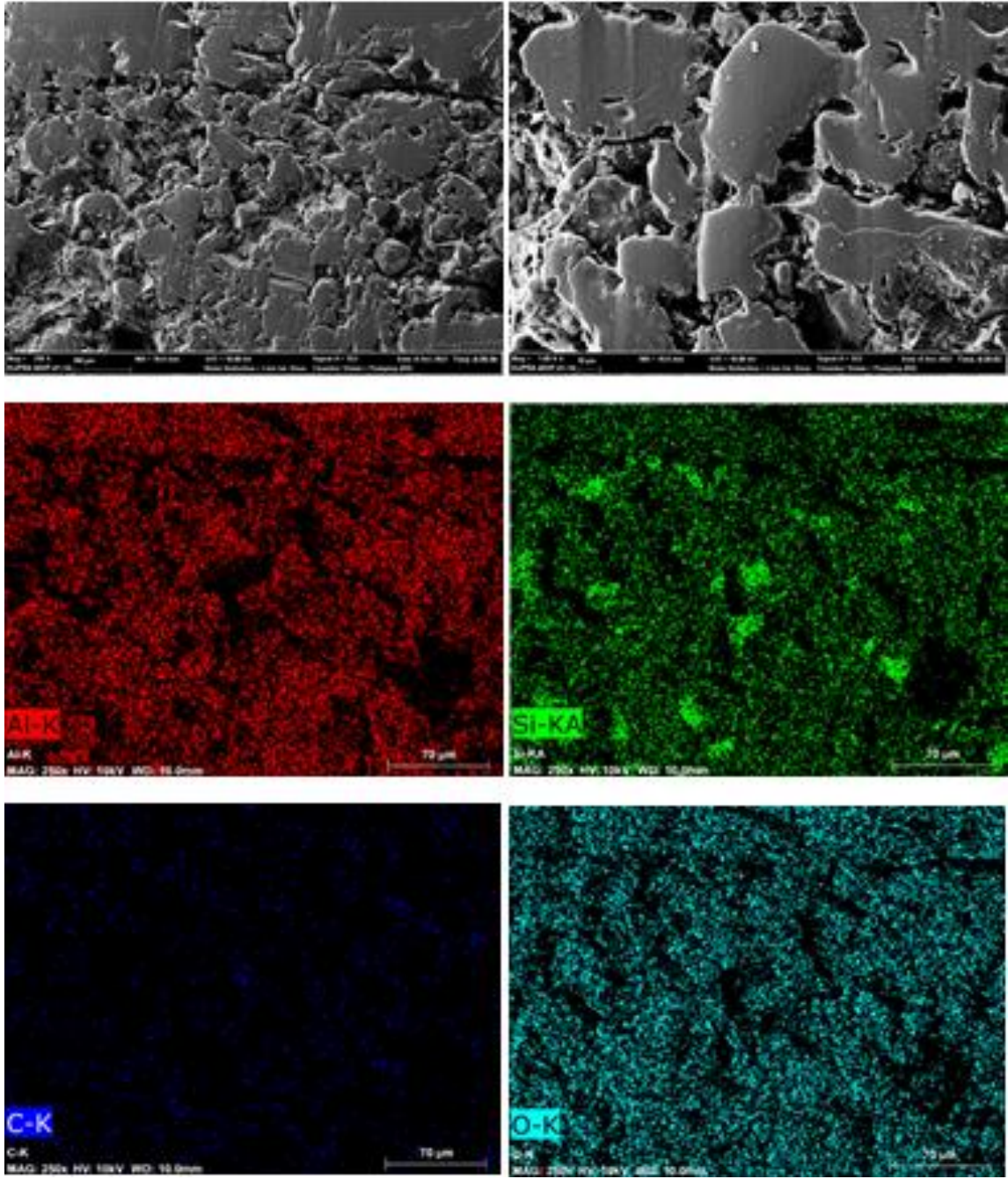
Şekil 6. 15. Laboratuvar fırınında pişirilen 4. Kompozisyona ait XRD analizleri

6.4. Tünel fırın pişirimi sonrası tuğlaların fiziksel test ve gözlemleri

Laboratuvar fırında üç farklı sıcaklıkta sinterlenen tuğlalara yapılan fiziksel testler ve gözlem sonucu en iyi değerleri 1450 °C pişirilen tuğlalar vermektedir. Ama 1450 °C pişen tuğlalardaki kusmaların olumsuz etkilerinden dolayı fabrika üretim hattındaki deneme tuğlaların pişirimi tünel fırında 1400 °C gerçekleştirilmiştir.

