İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNA BAZLI NİTRÜR BAĞLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgür Kadir BİRBEN

Metalurji-Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ÖZGEN

EYLÜL 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNA BAZLI NİTRÜR BAĞLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgür Kadir BİRBEN
(506061302)

Metalurji-Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ÖZGEN

EYLÜL 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506061302 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Özgür Kadir BİRBEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Alumina Bazlı Nitrür Bağlı Dökülebilir Refrakterlerin Özelliklerinin Geliştirilmesi"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr.Serdar ÖZGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr.Serdar ÖZGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof.Dr.M.Kelami ŞEŞEN İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof.Dr.Suat YILMAZ İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 19.Eylül.2012
Savunma Tarihi : 26.Eylül.2012

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresinde ve tez çalışmam sırasında bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren ve desteğini veren sayın hocam Prof. Dr. Serdar ÖZGEN'e teşekkürü bir borç bilirim.
Yüksek lisans eğitimim boyunca bana gösterdikleri anlayış ve yardımlardan dolayı başta sayın Oğuz VELGAY ve sayın Yalçın SÖNMEZLER ve Talip KIZILKUŞ olmak üzere tüm METAMİN MÜMESSİLLİK ailesine, tüm bu çalışmalarımdaki yardımlarından ve hayatımda oynadığı çok önemli rolden dolayı sayın Çağatay DURMUŞ'a sonsuz teşekkürler ederim.
Çalışmlarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Selçuk Bulut YAZAN'a çok teşekkür ederim.
Tüm hayatım boyunca benden maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevgili AİLEME şükranlarımı sunarım.

Eylül 2012

Özgür Kadir BİRBEN
(Seramik Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER **5**
2.1 Genel Özellikleri Ve Uygulamaları 5
2.2 Dökülebilir Refrakter Türleri 9
2.2.1 Geleneksel dökülebilir refrakterler 9
2.2.2 Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler 10
2.2.3 Çimentosuz dökülebilir refrakterler 11
2.3 Dökülebilir Refrakterlerde Kullanılan Bileşenler 12
2.3.1 Tabular alumina 12
2.3.2 Kalsine ve reaktif alumina 13
2.3.3 Spinel 13
2.3.4 Kalsiyum aluminat çimentosu 14
2.4 Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi 14
2.5 Refrakter Yapı İçinde Partikül Paketlenmesinin Prensipleri 16
3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER **19**
3.1 Genel Özellikler 19
3.2 SiAlON Seramikleri 19
3.2.1 α-SiAlON Seramikler 21
3.2.2 β-SiAlON Seramikler 22
3.2.2.1 β-Sialon seramiklerinin üretim yöntemleri 23
3.2.2.2 Reaksiyon sinterleme yöntemiyle β-sialon üretimi 24
3.2.2.3 β-Sialon seramiklerinin sinterlenme karakteristiği 25
3.2.2.4 β-Sialon seramiklerinin kullanim alanlari 26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **27**
4.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri 28
4.1.1 β-SiAlON 28
4.1.2 Tabular alumina 29
4.1.3 Reaktif alumina 31
4.1.4 Çimento 32
4.1.5 Spinel 33
4.2 Çalışmada Kullanılan Karışımlar ve Yapılan Testler 36
4.3 Test Sonuçları 37
4.3.1 Fiziksel ve mekanik test sonuçları 37
4.3.1.1 Hava ortamında elde edilen test sonuçları 37
4.3.1.2 İndirgen ortamda elde edilen test sonuçları 40
4.3.2 Cüruf korozyon testi sonuçları 42

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 45
5.1 Çalışmanın Uygulama Alanı 45
5.2 Reolojik Özellikler Üzerine Etkileri 45
5.3 Hava Ortamındaki Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri 45
5.4 İndirgen Ortamdaki Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri 45
5.5 Cüruf Korozyonuna Dayanımı Üzerine Etkileri 46
5.6 Optimum SiAlON İlavesinin Bulunması 46
5.7 Öneriler 46
6. KAYNAKLAR 47
ÖZGEÇMİŞ 49

KISALTMALAR

EAO : Elektrik Ark Ocağı
SIAL : SiAlON katkılı numune
GP : Görünür porozite
SBM : Soğukta Basma Mukavemeti
XRD : X-Işını Difraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları 7
Çizelge 2.2 : Dökülebilir Refrakterlerin Genel Kompozisyonu. 14
Çizelge 2.3 : Alumina ve Alumina Silikat Agregalar 15
Çizelge 3.1 : α ve β- SiAlON seramiklerinin karşılaştırılması 21
Çizelge 3.2 : β-SiAlON'un özellikleri (20°C) 23
Çizelge 4.1 : SiAlON ve Si_3N_4 seramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması 27
Çizelge 4.2 : Deneylerde kullanılan ALCAN Nitrosial50 β-SiAlON tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri 28
Çizelge 4.3 : Deneylerde kullanılan Almatis firmasına ait T60/64 isimli tabular aluminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri 30
Çizelge 4.4 : Deneylerde kullanılan Pechiney firmasına ait PAR isimli reaktif aluminanın kimyasal bileşimi ve özgül yüzey alanı. 31
Çizelge 4.5 : Deneylerde kullanılan Almatis firmasına ait CA14M isimli çimentonun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri 32
Çizelge 4.6 : Deneylerde kullanılan Almatis firmasına ait AR78 isimli spinelin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri. 34
Çizelge 4.7 : Kullanılan Hammaddelerin "Malvern Mastersizer 2000" cihazında lazer yönetmiyle elde edilmiş d(0.5) değerleri. 35
Çizelge 4.8 : SIAL - 00 / 01 / 02 / 03 / 04 Karışımları 36
Çizelge 4.9 : 110°C/18 saat numunelerinin test sonuçları 37
Çizelge 4.10 : 1000°C/2 saat numunelerinin test sonuçları 38
Çizelge 4.11 : 1500°C / 2 saat numunelerinin test sonuçları 38
Çizelge 4.12 : 1300°C/5 saat numunelerinin test sonuçları 39
Çizelge 4.13 : 1500°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları 39
Çizelge 4.14 : 1700°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları 40
Çizelge 4.15 : 1300°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları 41
Çizelge 4.16 : 1500°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları 41
Çizelge 4.17 : 1700°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları 42
Çizelge 4.18 : Cüruf Deneylerinde Kullanılan Kroman Demir Çelik Pota Cürufunun Kimyasal Analizi 42

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dökülebilir refrakter üretim akım şeması 15
Şekil 3.1 : Si-Al-O-N sisteminin kristal yapısı 20
Şekil 4.1 : Nitrosial 50 tane boyut dağılımı 29
Şekil 4.2 : Nitrosial 50 29
Şekil 4.3 : Tabular Alumina-1 tane boyut dağılımı 30
Şekil 4.4 : Tabular Alumina-2 tane boyut dağılımı 30
Şekil 4.5 : Tabular Alumina 31
Şekil 4.6 : Reaktif Alumina tane boyut dağılımı 31
Şekil 4.7 : Reaktif Alumina 32
Şekil 4.8 : CA14M çimento tane boyut dağılımı 33
Şekil 4.9 : Çimento 33
Şekil 4.10 : Spinel-1 tane boyut dağılımı 34
Şekil 4.11 : Spinel-2 tane boyut dağılımı 34
Şekil 4.12 : Spinel-3 tane boyut dağılımı 35
Şekil 4.13 : Spinel 35
Şekil 4.14 : Tane Boyut Dağılımı Grafiği (q= 0.31) 36
Şekil 4.15 : Hava Ortamı Cürüf Korozyonu Yayılma Alanının Sıcaklığa Bağlı Değişimi (%) 43
Şekil 4.16 : İndirgen Ortam Cürüf Korozyonu Yayılma Alanının Sıcaklığa Bağlı Değişimi (%) 43

ALUMİNA BAZLI NİTRÜR BAĞLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda, nitrür bazlı seramiklerin uygulamalarının artmasıyla birlikte Sialon, silisyum nitrür, aluminyum nitrür ve titanyum nitrür vb.'ne olan ilgide artış gözlenmektedir. Si_3N_4 içerisinde Al_2O_3'ün katı solüsyonu olarak da adlandırılabilecek olan SiAlON ise bunların içinde daha fazla pay almaktadır. Eriyik metal ile cüruf korozyonuna ve alkalilere karşı az ıslanabilirliği sayesinde gelişen direnci refrakter malzemelerde kullanımını hızla geliştirmiştir. Bu çalışmada; SiAlON katkılı Alumin-Spinel yapısında, farklı miktarlarda SiAlON ilavesinin sinterleme koşulları ve malzeme özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. SiAlON, alumina-spinel içerisine farklı oranlarda eklenmiş, bağlayıcı olarak çimento kullanılmıştır. Çalışılan dökülebilir malzemelerin mikroyapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri; Görünür Porozite, Hacim Ağırlığı, Soğukta Basma Mukavemeti, x-ışını difraktometresi, ultrasonik test metodu ve cüruf testi ile belirlenmiştir. Dökülebilir malzeme özelliklerindeki gelişmeler analiz edilmiş ve optimum SiAlON katkıları araştırılmıştır.

DEVELOPMENT OF PROPERTIES OF ALUMINA BASED NITRUR BONDED CASTABLE REFRACTORIES

SUMMARY

In recent years the development low-cement castables and ultra-low cement castables reduced the consumption of refractories in steel industries and led to the production of high quality unshaped refractories. There are four types of alumina according to their cement content;

- Conventional (CaO > 2.5 %)
- Low cement (1.0 < CaO < 2.5 %)
- Ultra low cement (0.2 < CaO < 1.0)
- Noncement (CaO < 0.2 %)

Castables have been developed with high strenght, density, improved workability, easier installation. When refractory aggregates, liquid and other components are mixed, the form a flowable adhesive composite. Improved flowability can be reached by optimum dispersion. Optimal particle packing is important to achieve good flow and high density at low water levels. The pores of the structure are filled by a viscous liquid phase consistingof the fines, superfines and also cement.

Particle size distrubition is one of the most important parameters for castables. Several model has been presented in the literature on particle packing to obtain required density.

In the iron and steel industry, the operating conditions are particularly difficult. Temperatures between 1500 and 1700°C, corrosion by molten metal , slag and iron oxide, thermal shock, erosion.

Only high performance refractories are able to withstand such operating conditions. A new family of high alümina materials, that are characterized by s Sialon bond, has been developed nad successfully applied in the metallurgical industry.

These new materials are of the reaction bonded silicon nitride type: β-Sialon bond is developed by firing a mixture of metalic powders and fine alümina under nitrogen atmosphere. The bonding matrix consist mainly of β-Sialon.
Two applications Show the advantages of his new family of materials; In the iron industry, blast furnace heart linings. In the steel industry, sliding gate plates, developed as a molten steel flow control system.

Sialons are complex aluminosilicate phases of composition SiAlON in which oxygen is partially replaced by nitrogen. The most efficient method for preparing sialons is carbothermal reduction of kaolins concurrent with nitration, that is, carbothermal nitration of kaolin whose main component is kaolinite Al_2O_3 _ $2SiO_2$ _ $2H_2O$. Apart from sialons, the by-products of synthesis are silicon carbide and nitride, and aluminum nitride and oxide.

Sialons SiAlON (reaction sintered and hot-pressed) exhibit a range of advantageous properties: high compressive strength (310 – 750 MPa), enhanced chemical stability and heat resistance (over 10 heating-cooling cycles), and low porosity (2 – 10%). Thus, in nitrogen-containing refractories, silicon carbide protects against attack by CO, hydrogen and alkalis up to 1500 °C, and protects SiC from oxidation. SiC – AlN-based hot-pressed specimens containing 30% AlN show a very high strength of 800 – 900 MPa.

In recent years, much effort has been directed at the search for refractories and ceramics that would combine the advantages of oxygen-containing and oxygen-free materials and, wherever possible, be devoid of their shortcomings. The greatest progress is in the development of a novel class of compounds based on silicon nitride, which opened up a new area in materials science. The ability of silicon nitride to dissolve a large amount of Al_2O_3 in its crystal lattice has led to the discovery of a novel type of materials which were named sialons after their elemental composition Si – Al – O – N.

Two crystal modifications of silicon nitride (_-Si_3N_4 and_-Si_3N_4) have a hexagonal structure; here the basic structural element is Si_3N_4 tetrahedron. The _- and _-Si_3N_4 structures differ in the orientation of tetrahedra along the C-axis.

β-Sialon; The pioneering work concerned with the study of solid solutions formed by certain oxides in silicon nitride was published in 1971 [6]. The material, obtained by hot pressing (1700°C, 30 MPa, 20 min) of a mixture of powders of Si_3N_4 (72 – 93%), _-Al_2O_3 (7 – 21%), and Li_2CO_3 (7 – 21%), was shown to be composed of two phases. One of the two is a pure, unreacted _-Si_3N_4, and the other one is a new phase whose x-ray diffraction pattern looks much like that of the _-Si_3N_4 phase but with lines shifted towards smaller angles. The amount of the angle shift ($\Delta\theta$) increases with Al_2O_3 concentration. An electron microprobe analysis showed that the new phase was composed of Al, Si, O, and N elements uniformly distributed over the bulk. The new phase has a crystal structure similar to that of _-Si_3N_4 phase; however, its unit cell parameters are increased by an amount proportional to the oxide concentration.

Ceramics based on α-SiAlON have a high hardness owing to the packing of Si – Al layers, which is different in α- and _β-sialons. The higher hardness in α-SiAlON-based ceramics is retained even at high temperatures.

Ceramics based on β-SiAlON have a brittleness similar to that of α-SiAlON; however, their fracture toughness is higher than in other sialon phases whose microstructure features elongated β-grains together with a small amount of residual intergranular glassy phases.

Ceramics based on the oxygen-rich O-SiAlON are the most resistant to oxidation among all sialon phases.

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

In this study the influence of SiAlON added to mixture in different quantities on sintering conditions and the main properties of SiAlON added Alumina-Spinel

bodies were investigated. The SiAlON was added to alumina-spinel in different amounts (wt.%). Cement was used as the binder. Microstructural, physical and chemical properties of the studied castables were examined by Appearing Porosity, Bulk Density, Cold Crushing Strength, X-ray difractometer, ultrasonic testing methods and slag tests. The improvement of properties in castables were analysed and SiAlON additions are tried to be optimised.

1. GİRİŞ

Refrakter malzemelerin genel tanımı "Yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda katı, sıvı ve gaz şeklindeki maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzemeler" şeklinde yapılır. Bu tanımın pratikteki karşılığı ise, en basit kömür sobasından ağır sanayi fırınlarına kadar uzanan bütün yüksek sıcaklık işlemlerinin gerçekleştiği fırın vb. yerlerde kullanılan malzemlerdir [1].

Yukarıdaki tanımda belirtilen özelliklere sahip metaller ve alaşımlar refrakter malzeme sınıfına girmezler. Ancak refrakter malzemeler metalik bir bileşene sahip olabilirler ama bütünüyle metal ve alaşım yapıda olamazlar. Bundan dolayı ISO, refrakter malzemeleri şu şekilde tanımlamıştır; " Refrakter malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir sahip olabilen ve refrakterliği 1500°C olan malzeme ve ürünlerdir" [1].

Refrakter malzemelerin tarihinin ateşin bulunuşuyla paralel olduğunu düşünürsek, insanlık tarihi kadar eski bir malzeme olduğunu da söylebiliriz. Yapılan araştırmalara göre ilk tuğla M.Ö. 3200-2600 yılları arasında I. Mısır Hanedanlığında kalıplanmıştır. 18. yy'ın ortalarında İngiltere'de ilk modern şekilli refrakter malzemeler inşaat tuğlası üretim metoduyla üretilmiştir. Son elli yılda ise özellikle Demir-Çelik sanayindeki gelişmelere paralel olarak refrakter sanayide büyük gelişme göstermiştir [1].

