İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM FIRINLARINA YÖNELİK ZİRKONYA MULLİT ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER BETONLARIN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Cemil NEŞET

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

OCAK 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM FIRINLARINA YÖNELİK ZİRKONYA MULLİT ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER BETONLARIN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. ve Malz. Müh. Cemil NEŞET
(506061202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih: 28 Ocak 2008

Tez Danışmanı: **Prof.Dr. Süheyla AYDIN (İ.T.Ü.)**

Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Cüneyt ARSLAN (İ.T.Ü.)**

Doç.Dr. Gökhan ORHAN (İ.Ü.)

OCAK 2008

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, çalışmalarımda bana yol gösteren, her zaman bana destek veren değerli hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Serdar Özgen'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında bana verdikleri destekten dolayı Dr. Ziya Aslanoğlu'na ve tüm SÜPERATEŞ Refrakter Fabrikası ailesine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a Yük. Müh. Cengiz HAMZAÇEBİ'ye, Yük. Müh. Erçin ERSUNDU'ya, Met. Müh. Alp ERSÖZ'e, Yük. Müh. Nil ÜNAL'a ve Met. Müh. Önder GÜNEY'e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde bana verdikleri destekten dolayı aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ARALIK, 2007 Cemil NEŞET

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **viii**
ÖZET **ix**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ **1**

2. REFRAKTER MALZEMELER **3**

2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması 4

2.1.1. Şekilli Refrakterler 5
2.1.2. Şekilsiz Refrakterler 5
2.1.3. İzole Refrakterler 6

3. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER **7**

3.1. Genel Özellikleri ve Uygulamaları 7

3.2. Dökülebilir Refrakterlerin Bileşenleri 11

3.2.1. Tabular Aümina 11
3.2.2. Kalsine Boksit 12
3.2.3. Ergitilmiş Alümina 14
3.2.4. Kalsine ve Reaktif Alümina 15
3.2.5. Mullit 16
3.2.6. Zirkon-Zirkonya 18
3.2.7. Mikrosilika 20
3.2.8. Alümina-Magnezya Spinel 21
3.2.9. Kalsiyum Alüminat Çimentosu 23

3.3. Dökülebilir Refrakterlerin Yapısal Özellikleri 25

3.3.1. Porozite 25
3.3.2. Partikül Paketlenmesi 27

3.4. Çimento Reaksiyonları ve Kurutma Kademesi 28

3.5. Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi 29

4. CAM SANAYİ, FIRINLAR VE KULLANILAN REFRAKTERLER **32**

4.1. Camın Genel Özellikleri ve Cam Çeşitleri 32

4.2. Cam Fırınları 34

4.2.1. Pota Fırınları 34
4.2.2. Tank Fırınları 35

4.3. Cam Üretimi 36

4.4. Cam Fırınlarında Kullanılan Refrakterler 38

4.4.1. Fırın Çatısı 40

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 41

5.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri 41

5.1.1. Zirkonya Mullit 41
5.1.2. Tabular Alümina 43
5.1.3. Rotary Boksit 44
5.1.4. Kalsine Alümina 45
5.1.5. Mikrosilika 45
5.1.6. Kalsiyum Alüminat Çimentosu 45
5.1.7. Dispersan (STTP) 46
5.1.8. Organik Fiber 46

5.2. Numunelerin Üretimi ve Sınıflandırılması 46

5.3. Sinterleme 48

5.4. Numunelere Yapılan Testler 49

5.4.1. Soğukta Basma Dayanımı Testi 49
5.4.2. Porozite, Su Emme ve Yoğunluk Testleri 50
5.4.3. Termal Şok Testi 50
5.4.4. Korozyon Testi 51

6. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ 53

6.1. Soğukta Basma Dayanımı Testi Sonuçları 53

6.1.1. Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin SBD'ye Etkisi 53
6.1.2. Zirkonya-Mullit İlavesinin Soğukta Basma Dayanımına Etkisi 54

6.2. Yoğunluk, Su Emme ve Porozite Testleri Sonuçları ve Zirkonya-Mullit İlavesinin Bu Özelliklere Etkisi 54

6.3. Mikroyapı Analizleri 57

6.4. Termal Şok Testi Sonuçları ve Zirkonya-Mullit İlavesinin Termal Şok Dayanımına Etkisi 61

6.5. Korozyon Testi Sonuçları ve Zirkonya-Mullit İlavesinin Korozyon Dayanımına Etkisi 63

6.5.1. Zirkonya-Mullit Oranı ve Agreganın Cüruf Penetrasyon Derinliğine Etkisi 64
6.5.2. Korozyon Testi Sonunda 1. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları 66
6.5.3. Korozyon Testi Sonunda 2. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları 68
6.5.4. Korozyon Testi Sonunda 3. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları 69
6.5.5. Korozyon Testi Sonunda 4. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları 70
6.5.6. Korozyon Testi Sonunda 5. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları 72

7. GENEL SONUÇLAR 75

KAYNAKLAR 77

ÖZGEÇMİŞ 80

KISALTMALAR

EDS : Enerji Dağılım Spektroskopisi
RB : Rotary Boksit
SBD : Soğukta Basma Dayanımı
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TA : Tabular Alümina
TŞ : Termal Şok
ZM **:** Zirkonya Mullit