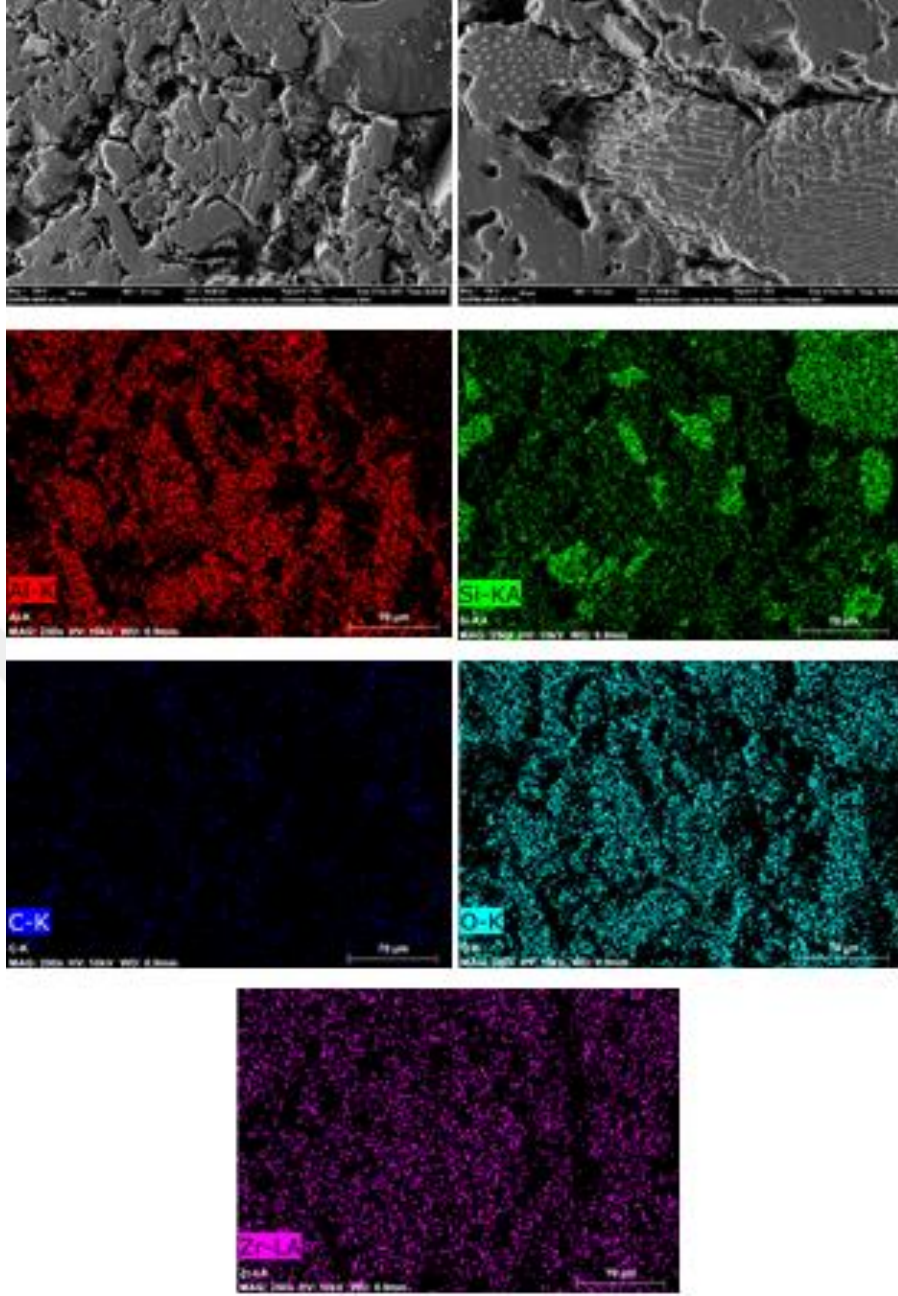
6.4.1. SEM Görüntüleri

Şekil 6.16.'de 1400 °C'de 2 saat tünel fırında pişirilmiş 1. Kompozisyonda hazırlanmış refrakter tuğlaların SEM ve mapping görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.16.'de gösterilen SEM ve mapping görüntülerinde hazırlanan kompozisyonlarda olduğu gibi tanelerin heterojen bir dağılım gösterdiği Al, Si, O ve C bileşimlerinin dağılımlarının da heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir.



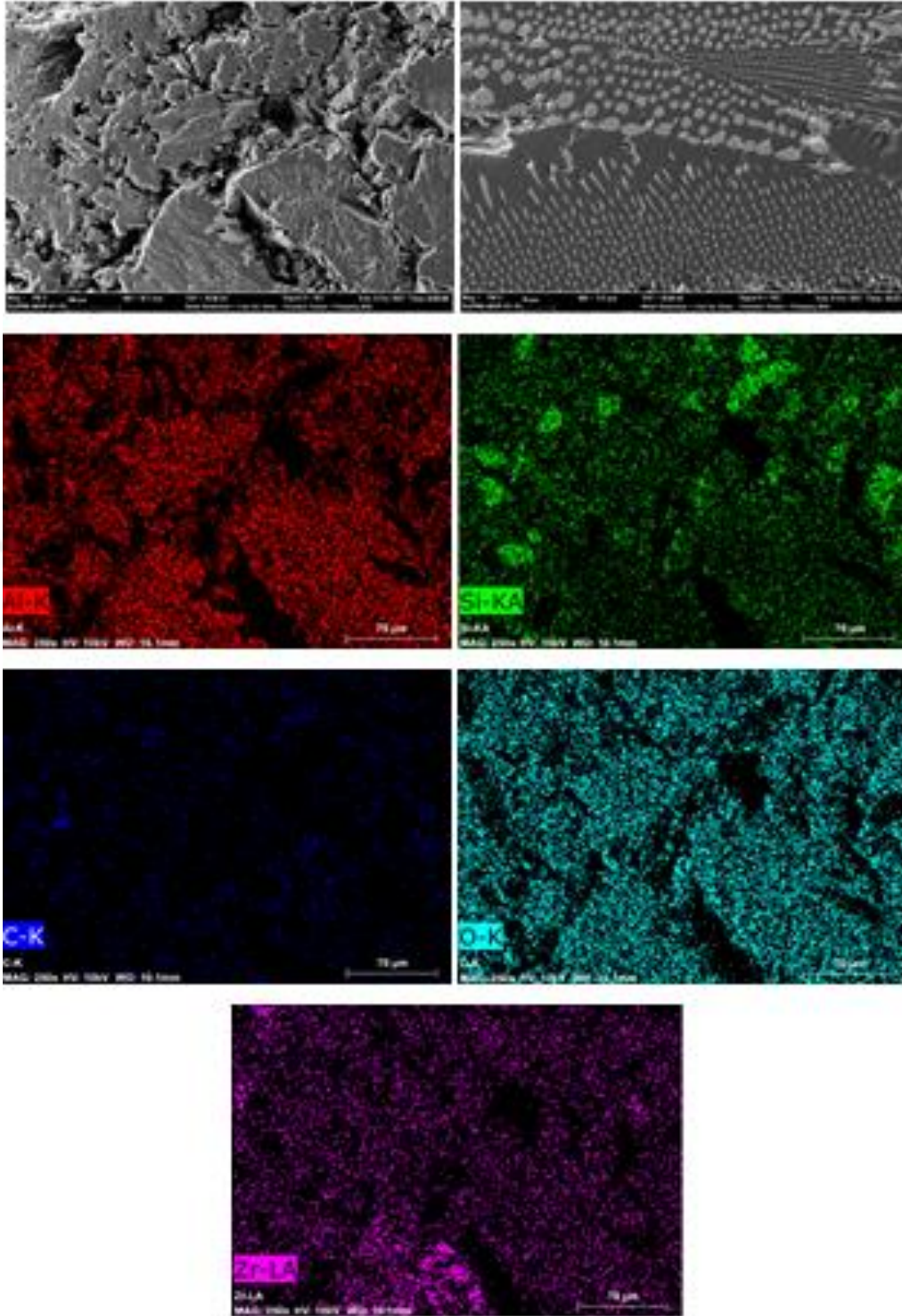
Şekil 6. 16. 1. Kompozisyonun SEM-Mappig görüntüleri