Ülkemizde ise çağdaş anlamda refrakter malzeme olarak ilk üretim 1934 yılında Kırıkkale Çelik Fabrikasının ürettiği Sinter Manyezit'tir. Bunu 1949 yılında kurulan Filyos Ateş Tuğla Sanayi Tic. A.Ş., 1967 yılında son halini alan Haznedar Ateş Tuğla Sanayi A.Ş., 1963 yılında yabancı sermaye ile kurulan MAŞ (Manyezit A.Ş.), 1968'de çalışmaya başlayan Konya Krom Manyezit Tuğla Sanayi A.Ş., Kütahya'da 1972'de kurulan Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş. (KÜMAŞ) izlemiştir. Ayrıca İstanbul'da ki fabrikasında Alumina-Silikat şekilli ve şekilsiz ürünler ile grafitli manyezit karbon tuğla üreten Süperateş fabrikasıda bulunmaktadır. Bunların yanısıra Bazik Ateş Tuğla Tic. Ve San. Ltd. Şti., Metamin, Asmaş, Remsan ve Refsan

firmalarıda bu alanda çeşitli şekillerde faaliyet göstermektedir [1].

Refrakter malzemeler günümüzde halen; Demir-Çelik, çimento, kireç, bakır, kurşun, cam, seramik ve daha birçok sektörde kullanılması zorunlu malzemelerdir. Refrakter malzemelerin olmaması durumunda, demir ve çeliği, çimentoyu, camı ve seramikleri hatta refakterlerin kendisini bile üretmek olanaksızlaşır. Bu açıdan bakılınca, refrakterler günümüz yaşam koşullarında hayatımızı kolaylaştıran ve ona estetik katan bir çok nesnenin üretim prosesinin en önemli parçasıdır [1].

Demir – Çelik endüstrisi refrakterlerin en fazla kullanıldığı sektörlerin başında gelmekle birlikte refraker malzemeler de yaşanan gelişmelerle birlikte birim çelik başına düşen refrakter tüketimide zamanla düşmektedir. Zaman içerisinde refrakterlerde yaşanan gelişmelere paralel olarak bu malzemelerin kullanıldığı sektörlerin artan performans ihtiyaçlarınıda karşılaması amaçlanmıştır. Bu amaca uygun olarak günümüzde gittikçe artan monolitik refrakter uygulamaları ve bu malzeme grubu içerisinde en çok kullanılan ve zamanla kullanım oranı gittikçe artan Dökülebilir Refrakterler en başta Demir-Çelik sektöründe şekilli refrakter malzemelerin yerini almaktadır [2].

Dökülebilir refrakterler endüstriye 1928 yılından itibaren girmeye başladı. Ticari olarak da ilk kullanımları 1930 yılında oldu. İlk üretilen dökülebilir refrakterler şekilli tuğla artıklarından elde edilen (Deşe olarak tabir edilen) agregalar ve kalsiyum aluminat çimento karışımından oluşmaktaydı. Bu malzemeler kimyasal malzemelere karşı gösterdikleri yüksek direnç ve hızlı yerleşim özellikleri ile öne çıkıyorlardı. Ancak 2 sınıf hammadde kullanımı yüzünden malzemelerin kullanım yerindeki servis performansları daha önceden pişirilmiş şekilli refraker malzemelerin düzeyinde değildi ve bu durum 1960'lı yıllara kadar bu şekilde devam etmiştir [2].

1970'li senelerden itibarense refrakter malzemelerin kalitesi kullanılan çimentonun saflığı ve yüksek oranda miktarda kullanımı üzerinden ilerlemekteydi. Bu durum yaş bünyede ve düşük sıcaklıklarda malzemelerin dayanımı arttırıyor, ancak yüksek sıcaklıkta refrakterlik özelliklerini düşürüyordu. Bu nedenle kullanım yerinde istenildiği gibi netice elde edilemiyordu. Çimento oranının yüksek olması nedeniyle yapıda bulunan CaO yapıdaki SiO_2 ve Al_2O_3 ile düşük sıcaklıklarda ergiyen Anortit ve/veya Gehlenit fazlarının oluşmasına neden oluyor ve bu durumda yüksek sıcaklıklarda malzemenin bağ mukavemetinin, korozyon ve erozyon direncinin

düşmesi sonucunu getiriyor. 1970 öncesinde refrakter malzemeler belli bir sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra Soğuk MOR (Modulus Of Rapture) değerlerinin ölçülmesiyle test edilebiliyordu. Bu da refrakter malzemelerin 1970'li yılların ortalarına kadar istenilen verimle kullanılamamasına neden oldu [2].

Demir–Çelik endüstrisinde ikincil metalurji yöntemlerinin gelişmesi ve bunun sonucunda temiz çelik üretiminde gelinen noktalar neticesinde çeliğin potanın içinde kalma süresi uzadı ve bu da daha yüksek kalite refrakter malzemeler kullanımını zorunlu kıldı. Bu noktada ise tuğla örümünün yarattığı zaman kaybı ve işçilik vb. masraflar çelik işletmelerinin ve buna bağlı olarak refrakter firmalarının bu problemlerin çözümü yönünde araştırmalar yapmalarına neden olmuştur. Özellikle son yıllarda prefabrik şekilli refrakterlerin uygulama yerinde montajlanması yada yerinde örüm ile bu konuda başarılı olmuştur [2].

Dökülebilir refrakterlerin temel bileşenleri agrega, hidrolik bağlayıcı görevindeki yüksek alümina içerikli çimento, dispersan ve su şeklindedir. Reaktif alümina ve mikrosilika gibi çok ince yapıdaki ilaveler taneler arası paketlenme ve reolojik özelliklerin gelişmesinin yanında servis sıcaklığı gibi yüksek sıcaklık özelliklerini de arttırmaktadır. Reolojik özelliklerin önemli bir belirleyicisi olan dispersan, malzeme ilave edilen suyun, bağlayıcı görevindeki çimento taneleri üzerinde kayma hareketi yapmasıyla kalıp içinde homojen dağılımını sağlar. Dispersan malzemenin kalitesi doğrudan malzemeye eklenen suyun oranını belirleyeceğinden sonuçta nihai ürün kalitesi açısından da sistemin çok önemli bir bileşenidir [2].

Dökülebilir refrakterler mekanik bir etki uygulanmasıyla (vibrasyon) tanelerin hareket etmesi sonucunda kalıbın şeklini alan tiksotropik kolloidal sistemlerdir. Kolloidal sistemlerde reolojik özelliklerini mekanik davranışları belirler. Uygun tane boyut dağılımı yapılarak yüksek oranlı paketlenme ve düşük poroziteye sahip yoğun bir yapı eldesi amaçlanır. Potaların monolitik olarak örümünün söz konusu olmasıyla birlikte dökülebilir refrakterlerin reolojik özellikleri öne çıkmış ve vibrasyona ihtiyaç duymadan yerçekimi etkisiyle kendi kendine yerleşip kalıbın şeklini alabilen malzemeler refrakter üreticileri için yeni bir araştırma konusu olmuştur [2].

Türkiye'deki çelik fabrikaları dökülebilir refrakterleri genelde prerabrik bloklar olarak tanımıştır. Potaların cürüf seviyelerinde MgO-C tuğlalar günümüzde de oldukça yaygın ve başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Yan duvarları ve tabanında

ise dolomit tuğla kullanımı hızla yayılmaktadır ve MgO astarlı potalara oranla potaların ömürlerinin arttığı görülmektedir [2].

Son yıllarda ise, nitrür bazlı seramiklerin uygulamalarının artmasıyla birlikte Sialon, Silisyum Nitrür (Si_3N_4), Aluminyum Nitrür ve Titanyum Nitrür vb. malzemelere olan ilgide artış gözlenmektedir. Si_3N_4 içerisinde Al_2O_3'ün katı çözeltisi olarak da adlandırılabilecek olan SiAlON ise bunların içinde daha fazla pay almaktadır. Eriyik metal ile cüruf korozyonuna ve alkalilere karşı ıslanmazlık sağlaması sayesinde gelişen cüruf direnci refrakter malzemelerde kullanımını hızla geliştirmiştir [2].

Bu çalışmada; SiAlON katkılı Alumina-Spinel refrakter malzeme yapısında, farklı miktarlarda SiAlON ilavesinin sinterleme koşulları ve malzeme özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. SiAlON, alumina-spinel içerisine farklı oranlarda eklenmiş, bağlayıcı olarak çimento kullanılmıştır. Çalışılan dökülebilir malzemelerin mikroyapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri; Görünür Porozite, Hacim Ağırlığı, Soğukta Basma Mukavemeti, X-ışını difraktometresi, ultrasonik test metodu ve cüruf testi ile belirlenmiştir. Dökülebilir malzeme özelliklerindeki gelişmeler analiz edilmiş ve optimum SiAlON katkıları araştırılmıştır.

2. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

2.1 Genel Özellikleri Ve Uygulamaları

Genel anlamda dökülebilir refrakterler; iri agregaların, bağlayıcı özelliklete olan ve daha ince viskoz bir faz sayesinde bağ yapan, genelde çimentonun hidrasyon reaksiyonu sonucu sertleşmesiyle taneler arasındaki bağ kuvvetinin meydana geldiği iskelet yapı olarak ifade edilebilir. Refrakter malzemenin niteliğine bağlı olarak agrega ve matriks yapı birbirlerinden çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilir. Yapıdaki agreganın cinsi, kullanılan bağlayıcı tipi ve miktarı, dispersanın özelliği ve oranı, tane boyut dağılımı malzemenin akış özelliklerini ve dolayısıyla nihai ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından oldukça önemlidir [2].

Özellikle son 30 yıldır, geleneksel dökülebilir refrakter malzemelerin pota çalışma sıcaklığında gösterdikleri performansı açısından sınırlayıcı bir faktör olan yüksek çimento oranının düşmesi sonucu düşük çimentolu yada çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin gelişmesi sonucu bu tür malzemelerin şekilli refrakterlere önemli bir alternatif olduğu gözlenmektedir. Çimento oranının azalması düşük sıcaklıkta ergiyen fazların miktarını ve su ihtiyacını düşürmekte bu sayede de malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri gelişmektedir [2].

Pişmiş tuğla refrakter malzemeler ile dökülebilir refrakter malzemeler arasında proses açısından iki önemli fark vardır. Bunların birincisi, şekillendirme sırasından kullanılan su oranı ikinciside bağlayıcı malzemenin yapıda üstlendiği roldür. Yüksek alümina içerikli tuğla üretiminde refrakter malzeme %0.5-3 oranında bir su ilavesi ile plastik bir yapı haline gelir ve bir miktar geçici bağlayıcı ilavesi ile yüksek basınç altında kalıplarda preslenebilir ve şekillendirilir. Sonraki pişirme aşamasında ise seramik bağ meydana gelir. Hidrolik bağlı geleneksel dökülebilir refrakterler %8-15 oranında su içerir ve bu sayede yeterli akış özellikleri elde edilerek kalıba yerleşmeleri sağlanır. Daha sonra çimento ile reaksiyona giren su hidrolik bağın meydana gelmesini sağlayıp oda sıcaklığında istenen mekanik mukavemeti sağlar.

Ancak dökülebilir refrakterlerde seramik bağ oluşumu 1000°C'nin üzerinde sağlanır. Dökülebilir refrakterlerin şekillendirilmesi sırasında ilave edilen suyun yapıda etkileri;

- %0-5 oranında su yapıdaki boşlukları doldurur ve hidrolik bağa bir katkısı yoktur.
- %6-10 oranında su yapıda çimento ile reaksiyona girer ve hidrolik bağı oluşturur.
- %2-6 oranında su ile yapıdaki şekillenme ve yoğunlaşma kolaylaşır [2].

Pişmiş tuğla refrakter ile kıyaslandığında yüksek oranda açık porozite olması dökülebilir refrakterlerin en önemli dezavantajlarındandır. Bu tür refrakterlerde 110°C'de kurutma sonrası açık porozite miktarı genelde %9-17 arasında değişir. Isıtma işlemi sırasında hidrolik bağ bozulur ve yapı içerisindeki por boyut dağılımı değişerek açık porozite oranı %15 civarında artar. Bu porozitenin oluşum nedeni yapıda kimyasal olarak bağlanmış su bulunmasıdır ve bu sebepten çimento tipi ve miktarı bu durumla doğrudan ilgilidir. Ayrıca kullanım sıcaklığındaki porozite miktarı karıştırma esnasında karışıma ilave edilen su miktarı ile de ilgilidir. Bu bağlamda, porozite miktarını düşürmek için çimento oranı azaltılmalı ve maksimum paketlenme hedeflenmelidir [3].

Şekilli refrakterlere göre şekilsiz (monolitik) refrakterlerin termal şok dayanımları daha yüksektir. Bu durumun önemli sebeplerinden birincisi yapıdaki sinterleşmenin sıcak yüzeyden soğuk yüzeye doğru değişmesidir. Sıcak yüzeyde sinterleşen bölgenin kalınlığı 1-2 cm kadar olup, bu bölgeden itibaren soğuk kısma doğru sinterleşme belli bir gradyan izler . Şekilsiz refrakterleri şekillilerden ayıran bu durum termal şok'dan dolayı oluşabilecek gerilimlerin azalması anlamında yapıyı olum yönde geliştirir [4].

Dökülebilir refrakterlerin bir dezavantajı ise çimento içeriğidir. İlk ısıtma sırasında hidrolik bağ modifiye olur. 250-350°C'ler de hidrolik bağı meydana getiren hidratlar sularını kaybeder ve sayede kalsiyum aluminat fazı ile alfa alümina fazı oluşur. Bağ yapısındaki bu değişim dökülebilir refrakterlerin mekanik mukavemetini düşürür ve bu nedenle bu tür malzemeler 250-700°C arasında minimum mukavemete sahip olurlar. Sıcak mukavemet ise 800-1000°C civarında seramik bağın oluşumu sayesinde maksimuma ulaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı faz oluşumundan

dolayı silika içerikli dökülebilir refrakterlerde mukavemet azalır. Silika içermeyen; örneğin tabular alümina bazlı sistemlerde bu sıvı faz oluşumu meydana gelmez ve sıcak mukavemetleri daha yüksek olur. 800-1000°C civarında hidratların parçalanması sebebiyle mukavemet düşüşü olur. Korozyon direncini ve sıcak mukavemeti düşüren viskoz sıvı fazın oluşması ve miktarı çimentonun tipi, kalitesi ve oranı ile doğrudan bağlantılıdır. Geleneksel dökülebilir refrakterlerin üretiminde genellikle yüksek saflıkta %70-80 Al_2O_3 içerikli çimento kullanımı ile CaO oranı %3-4'den aşağı düşmez [4].

Refrakter malzemeler en çok Demir-Çelik endüstrisinde kullanılır ve bu nedenle refrakter malzemelerin gelişiminide yakından tanıklık ederler. Dökülebilir refrakterlerin Demir-Çelik endüstrisindeki kullanım alanları ve kullanılan malzemelerin özellikleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir [5].

Yüksek fırın tüyer bölgesinde kromoksit esaslı monoblok malzemeler kullanılır. Bu malzemelerin içeriğinde %10 Cr_2O_3 ve %1.1 – 1.2 CaO yeralır. Yüksek fırın yolluklarında düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin yanısıra prefabrik malzemler ve dövme harçlarda tüketilmektedir. Bu karışımlar %55-80 Al_2O_3, %10-25 SiC ve %5-10 C içerirler [6].

Çizelge 2.1 : Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları

Refrakter Matriks	Kimyasal Bileşim				1500° C için elde edilen test sonuçları			Uygulama Alanları
	Al_2O_3	MgO	SiC	H_2O	Yoğunluk (g/cm3)	Görünür Porozite (%)	Soğukta Basma Mukavemeti (N/mm2)	
Korund	98	-	-	5.5-6.5	3.03	19.8	110	Çelik End., prefabrikler
Korund Spinel	95	3	-	6.3-6.9	2.95	20.5	150	Çelik End.
Korund Spinel	92	6	-	5.7-6.5	3.00	20.1	170	Monolitik Pota Örümü
Korund SiC/C	82	-	15	5.5-6.5	3.10	15.5	120	Yüksek fırın yollukları
Boksit	90	-	-	6.3-6.8	3.03	16.5	110	Çelik End. (EAO Delta bölgesi)
Andalusit	67	-	10	6.2-6.7	2.77	15.7	100	Tandiş Astarları, prefabrik ürünler
Boksit/SiC	80	-	15	6.0-7.0	2.93	16.7	100	Bakır end.
Korund/SiC	48	-	50	6.2-6.8	2.85	16.2	100	Demir dışı metal end.

Elektrik fırınlarında örüm veya prefabrik parça montajı şeklinde astarların örümü için kullanılan dökülebilir refrakterler magnezya-krom esaslı bazik refrakter malzemeler sınıfına girmektedir [6].