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1 Çimento içeriğine göre dökülebilir refrakterlerin sınıflandırılması……..8
Tablo 3.2 Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları…….11
Tablo 3.3 Bazı ticari alüminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri…….13
Tablo 3.4 Boksit mineralleri ve kimyasal bileşimleri…….14
Tablo 3.5 Kahverengi ve beyaz ergimiş alümina kompozisyonları……15
Tablo 3.6 Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri…….16
Tablo 3.7 Mikrosilikaların kimyasal bileşimleri…….21
Tablo 3.8 Alümina-magnezya spinel bileşimleri……22
Tablo 3.9 Kalsiyum alüminat çimentoları……...23
Tablo 3.10 Kalsiyum alüminat çimentolarında oluşan fazlar ve hidrasyon hızları...25
Tablo 4.1 Camı Etkileyen Özellikler……...32
Tablo 4.2 Temel cam tipleri ve kullanım alanları……...33
Tablo 4.3 Çeşitli camların kompozisyonları……...34
Tablo 4.4 Cam bileşenleri ve görevleri……...37
Tablo 5.1 Zirkonya Mullitin kompozisyonu……...41
Tablo 5.2 Kullanılan tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özelikleri……...43
Tablo 5.3 Çalışmada kullanılan rotary boksitin kimyasal bileşim……..44
Tablo 5.4 Çalışmada kullanılan kalsine alüminanın kimyasal bileşimi……..44
Tablo 5.5 Çalışmada kullanılan mikrosilikanın kimyasal bileşimi…….45
Tablo 5.6 Çalışmada kullanılan çimentonun kimyasal bileşim……...45
Tablo 5.7 TA,RB,kalsine alümina ve ZM için kompozisyon dağılımları……..46
Tablo 5.8 Hazırlanan 5 farklı harmanın kompozisyonu……..47
Tablo 6.1 Farklı rejimlerde sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş numune gruplarına yapılan SBD testi sonuçları……53
Tablo 6.2 Farklı rejimlerde sinterlenmiş numune gruplarına ait su emme, porozite ve yoğunluk testleri sonuçları……55
Tablo 6.3 Termal şok öncesi ve sonrası SBD değerleri ve SBD kaybı……62
Tablo 6.4 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş olan numunelerin termal şok testi öncesi ve sonrası su emme, porozite ve yoğunluk testleri sonuçları……...63
Tablo 6.5 Her numuneye ait olan cam cüruf penetrasyon derinlikleri…….64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1 : Dökülebilir refrakterleri etkileyen faktörler……..10
Şekil 3.2 : Alümina ürünleri üretim akış seması……12
Şekil 3.3 : Parlatılmış ve termal dağlanmış mullit yüzeyi……..17
Şekil 3.4 : Al_20_3-SiO_2 ikili faz diyagramı……...18
Şekil 3.5 : ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 faz diyagramı……20
Şekil 3.6 : Refrakterlerde görülen por şekilleri……..26
Şekil 3.7 : Porozite oranlarının agrega oranlarına göre değişimi……...26
Şekil 3.8 : Dökülebilir Refrakterlerin Üretim Akış Şeması……...31
Şekil 4.1 : Cam fırının görünümü……...36
Şekil 4.2 : Cam fırının farklı bölümleri için tipik refrakter kullanımı……39
Şekil 5.1 : Deneylerde kullanılan zirkonya-mullitin X-Işınları analizi……..42
Şekil 5.2 : Parlatılmış ve termal dağlanmış zirkonya-mullit yüzeyi……..42
Şekil 5.3 : Polarize ışık altında Z72 görünümü……..43
Şekil 5.4 : 5x5x5 cm'lik precast numuneler……...48
Şekil 5.5 : Numunelere uygulanan 4 farklı sinterleme rejimi……48
Şekil 5.6 : Sinterleme fırını……49
Şekil 5.7 : Termal şok testinin yapıldığı fırın……51
Şekil 6.1 : Farklı rejimlerde sinterlenmiş numunelerin zirkonya-mullit oranına bağlı olarak SBD değişimi……...54
Şekil 6.2 : Farklı sinterleme koşullarında % ZM - % su emme değişimi……...55
Şekil 6.3 : Farklı sinterleme koşullarında % ZM - % porozite değişimi……56
Şekil 6.4 : Farklı sinterleme koşullarında % ZM - yoğunluk değişimi……..56
Şekil 6.5 : Farklı sinterlemeler sonucu 4 nolu numunenin SEM görüntüleri…….57
Şekil 6.6 : 4 nolu numunenin X-ışınları analizi……..58
Şekil 6.7 : Sinterlenmemiş 1 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeveli bölgenin EDS analizi……...59
Şekil 6.8 : Sinterlenmemiş 4 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeveli bölgenin EDS analizi…….....59
Şekil 6.9 : 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş 1 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeve içindeki bölgenin EDS analizi……...60
Şekil 6.10 : 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş 4 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeve içindeki bölgenin EDS analizi……...60
Şekil 6.11 : 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş 5 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeve içindeki bölgenin EDS analizi…….. 61
Şekil 6.12 : Zirkonya-mullit yüzdesi ile SBD kaybının değişimi……62
Şekil 6.13 : Korozyon testi sonunda elmas diskle dikey olarak kesilmiş numunelerin genel görünümü……...64
Şekil 6.14 : Zirkonya-mullit oranıyla beraber penetrasyon derinliğinin değişimi...65
Şekil 6.15 : Aynı oranda zirkonya-mullit içeren farklı agregalı 4 ve 5 nolu numunelerin korozyon deneyi sonucundaki görünümü…….....65