Şekil 6.17.'de 1400 °C'de 2 saat tünel fırında pişirilmiş 2. Kompozisyonda hazırlanmış refrakter tuğlaların SEM ve mapping görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.17.'de gösterilen SEM ve mapping görüntülerinde hazırlanan kompozisyonlarda olduğu gibi tanelerin heterojen bir dağılım gösterdiği Al, Si, O, C ve Zr bileşimlerinin dağılımlarının da heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir.



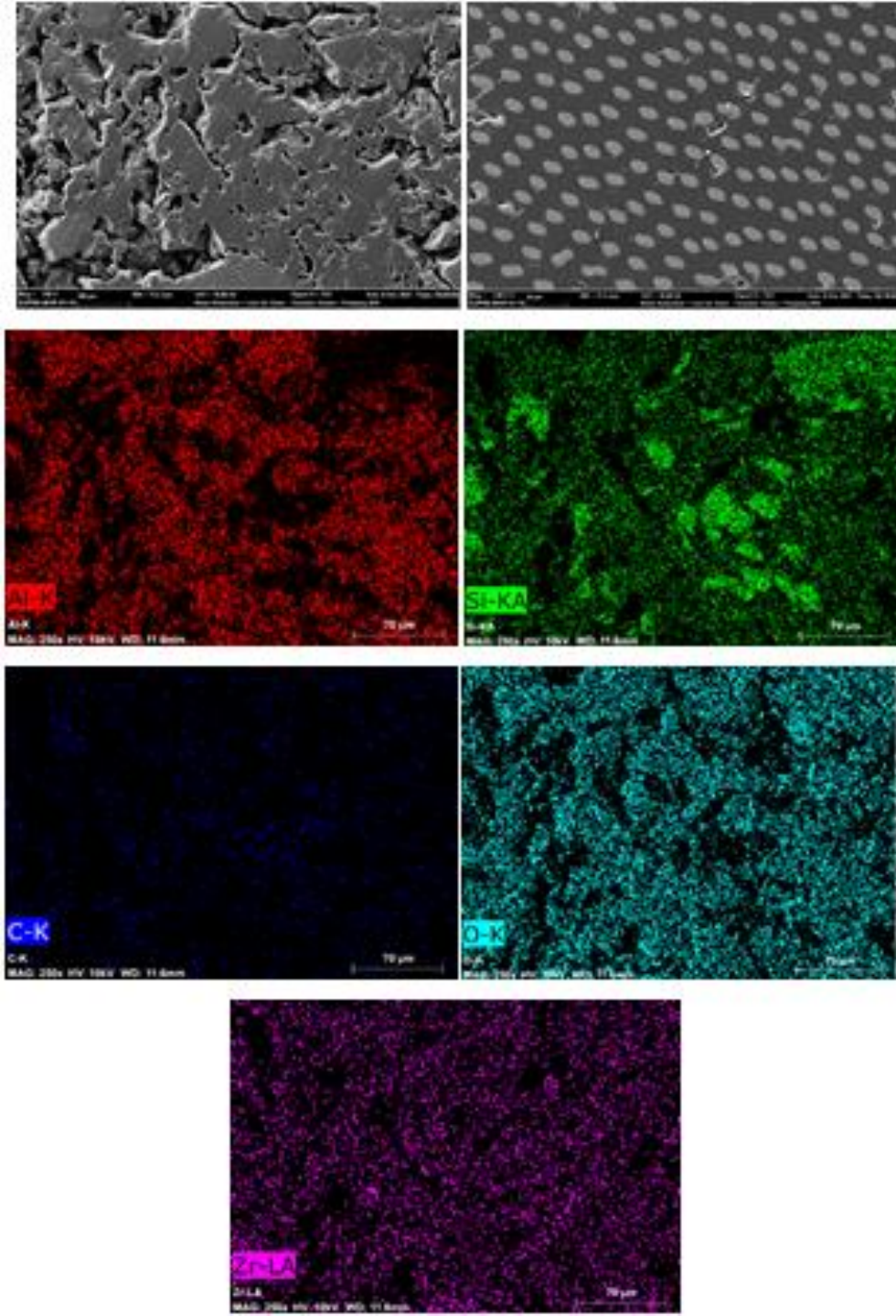
Şekil 6. 17. 2. Kompozisyonun SEM-Mappig görüntüleri

Şekil 6.18.'de 1400 °C'de 2 saat tünel fırında pişirilmiş 3. Kompozisyonda hazırlanmış refrakter tuğlaların SEM ve mapping görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.18.'de gösterilen SEM ve mapping görüntülerinde hazırlanan kompozisyonlarda olduğu gibi tanelerin hetorejen bir dağılım gösterdiği Al, Si, O, C ve Zr bileşimlerinin dağılımlarının da heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir.