Pota ocaklarında elektrot çevresinde, ark ocağı kapakları genelde tek veya daha fazla sayıdaki prefabrik bloklar ile örülür. Bu tür iri parçaları güçlendirmek için refrakter sistemine çelik fiber ilavesi yapılması oldukça yaygındır. Çelik potalarında dökülebilir refrakter malzemelerin performanslarını iyileştirilmesi üzerinde en çok çalışılan ve araştırılan konulardandır. Çelik fabrikalarında sıvı metalin potada kalma süresinin artması ve pota kapasitelerinin yükselmesi nedeniyle refrakter malzemelerden kalite düzeylerinde artmıştır. Geleneksel refrakter üretim metodlarındaki ekipmanlar ile sınırlı olan son ürün şekil ve boyutları refrakter üreticisi firmaları daha yeni dizaynlar araştırmaya yöneltmiştir. Çelik potalarındaki en çok kullanılan dökülebilir refrakter malzemeler olarak gaz üfleme ve sürgü sistemi refrakterleri ön plana çıkmaktadır. Tabanda ark ocağından alınan sıvı çeliğin çarptığı bölge zorlu mekanik ve kimyasal aşınmalara maruz kalan bir bölgedir. Fabrikalarda bu bölge yüksek kalitede prefabrik blok refrakter malzemeler ile kaplanır [6].

Zamanımızda çalışmalar tamamen monolitik pota astar malzemelerinin dizaynına yönelik olarak sürmektedir. Özellikle Japonya bu tür monolitik astar malzemelerini potalarda kullanma konusunda oldukça başarılıdır [6].

Tandişler dökülebilir refrakter malzemeler için diğer bir kullanım alanıdır. Emniyet ve çalışma astarların bir şablon kullanılarak monolitik malzemeler ile örülür. Bu bölgelerde Andaluzit esaslı malzemeler kullanılır ve termal şok dirençleri yüksek malzemelerdir. İç yapısındaki Mullit dönüşümü sayesinde oluşan hacimsel genleşmeler yapıda meydana gelebilecek çatlakların oluşumunu engelleyici veya oluşan çatlakların ilerleyişini yavaşlatıcı etkiye sahiptir. Prefabrik olarak örülen tandiş bölgeleri olarak çanak tuğlası ve çarpma bölgesi örnek gösterilebilir. Çarpma bölgesinde kullanılan monoblok malzemeler kromoksit-korundum esaslı refrakter malzemelerdir [6].

Oksijen lansları çelik fiber katkılı ve düşük çimentolu dökülebilir refrakter malzemeler ile üretilir. Vakumla gaz giderme işleminde kullanılan şnorkel malzemeleri alümina esaslı prefabrik refrakterler ile üretilir [6].

Aluminyum endüstrisinde anot üretimi, elektrolit fırınları, transfer fırınları, ergitme ve tutma fırınlarının astar malzemeleri düşük çimentolu ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakter malzemeler için bir kullanım alanıdır. Çimento fırınları, cam fırınları dökülebilir refrakter malzemelerin uygulama alanı bulduğu diğer söktörlerdendir [6].

2.2 Dökülebilir Refrakter Türleri

Dökülebilir refrakterler içerdikleri kireç miktarlarına göre ASTM C 401-91 Standardına göre şu şekilde sınıflandırılmıştır.

- Geleneksel Dökülebilir Refrakterler (%CaO < 2.5)
- Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterler (1<%CaO <2.5)
- Çok Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterler (0.2<%CaO<1)
- Çimentosuz Dökülebilirler (%CaO<0.2)

Bu sınıflandırmaya göre; bir miktar çimentonun mevcudiyetine rağmen (%1) yüksek Aluminalı çimento (%80 Al_2O_3) içeren dökülebilir refrakterler son kategori olan çimentosuz dökülebilir refrakterlere dahil edilebilirler [7].

2.2.1 Geleneksel dökülebilir refrakterler

Geleneksel dökülebilir refrakterler alüminalı çimentolarla bağlı refrakter agregalarından oluşmaktadırlar. Bu betonların özellikleri geniş olarak refrakter agreganın ve çimentonun seçimine bağlıdır. Geleneksel dökülebilir refrakterlerde %15-30 kalsiyum aluminat çimentosu kullanılır. Bu yüksek çimentolu dökülebilirlerin üç önemli dezavantajı vardır.

- İlk olarak, genellikle gözenekli ve açık yapıya sahiptirler çünkü yüksek çimento içeriğinden dolayı çok fazla suya ihtiyaç duyarlar ve bu da mukavemeti oldukça düşürür.
- İkinci olarak, geleneksel dökülebilir refrakterler orta sıcaklıklarda (genellikle 538°C ve 982°C arası) çimentonun dehidrasyonu yüzünden mukavemette karakteristik bir düşüş yaşanır. Mukavemetteki düşüşün olduğu sıcaklık aralığı tam olarak belli değildir. Bu sıcaklık çeşitli faktörlere bağlıdır. Örnek olarak hidratların tipi ve oranı, tavlama sıcaklığı ve ısıtma rejimi gibi.

- Son olarak, geleneksel dökülebilir refrakterlerde mevcut kalsiyum oksit bulabildiği silika ve alüminyum oksit ile reaksiyona girer ve ergime sıcaklığı düşük bileşikler oluşturur. Oluşan sıvılar yüksek sıcaklıkta bağ mukavemetini ve korozyon direncini düşürür [7].

Pişirme sırasında su bünyeden uzaklaşır ve suyun yeri gözenek olarak boş kalır. Mukavemet, gözenek oranına bağlı olarak düşme eğilimi gösterir. Su oranı belli bir değerin üzerinde ise basma dayanımı ile su oranı arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur. Su oranı belli bir oranın altında ise hidratasyon reaksiyonları tamamlanamadığından mukavemet düşer [7].

2.2.2 Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler

Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin gelişimi; çimentonun, silika ve reaktif alümina gibi ince (<100 μm) partiküllerle yer değiştirmesiyle başlamıştır. Bu dökülebilir refrakterlerin kurulum esnasındaki üstün özellikleri ve yüksek sıcaklık özellikleri, ince partiküllerin agregalar arasındaki boşlukları doldurabilme kabiliyetinden kaynaklanmakta ve yüksek paketleme yoğunluğunun elde edilmesini sağlamaktadır [7].

Çimento içeriğinin azaltılması ve yüksek paketleme yoğunluğu nedeniyle yüksek oranda alümina içeren dökülebilir refrakterlerdeki su ihtiyacı önemli ölçüde azalmıştır. Bu yüzden düşük ve çok düşük çimento içeren dökülebilir refrakterler geleneksel dökülebilir refrakterleden daha iyi fiziksel özellikler ortaya koyabilmektedir. Ayrıca dökülebilir refrakter hammaddelerinin daha ince tana boyut dağılımına sahip olması, karışımın akışkanlığının geliştirilmesinde önemli katkı sağlamaktadır [7].

Düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (LCC-low cement castable), %4-8 kalsiyum aluminat çimento (%1.5 - 2.5 CaO) içermektedir. Bu düşük çimento içeriğinde, döküm için gerekli su miktarı ağırlıkça %3.5'tan (titreşimli döküm) %6.5'a (kendi kendine yayılabilen) kadar değişmektedir. Böylelikle bu ürünler, daha düşük gözeneklilik (%10 – 15) gösterebilmektedir. Ancak, düşük çimento içeriğine rağmen, bu dökülebilir refrakterler, yüksek sıcaklıklardaki dayanımlarının geliştirilmesi için olması gerekenden daha fazla miktarda CaO içermektedir [7].

Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (ULCC-ultra low cement castable) %4'den daha fazla kalsiyum aluminat çimentosu (CaO < %1.5) ve bunların bağlayıcı

sistemleri silika ve reaktif alümina gibi çoğunlukla ince partiküllerden oluşmaktadır. Bu tipteki bağlayıcı sistem ile düşük ergime noktalı fazların oluşumunun azaltılması ve yüksek sıcaklıktaki mukavemette artışların elde edilmesi sağlanmaktadır. Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler, çok iyi termal ve mekanik özelliklere sahiptirler, fakat düşük çimento içeriği nedeniyle ayarlama zamanının uzunluğu, ayarlama zamanı için hızlandırıcıların kullanımını gerekli kılmaktadır. Bu dökülebilirlerin akışı bileşimin pH'ına ve mevcut olan empüritelerdeki küçük değişikliklere de çok duyarlıdır [7].

2.2.3 Çimentosuz dökülebilir refrakterler

Çimentosuz dökülebilir refrakterler (NCC-no cement castable), bir çok sıvı pik demir ve sıvı çelikle temas uygulamalarında kullanılmaktadır. Dökülebilir refrakterin yapısındaki CaO kaynağının ortadan kaldırılmasıyla, yüksek sıcaklıklarda güvenle kullanılması artmıştır. Bunların fiziksel ve mekaniksel özellikleri, genellikle düşük çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlere göre daha düşüktür. Ancak, erken eriyen bileşikler yaparak sistemin akışkanlığını arttıran çimentonun olmayışı ile sıvı metal ve cüruflara karşı daha iyi korozyon direnci göstermektedirler. Çimentosuz dökülebilir refrakterlerde çeşitli bağlayıcı sistemleri kullanılır. Bunlar; kil mineralleri, silika jeller, hidratlaşabilir alüminalar ve fosfatlardır [7].

Çimentonun yerine, hidratlaşabilir alümina kullanıldığında, yapıdaki mikro silikayla birleşerek mullit oluşumu sağlanır. Bu oluşum, yüksek sıcaklıklarda refrakterin mukavemetini geliştirmektedir. Fakat dökülebilir refrakterin yerleşme zamanını kontrol etmek için, kalsiyum aluminat çimentosunun küçük ilaveleri genellikle %0.5 civarında hala gerekli olmaktadır. Bunun nedeni, dökülebilir refrakterin düşük hidratlaşabilir alümina içeriğiyle kalıba tam yerleşememesidir. Eğer hidratlaşabilir alümina ilavesi arttırılırsa, yerleşme başarısı artar. Bu durumda iyi akışkanlık sadece aşırı su ile sağlanabilir ki, bu da gözenekliliği yükselterek, olumsuzluk yaratmaktadır [7].

Tüm bağlayıcı sistemlerde olduğu gibi, hidratlaşabilir alüminalarında kendine özgü problemleri ve dezavantajları vardır. Örnek olarak; nüfuz edilemeyen yapısından dolayı, düşük sıcaklıklarda, genellikle 200-300°C civarında, patlayarak parçalanma riski bulunmaktadır. Bunun yanında α-alumina içerikli çimentosuz dökülebilirlerin sertleşmesi 18°C yukarısındaki sıcaklıklarda başlatılmaktadır. Yoksa mukavemet tam

olarak geliştirilememektedir. Son bir dezavantajı ise pahalı olmalarıdır [7].

2.3 Dökülebilir Refrakterlerde Kullanılan Bileşenler

2.3.1 Tabular alumina

Tabular alümina ismini genel olarak 50 mikrondan başlayarak 400 mikronun üzerine kadar çıkabilen, tablet şeklindeki iri korundum kristallerinden almaktadır. Tabular alümina diğer sinterlenmiş, ince kristalli, yoğun, ark ocağında ergitme yöntemiyle üretilen alümina ürünlerinden farklı özelliklere sahiptir [8].

Korundum (α-Al_2O_3), termodinamik olarak kararlı olan tek alüminyum oksit formudur. Elmas ve sentetik birkaç bileşikten sonra en sert yapıdadır. α-Al_2O_3 hekzagonal-rombohedral yapıda kristallenir. Bu latis yapısı oksijen iyonlarının hekzagonal sıkı paketlenmesi şeklinde ortaya çıkar. Her Al iyonu, 6 adet oksijen iyonu tarafından oktahedral yapıda sarılmıştır [8].

Tabular alümina üretim prosesi, seramik üretiminin temel aşamalarının çoğunu içerir. Hammaddenin öğütülmesi, şekillendirme, kurutma ve sinterleme tabular alümina üretimi için gerekli aşamalardır. Düzgün yüzeyli tabular alümina küreleri düzenli bir alfa-alumina mikroyapısına sahiptir. Proses makro hataları en aza indirmeyi hedefler, bu sayede ürünün mekanik ve termal şoklara karşı direncinin yükseltilmesi amaçlanır [8].

Tabular alümina üretiminde sinterleşmeyi ve yoğunlaşmayı teşvik edici kontrollü bir yüzey alanına sahip kalsine alümina kullanılır. Kalsine alumina peletleme işlemi ile "green ball" diye tabir edilen 20-30 mm çapında tabular alumina kürelerine dönüşür. Daha sonra kurutulan küreler 2000°C civarında şaft fırınında sinterleşme işlemine tabi tutulur. Sinterlenen tabular alumina küreleri kırma, manyetik ayırma ve klasifikasyon aşamaları ile çeşitli tane boyutlarına ayrılarak paketlenir [8].

Tabular alumina tanelerini iri alfa-alumina kristal yapısı, büyük oranda kapalı porozite ve çok az miktarda görünür porozite ile düşük su emme özelliklerine sahiptir. Ergitme yöntemi ile imal edilen Fused Alumina olarak bilinen yüksek alüminalı hammaddeler ile toplam porozite bakımından aynı seviyelerde olmasına karşın, kapalı porozite daha fazla miktarlarda olduğu için tabular alumina özellikle üstün termal şok dayanımı ile dikkat çekmektedir [8].

2.3.2 Kalsine ve reaktif alumina

Kalsine alumina tipleri soda içeriğine göre sınıflandırılmaktadır. Bayer prosesi ile elde edilen hidratlar bünyelerinde yüksek oranda soda içerirler ve kalsine alumina üretimi için kalsinasyon işlemine tabi tutulurlar. Kalsinasyonun amacı hidrat fazını alfa-alumina fazına dönüştürmektir. İşlem sırasında proses gereği soda oranları düşmekte ve üretilen kalsine alumina tipine bağlı olarak tane boyutu ve kimyasal bileşimi ayarlanmaktadır [9].

Sıcak kostik soda çözeltisinde yıkanan boksit, filtrasyon sonunda çözünmemiş silikat ve demir oksitten temizlenir. Bu atıklar sodyum aluminat çözeltisinden kırmızı çamur olarak ayrılırlar. Ayrıca yıkama ve filtrasyon sonunda soda oranı da düşmektedir. Kalsinasyon işlemi 1100°C'de döner fırınlarda yapılmaktadır. Kalsine alüminanın kristal boyutu kalsinasyon işlemi sonunda belirlenmektedir [9].

Düşük kalsinasyon sıcaklıkları kalsinasyon süresini uzatır. 1200°C'de %100 α-Al_2O_3 dönüşümü sağlanır. Daha yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon, kristal boyutunun büyümesine neden olur. Düşük sıcaklıkta büyük kristal boyutu elde etmek için sisteme mineralleştiriciler ilave edilir. Bu ilaveler aynı zamanda sistemin soda içeriğini de düşürmektedir. Daha sonra değirmenlerde kırılarak istenen tane boyut dağılımına getirilir [9].

Reaktif alumina çok ince taneli ve düşük sodalı kalsine alumina sınıfına girmektedir. Çok ince taneli reaktif alumina, kalsine alüminaya göre daha büyük yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı büyüdükçe α-Al_2O_3 miktarı azalır. Reaktif alumina ince kristalli yapısı sayesinde yoğunlaşmayı teşvik eder ve sinterleşmeyi hızlandırır [9].

Kalsine ve reaktif alüminaların ince taneli yapısı, tanelerin paketlenme özelliğini geliştirmektedir. Porozite miktarı düşmekte, hacim ağırlığı artmaktadır. İnce taneler yapı yapı içindeki boşlukları doldurmaktadır. Dökülebilir refrakter karışımı içerisindeki reaktif alumina plastikliği arttırmakla birlikte kontrolsüz ilave edilmesi durumunda kıvamın akıcılığını düşürmekte ve su ihtiyacını arttırmaktadır [9].

2.3.3 Spinel

Yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilen malzemelerden biri de son yıllarda alümina-magnezya spinel olmuştur. Alumina-magnezya spinel, bayer prosesi ile elde edilen alümina ile magnezyanın sinterlenmesiyle veya birlikte ark ocağında

ergitilemesiyle elde edilir. Mineralin içerdiği silika miktarı spinelin bileşimini belirlemektedir. Alumina-magnezya spinelin en önemli avantajları; düşük termal genleşme, termomekaniksel işlemlere yüksek direnç göstermesi ve yüksek saflıktır [11].