Şekil 6.16 : Aynı oranda zirkonya-mullit içeren farklı agregalı 4 ve 5 nolu numunelerin korozyon deneyindeki cüruf penetrasyon derinlikleri…..66
Şekil 6.17 : Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 1.grup numune……..67
Şekil 6.18 : Korozyona uğramış 1. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri…….67
Şekil 6.19 : 1.grup numunenin korozyona uğramış kısmının optik mikroskop görüntüsü……...68
Şekil 6.20 : Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 2. grup numune……..68
Şekil 6.21 : Korozyona uğramış 2. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri…….69
Şekil 6.22 : Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 3. grup numune……..69
Şekil 6.23 : Korozyona uğramış 3. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri…….70
Şekil 6.24 : Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 4.grup numune……...71
Şekil 6.25 : Korozyona uğramış 4. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri…….71
Şekil 6.26 : Korozyona uğramış bölgenin optik mikroskopla görünümü…….72
Şekil 6.27 : Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 5.grup numune……...72
Şekil 6.28 : Korozyona uğramış 1. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri…….73
Şekil 6.29 : Korozyona uğramış bölgenin optik mikroskopla görünümü…….74

CAM FIRINLARINA YÖNELİK ZIRKONYA MULLİT ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER BETONLARIN İNCELENMESİ

ÖZET

Zirkonyanın cüruf korozyonuna karşı olan yüksek direnci ve yüksek termal şok direnci bu malzemeyi cam fırınlarında yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Farklı türlerde zirkonya esaslı refrakterler cam fırınlarının farklı bölümleri için kullanılmaktadır. Cam ergitme taban bloklarında ergimiş (fused) alümina-zirkonya refrakterler kullanılmakta, fırın üst yapılarında ise alümina-mullit-zirkon refrakterler ve zirkon harçlar da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, cam fırının alkali buharlar ve termal etkilere maruz kalan fırın çatısı için zirkonya-mullit esaslı dökülebilir refrakterler incelenmiştir. 2 farklı agrega (tabular alümina ve kalsine boksit), değişik oranlarda zirkonya-mullit içeren 5 farklı kompozisyonda deneysel çalışmalar yapılmıştır.

4 farklı sinterleme rejimi incelenmiştir. Bu rejimlerde 5 farklı kompozisyondaki numune grupları sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler soğukta basma dayanımı, porozite, yoğunluk, su emme testlerine tabi tutulmuşlardır. Bu testlerin ardından en üstün sonucu 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş olan numuneler verdiği görülmüştür. Numunelerin ayrıca SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

Daha sonra termal şok ve korozyon testleri önceden 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş olan numunelere (en yüksek soğukta basma dayanımını verdiğinden dolayı) uygulanmıştır. Termal şok testi sonrası ayrıca numunelere soğukta basma testi uygulanarak ilk soğukta basma dayanımına göre soğukta basma dayanımı kaybı yüzde olarak hesaplanmıştır. Ayrıca termal şoka maruz kalan numunelere porozite, yoğunluk, su emme testleri yapılarak termal şokun bu özellikler üzerine yaptığı etkiler incelenmiştir.

Korozyon testinde ise cam cürufa 1200^0C de 48 saat maruz kalan numunelerin cüruf penetrasyon derinlikleri hesaplanmış, korozyon yüzeyi optik mikroskop ve SEM ile görüntülenmiş, korozyon yüzeyine EDS analizleri ve çizgisel (line scan) ve haritalama (mapping) analizleri yapılmıştır.

THE INVESTIGATION OF ZIRCONIA MULLITE BASED CASTABLE REFRACTORIES FOR GLASS FURNACES

SUMMARY

High slag corrosion resistance and termal shock resistance enable zirconia to have a widespread usage for glass melting furnaces. Different types of zirconia based refractories are used in different part of glass furnaces nowadays.Fused alumina-zirconia is used at bottom blocks of melting zone, alumina-mullite-zirconia and zircon castables are used at higher parts of the furnace.

In the present work, zirconia-mullite containing castables for glass furnace crown which is exposed to alkali vapors and thermal effects. In this study, 2 different aggregates (tabular alumina, calcined bauxite) and samples with 5 different compositions were used.

4 different sintering types were done to 5 samples which are in different compositions. After sintering porosity, density, water absorption and cold crushing tests were done to samples. After these tests the best results were taken from the samples which sintered at 1600^0C for 2 hours. Also SEM and EDS analyses were done to samples.

After that corrosion and thermal shock tests are done to samples only which were sintered 1600^0C for 2 hours because of the highest cold crushing strength we got before for that sintering type. After thermal shock test, cold crushing strength test was applied to samples to get the cold crushing loss percentage. Moreover porosity, density, water absorption tests were applied to samples in order to investigate the effect of thermal shock to those properties.

After corrosion test, the surface of samples which were exposed to glass slag for 48 hours, were investigated at SEM and optic microscopes. Slag penetration depth of every sample was calculated. Also EDS, line scan and mapping analyses were applied to corrosion surfaces.

1.GİRİŞ

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda katı, sıvı ve gaz maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzeme olarak nitelendirilmektedirler. Refrakter malzemeler yüksek ergime sıcaklığına sahip, heterojen yapılı, kimyasal ve fiziksel direnci yüksek malzemelerdir.

Dökülebilir refrakterler ise uygun tane boyutlarında değişik refrakter agregalar (tabular alümina, kalsine boksit, sinter magnezit vb.) ile uygun nitelikteki bağlayıcı ve süperincelerin karıştırılmasıyla elde edilen yapılardır. Tuğlalara nazaran dökülebilir refrakterlerde şekillendirme işlemine gerek yoktur. Ayrıca örüm ve tamir kolaylığı sağlamaktadırlar. Dökülebilir refrakterlerin yüksek porozite sorunu mikrosilika gibi süperincelerin ilavesi ile minimize edilmeye çalışılmaktadır.

