İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİOKSİDAN KATKILARIN MAGNEZYA-KARBON REFRAKTERLERİN OKSİDASYON DAVRANIŞINA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Ali Serkan GÖKÇE

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

MAYIS 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİOKSİDAN KATKILARIN MAGNEZYA- KARBON REFRAKTERLERİN OKSİDASYON DAVRANIŞINA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Ali Serkan GÖKÇE
(506011171)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süheyla AYDIN
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Serdar ÖZGEN
Prof. Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Sadece bu tez sırasında değil, her zaman bana yardımcı olan, yakın ilgi gösteren ve yol gösteren danışman hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a teşekkür ederim. Üniversitenin ilgili laboratuarlarını çalışmalarıma sunan, Süperateş ile ilişkileri başlatan ve yardımcı olan hocam Prof. Dr. Serdar ÖZGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması için Süperateş firmasının laboratuarlarında bana çalışma olanağı tanıyan, bütün imkanlarını seferber eden ve beni yönlendiren Süperateş Genel Müdürü Sayın Faik İLHAN'a ve Arge & Kalite Güvence Müdürü Sayın Mustafa KADIOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarımda bana yardımı dokunan bütün Süperateş çalışanlarına, özellikle de Arge & Kalite Güvence Departmanı çalışanlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında bana her konuda yardımcı olan Araş. Gör. Cüneyt GÜRCAN'a teşekkür eder, çalışma hayatında başarılar dilerim.

Eğitimim boyunca her zaman desteğini hissettiğim aileme teşekkürü bir borç bilirim.

MAYIS 2003 Ali Serkan GÖKÇE

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ **ii**
KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **x**
ÖZET **xi**
SUMMARY **xii**

1. GİRİŞ **1**

2. REFRAKTER MALZEMELER **3**
2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması 4
2.1.1. Şekilli Refrakterler 4
2.1.2. Şekilsiz Refrakterler 5
2.1.3. İzole Refrakterler 6
2.2. Bazik Refrakterlerin Türkiye'deki ve Dünyadaki Yeri 6
2.3. Refrakter Malzemelerin Yapısı 8
2.3.1. Porozite Kavramı 8
2.3.2. Özgül Ağırlık ve Hacim Ağırlığı Kavramı 9
2.4. Refrakterlerde Tane Boyutu Dağılımı ve Paketlenme Yoğunluğu 10

3. MAGNEZYA-KARBON REFRAKTERLER **14**
3.1. Magnezya-Karbon Tuğlaların Kullanım Yerleri 15
3.1.1. Konverterler 16
3.1.2. Elektrik Ark Ocakları 17
3.1.3. İkincil Rafinasyon Fırınları 17
3.2. Magnezya-Karbon Tuğla Üretimi 18
3.3. MgO-C Refrakterlerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 19
3.3.1. Magnezya 19
3.3.2. Grafit 23
3.3.2.1. Grafitin Avantajları 24
3.3.2.2. Grafitteki Safsızlıkların Önemi 25
3.3.3. Bağlayıcı Sistem 26
3.3.4. Antioksidanlar 27

4. MAGNEZYA-KARBON REFRAKTERLERDE OKSİDASYON VE ANTİOKSİDAN KATKILAR **29**
4.1. Antioksidan Katkıların Etkileri 30
4.1.1. Alüminyum İlavesi 30
4.1.2. Silisyum İlavesi 33
4.1.3. Silisyum Karbür İlavesi 34

4.1.4. Bor Karbür İlavesi 35

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 38
5.1. Kullanılan Hammaddeler 38
5.1.1. Magnezya 38
5.1.2. Grafit 39
5.1.3. Bağlayıcı Reçineler 39
5.1.4. Antioksidan Katkılar 40
5.2. Numunelerin Hazırlanması 42
5.3. Porozite ve Hacim Ağırlığı Tayinleri 43
5.3.1. Porozite Tayini 43
5.3.2. Hacim Ağırlığı Tayini 44
5.4. Oksidasyon Deneyleri 45

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER 47
6.1. Numunelerin Fiziksel Özellikleri 47
6.1.1. Temperlenmiş Numunelerin Porozite ve Hacim Ağırlığı Değerleri 47
6.1.2. Oksitlenmiş Numunelerin Porozite ve Hacim Ağırlığı Değerleri 48
6.2. Oksidasyon Deneyleri 50
6.2.1. 1300˚C'de Gerçekleştirilen Oksidasyon Deneyi Sonuçları 51
6.2.2. 1500˚C'de Gerçekleştirilen Oksidasyon Deneyi Sonuçları 52
6.3. MgO-C Numunelerin Oksidasyon Davranışlarına Antioksidanların Etkileri 54
6.3.1. Antioksidansız Numunelerin Oksidasyon Davranışları 54
6.3.2. Alüminyum İlavesinin Oksidasyon Davranışına Etkisi 56
6.3.3. Silisyum İlavesinin Oksidasyon Davranışına Etkisi 62
6.3.4. Silisyum Karbür İlavesinin Oksidasyan Davranışına Etkisi 66
6.3.5. Bor Karbür İlavesinin Oksidasyon Davranışına Etkisi 69
6.4. Deney Sonuçlarının İrdelenmesi 74
6.5. Genel Sonuçlar 79
6.6. Öneriler 80

KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ 84

KISALTMALAR

EAO	: Elektrik Ark Ocağı
BOF	: Bazik Oksijen Fırını
CPFT	: D'den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi
P	: Presleme ekseni
MA	: Spinel ($MgO.Al_2O_3$)
M_2S	: Forsterit ($2MgO.SiO_2$)
M_3B	: Magnezya Borat ($3MgO.B_2O_3$)
E	: Ergimiş magnezya
G	: Grafit
B	: Boşluk

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Yurt içi refrakter tüketiminin sektörel dağılımı.....	7
Tablo 2.2.	Demir çelik sanayi üretim değerleri ve bazik refrakter tüketimi....	7
Tablo 2.3.	Demir çelik sektörü 1993-1999 yılları bazik refrakter tüketimi değerlendirmesi (yıllık ortalama)…….....….	7
Tablo 2.4.	Bazik refrakter üreticileri üretim değerleri.....	8
Tablo 5.1.	Ergimiş magnezyanın kimyasal analizi ….....	38
Tablo 5.2.	Deneylerde kullanılan ergimiş magnezyanın tane boyutu aralıkları.....	38
Tablo 5.3.	Kullanılan %97.36 C'lu pul grafitin külünün kimyasal analizi…..	39
Tablo 5.4.	Kullanılan pul grafitin tane boyut dağılımı.....	39
Tablo 5.5.	Sıvı novolak reçinenin özellikleri.....	40
Tablo 5.6.	Hegzamin'in içeriği.....	40
Tablo 5.7.	Kullanılan hegzamin'in tane boyutu dağılımı.....	40
Tablo 5.8.	Toz novolak reçinenin özellikleri, içeriği ve tane boyutu.....	40
Tablo 5.9.	Kullanılan Al'un kimyasal analizi.....	41
Tablo 5.10.	Kullanılan Si'un kimyasal analizi.....	41
Tablo 5.11.	Kullanılan SiC'ün kimyasal analizi.....	41
Tablo 5.12.	Kullanılan B_4C'ün kimyasal analizi.....	42
Tablo 5.13.	Kullanılan hammaddelerin kullanım yüzdeleri.....	42
Tablo 5.14.	Kullanılan magnezyanın tane boyutu dağılımları ve bu aralıklarda kullanılan magnezyanın ağırlık yüzdeleri.....	43
Tablo 6.1.	Temperlenmiş ve oksitlenmiş numunelerin porozite değerleri.....	49
Tablo 6.2.	Temperlenmiş ve oksitlenmiş numunelerin hacim ağırlığı değerleri.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Refrakter malzemelerde görülen por şekilleri..... 9
Şekil 2.2 : Sıkı bir bilya paketlenmesinin oluşumu..... 10
Şekil 3.1 : %15 grafitli numunenin oksitlenmeden önceki mikroyapısı..... 15
Şekil 3.2 : BOF'un çalışma astarı..... 16
Şekil 3.3 : Elektrik ark ocağında MgO-C tuğla kullanılan bölgeler..... 17
Şekil 3.4 : MgO-C refrakter üretiminin akış şeması..... 19
Şekil 3.5 : Sinter magnezya ve ergimiş magnezya yapılarının optik mikroskoptaki fotoğrafları..... 23
Şekil 3.6 : Grafitin kristal yapısı..... 24
Şekil 3.7 : MgO-C tuğlada curufun yapıyı ıslatma açısı..... 25
Şekil 4.1 : Test edilen metallerin Richardson-Ellingham diyagramı..... 30
Şekil 4.2 : 700˚C'de kırılmış alümina kabuktan dışarı akan sıvı alüminyum.. 31
Şekil 4.3 : B_2O_3.MgO sisteminin faz diyagramı..... 36
Şekil 4.4 : MgO+C karışımının tabanının ıslatılması ile oluştuğu varsayılan köprü oluşumu..... 37
Şekil 6.1 : Temperlenmiş numunelerde görünür porozitenin antioksidan yüzdesine göre değişimi..... 48
Şekil 6.2 : Temperlenmiş numunelerde hacim ağırlığının antioksidan yüzdesine göre değişimi..... 48
Şekil 6.3 : 1300˚C'de antioksidan katkısız ve %1 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 51
Şekil 6.4 : 1300˚C'de antioksidan katkısız ve %3 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 52
Şekil 6.5 : 1500˚C'de antioksidan katkısız ve %1 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 52
Şekil 6.6 : 1500˚C'de antioksidan katkısız ve %3 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 53
Şekil 6.7 : Antioksidansız MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 54
Şekil 6.8 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş antioksidansız MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 55
Şekil 6.9 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş antioksidansız MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 55
Şekil 6.10 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş antioksidansız MgO-C numunesinin SEM görüntüleri..... 56
Şekil 6.11 : %1 ve %3 Al katkılı MgO-C numunelerin 1300°C ve 1500°C'deki %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 57
Şekil 6.12 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 58

Şekil 6.13 : (a) 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. (b) EDS analizi..... 58
Şekil 6.14 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Al katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 59
Şekil 6.15 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Al katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü..... 59
Şekil 6.16 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 60
Şekil 6.17 : (a) 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. (b,c) EDS analizleri..... 61
Şekil 6.18 : 1300˚C'de oksidasyona uğramış %1 ve %3 Al katkılı MgO-C numunelerin görüntüsü..... 62
Şekil 6.19 : Farklı miktarlardaki Si katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 63
Şekil 6.20 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 63
Şekil 6.21 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü..... 64
Şekil 6.22 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Si katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 64
Şekil 6.23 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Si katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü..... 65
Şekil 6.24 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 65
Şekil 6.25 : (a) 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. (b) EDS analizi..... 66
Şekil 6.26 : Farklı miktarlardaki SiC katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi..... 67
Şekil 6.27 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 67
Şekil 6.28 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü..... 68
Şekil 6.29 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 68
Şekil 6.30 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü..... 69
Şekil 6.31 : Farklı miktarlardaki B_4C katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlI değişimi..... 69
Şekil 6.32 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi..... 70
Şekil 6.33 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü..... 71
Şekil 6.34 : 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü..... 72
Şekil 6.35 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin yüzeyindeki ince filmin x-ışını difraksiyon analizi..... 72
Şekil 6.36 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin yüzeyinde oluşan M_3B tabakasının SEM görüntüsü..... 73
Şekil 6.37 : 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin yüzeyinde oluşan M_3B tabakasının SEM görüntüsü..... 73

Şekil 6.38 : 1300˚C'de (soldaki) ve 1500˚C'de (sağdaki) oksitlenmiş %3 B_4C katkılı MgO-C numunelerinin görüntüleri..... 74
Şekil 6.39 : 1500˚C'de oksitlenmiş sırasıyla %1 ve %3 B_4C katkılı MgO-C numunelerin görüntüleri..... 74
Şekil 6.40 : 1300°C ve 1500°C'de 6 saat süreyle oksidasyona uğramış antioksidansız ve antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıpları..... 75
Şekil 6.41 : 1300˚C'de 6 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %1 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü..... 76
Şekil 6.42 : 1300˚C'de 6 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %3 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü..... 77
Şekil 6.43 : 1500°C'de 6 saat süreyde oksidasyona uğramış antioksidansız ve antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıpları..... 77
Şekil 6.44 : 1500˚C'de 6 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %1 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü..... 78
Şekil 6.45 : 1500˚C'de 6 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %3 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü..... 79

SEMBOL LİSTESİ

r : Bir elekteki tanelerin hacminin bir sonraki elekteki tanelerin hacmine oranı
D : Tane boyutu
D_S : Karışımdaki en küçük tane boyutu
D_L : Karışımdaki en büyük tane boyutu
n : Bir elekteki tanelerin hacminin bir sonraki elekteki tanelerin hacmine oranı
θ : Refrakterin ergiyikle temas açısı
m_D : Suya doymuş ağırlık
m_K : Kuru ağırlık
m_A : Su içi ağırlığı
ρ_R : Hacim ağırlığı
V_R : Preslenmiş numunenin hacmi
m_H : Temperlenmemiş numunenin ağırlığı
m_K : Temperlenmiş numunenin ağırlığı
m_O : Oksitlenmiş numunenin ağırlığı
%G : Numunede kullanılan grafitin yüzdesi
x : MgO
C : Karbon
Δ : $CaMgSiO_4$
& : $Ca_3Mg_4(SiO_2)$
F : Mg_2SiO_4
+ : $MgSiO_3$
***** : SiC
◊ : SiO_2, Tridymite-M
: SiO_2, Coesite
S : $MgAl_2O_4$
► : Al_4C_3
● : Al_2O_3
▼ : AlN
o : $3MgO.B_2O_3$
B : B_2O_3

ANTİOKSİDAN KATKILARIN MAGNEZYA- KARBON REFRAKTERLERİN OKSİDASYON DAVRANIŞINA ETKİSİ

ÖZET

Demir-çelik endüstrisinde görülen teknolojik değişiklikler ve bunun sonucunda oluşan farklı servis şartlarını karşılayabilmek amacıyla oksit-grafit refrakter sistemleri geliştirilmiştir. Bunların içerisinde magnezya-karbon tuğlalar önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle yüksek curuf dirençleri, yüksek termal şok dirençleri, katransız ve ziftsiz bir çalışma temizliği sağlamaları nedeniyle reçine bağlı magnezya-karbon refrakterler geniş bir uygulama potansiyeli bulmuşlardır.

Karbon olumlu özelliklere sahip olmasına karşın, yüksek sıcaklıklarda oksitlenmeye meyillidir. Karbonun ıslanma açısı çok yüksek olduğu için curuf tarafından kolayca ıslatılamaz. Böylece curuf yapıya nüfuz edemez. Ancak, yüksek sıcaklıklarda karbon oksitlenir. Böylece MgO-C yapısı bozulur ve curuf, yapının içlerine doğru nüfuz eder. İşte bu sorunu gidermek için yapıya, antioksidan adı verilen, oksitlenmeye yatkınlığı yüksek olan metal ve bileşikler ilave edilir. Bu çalışmada, magnezya-karbon refrakterlerin yapısındaki karbonun oksidasyon davranışları incelenmiş ve antioksidan ilavelerinin oksidasyon üzerindeki koruyucu etkileri araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde tuğla üretiminde kaliteyi kontrol eden parametrelerden olan porozite ve hacim ağırlığına farklı cins ve miktarlardaki antioksidan ilavelerin etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda antioksidan ilavelerinin poroziteyi artırdığı, hacim ağırlığını ise düşürdüğü gözlenmiştir. Antioksidan ilavesinin bu olumsuz sonuçlara yol açmasının nedeni, antioksidanlar için Andreasen denklemi'nin kullanılmamış olmasıdır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, farklı antioksidanların (Al, Si, SiC ve B_4C), farklı süre ve sıcaklıklarda (1300˚C ve 1500˚C) MgO-C refrakterlerin oksidasyon davranışlarına etkileri incelenmiştir. Buna ilaveten, antioksidan miktarındaki artışın, MgO-C refrakterlerin oksitlenmelerine etkisi de araştırılmıştır. İlave edilen antioksidan miktarı arttığında tuğlanın oksidasyona karşı direnci de aynı ölçüde gelişmektedir. Çalışılan sıcaklıklarda sadece SiC'de miktar-etki ilişkisi doğru orantılı olarak artmamış, SiC miktarının artması, koruyucu etkiyi az miktarda etkilemiştir. 1300˚C ve 1500˚C'de en etkili antioksidanın B_4C olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, oksitlenmiş numunelerin poroziteleri de incelenmiştir. Oksitlenmiş numunelerin porozitelerinin yükseldiği, hacim ağırlıklarının ise düştüğü görülmüştür. Oksidasyon dayanımı yüksek olan numunelerin oksidasyondan sonraki poroziteleri, diğer numunelere göre daha düşük, hacim ağırlıkları ise daha yüksektir.

EFFECT OF THE ANTIOXIDANTS ON THE OXIDATION BEHAVIOUR OF THE MAGNESIA-CARBON REFRACTORIES

SUMMARY

The oxide-graphite refractory systems were developed in order to meet the different manufacturing conditions as a result of the technological modifications in the iron and steelmaking industry. The magnesia-carbon refractories have an important place in these systems. The resin bonded magnesia-carbon refractories have a high usage potential because of their excellent slag resistance, good thermal shock resistance and good process conditions without tar and pitch.

Despite the advantages of graphite, it is susceptible to oxidation in the high temperatures. Carbon can not be wetted by the slag easily because of the low wettability of graphite. Thus slag can not penetrate into the refractory. But carbon oxidizes in the high temperatures. So the structure of the MgO-C refractory is broken down and the slag penetrates into the refractory. Metals and compounds, so called antioxidants, which has tendency to oxidation are added to the refractories in order to overcome this problem. The oxidation behaviour of the carbon in the magnesia-carbon refractories and the protective behaviours of the antioxidants were investigated in this study.

In the first stage of the study, the effects of the antioxidants on the porosity and bulk density as some of the parameters designating the quality at the manufacturing of bricks were investigated. In these studies, it was determined that the antioxidant additions increased apparent porosity and decrease bulk density of the refractories. The reason of these poor results is not applying Andreasen's equation for antioxidants.

In the second stage of the study, the effects of the various antioxidants (Al, Si, SiC and B_4C) on the oxidation behaviours of the MgO-C refractories at different temperatures (1300˚C and 1500˚C). Moreover, the effects of the quantities of the antioxidants on the oxidation of the MgO-C refractories were studied. Increasing the quantity of the antioxidants caused better oxidation resistance. But increasing SiC additives did not increase protective effect much at 1300˚C and 1500˚C. It was determined that B_4C was the most effective antioxidant in these temperatures.

In addition, the porosities of the oxidized bricks were investigated too. It was observed that the oxidized samples' porosities increased and bulk densities decreased. It was also determined that the antioxidants with better protective effects have lower porosities and higher bulk densities.

1. GİRİŞ

Günümüzde refrakter malzemelerin en büyük tüketim alanı çelik sanayidir. Çelik üretiminde fırın tipi, üretim teknolojisi ve ürünün cinsine göre fırınlarda uygulanan prosesler değişmektedir. Demir çelik sektöründe görülen proses değişiklikleri; ark ocaklarında çelik üretiminin yaygınlaşması, su soğutma panellerinin kullanılması, potaların ve ark ocaklarının alttan boşaltılması, pota metalurjisine geçiş ve sürekli dökümdür. Her değişen proses, değişik tip ve kalitede refrakterler gerektirmektedir. Refrakter sanayi, gelişen çelik üretim prosesleri karşısında daima kendini yenilemek ve daha kaliteli refrakter malzemeler üretmek zorunda kalmıştır.

Bazik curuf - bazik refrakter, asidik curuf – asidik refrakter uygulaması çelik üretiminde esastır. Günümüzde çelik üretimi büyük oranda bazik curuf uygulaması ile gerçekleştiğinden, refrakter sanayi bazik refrakter üretimine geçmek zorunda kalmıştır. Bazik refrakter sanayinde kullanılan hammaddeler; magnezya, doğal sinter magnezya, deniz suyu sinteri, ergimiş (fused) magnezya, dolomit, kromit, oksikrom ve spineldir.

Magnezya-karbon refrakterler, sahip oldukları iyi özelliklerinden dolayı özellikle çelik üretiminde tercih edilmektedirler. Demir-çelik üretimindeki değişiklikler, magnezya-karbon refrakterlerin özellikle EAO, BOF ve potalarda önemli uygulama alanları bulmasına neden olmuştur.

Bu refrakterlerin üretimi, iki ana bileşenin (MgO ve grafit) preslenmesine dayanmaktadır. Ancak bu bileşenler oldukça değişik yapılara sahiptirler. Presleme işlemi sırasında grafit pulları deforme olup magnezya tanelerinin etrafını sararlar. Bu tip bir davranış, presleme kabiliyetinin artmasına ve dolayısıyla preslenen malzemedeki porozite miktarının azalmasına neden olur. Toz preslemede doğru tane boyut dağılımını seçmek, poroziteyi presleme işlemi sonucunda minimum seviyede tutmak açısından en önemli parametredir.

Endüstriyel uygulamalarda reçine bağlı MgO-C refrakterler, tüketiciye sunulmadan önce pişirilmezler, sadece fırında 200°C'de temperlenirler. Bu da, maliyeti önemli ölçüde düşürür. Bağlayıcı olarak zift kullanılmaması, çevresel açıdan da avantajlıdır.

Magnezya-karbon refrakterler, çok iyi curuf korozyon direncine ve termal şok dayanımına sahiptirler. Karbon, malzemeye yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı ve düşük elastisite modülü kazandırır. Bu özellikler, yapının termal şok dayanımını artırır. Buna karşılık, karbon miktarının artışı mukavemeti düşürür. Karbonun yüksek sıcaklıklarda oksitlenmeye meyilli olması da bir diğer dezavantajdır. Karbonun ıslanma açısı çok yüksek olduğu için curuf tarafından kolayca ıslatılamaz. Böylece curuf yapıya nüfuz edemez. Ancak, yüksek sıcaklıklarda karbon oksitlenir. Böylece MgO-C yapısı bozulur ve curuf, yapının içlerine nüfuz eder. İşte bu sorunu gidermek için yapıya, antioksidan adı verilen, oksidasyona ilgisi yüksek olan metal ve bileşikler ilave edilir.

Bu çalışmada magnezya-karbon refrakterlerin oksidasyon davranışına, porozite ve hacim ağırlığına, antioksidan ilavelerinin etkileri incelenmiştir. Tuğlaları oksitlenmeden korumak amacıyla kullanılan antioksidanlar hakkında bilgi verilmiş ve seçilecek antioksidanın cinsi ve miktarı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Antioksidan olarak Si, Al, SiC ve B_4C kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla antioksidansız numuneler de kullanılmıştır. Bu antioksidanların 1300˚C ve 1500˚C'deki davranışları incelenmiş ve oksidasyon sonucu meydana gelen %C kayıpları karşılaştırılmıştır.

MgO-C refrakterlerin yapısındaki karbonun yüksek sıcaklıklarda oksitlenmesi problemini çözmek amacıyla refrakter üreticisi Süperateş A.Ş. ile ortak bir çalışma yapılmıştır. Çalışmalar Süperateş A.Ş.'nin Ar-Ge laboratuarlarında gerçekleştirilmiş ve hammaddeler buradan temin edilmiştir.

MgO-C tuğlalarda antioksidanların oksidasyonu önleyici etkileri konusunda halen tartışılmakta olan noktalar bulunmaktadır. Çalışmada bu noktaları açığa kavuşturmak ve üreticiye bu konuda önerilerde bulunmak amaçlanmıştır. Bunun için, karakterizasyon çalışmalarıyla bu antioksidanların farklı sıcaklıklardaki çalışma mekanizmalarının anlaşılmasına çalışılmıştır. Bir diğer amaç ise, hangi antioksidanın, hangi sıcaklıklarda etkili olduğunun saptanmasıdır.

2. REFRAKTER MALZEMELER

Kelime olarak inatçı anlamına gelen refrakter, yüksek sıcaklıklarda her türlü ergimiş metal, curuf, asit vb. korozif maddelere dayanıklı, mekanik darbe ve sürtünme etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal özelliğini kaybetmeyen, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir. Refrakter malzemelerde bünye; saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen metal veya alaşım olamaz. Bu yüzden bu malzemeler ISO tarafından şöyle tanımlanmaktadır [4,20,26]:

"Bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan, fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği en az 1500˚C olan malzeme ve mamullerdir." [26]

Bu özellikleri nedeniyle, endüstride yüksek sıcaklığın gerekli olduğu tüm proseslerde, konstrüksiyonu koruma ve izole etme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma şartları bu kadar değişken olabilen bir başka malzeme türü yoktur. Bu nedenle, her türlü çalışma şartlarına uyabilen bir refrakter yapımı da mümkün değildir [20,26].

Tarihsel gelişimi, teknolojinin gelişimine paralel olarak yeni çalışma ortamlarının ortaya çıkması ve bu yeni şartlara uygun malzeme arayışları ile olmuştur [20].

M.Ö. 3000 yıllarında güneşte kurutulmuş kilden tuğlalar kullanılarak yapılan piramitler, Mısırlıların tuğla üretimine başlamış olduklarının göstergesidir. Kilin ilk defa pişirilmesi ise Asurlular ve Babillilerce gerçekleştirilmiştir. İlk pişmiş silika tuğla kullanımı, M.Ö. 500 yılında, Darius'un sarayının yapımında görülmektedir. Bu tarihten sonra tuğla yapım ve kullanımı, tarihsel olayların gelişimi ile batıya doğru açılmış ve ilk şamot tuğlanın yapımı onsekizinci yüzyılın ortalarına doğru İngiltere'de gerçekleşmiştir. Refrakter malzemelerin günümüze kadar gelen gelişimi için bu tarih başlangıç olarak alınabilir. Teknolojinin gelişim düzeyine uygun olarak gelişen refrakterlerin kalite ve üretimleri, özellikle 2. Dünya Savaşı yıllarında büyük bir atılım yapmıştır. Günümüzde de; daha iyi performanslara ve daha yüksek

sıcaklıklara ulaşmak için, araştırma ve geliştirmeler kesintisiz devam etmektedir [20].

2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Refrakterlerin sınıflandırılmasında, üzerinde tam olarak anlaşmaya varılmış tek bir yöntem yoktur. Değişik esaslara göre değişik sınıflandırmalar yapılmaktadır. Sıcaklık, refrakter malzemenin cinsi, kimyasal özellikleri, hammadde kaynakları, üretim türü, fiziksel şekli vb. hususlar esas alınarak yapılan sınıflandırmalar vardır. Günümüzde çok çeşitli refrakterler kullanıldığı için, yapılacak her türlü sınıflandırmada, gruplar arasında birbiri içine geçmeler önlenemez durumdadır. Daha önceleri kimyasal özellikler gözönüne alınarak yapılan sınıflandırmalar tercih edilmekteyken, günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma, fiziksel şekil esas alınarak yapılandır [20].

Kimyasal özellikler esas alınarak yapılan refrakter sınıflandırması şöyledir [20]:

a) Asidik Refrakterler

Silika, semi silika, şamot gibi malzemeler bu grup içine girer. Bu malzemelerden yapılan her türlü refrakteri kapsar.

b) Bazik Refrakterler

Dolomit, magnezya, krom gibi malzemelerden yapılan her türlü refrakteri kapsar.

c) Nötr Refrakterler

Karbon, grafit vb. refrakterler bu grup içine girer.

Fiziksel şekil esas alınarak yapılan refrakter sınıflandırması ise şöyledir [20]:

2.1.1. Şekilli Refrakterler

a) Silika tuğlalar
   Ergitilerek dökülmüş türleri de vardır.
b) Semi silika tuğlalar
c) Şamot tuğlalar
   Al_2O_3-SiO_2 ihtiva eden, maksimum %45 Al_2O_3'lı refrakterlerdir.

d) Yüksek Al_2O_3 tuğlalar

Al_2O_3 oranları %50-99 arasındadır. Al_2O_3 miktarına göre alt gruplara ayrılırlar. Yüksek sıcaklıklarda pişirilmiş, katran veya reçine bağlı, kromit ilaveli, ergitilerek dökülmüş vb. çeşitleri vardır.

e) Dolomit tuğlalar

Katran bağlı, dolomit-magnezya, dolomit-grafit vb. türleri vardır.

f) Magnezya tuğlalar

Kimyasal bağlı, pişmiş, katran veya reçine bağlı, katran emdirilmiş, magnezya-karbon, magnezya-krom, metal kaplı vb. türleri vardır.

g) Krom tuğlalar

Kimyasal bağlı, pişmiş, krom-magnezya (kimyasal bağlı veya pişmiş) vb. türleri vardır.

h) Karbon tuğlalar

i) Grafit tuğlalar

j) Semi-grafit tuğlalar

k) Silisyum-karbür tuğlalar

l) Forsterit tuğlalar

m) Zirkon tuğlalar

Özel şekilli refrakterler; silika, yüksek Al_2O_3, magnezya, karbon vb. malzemelerden yapılmış olabilirler. Ayrı grup altında toplanmış olmalarının nedeni, belli bir işte kullanılmak üzere ve belli şekillerde üretimlerinin yapılmasındandır. Döküm deliği blokları, çeşitli nozullar, tıkaçlar, üfleme kafaları, sürgülü sistem plakaları, yüksek fırın çekerleri vb. bu tür refrakterlere örnek olarak verilebilir [20].

2.1.2. Şekilsiz Refrakterler

a) Dökme refrakterler

Al_2O_3-SiO_2, yüksek Al_2O_3, magnezya ve karbon esaslıları vardır.

b) İzole dökme refrakterler

c) Dövme refrakter malzemeler

Al_2O_3, yüksek Al_2O_3, magnezya, dolomit, karbon ve krom esaslıları vardır.

d) Plastik refrakterler

Al_2O_3-SiO_2 ve yüksek Al_2O_3 esaslıları vardır.

e) Püskürtme refrakterler

f) Örgü harçları

Değişik hammadde esaslıları vardır.

g) Kaplama ve yapıştırma malzemeleri ile mastikler [20]

2.1.3. İzole Refrakterler

Bu grup altında toplanan refrakterlerin bir kısmını şekilli refrakterler (izole tuğla, izole plaka vb.), bir kısmını da şekilsiz refrakterler (izole betonlar) başlığı altında toplamak mümkündür. İzole refrakterler başlığı altında toplanmalarının nedeni, işlevlerinin farklı olmasındandır. Başlıca türleri şunlardır [20]:

- İzole tuğlalar
- İzole plakalar
- İzole sıva ve kaplama malzemeleri
- İzole betonlar
- Mastik, yapıştırıcı ve harçlar
- Seramik fiber malzemeler

2.2. Bazik Refrakterlerin Türkiye'deki ve Dünyadaki Yeri

Refrakter üretimi; demir-çelik, demir dışı metaller, çimento, cam ve kireç üretimi gibi ısıl işlemin girdiği ağır sanayinin ihtiyaçlarına bağlıdır. Bu sanayi kollarından demir-çelik sanayi, ülkemizde olduğu gibi dünyada da refrakter malzemelerin ana tüketim yeridir. Ülkemizde demir-çelik sanayi, 1999 yılında, refrakter tüketimi içinde ilk sırayı almıştır (Tablo 2.1). Bu nedenle refrakter endüstrisindeki gelişmeleri incelerken, demir-çelik sanayindeki teknolojik yenilikler, sıvı çelik üretimi, çelik tüketimi ve yatırımların çok yakından izlenmesi zorunludur [4].

Elektrik ark ocağı yöntemi ile çelik üretimindeki teknolojik yenilikler, refrakter ürünlerin de geliştirilmesini zorunlu hale getirmiş, alümina-silikat tuğla tüketimi azalırken bazik refrakter tüketimi artmıştır (Tablo 2.2-2.4) [4].

En önemli bazik refrakterlerden olan magnezya-karbon refrakterlerin temel hammaddesi manyezittir. Magnezya üretiminde en önemli hammadde; yüksek miktarda $MgCO_3$ bulunduran kriptokristalin veya kristalin manyezittir. Kriptokristalin manyezit yatakları Yugoslavya, Yunanistan, Türkiye, Rusya ve Hindistan'da, belli başlı kristalin manyezit yatakları ise Avusturya, Çek Cumhuriyeti,

İspanya ve Rusya'da bulunmaktadır. ABD, Japonya ve İngiltere'de üretilen manyezit ürünlerinin büyük bir kısmı deniz suyu sinterinden elde edilmektedir. ABD, Meksika, İngiltere, İrlanda, İsrail, İtalya, Japonya ve Rusya'da büyük ölçekli deniz suyu veya tuzlu su tesisleri bulunmaktadır [4].