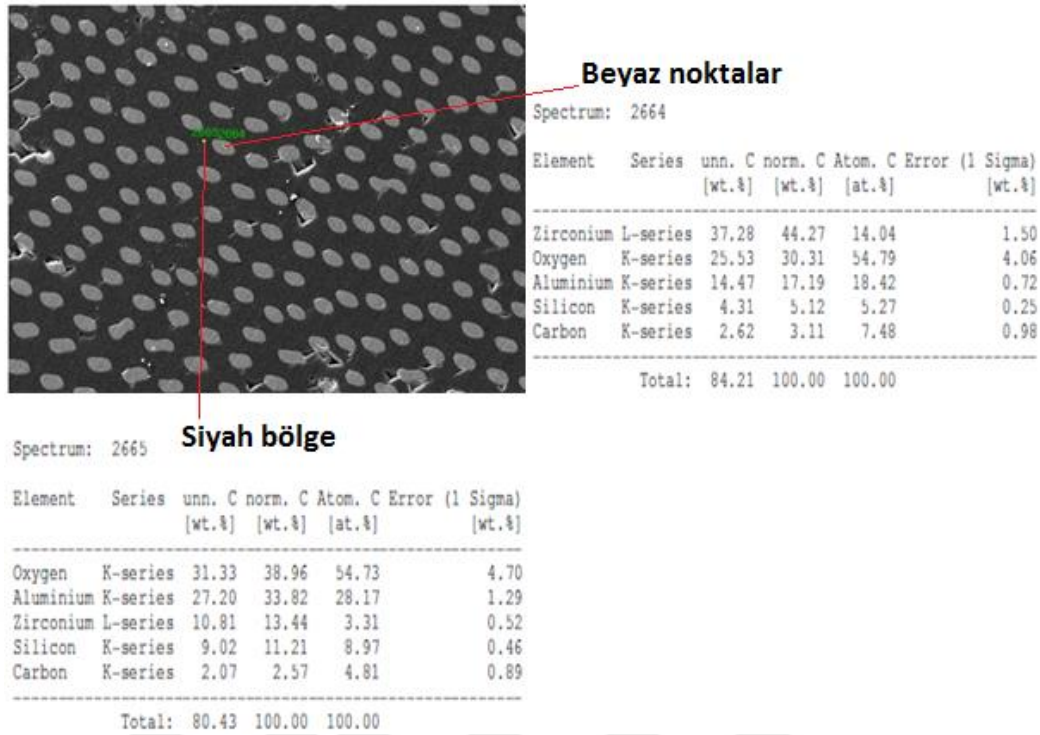
Şekil 6. 18. 3. Kompozisyonun SEM-Mapping görüntüleri

Şekil 6.19.'de 1400 °C'de 2 saat tünel fırında pişirilmiş 4. Kompozisyonda hazırlanmış refrakter tuğlaların SEM ve mapping görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.19.'de gösterilen SEM ve mapping görüntülerinde hazırlanan kompozisyonlarda olduğu gibi tanelerin heterojen bir dağılım gösterdiği Al, Si, O, C ve Zr bileşimlerinin dağılımlarının da heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 19. 2. Kompozisyonun SEM-Mapping görüntüleri

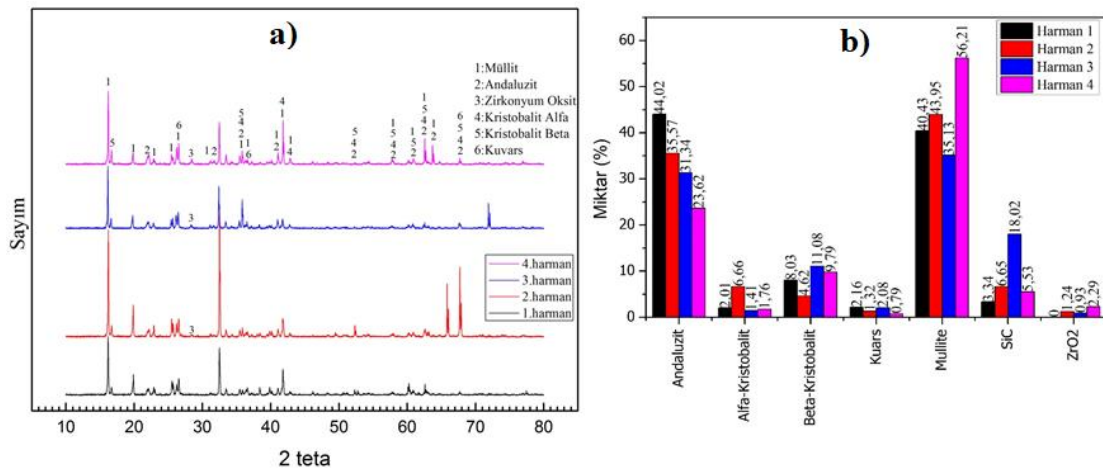
Ayrıca Şekil 6.20.'de bulunan 4. Kompozisyon numunesindeki işaretli yerlere nokta analizi yapıldığında beyaz noktaların zirkonyum olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6. 20. 4. Kompozisyonun noktasal EDS analizi

6.4.2. XRD analizleri

Tünel fırında 1400 °C’de 2 saat pişirilmiş 1, 2, 3 ve 4 nolu kompozisyonların XRD analizleri ve Rietveld Şekil 6.21.’de gösterilmiştir. Buna göre her 4 kompozisyonda da yapıda andaluzit ve müllit fazının var olduğu, yapıda zirkon miktarının artmasına bağlı olarak özellikle 3 ve 4. Kompozisyonlarda zirkon oksit fazının da görülmeye başladığı tespit edilmiştir.



Şekil 6. 21. Tünel fırında pişirilen ürünlerin XRD analizleri (a: XRD analizi, b: Rietveld analizi)

6.4.3. Yoğunluk, porozite ve su emme testleri

1400°C sıcaklıkta tünel fırında sinterlenen numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme değerleri Tablo 6.7.'de verilmiştir.