Dökülebilir refrakterlerde hidrolik bağlayıcı olarak çimento kullanılmaktadır. Çimentonun içerdiği CaO miktarına göre çimentolar sınıflandırılmaktadırlar. Günümüz refrakter sanayisinde çok düşük hatta sıfır çimentolu diye tabir edilen çok az CaO'lu çimentolar kullanılmak istenmektedir. Bunun nedeni düşük ergime fazlarına sahip CaO'nun refrakter malzemenin yüksek sıcaklıklardaki mekaniksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemesidir.

Cam sanayinde refrakterler önemli yer arz etmektedirler. Çünkü cam fırınlarının proses koşulları çok değişkenlik göstermektedir. Cam fırınlarının farklı kısımlarında farklı özellikteki refrakter kullanımına ihtiyaç vardır. Refrakter seçilirken camın türü, fırın tipi, kullanılacak yakıtın türü dikkate alınmaktadır. Örneğin camla direk temas halindeki refrakter için korozyon, sıcaklık, camın hareketi önemli özellikler iken, üst yapıda kullanılacak refrakter için alkali buharlar, termal etkiler belirleyici niteliklerdir.

Bu çalışmada cam fırınlarının fırın çatısında kullanılan zirkon harçlarınına ikame olarak tabular alumina ve rotary boksit agregalı zirkonya-mullit içeren düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin özellikleri incelenmiştir. Çalışmalar esnasında porozite, yoğunluk, termal şok, soğukta basma dayanımı ve korozyon testleri uygulanarak, ayrıca SEM analizleriyle desteklenerek zirkonya ilavesinin dökülebilir refrakterin özelliklerine yaptığı etki araştırılmış ve agregaların karşılaştırılması yapılmıştır.

2. REFRAKTER MALZEMELER

Refrakter malzemeler, 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 [1,2].

Refrakter malzemeler ISO tarafından şu şekilde tanımlanmaktadırlar:
"Bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan, fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği en az $1500^{O}C$ olan malzeme ve mamüllerdir." [3].

Refrakter malzemeler bir başka deyişle; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplamasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden, fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemeler olarak adlandırılmaktadırlar. Refrakter malzemelerin çalışma şartları çok degişkenlik göstermektedir. Farklı prosesler ve fırınlar için hatta bazı fırınların değişik bölümleri için farklı türlerde refrakterler kullanılmaktadır.

Refrakteri etkileyen özellikler kısaca şu şekilde gruplandırılırlar [4]:

-Fiziksel özellikler: yoğunluk, porozite, dayanım, aşınma
-Termal özellikler: termal şok, termal iletkenlik, termal difüzebilite
-Kimyasal özellikler: korozyon, erozyon.

Refrakter malzemelerin genel özellikleri ise şöyledir:

• Elektriği iyi iletmezler,
• Yük altında kırılgandır,
• Ergime noktaları yüksektir,
• Mikro ve makro yapıda heterojendir [5].

2.1 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Refrakter malzemeler için çok çeşitli sınıflandırmalar yapmak mümkündür. Sıcaklık, refrakter malzemenin cinsi, kimyasal özellikleri, hammadde kaynakları, üretim türü, fiziksel şekli vb. durumlar esas alınarak değişik sınıflandırmalar yapılmaktadır. Refrakterlerin kullanımı ve uygulamaları çok geniş bir alana dağıldığı için yapılan sınıflandırmalarda, gruplar arasında birbiri içine geçmeler olması kaçınılmazdır [2].
Kimyasal özellikler esas alınarak yapılan refrakter sınıflandırması şöyledir [2]:
a) Asidik Refrakterler
Silika, semi silika, şamot gibi malzemelerden yapılan refrakterlerdir.
b) Bazik Refrakterler
Dolomit, magnezya, krom gibi malzemelerden yapılan refrakterlerdir.
c) Nötr Refrakterler
Karbon, grafit vb. malzemelerden yapılan refrakterlerdir.

Fiziksel şekile göre yapılan refrakter sınıflandırması; şekilli refrakterler, şekilsiz refrakterler ve izole refrakterler şeklindedir [2,4].

Hammadde orijinine göre yapılan sınıflandırma ise şöyledir [5] :
• Tabii Refrakterler
• Sentetik Refrakterler

2.1.1 Şekilli Refrakterler

Bu refrakter grubunu tuğla ve plaka refrakterler oluşturmaktadır.

a) Silika tuğlalar

b) Semi silika tuğlalar

c) Şamot tuğlalar (Al_2O_3 oranı %45)

h) Semi silika tuğlalar

d) Yüksek Al_2O_3 tuğlalar (Al_2O_3 oranı %50-99)

e) Dolomit tuğlalar

f) Magnezya tuğlalar

g) Krom oksit tuğlalar

h) Karbon tuğlalar

i) Grafit tuğlalar

j) Semi-grafît tuğlalar

k) Silisyum-karbür tuğlalar

l) Zirkon tuğlalar

m)Forsterit 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 [2,4].

2.1.2 Şekilsiz (Monolitik) Refrakterler

Şekilsiz refrakter grubunu oluşturan refrakter tipleri aşağıdaki gibidir.

a) Dökülebilir (dökme) refrakterler

b) İzole dökme refrakterler

c) Dövme refrakler malzemeler

d) Plastik refrakterler

e) Püskürtme refrakterler

f) Örgü harçları

g) Kaplama ve yapıştırma malzemeleri ile mastikler [2,4].