Tablo 2.1. Yurt içi refrakter tüketiminin sektörel dağılımı (ton) [4]

	1993	**1994**	**1995**	**1996**	**1997**	**1998**	**1999**
DEMİR ÇELİK	101944	89987	104081	109097	113103	119062	116796
ÇİMENTO	17348	16530	19800	26812	27156	23648	19473
BAKIR SANAYİ	584	630	799	712	590	610	758
METALURJİ SANAYİ	57	66	39	98	95	78	79
ŞİŞE CAM	1730	1768	1914	2217	2546	2637	2400
KİREÇ SANAYİ	-	1614	1580	1446	1781	1667	1667
DÖKÜM SANAYİ	-	-	2759	2541	2926	2700	2700
GENEL TOPLAM	121663	110595	130972	142923	148197	150402	143873

Tablo 2.2. Demir çelik sanayi üretim değerleri ve bazik refrakter tüketimi (ton) [4]

		1993	**1994**	**1995**	**1996**	**1997**	**1998**	**1999**
DEMİR ÇELİK	ÜRETİM	11520121	12167908	12834430	13461677	14369037	14235823	14420221
TUĞLA	YERLİ	39743	35463	39565	46190	47845	54878	54006
	İTHAL	13068	14505	17837	13703	13342	11596	7341
HARÇ	YERLİ	43590	34149	38416	43576	45912	46783	49478
	İTHAL	5543	5871	8264	5627	6004	5805	5971
TOPLAM	YERLİ	83332	69612	77981	89767	93757	101661	103484
	İTHAL	18612	20375	26100	19330	19346	17401	13313
	TOPLAM	101944	89987	104081	109097	113103	119062	116796

Tablo 2.3. Demir çelik sektörü 1993-1999 yılları bazik refrakter tüketimi değerlendirmesi (yıllık ortalama) [4]

		ENTEGRE			**EAO**			**TOPLAM**		
		Yıllık ort. ton	**Kg/tç**	**%**	**Yıllık ort. ton**	**Kg/tç**	**%**	**Yıllık ort. ton**	**Kg/tç**	**%**
DEMİR ÇELİK	ÜRETİM	4871631	16.84		8415429	10.20		13287060	12.62	
TUĞLA	YERLİ	21278	4.28	72	24107	2.89	84	45384	3.40	78
	İTHAL	8340	1.76	28	4716	0.57	16	13056	1.00	22
HARÇ	YERLİ	7447	1.55	93	35682	4.24	86	43129	3.25	88
	İTHAL	531	0.11	7	5624	0.67	14	6155	0.47	12
TOPLAM	YERLİ	28725	5.82	76	59789	7.13	85	88513	6.65	82
	İTHAL	8871	1.87	24	10341	1.24	15	19211	1.46	18
	TOPLAM	37595	7.69	100	70129	8.36	100	107724	8.11	100

Tablo 2.4. Bazik refrakter üreticileri üretim değerleri (ton) [4]

BAZİK REFRAKTER ÜRETİCİLERİ ÜRETİM DEĞERLERİ (Ton)							
CİNSİ	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
1) TUĞLA							
PİŞMİŞ /GRAFİTLİ/DOLOMİT	57.456	47.592	69.645	74.841	74.468	75.568	80.312
2) HARÇ							
HARÇ (Tamir , Montaj, Örüm,)	53.037	43.932	64.287	58.804	58.511	59.374	55.810
ARA TOPLAM	110.493	91.524	133.932	133.645	132.979	134.942	136.122
SİNTER MAGNEZİT/DOLOMİT	185.997	195.418	227.596	210.726	291.889	272.900	309.917
GENEL TOPLAM	296.490	286.942	361.528	344.371	424.868	407.842	446.039
KAPASİTE (TUĞLA+HARÇ)	216.155	216.155	243.000	243.000	290.840	257.000	257.000
KAPASİTE KUL.ORANI (TUĞLA+HARÇ)	51	42	55	55	46	53	53
KAPASİTE (SİNTER)	250.000	250.000	250.000	250.000	328.600	341.700	341.700
KAPASİTE KUL.ORANI (SİNTER)	74	78	91	84	89	80	91

2.3. Refrakter Malzemelerin Yapısı

Refrakter malzemeler, özellikleri, bileşenlerin miktarına, karışımlarının kalite ve cinsine bağlı olan, katı ve porlardan ibaret yapılardır. Karışımın kalitesi ve cinsi, herşeyden önce boşluk hacminin boyutu ve şeklinden belli olur. Malzeme yapısında bulunan porlar, şekillerine göre üçe ayrılmaktadır (Şekil 2.1) [19,21] :

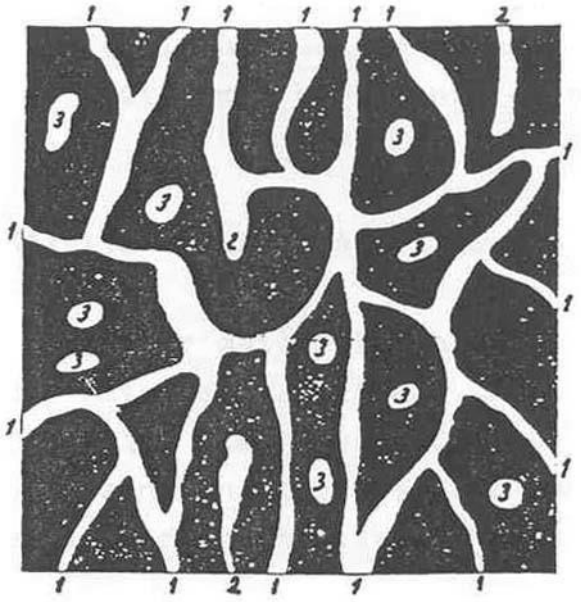
1- Açık porlar (kanallar)
2- Tek taraflı açık porlar (keseler)
3- Kapalı porlar (kabarcıklar)

Açık ve kapalı porlar arasındaki tek fark, Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi, açık porların malzemenin üst yüzeyiyle, yani hava ile olan bağlantısıdır. Kapalı porların ise hava veya diğer porlarla teması yoktur [19,21].

2.3.1. Porozite Kavramı

Porozite, refrakter malzemeyi oluşturan iki bileşenden biri olan (katı madde ve hava boşluğu) katı maddenin haricindeki boşluğu ifade eden kavramdır. İzolasyon amaçlı kullanılan refrakter malzemelerin haricindeki refrakter tuğlaların üretiminde genelde düşük porozite amaçlanmaktadır. Nitekim toplam porozite, yapının mekanik mukavemetini belirlemektedir. Curufların, cam ergiyiğinin, gazların ve buharların kimyasal etkilerine karşı refrakterin göstereceği davranış gibi diğer önemli özellikler, porların şekli, büyüklüğü ve dağılımı tarafından belirlenmektedir. Bundan dolayı da porların büyüklüğünün ve dağılımının belirlenmesi önem taşımaktadır [19,21].

Refrakterlerde toplam porozite değil, görünür (açık) porozite değeri refrakterin bir özelliği olarak gösterilmektedir. Refrakter tuğlalarda mevcut görünür poroziteyle toplam porozite değerleri arasında farklar vardır. Bazik tuğlalarda kapalı porozite oranı genelde %1'den azdır [19].



Şekil 2.1. Refrakter malzemelerde görülen por şekilleri. 1- Kanallar, 2- Keseler, 3- Kabarcıklar [19]

2.3.2. Özgül Ağırlık ve Hacim Ağırlığı Kavramı

Hacim ağırlığı, refrakter malzemenin kütlesinin, içinde porların mevcut olduğu toplam hacme bölümü şeklinde tanımlanmaktadır. Özgül ağırlık ise, malzemenin kütlesinin hacmine bölümü şeklinde tanımlanmaktadır. Burada hacime porlar dahil edilmemektedir [19].

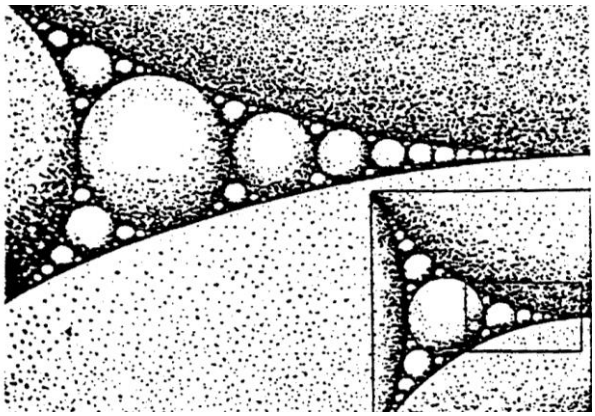
Yüksek hacim ağırlığına sahip malzemelerde tuğla harmanının iyi yoğunlaşması sayesinde mekanik mukavemet yükselmektedir. Aynı şekilde diğer refrakter tuğla özellikleri de düşük porozite, yani yüksek hacim ağırlığı sayesinde iyi yönde etkilenmektedir. Tuğlaların üretiminde yüksek hacim ağırlığı ve düşük porozite değerleri elde etmek, refrakter üreticilerinin başlıca amaçlarından biridir. Bunu başarmak için, hazırlanan harmanın tane boyutu dağılımı, pres basıncı ve ısıl işlem sıcaklığı göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlardan harman bileşimi üzerine yapılan çalışmalar en önemli kademeyi teşkil etmektedir. Nitekim endüstride, tuğla üretimi için seçilecek pres basıncı, çeşitli teknik ve ekonomik nedenlerden dolayı sınırlı kalmaktadır. Pres basıncının artırılması, tuğlanın daha küçük hacime preslenmesini sağlar. Fakat burada bir optimum nokta mevcuttur. Bu noktadan sonra pres

basıncının artırılması hacim ağırlığını değiştirmemektedir. Ayrıca yüksek pres basınçlarında harman bileşenlerinin yapı içinde kırılması ile tane küçültücü bir etki de ortaya çıkacaktır. Bu da granülasyon çalışmalarının amaçsız kalmasına neden olur [19,21].

Isıl işlem sıcaklığının seçilmesinde de çeşitli problemler vardır. Isıl işlemde sinterlenmeyi güçlendirmek için yüksek sıcaklıklara çıkmak, çoğu durumda dezavantajları ortaya çıkarır. Örneğin pişme sırasında oluşan camsı fazlar, nihai tuğlanın mukavemetini kötü etkileyebilir. Ayrıca yüksek pres basıncı ve yüksek sıcaklıkta temperleme, maliyetlerin de artmasına neden olur [19].

2.4. Refrakterlerde Tane Boyutu Dağılımı ve Paketlenme Yoğunluğu

Tanelerin paketlenmesi, çok sayıda bilim dalının hem teorik, hem de uygulama olarak ilgi alanına girer. Günümüzde paketlenmiş tane sistemlerinin tane boyutu dağılımları, birçok seramik ürünün üretim işlemlerinde artan bir öneme sahiptir [5,10].



Şekil 2.2. Sıkı bir bilya paketlenmesinin oluşumu [19]

Eğer toz paketlenme verimi maksimuma çıkarılırsa, toza veya kullanılan araç-gerece bakılmaksızın, sıkıştırılmış tozun görünen porozitesi en aza indirgenir ve mukavemeti maksimuma çıkar. Son ürünlerin sadece porozite, hacim ağırlığı ve mukavemet gibi özellikleri değil, slip viskozitesi, döküm hızı, geçirgenlik, kuruma hızı ve plastik viskozite gibi yapının çalışma özellikleri de tanelerin boyut dağılımlarına bağlıdır (Şekil 2.2). Tane boyutu dağılımı üzerine yapılan çalışmalarda; en sıkı paketlenme, en düşük porozite, por boyutu dağılımı ve geçirgenlik hedeflenmektedir [5,10].

Tane paketlenmesi konusu iki sınıfa ayrılabilir [5]:

- Tek Boyutlu Dağılım (Monodisperse) : Tanelerin hepsi tek boyutludur.
- Çok Boyutlu Dağılım (Polydisperse) : Taneler bir boyut aralığındadır.

Çok boyutlu dağılım sistemleri de iki alt sınıfa ayrılabilir :

- Birçok farklı boyutlu tanenin birlikte paketlenmesi
- Sürekli tane boyut dağılımlarının paketlenmesi

Tane paketlenmesi üzerine yapılmış iki temel çalışma, Furnas ve Andreasen'in çalışmalarıdır. Her iki bilim adamının çalışmaları da 1920'lerin sonlarında ve 1930'ların başlarında yayınlanmıştır. Furnas ABD'de, Andreasen ise Danimarka'da çalışmıştır. Andreasen'in çalışması, dağılımda bütün tane boyutlarının gösterildiği sürekli tane boyut dağılımlarının paketlenmesine temel oluşturmaktadır. Furnas'ın çalışması ise, farklı boyutlu tanelerin paketlenmesine temel oluşturmaktadır [5].

Furnas'ın çalışması, tane paketlenmesine farklı bir yaklaşım getirmiştir. Furnas'ın yaklaşımı daha çok ince tanelerin paketlenme üzerine etkisi ile ilgilenmektedir. Furnas'a göre en iyi paketlenme, incelerin irilerin arasına girerek boşlukları doldurması yoluyla gerçekleşebilir. Bu nedenle ince tanelerin sistemdeki varlığı, Furnas denkleminin temelini oluşturmaktadır. Eğer üç farklı boyut varsa; orta boyutlu taneler iri taneler arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. İnce taneler ise, orta ve iri boyutlu taneler arasındaki boşlukları tamamen doldurmalıdır. Paketlenmeyi optimize etmek için iri tanelerin çaplarının ince tanelerinkine oranı ideal olarak çok büyük olmalıdır. Furnas Denklemi aşağıda belirtilmiştir [5,7] :

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{r^{\log D} - r^{\log D_S}}{r^{\log D_L} - r^{\log D_S}} \qquad (2.1)$$

D = Tane boyutu

D_S = Karışımdaki en küçük tane boyutu

D_L = Karışımdaki en büyük tane boyutu

CPFT = D'den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi

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

Andreasen, tanelerin en sıkı şekilde paketlenmesi için var olan yöntemleri değerlendirirken hem Furnas'ın, hem de Fuller ve Thompson'ın çalışmalarından

bahsetmiştir. Fuller ve Thompson, beton sistemlerindeki en yoğun paketlenmeyi bulmaya çalışırken, Furnas'ın çalışması belirli bir sisteme yönelik değildir [5].

Andreasen, Furnas'ın tersine, iri tanelerin paketlenme üzerine etkisini incelemiştir. Furnas denklemi, Andreasen'e göre daha karmaşık olup tamamen teorik temeller üzerine kurulmuştur. Andreasen'in yayını ise yarı deneysel bir çalışma olup, tane boyut dağılımlarını reel olarak ele almaktadır. Andreasen denkleminin bu özelliği pratik olarak daha kullanılabilir gibi gözükmesine neden olmuştur. Çalışmasının bu noktaya kadar olan kısmı, teorik bir çalışma olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte, yayınında birçok deneysel çalışma da bulunmaktadır. Bu deneylerden, denklemdeki üssün 0.33 ile 0.50 arasında olması gerektiği sonucuna varmıştır. Andreasen'in paketlenme teorisine ait olan denklemi şöyledir [5,6,7] :

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L} \right)^n \qquad (2.2)$$

n = Maksimum hacim ağırlığının bir sistemi için bileşen boyutlarının sayısı

Furnas'a göre, bir eleğin üzerindeki malzeme miktarının, altındaki eleğin üzerindeki malzeme miktarına oranı sabittir. Dağılımını oluşturmak için önce iri tanelerle başlamış, sonra gittikçe daha ince taneler ilave etmiştir. Andreasen ise, dağılımını oluşturmak için önce ince tanelerle başlamış, sonra gittikçe daha iri taneler ilave etmiştir [6].

Andreasen denklemi, en küçük tane boyutunu (Ds) içermemektedir. Bu yüzden Andreasen denklemi, en küçük boyut tarafında sonsuzluk ifade etmektedir. Deneysel dağılımlarını oluşturmadaki problemin nedeni budur. Çünkü gerçek bir tane boyut dağılımının sonu vardır. Andreasen, dağılımının ilk boyut aralığından daha küçük taneler içermesi gerektiği gerçeğini gözardı etmiştir. Bu problemin çözümüne yönelik olarak Andreasen denklemi ile Furnas denklemi birleştirilerek yeni bir bağıntı bulunmuş ve buna da "Değiştirilmiş Andreasen Denklemi" veya "Dinger&Funk Denklemi" adı verilmiştir. Bu denklem, en küçük tane boyutu (Ds) ilave edilerek Andreasen'in çalışmasının değiştirilmesi ve Furnas denkleminin matematiksel olarak yeniden gözden geçirilmesiyle elde edilmiştir [6,7] :

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{D^n - D_S^n}{D_L^n - D_S^n} \qquad (2.3)$$

Bu tez çalışmasında kullanılan en küçük tane aralığı -0.063+0 şeklindedir (bak. Tablo 5.2) ve en küçük tanenin boyutu sıfıra çok yakın olmalıdır. D_S=0 olarak kabul edilebileceği için denklem, Dinger&Funk Denklemi'nden Andreasen Denklemi'ne dönüşür. Bu nedenlerden ötürü bu çalışmada Andreasen Denklemi kullanılmıştır.

3. MAGNEZYA-KARBON REFRAKTERLER

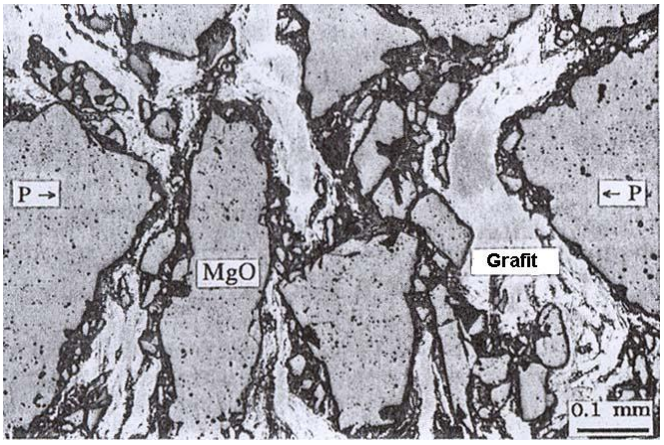
Demir-çelik endüstrisi, sürekli teknolojik değişikliklere uğramakta ve en düşük maliyetle en yüksek kalitede çeliği üretecek yöntemler geliştirilmektedir. Bu yüzden, refrakter endüstrisi bu hızlı gelişmelere ayak uydurmak zorunda kalmıştır [22].

MgO-C tuğlalar, konverter refrakteri olarak kullanılan ve dayanıklı olan ilk kompozit malzeme değildir. Bazik hammadde (magnezya ve dolomit) içeren kompozitler ve karbon zaten bilinmekteydi. Karbon ile kullanılan diğer kompozit bazik refrakterler; zift bağlı magnezya tuğlalar, dolomit tuğlalar ve zift emdirilmiş-pişirilmiş magnezya tuğlalardır. Bu malzemelerde katran ve zift, bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Bu bağlayıcılar kullanım sırasında karbonize olurlar. Böylece curufun nüfuz etmesini ve termal kabuk atma olayını (spalling) azaltırlar. Bu yönden MgO-C tuğlaya benzemektedirler. Bununla birlikte, %10 veya daha az miktarda karbon içerirler. Fakat bu miktar, yapısal kabuk atma olayını kontrol etmek için yetersiz kalmaktadır. Yapısal kabuk atma olayını kontrol etmek için karbon içeriği artırılmalıdır. Bu problemi çözen ve %10'un üzerinde karbon içeren MgO-C tuğlaların üretimini mümkün kılan şey fenolik reçine olmuştur. Böylece hem curufun nüfuz etmesine, hem de termal kabuk atmaya karşı dayanıklı bir malzeme geliştirilmiştir. MgO-C tuğlaların ömürleri, dolomit tuğlaların ömürlerinin 2 katından fazladır [28,30].

Magnezya-karbon refrakterler; magnezya, pul grafit ve bağlayıcı içeren karbon bağlı malzemelerdir. Performansını artırmak için ilave edilmiş bazı özel maddeler de içerebilir. MgO-C tuğlalar daha kolay üretilirler. Çünkü üretim prosesi sadece karıştırma, presleme ve ~200˚C'de gerçekleştirilen temperlemeden ibarettir. Bu üretim prosesinde pişirme gerekli değildir. Bu tuğlaların üretimlerinin az enerji ile gerçekleştirilmesi, üretici açısından da caziptir. Çünkü bağlayıcı olarak kullanılan fenolik reçine, tuğla harmanına soğuk olarak karıştırılmakta ve soğuk olarak preslenmektedir. Bu yöntemin çevre kirliliğine katkısı da daha azdır [9,30,31].

MgO gibi refrakter oksitler ile grafitin birlikte kullanılması, çelik yapım proseslerinde kullanılan potalar, ark ocakları ve oksijen konverterlerinin astarları için gerekli olan çok değerli bazı özellikleri yapıya kazandırır. Bu tuğlalarda kullanılan pul grafit, yapıya, iyi termal şok dayanımı ve korozyona karşı direnç gibi özellikler kazandırır. Bu avantajlarına karşın, grafitin oksijene karşı hassasiyeti, karbon içeren refrakterlerin başlıca zayıflığıdır. Bu zayıflık tuğlanın çalışma sırasında bozunmasına neden olur [1,8,31].

MgO-C tuğlalar %4-35 arasında karbon içerirler. Kullanılan reçineden de bir miktar karbon gelir. Japonya'da tipik bir MgO-C tuğlanın karbon içeriği, uygulamaya göre ağırlıkça %10-25 arasındadır. Konverterlerde kullanılan MgO-C tuğlalar %15-20 karbon içerirler. Avrupa'da konverterlerde zift bağlı ve çoğunlukla antioksidansız MgO-C tuğlalar kullanılır. Şekil 3.1'de tipik bir MgO-C refrakterin mikroyapısı görülmektedir [1,18,28].



Şekil 3.1. %15 grafitli numunenin oksitlenmeden önceki mikroyapısı. [P: üretim sırasında uygulanan presleme ekseni] [18].

3.1. Magnezya-Karbon Tuğlaların Kullanım Yerleri

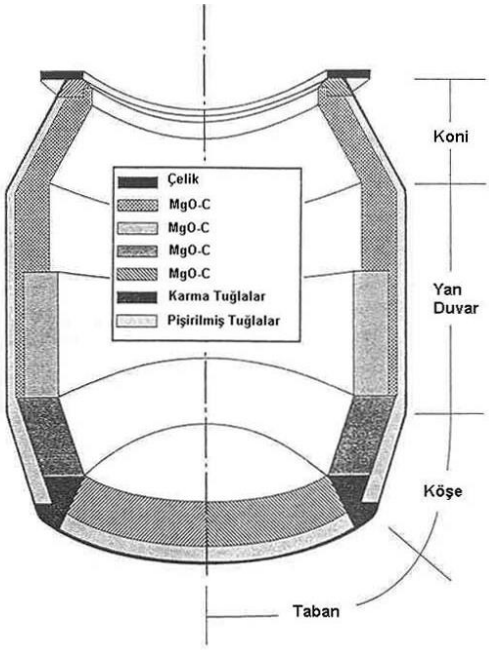
Çelik yapımında yüksek verimliliğe ve kaliteye ulaşabilmek ve operasyonlarda güvenilirliği sağlayabilmek için kullanılan refrakterlerin uygun performansa sahip olması gerekir. Yeni metalurjik uygulamalar ve üretim tekniklerinin kullanılmasıyla fırınlarda farklı aşınma mekanizmalarına bağlı olarak yeni aşınma bölgeleri ortaya çıkmaktadır. Bu tür yerler için magnezya-karbon tuğlalar çok uygundur. Çok yüksek karbonlu tuğlalar çok aşınan bölgelerde kullanılmaktadır. Bazik oksijen fırınında (BOF) aşınma, önce tuğlanın en zayıf yerinde meydana gelir. Bir magnezya-karbon tuğladaki en zayıf yer; grafit, bağ, ince tane veya metal sistemi olabilir [16,19,22].

Magnezya-karbon malzemeler, 1970'lerde esasen elektrik ark ocaklarında kullanılmak için tasarlanmışlardır. Daha sonraları bazik oksijen konverterlerinde de kullanılmaya başlanmıştır. Şimdilerde ise çelik potalarının çalışma astarlarında, özellikle pota ark fırınları içeren tesislerde ve az miktarda da sürekli döküm sırasında çeliğin akışını kontrol etmek için kullanılırlar [9].

3.1.1. Konverterler

Üretim sırasındaki curufun bazikliği ile bağlantılı olarak prensipte konverterler bazik tuğlalarla örülmektedir. Konverter örümünün servis ömrü şarj sıcaklığı; curuftaki FeO oranı, konverterde yapılan ilave işlemler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [14].

Japonya'da, DHP elektrik fırınlarının yüksek gerilimli bölgelerinde polimer bağlı magnezya-karbon tuğlaların başarılı neticeler vermesi, aynı ülkedeki konverterlerde bu tuğlaların ilk denemelerinin yapılmasına yol açmıştır. Magnezya-karbon tuğlaların teknik olarak sahip oldukları avantajlar (çok düşük porozite, yüksek termal iletkenlik), kullanım ömürlerini beklenmedik seviyelere çıkarmış olup, bugün Japonya'da konverterlerin % 89'u bu tuğlalarla örülmektedir (Şekil 3.2) [14].



Şekil 3.2. BOF'un çalışma astarı [3]

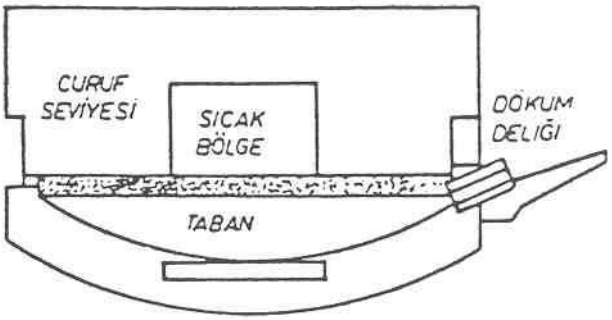
Önceleri sadece muylu ve taban bölgeleri gibi konverterin yüksek gerilime maruz kalan bölgelerinde bu tuğlalar kullanılmıştır. Daha sonra konverter, tamamen bu tuğlalarla örülmüş ve çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Tepeden üflemenin veya

üfleme ve tabandan karıştırmanın beraberce yapıldığı BOF'ların birçok bölgesinde magnezya-karbon tuğlalar kullanılmaktadır [14,19].

Magnezya-karbon tuğlalarının kullanım ömrünü artırmak için yapılan araştırmaların sonucunda, tuğla içindeki karbonun oksitlenme dayanımını artıran Mg, Al, Si gibi metaller tuğlaya katılarak yeni tuğla çeşitleri geliştirilmiştir [14].

3.1.2. Elektrik Ark Ocakları

MgO-C tuğlalar önce elektrik ark ocaklarına uygulanmışlardır. Bugünkü yüksek performanslı elektrik ark ocaklarında magnezya-karbon tuğlalar, yüksek ve ikinci derecedeki aşınma bölgelerinde kullanılmaktadır. Bu tuğlalar, son zamanlarda alttan üfleme tıkaçlarında, fırının alt döküm deliğinde ve DC elektrik ark ocağı elektrotlarının altındaki fırın tabanında kullanılmaktadırlar (Şekil 3.3) [19,28].



Şekil 3.3. Elektrik ark ocağında MgO-C tuğla kullanılan bölgeler [19]

Yüksek performanslı elektrik ark ocaklarının, yüksek güçte, uzun süre çalışabilmeleri için magnezya-karbon tuğlalar kullanılmak zorundadır. Tuğlalarda metallerin kullanılması, oksidasyonu azaltır ve mukavemeti artırır. Metal içeren tuğlalar çok iyi yapısal bütünlük gösterdikleri için uzun süreli çalışmalarda kullanılabilmektedir. Oksijen üfleme, oksi-fuel brülörleri ve özel metalurjik işlemlerin uygulandığı fırınlarda aşırı zor şartlara dayanabilecek tek refrakter tipi ergimiş (fused) magnezya taneli MgO-C refrakterlerdir. Ergimiş magnezya oranı %50'ye kadar artırıldığında tuğladaki aşınma önemli ölçüde düşer. Ergimiş magnezyanın kimyasal bileşimi (B_2O_3 = yok, yüksek CaO/SiO_2 oranı, düşük Fe_2O_3 ve Al_2O_3 seviyesi), tuğla üretimi için idealdir [14,19].

3.1.3. İkincil Rafinasyon Fırınları

Günümüzde pota metalurjisi büyük önem kazanmıştır. Örneğin, potada alaşımlandırma, dekarbürizasyon, gaz giderme, deoksidasyon, kükürt giderme ve

sıcaklık ayarlama gibi işlemler döküm potasında yapılmaktadır. Pota fırınındaki yüksek termal gerilimler ve reaktivitesi yüksek olan curuf, kullanılacak refrakterlerin yüksek kaliteli olması zorunluluğunu da beraberinde getirmektedir. Magnezya-karbon tuğlalar bu sorunun en iyi çözümlerinden biridir [14].

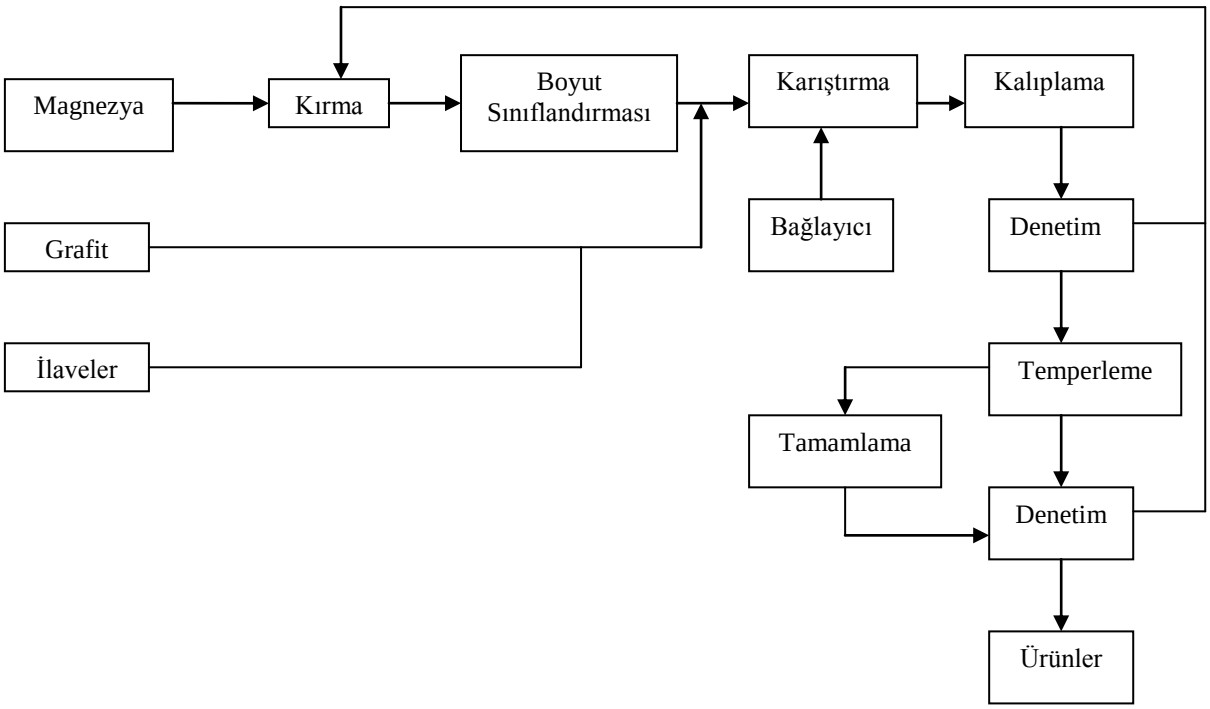
Pota metalurjisi uygulamalarında, curuf seviyelerinde de magnezya-karbon tuğlalar kullanılmaktadır. Curuf, sıcak bölgelerde akıcı ve çok koroziftir. Magnezya-karbon tuğlalar, pota ömrünü artırır ve tamir yapma sıklığını azaltır [19].

3.2. Magnezya-Karbon Tuğla Üretimi

En iyi kalite magnezya-karbon tuğlanın başarılı bir şekilde üretimi, çeşitli tuğla elemanlarının arasındaki karmaşık ilişkileri ve bunların tuğla özelliklerine etkisini anlamakla mümkündür. Bu ürünlerin başarıyla üretilebilmesi için, yeni üretim tekniklerinin adaptasyonu ve çalışma sırasında optimum performansın sağlanması için yüksek yoğunluk seviyesine ulaşmak gerekir. Yüksek yoğunluk ve düşük porozite iyi ürünlerin eldesi için gereklidir [19,28].

Üretim, hammadde aşamasında malzemelerin kırılması, öğütülmesi ve sınıflandırılmasıyla başlar (Şekil 3.4). Grafitin tuğla üretiminde kullanılan bağlayıcılarla (zift, reçine vs.) ıslatılması oldukça zordur. Bunu sağlayabilmek amacıyla zorlamalı mikserler kullanılır [19].

Homojenize edilmiş olan karışım, kalıba doldurulup preslenir. MgO-C tuğlalar genellikle tekeksenli preslemeyle üretilirler. Uzun ve yoğun tuğlalar üretmek için büyük ve yüksek performanslı presler gereklidir. Örneğin vakum altında çalışma yeteneğine sahip bir pres, harman kalıba dökülmeden önce yapıdaki havayı alır. Bir konverterin alttan üfleme tüyerinde ve döküm deliğinde kullanılan büyük tuğlaları üretmek için izostatik presler kullanılır. Preslemeden sonra, ağırlık değerleri hatalı olan tuğlalar ayrılırlar. Kusursuz olan tuğlalar ise özel bir temperleme fırınında ~200˚C'de ısıl işleme tabi tutulmakta, fırından çıktıktan sonra ise son kontrolleri yapılıp paketlenmektedirler. Üretim sırasında çeşitli kademelerde denetimler yapılır. Dolomit-karbon ve Al_2O_3-SiC-C tuğlalar da MgO-C tuğlaların üretim prosesiyle aynı şekilde üretilirler [19,28].