Tablo 6.7. Tünel fırında sinterlenen numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme sonuçları

Sıcaklık (°C)	Kompozisyon	Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)	Su emme (%)
1400	1	2,60	13,63	5,25
1400	2	2,63	13,16	5,00
1400	3	2,65	13,32	5,03
1400	4	2,66	13,52	5,08

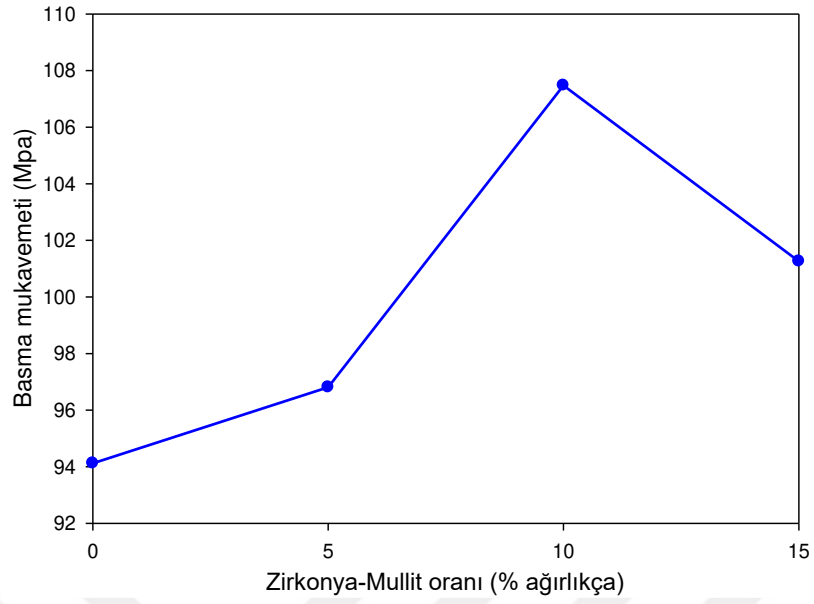
Yapılan testlerin sonucunda dört farklı kompozisyonun içerisindeki zirkon mullit oranının artışına bağlı olarak yoğunluklarında çok küçük artış gözlenmektedir. Sinterleme sıcaklıklarındaki farklılıklar sonucu yoğunluk, porozite ve su emme testlerinde büyük farklar gözlenmemektedir.

6.4.4. Soğukta basma mukavemeti (C.C.S.) testi

Her bir kompozisyondan 1400 °C sıcaklıkta tünel fırında 2 saat pişirilen refrakter tuğlalar 1,621 kN/sn yükleme hızı ile kırılmıştır. Gerçekleştirilen basma mukavemeti testinin sonuçları Tablo 6.8.'da ve Şekil 6.22.'de gösterilmiştir. Tünel fırında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda da aynı laboratuvar fırınında olduğu gibi 3. Nolu kompozisyonda hazırlanan numunelerin basma mukavemetleri daha yüksek çıkmıştır.

Tablo 6.8. Tünel fırında sinterlenen numunelerin soğukta basma mukavemeti test sonuçları

Sıcaklık (°C)	Kompozisyon	Soğukta basma mukavemeti (N/mm ²)
1400	1	94,12
1400	2	96,81
1400	3	107,47
1400	4	101,26



Şekil 6. 22. Tünel fırında 1400°C’de 2 saat sinterlenmiş refrakterlerin soğukta basma mukavemeti

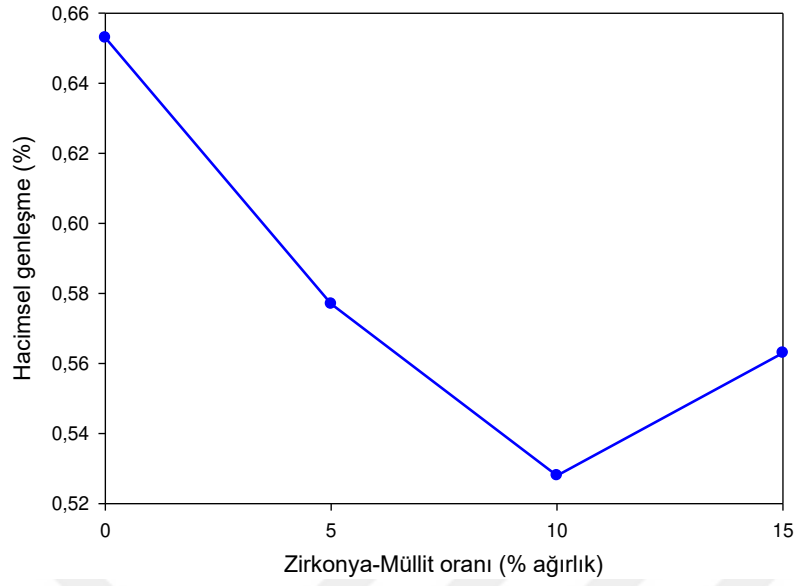
6.4.5. Sinterleme sonrası boyut kontrolü

Şekillendirme sonucu ilk ölçümleri alınan refrakter tuğlaların tünel fırında sinterleme sonrası ölçümleri alınarak genleşme oranları hesaplanmıştır. 1400°C’de 2 saat tünel fırında sinterlenen tuğlaların genleşme oranları Tablo 6.9.’da ve Şekil 6.23.’de verilmiştir

Tablo 6.9. 1400 °C’de tünel fırında sinterlenen tuğlaların genleşme oranları

Sıcaklık (°C)	Zirkonya-Mullit (% ağı)	Çiğ (mm)		Pişmiş (mm)		Genleşme (%)		Hacimce genleşme (%)
		Boy	En	Boy	En	Boy	En	
1400	0	200,21	197,79	200,84	198,46	0,31	0,34	0,653
1400	5	200,36	198,14	200,94	198,71	0,29	0,29	0,577
1400	10	200,35	197,77	200,79	198,38	0,22	0,31	0,528
1400	15	200,28	197,83	200,80	198,43	0,26	0,30	0,563

Dört farklı kompozisyonun yüzdesel genleşme oranı en küçük değeri 3 nolu kompozisyonda %10 Zirkonya-mullit katkılı numunelerde gerçekleşmiştir.