2.1.3 İzole Refrakterler

İzole refrakterler, işlevlerinin farklı olmasından dolayı ayrı grup olarak sınıflandırılmaktadırlar. İzole refrakterlerin bir kısmı şekilli refrakterler (izole tuğla, izole plaka vb.) , bir kısmı da şekilsiz refrakterler (izole betonlar) grubu altında toplanabilmektedirler.

Başlıca izole refrakter türleri şunlardır [2]:

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

3. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

3.1 Genel Özellikleri ve Uygulamaları

Dökülebilir refrakterler; iri ve ince refrakter agregaların karışımının, bağlayıcı nitelikte olan daha ince viskoz bir faz sayesinde bağ yaptığı ve genellikle çimentonun hidrasyon reaksiyonları sonucu sertleşmesiyle taneler arasındaki bağ kuvvetinin oluştuğu yapı olarak tanımlanmaktadırlar [4,6].

Dökülebilir refrakterlere kalsiyum aluminat (CA) refrakteri veya refrakter beton da denilmektedir. Dökülebilir refrakterler vibrasyon ile kalıplar içerisinde şekil alan tiksotropik kolloidal sistemlerdir. Dökülebilir refrakterlerin avantajlı olan yanı istenildiği şekilde dökülüp başka bir işleme gerek kalmadan su ile birleştiğinde çökelip kalmasıdır. Eğer vibrasyon uygulamadan refrakter malzeme yerçekimin etkisi ile kalıp şeklini alıyorsa bu tür malzemelere kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter ismini almaktadır.

Dökülebilir ve kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterler arasındaki temel fark yapılarındaki tane boyut dağılımı, bileşimdeki süperincelerin yüzdeleri ve kullanılan dağıtıcı miktar ve tipleridir. Kendi kendine akabilen dökülebilir refrakterlerde genelde küçük tane boyut dağılımında malzemeler kullanılır.

Dökülebilir refrakterlerin ana bileşenleri; refrakter agregası, hidrolik bağlayıcı görevindeki yüksek alüminalı çimento, dispersan ve su şeklinde sayılabilir. Ayrıca dökülebilir refrakterlere, reaktif alümina, mikrosilika ve kalsine alümina gibi süperinceler ilave edilmektedir. Bu süperinceler, taneler arasında paketlenme ve reolojik özelliklerini arttırmakla beraber üretilen malzemenin servis sıcaklığında performansını da arttırmaktadır. Mikrosilika, reaktif alümina ve kalsina alümina gibi süperinceler ilavesi ile malzemenin bünyesindeki boşluklar doldurularak malzemenin akışı için gerekli su ihtiyacını azaltabilmektedir. Ayrıca süperinceler malzemenin porozitesini düşürmekte ve akıcılığını arttırmakta etkilidir. Bu faktörlerin yanında ortam sıcaklığı da malzemenin akışında ve priz alma süresinde etkilidir. Bunların yanında malzemenin reolojik özelliklerinin geliştirilmesinde önemli rol oynayan

dispersan, yaş karışımın homojen olarak kalıp içerisinde yayılmasını sağlamaktadır. Dispersan kalitesi doğrudan kullanılan su miktarını etkilediğinden son ürün kalitesi açısından bu sistemlerin en önemli bileşenlerindendir.
Dökülebilir refrakterlerin çimento içeriğine göre sınıflandırılması Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çimento içeriğine göre dökülebilir refrakterlerin sınıflandırılması [7,8].

Dökülebilir Refrakter Türü	Çimento İçeriği
Geleneksel Dökülebilirler	>%8
Düşük çimentolu dökülebilirler	% 4-8
Çok düşük çimentolu dökülebilirler	% 1-4
Çimentosuz dökülebilirler	<% 1

Geleneksel dökülebilir refrakterlerde çimento eğer düşürülürse kalıba yerleşme iyi olmaz gözeneklilik artar ve dayanım düşer. Fakat yerleşme tiksotropik madde, vibrasyon veya pnömatik tabanca kullanımı ile kolaylaşmaktadır [8].

Dökülebilir refrakterler vibrasyon altında tanelerin hareketi ile kalıplar içerisinde şekil alan tiksotropik kolloidal sistemlerdir. Bu sistemlerde optimum tane boyut dağılımları ile çalışılarak maksimum paketlenme ve düşük poroziteli yoğun yapı hedeflenmektedir. Son dönemlerde bu refrakter türlerinin reolojik özellikleri önem kazanmış olup, titreşim uygulanmadan yerçekiminin etkisiyle kalıp içerisinde yayılıp şekil alabilen kendi kendine akan dökülebilir refrakterler araştırma konusu olmuştur.