Şekil 3.4. MgO-C refrakter üretiminin akış şeması [28]

3.3. MgO-C Refrakterlerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

3.3.1. Magnezya

Magnezyum, hem metal olarak, hem de bileşik olarak bugünkü teknolojinin önemli hammaddelerinden birisidir. En geniş magnezyum tüketimi magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir (MgO, $MgCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ vs.). Bütün bunların başında, toplam tüketimin %80'ini kapsayan magnezya (MgO) bulunmaktadır. MgO, yüksek ergime noktası nedeniyle refrakter malzeme endüstrisinin en önemli hammaddelerinden biri durumundadır. Magnezyanın ve hatta diğer magnezyum bileşiklerinin en önemli kaynağı manyezittir ($MgCO_3$) [19].

MgO'in kristal sistemi kübik yapıdadır ve NaCl yapısının aynısıdır. Saf MgO'in ergime sıcaklığı 2825±20°C civarındadır. Çok defa renksiz, gri, beyaz ve sarı renklerde bulunur. Genellikle saydam ve yarı saydam haldedir. Manyezitin doğada çeşitli oluşumları mevcuttur. Bu oluşumların hepsi, içinde bir miktar safsızlıklar ihtiva eder. Manyezitte bulunan safsızlıkların başlıcaları Al, Fe, Ca ve Si'un çeşitli bileşikleri olup, bu safsızlıkların fazla miktarda bulunması üretilen refrakter kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir [12,19].

Magnezyanın bazik refrakterlerin temel hammaddesi olmasının nedeni, sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan oksit yapısıdır [12,19].

Magnezya tanelerinin, refrakterin fiziksel özelliklerine (yoğunluk ve porozite), mekanik özelliklerine (elastisite modülü, mukavemet ve kırılma tokluğu) ve kimyasal davranışına (curuf nüfuziyeti ve periklaz-karbon reaksiyon hızı) büyük bir etkisi vardır. Kimyasal reaksiyon ve kütle transferi, porlarda daha hızlı gerçekleştiği için porozite en düşük seviyede tutulmalıdır [22].

Magnezya tanesinin kalitesi (kimyası, kristal boyutu ve porozitesi), curufa karşı dayanımı etkiler. Farklı tiplerdeki MgO taneleri, farklı seviyelerde korozyon dayanımı sağlar. İri periklas taneli ergimiş agregalar mükemmel korozyon dayanımı vermektedirler. MgO-CaO-SiO_2 sisteminin doğasından dolayı, çok az miktarda safsızlık bile korozyon dayanımında büyük rol oynar. MgO kristalleri arasındaki bağların içindeki CaO/SiO_2 oranı çok büyük bir öneme sahiptir. Son yıllarda magnezya ticaretinde SiO_2 yüzdesi düşük olan cevherlere talep artmıştır. Magnezyada SiO_2 yüzdesinin düşük olması ve CaO / SiO_2 = 2 dengesi önemli şartlardır [1,19,22,28].

Magnezya-karbon reaksiyonunun (3.1) hızı, magnezya tanesinin saflığı ve kristal boyutundan büyük oranda etkilenir [22].

$$MgO_{(k)} + C_{(k)} = Mg_{(g)} + CO_{(g)} \qquad (3.1)$$

Bu reaksiyon, magnezyayı Mg gazı haline dönüştürür. Oluşan bu gaz ya yüzeye göç eder, oksitlenir ve yoğun bir MgO bölgesi oluşturur ya da fırın atmosferi içine dağılır. Yoğun bölgenin oluşumu, konumu ve kalınlığı; magnezya taneleri, grafit ve metal sisteminin saflığıyla belirlenir. SiO_2 ve B_2O_3 gibi safsızlıkların yüksek seviyelerde olması, MgO-C reaksiyonunun hızını ve yoğun bölgenin kalınlığını artırır [22].

Magnezya-karbon tuğlalarda tuğlanın en büyük kısmını magnezya fazı oluşturmaktadır. Bu nedenle magnezya, en iyi kalite tuğla tasarımında kritik öneme sahiptir. Bugün için magnezya-karbon tuğlalarda sinter magnezya, deniz suyundan elde edilen magnezya ve ergimiş magnezya hammadde olarak kullanılmaktadır. Üretimde bunlardan birinin veya bir kaçının beraber kullanılması, bir çok faktörün göz önünde bulundurulmasıyla mümkün olur. Örneğin, ergimiş magnezya, sinter

magnezyaya göre daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu için avantajlıdır. Sinter magnezyaya göre daha pahalıdır. Buna karşılık, çalışma ömrü daha fazladır. Bu durum, kısmen ergimiş magnezya tanelerinin curufa karşı direncinden, kısmen de tuğlanın içindeki karbon tarafından indirgenmesine karşı ergimiş magnezyanın sahip olduğu yüksek dirençten kaynaklanmaktadır. Çok yüksek sıcaklıklarda magnezyanın karbon ile indirgenmesi yapısal dengesizliklere yol açar. Refrakter sektöründe kullanılan magnezya hammaddeleri arasındaki kimyasal bileşim ve yoğunluk farkları da diğer göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdir [19].

Doğal sinter magnezya üretimi mümkün olduğu gibi deniz, acı göl suları ile bazı tuz yataklarında bulunan magnezyum bileşiklerinden de sinter magnezya üretimi mümkün olduğu için sinter magnezyalar doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılmaktadır. Magnezya (MgO); hammadde kaynaklarında bulunduğu şekliyle manyezit cevherinden ($MgCO_3$) doğal kazanımla veya deniz suyundan ve magnezyum esaslı tuz çözeltilerinden sentetik kazanımla elde edilir. Üretilen malzemeye sinter magnezya adı verilmektedir [12].

Bazik refrakter endüstrisinin sinter magnezya ihtiyacının, yaklaşık %67'si doğal olarak, geri kalan %33'ü ise sentetik olarak sağlanmaktadır. Sentetik üretimin %70'i deniz suyundan, %30'u ise Mg esaslı tuz çözeltilerinden oluşmaktadır [12].

Doğal yollarla üretilen sinter magnezyanın büyük orandaki hammadde kaynağı manyezit ($MgCO_3$) cevheridir. Manyezit teorik olarak bileşiminde %52.3 CO_2 ve %47.7 MgO içermektedir. Maden işletmesinden gelen manyezit cevheri ilk olarak kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilir. Daha sonra ağır ortam ayırma, manyetik ayırıcı veya flotasyon teknikleriyle bir kısım safsızlıklar giderilerek cevherin tenörü yükseltilir [12,19].

Manyezitin 700-1000˚C sıcaklıkları arasındaki ısıl işlemiyle kostik kalsine magnezya, 1700-1900°C sıcaklıkları arasındaki ısıl işlemiyle de sinter magnezya üretilmektedir [12].

Günümüzde uygulaması yaygınlaşan sentetik sinter MgO kazanım yöntemleri ile daha saf hammaddeler elde edilebilmektedir. Üretim yöntemleri deniz suyundan ve Mg esaslı tuz çözeltilerinden olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [12].

Doğal kaynaklardan elde edilen manyezit cevheri içindeki safsızlıkların yeterince uzaklaştırılamaması ve refrakter endüstrisinin daha saf hammaddeye ihtiyaç

duyması, deniz suyundan magnezya üretim teknolojisinin gelişmesine neden olmuştur. Sentetik sinter magnezya, yaygın olarak ve büyük miktarda deniz suyundan üretilmektedir [12,19].

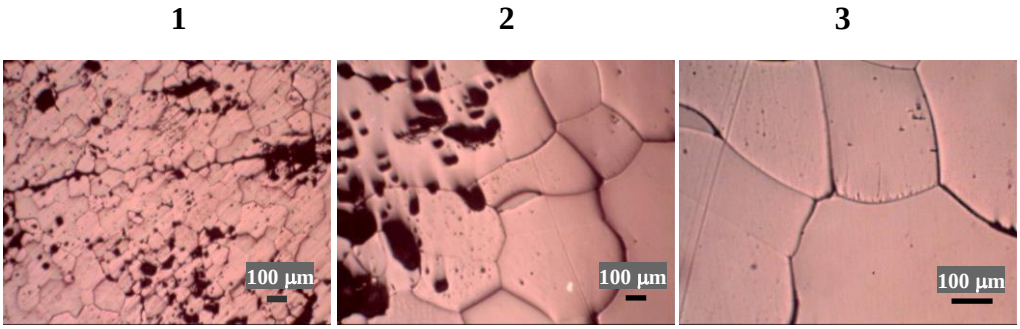
Deniz suyu sinter magnezya içerisinde gerek deniz suyundan, gerekse uygulanan proses gereği kullanılan kireç veya dolomitten gelen safsızlıklar bulunmaktadır. Bunlar içinde deniz suyundan ileri gelen B_2O_3 ayrı bir önem taşımakta ve mutlaka belli bir miktardan az olması gerekmektedir. Çünkü B_2O_3, magnezyanın refrakterliğine en zararlı etkiyi yapan maddedir [19].

Sentetik üretimin bir başka hammadde kaynağı ise, Mg esaslı tuzlardır. Üretim, büyük oranda $MgCl_2$ tuzlarından yapılmaktadır. Göller ve yeraltı suları yüksek oranda $MgCl_2$ tuzu içeren kaynaklardır [12].

Refrakter malzeme endüstrisine hammadde sağlayan tüm bu üretim yöntemleriyle oldukça saf sinter MgO üretimi mümkün olmaktadır. Fakat refrakterlerin bünyesinde kullanılan sinter magnezya tanelerinin saflığının yanı sıra kristal boyutu ve yoğunluğu gibi fiziksel özellikleri de çok önemlidir. Kristal boyutu büyük ve yoğunluğu yüksek malzemeler daha kararlı olmalarından dolayı refrakterin performansını artırırlar [12].

Ergimiş magnezya, sinter magnezyanın 2000˚C'nin üzerinde tekrar ısıl işleme sokulmasıyla elde edilen bir üründür. Bunun için elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Bu ürün, diğer magnezya türlerine göre daha fazla yoğunluğa sahiptir [19].

Son zamanlarda tuğlalarda kullanılacak magnezya türünün seçiminde göz önünde bulundurulan bir parametre de magnezyanın kristal büyüklüğüdür. Bu büyüklük, doğrudan magnezyanın üretim şekline bağlı olup, klasik olarak yapılan sinterleme işlemi sonucunda 60 μm, oksijen ilavesiyle yapılan pişirme işlemi sonucunda yaklaşık 200 μm kadar olabilir. Ergimiş magnezyanın kristal boyutu ise 400 μm kadar olabilmektedir (Şekil 3.5). Şekil 3.5'deki 1. fotoğrafta küçük kristal boyutlu sinter magnezya taneleri, 2. ve 3. fotoğrafta ise büyük kristal boyutlu ergimiş magnezya taneleri görülmektedir. Büyük kristallerin avantajı, ikinci fazı daha etkin bir şekilde örtmesi ve dolayısıyla yapıda refrakter performansını artıran magnezya-magnezya bağ oluşum olasılığının yükselmesi şeklinde açıklanabilir. Yüksek sıcaklıklardaki artan kararlılığına ilave olarak, ergimiş magnezya, daha iyi bir curuf korozyonu dayanımına da sahiptir [2,19].

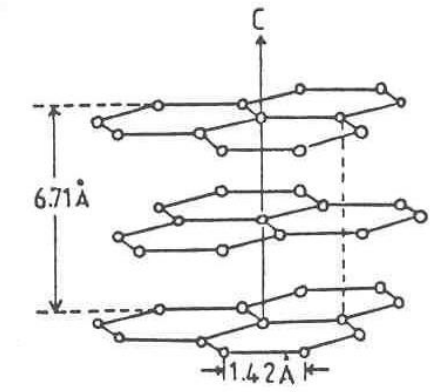


Şekil 3.5. Sinter magnezya ve ergimiş magnezya yapılarının optik mikroskoptaki fotoğrafları [13].

3.3.2. Grafit

Grafitin kristal yapısı hegzagonal veya rombohedral'dir. Hegzagonal yapı, geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında termodinamik olarak daha kararlıdır. Doğal grafitler her iki mineralojik yapının da bir karışımı şeklindedir. Karbon türleri; cryptocrystalline, amorf grafit ve pul grafittir. Bunlar arasında en fazla kullanılanı pul grafittir. Çünkü diğer karbon şekillerine göre pul grafit yüksek derecede kristalliğe sahiptir. Bu da ona daha iyi bir ısı iletkenliği ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir direnç vermektedir. Bu avantajlar, onun diğer karbon türlerine nazaran çok daha düşük poroziteli oluşundan kaynaklanmaktadır [2,19].

Grafit kristalinin yapısı ilk önce 1924'te Bernal tarafından yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir. Kristal, hegzagonal şekilde dizili karbon atomlarından oluşan paralel tabakalardan meydana gelmektedir (Şekil 3.6). Bu düzlemlere dik yöndeki bağ yapısını, zayıf Van der Waals kuvvetleri sağlar. Bu tabakalar, her hegzagonun üzerinde, merkezine karşılık gelen bir C atomu bulacak şekilde ABAB.... dizilimi ile sıralanmaktadır. Bu yapı, kristal içerisinde kuvvetli bir anizotropiye neden olur. Dolayısıyla kristalin fiziksel özelliklerinde farklılıklar ortaya çıkar [19].



Şekil 3.6. Grafitin kristal yapısı [19]

Grafit her ne kadar sentetik olarak elde edilebilse de, söz konusu kompozit refrakterlerde daha iyi sonuç verdiğinden dolayı doğal grafit tercih edilmektedir. Genelde pul şeklinde olan grafit taneleri, birkaç yüz mikrondan birkaç milimetreye kadar değişen boyutlarda olabilmektedir [19].

3.3.2.1. Grafitin Avantajları

Grafit ilavesi, magnezya refrakterlere bazı özellikler kazandırır. Pul grafit ilavesinden etkilenen bu özellikler şunlardır [2,31]:

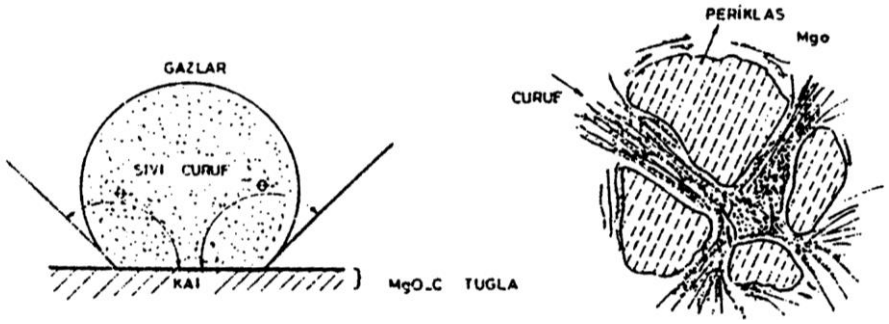
1. Yüksek saflıktaki büyük pul grafitin oksidasyon direnci, amorf karbonun oksidasyon dayanımından çok daha iyidir.
2. Pişirmeden sonra pul grafitin kenarları ve reçine arasında bağ oluşması sayesinde mukavemet artar.
3. Grafit, tuğlayı termomekaniksel kabuk atmaya karşı korur.
4. Grafit içeren refrakterlerin curuf korozyon dayanımı çok iyidir.
5.Grafit termal iletkenliği artırır. Bu durumda dıştan soğutma yapılan konstrüksiyonlarda soğutmanın etkinliği artmaktadır.
6. Yapıdaki grafit miktarı arttıkça termal şok dayanımı da artar. Daha yüksek karbon içeren tuğlalar daha düşük elastisite modülü kayıpları gösterirler. Bundan dolayı daha iyi termal şok dayanımına sahiptirler.

Karbonun curufa karşı gösterdiği bu iyi direncin nedeni üzerine çeşitli görüşler (teoriler) bulunmaktadır [14,31]:

a) Mevcut karbon, demir oksidi demire indirgeyerek ötektik sıcaklığını 1300°C'den 1600°C'ye çıkarır. Curuf katılaşarak bir örtü teşekkül eder (Metz-1954).
b) MgO'i çevreleyen karbonun, curufun ıslatma etkisine karşı düşük ıslanabilirlik özelliğine sahip olması (OHBA-1961).
c) Fe_2O_3'ün CO ile reaksiyona girerek FeO'e indirgenmesi ve böylece ıslanma açısının büyümesi (Robinson-1966).
d) Tuğla boşluklarında teşekkül eden CO basıncının curuf sızmalarına karşı koyması (Gans-1968).
e) Aynı şekilde, indirgenmiş magnezyum buharının, tuğlanın içinden sıcak yüzeye doğru difüzyonu ile curuf sızmalarına karşı koyması (Pickering-1971).

f) Buharlaşan magnezyumun yeniden oksitlenerek tuğla yüzeyine çökelmesi ve oluşturduğu yoğun tabakanın tuğlayı curuf sızmalarına karşı koruması (Brezny-1972).

Grafit, yüzey enerjisinin düşük olması nedeniyle ergiyikler tarafından ıslatılamaz. Bu, onun ergiyikle temas ettiğinde ortaya çıkan temas açısının, θ>90° olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 3.7). Bu şekilde grafit, curuftan etkilenmez ve tuğlada bulunan magnezya fazını da curuf korozyonundan korur. Ancak bir miktar aşınma gösterir. Tuğlada bulunan magnezya fazı da refraktere yüksek mukavemet özelliği verdiğinden çok fazlı böyle bir malzemede iki değişik faz birbirini tamamlayıcı rol oynamış olur. Ancak, karbon yüksek sıcaklıklarda oksitlenip kayboldukça geride kalan magnezya fazı curufun korozif etkisine maruz kalmaya başlar [19].



Şekil 3.7. MgO-C tuğlada curufun yapıyı ıslatma açısı [29]

3.3.2.2. Grafitteki Safsızlıkların Önemi

Çok kaliteli magnezya-karbon tuğla üretimi için, tuğlada kullanılan pul grafitin kalitesi de çok önemlidir. Pul grafit, doğal ve aynı zamanda madenden çıkarılan bir malzeme olduğundan bazı safsızlıklara sahiptir. Flotasyon yoluyla yapılan safsızlaştırma işlemiyle bunların büyük bir kısmı uzaklaştırılırken bir kısmı grafitin bünyesinde kalmaktadır. Bunlar kül olarak adlandırılır [19].

Pul boyutu, safsızlıklar, safsızlıkların konumu, kimyasal işlem ve yüzey özellikleri grafit kalitesini belirler. Grafit kalitesi; tuğla üretim kolaylığı, yoğunluk, sıcak mukavemet, soğuk mukavemet ve oksidasyon direncinde çok önemli bir rol oynar [22].

Bazik bir refrakter sisteminde külü oluşturan silika, alümina ve demir oksitler kirletici olarak kabul edilirler. Nitekim demir oksitler ve silika, operasyon sıcaklıklarında indirgenerek, tuğlanın yapısında bulunan karbonun oksitlenmesine yol açarlar. Bu da tuğlanın sıcak mukavemetini azaltır. Ayrıca, safsızlıklar (özellikle

SiO_2), MgO taneleriyle reaksiyona girerek düşük ergime noktalı fazlar oluşturur. Böylece MgO-C reaksiyonu hızlanır ve refrakterin korozyon dayanımı düşer. MgO-C reaksiyonunu kontrol etmek için B_2O_3 ve SiO_2 miktarı düşük tutulmalı, CaO/SiO_2 oranı yüksek tutulmalı ve magnezya klinkerindeki periklas tanelerinin çapları çok büyük tutulmalıdır. Son yıllardaki eğilim, grafitin saflığını %88'den %99'a çıkarmıştır. Ancak, yüksek saflıktaki grafit çok pahalı olduğu için pratikte grafitin saflığı ile maliyeti arasında bir denge sağlanmalıdır [17,19,28].

3.3.3. Bağlayıcı Sistem

Bağlayıcı sistem, magnezya-karbon tuğlaların iyileştirilmiş özelliklerini belirlemede çok önemli bir yere sahiptir. Reçine-grafit uygunluğu ve reçine özellikleri, mukavemeti ve tuğla yoğunluğunu etkiler [22].

Magnezya-karbon refrakterlerin gelişmesinden sonra reçineler ziftin yerini almışlar ve refrakter dünyasındaki en önemli bağlayıcı olmuşlardır. Reçinenin zifte göre bazı avantajları vardır: Zift için kullanılan sıcak proses ortadan kalkmış ve böylece tuğla üretimi basitleştirilmiştir. Buna ilaveten, reçine bağlı refrakterlerin fiziksel özellikleri ve oksidasyona karşı dirençleri, zift bağlı refrakterlerinkinden daha iyidir. Diğer yandan termomekanik gerilmelerin astarın pul pul dökülmesine yol açtığı bazı uygulamalarda, zift bağlı refrakterler ısıtma ve çalışma sırasında meydana gelen gerilimleri daha iyi absorbe ederler. Zift, tuğlalarda bağlayıcı olarak uzun yıllar kullanılmıştır. Bununla beraber, zift kullanıldığında, büyük miktarlarda pul grafit içeren yoğun bir tuğla hazırlamak zordur. Çünkü grafitin elastik karakteri ısıl işlem sırasında sıkı yapılı tuğlanın genleşmesine neden olmaktadır. Bunun nedeni, grafitin matrise yapışmamasıdır [2,28].

Karbon içeren refrakterlerde en çok kullanılan bağlayıcı fenolik reçinedir. İki çeşit fenolik reçine vardır: sıcakta sertleşen resol tipi fenolik reçineler ve termoplastik olan novolak tipi fenolik reçineler. Novolak tip fenolik reçine, sertleştirici bir ajan olan hegzamin ile birlikte kullanılır. Kısaca hegzamin denilen hegzametilentetramin, temperleme sırasında reçineyi sertleştirir. Novolak tip fenolik reçinelerle birlikte toz reçine de kullanılmaktadır. Toz reçine karbon kaynağı gibi davranarak curuf korozyon direncine katkıda bulunur ve tuğlanın yüksek sıcaklıktaki mukavemetini artırır. Resol tipi reçineler çok iyi laminasyon dayanımına, novolak tipi reçineler ise

çok iyi bir karışım korumasına sahiptir. Fenolik reçine aşağıdaki çok iyi özelliklere sahiptir [2,28]:

a) Grafite ve refrakter agregalarına karşı sahip olduğu kimyasal ilgisi, onun homojen olarak dağılmasını kolaylaştırır.
b) Mukavemetini artıran yapışkanlık özelliğine sahiptir.
c) Sıcakta sertleşir ve iyi derecede mukavemete sahiptir.
d) Kurutulmuş kompaktlarda önemli bir genleşme olmaz.
e) Yüksek miktarda karbon içerir. Bu da güçlü karbon bağları oluşumuna yardımcı olur.
f) Çevresel etkileri bakımından zifttten daha az zararlıdır.

Yüksek karbon konsantrasyonuna sahip bir reçine seçmek çok önemlidir. Çünkü bu, pişirilmiş tuğlanın porozitesini ve mukavemetini önemli derecede etkiler. Fenolik reçine kömürleştiği zaman açık porlar meydana gelir. Porların derecesi ısıtma hızına bağlıdır. Isıtma hızı arttıkça porozite artar. Reçine, havada ve indirgeyici atmosferde yüksek sıcaklıktaki mukavemetini de etkiler. Magnezya-karbon refrakterler için doğru reçinenin seçimi, magnezya tanesi veya grafitin seçimi kadar önemlidir [22,28].

3.3.4. Antioksidanlar

Magnezya-karbon tuğlalara yapılan antioksidan katkılar, bu tuğlaların performansını geliştirmede çok önemli bir rol oynamıştır. Bu katkıların ortaya çıkması, 1970'lerde saf metal tozlarının (Si, Al, Mg) kullanılmasıyla başlamıştır. Bunu 1980'lerde alaşımların, 1990'larda da seramik tozlarının geliştirilmesi takip etmiştir. Antioksidanların ilave edilmesindeki birinci neden, tuğlanın oksidasyon direncini artırmaktır. Bir diğer neden ise magnezya-karbon tuğlaların sıcak mukavemetini geliştirmektir. Metal katkıların etkilerini şu başlıklar altında toplayabiliriz [19]:

l) Refrakteri oksidasyondan korurlar.
2) Refrakterin sıcak mukavemetini artırırlar.
3) Yüksek hacimli reaksiyon ürünleri vererek porozitenin düşmesini sağlarlar [17,19].

Literatürde antioksidanlar hakkında çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Literatürde bahsedilen antioksidan türleri şunlardır [17,28,33,34]:

a) Mg, Si, Al gibi oksijene ilgisi çok fazla olan metaller.

b) Al-Mg, Al+Si ve Al+CaB_6 gibi iki veya daha fazla bileşen içeren alaşımlar.

c) CaB_6, Mg-B, ZrB_2, $Al_8B_4C_7$, BN, SiB_6, $Mg_3B_2O_6$ gibi bor esaslı bileşikler.

d) SiC, B_4C gibi karbürlü bileşikler.

Magnezya-karbon refrakterlerde antioksidan olarak çeşitli metalik tozlar kullanılmaktadır. Al, Mg ve Si literatürde sık sık incelenmekte ve endüstride de çok sık tercih edilmektedirler [2].

Antioksidanlar, refrakterleri oksidasyona karşı değişik şekillerde korurlar. Antioksidanlar genellikle CO'i indirgeyici ajan olarak rol alırlar. Karbonun oksitlenmesini önlerler ve yüksek sıcaklıklarda seramik bağları oluşturarak tuğlanın sıcak mukavemetini yükseltirler. Seramik bağlarının oluşumu, sıcaklık ve çevrenin güçlü bir fonksiyonudur. Fakat, örneğin Si metali, SiO_2, Mg_2SiO_4, SiC, Si_3N_4'ü, Al metali ise Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, Al_4C_3, AlN'ü oluşturur. Bu bileşikler sahip oldukları zayıf bağlarla mikroyapıyı bir arada tutarlar ve böylece sıcak mukavemeti artırırlar. Ayrıca metal ilaveleri, hem curuf-refrakter arayüzeyinde, hem de tuğla içinde bölgesel olarak yoğun tabaka oluşumunu kolaylaştırır. Yoğunlaşan gazlar porlarda çökelirler ve oksijen geçişine engel olup oksidasyonu azaltırlar. Diğer yandan, bor esaslı katkılar, sıvı fazlar oluşturup, açık porları doldurarak aynı işlevi yerine getirirler [17,28,34].

Antioksidanların çeşidi, boyutu ve miktarı da çok önemlidir. Metal sistemi, refrakter ve curufla uyumlu olmalıdır. Ayrıca, yüksek reaktiflik için ince boyutlu tozlar tercih edilmelidir. Günümüzde, karbon içeren refrakterlerde, karbonun oksitlenmesini önleyecek daha etkili ve daha ekonomik bir antioksidana olan ihtiyaç kaçınılmazdır [22,28].

4. MAGNEZYA-KARBON REFRAKTERLERDE OKSİDASYON VE ANTİOKSİDAN İLAVELERİ

Magnezya-karbon refrakterlerde grafit fazı tuğlaya yüksek curuf direnci ve yüksek termal şok direnci gibi önemli özellikler kazandırırken beraberinde getirdiği en önemli dezavantaj, kullanım şartlarında oksitlenmesidir. Karbonun oksitlenmesi sonucu meydana gelen porlardan curuf ve oksijen kolayca tuğla içine nüfuz eder ve böylece tuğlanın ömrü çok kısalır [29].

MgO-C refrakterlerdeki karbonun oksitlenip yitirilmesi olayının mekanizması genel olarak iki sınıfa ayrılır: Doğrudan ve dolaylı oksidasyon. Doğrudan oksidasyonda karbon, gaz haldeki oksijen tarafından tüketilir (4.1). Bu olaya gaz fazı oksidasyonu da denilir. En büyük karbon kaybı, gaz atmosferinin oksitleyici etkisi sonucu oluşur. Dolaylı oksidasyon ise, karbonun oksitli bileşiklerdeki katı oksijenle reaksiyona girmesi olayıdır (4.2 ve 4.3). Dolaylı oksidasyon 1400ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. 1400ºC'nin altındaki sıcaklıklarda ise doğrudan oksidasyonla karşılaşılır [8,19].

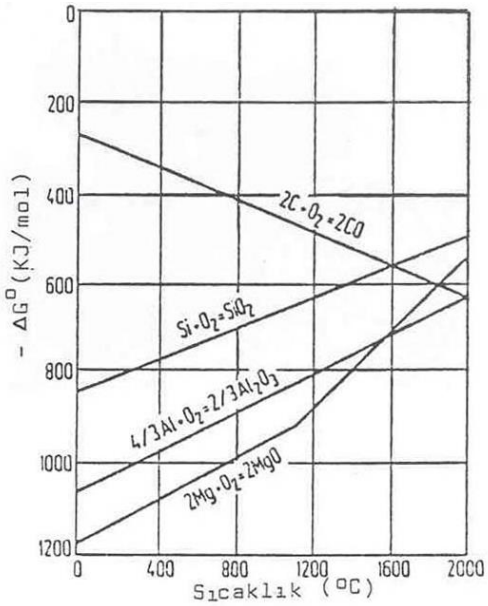
- Çalışma atmosferi : $2C_{(k)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ (4.1)
- Curuf bileşenleri : $FeO_{(s)} + C_{(k)} = Fe_{(s)} + CO_{(g)}$ (4.2)
- Refrakterin kendi oksit bileşenleri : $MgO_{(k)} + C_{(k)} = Mg_{(g)} + CO_{(g)}$ (4.3)

Yüksek sıcaklıklarda düşük oksijen potansiyeline sahip tuğlanın bazı bölgelerindeki magnezya indirgenir ve magnezyum buharı oluşur. Gaz haldeki magnezyum, difüzyonla tuğlanın sıcak yüzeyine ulaşır ve curuftaki demiroksit veya gaz atmosferi ile tekrar oksitlenerek yoğun bir magnezya tabakası oluşturur (4.4). Bazı araştırmacılar bu tabakanın curuf korozyon direncini artırdığına inanmaktadırlar [16,31].

$$Mg_{(g)} + 1/2O_{2(g)} = MgO_{(k)} \quad (4.4)$$

4.1. Antioksidan İlavelerinin Etkileri

Antioksidan olarak en yaygın kullanılan metaller Al, Si ve Mg'dur. Birçok farklı çalışmada bu üç metalin oksidasyonu engelleyici etkisi test edilmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Richardson-Ellingham diyagramında (Şekil 4.1) bu üç metalin geniş bir sıcaklık aralığında oksijene olan ilgisinin karbondan daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre Mg karbonun oksitlenmesini engelleme açısından en iyi etkiyi gösterirken, Al orta, Si ise en kötü korumayı gerçekleştirir. Çünkü oksijene olan ilgileri bu sıraya göre azalmaktadır. Fakat, termodinamik açıdan elde edilen sonuçlar pratikte elde edilememektedir. Yapılan çalışmalar, antioksidanların oksidasyonu engelleyici etkisinin, bunların oksijene olan ilgileriyle çok da ilgili olmadığını açıkça ortaya çıkarmıştır [19,29].



Şekil 4.1. Test edilen metallerin Richardson-Ellingham diyagramı [19]

Antioksidan katkılar, 650˚C'nin üzerinde MgO-C tuğlalara mukavemet kazandırır. Bu mukavemet de tuğlalara yüksek aşınma dayanımı verir. Bununla birlikte, antioksidan katkılı MgO-C tuğlaların termal kabuk atma dayanımları, antioksidansız tuğlalarınkinden daha kötüdür [30].