Şekil 6. 23. 1400°C’de tünel fırında sinterlenen refrakterlerin genleşmesi

6.4.6. Termal şok testi

Suda termal şok testi, refrakter tuğlaların 950 °C ısıtılması ve 10-20 °C arasına soğutulmasına kaç kez dayandıklarını gösteren bir testtir. Her kompozisyondan ikişer adet numune alınmıştır. (Şekil 6.24.) Alınan numuneler 950 °C ısıtılıp daha sonra akar su altında tutuldu ve havuz içerisinde 10-20 °C’ye gelene kadar soğutmuştur. Her soğutma işlemi bir çevrim sayısı olarak kayıt altına alınmıştır. Çevrim sayıları ve numunelerin resimleri Şekil 6.25-6.28.’de verilmiştir.



Şekil 6. 24. Suda termal şok test numuneleri



Şekil 6. 25. Suda termal şok 10. ve 20. çevrim resimleri



Şekil 6. 26. Suda termal şok 30. ve 40. çevrim resimleri



Şekil 6. 27. Suda termal şok 50. ve 60. çevrim resimleri



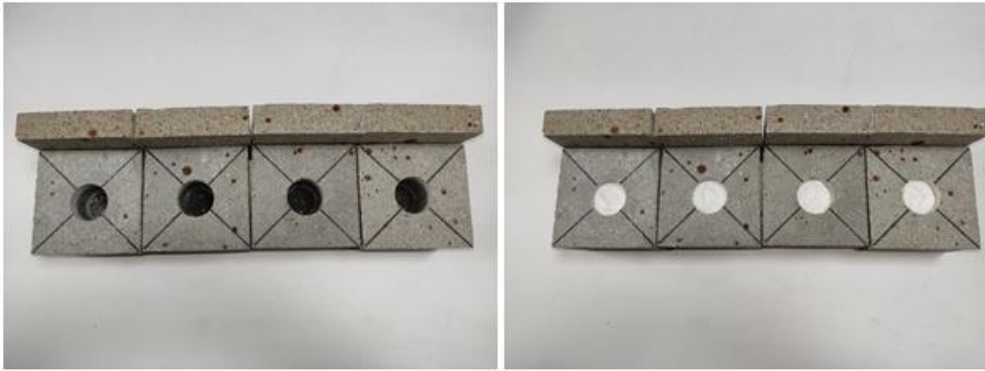
Şekil 6. 28. Suda termal şok 70. ve 80. çevrim resimleri

Suda termal şok testinde dört farklı kompozisyondan ikişer numune resimlerde de görüldüğü üzere 80 çevrim yapılmış ve bu test sonucunda hiçbir numune parçalanmamıştır. İlk 5 çevrimde numunelerin hiçbirinde çatlak gözlenmemiştir. 6. Çevrimde 3. ve 4.

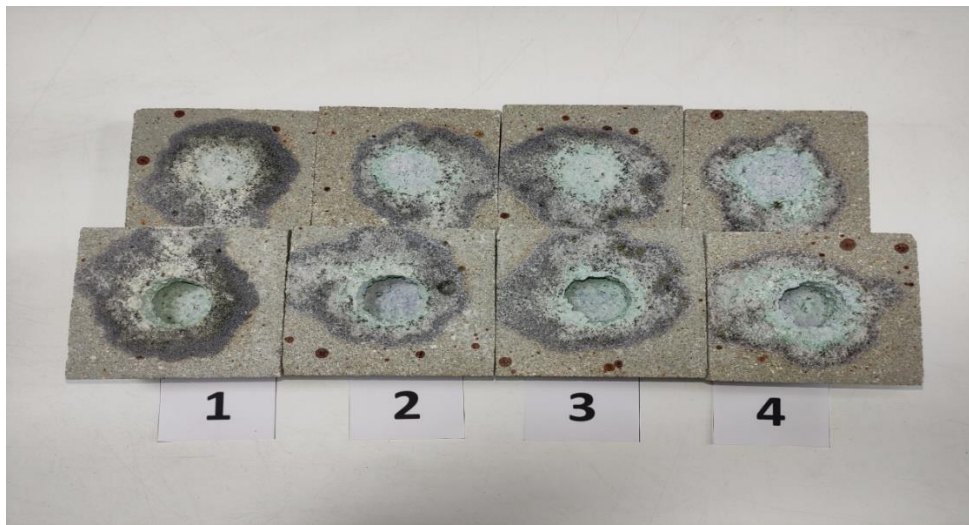
kompozisyonda kılcal çatlaklar gözlenmiştir. 8. Çevrimde 1. ve 2. kompozisyon numunelerin kılcal çatlak gözlenmiştir. Oluşan kılcal çatlaklar test boyunca büyümeden devam etmiştir.