Tuğla refrakterler ile hidrolik bağlı dökülebilir refrakter arasında proses açısından iki temel farklılık bulunmaktadır. Biri şekillendirme sırasında kullanılan su miktarı diğeri ise bağlayıcının rolüdür. Tuğla üretiminde, refrakter karışımı %0,5-3 oranında su ilavesi ile plastik hale getirilir ve sonra bağlayıcı ilavesi ile yüksek basınç altında kalıplarda preslenerek şekillendirilir. Sonraki pişirme kademesinde seramik bağ oluşur. Hidrolik bağlı geleneksel dökülebilir refrakterler %8-15 oranında su bulundurur ve bu şekilde yeterli akış özellikleri elde edilerek kalıpta yerleşir. Çimento ile reksiyona giren su hidrolik bağın oluşmasını sağlar ve böylece oda sıcaklığında istenen mekanik dayanım elde edilir. Seramik bağ, dökülebilir refrakter 1000^{O}C'nin üzerinde pişirildiğinde oluşur. Dökülebilir refrakterlerin şekillendirmesi

sırasında ilave edilen suyun %0-5 arası refrakterlerin yapısındaki boşluklara dolar ve hidrolik bağa bir katkısı yoktur. %6-10 arası su çimento ile reaksiyona girer ve hidrolik bağı oluşturur. Kalan %2-6 su oranı şekillenme ve yoğunlaşmayı kolaylaştırır [6,9].

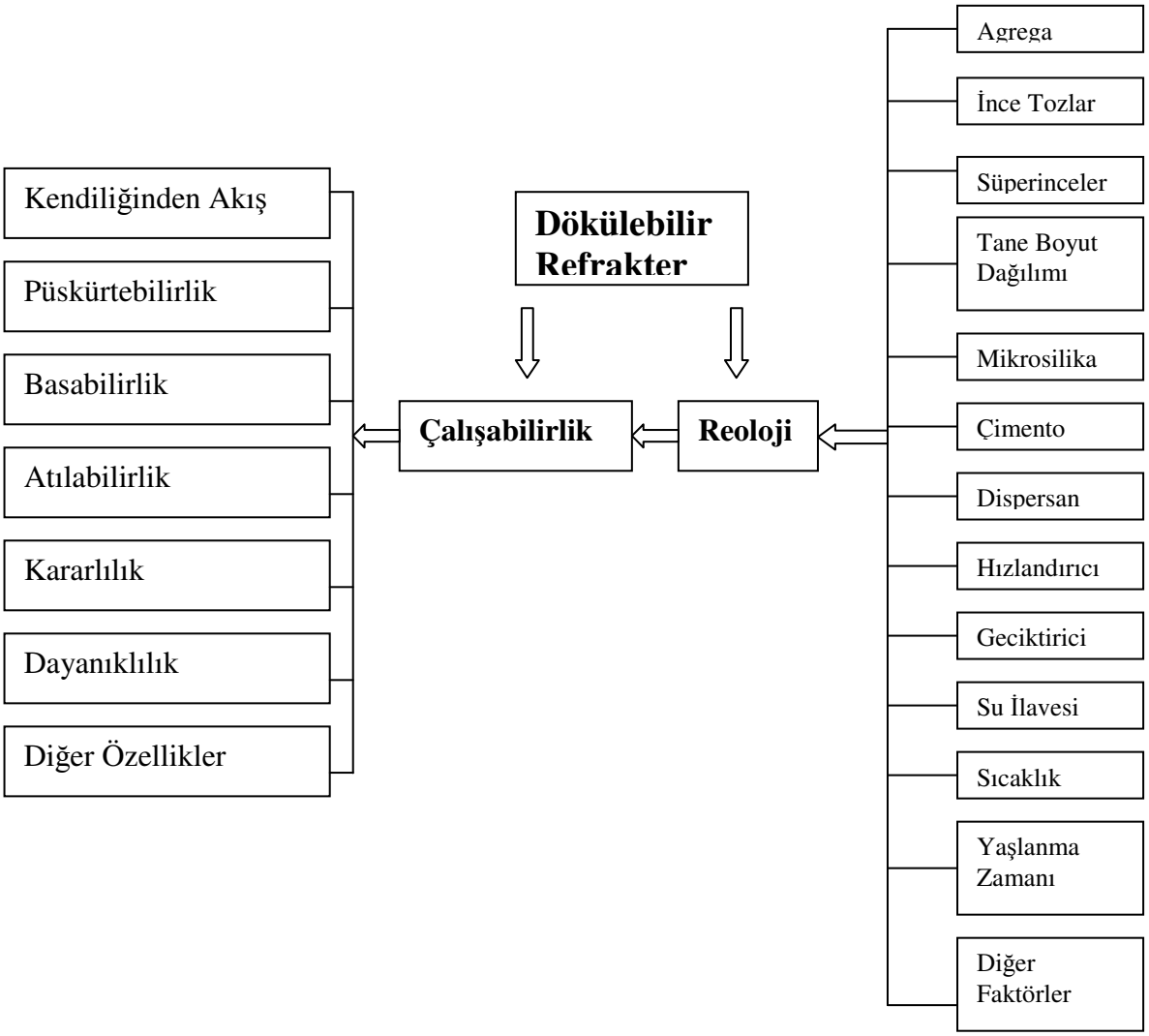
Dökülebilir refrakterlerde en önemli karakteristikler, partikül boyut dağılımı, priz alma ve ısıtma ve su verme sırasında dayanım değişimi, bağ sistemidir.Partikül tane boyutu akabilirliği ve çalışılabilirliği kontrol etmektedir Bağ sistemi ise yüksek sıcaklık özelliklerini belirler [1].

Dökülebilir refrakterlerin, pişmiş tuğla refrakterlere göre avantajları şunlardır:

- Termal şok dayanımının yüksek olması
- Şekillendirme ve ısıtma masrafının olmaması
- Örüm kolaylığı ve örümün ucuz olması
- Değişik şekillerde kullanılabilmesi
- Tuğlaları birleştirmek için harç kullanmaya gerek olmaması
- Yüksek aşınma direnci
- Yüksek sürünme direnci
- Kolayca onarılabilir olması
- İşçi masraflarının azalması

Dökülebilir refrakterlerin dezavantajları ise şunlardır:

- Yüksek görünür porozitesi
- Mukavemetinin tuğlaya oranla az olması
- Örüm sırasında fazla gürültü çıkmasıdır [4,10,11].