4.1.1. Alüminyum (Al) İlavesi

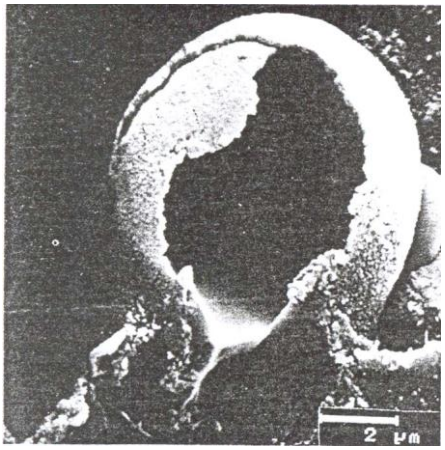
Teslimat şartlarında alüminyumun yüzeyi ince bir alümina tabakasıyla kaplıdır (4.5). Oluşan alümina tabakası gittikçe artar ve alüminyumun ergime sıcaklığına (660˚C) kadar bu reaksiyon devam eder. Bu sıcaklıkta ince alümina tabakası sıvı alüminyumu

hapseder. Bu film daha sonra kırılır ve hapsolan sıvı alüminyum dışarı akar (Şekil 4.2). Dışarı akan sıvı alüminyum çevredeki karbonla reaksiyona girerek alüminyum karbürü oluşturur (4.6). Alüminyum karbür katı-gaz reaksiyonuyla da oluşabilir (4.7) [11,27].

$$Al_{(k)} + 3/2O_{2(g)} = Al_2O_{3(k)} \quad (4.5)$$

$$4Al_{(s)} + 3C_{(k)} = Al_4C_{3(k)} \quad (4.6)$$

$$4Al_{(g)} + 3C_{(k)} = Al_4C_{3(k)} \quad (4.7)$$



Şekil 4.2. 700˚C'de kırılmış alümina kabuktan dışarı akan sıvı alüminyumun SEM görüntüsü [27]

Numunenin içine havanın nüfuz etmesi sonucu, Al_4C_3, atmosferden gelen N_2 ile reaksiyona girerek AlN'ü oluşturur (4.8) veya CO ile reaksiyona girerek doğrudan oksitlenir ve Al_2O_3'ü oluşturur (4.9). Sonra da MgO ile reaksiyona girerek $MgO.Al_2O_3$ (MA, spinel)'i oluşturur (4.10) [34].

$$Al_4C_{3(k)} + N_{2(g)} = 4AlN_{(k)} + 3C_{(k)} \quad (4.8)$$

$$Al_4C_{3(k)} + 6CO_{(g)} = 2Al_2O_{3(k)} + 9C_{(k)} \quad (4.9)$$

$$Al_2O_{3(k)} + MgO_{(k)} = MgAl_2O_{4(k)} \quad (4.10)$$

1200˚C'nin altındaki sıcaklıklarda baskın olan reaksiyon Al_4C_3'ün oluşumudur. Al_4C_3'ün oluşumundan ve Al'un doğrudan oksitlenerek Al_2O_3'ya dönüşmesinden dolayı bir miktar hacim genleşmesi meydana gelir. Böylece porozitede düşüş yaşanır ve oksidasyon hızı bir miktar azalır. Daha yüksek sıcaklıklarda Al_4C_3 ayrışmaya başlar (4.11) [11].

$$Al_4C_{3(k)} = 4Al_{(g)} + 3C_{(k)} \quad (4.11)$$

$$4Al_{(g)} + 6CO_{(g)} = 2Al_2O_{3(k)} + 6C_{(k)} \quad (4.12)$$

Al_4C_3 atmosferle reaksiyona girmeden önce Al buharlaşarak gaz hale geçer (4.11) ve numunenin her yerine nüfuz eder. Atmosferdeki hava içeri nüfuz edince $Al_{(g)}$, N_2 ile reaksiyona girerek çökelir ve AlN'ü (4.13) oluşturur veya MgO agreganın etrafındaki MgO ve CO ile reaksiyona girerek MgO agrega yüzeylerinde MA'nın çökelmesini sağlar (4.14) [28,34].

Sıcaklık 1500˚C'ye çıkarıldığı zaman Al_4C_3 ile denge halinde olan $Al_{(g)}$'un kısmi basıncı da artar ve MgO-C reaksiyonundan (4.3) dolayı $Mg_{(g)}$ da önemli olur. Bundan dolayı, gaz-katı reaksiyon prosesinden (4.14) başka, bir gaz-gaz reaksiyon prosesi (4.15) de MA oluşumuna yardımcı olur [28,34].

$$2Al_{(g)} + N_{2(g)} = 2AlN_{(k)} \quad (4.13)$$

$$2Al_{(g)} + MgO_{(k)} + 3CO_{(g)} = MgAl_2O_{4(k)} + 3C_{(k)} \quad (4.14)$$

$$2Al_{(g)} + Mg_{(g)} + 4CO_{(g)} = MgAl_2O_{4(k)} + 4C_{(k)} \quad (4.15)$$

4.14 no'lu reaksiyon, MgO agrega yüzeylerinde MA'nın çökelmesinden ve 4.15 no'lu reaksiyon, gazların kolayca taşınmasıyla matristeki MA'nın çökelmesinden sorumlu tutulur. Bunların ikisi de 1500˚C'de MA'nın çok miktarda oluşmasına yardımcı olur. Bu sıcaklıkta Al_4C_3 daha az miktarda bulunmaktadır. Bulunan spineller çok ince kafesli olup, birbirlerine seramik bağlarıyla bağlıdırlar [27,34].

Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi alüminyum, karbonmonoksidi indirgeyerek karbona dönüştürür (4.12). Oluşan karbon, porları doldurarak karbonun oksidasyon hızının yavaşlamasını sağlar. Diğer ürün olan Al_2O_3 ise yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturarak oksidasyon direncini artırmıştır. C, Al_4C_3, Al_2O_3 ve $MgO.Al_2O_3$ gibi reaksiyon ürünleri hacim genleşmesine yol açarlar. Hacim genleşmesinden sonra mikroyapının yoğunluğu ve sıkılığı da artar. Mikroyapının bu sıkılığı, ikincil bağları oluşturur. Geçirgen olmayan, güçlü ve sürekli bir $MgO.Al_2O_3$ tabakası ve MgO oluşur. Bu oluşumlar oksijenin nüfuz etmesini önlerler. Ayrıca alüminyum karbür ve alüminyum nitrür bileşikleri de tuğlanın yüksek sıcaklıktaki mukavemetini artırır [11,28].

Alüminyum en çok kullanılan antioksidandır. Fakat Al kullanmanın, özellikle karbon ile temas halindeyken bazı sakıncaları vardır. Al_4C_3 oluşumu probleme neden olabilir. Çünkü bu faz oda sıcaklığında bile havadaki nemle birleşerek veya herhangi bir su kaynağıyla reaksiyona girerek hidratlanabilir (4.16). Al_4C_3'ün hidratlanması büyük bir hacim genleşmesine neden olmaktadır. Çalışma sırasında bu reaksiyon gelişmediği halde ara verilerek yapılan bazı pota veya E.A.O. uygulamalarında bu durum problem yaratabilir. Fırının aralıklı çalışması sırasında refrakter malzemeler çatlayabilir ve kırılabilir. Al içeren tuğlaların hidratlanma eğilimi olduğundan bu tuğlalara Si ilavesi yapılmaktadır [19,28,32].

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3 \quad (4.16)$$

4.1.2. Silisyum (Si) İlavesi

Silisyum da alüminyuma benzer bir şekilde davranır. Silisyumun ergime noktası çok yüksek (1410˚C) olduğu için, alüminyumda olduğu gibi bir sıvı bölge etkisi yoktur [11].

1200˚C'de düşük CO ve N_2 seviyelerinde yapıda SiC bulunmaktadır. Bu, atmosferin numunenin içine nüfuz etmesinden önce, Si'un ilk olarak C'la reaksiyona girdiğini gösterir (4.17). 1200˚C'de içeri nüfuz eden CO ve N_2 miktarı arttıkça SiC, N_2'la reaksiyona girerek Si_3N_4'ü (4.18) veya CO ile reaksiyona girerek SiO_2'i (4.19) oluşturur. Çok reaktif olan SiO_2 de MgO ile reaksiyona girerek Mg_2SiO_4 (M_2S, forsterit)'i oluşturur (4.23) [11,34].

$$Si_{(k)} + C_{(k)} = SiC_{(k)} \quad (4.17)$$
$$3SiC_{(k)} + 2N_{2(g)} = Si_3N_{4(k)} + 3C_{(k)} \quad (4.18)$$
$$SiC_{(k)} + 2CO_{(g)} = SiO_{2(k)} + 3C_{(k)} \quad (4.19)$$

Yüksek sıcaklıklarda, CO atmosferi altında, tuğlanın içinde SiO gazı mevcuttur [11]:

$$2Si_{(k)} + CO_{(g)} = SiO_{(g)} + SiC_{(k)} \quad (4.20)$$
$$SiC_{(k)} + CO_{(g)} = SiO_{(g)} + 2C_{(k)} \quad (4.21)$$
$$SiO_{(g)} + CO_{(g)} = SiO_{2(k)} + C_{(k)} \quad (4.22)$$

Reaksiyona girmemiş Si'un üzerinde SiO_2 oluşumu nadiren gözlenmektedir. Bu, Si'un doğrudan oksitlenerek SiO_2'e dönüşmesi olayının nadiren gerçekleştiğini göstermektedir [34].

Termodinamik hesaplamalar 1500˚C'de Si_3N_4'ün kararlı olmadığını belirtmektedir. Si_3N_4 düşük sıcaklıklarda oluşmakta, fakat 1500˚C'de yeniden SiC'e dönüşmektedir. CO ve N_2 seviyesi arttıkça SiC miktarı azalır ve M_2S miktarı artar. Bu, SiC'ün atmosferden gelen CO ile reaksiyona girerek SiO_2'e dönüştüğünü göstermektedir (4.19). Oluşan SiO_2 de MgO ile reaksiyona girerek M_2S'i oluşturur (4.23). Al ilaveli numunelerdeki MA oluşumuna benzer olarak, M_2S de gaz-katı (4.24) ve gaz-gaz (4.25) reaksiyonlarıyla meydana gelir. Bu reaksiyonlar, tuğladaki M_2S'in büyük miktarlarda oluşmasına yardımcı olur. Oluşan $2MgO.SiO_2$ ve C gibi yoğun fazlar açık porları doldururlar ve geçirgen olmayan, yoğun, sürekli bir tabaka oluşturarak oksitlenmeyi önlerler [11,34].

$$SiO_{2(k)} + 2MgO_{(k)} = Mg_2SiO_{4(k)} \quad (4.23)$$

$$SiO_{(g)} + 2MgO_{(k)} + CO_{(g)} = Mg_2SiO_{4(k)} + C_{(k)} \quad (4.24)$$

$$SiO_{(g)} + 2Mg_{(g)} + 3CO_{(g)} = Mg_2SiO_{4(k)} + 3C_{(k)} \quad (4.25)$$

4.1.3. Silisyum Karbür (SiC) İlavesi

SiC, karbürlü antioksidanlardan biridir. SiC oksitleyici bir atmosferde kararlı değildir ve yüksek sıcaklıklarda oksitlenir. Si-C-O sistemi üzerine yapılan termodinamik analizlere göre SiC, karbonun oksitlenmesini iki şekilde önlemektedir. İlk olarak SiC, karbonmonoksidi indirgeyerek oksidasyon hızını yavaşlatır (4.19 ve 4.21). İkinci olarak ise hacim genleşmesi yoluyla poroziteyi düşürür ve oksitleyici gazların nüfuz etmesini sınırlandırır. 1 atm CO gaz atmosferi altında, 1525˚C ve üzerindeki sıcaklıklarda silisyum karbür, termodinamik olarak oksitli bileşiğinden daha kararlıdır. Bu koşullar altında bu antioksidan etkili değildir [28,34].

SiC'ün korozyon dayanımını artırdığı bilinmektedir. SiC miktarı %5'in altında iken SiC miktarı arttıkça tuğlanın aşınma hızı düşmektedir. Fakat %5'in üzerinde ilave edildiği zaman SiO_2 oluşumu aşırı boyutlara ulaşır ve korozyon dayanımı düşmeye başlar. Buna karşılık SiC ilavesinin, tuğlanın korozyon dayanımını her zaman düşürdüğünü öne süren bilim adamları da bulunmaktadır [33].

SiC'ün oksidasyon mekanizmasının iki türlü olduğu bilinmektedir : Pasif Oksidasyon ve Aktif Oksidasyon. Pasif oksidasyon, yüksek oksijen kısmi basıncında, gaz fazındaki oksitlenme mekanizmasıdır (4.26). Düşük oksijen kısmi basıncında ve 1200˚C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise aktif oksidasyon meydana gelir (4.27) [28].

$$2SiC_{(k)} + 3O_{2(g)} = 2SiO_{2(s\ veya\ k)} + 2CO_{(g)} \quad (4.26)$$

$$SiC_{(k)} + O_{2(g)} = SiO_{(g)} + CO_{(g)} \quad (4.27)$$

4.1.4. Bor Karbür (B_4C) İlavesi

Bor karbür (B_4C), SiC'den sonra karbon içeren ikinci antioksidandır. Karbürler antioksidan olarak kullanılmaktadırlar. Çünkü oksidasyon sırasında metaller ve alaşımlardan daha fazla karbon açığa çıkarırlar [24,32].

Bor karbürün refrakter sektörüne girişi 1980'lerin ilk zamanlarında başlamıştır. Günümüzde B_4C içeren refrakterlerin tüketiminde Japonya birinci sıradadır. Avrupa'da ve ABD'de de bu tüketimde artış gözlenmektedir [24].

Bor karbür 2450˚C gibi yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. Bu toz pahalı olmasından dolayı çoğu zaman metaller ve alaşımlarla birlikte kullanılır. Bor karbür ayrıca sıcak mukavemeti de geliştirir. B_4C uygulamaları karbon içeren bütün refrakterleri oksidasyona karşı koruyabilir. Silisyum karbür gibi bu bileşik de 1585˚C'nin üzerinde termodinamik olarak etkisiz bir antioksidandır. Bor oksit, bazı düşük ergime noktalı bileşiklere dönüşür. Bu yüzden korozyon direnci azalabilir. Fakat birçok durumda, artan oksidasyon direnci daha önemli bir parametredir. Bu nedenle, uygun miktarda bor karbür ilave edilmesi refrakteri daha dirençli yapabilir [24,28,29].

Bor karbür oksidasyona karşı hassastır. B_4C'ün oksitlenmeye başlaması yaklaşık 670˚C civarında gerçekleşir. Bu proses sürekli olarak ilerler ve 1500˚C'de bile tamamlanmaz. B_4C'ün oksitlenmesi sonucu oluşan B_2O_3, numunelerin yüzeyinin amorf yapısı nedeniyle, düşük sıcaklıklarda MgO ile reaksiyona girmez [15,24].

1200˚C'de yüksek CO seviyesinde B_4C, atmosferden CO alarak B_2O_3'ü oluşturur (4.28). B_2O_3 daha sonra MgO ile reaksiyona girerek ergime sıcaklığı ~1360˚C olan, viskoz ve koruyucu $3MgO.B_2O_3$ (M_3B, magnezya borat) tabakasını oluşturur (4.29). Mikroyapı incelemeleri, M_3B'nin oluşumunu doğrulamaktadır [29,32,34].

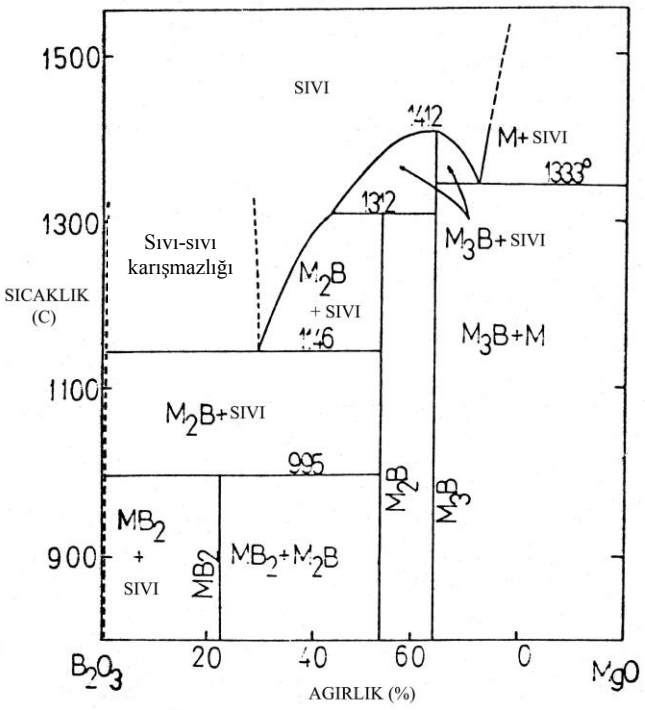
$$B_4C_{(k)} + 6CO_{(g)} = 2B_2O_{3(s)} + 7C_{(k)} \quad (4.28)$$

$$B_2O_{3(s)} + 3MgO_{(k)} = 2MgO.B_2O_{3(s)} \quad (4.29)$$

$B_2O_{3(s)}$ ile dengede olan $B_2O_{3(g)}$ gibi bor içeren gazların kısmi basınçları yüksektir. Bu yüzden B_2O_3, B_4C yüzeyinde oluştuktan sonra kısa süre içersinde buharlaşır

(4.28). Reaksiyona girmemiş B_4C tanelerinin üzerinde oksit tabakası oluşmamasının nedeni budur [34].

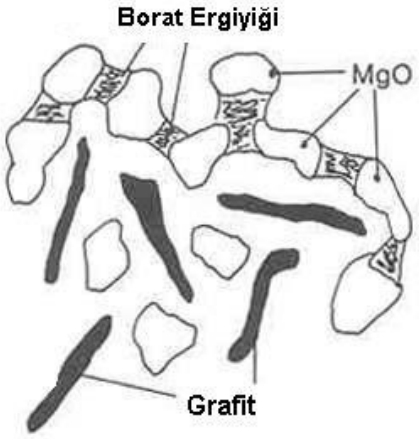
$3MgO.B_2O_3$ fazı düşük ergime sıcaklığına sahiptir (Şekil 4.3). Katı M_3B fazı düşük poroziteli bir bölgeye sahip olduğu için havanın numune içine nüfuz etmesine engel olur. Bundan dolayı, oksijenin difüzyonunu engeller ve numunenin oksidasyonunu önemli derecede geciktirir. Buna pasif oksidasyon koruması denir [15,24].



Şekil 4.3. B_2O_3.MgO sisteminin faz diyagramı [15]

B_4C'ün bir dizi reaksiyonla oluşturduğu ergiyik magnezyum borat bileşiği oksijenin karbona nüfuz etmesini önler. Eğer bu bileşik, karbonu sararak veya ona yapışarak oksidasyonu önlüyorsa, öncelikle karbonu ıslatması gerekir. Yapılan çalışmalar, ergiyik magnezyum boratın saf grafiti kesinlikle ıslatmadığını göstermiştir. Bu yüzden MgO ve grafit içeren malzeme matrisinin ıslanabilirliği incelenmiştir. Borat tabakası, yapıdaki MgO tanelerini ıslatır. Periklas taneleri ile karbonun emmesi sonucu oluşan boşluklardaki mikroyapısal kafesin ürünleri arasında köprüler oluşur (Şekil 4.4). Eğer bu kafes sürekli ve yoğun ise oksijenin nüfuz etmesi ve karbonu oksitlemesi daha da zorlaşır. Diğer yandan, bu köprülerin oluşumu, borat tabakasının tuğla yüzeyine iyi bir şekilde yapışmasını sağlar. Periklas taneleri arasındaki yoğun köprülerin oluşturduğu yoğun ve sürekli bağ yapısı, bor karbürün koruyucu davranışına yardımcı olabilir. Bu köprüler $MgO\text{-}3MgO.B_2O_3$ ötektik sisteminden meydana gelmektedir. Karbon, bu bağ yapısında yer alan boşluklarda hapsolur ve

böylece oksidasyondan korunur. Bu köprüler, borat ergiyiğinin tuğla yüzeyine yapışmasındaki başarısından sorumludur. Ergiyik $3MgO.B_2O_3$ grafiti yetersiz bir şekilde ıslattığı için, B_4C'ün koruyucu mekanizması, karbonun ergiyik borat tarafından sarılması esasına dayanmamaktadır [23].



Şekil 4.4. MgO+C karışımının tabanının ıslatılması ile oluştuğu varsayılan köprü oluşumu [23]

Bor karbürün koruyucu davranışının, tuğla yüzeyinde oluşan bir borat tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, tuğlanın iç yapısında oluşan reaktif gazların etkileri de görmemezlikten gelinemez. B_4C'ün koruyucu etki mekanizmaları, sıvı tabaka ve gaz antioksidanların etkileşimlerine bağlıdır. Bazı bilim adamlarına göre, bor karbür ile metalik alüminyum birlikte kullanıldığı zaman oksidasyona karşı en iyi koruma sağlanır. Bu birliktelikte metal, önemli miktarda reaktif gaz oluşumundan sorumlu olur. Diğer yandan B_4C, borat tabakasını meydana getirir. Bu tabaka sadece oksijen girişini engellemekle kalmaz, reaktif gazların tuğladan dışarı kaçmasına da engel olur [25].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Hammaddeler

5.1.1. Magnezya

Bu çalışmada Jarsey Mineral'den temin edilen %98'lik ergimiş magnezya kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ergimiş magnezyanın kimyasal analizi Tablo 5.1'de verilmiştir. Bu analiz Süperateş A.Ş. laboratuarlarında yapılmıştır. Kullanılan magnezyalar, aşağıdaki tane boyut aralıklarında sınıflandırılmışlardır (Tablo 5.2).

Tablo 5.1. Ergimiş magnezyanın kimyasal analizi

Ergimiş Magnezya	**Ağırlık Yüzdesi (%)**
MgO	98.24
CaO	0.50
SiO_2	0.30
Fe_2O_3	0.30
$Al_2O_3 + TiO_2$	0.10
K_2O	0.56

Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan ergimiş magnezyanın tane boyutu aralıkları [1]

TANE ARALIKLARI	
-6.3 + 4.0 mm	-0.50 + 0.25 mm
-4.0 + 2.0 mm	-0.25 + 0.14 mm
-2.0 + 1.0 mm	-0.14 + 0.063 mm
-1.0 + 0.5 mm	-0.063 mm

5.1.2. Grafit

Bu çalışmada Jarsey Mineral'den temin edilen %97 C'lu doğal pul grafit kullanılmıştır. Kullanılan grafitin kül içeriği ve yüzdesi Tablo 5.3'de gösterilmiştir. Bu analiz Süperateş A.Ş. laboratuarlarında yapılmıştır. Grafitin eleme işlemiyle elde edilen tane boyut dağılımı Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Kullanılan %97 C'lu pul grafitin külünün kimyasal analizi

Grafit Külü	**Ağırlık Yüzdesi (%)**
CaO	3.10
SiO_2	46.22
Fe_2O_3	10.25
$Al_2O_3 + TiO_2$	33.95
K_2O	2.60
MgO	3.88

Tablo 5.4. Kullanılan pul grafitin tane boyut dağılımı

Elek Açıklığı (mm)	**Ağırlık Yüzdesi (%)**
+0.5	4.1
-0.5 + 0.25	9.3
-0.25 + 0.14	80.0
-0.14 + 0.063	6.1
-0.063	0.5

5.1.3. Bağlayıcı Reçineler

Bu çalışmada bağlayıcı reçine olarak sıvı novolak reçine (Tablo 5.5), fenolik reçine sertleştiricisi olarak hegzamin (Tablo 5.6) ve ajan olarak da toz reçine kullanılmıştır (Tablo 5.8). Kullanılan bu hammaddeler Çukurova Kimya'dan temin edilmiştir. Bu maddelerin özelliklerine dair değerler tedarikçi firma tarafından verilmiştir. Kullanılan hegzaminin tane boyutu dağılımı eleme işlemi sonucunda tespit edilmiştir (Tablo 5.7). Hegzamin miktarı, kullanılan fenolik reçine miktarının %10'u kadardır.

Tablo 5.5. Sıvı novolak reçinenin özellikleri

Sıvı Novolak Reçine	Test Sonucu	Birim
Serbest Fenol	0.75	%
PH	7.80	-
Viskozite	1900	cp
Katı Madde	71.84	%

Tablo 5.6. Hegzamin'in içeriği

Hegzamin	Ağırlık Yüzdesi (%)
Nem Miktarı	0.40
Katalizör Miktarı	99.3 (saflık)

Tablo 5.7. Kullanılan hegzamin'in tane boyutu dağılımı

Elek Açıklığı (mm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+0.25	0.6
-0.25 + 0.14	25.2
-0.14 + 0.063	50.3
-0.063	23.9

Tablo 5.8. Toz novolak reçinenin özellikleri, içeriği ve tane boyutu

Toz Reçine	Test Sonucu	Birim
Akma Mesafesi	45-52	mm
Yumuşama Noktası	90-91	°C
Hegzamin Miktarı	8.5-9.5	%
63 μm Elek Altı	90-92	%

5.1.4. Antioksidan Katkılar

Bu çalışmada Possehl'den (Almanya) temin edilen %98'lik Al kullanılmıştır. Kullanılan Al'un tane boyutu 100μm'nin altındadır. Alüminyumun kimyasal analizi tedarikçi firma tarafından verilmiştir (Tablo 5.9).

Tablo 5.9. Kullanılan Al'un kimyasal analizi

İçerik	%
Al	98.0
Fe_2O_3	1.00
SiO_2	0.60
Diğer	0.40

Bu çalışmada Elkem'den (Almanya) temin edilen %98.5'luk Si kullanılmıştır. Kullanılan Si'un tane boyutu 100 μm'nin altındadır. Silisyumun kimyasal analizi tedarikçi firma tarafından verilmiştir (Tablo 5.10).

Tablo 5.10. Kullanılan Si'un kimyasal analizi

İçerik	%
Si	98.5
Fe_2O_3	0.50
Al_2O_3	0.60
CaO	0.05
Diğer	0.35

Bu çalışmada Northern International Holding Tianjin Silk Co. Ltd.'den (Çin) temin edilen %95-97'lik SiC kullanılmıştır. Kullanılan SiC'ün tane boyutu 100 μm'nin altındadır. Silisyum karbürün kimyasal analizi tedarikçi firma tarafından verilmiştir (Tablo 5.11).

Tablo 5.11. Kullanılan SiC'ün kimyasal analizi

İçerik	%
SiC	min. 95.0
Fe_2O_3	max. 1.20
Serbest C	max. 1.50
H_2O	max. 1.00
Diğer	1.60

Bu çalışmada Northern International Holding Tianjin Silk Co. Ltd.'den (Çin) temin edilen %97.28'lik B_4C kullanılmıştır. Kullanılan B_4C'ün tane boyutu 100μm'nin

altındadır. Bor karbürün kimyasal analizi tedarikçi firma tarafından verilmiştir (Tablo 5.12).

Tablo 5.12. Kullanılan B_4C'ün kimyasal analizi

İçerik	%
B_4C	97.28
Fe_2O_3	0.13
Diğer	2.59

5.2. Numunelerin Hazırlanması

Tablo 5.13'te görüldüğü gibi, belirli elek aralıklarında sınıflandırılmış ergimiş magnezya taneleri, Andreasen Denklemi'ndeki (bak. Bölüm 2) n değerine uygun olarak gerekli oranlarda karıştırılmışlardır. Daha önce bu konuda yapılmış olan araştırmalardan da yararlanılarak n=0.4 seçilmiştir.

Tablo 5.13. Kullanılan magnezyanın tane boyutu dağılımları ve bu aralıklarda kullanılan magnezyanın ağırlık yüzdeleri [29]

Tane Aralıkları (mm)	CPFT = 100x(d/D)^n	CPFT = %Ağırlık
-6.3 + 4.0	CPFT = 100-100x(4.0/6.3)$^{0.4}$	16.62
-4.0 + 2.0	CPFT = 83.38-100x(2.0/6.3)$^{0.4}$	20.19
-2.0 + 1.0	CPFT = 63.19-100x(1.0/6.3)$^{0.4}$	15.30
-1.0 + 0.5	CPFT = 47.89-100x(0.5/6.3)$^{0.4}$	11.60
-0.5 + 0.25	CPFT = 36.29-100x(0.25/6.3)$^{0.4}$	8.78
-0.25 + 0.14	CPFT = 27.51-100x(0.14/6.3)$^{0.4}$	5.70
-0.14 + 0.063	CPFT = 21.81-100x(0.063/6.3)$^{0.4}$	5.96
-0.063	CPFT = 21.81-5.96	15.85

Formülasyon gerçekleştirildikten sonra, belirlenen oranlardaki grafit, toz reçine, hegzamin, antioksidan ve 1 mm'nin altındaki ergimiş magnezya taneleri Turbula marka bir kuru toz karıştırıcısında 5 dak süreyle homojenize edilmiştir. Daha sonra 1 mm'nin üzerindeki iri tanelere belirlenen miktarda reçine ilavesi yapılıp, karışım, Risdale Co. Ltd.'in ürettiği maça kumu karıştırıcısında 2 dak karıştırılmıştır. Böylece ana matris olan iri magnezya tanelerinin yüzeyi reçine ile kaplanmış olur. Bu karıştırmadan sonra, reçine kaplı iri tanelerin üzerine, kuru karıştırıcıda karıştırılmış

ince tozlar ilave edilip, karışım 23 dak karıştırılmıştır. Böylece iri magnezya tanelerinin üzeri grafit ve diğer tozlarla kaplanmış olur. Toplam karıştırma süresi 30 dakikadır. Bu çalışmada kullanılan hammaddelerin kullanım yüzdeleri Tablo 5.14'de verilmiştir. Reçine oranı, çalışmanın her aşamasında %2.3 olacak şekilde sabit tutulmuş, %100'lük bir hammadde karışımına ayrıca %2.3 reçine ilavesi şeklinde tatbik edilmiştir (Tablo 5.14).

Tablo 5.14. Kullanılan hammaddelerin kullanım yüzdeleri

Hammaddeler	**Kullanım Yüzdeleri (%)**
Ergimiş Magnezya	82-85
Grafit	15
Alüminyum (Al)	1 ve 3
Silisyum (Si)	1 ve 3
Silisyum Karbür (SiC)	1 ve 3
Bor Karbür (B_4C)	1 ve 3
Fenolik Reçine	+2.3
Toz Reçine	+0.5
Hegzamin	+0.23

Hazırlanan karışımlar 50 mm çapındaki silindirik bir kalıp içinde, 80 tonluk Maurice Perrier marka hidrolik presle, daha önecki tecrübelere dayanarak 1550 kg/cm^2 basınç altında preslenmiş ve 50x50 mm'lik silindirik numuneler elde edilmiştir.

Preslenmiş numuneler Heraeus marka etüvde, 200˚C'de 24 saat süreyle temperlenmişlerdir. Maksimum mukavemeti veren temperleme sıcaklığı 200˚C dir. Bu, bağlayıcı fazı oluşturan reçinenin en iyi şekilde polimerize olduğu ve yapı bileşenlerinin birbirine en sağlam şekilde bağlandığı sıcaklıktır [19].

5.3. Porozite ve Hacim Ağırlığı Tayinleri

5.3.1. Porozite Tayini

Temperlenmiş numunelerin porozite tayinleri, DIN 51056'ya uygun olarak yapılmıştır. Bu amaçla, 5 cm çapında ve yaklaşık 5 cm yüksekliğindeki numuneler, 105˚C'deki Heraeus marka etüvde kurutulup kuru ağırlıkları tespit edildikten sonra,

içi su dolu bir kap içine yerleştirilmişlerdir. Numumeler su içinde kabın tabanıyla temas etmemelidir. Bunun için kabın dibine bir ızgara yerleştirilmiştir. Bu şekilde suya gömülü olan numuneler, kap içinde 4 saat boyunca kaynatılmışlardır. Kaynatıldıktan sonra, kap içindeki su soğuyana kadar (25˚C'ye kadar) beklenmiş ve sonra numuneler kazan içinden çıkarılmıştır. Yaş tartımları yapılmadan önce yüzeylerindeki su filmi nemli bir bezle alındıktan sonra havadaki ve su içindeki ağırlıkları tespit edilmiştir. Suda yapılan tartım, askı ağırlığının tespit edilmesi içindir. 5.1 ve 5.2 no'lu formüller yardımıyla da % su emme ve porozite değerleri hesaplanmıştır [19].

$$\% \text{ Su emme} = \frac{m_D - m_K}{m_K} x100 \qquad (5.1)$$

$$\% \text{ Görünür porozite} = \frac{m_D - m_K}{m_D - m_A} x100 \qquad (5.2)$$

m_D = Suya doymuş ağırlık (g)
m_K = Kuru ağırlık (g)
m_A = Su içi ağırlığı (askı ağırlığı) (g)

5.3.2. Hacim Ağırlığı Tayini

Bu çalışmada hacim ağırlığı tayini DIN 51065'e göre yapılmıştır. Yalnız bu norm kapsamında yer alan 2 farklı yöntemden yararlanılmıştır. Birincisi, preslenmiş numunelere uygulanan ölçüm yöntemi, ikincisi ise temperlenmiş numunelere uygulanan tartım yöntemidir. Ölçüm yönteminde, preslenmiş numunelerin yükseklik ve çapları bir kumpasla ölçülüp hacimleri bulunmuştur. Ölçümler 3 noktadan alınan değerlerin ortalamasıdır. Bulunan ağırlık ve hacim değerlerinden 5.3 no'lu eşitliğin de yardımıyla hacim ağırlığı hesaplanmıştır [19].

$$\rho_R = \frac{m_k}{V_R} \qquad (5.3)$$

ρ_R : Hacim ağırlığı (g/cm^3)
V_R : Preslenmiş numune hacmi (cm^3)
m_k : Kuru ağırlık (g)

İkinci yöntem olan tartım yöntemi ise, DIN 51056'ya göre yapılmıştır. 5.4 no'lu eşitlikten yararlanılarak temperlenmiş numunelerin hacim ağırlığı değerleri hesaplanmıştır [19].

$$\rho_R = \frac{Porozite}{\%\, Su\ \ Emme} \tag{5.4}$$

5.4. Oksidasyon Deneyleri

Bu deneylerde antioksidan ilavesi olarak Al, Si, SiC ve B_4C tozları kullanılmıştır. Karşılaştırmak için antioksidansız numunelerle de çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda, bu tozların grafitin oksidasyon hızı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla tozlar, hazırlanan magnezya-grafit karışımlarına %1 ve %3 oranlarında ilave edilmişlerdir. Bu grup çalışmayı iki alt gruba ayıracak olursak, ilk olarak zamanın fonksiyonu olarak etkinlikleri saptanmaya çalışılmış, ikinci olarak ise miktarsal olarak değişimin karbonun oksidasyonuna etkisi araştırılmıştır. Deneylerde Linn VMK marka 1700˚C'lik bir fırın kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada numunelerin oksidasyon davranışının tespiti için ağırlık kaybından yola çıkılmış ve ağırlık kayıpları hesaplanırken, numunelerin oksidasyona uğramasıyla meydana gelen karbon kaybı yüzdesi esas alınmıştır. Fırın, istenilen sıcaklığa çıkınca numuneler fırına verilmiş ve belirlenen sürenin sonunda da dışarı alınmıştır. Numunelerin ağırlığında meydana gelen kayıplar, grafitteki ve reçinedeki karbonun kaybından ve bazı uçucuların yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada reçineden gelen karbonun kaybı çok düşük seviyelerde olduğu için hesaplamalarda gözardı edilmiştir. Uçucuların neden olduğu ağırlık kayıpları da ihmal edilmiştir. Hazırlanan MgO-C numunelerin hepsinde %15 oranında grafit kullanılmıştır. Temperlenmemiş numunenin ilk ağırlığının %15'i numunenin yapısındaki toplam karbon miktarı olarak kabul edilmiştir. %C kaybı hesaplanırken bu miktar esas alınmıştır. Oksitlenmiş numunenin ağırlığı ile temperlenmiş numunenin ağırlıkları arasındaki fark hesaplanarak numudeki %C kaybı aşağıdaki formüle (5.5) göre bulunmuştur:

$$\%\, C \text{ Kayb ı} = \frac{m_K - m_O}{m_H \times (\%\, G)} \times 100 \tag{5.5}$$

m_H:Temperlenmemiş numunenin ağırlığı (g)

m_K:Temperlenmiş numunenin ağırlığı (g)

m_O:Oksitlenmiş numunenin ağırlığı (g)

%G:Numunede kullanılan grafitin yüzdesi (%)

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1. Numunelerin Fiziksel Özellikleri

MgO-C refrakterlerin çalışma şartlarında gösterecekleri davranışlar, bu refrakterlerin porozite ve hacim ağırlığı gibi fiziksel özellikleriyle doğrudan bağlantılıdır. Bu yüzden, yapılan çalışmada temperlenmiş numunelerin porozite ve hacim ağırlığı değerleri belirlenmiştir.