6.4.7. Alkali direnci testi

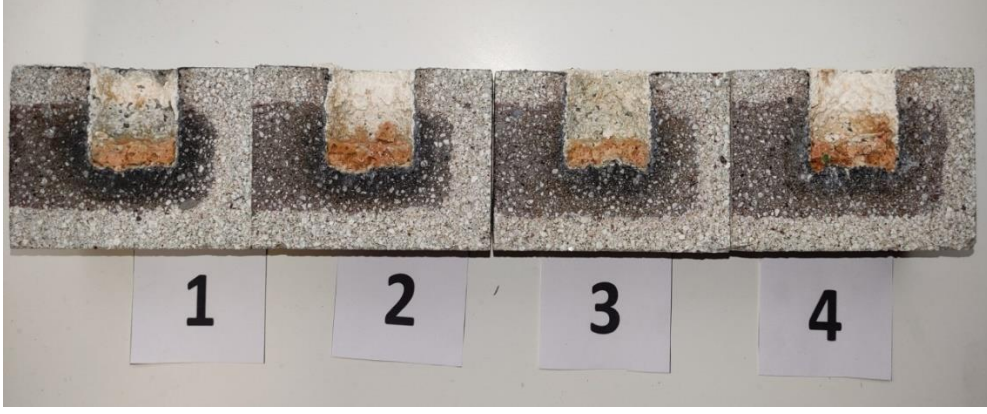
Numuneler 114x114x65 boyutlarında hazırlanıp 40 mm çapında 50 mm derinliğinde delikler açılmıştır. Delik içerisine 38 gr potasyum karbonat (K_2CO_3) doldurulmuştur. Şekil 6.16. 1100 °C’de 5 saat tutulmuştur. Fırından çıkarılıp soğutulduktan sonra tekrar 38 gr potasyum karbonat ilavesi yapılarak ikinci kez 1100 °C’de 5 saat tutulmuştur. (Aynı işlemin iki kez yapılmasının sebebi penetrasyon, sızma vb. gibi olumsuzlukları daha net görmek içindir.) Fırın çıkışı tuğlaların resmi Şekil 6.29’da verilmiştir. Fırından çıkarılan numuneler soğutulduktan sonra ortalarından kesilerek ürün incelemeleri yapılmıştır. Ortalarından kesilen tuğlaların resimleri Şekil 6.30’da verilmiştir. Numunelerin mikroskop görüntüleri Şekil 31’de verilmiştir.



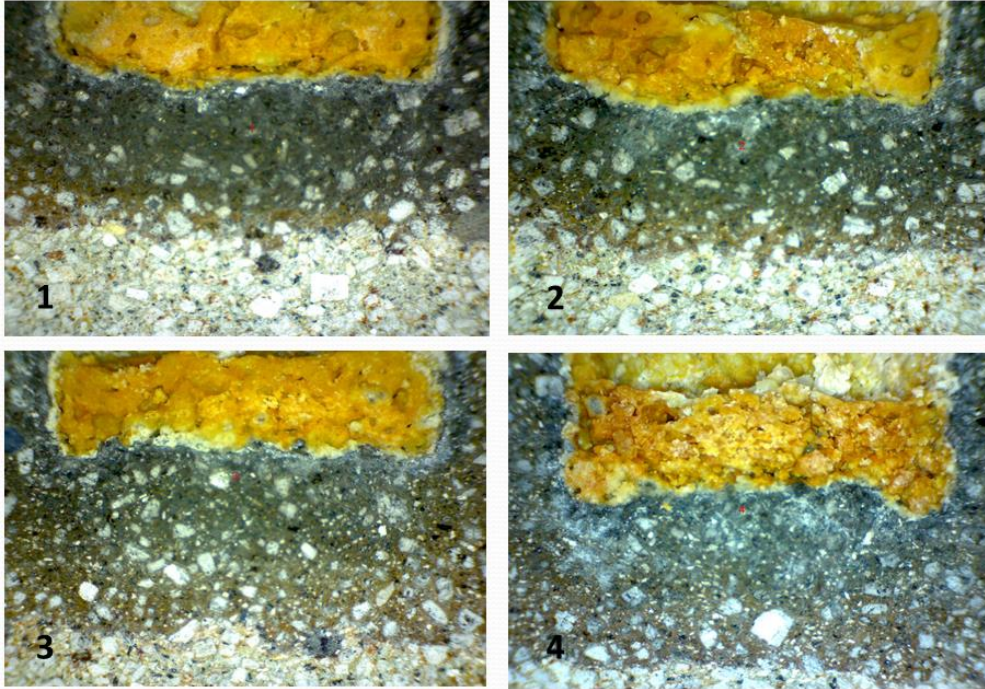
Şekil 6. 29. Alkali direnci testi numuneleri hazırlanışı



Şekil 6. 30. Alkali direnci testi numunelerin fırın çıkış resmi



Şekil 6. 31. Alkali direnci testi numunelerin ortalarından kesilmiş halinin resmi



Şekil 6. 32. Alkali direnci testi numunelerin mikroskop görüntüleri

Yapılan alkali direnci testinde birinci ve ikinci kompozisyonda penetrasyon gözlenmektedir. Üçüncü ve dördüncü kompozisyonlarda penetrasyon yok denecek kadar azdır. Üçüncü ve dördüncü kompozisyonlar alkali ataklarına karşı daha fazla direnç göstermişlerdir. Yani zirkon-mullit oranı arttıkça penetrasyon oranı azalmaktadır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada oluşturulan 4 farklı kompozisyonlardan numuneler 1350°C, 1400°C ve 1450°C pişirilmiş ve yoğunluk, porozite ve su emme testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda aşağıda belirtilen sonuçlar bulunmuştur.