2.3.4 Kalsiyum aluminat çimentosu

Çimentonun temel bileşenleri kireç ve alümina bileşikleridir. Dökülebilir refrakter malzemelerde hidrolik bağ yapısının oluşması amacıyla katılır. Klinker prosesi veya sinterleme ile üretilir. Yüksek saflıkta kalsiyum alüminat çimentosu elde etmek için alümina kaynağı olarak kalsine alümina seçilmektedir. Dökülebilir refrakter malzemelerde kullanılan bağlayıcılar çok çeşitlidir. Alümina-silikat yapılı malzemelerde, kalsiyum alüminat çimentolar günümüzde de en başta gelen bağlayıcı çeşididir [10].

2.4 Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi

Dökülebilir refrakterlerin üretimi, temel olarak çok geniş bir tane boyutu dağılımına sahip agrega ve matris bileşenlerinin karışımı şeklindedir. Agregaların ortalama tane boyutları 75 μm'den 8 mm'ye kadar değişebilirken matris bileşenlerinin ortalama tane boyutları 0.1 μm'ye kadar inebilmektedir. Dökülebilir refrakterden kullanım yerinde istenen özellikleri alabilmek için bütün bileşenlerin iyi bir şekilde karışmış olması çok önemlidir. Her seferinde iyi performans sağlayabilmek için karışımdaki her tane boyutunun oranları belirlenmeli ve kaydedilmelidir. Karışımdaki tane boyutu dağılımı ve karışımın homojenliği, dökülebilir refrakterlerin kalitesi üzerinde etkili faktörlerdir [12].

Bileşenlerin oranları istenilen her dökülebilme uygulaması için gerekli fiziksel ve kimyasal özellik ve karakteristikleri sağlar. Dökülebilir refrakter bileşenlerinin niceliklerinin genel sınıflandırması Tablo.2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 : Dökülebilir Refrakterlerin Genel Kompozisyonu [13].

Bileşen	Ağırlıkça %
Agrega	40 – 80
Modifiye Ediciler	5 – 30
Bağlayıcılar	2 – 50
Karışımlar	< 1

Agregalar dökülebilirlerin iskelet yapısını oluşturur. İstenen kimyasal, mineralojik ve fiziksel özellikler agregaların birisi veya kombinasyonunu temel alarak sağlanır. Tablo 2.3'de dökülebilir refrakterlerde temel olarak kullanılan agregalar gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 : Alumina ve Alumina Silikat Agregalar [13].

Agrega	Al_2O_3/SiO_2 Ağ. %	Maks. Servis Sıcaklığı (°C)
Ergimiş Alumina / Beyaz	99 / 0	1870
Ergimiş Alumina / Kahverengi	94-98 / 1-2	1760
Boksit	84-90 / 5-7	1760
Mullit	74-76 / 19-24	1760
Kaolin	58-70 / 26-37	1760
Andaluzit	57-61 / 38-40	1760
Kil	40-47 / 49-55	1650
Propolit	13-30 / 65-80	1425
Fused Silika	0 / 99,7	1370

Dökülebilir refrakter üretiminde ilk aşama kırma-öğütme işlemidir. Bu aşamada yapılan işlemlerde malzeme istenen tane boyutuna getirilir. Dökülebilir refrakterlerde tane boyutunun ayarlanması çok önemlidir. Kırma-öğütme aşamasından sonra malzeme değişik tane boyutlarına ayrılır. Malzemeyi tane boyutlarına ayırmak, üretilecek refrakter malzemenin yoğunluk, porozite ve mekanik özellikleri açısından önemlidir. Tane boyutu ayarlamasından sonra refrakter agregaları, çimento, su ve gerekli katkı malzemeleri karıştırılır. Karıştırma işleminden sonra, malzeme paketlenip stoklanır [13].



Şekil 2.1 : Dökülebilir refrakter üretim akım şeması [13].

2.5 Refrakter Yapı İçinde Partikül Paketlenmesinin Prensipleri

Dökülebilir refrakterlerin ana yapısı iri taneli agrega içeriğinden etkilenmektedir. İri taneler arasındaki boşluklar ince, çok ince ve çimento tanelerinden oluşan viskoz bir sıvı ile dolmaktadır. Burada çimento bağlayıcı görevini taşır ve sertleşme sonrası dökülebilir ürünlerin katı faza geçmesini sağlar. Aynı zamanda ince taneli yapısı ile de paketlenme açısından önemli hale gelir [14].

Maksimum partikül paketlenmesi durumunda viskozite minimuma düşecektir. Maksimum paketlenme geniş tane boyut dağılımları ile elde edilebilir. Diğer yandan paketlenmenin maksimum olması durumunda taneler arası temas artacağından yeterli düzeyde akış özellikleri sağlayabilmek için sisteme dıştan mekanik bir etki uygulamak gerekecektir. Bu durum ince tanelerin iri tanelerin arasını doldurarak yoğun bir yapı sağlaması ve tanelerin birbiri üzerinde hareketlerinin kısıtlanmasıdır. İri tanelerin oranı böyle bir sistemdeki akış özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden biridir. İri tane oranının azalması durumunda akış özellikleri gelişecektir. Tane paketlenmesi üzerine yapılmış en temel iki çalışma Furnas ve Andreasen'in çalışmalarıdır. Andreasen, dağılımında bütün tane boyutlarınıın gösterildiği sürekli tane boyut dağılımlarının paketlenmesinde temel oluşturduğunu belirtmiştir. Furnas ise farklı boyutlu tanelerin paketlenmesine temel oluşturmaktadır [14].

Furnas'ın yaklaşımı daha çok ince tanelerin paketlenme üzerine etkisine yöneliktir. Furnas en iyi paketlenmenin, incelerin irilerin arasına girerek boşlukları doldurması yoluyla olabileceğini belirtmiştir. Bu nedenle ince tanelerin sistemdeki varlığı Furnas Denkleminin temelini oluşturur. Eğer üç farklı boyut varsa; orta boyutlu taneler iri taneler arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. İnce taneler ise, orta ve iri boyutlu tanelerin arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. Paketlenmeyi optimize etmek için iri tanelerin çaplarının ince tanelerinkine oranı ideal olarak çok büyük olmalıdır. Formülde Furnas Denklemi gösterilmiştir [14].

Furnas Denklemi:

$$\mathbf{CPFT/100 = r^{logD} - r^{logDs} / r^{logDL} - r^{logDs}}$$

CPFT = D'den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi

D = Ortalama Tane boyutu

D_s = Karışımdaki en küçük tane boyutu

D_l = Karışımdaki en büyük tane boyutu

r = Bir elekteki tanelerin hacminin bir sonraki elekteki tanelerin hacmine oranı

Andreasen denklemi, en küçük tane boyutunu (D_s) içermektedir. Bu yüzden Andreasen denklemi, en küçük boyut tarafında sonsuzluk ifade eder. Andreasen denklemindeki eksiklik burasıdır. Çünkü gerçek bir tane boyut dağılımının sonu vardır. Andreasen, dağılımının ilk boyut aralığından daha küçük taneler içermesi gerektiği gerçeğini göz ardı etmiştir. Bu problemin çözümüne yönelik olarak Andreasen denklemi ile Furnas denklemi birleştirilerek yeni bir bağıntı kurulmuş ve buna da " Değiştirilmiş Andreasen Denklemi" veya diğer adıyla "Dinger & Funk Denklemi" denilmiştir. Formülde gösterilen bu denklem, en küçük tane boyutu (D_s) ilave edilerek Andreasen'in çalışmasının değiştirilmesi ve Furnas denkleminin matematiksel olarak yeniden incelenmesiyle elde edilmiştir [14].

Andreassen Denklemi:

$$\mathbf{CPFT = (d / D_L)^q \, x100}$$

Modifiye edilmiş Andreassen (Dİnger and Funk) Denklemi:

$$\mathbf{CPFT = (D^q - D^q_a) / (D^q_L - D^q_s) \, x \, 100}$$

D_s = Karışımdaki en küçük tane boyutu

D_l = Karışımdaki en büyük tane boyutu

CPFT = D'den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi

Bu çalışmada tane boyut dağılımı Andreasen denklemine göre q= 0.31 olarak belirlenmiş ve hazırlanan karışımlarda yukarıda belirtilen q değerine bağlı kalınmıştır [14].

3. SİLİSYUM NİTRÜR SERAMİKLER

3.1 Genel Özellikler

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde kullanım alanı en çok olan mühendislik malzemelerinin başında gelir. İçten yanmalı motorların iç kısımlarının seramik malzemelerden yapılması ve silisyum nitrür seramiklerinin bu bölümlerde kullanıma uygunluğu, bu seramikler üzerindeki çalışmaların yapılmasını sağlamıştır [15].

Silisyum nitrür seramiklerin en önemli özellikleri olan yüksek sertlik, aşınma ve korozyon dirençleri, bu malzemelerin kesici uç takımları, öğütme bilyesi, yanma ve kaynak ağızlıkları gibi parçaların yapımında kullanılmalarını sağlamıştır [15].

Silisyum nitrür seramiklerinin yüksek sıcaklıkda oksidasyon dirençlerinin düşük olması kullanım açısından dezavantaj meydana getirir. Ancak, sağladığı hafiflik ve yüksek sıcaklık dayanımından ötürü motor parçalarının üretiminde önemli roller üstlenir [15].

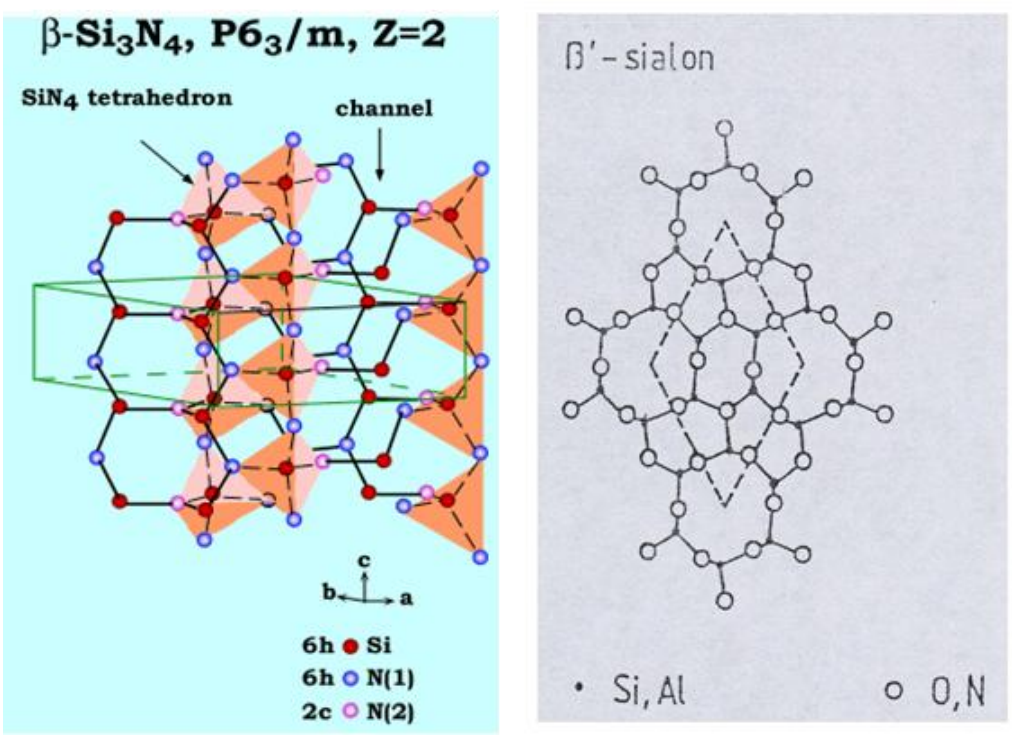
Saf Siliyum nitrür seramiklerinin katı faz sinterlenmesi güç olmakla beraber, sıvı faz sinterlenmesi ile önemli gelişmeler sağlanmıştır. Sinterleme sırasında sinterleşmeyi hızlandırmak ve kolaylaştırmak için gerekli olabilecek bazı katkılar (MgO, Y_2O_3, Al_2O_3, v.b.) kullanılmaktadır [16].

3.2 SiAlON Seramikleri

SiAlON, silisyum nitrat (Si_3N_4)'a dayanan seramik alaşımlarının genel bir isimdir. SiAlON seramikleri 1970'li yıllarda farklı çalışmalar yapan Japonya da bulunan Toyota Araştırma Laboratuvarları ve Newcastle Üniversitesi tarafından bulunmuştur. SiAlON seramiklerinin mühendislik seramikleri sınıfına yeralmasının en temel sebebi yüksek sıcaklık uygulamalarında (>1000°C) kullanılabilmesidir. 1350°C'lere kadar mekanik özelliklerini korur ve basınçsız sinterleme yöntemiyle yüksek yoğunlukta bir yapı sağlanabilir. İlerleyen yıllarda Sialon'un fazları ve özellikleri araştırılmaya devam edilmiş ve farklı fazlarının olduğu keşfedilmiştir. β-Sialon, α-Sialon ve AlN politipoid fazları bulunmaktadır. Günümüzde, Sialon seramikleri

yüksek teknoloji seramik malzemesi olarak kabul edilirler [18].

Silisyum (Si), aluminyum (Al), oksijen (O) ve azotun (N) kimyasal simgelerinin bir araya gelmesiyle oluşan "SiAlON", silisyum nitratın alumina, diğer oksitler ve nitrürlerle alaşımlandırılmasından oluşan katı eriyik olarak nitelendirilir [18].



Şekil 3.1 : Si-Al-O-N sisteminin kristal yapısı [19]

SiAlON sistemleri, aynı silisyum nitrat gibi α ve β olmak üzere iki kristalografik yapısı mevcuttur. Silisyum nitratın mukavemet ve tokluk, aluminanın inertlik ve kolay üretilebilirlik özelliklerini kendinde toplar. Çalışmaların büyük bir kısmı β-Sialonlar üzerine olup, β-Si_3N_4 yapısına Al_2O_3'nın girmesiyle, silisyumun aluminyumla, oksijeninde azotla yapıda bir değşiklik meydana getirmeksizin yer değiştirmesiyle oluşurlar [19].

SiAlON seramiklerinin yüksek sertlik, yüksek sıcaklıklarda üstün dayanım, iyi korozyon direnci ve diğer seramiklerle kıyaslandığında, düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmasından dolayı çok iyi termal şok direncine sahiptirler. Mühendislik uygulamalarında iki tip SiAION seramiği kullanılmaktadır [19].

Birincisi, SiAlON'nun β-Si_3N_4 yapısından elde edilen β- SiAlON 'dur. Genellikle Si_{6}-$zAl_zO_zN_{8-z}$ ($0< z \leq 4.2$) formülüyle tanımlanır. İkincisi ise genellikle $Mv+xSi_{12}$-m-nAlm+nO_nN_{16-n}'ile formüle edilen α-SiAlON'dur. α-SiAlON'un yapısı Al3+'nın

kısmen Si4+'ün ve O2- iyonlarıyla da N3- yerini aldığı Si_3N_4 ve Al_2O_3 katı çözeltisidir [30]. α ve β- SiAlON seramiklerinin karşılaştırılması Tablo 3.2 de verilmiştir [20].

Çizelge 3.1 : α ve β- SiAlON seramiklerinin karşılaştırılması [20].

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

SiAlON sistemi dört elementten oluşur, her köşede bu elementlerden birinin yer aldığı bir eşkenar dörtgen ile tarif edilir. SiAlON'ların bağları kovalent olmasına rağmen, elementlerin normal yüklerini ve yük ekivalentlerini kullanmak bu sistemleri tarif etmek için daha elverişlidir. Şekil 3.1'de verilen tedrehedral diyagramda gösterildiği gibi tedrahedralin her bir kenarı boyunca 12 yük ekivalenti bulunur [21].

3.2.1 α-SiAlON Seramikler

α-SiAlON, α-Si_3N_4 birim hücresi üzerinde oluşmuş bir katı çözeltidir. Genel ifadesi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M: Mg, Li, Ca, Y, ve Ce'dan Lu'ya kadar diğer toprak elementlerini kapsamaktadır. α-SiAlON'un birim hücresinde atomlar arası boşluklar bulunur, bu boşluklara sisteme ilave edilen atomlar girmektedir. İlk önce yer değişimi β-SiAlON'unki gibi Si ve N atomları, eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci aşamada ise, yer değişimi Si+4 iyonu ile Al-3 iyonu arasında olur. Bu yer değiştirme sonucunda meydana gelen yük dengesizliğini, yapıya giren ve M ile gösterilen katyon dengeler. α-SiAlON'un genel gösterimi $MxSi_{12}$-(m+n)Al(m+n)OnN_{16-n} şeklin yapılır [22].