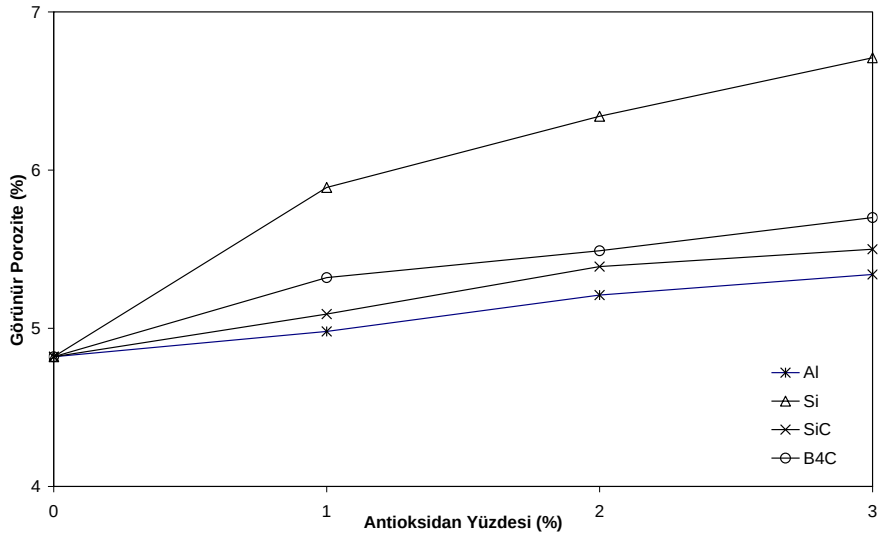
6.1.1. Temperlenmiş Numunelerin Porozite ve Hacim Ağırlığı Değerleri

Oksidasyon çalışmalarına geçilmeden önce, hazırlanan numunelerin görünür porozite ve hacim ağırlığı gibi fiziksel özellikleri tespit edilmiştir. Bu fiziksel özelliklerin tespiti için yapılan deneylerde numunelerin su içinde bekletilmeleri sonucunda numune yapılarındaki suyun tamamen giderilememesi nedeniyle bu numuneler oksidasyon çalışmalarında kullanılamazlar. Daha sonra yapılacak olan oksidasyon deneyleri için aynı şartlarda yeni numuneler hazırlanmıştır. Bu çalışmada, temperlenmiş numunelerin porozite ve hacim ağırlığı değerlerine antioksidan ilavesinin etkileri araştırılmıştır. %1-3 aralığında farklı antioksidanlar içeren MgO-C numuneler hazırlanıp, antioksidan çeşidindeki ve miktarındaki değişimin porozite ve hacim ağırlığına etkileri incelenmiştir.

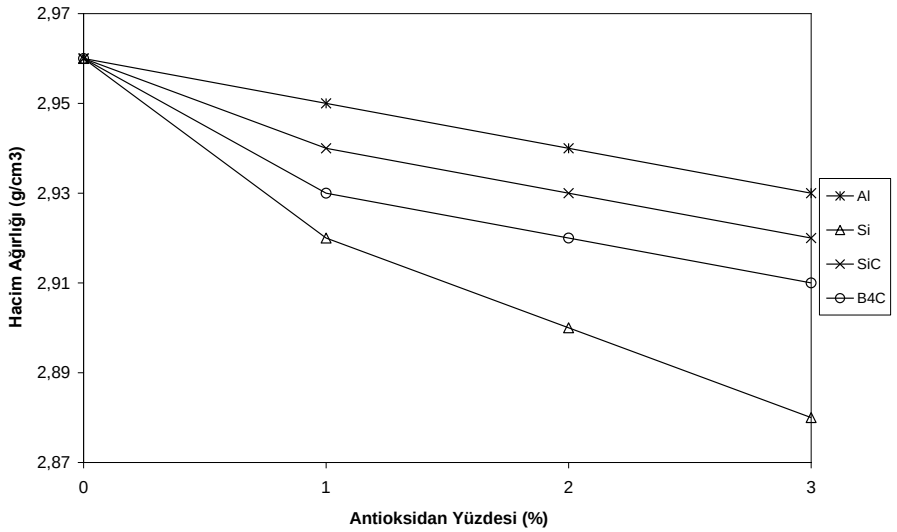
Şekil 6.1'de görüldüğü gibi MgO-C numunelerdeki antioksidan yüzdesi arttıkça görünür porozite yüzdesi de artmaktadır. Antioksidansız numune, en düşük porozite değerine sahiptir. Metalik silisyumun poroziteyi diğer antioksidanlara göre çok daha fazla arttırdığı bulunmuştur. Porozite değerleri küçükten büyüğe doğru antioksidansız numune, Al, SiC, B_4C ve Si katkılı numuneler şeklinde sıralanmıştır.

Refrakter malzemelerde hacim ağırlığı değerleri de önem taşımaktadır. Bu yüzden porozite değerlerinin yanısıra hacim ağırlığı değerleri de incelenmiştir. Antioksidanların numunelerin hacim ağırlığında meydana getirdiği değişimler Şekil 6.2'de görülmektedir. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi MgO-C refrakterlerdeki

antioksidan yüzdesi arttıkça hacim ağırlığı değerleri düşmektedir. En düşük hacim ağırlığı değerlerini silisyum verirken, en yüksek hacim ağırlığı değerlerini ise antioksidansız numuneler vermiştir. Antioksidan ilavesinin bu olumsuz sonuçlara yol açmasının nedeni, antioksidanlar için Andreasen denklemi'nin kullanılmamış olmasıdır.



Şekil 6.1. Temperlenmiş numunelerde görünür porozitenin antioksidan yüzdesine göre değişimi



Şekil 6.2. Temperlenmiş numunelerde hacim ağırlığının antioksidan yüzdesine göre değişimi

6.1.2. Oksitlenmiş Numunelerin Porozite ve Hacim Ağırlığı Değerleri

Bu çalışma, oksidasyonun numunelerin porozite ve hacim ağırlığı değerlerine etkilerinin anlaşılması amacıyla yapılmıştır. Yapılan çalışmalar, temperlenmiş

numunelere yapılanlarla aynıdır. Fakat numuneler oksitlenmiş oldukları için mukavemetlerini kaybetmişlerdir. Buna ilaveten, Al katkılı numunelerin Al_4C_3 oluşturması ve bu bileşiğin de su içinde kaynatarak yapılan deneylerde hidratlanarak dağılması nedeniyle sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir. Bu yüzden Al katkılı numunelere ait deney sonuçları burada verilememiştir.

Tablo 6.1'de görüldüğü gibi numunelerin fırında tutulma süreleri arttıkça porozite yüzdeleri de artmıştır. Bu çalışmada kullanılan temperlenmiş numunelerin poroziteleri %4-7 arasında değişirken oksitlenmiş numunelerin poroziteleri %12-26 seviyelerine kadar çıkmıştır. Porozitelerin karşılaştırılması sonucu elde edilen değerler, oksidasyon deneyi sonuçlarını desteklemektedir. 1300˚C ve 1500˚C'de poroziteler düşükten yükseğe doğru sırasıyla B_4C, Si, SiC ve antioksidansız MgO-C numuneler şeklinde sıralanmıştır. Temperlenmiş Si katkılı numunelerin porozitelerinin çok yüksek olduğuna 6.1.1 no'lu bölümde değinilmişti. Tablo 6.1'de görüldüğü gibi oksitlenmiş Si katkılı numunelerin poroziteleri 1300°C ve 1500°C'de en düşük 2. numune olmuştur. Temperlenmiş haldeyken en yüksek poroziteye sahip olan Si, oksitlendikten sonra en düşük porozite değerlerinden birine sahip olmuştur. Bu da onun oksidasyonu engelleyici özelliğini göstermektedir.

Tablo 6.1. Temperlenmiş ve oksitlenmiş numunelerin porozite değerleri

		1300˚C			**1500˚C**		
	Temperlenmiş Numuneler	**2 saat**	**4 saat**	**6 saat**	**2 saat**	**4 saat**	**6 saat**
Antioksidansız	4.82	19.65	23.61	25.42	20.04	23.25	26.14
%1 Si	5.89	16.65	19.42	22.59	17.35	20.85	23.16
%3 Si	6.71	14.69	16.56	19.90	16.85	19.22	20.92
%1 SiC	5.09	19.28	21.66	24.18	18.16	21.66	24.35
%3 SiC	5.50	16.25	21.16	23.12	18.01	21.35	23.90
%1 B_4C	5.32	15.22	18.03	19.17	14.08	15.61	15.63
%3 B_4C	5.70	13.91	15.12	16.24	12.46	13.68	13.69

Tablo 6.2'de görüldüğü gibi numunelerin fırında tutulma süreleri arttıkça hacim ağırlığı değerleri de düşmüştür. Bu çalışmada kullanılan temperlenmiş numunelerin hacim ağırlığı değerleri 2.88-2.96 g/cm^3 arasında değişirken, oksitlenmiş numunelerin hacim ağırlığı değerleri 2.56-2.81 g/cm^3 aralığında değişmiştir. Hacim

ağırlıklarının karşılaştırılması sonucu elde edilen değerler, oksidasyon deneyi sonuçlarını desteklemektedir. 1300˚C ve 1500˚C'de hacim ağırlığı değerleri, yüksekten düşüğe doğru sırasıyla B_4C, Si, SiC katkılı ve antioksidansız MgO-C numuneler şeklinde sıralanmıştır. Aynı antioksidan için %3 ilavenin, %1 ilaveye göre daha yüksek hacim ağırlığı ve daha düşük porozite değerleri verdiği tespit edilmiştir (Tablo 6.1 ve 6.2). En iyi porozite ve hacim ağırlığı değerlerini veren temperlenmiş haldeki antioksidansız numunelerin oksitlendikten sonra en kötü sonuçları vermeleri dikkate değerdir. Bu, karbonun yapıdan uzaklaştığını ve ayrıldığı yerlerde porların oluştuğunu göstermektedir. Antioksidansız numunenin gösterdiği bu durum, oksidasyon önlenemediği sürece temperlenmiş numunelerin porozite değerlerinin çok büyük bir anlam ifade etmediğini göstermektedir.

Tablo 6.2. Temperlenmiş ve oksitlenmiş numunelerin hacim ağırlığı değerleri

	Temperlenmiş Numuneler	**1300˚C**			**1500˚C**		
		2 saat	**4 saat**	**6 saat**	**2 saat**	**4 saat**	**6 saat**
Antioksidansız	2.96	2.72	2.62	2.59	2.69	2.64	2.56
%1 Si	2.92	2.76	2.69	2.64	2.74	2.67	2.62
%3 Si	2.88	2.76	2.71	2.67	2.74	2.70	2.66
%1 SiC	2.94	2.70	2.66	2.58	2.71	2.64	2.59
%3 SiC	2.92	2.74	2.65	2.62	2.73	2.65	2.59
%1 B_4C	2.94	2.77	2.73	2.71	2.79	2.73	2.73
%3 B_4C	2.91	2.79	2.76	2.73	2.81	2.76	2.76

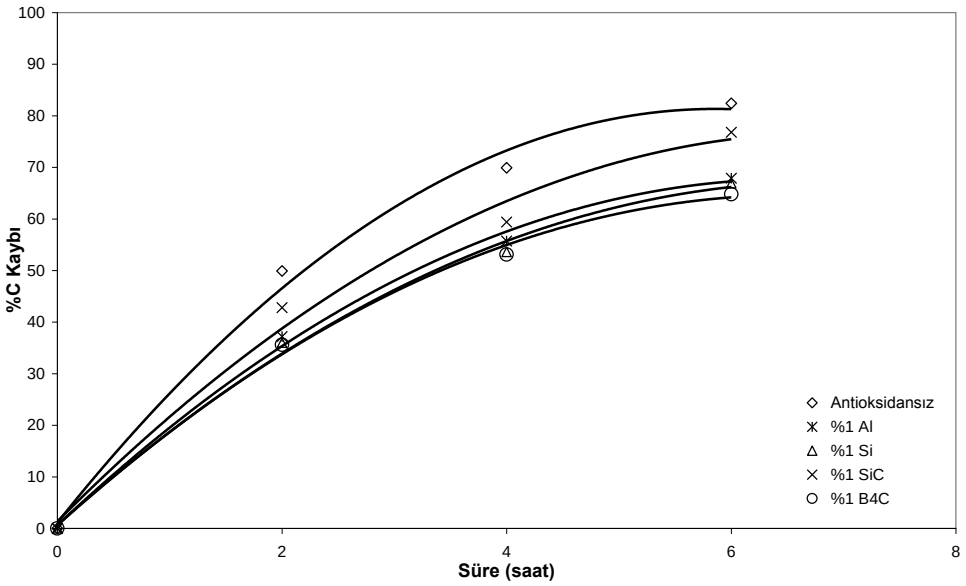
6.2. Oksidasyon Deneyleri

MgO-C numunelerin oksidasyon deneyleri için 1300˚C ve 1500˚C olmak üzere iki sıcaklık seçilmiştir ve numuneler her sıcaklık için 2, 4, 6 saat süreyle oksidasyona maruz bırakılmıştır. Bu çalışmada farklı miktarlarda ve değişik kalitelerdeki antioksidan ilavesinin, MgO-C numunelerin oksidasyon davranışlarına etkileri incelenmiştir. Antioksidan olarak Al, Si, SiC ve B_4C kullanılmıştır. Yapılan çalışmada numunelerin oksidasyon davranışının tespiti için ağırlık kaybından yola çıkılmış ve ağırlık kayıpları hesaplanırken, numunelerin oksidasyona uğramasıyla meydana gelen karbon kaybı yüzdesi esas alınmıştır (Bölüm 5.4).

6.2.1. 1300°C'de Gerçekleştirilen Oksidasyon Deneyi Sonuçları

Antioksidan katkısız ve %1 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin 1300°C'deki oksidasyon deneyleri sonucunda %C kaybının süreye bağlı değişimi Şekil 6.3'de verilmiştir.

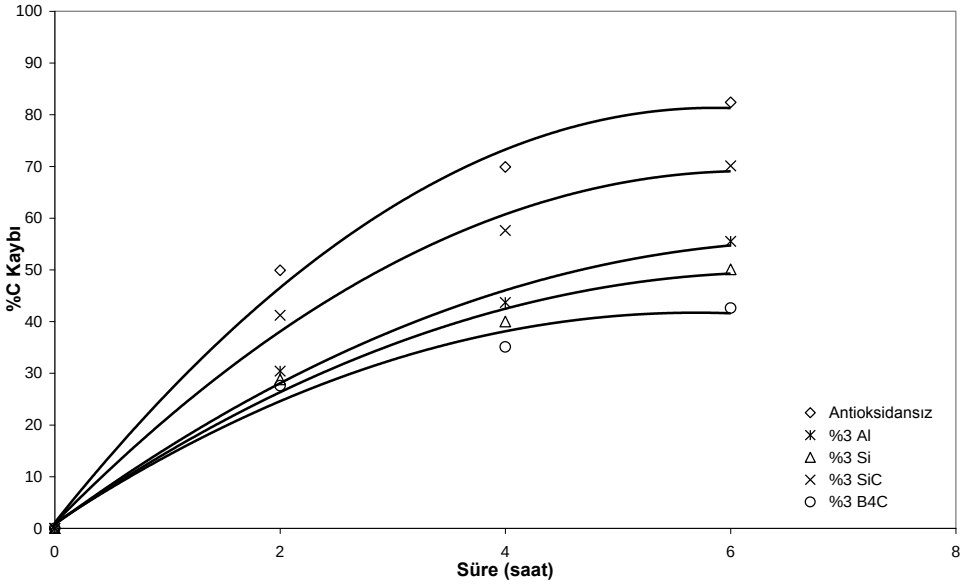
Şekil 6.3'te görüldüğü gibi oksidasyon süresi arttıkça MgO-C numunelerdeki %C kayıpları artmıştır. Bu şartlarda numunelerin ağırlık kayıpları arasında çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Numuneler içinde ağırlık kaybı açısından bir sıralama yapıldığında B_4C katkılı numune en düşük ağırlık kaybıyla en iyi sonucu vermiştir. Ayrıca Si ve Al katkılı numunelerdeki ağırlık kayıpları da B_4C katkılı numunedeki ağırlık kaybı değerlerine yakın seyretmektedir. Sonuç olarak 1300°C de, B_4C katkılı MgO-C numunelerin oksidasyon direnci SiC katkılı ve antioksidansız numunelere göre daha iyiyken, Al ve Si katkılı numunelerle karşılaştırıldığında yakın sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.3. 1300˚C'de antioksidan katkısız ve %1 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

Antioksidan katkısız ve %3 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin 1300°C'deki oksidasyon deneyleri sonucunda %C kaybının süreye bağlı değişimi Şekil 6.4'de verilmiştir. Şekil 6.4'te görüldüğü gibi en düşük ağırlık kaybı B_4C katkılı numunelerde gözlenmiştir. Ağırlık kayıpları düşükten yükseğe doğru sırasıyla B_4C, Si, Al, SiC katkılı ve antioksidansız numuneler şeklinde gerçekleşmiştir. Bu şartlarda B_4C, Si ve Al katkılı numuneler birbirlerine yakın oksidasyon direnci gösterirken,

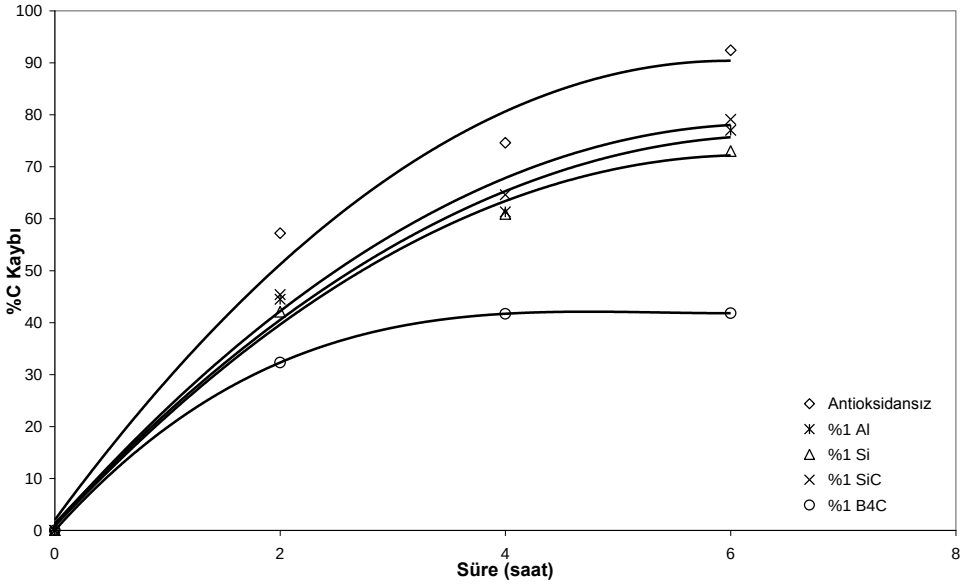
SiC katkılı ve antioksidansız numuneler, bu üç antioksidanı içeren numunelere göre daha fazla oksidasyona uğramışlardır.



Şekil 6.4. 1300˚C'de antioksidan katkısız ve %3 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

6.2.2. 1500°C'de Gerçekleştirilen Oksidasyon Deneyi Sonuçları

1500°C'deki oksidasyon deneyleri 1300°C de olduğu gibi 2, 4 ve 6 saatlik süreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve ağırlık kaybı hesaplarında daha önce verilen %C kaybı formülü (Bölüm 5.4) kullanılmıştır.

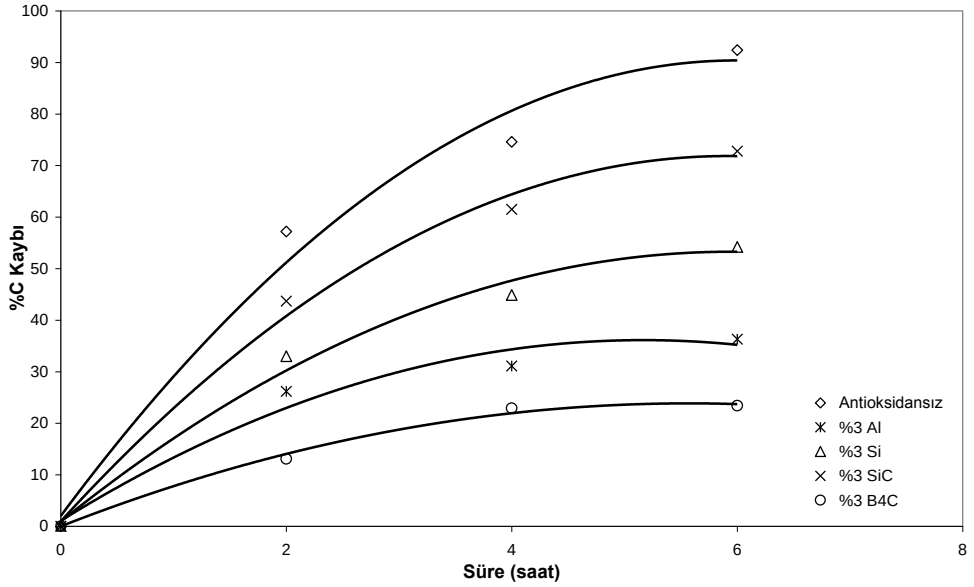


Şekil 6.5. 1500˚C'de antioksidan katkısız ve %1 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

Antioksidan katkısız ve %1 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin 1500°C'deki oksidasyon deneyleri sonucunda %C kaybının süreye bağlı değişimi Şekil 6.5'de verilmiştir. Şekil 6.5'de görüldüğü gibi antioksidan içermeyen ve %1 antioksidan içeren numuneler arasındaki ağırlık kaybı farkları 1500˚C'de artmıştır. %1 B_4C katkılı numune, diğer antioksidan katkılı numunelere göre çok daha iyi sonuçlar vermiştir. B_4C katkılı numunede 4 saat ve 6 saat sonundaki ağırlık kaybı değerleri birbirine çok yakındır. Oksidasyon deneyi sonucunda, ağırlık kayıpları düşükten yükseğe doğru sırasıyla B_4C, Si, Al, SiC katkılı ve antioksidansız numuneler şeklinde gerçekleşmiştir. Si, Al ve SiC katkılı numunelerin ağırlık kaybı değerleri Şekil 6.5'de görüldüğü gibi çok yakın seyretmektedir.

Antioksidan katkısız ve %3 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin 1500°C'deki oksidasyon deneyleri sonucunda %C kaybının süreye bağlı değişimi Şekil 6.6'da verilmiştir.

Şekil 6.6'da görüldüğü gibi %3 B_4C katkılı numuneler, diğer numunelere göre çok üstün sonuçlar vermiştir. B_4C katkılı numunede 4 saat ve 6 saat sonundaki ağırlık kaybı değerleri birbirine çok yakındır. Oksidasyon deneyi sonucunda, ağırlık kayıpları düşükten yükseğe doğru sırasıyla B_4C, Al, Si, SiC katkılı ve antioksidansız numuneler şeklinde gerçekleşmiştir.

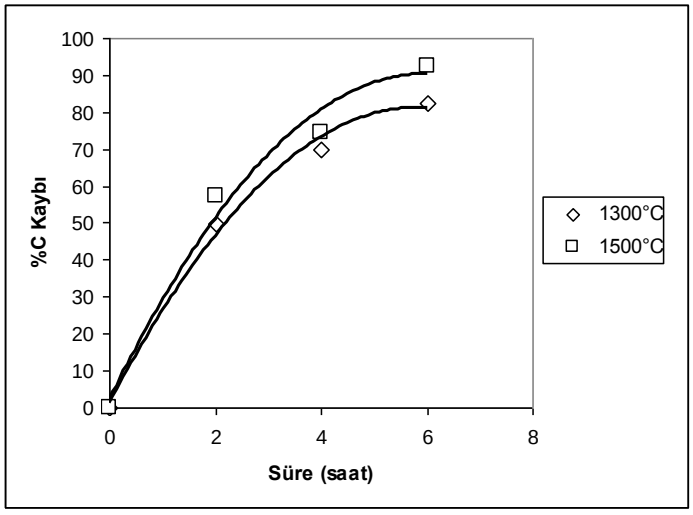


Şekil 6.6. 1500˚C'de antioksidan katkısız ve %3 antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

6.3. MgO-C Numunelerin Oksidasyon Davranışlarına Antioksidanların Etkileri

6.3.1. Antioksidansız Numunelerin Oksidasyon Davranışları

Şekil 6.7'de antioksidansız MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi, Şekil 6.8'de 1300°C'de oksitlenmiş antioksidansız MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.9'da 1500°C'de oksitlenmiş antioksidansız numunenin x-ışını difraksiyon analizi ve Şekil 6.10'da 1500°C'de oksitlenmiş antioksidansız numunenin SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 6.7. Antioksidansız MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

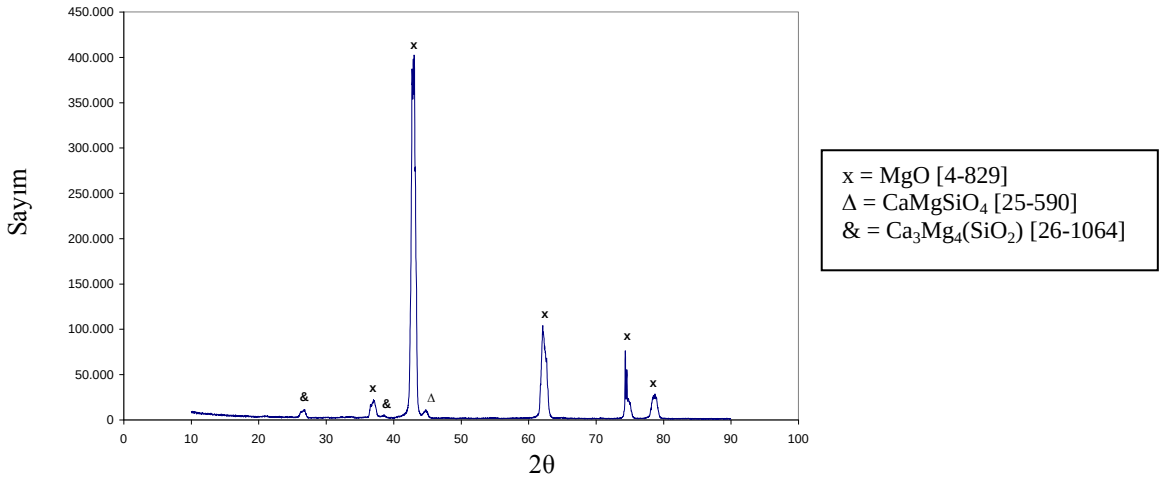
Şekil 6.7'de görüldüğü gibi 1300°C'de oksitlenmiş antioksidansız MgO-C numunelerin ağırlık kayıplarının, 1500°C'de oksitlenmiş antioksidansız MgO-C numunelerin ağırlık kayıplarından daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yükselen sıcaklıkla birlikte antioksidansız MgO-C numunelerin oksidasyon direnci azalmıştır.

Antioksidansız MgO-C numunelerde 1300˚C ve 1500˚C'de yapılan çalışmalara ait x-ışını difraksiyon analizleri sırasıyla Şekil 6.8 ve 6.9'da verilmiştir.

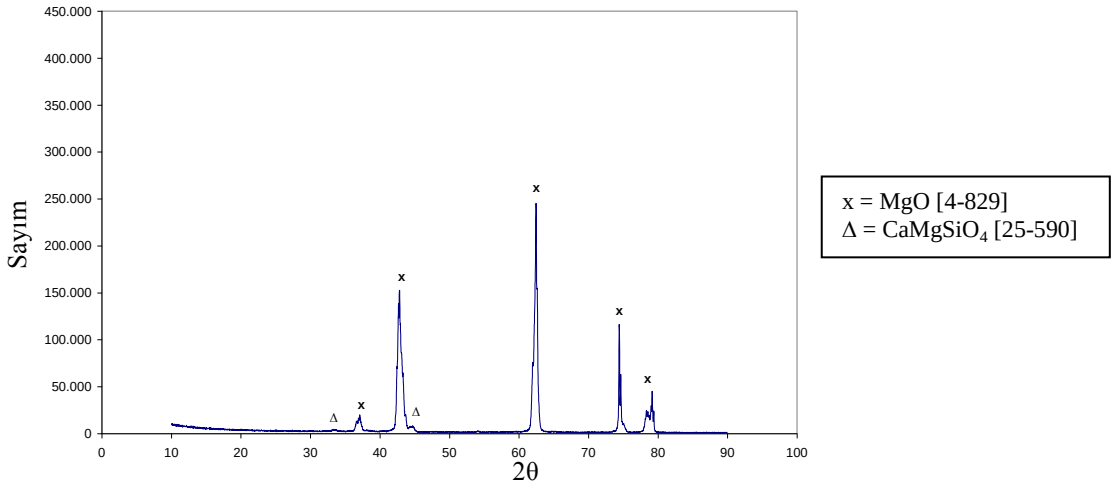
Şekil 6.8'de görüldüğü gibi 1300˚C'de 4 saat bekletilmiş antioksidansız numunelerin oksitlenmiş yüzey tabakasında sadece MgO ile safsızlıkların oluşturduğu bazı bileşikler bulunmaktadır. Bu safsızlıklar, yapıya magnezya ve grafitten gelmiştir.

Şekil 6.9'da görüldüğü gibi 1500˚C'de 4 saat bekletilmiş antioksidansız numunelerin oksitlenmiş yüzeyinde sadece MgO ile $CaMgSiO_4$ bulunmaktadır. Sözü edilen ikinci

faz, yapıya ergimiş magnezya ve grafitten gelen CaO ve SiO_2 gibi safsızlıkların oluşturduğu bileşiklerdir.