1. Sinterleme sıcaklıklarındaki farklılıklar sonucu yoğunluk, porozite ve su emme testlerinde büyük farklar gözlenmemektedir.
2. Soğukta basma mukavemet test sonuçları her kompozisyon için sıcaklık arttıkça artmaktadır. En iyi sonuçları 1450°C sinterlenen numuneler vermiştir. Kompozisyonlar arasında ise her sıcaklıkta en iyi değerleri %10 zirkon mullit içeren kompozisyon vermiştir.
3. Sinterleme sıcaklığı arttıkça yüzdesel olarak genleşme oranı arttığı gözlenmiştir. %10 Zirkonya-Müllit katkılı numunelerde en az genleşmenin olduğu görülmüştür.
4. Sinterleme sıcaklığı arttıkça refrakter tuğlaların oksitlenme oranı azalmaktadır. Bunu sebebi yüzeyde oluşan camsı faz miktarına göre değişiklik göstermesidir. Yüksek sıcaklığa ne kadar hızlı çıkılırsa yüzeyde oluşan camsı faz o kadar hızlı oluşmakta ve oksitlenmeyi o kadar azaltmaktadır. Sinterleme sıcaklığı 1450 °C’de oksitlenme oranı en azdır. ASC refrakter tuğlalarda oksitlenmenin en az olması istenmektedir. Ama 1450°C’de sinterlenen tuğlaların yüzeyinde çok fazla kismaya rastlanmıştır. Bu yüzeydeki kismalar tuğla kalitesini düşürmekte, tuğla montajını olumsuz etkilemekte ve ticari olarak istenmemektedir. Bu sebepten dolayı gerçek tünel fırında yalnızca 1400 °C sıcaklık çalışmaları yapılması uygun görülmüştür.
5. Soğukta basma mukavemeti testlerinde en iyi sonuçları %10 zirkon mullit içeren kompozisyon vermiştir.
6. Termal şok testinde her kompozisyon 80 çevrim boyunca parçalanmadığı için başarılı sayılmıştır.
7. Alkali direnci testinde 1. ve 2. Kompozisyon da penetrasyon görülürken 3. ve 4. Kompozisyonlarda yok denecek kadar azdır. Zirkon mullit oranı arttıkça penetrasyon oranı azaldığı gözlenmiştir.
8. Yapılan testler sonucunda 3. Kompozisyonun en iyi sonuçları verdiği görülmektedir. Halihazırda çimento döner fırınlarında kullanılan ASC tuğlaların yerine %10 zirkon mullit tuğlaların kullanılabileceği gözlenmiştir. Çalışma ortamında kullanıldıktan sonra servis ömrü ve dayanımının incelenmesi daha detaylı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Aksel, C.** (1998). *Thermal shock behaviour and mechanical properties of magnesia-spinel composites*. Leeds: Doctoral dissertation, University of Leeds.
- Aydın, H.** (2013). *Bor Mineral Katkılı Mullit/Zirkonya Kompozit Üretimi*. Dumlupınar Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi. Kütahya.
- Aydın, H., & Gören, R.** (2013). *Geleneksel mullit/zirkonya kompozit sentezine kolemanit ve tinkal'in etkisi*. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 31, 1302 – 3055. Kütahya.
- Başpınar, M.** (2015). *Mullit refrakterlerde bağlayıcı fazın optimizasyonu*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Cano, C., Garcia, E., Fernandes, A. L., Osendi, M. I., & Miranzo, P.** (2008). *Mullite/ZrO₂ coatings produced by flame spraying*. Journal of the European Ceramic Society, 28(11), 2191-2197.
- Cardarelli, F.** (1999). *1999 Materials Handbook, Ceramic Industry*.
- Carvalho, R. G., Oliveira, F. J., Silve, R. F., & Costa, F. M.** (2014). *Mechanical behaviour of zirconia–mullite directionally solidified eutectics*. Materials & Design, 61, 211-216.
- Ceylantekin, R.** (2010). *ZrSiO₄ Ve ZrO₂ İlavelerinin MgO-MgAl₂O₄ Refrakterlerinin Mekanik, ısıl Şok Ve Korozyon Davranışlarına Etkileri*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- DPT.** (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisasa Komisyonu Raporu (Refrakter) Çalışma Raporu*. ANKARA.
- Duran, C., & Tür, Y. K.** (2005). *Templated grain growth of textured mullite/zirconia composites*. Materials Letters, 59, 2, 245-249.
- Fushimi, T.** (1995). *Alumina Carbon Slide Gate Plates, Taikabutsu Overseas, Vol.16, No.4*.
- Gravie, R. C., Hannink, R. H., & Pascoe, R. T.** (1975). *Ceramic steel?*. Nature, 258(5537), 703-704.
- Guo, Z.** (2001). *Coatability of cement clinker on basic refractories*. École Polytechnique de Montréal.

İça, M. (1991). *Refrakter malzemelerin tanımı ve çimento döner fırınlarında refrakterlerin kullanımı*. Konya: Çitosan Krom–Manyezit Tuğla AŞ.

Liu, Q.-C., Zheng, H., Lu, C., & Gao, W. (2008). *Corrosion Resistance of High-Alumina Graphite Based Refractories to the Smelting Reduction Melts*, *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol.2, ISSN 1934-8959, USA.

MaBei, Y., & Jing-ku, Y. (2007). *Synthesis of ZrO₂-SiC Composite Powder and Effect of Its Addition on Properties of Al₂O₃ Refractories*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.17, p.996-1000.

MTA, M. (2022, 4 17). *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*. 4 17, 2022 tarihinde www.mta.gov.tr: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/refrakter-killer-siferten> adresinden alındı

Nakagava, Z. (1998). *Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories*,. Tokyo.

Sahnoune, F., Belhoucet, H., Saheb, N., Heraiz, M., & M., P. (2011). *Phase transformation and sintering behaviour of mullite and mullite–zirconia composite materials*. *Advances in Applied Ceramics*, 110(3), 175-180.

Sasaka, I., Inoue, K., Yu, Z., Iltuka, S., & Asano, K. (2009). *Effect of ZrO₂ Content on Properties of Al₂O₃-ZrO₂-C Materials for Slide Gate Plates*, *UNITEC*.

Shubin, V. I. (2001). *Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns*. *Refractories and industrial ceramics*, 42(3-4), 130-136.

TÇSB. (2022). www.turkcimento.org.tr. NİSAN 15, 2022 tarihinde https://www.turkcimento.org.tr/tr/cimento_nasil_uretilir adresinden alındı

Yarbil, S. (2012). *Refrakter tuğla üretiminde kullanılan hammaddelerin ve refrakter tuğlaların bazı teknolojik özelliklerinin incelenmesi*. ADANA: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi,.

Yıldırım, İ. (2002). *Alumina Ve Silisyum Karbür'ün Mukavemet Özellikleri Üzerine Üretim Şartları Ve Bileşimin Etkisi*. Doctoral dissertation, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zhao, S. K., Huang, Y., Wang, C. A., Huang, X. X., & Guo, J. K. (2003). *Mullite formation from reaction sintering of $\text{ZrSiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixtures*. *Materials Letters*, 57(11), 1716-1722.