Burada formülasyonda x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini m ve n değerleri ise Si_3N_4 yapısında meydana gelen yer değişiminin miktarını ifade eder. X değeri m değerinin katyonun valansına bölünmesi ile bulunur [23].

α-SiAlON'un oluşumu sırasında sıvı faz miktarında azalma metal katyonlarının yapıya girmesinden dolayıdır. Bu durum yoğunlaşmanın zorluğundan kaynaklanır. Bu özellik yapının yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri yönünden önemlidir, fakat katyon oranının fazla olması durumu ise yüksek sıcaklık özelliklerinin oluşan sıvı fazdan kötü yönde etkilenmesine meydan verebilir [23].

α-SiAlON geleneksel olarak eş eksenli tanelerden meydana gelir. Yapısından dolayı çubuksu tanelerden oluşan β-SiAlON'a göre daha düşük kırılma tokluğuna vardır. Diğer yandan farklı boyutlardaki atomlardan meydana geldiklerinden dolayı ısıl iletkenlikleri düşüktür. Bu nedenle β-SiAlON'lara göre kıyasla daha düşük termal şok dayanımları vardır [23].

3.2.2 β-SiAlON Seramikler

Atomik düzlemlerinden dolayı β-SiAlON'lar silisyum nitrürle benzer mekanik ve fiziksel özellikler gösterirler. Bu özellikler yüksek mukavemet, düşük genleşme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı, yüksek termal şok direnci, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci sayılabilir [21].

Si_3N_4 içerisine katkı elemanı olarak alümina kullanıldığında alüminyum atomları ile silisyum atomlarının, oksijen atomları ile de azot atomlarının kısmen yer değiştirdikleri belirlenmiştir. β-Si_3N_4'lerde yapısal bir değişim olmadan Si_3N_4 ile Al_2O_3 arasında yeralan bir katı eriyik meydana gelir. Oluşan β-SiAlON'un genel formülü silisyum nitrürün birim hücresi (Si_6N_8) esas alınarak $Si_{6-z}AlzOxN_{8-z}$ şeklinde olur. β-SiAlON fazının bileşiminde z değeri 0 ile 4.2 arasında değişebilir. Formülde yer alan z silisyum atomları ile yer değiştirebilen alüminyum atomlarının sayısını gösterir. Bu bileşik kimya terminolojisinde oksinitrür olmasına rağmen genel olarak ticari kullanımda ve literatürde SiAlON olarak isimlendirilir. β-SiAlON yapısındaki seramik malzemeler genellikle Si_3N_4, Al_2O_3 ve AlN veya Si_3N_4, SiO_2 ve AlN tozlarının karışımından üretilmektedir [21].

SiAlON'un buhar basıncı katı çözelti olmasından dolay silisyum nitrürünkinden daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan oksit ilavelerle birlikte (MgO, Y_2O_3), düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu sağlanır. Oluşan bu sıvı fazın miktarının kontrolü ile basınçsız sinterleme ve malzeme üretimine imkan verir. Bununla birlikte düşük sıcaklıkta sinterlerme tane büyümesini engeller, bu sayede de küçük tane

boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır. Ayrıca düşük buhar basıncı yüksek sıcaklıkta buharlaşmayı ve ayrışmayı önlediğinden ötürü, β-SiAlON termodinamik olarak β-Si_3N_4'den daha kararlı bir yapıdadır [24].

β-SiAlON'un özellikleri tablo 3.3'de gösterilmiştir. β-SiAlON'un z değeri arttıkça termal genleşme katsayısı, termal iletkenliği ve elastik modülü düşer.

Çizelge 3.2 : β-SiAlON'un özellikleri (20°C) [25]

Üç nokta eğme mukavemeti	945 MPa
Çekme mukavemeti	450 MPa
Basma mukavemeti	3500 MPa
Young modülü	300GPa
Sertlik	1800 HV 0,5
Kırılma tokluğu (K_{IC})	7,7 MPa $m^{1/2}$
Poisson oranı	0,23
Yoğunluk	3,25 g/m^3
Termal genleşme katsayısı, (0-1200^{0}C)	3,06x10^{-6}/'C
Termal iletkenlik, (20^{0}C)	22 $Wm^{-1}K^{-1}$
Elektrik direnci, (20^{0}C)	10^{10}
Isıl şok direnci (suda soğutulmuş)	900^{0}C
Sürtünme katsayısı, (Sialon-Sialon)	0,04

3.2.2.1 β-Sialon seramiklerinin üretim yöntemleri

β-Sialon seramiklerinin üretim yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

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

$$\mathbf{Al_2O_3 + 2Si_3N_4 = Si_4Al_2O_2N_6 + Si_2N_2O}$$

2. Si_3N_4'ın reaksiyon ile bağlanması (reaction-bonding)

$$\mathbf{3Si + Al_2O_3 + Al + 5/2N_2 = Si_3Al_3O_3N_5}$$

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

$$\mathbf{3Al_2O_3.2SiO_2 + 15C + 5N_2 = 2Si_3Al_3O_3N_5 + 15CO}$$

4.Metalik aliminyum ile redüksiyon ve nitrürleme

$$\mathbf{2SiO_2 + 4Al + 2N_2 = Si_2Al_4O_4N_4}$$

Ekonomik olarak mevcut en pahalı yöntem, Si_3N_4'ün maliyetinin yüksek olmasından

dolayı bir numaralı yöntemdir. Diğer yöntemler kısmen daha ucuzdur [26].

β-Sialon seramiklerini şekillendirme yöntemleri ise şöyle sıralanabilir;

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

3.2.2.2 Reaksiyon sinterleme yöntemiyle β-sialon üretimi

Reaksiyon sinterleme, sinterleme sırasında toz karışımında reaksiyonun meydana geldiği bir yöntemdir. Bu yöntemle aşağıdaki reaksiyonlara göre oksit ve nitrür toz karışımlardan β-Sialon üretimi sağlanır.[27]

$$\mathbf{Si_3N_4 + 3SiO_2 + 6AlN = 2Si_3Al_3O_3N_5}$$

$$\mathbf{Si_3N_4 + Al_2O_3 + AlN = Si_3Al_3O_3N_5}$$

Reaksiyon sinterleme yöntemiyle üretilecek tozların yüzey alanı, saflığı, tane boyutu ve yüzey tabakalarının varlığı gibi özelliklerinden ve sinterleme süresi, sıcaklığı ve gaz basıncı gibi sinterleme parametrelerinden etkilenmektedir [27].

Reaksiyon sinterleme işleminden önce yaş ürün eldesi için toz öğütme, karıştırma, presleme ve bağlayıcı uçurma kademelerini içeren ön hazırlık işlemlerine tabi tutularak ürün eldesi sağlanır. Toz hazırlama işlemi 0.5-300 saat süreyle tozların alumina veya silisyum nitrür bilyalarla yaş öğütme, kalıpta presleme ve izostatik presleme aşamalarını kapsar. Öğütme sürelerinin uzun olması, toz karışımın sinterlenebilirliğini arttırır. Kullanılan tozların tane boyutunun ince olması daha yoğun SİAlON numunelerinin elde edilmesini sağlamaktadır [26]

Hazırlanan toz karışım bileşimi β-Sialon bölgesi boyunca veya β-Sialon bölgesini kesecek şekilde değişebilir. Genellikle $AlN/Al_2O_3/Si_3N_4$ karışımının sinterlenebilirliği artan z değeri ile artmaktadır. Fakat artan z değeri tane boyutunun büyümesine, bunun yanında sertlik ve kırılma tokluğununda düşmesine neden olur. Reaksiyon sinterleme işleminde, toz karışımının sinterlenebilirliğini arttırmak için

çeşitli ilaveler (CaO, MgO, Y_2O_3, Li_2O vb.) kullanılır. Bu oksitli ilaveler silisyum nitrür yüzeyinde mevcut silisyumoksit veya silisyum oksinitrür tabakasıyla yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek bir oksinitrür sıvı fazı meydana getirir. Bu sıvı fazın oluşum sıcaklığı, sinterleme işleminin yapılabileceği minimum sıcaklığı işaret eder [27].

Basınçsız sinterleme işlemi 1 atm. azot basıncında 1700°C - 1760°C sıcaklıkları arasında 2-4 saatlik sürelerde gerçekleştirilir. Eklenecek sinterleme ilavelerine göre sinterleme sıcaklık ve sürelerinde düşmeler oluşabilir [27].

3.2.2.3 β-Sialon seramiklerinin sinterlenme karakteristiği

Si-Al-O-N sisteminin bağ yapısı oluşurken Si_3N_4 kristali ile Al_2O_3 kristalinde aluminyumun silisyumla, oksijenin azotla yer değiştirmesi söz konusudur. Si atomunun O atomuna karşı yüksek afinitesi nedeniyle, sinterleme sırasında ortamın mümkün olduğu kadar O_2 atmosferinden korunması şarttır. Bu nedenle β-Sialon seramiklerinin sinterlenmesinde azot atmosferli ortam kullanılır. Bazı durumlarda, O_2 ile etkileşimi en aza indirmek amacıyla numune nitrür tozları (BN vs.) eklenmiş SiAlON tozları içine gömülerek sinterlenir. Nitrür tozunun eklenmesinin sebebi koruyucu olarak kullanılan tozların sinterlenmesini engellemektir [28, 22].

Üretim yöntemlerinde de görüldüğü gibi β-SiAlON sinterleme sıcaklığı şekillendirme ve üretim yöntemlerine göre farklılık gösterebilir. Sıcak izostatik presleme yönteminde sinterleme sıcaklığı 1750°C'nin üstündeyken, diğer yöntemlerde 1450°C-1650°C arası değişir. Sinterleme zamanı için ise belirli bir kriter yoktur, 1 saat ile 10 saat arası değişmebilir. SiAlON-Korundum yapısı için sinterleme zamanının artmasıyla, cürufa karşı ıslanmazlığın arttığı gözlenmiştir. Sialon seramiklerinin en önemli özellikleri yüksek sıcaklık dayanımları yanında, basınçsız ortamda yoğun bir yapı elde edilebilmesidir. Bu şekilde yoğun bir yapının oluşmasının nedeni kristaldeki silisyum ile oksijenin tane sınırlarında camsı bir faz oluşturup boşlukları doldurmasıdır. Ancak bu camsı faz yüksek sıcaklıklarda sıvı faza dönüşüp refrakterin dayanımını olumsuz yönde etkileyebilir. Bu durumu önlemek için yapıya sinterleme ilavesi olarak %3-5 oranında yitrium oksit (Y_2O_3) katılır. Yitrium oksit tane sınırlarında kristalin bir yapı oluşturarak yoğun bir yapı oluşumunu sağlar ve yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşumunu engeller. Ayrıca Y_2O_3'in sinterleme sıcaklığını ve zamanını azalttığıda görülmüştür. SiAlON-

korundum yapısında ise korundum (α-Al_2O_3) yitrium oksitin görevini alır ve aynı şekilde tane sınırlarını doldurur. Yüksek sıcaklığa dayanımı yüksek olan korundum, yüksek sıcaklıklarda da yapıya olumlu katkılar sağlamaktadır. Böylece yüksek maliyetli olan yitrium oksitin yapıya katılmasına ihtiyaç kalmayabilmektedir [28, 22].

3.2.2.4 β-Sialon seramiklerinin kullanim alanlari

β-SiAlON'un en iyi uygulama alanları, yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, yüksek termal şok direnci ve yüksek termal kararlılık gerektirmesi nedeniyle metallerin işlenmesinde kesici uç olarak kullanılmasıdır. β-SiAlON seramikler termal şok direnci, yüksek sıcaklık mukavemeti ve elektriksel yalıtkanlıkları sayesinde kaynak teknolojisin kullanılabilmektedir [28, 22].

Refrakter malzeme sektöründe yüksek sıcaklıklarda değişik korozif ortamlara dayanıklı ve termal kararlılık iyi malzeme gereksiniminden dolayı, ergimiş demir ve demir dışı metallere dayanıklı ve termal şok direnci digger oksit seramik malzemelere göre daha yüksek olan β-SiAlON refrakter malzeme üretiminde geliştirilerek kullanımını sağlamıştır [28, 22].

SiAlON çelik dahil çoğu ergimiş metale karşı yüksek direnç gösterirler. Ancak cürüflarından etkilenirler. SiAlONlar döküm ve metal püskürtme işlemlerinde döküm kalıbı ve vakum kalıbı altında hassas döküm işlemlerinde kullanılan potaların üretiminde kullanılır. Ayrıca SiAlON bağlı silisyum karbür tuğlalar yüksek mukavemet ve alkali dirençlerinin yüksek olmasından dolayı yüksek fırında silisyum karbür tuğlaların yerine kullanılabilmektedir [28, 22].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yaklaşık 40 yıldır nitrür bünyelerin hazırlanışı ve teknik uygulamaları üzerine yoğun araştırmalar yapıldı. Bu malzemelere ait sonuçlarda hepsinin içinde en ilgi çekenleri; mükemmel mekanik özellikleri, yüksek oksidasyon dirençleri, yüksek korozyon dirençleri, termal şok vb. dirençleriydi [29].

Silisyum nitrür'e adanan yoğun araştırmalar genel adı "SiAlON" olan oksinitrat bünyenin eldesiyle sonuçlandı. Bu grubun temel bünyesi ß-Si_3N_4 üzerinden oluşan ß-SiAlON ($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-Z}$)'dur. Burada nitrojen atomları kısmen oksijen atomlarıyla, silikon atomları da alüminyum atomlarıyla yer değiştirir [29].

Sialonların mekanik özellikleri sinterlenmiş silisyum nitrürden daha gelişmiş olduğu yapılan araştırmalar sonucu belirlenmiştir. Tablo.1'de SiAlON seramiklerin Si_3N_4 ile özelliklerinin karşılaştırılması yer almaktadır [29].

Çizelge 4.1 : SiAlON ve Si_3N_4 seramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik		Birim	Si_3N_4	SiAlON
Hacim Ağırlığı		(g/cm^3)	3,20	3,12-3,25
Kırılma Muk.	25ºC	(MPa)	700-1000	600-960
	200ºC	(MPa)	300-600	300-900
Young Modülü		(MPa)	300	280
Termal İletkenlik Kats.		W/mK (20 ºC)	25-40	10
Termal Genleşme Kats.		(20-1000 ºC)1x 10^6 K^{-1}	2,5-4,0	3,0
Termal Şok Kritik Sıc.		K	400-500	500

Ancak, nitrür seramiklerin uygulama alanları sınırlıdır. Bunun nedeni de göreceli olarak yüksek maliyet ve en yüksek parametrelerde yoğunluk gibi özel teknolojik toz hazırlama sorunlarıdır. Sonuç olarak araştırmalar daha ekonomik teknolojiler ve sialon taşıyıcı bünyeler üzerinde sürdürülmektedir [29].

Bu çalışmada amaç, Alumina bazlı dökülebilir refrakterlerin genel refrakterlik özellikleri üzerinde SiAlON ilavesinin etkilerinin gözlenmesi ve genel refrakterlik özelliklerinin daha da geliştirilmesidir.