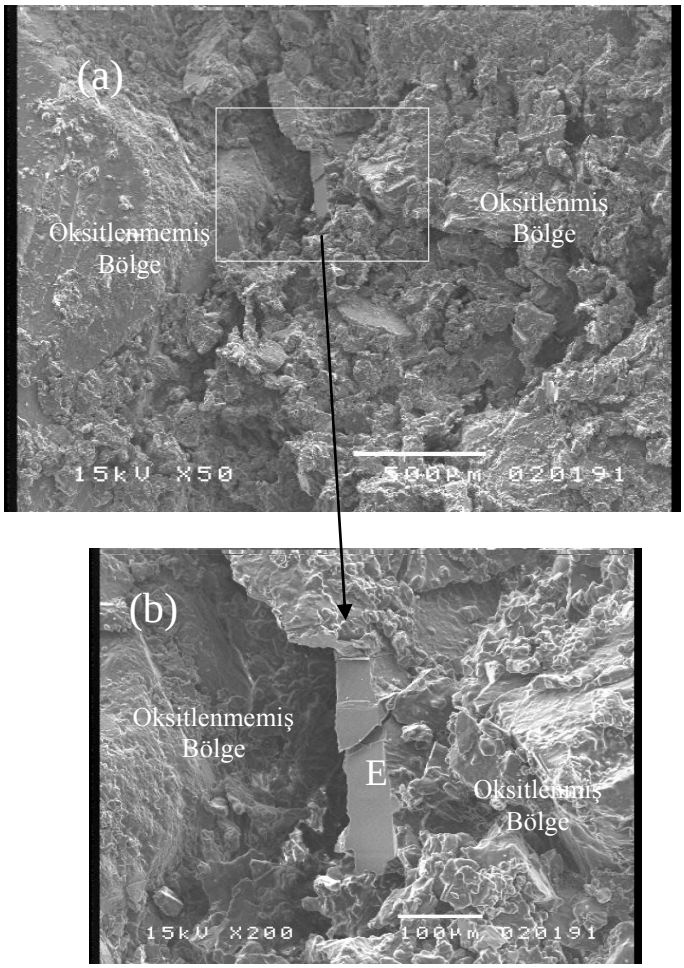


Şekil 6.8. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş antioksidansız MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6.9. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş antioksidansız MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

Şekil 6.10'da antioksidansız MgO-C numunelerin oksidasyonu sonrası alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmektedir. Şekil 6.10'da 1500˚C'de oksitlenmiş antioksidansız MgO-C numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.10a'daki görüntüde numunedeki oksitlenmemiş bölgeden, oksitlenmiş bölgeye geçiş görülmektedir. Oksitlenmiş bölgede daha yüksek poroziteli bir yapı gözlenmektedir. Şekil 6.10b'de ise, yukarıda görülen çerçeve içindeki görüntünün büyütülmüş gösterimi verilmiştir. Bu görüntüde oksitlenmemiş bölgeden oksitlenmiş bölgeye geçiş daha belirgin görülmektedir. Ortada görülen yapı ise bir ergimiş magnezya tanesidir.



Şekil 6.10. (a)1500˚C'de 4 saat tutulmuş antioksidansız MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. (b) Yukarıdaki fotoğrafta işaretlenen bölgenin büyütülmüş görüntüsü. [E : Ergimiş magnezya]

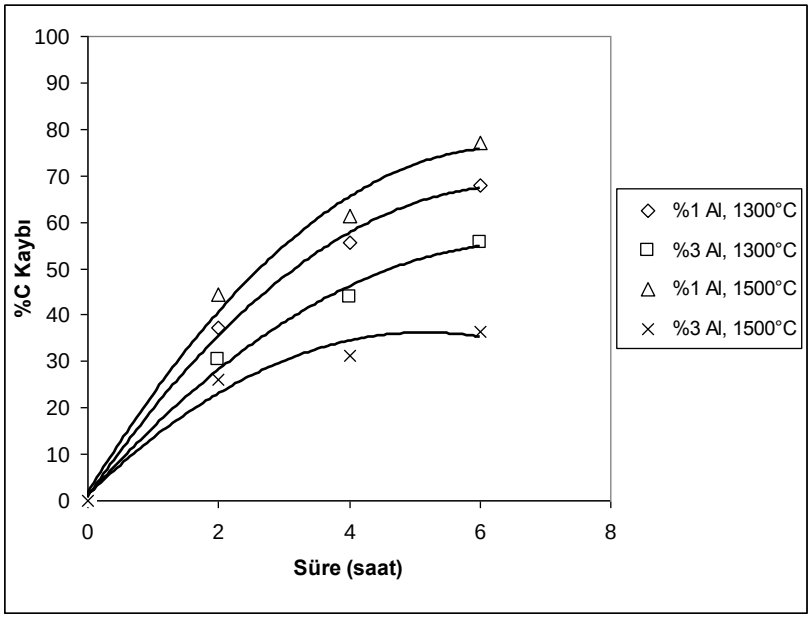
MgO-C refrakterlerin oksidasyon dirençlerini geliştirmek amacıyla antioksidan ilaveleri yapılmaktadır. Bundan sonraki bölümde antioksidanların MgO-C refrakterlerin oksidasyon davranışlarına etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

6.3.2. Numunelerin Oksidasyon Davranışına Alüminyum İlavesinin Etkisi

Şekil 6.11'de farklı miktarlardaki Al katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi, Şekil 6.12'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 Al katkılı MgO-C numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.13'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 Al katkılı numunenin SEM görüntüsü ve EDS analizi, Şekil 6.14'de 1500°C'de oksitlenmiş %1 Al katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.15'de 1500°C'de oksitlenmiş %1 Al katkılı numunenin SEM görüntüsü, Şekil 6.16'da 1500°C'de oksitlenmiş %3 Al katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi ve Şekil

6.17'de 1500°C'de oksitlenmiş %3 Al katkılı numunenin SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmektedir.

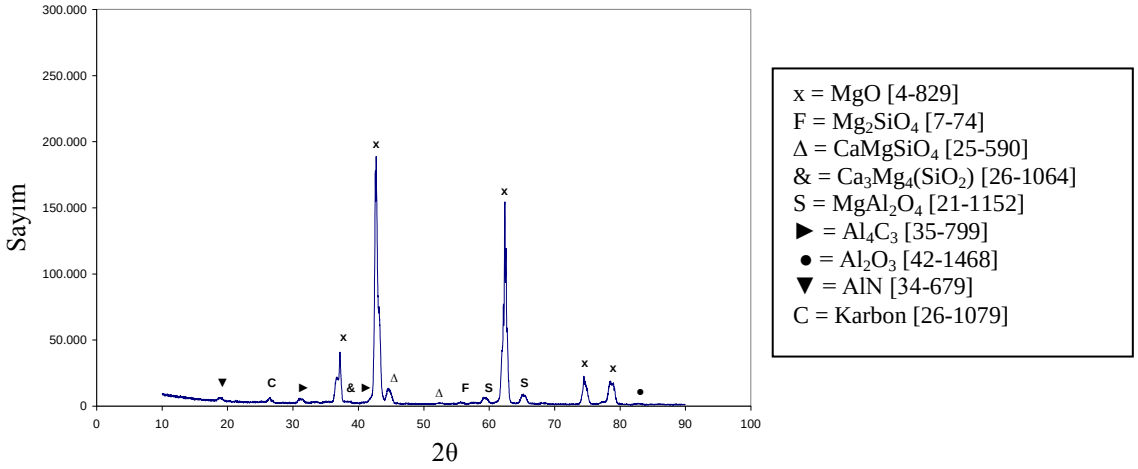
Şekil 6.11'de görüldüğü gibi en yüksek ağırlık kaybı 1300°C'de oksitlenmiş %1 Al katkılı numunelerde gözlenirken, 1500°C'de oksitlenmiş %3 Al katkılı numuneler, diğerlerine göre çok üstün sonuçlar vermiştir. Şekil 6.12'de görüldüğü gibi 1300°C'de spinel oluşumu düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Spinel ($MgO.Al_2O_3$) fazı hacim genleşmesine yol açarak yapıdaki porları doldurur ve böylece numunenin oksidasyon direncini artırır. Bu sıcaklıkta oksitlenmiş Al katkılı MgO-C numunelerin, 1500°C'de oksitlenmiş %3 Al katkılı numunelerden daha fazla ağırlık kaybına uğramasının nedeni, Şekil 6.12'de görüldüğü gibi 1300°C'de düşük seviyede spinel oluşmasıdır. 1500°C'de oksidasyona uğramış %3 Al katkılı MgO-C numunelerin x-ışını difraksiyon analizleri Şekil 6.16'da yer almaktadır.



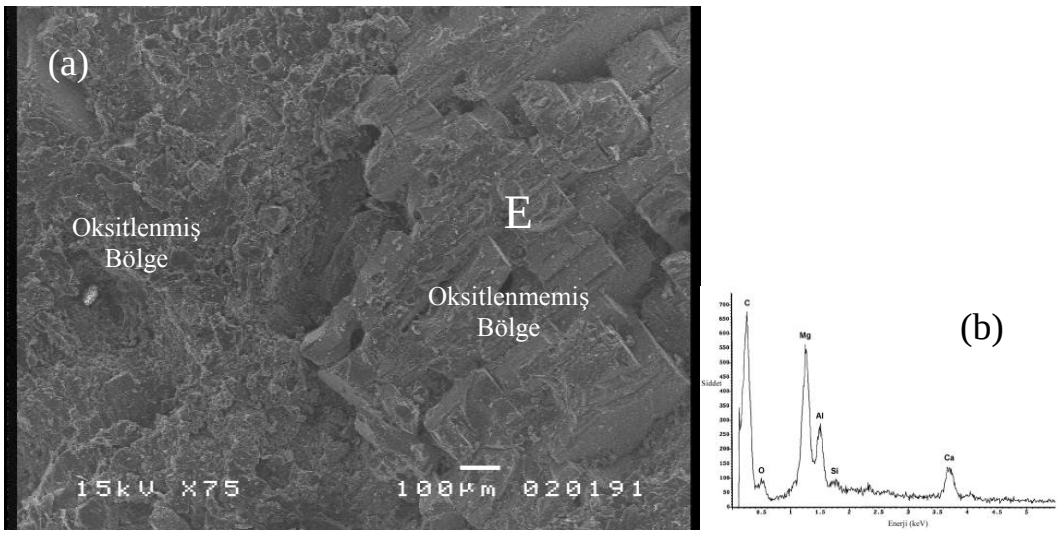
Şekil 6.11. %1 ve %3 Al katkılı MgO-C numunelerin 1300°C ve 1500°C deki %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

Şekil 6.12'de görüldüğü gibi 1300˚C'de ana fazlar ve safsızlıkların haricinde Al_4C_3, Al_2O_3, AlN ve $MgO.Al_2O_3$ bileşikleri oluşmuştur. Al_4C_3 bileşiği 4.6 ve 4.7 no'lu denklemler yoluyla oluşmaktadır. AlN bileşiği, Al_4C_3'ün havadan gelen azotla reaksiyona girmesiyle (4.8) veya gaz haldeki Al'un havadaki azotla reaksiyona girmesiyle meydana gelir (4.13). Al_2O_3 ise 4.5, 4.9 ve 4.12 no'lu reaksiyonların bir sonucu olarak meydana gelmiştir. $MgAl_2O_4$ (spinel) bileşiği, oluşan Al_2O_3 ile ana faz olan MgO'in reaksiyona girmesi sonucu oluşur (4.10). Mg_2SiO_4, $CaMgSiO_4$,

$Ca_3Mg_4(SiO_2)$ fazları da yapıdaki safsızlıkların meydana getirdiği bileşiklerdir. Analiz sonucunda karbonun görülmesinin nedeni ise analiz numunesine istemeden karışmış olan grafittir.



Şekil 6.12. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

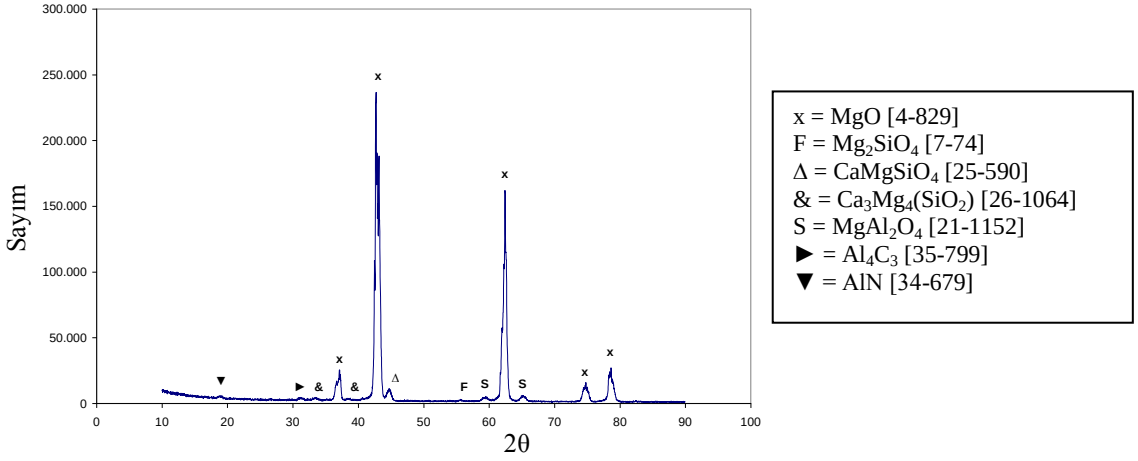


Şekil 6.13. (a) 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. (b) EDS analizi. [E : Ergimiş magnezya]

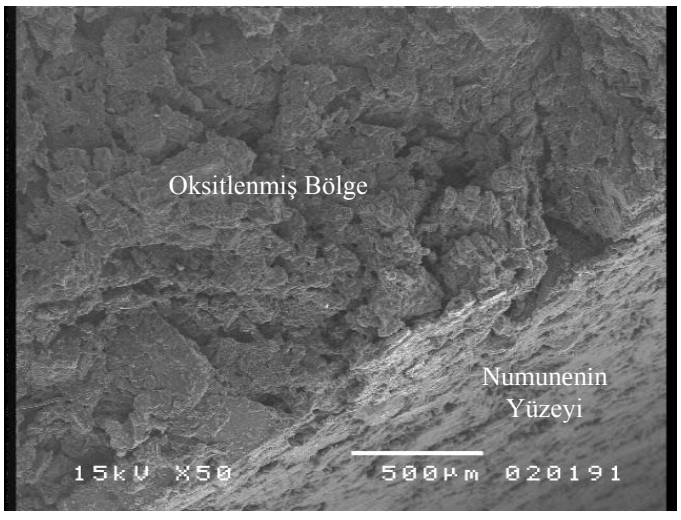
Şekil 6.13a'da numunedeki oksitlenmemiş bölgeden oksitlenmiş bölgeye geçiş görülmektedir. Oksitlenmiş bölgede porozitesi yüksek bir yapı gözlenmektedir. Oksitlenmemiş bölgede ise ergimiş magnezya tanesi görülmektedir. Şekil 6.13b'de ise fotoğraftaki oksitlenmiş bölgeden alınmış bir EDS analizi görülmektedir. Bu analizde Al ve C yüzdelerinin yüksek çıktığı görülmektedir. Bu, yapıda Al_4C_3'ün var olduğunu göstermektedir. Buna ilaveten, Al_4C_3'ün varlığı Şekil 6.14'de verilen x-ışını difraksiyon analizinde de görülmüştür.

EDS analiz cihazındaki bir problemden dolayı bütün grafiklerde, en solda büyük bir pik çıkmaktadır. Bu pik göz önüne alınmayacaktır. EDS analiz cihazı, bor ve azot elementlerini tanıyamadığı için verilen EDS analizlerinde B ve N gözlenememiştir.

Şekil 6.14'de görüldüğü gibi 1500˚C'de ana fazlar ve safsızlıkların haricinde Al_4C_3, Al_2O_3, AlN ve $MgO.Al_2O_3$ bileşikleri oluşmuştur. Al_4C_3 bileşiği 4.6 ve 4.7 no'lu denklemler yoluyla oluşmuştur. AlN bileşiği, Al_4C_3'ün havadan gelen azotla reaksiyona girmesiyle (4.8) veya gaz haldeki Al'un havadaki azotla reaksiyona girmesiyle meydana gelmiştir (4.13). Al_2O_3 ise 4.5, 4.9 ve 4.12 no'lu reaksiyonların bir sonucu olarak meydana gelmiştir. $MgAl_2O_4$ bileşiği, oluşan Al_2O_3 ile ana faz olan MgO'in reaksiyona girmesi sonucu oluşmuştur (4.10). Mg_2SiO_4, $CaMgSiO_4$, $Ca_3Mg_4(SiO_2)$ fazları da yapıdaki safsızlıkların meydana getirdiği bileşiklerdir.



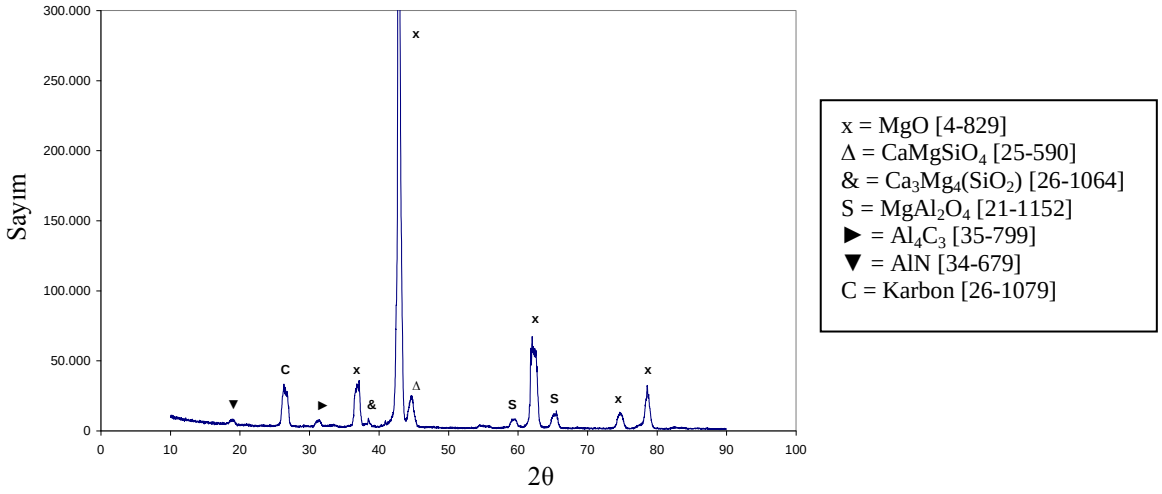
Şekil 6.14. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Al katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6.15. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Al katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 6.15'de 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Al katkılı MgO-C numunesinin oksitlenmiş yüzeyinden alınmış bir SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde, numunenin dış yüzeyi de görülmektedir. Böylece numunenin dış yüzeyinden başlayıp içeri doğru devam eden oksitlenmiş bölgenin başlangıç noktası gözlenmiştir. Oksitlenmiş bölgede porozitesi yüksek bir yapı görülmektedir.

Şekil 6.16'da görüldüğü gibi, 1500˚C'de %3 Al katkılı numunelerde gözlenen fazlar, %1 Al katkılı numunelerde gözlenen fazlardan pek farklı değildir. %3 Al katkılı numunelerin x-ışını difraksiyon analizindeki tek fark, sadece bir safsızlık bileşiği olan forsteritin gözlenmemesidir. Bu analizde C sonucunun çıkmasının nedeni, %3 Al katkılı bu tuğlada oksitlenmiş dış tabakanın çok ince olması ve bu yüzden analiz için gönderilen numuneye grafitin de karışmış olmasıdır.

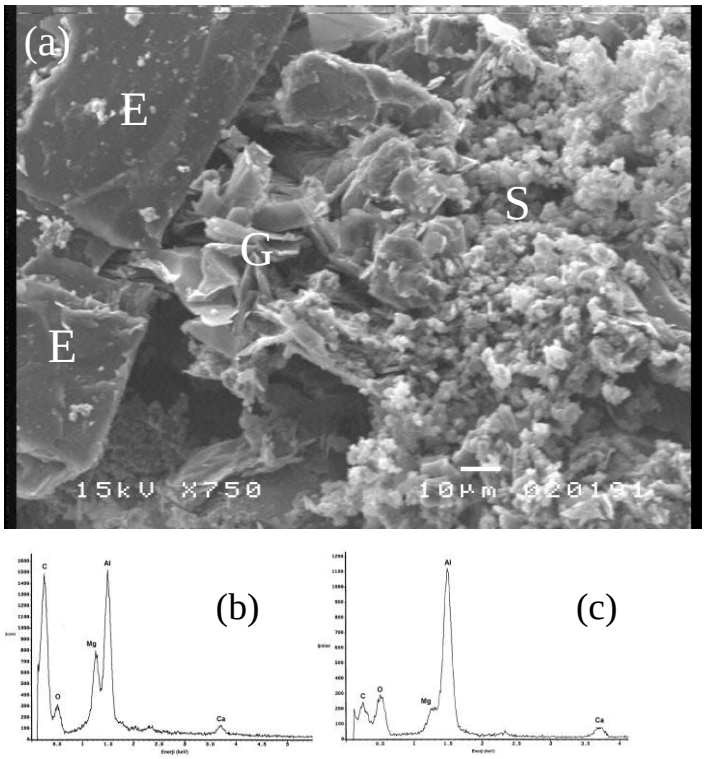


Şekil 6.16. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

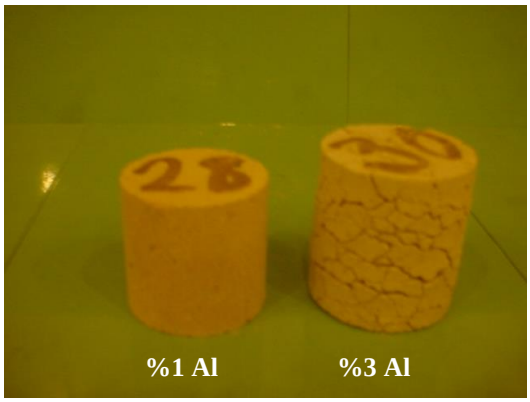
Şekil 6.17a'da 1500˚C'de 4 saat tutulmuş MgO-C numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir. Fotoğrafın sol tarafında ergimiş magnezya taneleri açıkça görülmektedir. Magnezyaların yanında pul grafitler gözlenmiştir. Fotoğrafın sağ yanında ise spineller görülmektedir. Şekil 6.17b'de verilen EDS analizi numunenin genelinden alınmıştır. Şekil 6.17c'de görülen EDS analizi ise spinel oluşumunun olduğu bölgeden alınmıştır. Şekil 6.17c'de verilen EDS analizi sonuçları yapıda görülen oluşumların spinel olduğunu göstermektedir.

1300˚C'de oksidasyona uğramış %2 ve %3 Al katkılı numuneler, bu sıcaklıkta oksidasyona uğramış olan diğer numunelere göre farklı bir fiziksel davranış sergilemişlerdir. Şekil 6.18'de, oda sıcaklığında ve şartlarında yaklaşık 3 hafta

beklemiş %1 ve %3 Al katkılı numuneler görülmektedir. %2 ve %3 Al katkılı numunelerin bu sürenin sonundan itibaren genleşmeye ve çatlamaya başladıkları görülmüştür. Bununla birlikte, aynı sıcaklık ve şartlarda oksitlenen %1 Al katkılı numunelerin hiçbirinde genleşme ve çatlama gözlenmemiştir. %2 ve %3 Al katkılı numunelerdeki genleşme ve çatlamaların geçen süreyle birlikte arttığı tespit edilmiştir. Şekil 6.18'de her iki numunedeki boy ve çap farkı ile %3 Al katkılı numunedeki çatlaklar açıkça görülmektedir. Bu olayın sebebi şu şekilde açıklanabilir. 1300˚C'de Al katkılı numunelerde Al_4C_3 bileşiği oluşmaktadır (Şekil 6.12). Bu numunelerin çatlama ve kırılmalarının nedeni, oluşan Al_4C_3'ün hidratlanması (4.16) ve böylece hacim genleşmesine neden olmasıdır. Hacim genleşmesi, numunelerin çatlamasına ve kırılmasına yol açmıştır. Bu yüzden üretimde, bu sıcaklıkta, ya alüminyum miktarı düşük tutulmalı, ya Al başka antioksidanlarla beraber kullanılmalı ya da çok uzun aralıklarla çalışmayan fırınlarda tercih edilmelidir. 1300˚C'de alüminyum katkılı numunelerin, silisyum katkılı numunelerden daha fazla ağırlık kaybına uğradığı göz önünde bulundurulduğunda bu sıcaklıkta antioksidan olarak alüminyumu tercih etmemek veya az miktarlarda kullanmak yerinde olur.



Şekil 6.17. (a) 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Al katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. (b,c) EDS analizleri. [E: Ergimiş magnezya, G: Grafit, S: Spinel]



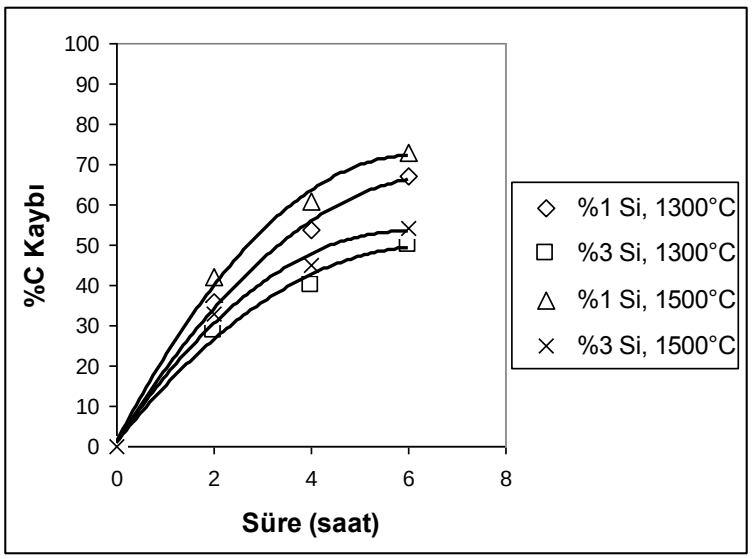
Şekil 6.18. 1300˚C'de oksidasyona uğramış %1 ve %3 Al katkılı MgO-C numunelerin görüntüsü

1500˚C'de oksitlenmiş %3 Al katkılı numunelerin bazılarında, oda sıcaklığında ve şartlarında yaklaşık 3 hafta bekledikten sonra çatlamalar gözlenmiştir. Fakat bu numunelerdeki çatlaklar, 1300˚C'deki numunelerdeki çatlaklardan daha az miktarda oluşmuştur. Genleşme de çok daha az seviyelerde gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, bu sıcaklıkta yapıda daha az seviyede Al_4C_3 oluşmasıdır (Şekil 6.16).

6.3.3. Numunelerin Oksidasyon Davranışına Silisyum İlavesinin Etkisi

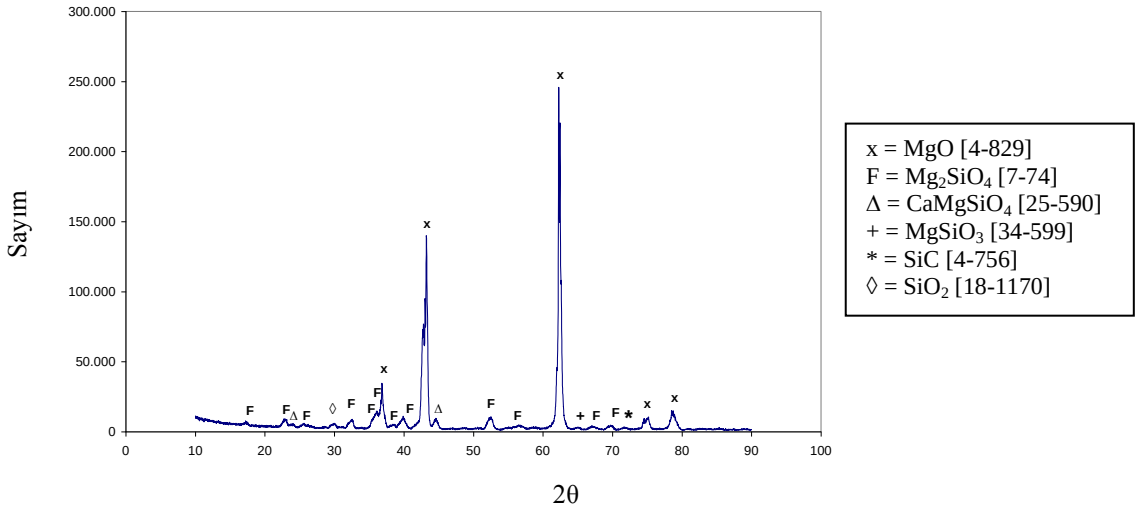
Şekil 6.19'da farklı miktarlardaki Si katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi, Şekil 6.20'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 Si katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.21'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 Si katkılı numunenin SEM görüntüsü, Şekil 6.22'de 1500°C'de oksitlenmiş %1 Si katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.23'de 1500°C'de oksitlenmiş %1 Si katkılı numunenin SEM görüntüsü, Şekil 6.24'de 1500°C'de oksitlenmiş %3 Si katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi ve Şekil 6.25'de 1500°C'de oksitlenmiş %3 Si katkılı numunenin SEM görüntüsü ve EDS analizi verilmektedir.

Şekil 6.19'da farklı miktarlardaki Si katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi verilmiştir. Şekil 6.19'da görüldüğü gibi Si katkılı MgO-C numunelerin karbon kaybı değerleri, bütün kullanılan miktarlarda ve sıcaklıklarda birbirine yakın seyretmiştir. Bunun nedeni, oksidasyon direncini artıran temel etken olan forsterit oluşum miktarının hem 1300°C'de, hem de 1500°C'de yüksek seviyelerde olmasıdır. Şekil 6.19'da görüldüğü gibi en yüksek karbon kaybı 1500°C'de oksitlenmiş %1 Si katkılı numunelerde gözlenirken, 1300°C'de oksitlenmiş %3 Si katkılı numuneler en düşük karbon kaybı değerlerine ulaşmıştır.



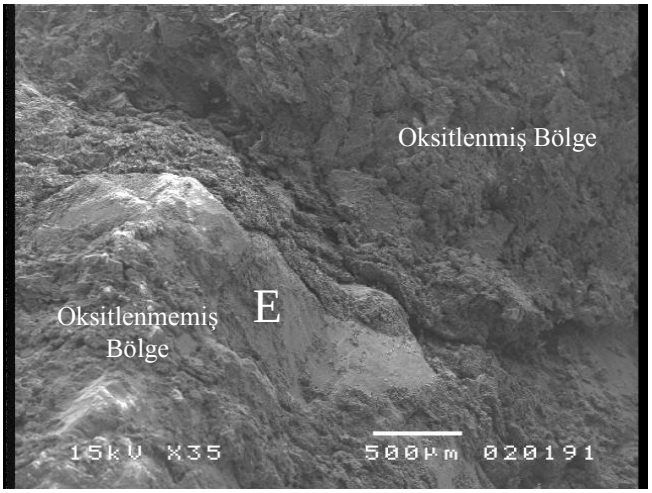
Şekil 6.19. Farklı miktarlardaki Si katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

1300°C'de B_4C katkılı numunelerden sonra en iyi sonuçları Si katkılı numuneler vermiştir. Bu sıcaklıkta Si ilavesinin Al ilavesinden daha iyi sonuçlar vermesinin nedeni, Şekil 6.20'de görüldüğü gibi, yüksek miktarda forsterit (Mg_2SiO_4) bileşiğinin oluşması ve porları doldurarak oksijenin içeri nüfuz etmesini önlemesidir [11]. Alüminyum ilaveli numunelerde oluşan spinel ($MgO.Al_2O_3$) bileşiği de forsterit gibi porları doldurarak oksijen difüzyonunu engellemektedir. Ancak 1300°C'de Al katkılı numunelerde Şekil 6.12'de görüldüğü gibi az miktarda spinel oluşumu meydana gelmektedir. Bu nedenden dolayı Al katkılı numuneler Si katkılı numunelerden biraz daha fazla oksitlenmiştir.



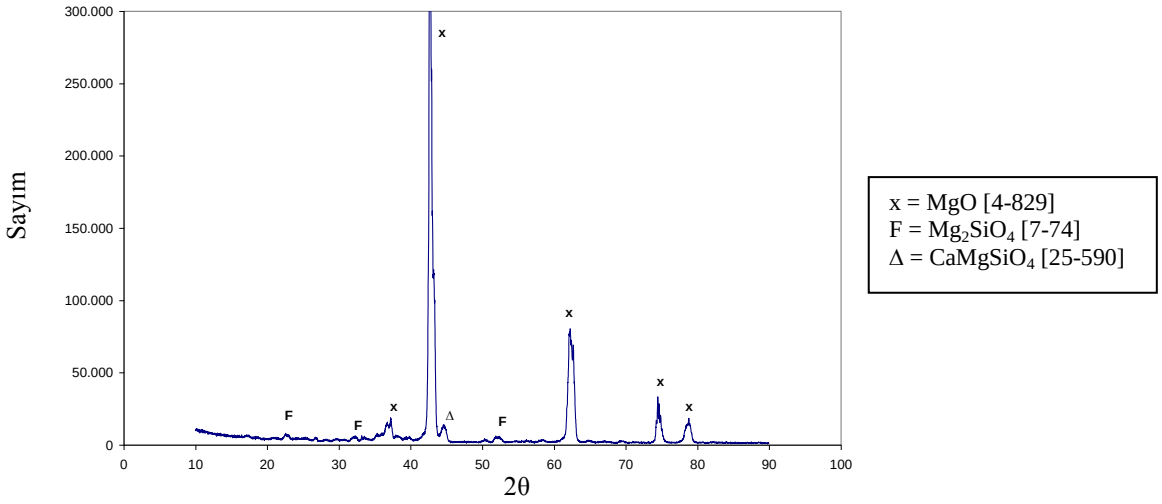
Şekil 6.20. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

Şekil 6.20'de görüldüğü gibi 1300˚C'de MgO, Mg_2SiO_4 (forsterit), $CaMgSiO_4$, $MgSiO_3$, SiC ve SiO_2 bileşikleri oluşmuştur. SiC bileşiği, Si ile C'un reaksiyona girmesi sonucu meydana gelmiştir (4.17). SiC daha sonra CO ile reaksiyona girerek SiO_2'i oluşturmuştur (4.19). SiO_2 4.22 no'lu reaksiyonun bir sonucu olarak da meydana gelmektedir. Şekil 6.20'de verilen analizde özellikle forsterit bileşiğinin yoğun bir şekilde var olduğu gözlenmiştir. Forsterit, SiO_2 ile MgO'nun reaksiyonu sonucu oluşmuştur (4.23). Ayrıca 4.24 ve 4.25 no'lu reaksiyonların sonucu olarak da meydana gelmektedir.