Şekil 3.1: Dökülebilir refrakterleri etkileyen faktörler [12]

Dökülebilir refrakterlerin kullanıldığı yerler şunlardır:

- Sürekli döküm tandişleri,
- Isıtma fırınları,
- Kok fırınları,
- Yüksek fırın döküm yerleri,
- Cam fırınları,
- Elektrik ark fırınları,
- Oksijen lansları, şnorkeller ve pota astarları,
- Alüminyum ergitme fırınları,

- Çimento endüstrisi,
- Petrokimya endüstrisi [10,13,14].

Tablo 3.2'de ise dökülebilir refrakterin genel uygulamaları gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Dökülebilir refrakterlerin genel uygulama alanları [15].

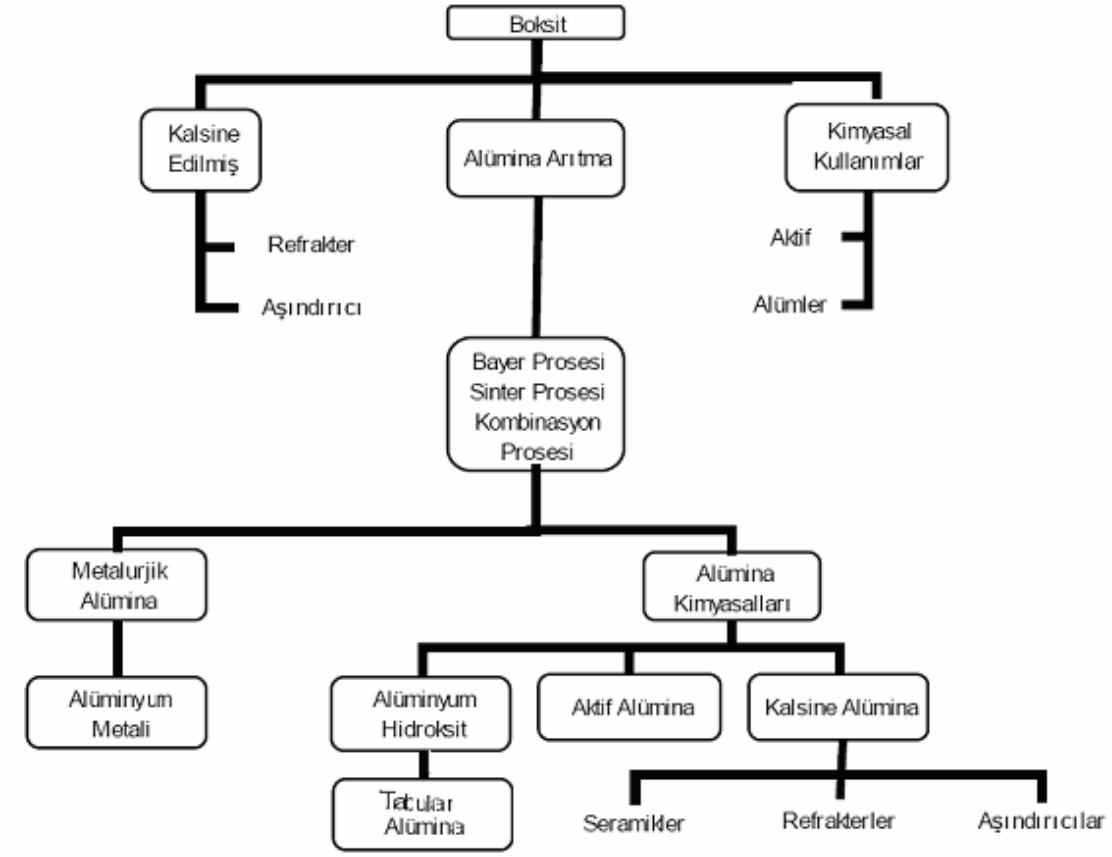
Refrakter Matriks	**Kimyasal Bileşim (%)**				**1500^{O}C için elde edilen test değerleri**			**Uygulama alanları**
	Al_2O_3	**MgO**	**SiC**	**H_2O**	**Hacim Ağırlığı (g/cm^3)**	**Görünür porozite (%)**	**Soğukta basma dayanımı (N/mm^2)**	
Korund	98	-	-	5,5-6,5	3,03	19,8	110	Çelik endüstrisi
Korund Spinel	95	3	-	6,3-6,9	2,95	20,5	150	Çelik endüstrisi
Korund Spinel	92	6	-	5,7-6,5	3,00	20,1	170	Monolitik pota örümü
Korund SiC/C	82	-	15	5,5-6,5	3,10	15,5	120	Yüksek fırın yollukları
Boksit	90	-	-	6,3-6,8	3,03	16,5	110	E.A.F
Andalusit	67	-	10	6,2-6,7	2,77	15,7	100	Tandiş astarları
Boksit/SiC	80	-	15	6,0-7,0	2,93	16,7	100	Bakır endüstrisi
Korund/SiC	48	-	50	6,2-6,8	2,85	16,2	100	Demir dışı metal endüstrisi