4.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

4.1.1 β-SiAlON

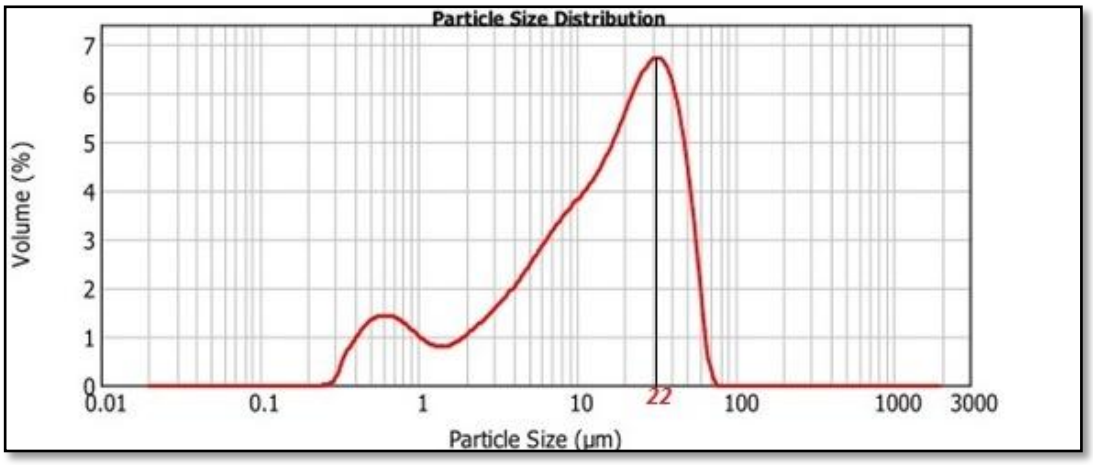
Deneylerde kullanılan Nabaltec firmasına ait Nirtosial 50 isimli β-SiAlON tozunun X-Işını Difraksiyonu ile elde edilmiş faz analizi şöyledir:

- Ana faz : β-SiAlON
- İkincil faz : α-Al_2O_3
- Diğer fazlar : SiO_2 ve O'-SiAlON

Çizelge 4.2 : Deneylerde kullanılan ALCAN Nitrosial50 β-SiAlON tozunun kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Bileşim (ağ. %)			
N_2	21		
O_2	19		
Si	30		
Al	25		
Fiziksel Özellikler			
Hacim Ağırlığı (gr/cm^3)	3.2		
Özgül Yüzey Alanı (m^2/gr)	1.8		
Termal İletkenlik Katsayısı (W/m°C)	250°C		1000°C
	1.07		0.93
Termal Genleşme Katsayısı (K^{-1})	0-600°C	600-1000°C	1000-1400°C
	$3,60.10^6$	$4,50.10^6$	5.10^6
Özgül Isı (J/kgK)	100°C	400°C	1000°C
	649	529	716

- Yüksek sıcaklık sertliği,
- 1600°C'den yüksek sıcaklıklarda kararlılık,
- Sıvı cüruflara karşı yüksek direnç,
- Demir oksit içeren cüruflara karşı düşük afinite,
- Düşük ısıl genleşme katsayısı,



Şekil 4.1 : Nitrosial 50 tane boyut dağılımı



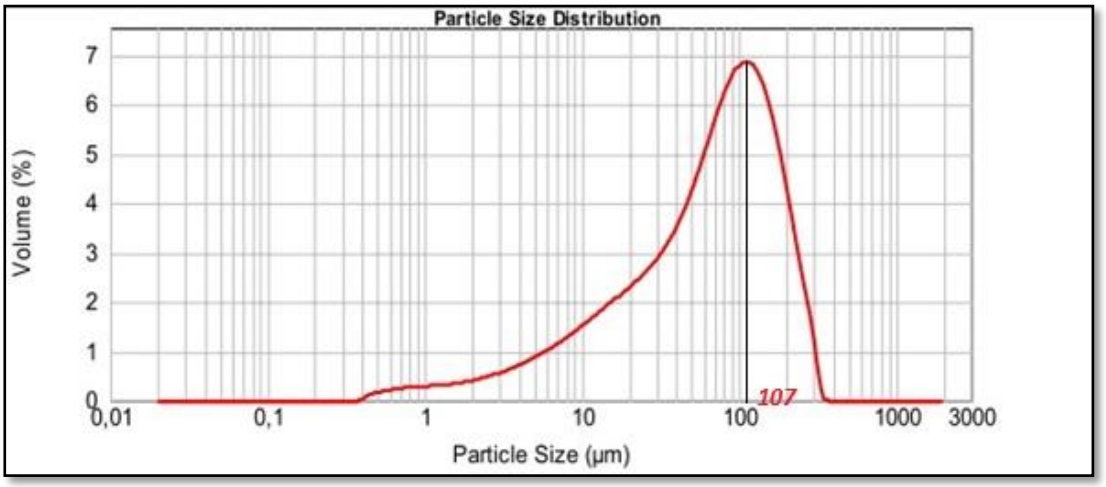
Şekil 4.2 : Nitrosial 50

4.1.2 Tabular alumina

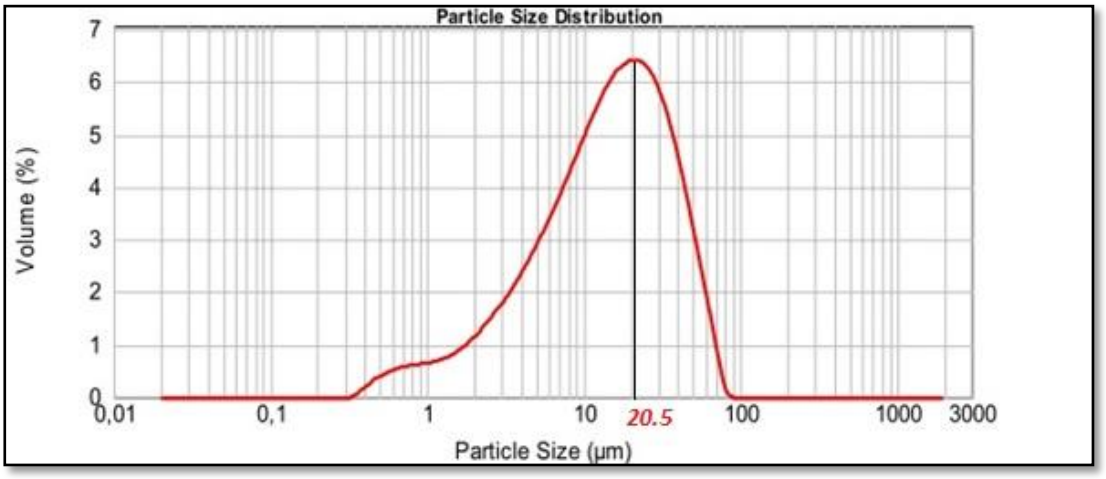
Tabular alumina taneleri iri α-alumina kristal yapısı, büyük oranda kapalı porozite ve çok az miktarda görünür porozite ile düşük su emme özelliklerine sahiptir. Tabular alumina, mikro yapısı ve por boyut dağılımı özellikleriyle yüksek termal şok dayanımı da sağlamaktadır [8].

Çizelge 4.3 : Deneylerde kullanılan Almatis firmasına ait T60/64 isimli tabular aluminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

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



Şekil 4.3 : Tabular Alumina-1 tane boyut dağılımı



Şekil 4.4 : Tabular Alumina-2 tane boyut dağılımı



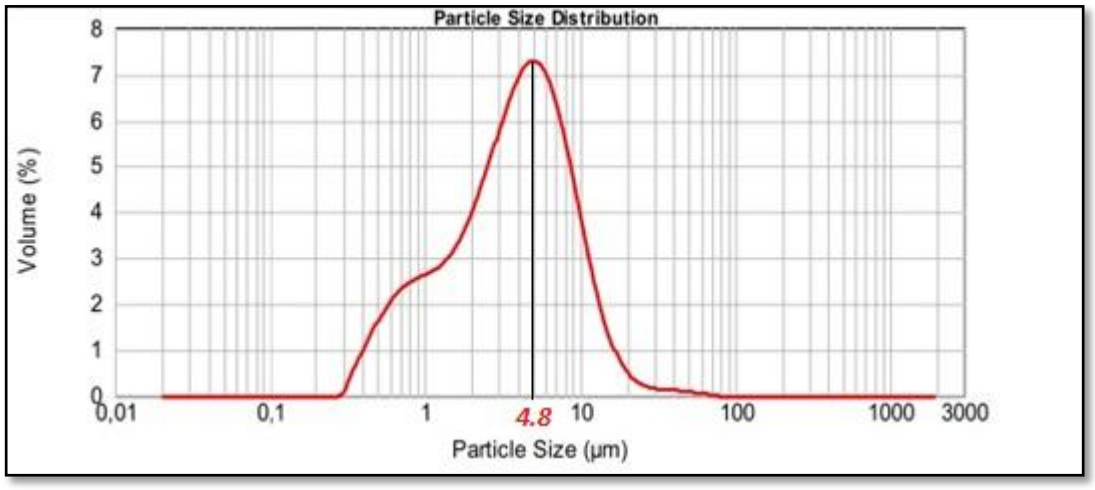
Şekil 4.5 : Tabular Alumina

4.1.3 Reaktif alumina

Reaktif alumina çok ince taneli ve düşük sodalı alumina sınıfına girmektedir. Çok ince taneli reaktif alumina büyük yüzey alanına sahiptir ve ince kristalli yapısı ile sinterleşme sırasında yoğunlaşmayı teşvik ederek sinterlenmeyi hızlandırır. Reaktif aluminaların ince taneli yapısı, tanelerin paketlenme özelliğini de geliştirmektedir [9].

Çizelge 4.4 : Deneylerde kullanılan Pechiney firmasına ait PAR isimli reaktif aluminanın kimyasal bileşimi ve özgül yüzey alanı.

Kimyasal Analiz (ağ. %)	
Al_2O_3	99.80
Na_2O	0.35
Fe_2O_3	0.02
SiO_2	0.01
CaO	0.02
Özgül yüzey alanı (m^2/gr)	2.72



Şekil 4.6 : Reaktif Alumina tane boyut dağılımı



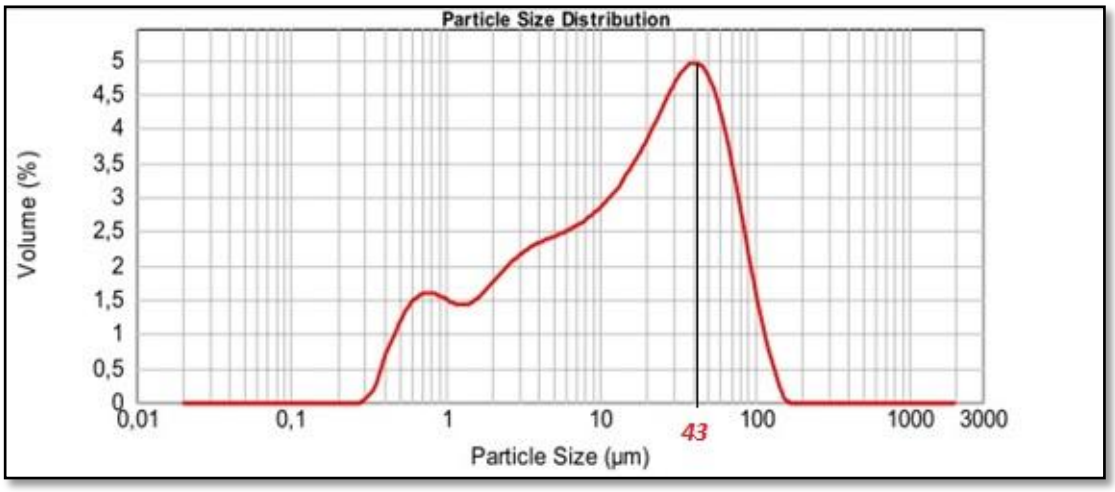
Şekil 4.7 : Reaktif Alumina

4.1.4 Çimento

Çimento dökülebilir refrakterlerde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Yüksek refrakterliğe sahip karışımlarda genellikle %70-80 Al_2O_3'lı çimentolar kullanılmaktadır. Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde CaO oranının düşmesiyle birlikte düşük sıcaklıkta ergiyen fazların miktarı azalır ve böylece malzemenin yüksek sıcaklıktaki performansı artar [10].

Çizelge 4.5 : Deneylerde kullanılan Almatis firmasına ait CA14M isimli çimentonun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Analiz (ağ. %)	
CaO	26-30
Al_2O_3	69-71
Na_2O	0.30
SiO_2	0.30
Fe_2O_3	0.20
MgO	0.40
Tane boyutu	
-45 mikron	82 (%)



Şekil 4.8 : CA14M çimento tane boyut dağılımı



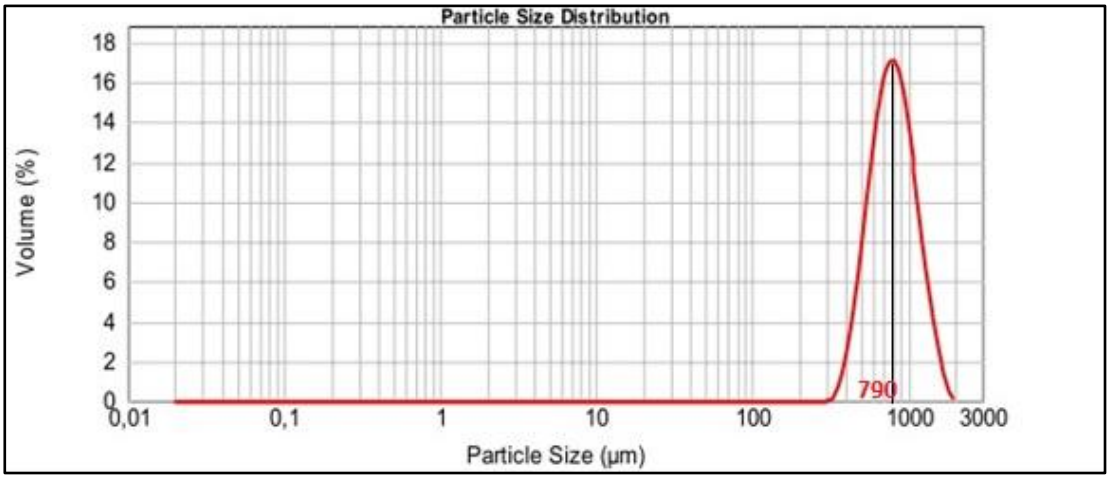
Şekil 4.9 : Çimento

4.1.5 Spinel

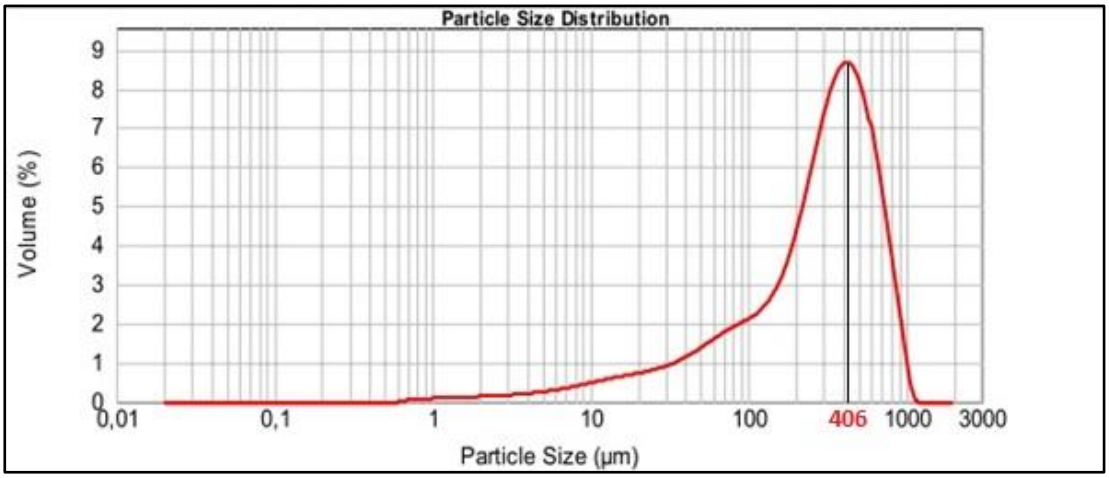
Düşük termal genleşme, yüksek termal şok direnci, cüruf korozyonuna karşı yüksek dayanım, ve kimyasal kararlılık magnezya-alümina spinel malzemelerin karakteristikleridir [11].

Çizelge 4.6 : Deneylerde kullanılan Almatis firmasına ait AR78 isimli spinelin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri.