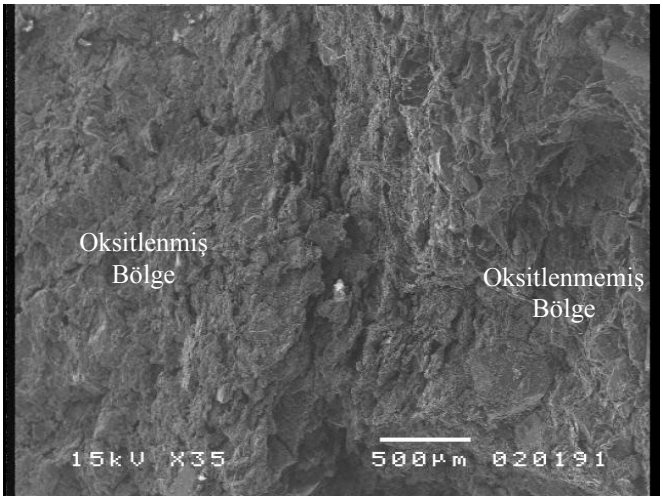
Şekil 6.21. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü [E : Ergimiş magnezya]

Şekil 6.21'de 1500˚C'de oksitlenmiş Si katkılı MgO-C refrakterin SEM görüntüsü verilmiştir. Fotoğrafın sol tarafında bir ergimiş magnezya tanesi görülmektedir. Fotoğrafın sağ tarafında ise, oksitli bileşikler açıkça görülmektedir.

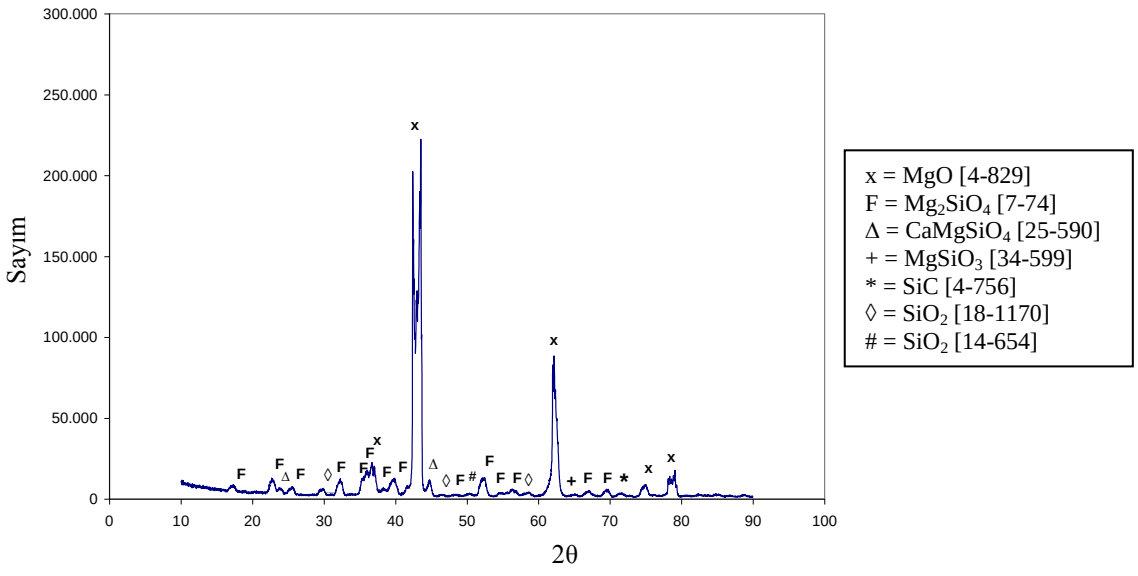


Şekil 6.22. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Si katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

Şekil 6.22'de 1500˚C'de oksitlenmiş %1 Si katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi verilmiştir. Görüldüğü gibi bu analizde sadece üç faz bulunmaktadır. Bunlar MgO, Mg_2SiO_4 ve $CaMgSiO_4$ fazlarıdır. Bunlardan $CaMgSiO_4$ safsızlıkların oluşturduğu bir bileşiktir. Forsterit fazı bu sıcaklıkta da gözlenmiştir. Şekil 6.23'de 1500˚C'de 4 saat bekletilmiş %1 Si katkılı bir MgO-C numunesinde oksitlenmemiş bölgeden oksitlenmiş bölgeye geçiş görülmektedir.



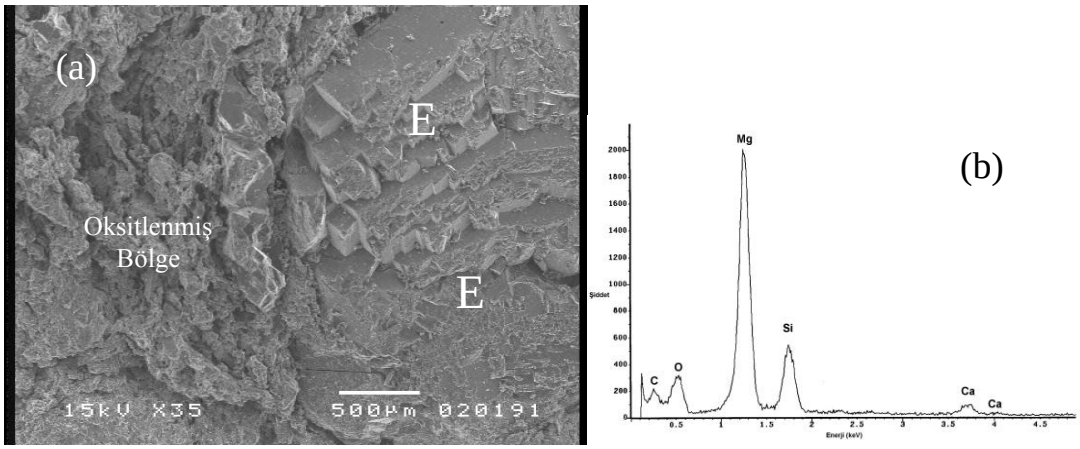
Şekil 6.23. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %1 Si katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 6.24. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

Şekil 6.24'de görüldüğü gibi 1500˚C'de MgO, Mg_2SiO_4 (forsterit), $CaMgSiO_4$, $MgSiO_3$, SiC ve SiO_2 bileşikleri oluşmuştur. Yapıdaki SiC bileşiği, Si ile C'un reaksiyona girmesi sonucu meydana gelmiştir (4.17). SiC daha sonra CO ile

reaksiyona girerek SiO_2'i oluşturmuştur (4.19). SiO_2 4.22 no'lu reaksiyonun bir sonucu olarak da meydana gelmiştir. Şekil 6.24'de verilen analizde özellikle forsterit bileşiğinin yoğun bir şekilde var olduğu gözlenmiştir. Forsterit, SiO_2 ile MgO'nun reaksiyonu sonucu oluşur (4.23). Ayrıca 4.24 ve 4.25 no'lu reaksiyonların sonucu olarak da meydana gelmektedir.



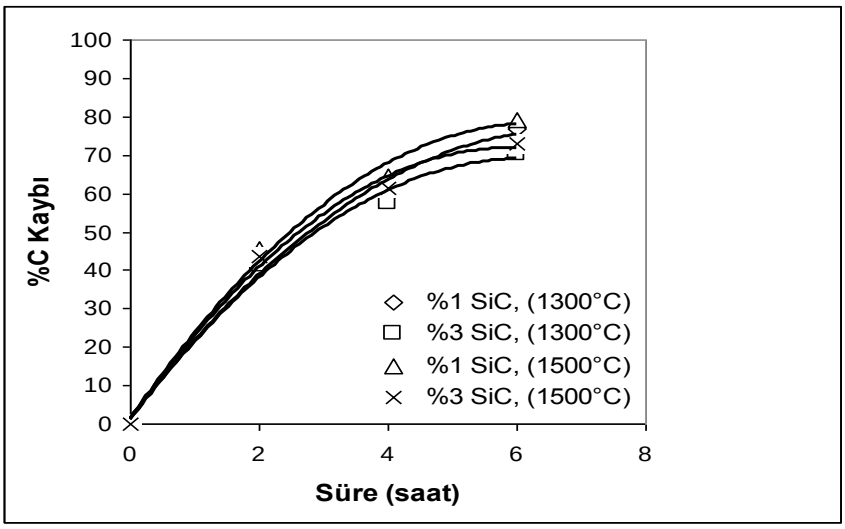
Şekil 6.25. (a) 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 Si katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. (b) EDS analizi [E: Ergimiş magnezya]

Şekil 6.25a'daki SEM görünütüsünün oksitlenmemiş tarafında ergimiş magnezya taneleri görülmektedir. Oksitlenmiş tabaka ise fotoğrafın sol tarafında açıkça görülmektedir. Şekil 6.25b'de verilmiş olan EDS analizi numunenin genelinden alınmıştır.

6.3.4. Numunelerin Oksidasyon Davranışına Silisyum Karbür İlavesinin Etkisi

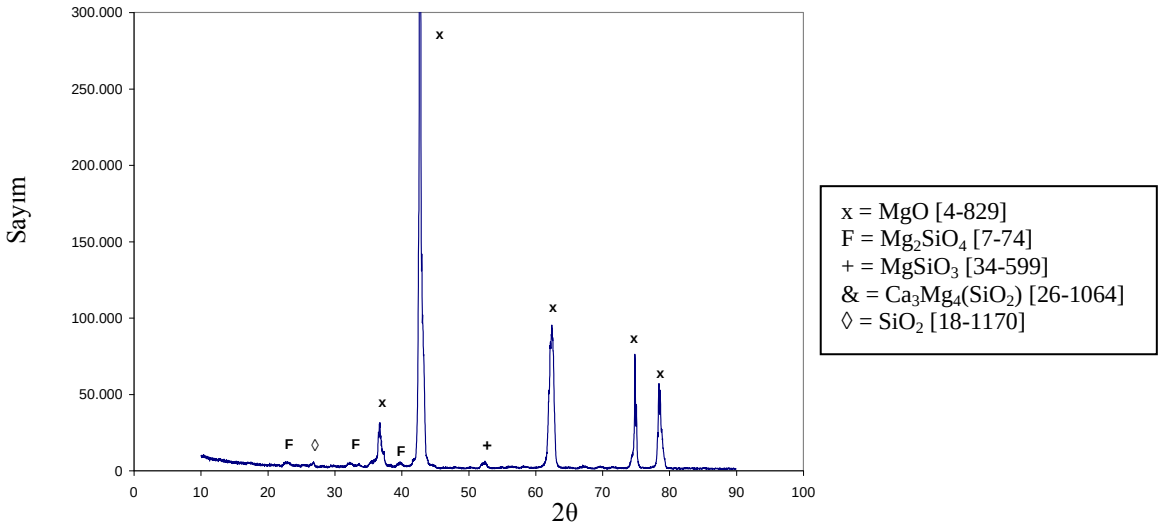
Şekil 6.26'da farklı miktarlardaki SiC katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi, Şekil 6.27'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 SiC katkılı MgO-C numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.28'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 SiC katkılı numunenin SEM görüntüsü, Şekil 6.29'da 1500°C'de oksitlenmiş %3 SiC katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.30'da 1500°C'de oksitlenmiş %3 SiC katkılı numunenin SEM görüntüsü verilmiştir.

Şekil 6.26'da görüldüğü gibi SiC katkılı MgO-C numunelerin ağırlık kaybı değerleri, kullanılan bütün miktarlarda ve sıcaklıklarda birbirine çok yakın seyretmiştir. Şekil 6.26'da görüldüğü gibi en yüksek ağırlık kaybı 1500°C'de oksitlenmiş %1 SiC katkılı numunelerde gözlenirken, 1300°C'de oksitlenmiş %3 SiC katkılı numuneler en düşük ağırlık kaybı değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 6.26. Farklı miktarlardaki SiC katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

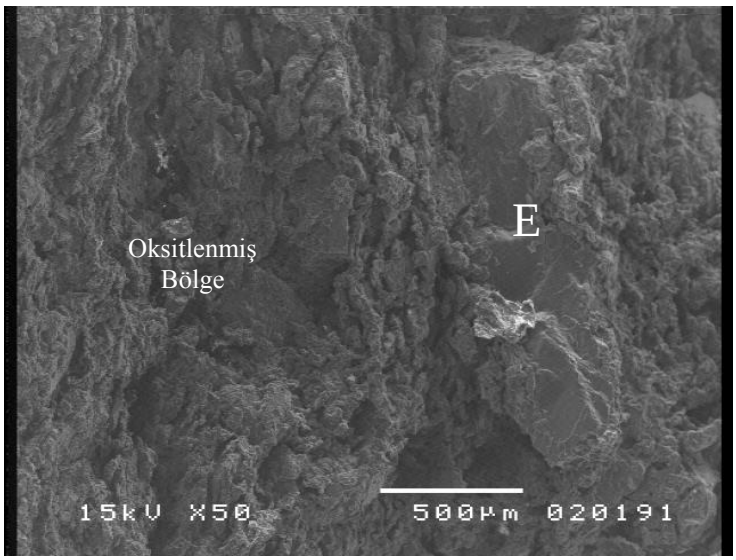
Şekil 6.27'de görüldüğü gibi 1300˚C'de oksitlenmiş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizinde MgO, Mg_2SiO_4, $MgSiO_3$, $Ca_3Mg_4(SiO_2)$ ve SiO_2 bileşikleri gözlenmiştir. Bu yapıda gözlenen fazlar düşük seviyelerdedir. Silisyum karbür, CO ile reaksiyona girerek SiO_2'i (4.19) veya SiO gazını (4.21) oluşturmuştur. SiO_2 4.22 no'lu reaksiyonun bir sonucu olarak da meydana gelmiştir. Forsterit, SiO_2 ile MgO'nun reaksiyonu sonucu oluşur (4.23). Ayrıca 4.24 ve 4.25 no'lu reaksiyonların sonucu olarak da meydana gelmektedir.



Şekil 6.27. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

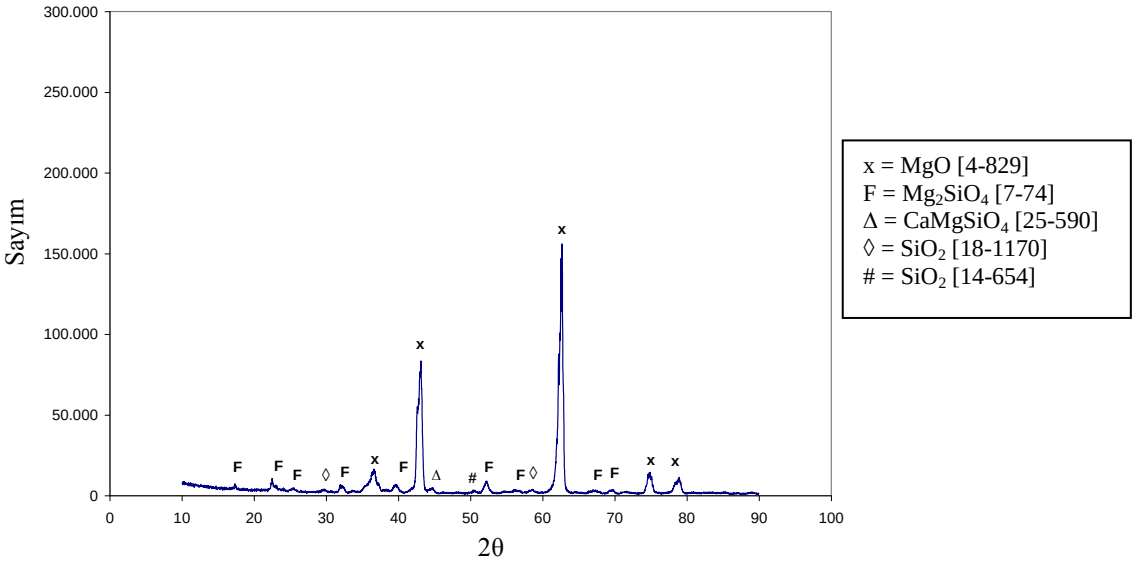
Şekil 6.28'de oksitlenmiş bölge ve ergimiş magnezya tanesi görülmektedir. Oksitlenmiş bölgenin porozitesi yüksek yapısı açıkça görülmektedir. Bunun nedeni,

porların olduğu bölgede bulunan karbonun oksitlenerek yapıdan uzaklaşması ve geriye porozitesi yüksek bir yapı bırakmasıdır.



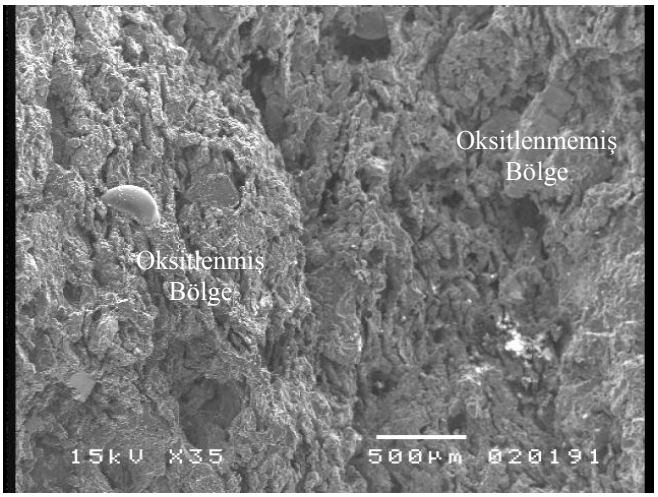
Şekil 6.28. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. [E: Ergimiş magnezya]

Şekil 6.29'da görüldüğü gibi 1500˚C'de oksitlenmiş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinde MgO, Mg_2SiO_4, $CaMgSiO_4$ ve SiO_2 bileşikleri oluşmuştur. Bu analizde yüksek miktarlarda SiO_2 ve Mg_2SiO_4 fazları görülmektedir. $CaMgSiO_4$ ise magnezya ve grafitten gelen safsızlıkların oluşturduğu bir bileşiktir.



Şekil 6.29. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

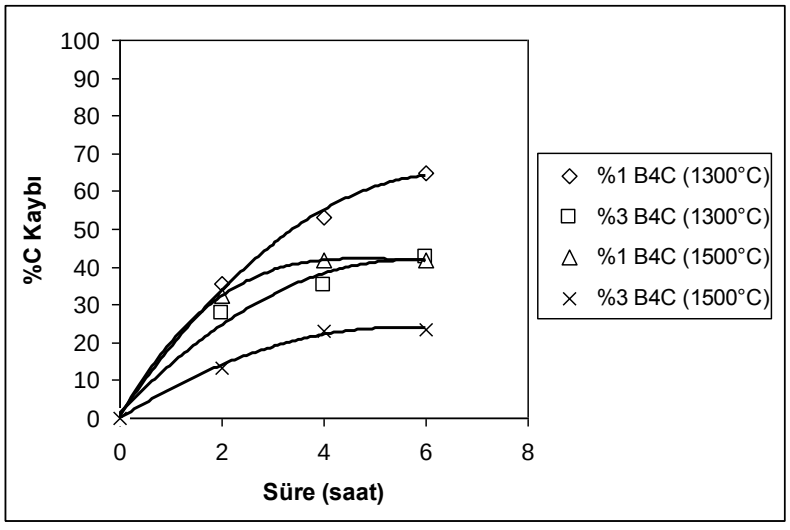
Şekil 6.30'da numunedeki oksitlenmemiş bölgeden oksitlenmiş bölgeye geçiş gözlenmektedir.



Şekil 6.30. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 SiC katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü

6.3.5. Numunelerin Oksidasyon Davranışına Bor Karbür İlavesinin Etkisi

Şekil 6.31'de farklı miktarlardaki B_4C katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi, Şekil 6.32'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı MgO-C numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.33 ve 6.34'de 1300°C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı numunenin SEM görüntüsü, Şekil 6.35'de 1500°C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi, Şekil 6.36 ve 6.37'de 1500°C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı numunenin SEM görüntüleri verilmektedir.



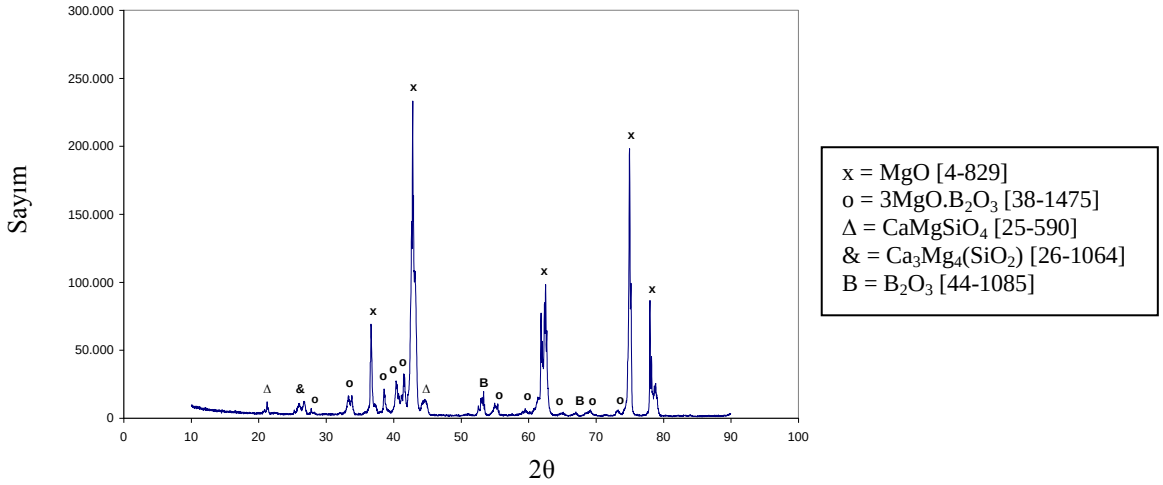
Şekil 6.31. Farklı miktarlardaki B_4C katkılı MgO-C numunelerin %C kayıplarının süreye bağlı değişimi

Şekil 6.31'de görüldüğü gibi en yüksek ağırlık kaybı 1300°C'de oksitlenmiş %1 B_4C katkılı numunelerde gözlenirken, 1500°C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı numuneler

en düşük ağırlık kaybı değerlerine sahiptir. Oksidasyon deneyinde 6. saatin sonunda 1300°C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı MgO-C numunelerin ağırlık kaybı değerleri ile 1500°C'de oksitlenmiş %1 B_4C katkılı MgO-C numunelerin ağırlık kaybı değerleri birbirine çok yakın seyretmiştir.

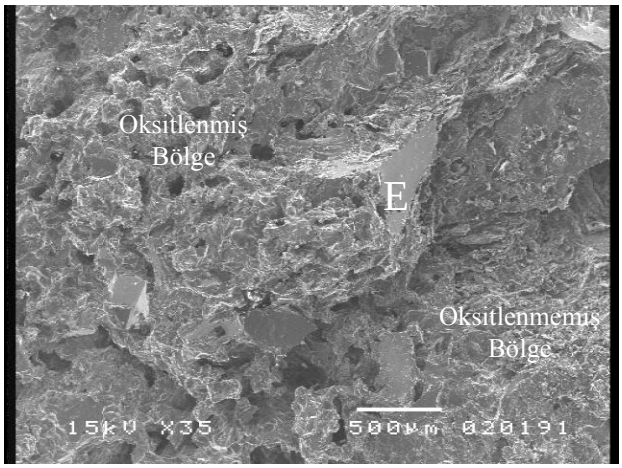
Yapılan çalışmada kullanılan en son antioksidan bor karbür (B_4C) olmuştur. Burada 1300˚C ve 1500˚C'de oksitlenmiş yapıların SEM ve x-ışını difraksiyon analizleri verilmiştir. EDS analizleri verilememiştir. Çünkü EDS analiz cihazı bor ve azot elementlerinin atom numaraları küçük olduğu için bu elementleri tanıyamamaktadır.

1300˚C'de yapılan deneylerde en iyi sonuçları bor karbür katkılı numuneler vermiştir. Bu sıcaklıkta bor karbür ortamdaki oksijeni bağlayarak $3MgO.B_2O_{3(k)}$ ve $B_2O_{3(k)}$ bileşiklerine dönüşür. $3MgO.B_2O_{3(k)}$ bileşiği de porları doldurarak numunenin oksidasyona uğramasını engeller. Bu nedenlerden dolayı B_4C 1300˚C'de diğer antioksidanlardan daha etkili olmuştur.



Şekil 6.32. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin x-ışını difraksiyon analizi

Şekil 6.32'de görüldüğü gibi 1300˚C'de oksitlenmiş B_4C katkılı MgO-C numunesinde ana fazların ve safsızlıkların haricinde $3MgO.B_2O_3$ (magnezya borat) ve B_2O_3 bileşiklerinin yoğun olarak var oldukları gözlenmiştir. B_2O_3 bileşiği, B_4C'ün CO ile reaksiyona girerek oksitlenmesi sonucu oluşmuştur (4.28). Oluşan bu bileşik daha sonra MgO ile reaksiyona girerek $3MgO.B_2O_3$ (M_3B) bileşiğini oluşturmuştur (4.29). Şekil 6.32'de görüldüğü gibi 1300˚C'de B_2O_3'lerin tamamı henüz M_3B haline dönüşmemiştir. Bu sıcaklıkta yapıda hem B_2O_3, hem de M_3B gözlenmiştir. Başka hiçbir bor içerikli bileşik gözlenmemiştir.



Şekil 6.33. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. [E: Ergimiş magnezya]

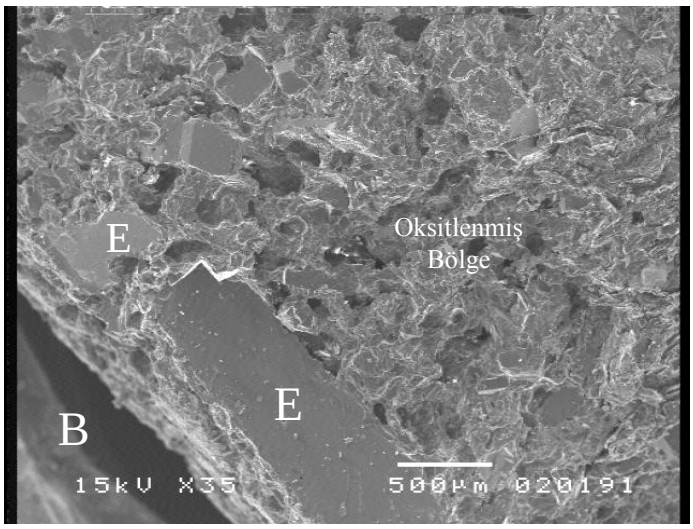
Şekil 6.33'de oksitlenmemiş bölgeden oksitlenmiş bölgeye geçiş açıkça görülmektedir. Yapıda ergimiş magnezya taneleri de görülmektedir. Oksitlenmiş bölgede daha yüksek poroziteli bir yapı gözlenmektedir.

1500˚C'de B_4C çok iyi oksidasyon direnci sonuçları vermiştir. $3MgO.B_2O_3$ (M_3B) bileşiği 1360˚C'de ergiyerek porları doldurmuş ve yüzeyde ince bir tabaka oluşturmuştur. Böylece oksijenin difüzyonu engellendiği için B_4C katkılı numunenin oksidasyona karşı direnci çok yüksek seviyededir. 1500˚C'de 4 saat beklemiş B_4C'lü numuneyle 6 saat beklemiş numunenin ağırlık kaybı oranları arasında hemen hemen hiç fark yoktur. Bu, oluşan M_3B tabakasının çok düşük geçirgenliğe sahip olduğunu göstermektedir. B_4C çok iyi oksidasyon direncine sahip olmasına karşın M_3B bileşiğinin çok düşük sıcaklıkta (1360°C) ergimesi nedeniyle korozyon dayanımını kötüleştirdiği bilinmektedir [33]. Bu nedenle, B_4C başka bir antioksidanla beraber kullanılmalıdır. Literatürde MgO-C refrakterlere $Al+B_4C$ ilavesinin en iyi korozyon dayanımını verdiği belirtilmiştir [33]. B_4C çok pahalı bir malzemedir ve maliyeti düşürmek için başka bir antioksidanla beraber kullanılması yerinde olur.

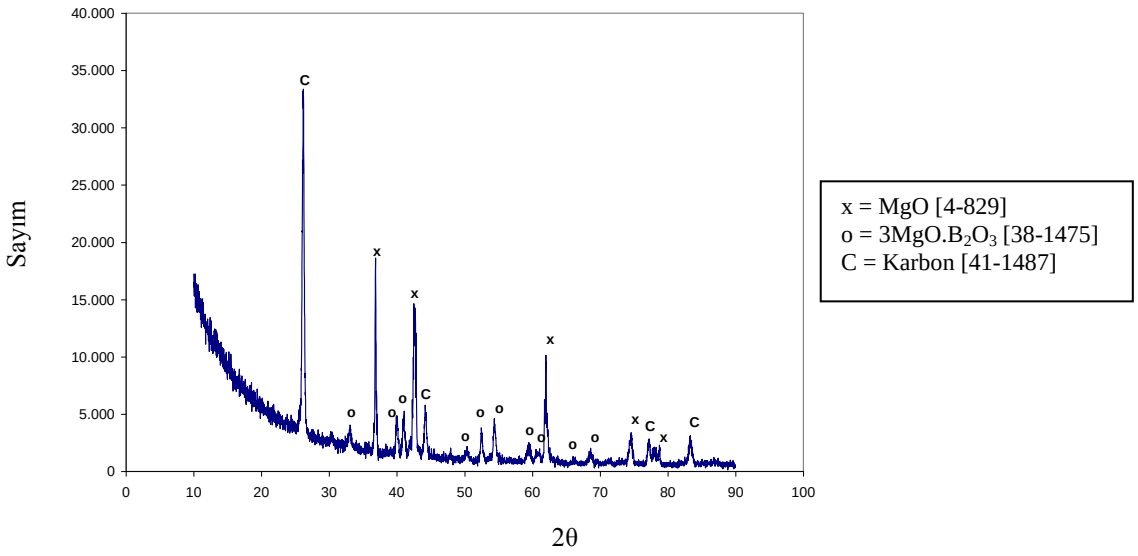
1500˚C'de bor karbür katkılı MgO-C numunelerde halka yapısı ya çok ince oluşmuş ya da hiç oluşmamıştır. Bu nedenden dolayı 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı numunenin x-ışını difraksiyon analizi ve SEM görüntüsü çalışmalarında sadece yüzeydeki yapılar incelenmiştir.

Şekil 6.34'de numunedeki oksitlenmiş bölgenin SEM görüntüsü verilmiştir. Ergimiş magnezya taneleri de açıkça görülmektedir. Fotoğrafın sol tarafındaki boşluk kısmı

numune değildir. SEM görüntüsü, numunenin kenarından alındığı için numune kabının görüntüsü fotoğrafa yansımıştır.



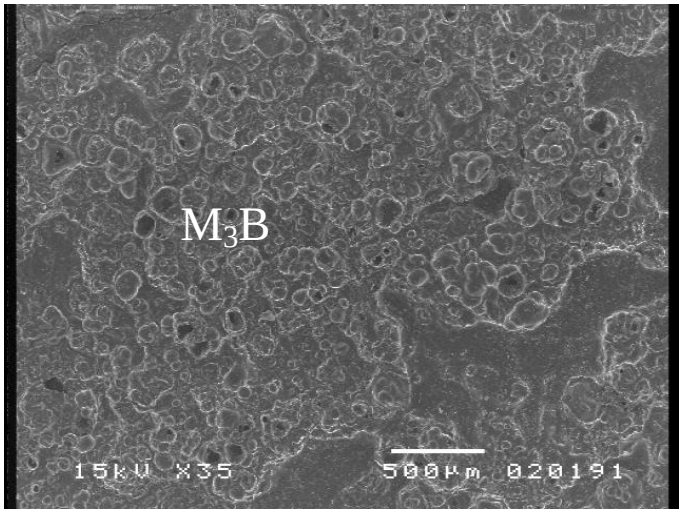
Şekil 6.34. 1300˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin SEM görüntüsü. [E: Ergimiş magnezya, B: Boşluk]



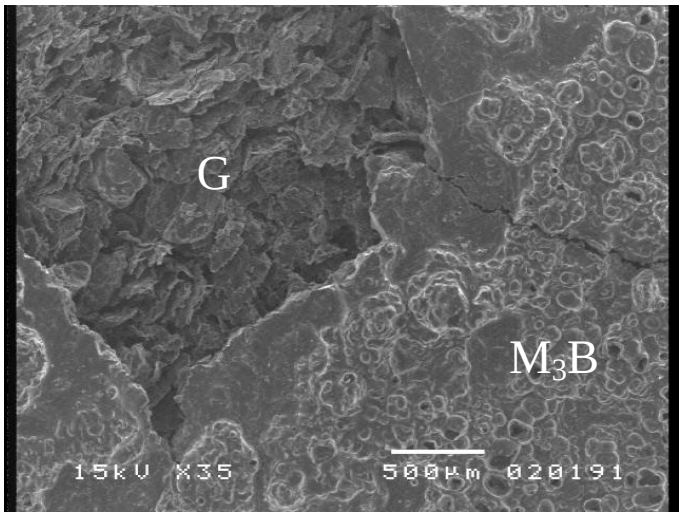
Şekil 6.35. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin yüzeyindeki ince filmin x-ışını difraksiyon analizi

1500˚C'de oksitlenmiş B_4C katkılı MgO-C numunesinin yüzeyindeki ince filmden alınan x-ışını difraksiyon analizi sonucunda, ana fazlardan MgO'in yanısıra yüksek miktarda C içeriği gözlenmiştir (Şekil 6.35). Bunun nedeni bu sıcaklıkta yapılan çalışmada %3 B_4C katkılı numunede oksitlenmiş dış yüzey oluşmamasıdır. Bu yüzden, yüzeyden yapılan analiz sırasında üstteki M_3B tabakasının yırtılmış yerlerinden alttaki MgO-C yapısı da gözlenmiştir (Şekil 6.37). Analizde karbonun yüksek seviyelerde bulunmasının nedeni budur. Yüzeyde başka hiçbir bor içerikli

bileşik gözlenmemiştir (Şekil 6.35). Şekil 6.36'da numunenin yüzeyine sıvanmış magnezya borat tabakası (M_3B) açıkça görülmektedir. Yüksek miktarlarda oluşan $3MgO.B_2O_3$ fazı 1360˚C'de ergiyip yüzeyde bir tabaka oluşturmuştur.