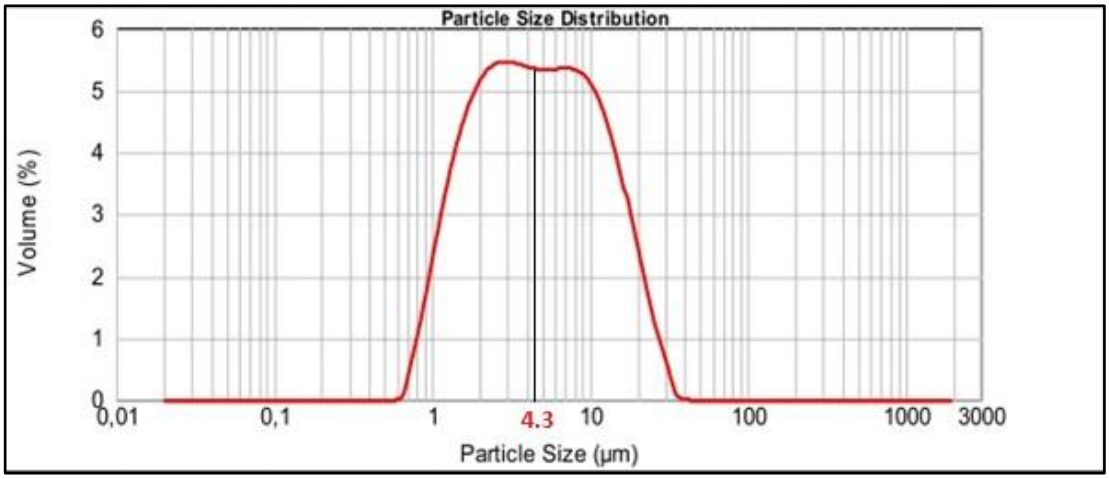
Kimyasal Analiz (ağ. %)	
Al_2O_3	74.0
MgO	20.5 – 24.0
Fe_2O_3	0.15
SiO_2	0.10
CaO	0.24
Na_2O	0.09
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	3.3
Görünür Porozite (%)	1.8
Su Emme (%)	0.5 – 0.8



Şekil 4.10 : Spinel-1 tane boyut dağılımı



Şekil 4.11 : Spinel-2 tane boyut dağılımı



Şekil 4.12 : Spinel-3 tane boyut dağılımı



Şekil 4.13 : Spinel

Çizelge 4.7 : Kullanılan Hammaddelerin "Malvern Mastersizer 2000" cihazında lazer yönetmiyle elde edilmiş d(0.5) değerleri.

HAMMADDE	d (0.5)µm
SiAlON	22
Spinel-1	790
Spinel-2	406
Spinel-3	4.5
Çimento	43
Reaktif Alümina	4.8
Tabular Alümina-1	107
Tabular Alümina-2	20.5

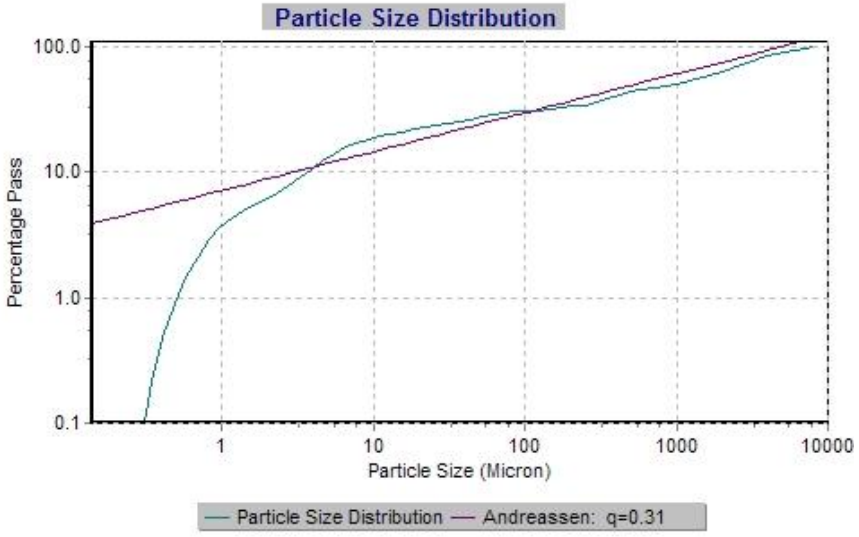
4.2 Çalışmada Kullanılan Karışımlar ve Yapılan Testler

Hazırlanan 4'lü deney grubundaki karışımlarda SiAlON içermeyen baz karışımla kıyaslamalı olarak %5 - 10 - 15 - 25 SiAlON ilaveli 4 karışım denenmiştir. SiAlON içeriğinin artırıldığı oranda tabular alümina içeriği azaltılmıştır.

Çizelge 4.8 : SIAL - 00 / 01 / 02 / 03 / 04 Karışımları

(%)	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03	SIAL-04
Tabular Alumina	68	63	58	53	43
Spinel	14	14	14	14	14
Reaktif Alumina	13	13	13	13	13
Çimento	5	5	5	5	5
SiAlON	0	5	10	15	25

Baz karışım olan SIAL-00'ın tane boyut dağılımı grafiği Elkem firmasının internet sitesinden ücretsiz olarak sağlanabilen EMMA isimli bir program yardımıyla; kullanılan her hammaddenin tane boyut dağılımı verilerinin ve yoğunluk bilgilerinin ve sonrasında kullanılan hammaddelerin yüzdelerinin programa girilmesi sayesinde belirlenmiştir. Bu işlem sonucunda baz karışımın q değeri 0.31 olarak tespit edilmiştir. Bu q değeri, karışımımızın titreşim altında geleneksel dökülebilir bir refrakter harç karışımı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14 : Tane Boyut Dağılımı Grafiği (q= 0.31)

Tablo 4.8.'de kayıtlı karışımlardan Görünür Porozite-GP, Yoğunluk testleri, Soğukta Basma Mukavemeti-SBM ölçümleri, 110°C-1000°C ve 1500°C sıcaklıklarda

sinterleme için gerekli adetlerde 50x50x50 mm ölçülerinde küp numuneler döküm yoluyla şekillendirilmiştir. Dökülen numuneler 24 saat kalıp içerisinde ilk mukavemetlerini aldıktan sonra kalıptan çıkartılarak 110°C / 18 saat, 1000°C / 2 saat ve 1500°C / 2 saat olacak şekilde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen numuneler, TS 4633 EN 993-1 Standardına göre suda kaynatma yöntemiyle Görünür Porozite-GP (%), Yoğunluk (g/cm^3) ve ASTM C-133 Standardına göre de Soğukta Basma Mukavemeti-SBM (kg/cm^2) testlerine tabi tutulmuştur.

Ayrıca Tablo 4.8.'de yeralan her bir test grubu için, küp numunelerle aynı laboratuvar şartlarında, içlerinde 25x25x25 mm ölçülerinde silindirik boşluk bulunan, dış ölçüleri 50x50x50 mm ebatlarında olan 2'şer adet cüruf testi numuneleri de hazırlanmıştır. Test sıcaklıkları 1500°C ve 1600°C olarak belirlenmiştir. Testlerde Tablo 9.'da kimyasal analizi verilen pota cüruf tozu kullanılmıştır ve her numunenin içersindeki boşluğa uygun miktarda ve eşit ağırlıkta cüruf doldurulmuştur. Tüm cüruf testleri normal atmosferde gerçekleştirilmiştir.

4.3 Test Sonuçları

Bu karışımlardan hazırlanan numunelere uygulanan fiziksel test sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.3.1 Fiziksel ve mekanik test sonuçları

110°C / 1000°C / 1500°C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin Görünür Porozite-GP, Yoğunluk ve Soğukta Basma Mukavemeti-SBM test sonuçları aşağıdaki tablolarda verilmiştir. Tüm veriler 3'er adet numunede yapılmış ölçümlerin ortalama değerlerdir.

4.3.1.1 Hava ortamında elde edilen test sonuçları

Çizelge 4.9 : 110°C/18 saat numunelerinin test sonuçları

	110° C KURUTMA SONRASI				
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03	SIAL-04
GP (%)	15	15	16	18	22
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	2,9	2,9	2,8	2,6
SBM (kg/cm^2)	41	40	44	25	17

Hava ortamında elde edilmiş 110°C test sonuçlarına baktığımızda; SiAlON ilavesiyle ve bu ilave oranının artışıyla birlikte %görünür porozite oranının arttığını ve buna bağlı olarak yoğunluk değerlerinin ve soğukta basma mukavemeti değerlerinin azaldığını görmekteyiz. Ancak mukavemetteki bu azalma SIAL-02 karışımından sonra kendini göstermektedir. SIAL-01 ve SIAL-02 karışımlarındaki porozite artışı ve yoğunluk düşüşleri az bir miktarda olduğundan dolayı mukavemetteki düşüşde az miktarda olmuştur hatta SIAL-02 karışımında mukavemet az bir miktar artış bile gösterimştir.

Çizelge 4.10 : 1000°C/2 saat numunelerinin test sonuçları

	1000° C KURUTMA SONRASI				
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03	SIAL-04
GP (%)	18	18	19	24	26
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	2,9	2,8	2,7	2,6
SBM (kg/cm^2)	32	36	42	32	22

Hava ortamında elde edilmiş 1000°C test sonuçlarına baktığımızda; görünür porozite ve yoğunluk değerlerinde eğilimin 110°C'deki eğilimle benzer şekilde, artan SiAlON ilavesiyle porozite artışı ve yoğunluk düşüşü şeklinde olduğunu görmekteyiz. Soğukta basma mukavemeti değerlerindeki değişim ise aslında 110°C'deki ile benzemekle birlikte buradaki mukavemet değerlerinin SIAL-02 karışımına kadar bir miktar artış göstermesi yönündedir. Buradan sonra SiAlON ilavesi mukavemet değerlerini olumsuz yönde etkilemiş ve SIAL-04 karışımında baz karışım olan SIAL-00'ın bile altında kalmıştır.

Çizelge 4.11 : 1500°C / 2 saat numunelerinin test sonuçları

	1500° C SİNTERLEME SONRASI				
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-03	SIAL-04
GP (%)	18	14	16	20	21
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	3,0	2,9	2,8	2,6
SBM (kg/cm^2)	148	130	114	66	20

Hava ortamında elde edilmiş 1500°C test sonuçlarına baktığımızda; 110°C ve 1000°C'de görülen davranışlar aynı şekilde burada da görülmektedir, SiAlON ilavesi arttıkça porozite artmakta, yoğunluk düşmekte ve dolayısıyla makavemette

düşmektedir. Buradaki dikkat çeken nokta ise SIAL-02 karışımına yine kadar mukavemet düşüşü olmakla beraber burada sonraki karışımlarda yaşanan mukavemet düşüşü daha fazla oranda gerçekleşmektedir. SIAL-02'ye kadarki mukavemet düşüşü yaklaşık %23 iken SIAL-03'deki mukavemet düşüşü yaklaşık %55'dir. SIAL-04'de ise bu düşüş yaklaşık %86 olarak gerçekleşir yani neredeyse mukavemet kalmamaktadır.

Bu noktaya kadar ki test sonuçlarından SIAL-02'den sonraki karışımlardaki SiAlON ilavesinin (%15 ve 25) fiziksel özellikleri oldukça fazla derece olumsuz etkilediği görülmüştür ve bu nedenle hava ortamındaki çalışmaların bundan sonraki kısımları SIAL-00-01-02 karışımları üzerinden yürütülmüştür. Sinterleme süresini uzatarak bu durumun fiziksel özellikler üzerindeki etkilerini görmek amacıyla karışımlar 1300°C, 1500°C ve 1700°C'de 5'er saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemlerin sonucundan elde edilen test sonuçlarıda aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Çizelge 4.12 : 1300°C/5 saat numunelerinin test sonuçları

	1300° C/5h		
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02
SU (%)	5,7	6,3	6,7
GP (%)	19	16	18
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	2,9	2,9
SBM (kg/cm^2)	132	144	109

Hava ortamında elde edilmiş 1300°C test sonuçlarına baktığımızda; SiAlON ilavesi arttıkça porozite değerlerinin yükseldiğini, yoğunluk değerlerinin düştüğünü ve bununla bağlantılı olarak da mukavemet değerlerinin düşüş gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 4.13 : 1500°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları

	1500° C/5h		
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02
SU (%)	5,7	6,3	6,7
GP (%)	18	14	16
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	3,0	2,9
SBM (kg/cm^2)	156	176	110

Hava ortamında elde edilmiş 1500°C test sonuçlarına baktığımızda; 1300°C sonuçlarına benzer olarak SiAlON ilavesi arttıkça porozite değerlerinin yükseldiğini, yoğunluk değerlerinin düştüğünü ve bununla bağlantılı olarak da mukavemet değerlerinin düşüş gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 4.14 : 1700°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları

	1700° C/5h		
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02
SU (%)	5,7	6,3	6,7
GP (%)	16	19	27
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	2,9	2,5
SBM (kg/cm^2)	289	41	65

Hava ortamında elde edilmiş 1700°C test sonuçlarına baktığımızda; 1300°C ve 1500°C sonuçlarına benzer olarak SiAlON ilavesi arttıkça porozite değerlerinin yükseldiği, yoğunluk değerlerinin düştüğü ve bununla bağlantılı olarak da mukavemet değerlerinin düşüş gösterdiği görülmüştür. Ancak burada dikkat çeken nokta, bu sıcaklıkta SiAlON ilavesi ile yaşanan mukavemet düşüşleri diğer sıcaklıklara göre daha fazla olmuştur. SIAL-01'de yaşanan mukavemet düşüşü yaklaşık %86, SIAL-02'de yaşanan mukavemet düşüşü yaklaşık %78 olmuştur. Bu durumda literatürde de belirtildiği gibi SiAlON'un yapısının 1600°C'den sonra bozulmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Ancak yine sonuçlardan da görüleceği gibi SiAlON ilavesinin belli bir miktar artışı SIAL-02'de olduğu şekilde yapısının bozulmasına rağmen mukavemetteki düşüşü bir miktar daha yükselme eğiliminde tutmuştur.

4.3.1.2 İndirgen ortamda elde edilen test sonuçları

Hava ortamında elde edilen sonuçlardan sonra karışımların daha uzun sinterleme sürelerinde ve yüksek sıcaklıklardaki davranışlarını incelemek amacıyla indirgen atmosferde çalışmaya 1300°C, 1500°C ve 1700°C'de 5 saatlik sinterlemeler ile devam edilmiştir.

1300°C test sonuçlarına baktığımızda; SiAlON ilavesiyle birlikte su miktarındaki artıştan porozitenin SIAL-02 karışımına kadar etkilenmediği görülüyor (Sabit %19).

SIAL-04'de ise porozitenin birden %3 oranında arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.15 : 1300°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları

	1300° C/5h			
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-04
SU (%)	5,7	6,3	6,7	7,7
GP (%)	19	19	19	22
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	2,8	2,9	2,8
SBM (kg/cm^2)	141	57	68	44

Yoğunluk değerleri ise SIAL-01'de biraz düştükten sonra SIAL-02'de tekrar bir miktar yükselme göstermiştir. Ancak SIAL-04'de yine düşüş eğilimine girmiştir. Bu durum kendini mukavemet değerlerinde de aynı şekilde göstermiştir ve SIAL-02 yine bir miktar toparlanmanın yaşandığı karışım olmuştur. Ancak yinede mukavemet düşüşleri sırasıyla (SIAL-01-02-04) %57-52-69 şeklinde yüksek oranlarda gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.16 : 1500°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları

	1500° C/5h			
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-04
SU (%)	5,7	6,3	6,7	7,7
GP (%)	18	18	19	22
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	2,9	2,9	2,8
SBM (kg/cm^2)	138	155	100	62

1500°C test sonuçlarına baktığımızda; porozite oranlarının SIAL-01'de sabit kaldığı, SIAL-02'de sadece %1 arttığı ancak SIAL-04'de %3 oranında arttığı görülmektedir. Bu durumda yine, su oranındaki artış hızının SIAL-01 ve SIAL-02'de SIAL-04'e göre daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Yoğunluk değerlerinde ise SIAL-01 ve SIAL-02'de sadece 0.1'lik bir düşüş göstermişken SIAL-04'de 0.2'lik bir düşüş göstermiştir. Mukavemet değerlerinde ise bu zamanki davranışlarda farklı olarak SIAL-01'in mukavemet değeri SIAL-00'dan yaklaşık %12 yüksek çıkmıştır. SIAL-02'den itibaren ise yine klasik davranışını sergilemiş ve SIAL-02 yaklaşık %28, SIAL-04'de ise yaklaşık %55 oranında bir düşüş yaşanmıştır.

Çizelge 4.17 : 1700°C / 5 saat numunelerinin test sonuçları

	1700° C/5h			
	SIAL-00	SIAL-01	SIAL-02	SIAL-04
SU (%)	5,7	6,3	6,7	7,7
GP (%)	18	19	23	26
YOĞUNLUK (g/cm^3)	3,0	2,9	2,7	2,6
SBM (kg/cm^2)	205	122	126	59

1700°C test sonuçlarına baktığımızda; porozite değerlerinin artan SiAlON ilavesi ile yükseldiği, yoğunluk değerlerinin düşüş gösterdiği ve mukavemet değerlerininde ciddi bir düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Mukavemetlerdeki bu düşüşler yine sırasıyla, yaklaşık %41-39-71 şeklinde olmuştur. Buradaki davranış şekli hava atmosferi 1700°C'de elde edilen sonuçlara benzer şekilde SIAL-01'den itibaren yüksek oranda bir düşüş yaşanmış olmakla birlikte SIAL-02'de az bir oranda da olsa (%2) mukavemette artış gözlenmiştir. Bu durumda yine 1600°C üzerindeki SiAlON yapısındaki bozulmayı doğrular nitelikte olmuş ancak yine SIAL-02'deki SiAlON miktardındaki artış bu durumu bir miktar toparlar nitelikte olmuştur.

4.3.2 Cüruf korozyon testi sonuçları

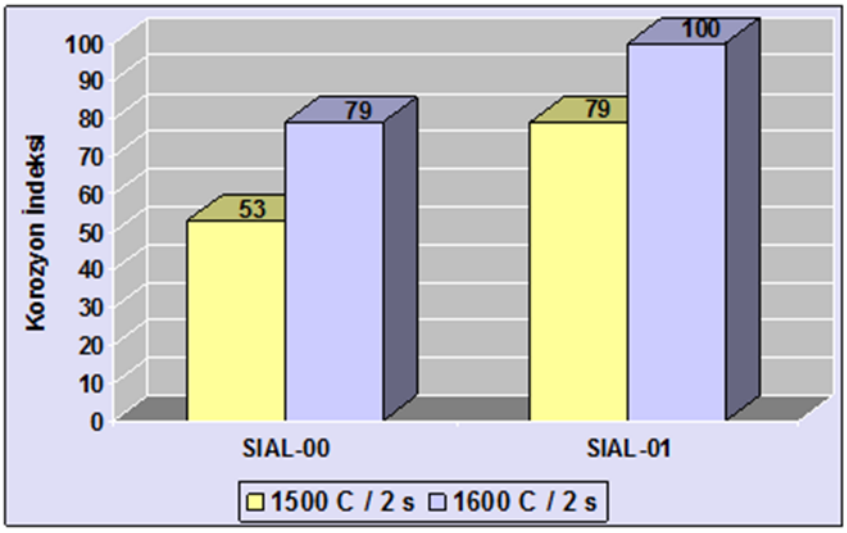
Cüruf testinden çıkan numuneler merkez eksenleri boyunca ikiye bölünerek cürufun numune içerisine yayılma alanı milimetrik kağıda aktarılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.18 : Cüruf Deneylerinde Kullanılan Kroman Demir Çelik Pota Cürufunun Kimyasal Analizi

	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	Cr_2O_3	TiO_2	MnO	C/S
Ağ. %	8.7	12.8	36.9	22.1	0.5	1.4	0.8	0.4	4.1	2.9

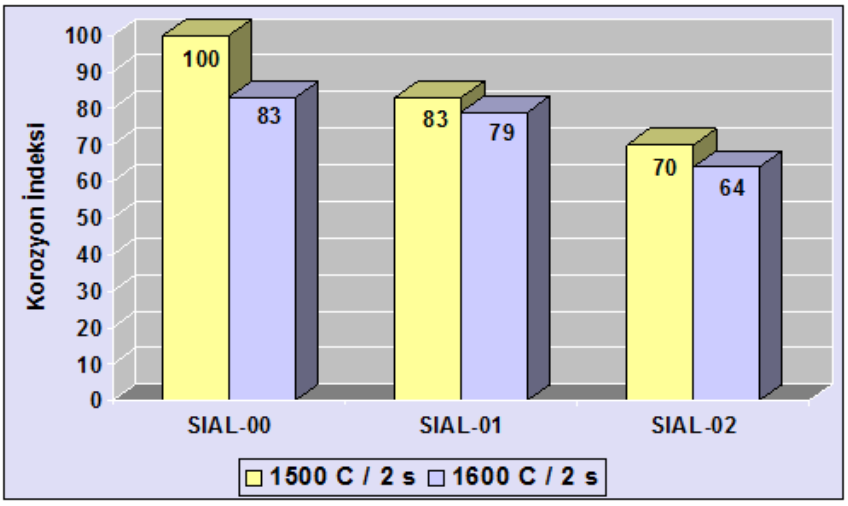
C/S oranı CaO oranının SiO2 oranına bölümü ile elde edilen bir değerdir. C/S oranının 2.9 olması cürufun bazik karakterli olduğunu göstermektedir ki, çelik üretiminde bazik cüruf istenmektedir.

Hava ortamında yapılan cürüf korozyonu yayılma alanı testi sonuçlarına göre SiAlON ilavesi yayılma alanında yükselmeye sebep olmuştur. Burada en yüksek yayılma alanına sahip olan SIAL-01 1600°C 100 birim olarak kabul ediliğinde diğer sonuçların buna göre oranlanmıştır. Bu da hava ortamında sinterleme neticesinde



Şekil 4.15 : Hava Ortamı Cürüf Korozyonu Yayılma Alanının Sıcaklığa Bağlı Değişimi (%)

SiAlON'un cürufa karşı dayanımının zayıfladığını göstermektedir. Ancak SIAL-01 için 1500°C'den 1600°C'ye geçince yayılma alanında artış hızı SIAL-00'a göre daha düşük olmuştur. SIAL-00 için bu artış hızı %50 iken, SIAL-01 için %27'de kalmıştır. Bu da SiAlON ilavesinin yüksek sıcaklıklarda olumlu bir etkisinin olacağı yönünde bir işarettir.



Şekil 4.16 : İndirgen Ortam Cürüf Korozyonu Yayılma Alanının Sıcaklığa Bağlı Değişimi (%)

Hava ortamında yapılan testlerde öngörülen yüksek sıcaklıklarda SiAlON ilaveli karışımların daha yüksek cüruf dayanımı göstereceği yönündeki davranışı test etmek amacıyla indirgen ortamda sinterlenmiş numunelere aynı testler uygulandığında öngörüldüğü şekilde SiALON ilavesi ile birlikte cürufa karşı gösterilen dirençte artış yaşanmış ve korozyon indeksi Şekil 4.16'da görüldüğü şekilde olmuştur.

SIAL-02'nin 1600°C'de sinterlenmiş numunesindeki yayılma alanı SIAL-00'in 1500°C'deki numunesinin yayılma alanına göre %36 daha az olmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Çalışmanın Uygulama Alanı

Bu çalışmanın uygulama alanı olarak düşünülen alümina bazlı ve spinel ile güçlendirilmiş, kalsiyum aluminat çimentosu ile hidrolik olarak bağlanmış, dökülebilir harç karışımlarında SiAlON ilavesinin reolojik ve fiziksel özellikleri ile cüruf korozyonuna direnci üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.2 Reolojik Özellikler Üzerine Etkileri

SiAlON ilavesi ile hidrolik bağlı dökülebilir refrakterlerin reolojik özelliklerinde karışıma ilave edilen su oranın arttırılması ile olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

5.3 Hava Ortamındaki Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri

Hava ortamında yapılan sinterleme neticesinde numunelerden elde edilen fiziksel test sonuçlarında; dökülebilir refrakter yapısının reolojik özelliklerini korumak amacıyla karışıma ilave edilen su oranında yaşanan artışa paralel olarak, artan SiAlON ilavesi ile birlikte görünür porozite değerlerinin yükseldiği, yoğunluk değerlerinin düştüğü ve dolayısıyla soğukta basma mukavemeti değerlerininde düşüş gösterdiği görülmüştür. Mukavemetlerde yaşanan bu düşüşler içerisinde SIAL-02 ile kodlanmış %10 SiAlON ilaveli karışımların SIAL-01 (%5 SiAlON ilaveli) karışımından sonra mukavemette bir miktar yükselme yarattığı da görülmüştür. Bu durum %10 SiAlON ilavesinin fiziksel test değerleri açısından optimum sonuçları sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

5.4 İndirgen Ortamdaki Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri

İndirgen ortamda yapılan sinterleme neticesinde numunelerden elde edilen fiziksel test sonuçlarında; hava ortamındaki sonuçlara benzer şekilde ilave edilen su oranına paralel olarak, artan SiAlON ilavesi ile birlikte görünür porozite değerlerinin yükseldiği, yoğunluk değerlerinin düştüğü ve dolayısıyla soğukta basma mukavemeti

değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür. Yine mukavemetlerde yaşanan bu düşüşler içerisinde SIAL-02 karışımlarının bir miktar yüksel oluşturduğu görülmüştür. Bu durum %10 SiAlON ilavesi indirgen ortamda da fiziksel test değerleri açısından optimum sonuçları sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

5.5 Cüruf Korozyonuna Dayanımı Üzerine Etkileri

Cüruf testleri sonunda yayılma miktarı artış hızı artan sıcaklığa bağlı olarak azalmıştır. %10 SiAlON tozu ilavesi ile indirgen ortamda yapılan cüruf testleri sonunda artan sıcaklığa bağlı olarak cüruf yayılma alanının %36 oranında azaldığı görülmüştür. SiAlON ilavesinden istenen olumlu sonuçların elde edilebilmesi için sinterleme işleminin indirgen ortamda yapılması gerektiği anlaşılmıştır. Bu durum indirgen ortamda SiAlON'un yapısını koruyarak bünyede cürufa karşı direnci arttırdığını göstermektedir.

5.6 Optimum SiAlON İlavesinin Bulunması

Tüm bu fiziksel testler ve cüruf testleri neticesinde %10 SiAlON ilavesinin, tabular alümina bazlı ve spinel ile güçlendirilmiş, kalsiyum aluminat çimentosu ile hidrolik olarak bağlanmış, dökülebilir harç karışımının fiziksel test değerlerini optimumda tutarak cüruf korozyon direncini ciddi bir şekilde iyileştirmede etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

5.7 Öneriler

Bu çalışmanın devamında her bünyeden XRD faz analizleri ve optik mikroskop altında bünye yapısındaki farklılıkların incelenmesine, ultrasonik yöntemle Elastik Modülünün ve dolayısıyla Termal Şok Direnci yönünden de incelenmesine çalışılabilir. Bu safhada elde nedilen sonuçlardan hareketle in-situ SiAlON oluşumunun hidrolik bağlı refrakter yapı içersinde meydana getirilmesi ve bu süreçte refrakter üzerindeki değişimlerin izlenmesi hedeflenebilir.

6. KAYNAKLAR

[1] **Birben, Ö.K., Ünal K.S. (**2003). Refrakter Malzemeler ve Uygulama Alanları, *Dumlupınar Üni. Lisans Tezi, Kütahya-Türkiye*

[2] **Myhre, B. (**1994). The Effect of Particle Size Distribution on Flow of Refractory Castables, *Elkem Refractories.*

[3] **Routschka, G. (**1997). Refractory Materials-Pocket Manual, Vulkan-Verlag Essen.

[4] **Kröner, W., Schumacher, U. (**1988**).** New Developments on Low- and Ultra-Low Cement Castables, *Aachen Proceedings.* p. 12-18.

[5] **Petzold, A., Ulbricht, J.** (1994). Feuerbeton, Deutscher Verlag für Grundstoffindusrtie. p. 275.

[6] **Kröner, W., Schumacher, U. (**1988**).** New Developments on Low- and Ultra-Low Cement Castables, *Aachen Proceedings.* p. 12-18.

[7] **Yılmaz S., Kalpaklı Y., Kahruman C., Kaşgöz A., Erzi E., Durmuş Ç.** (2008). Sol-Jel Yöntemiyle Grafitin Oksit Seramikle Kaplanması ve Kaplanmış Grafit Katkılı Alümina-Spinel Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi ile Özelliklerinin Geliştirilmesi *Proje No: 106M318* p.13-16

[8] **Hart, L.D.** (1990). Production Processes, Properties, and Applications for Tabular Alumina Refractory Aggregates, *Alumina Chemicals Science and Technology Handbook.* p. 109-170

[9] **Roy, J.M., Tingley, L.R. (**1994). High Performance Aluminas for Refractories *Interceram. Vol.43, No:4.,* p. 236-239

[10] **Banerjee, S.** (1998). Monolithic Refractories, American Ceramic Society, World Scientific Publishing.

[11] **Banerjee, S.,** (1998). Monolithic Refractories, *World Scientific Publishing.*

[12] **Kröner, W., Schumacher, U. (**1988**).** New Developments on Low- and Ultra-Low Cement Castables, *Aachen Proceedings.*

[13] **The Technical Association of Refractories**, (1998). *Refractories Handbook.*

[14] **Özen, İ.** (1998). Magnezit-Karbon Refrakterlerde Granülasyon İncelemesi ve Antioksidan Katkısı, *Y. Lisans Tezi.*

[15] **Petzow, G., Herrmann, M.** (2002). Silicon nitdire ceramics, structure and bonding, *102, Springer-Verlag Heidelberg,*

[16] **Jack, K.H.** (1982). SiAlONs and related nitrogen ceramics for industrial application, Printed in the chemical industry, *Published by Ellid Horwood Limited, Chichester.*

[17] **Jack, K.H. (**1993). The Characterization of α-SiAlONs and the α-β relationshipsin SiAlONs and silicon nitrides, *Progress in Nitrogen Ceramics, The Hauge, Netherlands, 45.*

[18] **Izhevsky, V.A., Genoza, Z.A. ve Aldinger, F.** (2000). Progress in SiAlON Ceramics, *J. Of the Europ. Ceram. Soc., p.* 2275-2295.

[19] **Schwartz, M.M.,** 1992: Handbook of Structural Ceramics, *Mc Graw-Hill Inc.*

[20] **Walls, A.P., Thompson, P.D.** Reaction Mechanism in the Formation of Calcium Yittria α-β SiAlON Composites, Wolfson Laboratory, *Department of Metallurgy and Materials Engineering University of Newcastle Upon Tyne.*

[21] **Arık, H., Süleyman, S. (**1996). Silisyum Nitrür Tipi Seramiklerin Üretilebilmesi ve Mekanik Özellikleri, *1. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı Bildiri Kitabı, s. 247-261*

[22] **Jack, K.H. (**1993). The Characterization of α-SiAlONs and the α-β relationshipsin SiAlONs and silicon nitrides, Progress in Nitrogen Ceramics, (Ed. Riley, F.L.), Nato ASI Series, Series E, Applied Science – no. 65, Martinus Nijhoft Publishers, The Hauge, Netherlands.

[23] **Kuşhan Ş.R.** (2000). Si_3N_4 Başlangıç tozlarının α-SiAlON seramiklerin mikroyapısına etkisi, **Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.**

[24] **Oyama, Y., Kamdgadto, D.** (1972). Yogyo-Kyokai-Shi. *p. 80-327.*

[25] **Qui. J.Y., Tatami, J., Zhang, C., Komeya, K., Meguro, T., Cheng, B.** Influence of Starting Material Composition nad Carbon Content on the Preparation of Mg-α SiAlON Powders by Carbothermal Reduction-Nitridation.

[26] **Primachenko, V.V., Martynenko, V.A., Ustichenko, L., Babkina A.** (2007). Advanced Refractory Articles and Materials for the Metallurigical Industry.

[27] **Mandal, H.** (1992). Heat treatment of SiAlON ceramics, *Doktora Tezi, University of Newcastle Upon Tyne.*

[28] **Silan. M.** (1993). Pressureles Sintering of Silicon Nitride with Yttrium Oxide and Aluminium Oxide as Sintering Additives, *Middle East Technical University, 5-8*

[29] **Zelik, W., Studencka, B.** (1999). Sialon bonded corundum bodies, *8. International Metalurgical Conference, Poland,* p. 217-224



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Özgür Kadir BİRBEN

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 19.08.1979

Adres : Beylikdüzü / İST.

E-Posta : okbi79@hotmail.com

Lisans : Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği (2003)

Mesleki Deneyim ve Ödüller :

Metamin Mümessillik ve San. Tic. A.Ş. Kalite Kontrol Mühendisliği (2005-….)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Birben, Ö.K., Durmuş, Ç., Prof. Dr. Özgen, S. 2010: Alumina Bazlı Nitrür Bağlı Dökülebilir Refrakterler 3. Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu ve Sergisi / Sakarya Üniversitesi