Şekil 6.36. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin yüzeyinde oluşan M_3B tabakasının SEM görüntüsü

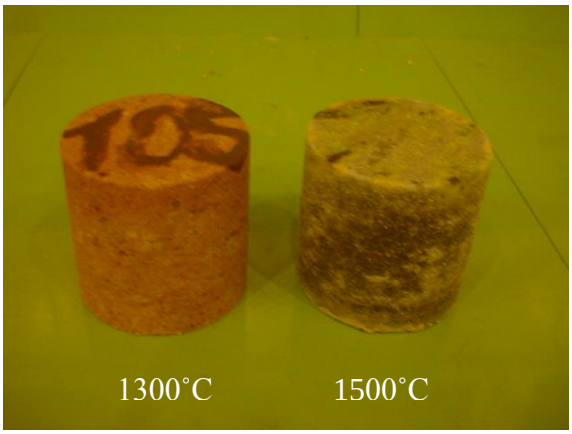


Şekil 6.37. 1500˚C'de 4 saat tutulmuş %3 B_4C katkılı MgO-C numunesinin yüzeyinde oluşan M_3B tabakasının SEM görüntüsü. [G : Grafit, M_3B : $3MgO.B_2O_3$]

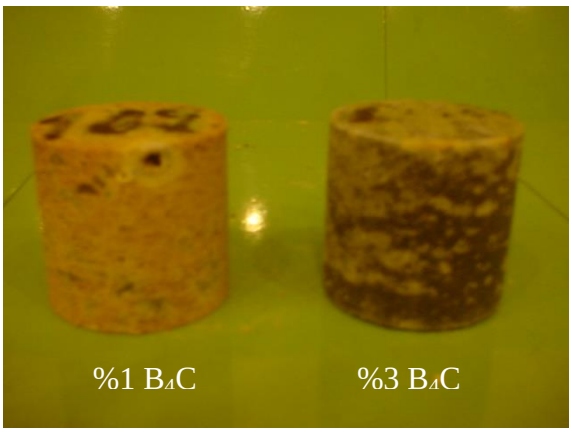
Şekil 6.37'de görüldüğü gibi M_3B bileşiği, numunenin yüzeyini ince bir film halinde kaplamıştır. Ancak filmde meydana gelen bir yırtılma sonucu alttaki MgO-C yapısı çok belirgin bir şekilde görülmektedir. G harfi ile gösterilmiş bölgede pul grafitlerin yapıdaki yerleşimi açıkça görülmektedir.

1500˚C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı numunelerin yüzeyinde ince ve yoğun bir tabakanın oluşumu gözlenmiştir. Yapılan x-ışını difraksiyon analizlerine (Şekil 6.35) göre bu tabaka $3MgO.B_2O_3$'dır. Bu bileşik 1360˚C'de ergidiği için porları doldurur

ve numunenin yüzeyine sıvanır. Böylece oksijenin içeri nüfuz etmesini engeller. 1300˚C'de oksitlenmiş B_4C katkılı numunelerin yüzeylerinde ise herhangi bir tabaka oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 6.38). Çünkü 1360˚C'nin altında bu bileşik katı haldedir. 1500˚C'de oksitlenmiş %1 B_4C katkılı numunelerin yüzeylerinde, %3 B_4C katkılı numunelere göre çok daha az seviyede tabaka oluşmuştur (Şekil 6.39).



Şekil 6.38. 1300˚C'de (soldaki) ve 1500˚C'de (sağdaki) oksitlenmiş %3 B_4C katkılı MgO-C numunelerinin görüntüleri

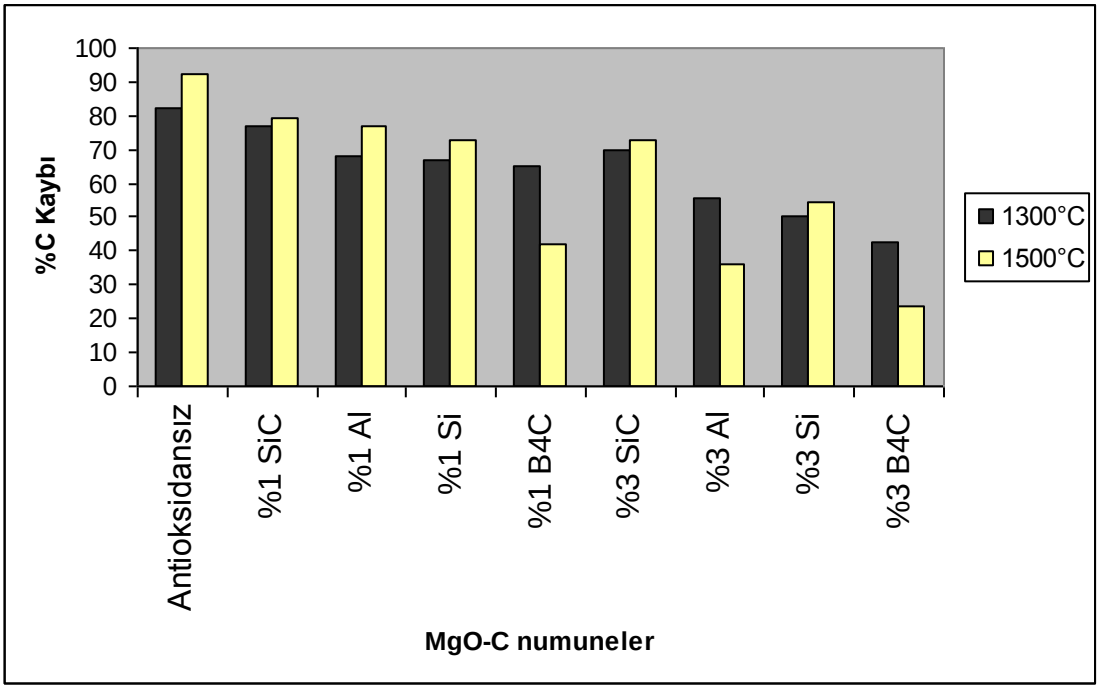


Şekil 6.39. 1500˚C'de oksitlenmiş sırasıyla %1 ve %3 B_4C katkılı MgO-C numunelerin görüntüleri

6.4. Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Yapılan çalışmalarda antioksidan ilavelerinin, poroziteyi yükselttiği, hacim ağırlığını ise düşürdüğü tespit edilmiştir. Bunun nedeni, antioksidan ilavelerinde Andreasen denklemi'nin kullanılmamış olmasıdır. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek porozite (%6.71) ve en düşük hacim ağırlığı (2.88 g/cm^3) değerlerini Si katkılı numuneler vermiştir. En düşük porozite (%4.82) ve en yüksek hacim ağırlığı (2.96 g/cm^3) değerlerini ise antioksidansız numuneler vermiştir.

Şekil 6.40'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça MgO-C numunelerin ağırlık kayıplarında artış gözlenmiştir. Bu durum sadece B_4C katkılı numuneler ve %3 Al katkılı numunelerde görülmemiştir. 1500°C'de %3 Al katkılı numunelerin ağırlık kayıplarındaki düşüşün nedeni, bu sıcaklıkta yapıda biraz daha fazla spinel tabakasının oluşmasıdır. Spinel tabakası hacim artışına neden olarak porları doldurur ve oksijenin içeri nüfuz etmesini önler. 1300°C'de spinel oluşumu daha az gözlendiği için %3 Al katkılı numunelerde ağırlık kaybı daha fazladır. B_4C katkılı MgO-C numunelerde ise, 1500°C'de ergiyik halde bulunan $3MgO.B_2O_3$ tabakası porları doldurur ve oksidasyonu engeller.



Şekil 6.40. 1300°C ve 1500°C'de 6 saat süreyle oksidasyona uğramış antioksidansız ve antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıpları

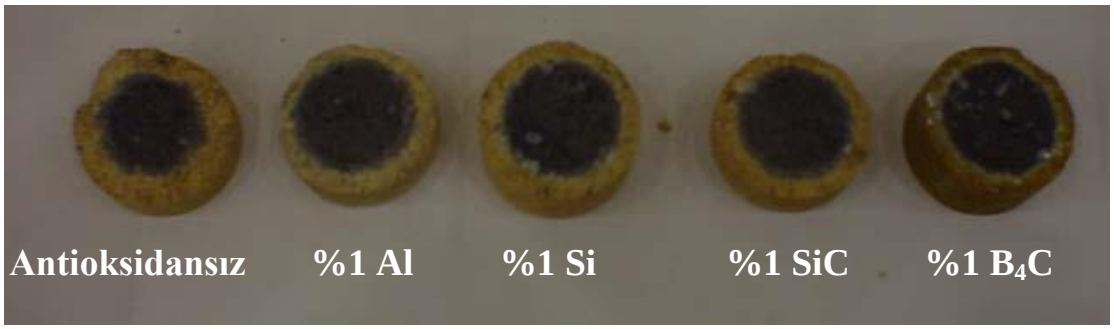
1300˚C'de oksidasyon direnci en yüksek olan antioksidan B_4C olmuştur. B_4C'ü sırasıyla Si, Al, SiC ve antioksidansız numuneler takip etmiştir. Fakat B_4C bu sıcaklıkta diğer antioksidanlardan az bir farkla üstündür. Bu sıcaklıkta B_4C, Si ve Al katkılı numunelerin oksitlenmeye karşı dirençleri birbirlerine çok yakındır. Bu durum, kullanılan antioksidan yüzdesi %1'de tutulduğu zaman daha belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Si katkılı numunelerin Al katkılı numunelere göre daha iyi sonuçlar vermesinin nedeni, Si katkılı numunelerin bu sıcaklıkta yapılarında yüksek miktarda Mg_2SiO_4 bileşiği içermesidir (Şekil 6.20). Bu bileşik hacim artışına neden olarak porları doldurur ve oksijen difüzyonunu engeller. Fakat aynı vazifeyi görecek

olan $MgAl_2O_4$ bileşiğinin bu sıcaklıkta Al katkılı numunelerin yapısında az miktarda oluştuğu görülmüştür (Şekil 6.12).

1300°C'de, SiC'ün antioksidan etkisinin diğer antioksidanlara göre daha az olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, Şekil 6.40'da görüldüğü gibi %3 SiC katkılı numunenin ağırlık kaybı, diğer üç antioksidanın %1 seviyesinde kullanıldığı numunelerde ortaya çıkan ağırlık kaybından daha fazladır. Sonuç olarak 1300°C'de tüm numuneler içinde en iyi oksidasyon direncini %3 B_4C katkılı numune vermiştir.

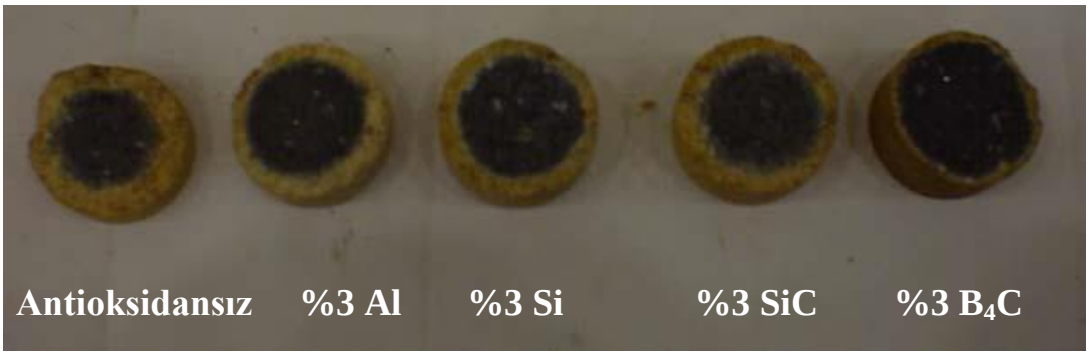
Numunelerin ağırlık kaybı değerlerinin tespitinden sonra numuneler enine kesilerek oksidasyon davranışları görüntü olarak karşılaştırılmıştır. Bu görüntülerin ağırlık kaybı sonuçlarını destekleyip desteklemediği araştırılmıştır.

Şekil 6.41'de görüldüğü gibi 1300˚C'de oksitlenen MgO-C numunelerin enine kesitleri alınmış, ortalarındaki siyah bölgenin çapı ve bu bölgenin çevresindeki oksitlenmiş bölgenin kalınlıkları gözlenmiştir. Siyah bölge, oksidasyona uğramamış MgO-C yapısıdır. Bu bölgenin çevresini saran açık renkli bölge ise oksidasyona uğramış bölgedir. Şekil 6.41 ve 6.42'de 1300˚C'de 4 saat tutulmuş farklı kalitelerdeki MgO-C numunelerin enine kesitleri görülmektedir. Her iki fotoğraftaki numuneler soldan sağa sırasıyla; antioksidansız, Al, Si, SiC ve B_4C katkılı MgO-C numuneleri göstermektedir.



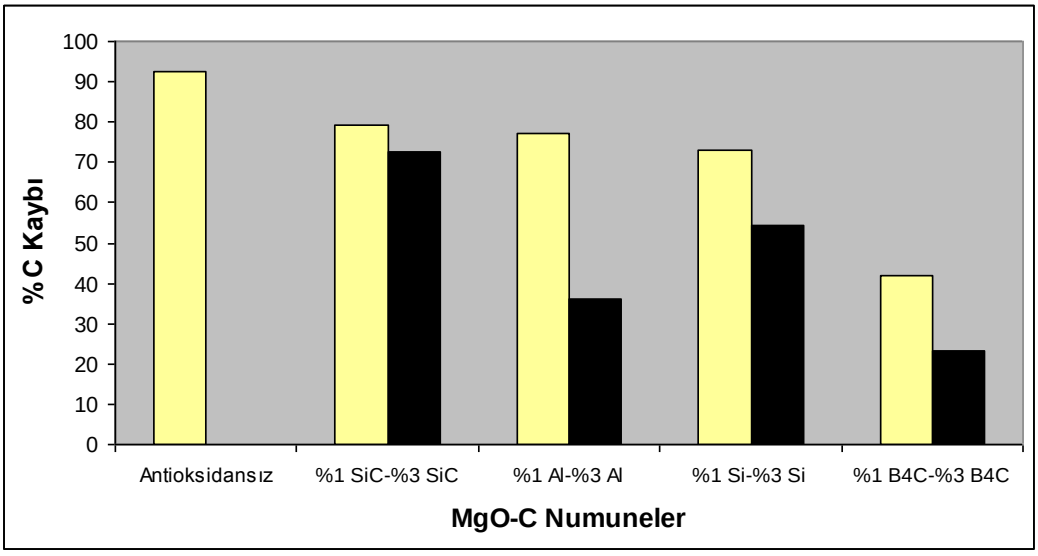
Şekil 6.41. 1300˚C'de 4 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %1 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü

Şekil 6.41 ve 6.42'de görüldüğü gibi kullanılan antioksidan miktarı arttıkça siyah bölgeyi çevreleyen dış halka incelmektedir. En ince halkaya B_4C katkılı numunenin sahip olduğu açıkça görülmektedir. %3 antioksidan miktarına sahip numunelerde oksidasyona uğramış tabakaların kalınlıklarının daha ince olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.41 ve 6.42'deki görüntüler, ağırlık kaybı sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 6.42. 1300˚C'de 4 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %3 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü

Şekil 6.43'de yer alan sütun grafiğinde %1 ve %3 antioksidan katkılı numunelerin 1500°C'de 6 saat süreyle gerçekleştirilmiş oksidasyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler gösterilmiştir.



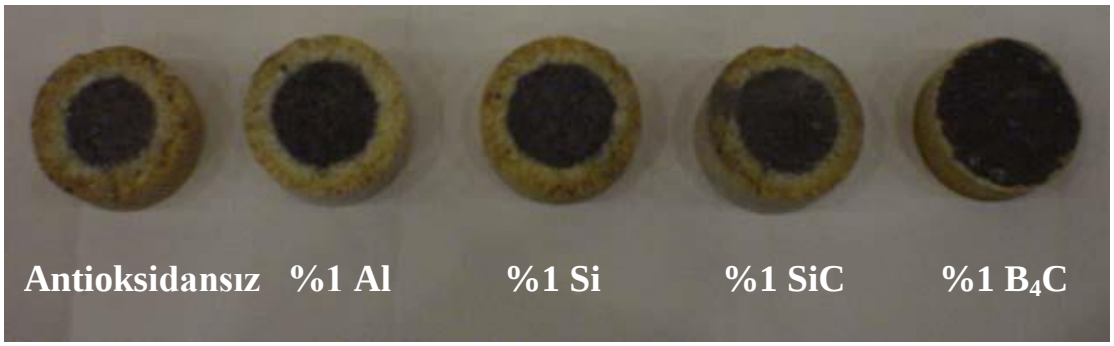
Şekil 6.43. 1500°C'de 6 saat süreyde oksidasyona uğramış antioksidansız ve antioksidan katkılı MgO-C numunelerin %C kayıpları

1500˚C'de de oksidasyon direnci en yüksek olan antioksidan B_4C olmuştur. %1 antioksidan ilavesi için B_4C katkılı numuneyi sırasıyla Si, Al, SiC katkılı ve antioksidansız numuneler takip etmiştir. %3 antioksidan ilavesi için ise sıralama B_4C, Al, Si, SiC katkılı ve antioksidansız numuneler şeklinde gerçekleşmiştir. 1500˚C'de %3 Al ilavesi, %3 Si ilavesinden daha iyi sonuçlar vermiştir. Fakat aynı sıcaklık ve şartlarda %1 Si ilavesi, %1 Al ilavesinden biraz daha iyi sonuçlar vermiştir. Buna benzer bir duruma literatürde de rastlanılmıştır [11]. Ghosh'un çalışmasında 1550˚C'de %2, %3 Al ve Si katkılı numunelerde de aynı durumla karşılaşılmıştır. Genel olarak MgO-C numunelerinin oksidasyon dirençlerindeki

artış, farklı oksidasyon ürünlerinin genleşerek porozitede düşüşe neden olmasına bağlanır. Burada, oksidasyon sonucu oluşan ürünlerin hacim genleşme oranlarının farklı olmasından kaynaklanan bir durum gözlenmiştir.

1500˚C'de oksitlenmiş %3 B_4C katkılı numunelerin yüzeyinde ince ve yoğun bir tabakanın oluşumu gözlenmiştir. Literatürde de bu tabakanın varlığından söz edilmektedir. Yapılan x-ışını difraksiyon analizlerine (Şekil 6.35) göre bu $3MgO.B_2O_3$ tabakasıdır. X-ışını difraksiyon analizine göre bu numunelerin yüzeylerinde oluşan tabakada $3MgO.B_2O_3$ bileşiğinin haricinde bor esaslı başka bir bileşiğe rastlanmamıştır. Bu bileşik 1360˚C'de ergidiği için porları doldurur ve numunenin yüzeyine sıvanır. Böylece oksijenin içeri nüfuz etmesini engeller. 1300˚C'de oksitlenmiş B_4C katkılı numunelerin yüzeylerinde ise herhangi bir tabaka oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 6.38). Çünkü 1360˚C'nin altında bu bileşik katı haldedir. 1500˚C'de %1 B_4C katkılı numunelerin yüzeylerinde ise, %3 B_4C katkılı numunelere göre çok daha az seviyede tabaka oluşmuştur (Şekil 6.39).

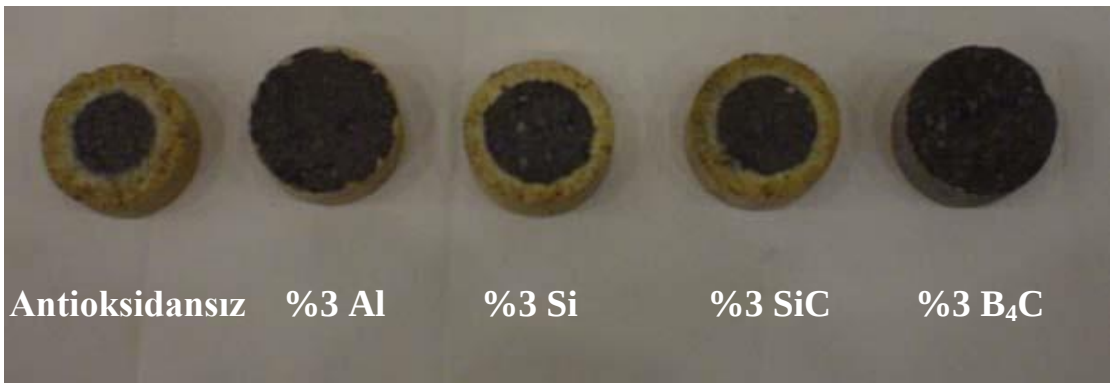
1500˚C'de oksitlenen MgO-C numunelerin de enine kesitleri alınarak ortalarındaki siyah bölgenin çapı ve bu bölgenin çevresindeki oksitlenmiş bölgenin kalınlıkları gözlenmiştir. Şekil 6.44 ve 6.45'de 1500˚C'de 4 saat tutulmuş farklı kalitelerdeki MgO-C numunelerin enine kesitleri görülmektedir. Her iki fotoğraftaki numuneler soldan sağa sırasıyla; antioksidansız, Al, Si, SiC ve B_4C katkılı MgO-C numuneleri göstermektedir.



Şekil 6.44. 1500˚C'de 4 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %1 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü

Şekil 6.44 ve 6.45'de görüldüğü gibi 1500˚C'de B_4C çok iyi sonuçlar vermiştir. %3 B_4C katkılı numunelerde, diğer numunelerde gözlenen açık renkli halka gözlenmemiştir. %1 B_4C ve %3 Al katkılı numunelerde de çok ince halkaların

oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 6.44 ve 6.45'deki görüntüler, Şekil 6.43'deki sonuçları desteklemektedir.



Şekil 6.45. 1500˚C'de 4 saat süreyle oksitlenmiş antioksidansız ve %3 seviyesinde antioksidan içeren MgO-C numunelerin enine kesitlerinin görüntüsü

B_4C'ün maliyetinin yüksek olması ve Al'un hidratlanma sorunu göz önünde bulundurulduğunda 1300˚C'de antioksidan olarak Si kullanmak yerinde olur. 1500˚C'de ise B_4C sahip olduğu çok iyi oksidasyon direncinden dolayı tercih edilmelidir. Ancak yüksek maliyeti ve kötü korozyon dayanımı nedeniyle B_4C tek başına tercih edilmemeli, başka bir antioksidanla beraber kullanılmalıdır. Literatürde B_4C ile birlikte Al'un kullanılmasının korozyon dayanımını önemli derecede artırdığı belirtilmiştir [33]. Hem 1300˚C'de, hem de 1500˚C'de kullanılan dört çeşit antioksidan arasında en büyük ağırlık kayıpları SiC katkılı numunelerde gerçekleşmiştir. Sahip olduğu yüksek maliyet de göz önünde bulundurulduğunda her iki sıcaklıkta da antioksidan olarak SiC kullanılmaması yerinde olur.

Oksitlenmiş numunelere uygulanan porozite ve hacim ağırlığı deneyleri sonucunda, numunelerin porozitelerinin çok yükseldiği ve hacim ağırlıklarının da önemli ölçüde düştüğü görülmüştür. Oksidasyon direnci yüksek olan numunelerde porozite değerleri daha düşük, hacim ağırlığı değerleri ise daha yüksek bulunmuştur.

6.5. Genel Sonuçlar

1. Antioksidanların, magnezya-karbon refrakterlerin oksidasyon dirençlerini artırdıkları saptanmıştır. Antioksidanlı numunelerin oksidasyon dirençleri, antioksidansız numunelerin oksidasyon dirençlerine göre üstün sonuçlar vermiştir. Yapıda kullanılan antioksidan yüzdesi arttıkça refrakterin oksidasyon direncinin de arttığı görülmüştür.

2. 1300˚C'de en iyi oksidasyon direncini B_4C katkılı numuneler vermiştir. Ancak 1300˚C'de B_4C, Si ve Al katkılı MgO-C refrakterlerin oksidasyon dirençleri açısından çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Bu durum, kullanılan antioksidan yüzdesi %1'de tutulduğu zaman daha belirgin bir şekilde görülmüştür.
3. 1300˚C'de oksitlenmiş %2 ve %3 Al katkılı MgO-C refrakterlerde hidratlanma sorunuyla karşılaşılmıştır. Hidratlanma olayı; yapıda genleşme, çatlama ve kırılmalara neden olmuştur. Ancak aynı sıcaklıkta oksitlenmiş %1 Al katkılı numunelerde herhangi bir genleşmeye ve çatlamaya rastlanılmamıştır.
4. 1500˚C'de de en iyi oksidasyon direncini B_4C katkılı numuneler vermiştir. Ancak 1300˚C'deki durumun tersine, 1500˚C'de numunelerin oksidasyon dirençleri arasında büyük farklar oluştuğu gözlenmiştir.
5. Gerek 1300°C'de, gerekse 1500°C'de SiC'ün antioksidan etkisinin diğer antioksidanlara göre daha az olduğu gözlenmiştir.
6. Oksidasyon direnci yüksek olan MgO-C numunelerin oksitlendikten sonraki poroziteleri, oksidasyon direnci düşük olan diğer MgO-C numunelere göre daha düşük, hacim ağırlıkları ise daha yüksektir.

6.6. Öneriler

1. Bundan sonra bir curuf korozyonu çalışması yapılabilir. Benzer antioksidanların kullanıldığı bir korozyon çalışması, hem bu çalışmanın, hem de yapılacak çalışmanın önemini ve anlamını artıracaktır.
2. Farklı kalitelerde ve boyutlarda grafit ve magnezyalar kullanılabilir. Grafit yüzdeleri %5-15 arasında değiştirilebilir. Değişik antioksidanlar da denenebilir. Örneğin antioksidan olarak bor nitrür (BN) kullanılabilir.

KAYNAKLAR

[1] **Akkurt, S. and Leigh H.D.,** Investigation of the corrosion of MgO-graphite ladle refractories by high lime/silica slags via a laboratory slag test, Clemson University, USA.

[2] **Brezny, B.,** 1993, The microstructures and properties of magnesia-carbon refractories, *Microstructure and Properties of Refractories*, **88,** n2, 21-40.

[3] **Chen, E.S., Knauder, J.P. and Rathner, R.C.,** 1992, Geometry optimization of a BOF lining, *Ceramic Bulletin*, **71,** n1, 77.

[4] **Devlet Planlama Teşkilatı,** 2001, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakter), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.

[5] **Dinger, D.R. and Funk, J.E.,** 1992, Particle Packing II- Review of Packing of Polydisperse Particle Systems, *Interceram*, **41,** n2, 95,96.

[6] **Dinger, D.R. and Funk, J.E.,** 1992, Particle Packing III- Discrete versus continuous particle sizes, *Interceram*, **41,** n5, 332-334.

[7] **Durmuş, Ç.,** 1998, Alümina esaslı dökülebilir refrakterlerin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] **Faghihi-Sani, M.A. and Yamaguchi, A.,** 2002, Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks, *Ceramic International*, **28,** 835.

[9] **Franklin, S.A. and Tucker, B.J.S.,** 1995, Hot strength and termal shock resistance of magnesia-carbon refractories, *British Ceramic Transactions*, **94,** n4, 151.

[10] **Funk, J.E. and Dinger, D.R.,** 1992, Particle Packing, Part I- Fundamentals of Particle Packing Monodisperse Spheres, *Interceram*, **41,** n1, 10,11.

[11] **Ghosh, N.K., Jagannathan K.P. and Ghosh, D.N.,** 2001, Oxidation of magnesia-carbon refractories with addition of aluminium and silicon in air, *Interceram*, **50,** n3, 196-202.

[12] **Gürcan, C.,** 2002, Doğru akım elektrik ark fırınında ergimiş magnezya üretimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[13] **Gürcan, C., Yücel, O. and Aydın, S.,** 2002, Elektrik ark fırınında ergimiş MgO eldesi ve ürün karakterizasyonu, *11. Uluslarası Metalurji ve Malzeme Kongresi,* TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 5-8 Haziran, s.753-756.

[14] **İnce, O.,** 1989, Demir çelik endüstrisinde kullanılan polimer bağlı magnesit-karbon tuğlaların gelişimi, *Metalurji Dergisi,* **61,** 57-59.

[15] **Kagiaras, E., Kontoulis, I., Indomin S.A. and Zografou C.,** The effect of B_4C and BN addition on the oxidation resistance of MgO-C refractories, *RWTH,* 140-143

[16] **Lee, W.E. and Moore, R.E.,** 1998, Evalution of in situ refractories in the 20th century, *Journal of the American Ceramic Society,* **81,** n6, 1403,1404.

[17] **Lee, W.E. and Zhang, S.,** 1999, Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, *International Materials Reviews,* **44,** n3, 98,99.

[18] **Lia, X., Rigaud M. and Palco, S.,** 1995, Oxidation kinetics of graphite phase in magnesia-carbon refractories, *Journal of the American Ceramic Society,* **78,** n4, 966.

[19] **Özen, İ.,** 1992, Magnezit-karbon refrakterlerde granülasyon incelemesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[20] **Özgen, S.,** 2002, Seramik Malzemelerin Üretimi II- Yardımcı Ders Notları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[21] **Öztürk, K.,** 1993, Magnezit-karbon refrakterlerde granülasyon incelemesi, *Bitirme Ödevi,* İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[22] **Peretz, I. and Brezny, B.,** 1992, Magnesia-carbon refractories for BOF converters, *American Ceramic Society Bulletin,* **71,** n9, 1383-1390.

[23] **Rymon-Lipinski, T. and Fichtner, R.,** 1992, Wetting conditions and microstructural characteristics of a fired B_4C-containing MgO carbon brick, *Steel Research,* **63,** n12, 526,527,529.

[24] **Rymon-Lipinski, T., Fichtner, R. and Theodor, B.,** 1992, Study of the oxidation protection of MgO-C refractories by means of boron carbide, *Steel Research,* **63,** n11, 493-495.

[25] **Rymon-Lipinski, T. and Wolf, P.,** 1993, Reaction processes in the interior of an MgO-carbon brick with boron carbide additive, *Steel Research,* **64,** n2, 123-127.

[26] **Sezer, B.,** 1994, Gümrük Birliğine Girerken Türk Refrakter Sektörü, Seramik ve Refrakter Üreticileri Yayınları, n1, İstanbul.

[27] **Taffin, C. and Poirier, J.,** 1994, The behaviour of metal additives in MgO-C and Al_2O_3-C refractories, *Interceram,* **43,** n5, 354,357,358.

[28] **The Technical Association of Refractories,** 1998, Refractories Handbook, Japan.

[29] **Topaç, C.**, 1994, Magnezya-karbon refrakterlerde oksitlenme ve curuf korozyonu", *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30] **Uchida, S. and Ichikawa K.,** 1998, High-temperature properties of unburned MgO-C bricks containing Al and Si powders, *Journal of the American Ceramic Society,* **81,** n11, 2910.

[31] **Ünal, N.,** 1989, Bazik oksijen konverterlerinde grafitli magnezya kullanımı, *Metalurji Dergisi,* **61,** 60,61.

[32] **Wang, T. and Yamaguchi, A.,** 2001, Oxidation protection of MgO-C refractories by means of $Al_8B_4C_7$, *Journal of the American Ceramic Society*, **84,** n3, 577,582.

[33] **Zhang, S. and Lee, W.E.,** 2001, Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories, *Journal of the European Ceramic Society,* **21,** 2393-2404.

[34] **Zhang, S., Marriott, N.J. and Lee, W.E.,** 2001, Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants, *Journal of the European Ceramic Society*, **21,** 1037-1047.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bursa'da doğan Ali Serkan GÖKÇE, ilk ve orta öğrenimini Yalova'daki muhtelif okullarda tamamlamış, lisede 1 yıl İngilizce hazırlık okumuştur. 1997 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne girmiştir. 2001 yılında bu bölümün Üretim Metalurjisi opsiyonundan 2. olarak mezun olmuştur. Aynı yıl içerisinde İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2001-02 öğretim yılında yüksek lisans derslerini başarmış olup, 2002-03 öğretim yılında tez çalışmasına başlamıştır. Halen Süperateş Ateşe Mukavim Malzemeler San. A.Ş. ile ortak bir tez çalışması yürütmektedir.