3.2 Dökülebilir Refrakterlerin Bileşenleri

3.2.1 Tabular Alumina

Tabular alumina, Bayer Prosesi'ndeki boksitten gelen alüminyum hidroksitten elde edilmektedir. Alüminyum hidroksit, yaklaşık 2,5 cm çapında peletler haline getirilip

kurutulduktan sonra şaft fırınına beslenmektedir. Bu peletlerin fırının alt kısımlarına düşerken yavaşça ısınması sağlanmaktadır. Alüminyum hidroksit, alüminanın ergime sıcaklığının hemen altında, yaklaşık 2035^{O}C'de tutulmaktadır. Altıgen, tablet şekilli alümina kristalleri oluşmakta ve bu alümina kristalleri, 40 mikrondan 500 mikrona kadar büyümektedir. Bu yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi, büyük kristallerin porları doldurmasını ve teorik yoğunluğa yakın bir yoğunluğa ulaşmasını sağlamaktadır. Tabular alümina ayrıca kalsine aluminanın 25-30 mm çapında peletlenerek şaft fırınında sinterlenmesiyle de üretilmektedir. Daha sonra sinterlenen küreler kırma, manyetik ayırma ve klasifikasyon işlemleri ile çeşitli tane boyutlarında paketlenir [4,16].



Şekil 3.2: Alümina ürünleri üretim akış seması [17].

Tabular alümina ismini tipik olarak 50 mikrondan başlayıp 400 mikronun üzerine kadar çıkabilen, tablet şeklinde iri korundum kristallerinden ($\alpha - Al_2O_3$) almaktadır. Korund, alüminyum oksitler arasında termodinamik olarak en kararlı formdur. Korund, elmas ve sentetik olarak elde edilen elmas formundaki birkaç bileşikten sonra en sert yapıdır ve MOH skalasında 10 sertlik derecesindeki elmastan sonra, 9

sertlik derecesindedir. Korund, hegzagonal-rombohedral yapıda kristallenmektedir ve bu son derece sıkı paketlenmiş latis yapısı, alüminanın yüksek sertlikte olmasını sağlamaktadır[18].

Tabular alümina, yüksek yoğunluk, düşük porozite, düşük geçirgenlik, yüksek refrakterlik özellikleri ve iyi kimyasal özelliklere sahip bir hammaddedir. Çok iyi termal şok direnci göstermektedir. Bu nedenle alümina hammaddeleri arasında ticari olarak en fazla kullanılan hammaddelerden biridir. Tabular alumina ayrıca ısı geçirmeyi geliştiren abrasiv dayanıklılık ve sertlik vermesi bakımından epoksi ve polyester reçinelerde dolgu maddesi olarak, yüksek sıcaklık reaksiyonlarındaki katalistleri taşıyıcı olarak ve kaynak elektrotlarını kaplamada da kullanılır.

Tablo 3.3 de bazı ticari aluminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.3: Bazı ticari alüminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri [16].

Kimyasal Analiz	**Alcoa T-60**	**C-E Minerals T-1061**
Al_2O_3	99,4	99,8
SiO_2	0,02	0,04
Fe_2O_3	0,001	0,04
Na_2O	Yok	0,04
Fiziksel Özellikler		
Spesifik Yoğunluk(g/cm^3)	3,56	3,53
Porozite(%)	2,93	3-10
Su absorbsiyonu(%)	0,83	1-4

3.2.2 Kalsine Boksit

Dökülebilir refrakterlerde fiyat olarak diğerlerine göre daha ucuz olmasından dolayı çok yaygın olarak kullanılan alümina hammaddesidir.

Düşük demir ve silis içeren boksitin 1400-1800^{0}C de kalsinasyonu sonucu üretilmektedir. Bayer prosesi ile kalsine alümina veya metalik alüminyum eldesinde

kullanılan boksit cevheri, demir bakımından zengindir ve refrakter olarak kullanılmazlar. Kalsine boksitte Al_2O_3 oranının minimum % 85, Fe_2O_3 oranı maksimum % 2, TiO_2 maksimum % 4, alkalilerin ise % 0,2-0,6 aralığında olması istenir. Bulk yoğunluğun ise minimum 3,1 g/cm^3 olması beklenir [19].
Boksit minerallerinin kimyasal bileşimleri tablo 3.4'de gösterilmektedir.

Tablo 3.4: Boksit mineralleri ve kimyasal bileşimleri [20].

% - Bileşim	**Böhmit**	**Gibsit**	**Diaspor**
Al_2O_3	58,1	60,1	72,3
SiO_2	2,1	4,1	7,15
Fe_2O_3	25,0	2,82	2,60
TiO_2	2,67	2,65	3,22
CaO	0,1	0,10	0,20
MgO	0,1	0,20	0,20
Diğer emprüteler	11,8	29,9	14,3

3.2.3 Ergitilmiş (Fused) Alümina

Ergitilmiş alümina, alüminalı hammaddelerin elektrik ergitmesiyle elde edilmektedir. Bu ergitme işlemi genel olarak elektrik ark fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Ergitilmiş ürün ocaktan alındıktan sonra ingot haline dökülür, kırılır ve uygun tane boyutlarına öğütüldükten sonra pazara sunulur.

Ergitilerek elde edilen alüminalar, beyaz ergitilmiş alümina ve kahverengi ergitilmiş alümina olarak ikiye ayrılmaktadır. İkisinin arasındaki temel fark, kahverengi ergitilmiş alümina üretiminde başlangıç malzemesi olarak boksit kullanılması, beyaz ergitilmiş alümina üretiminde ise Bayer prosesinden gelen alüminanın kullanılmasıdır [21].

Kahverengi ergitilmiş alümina 1650^{O}C sıcaklığına kadar kullanılabilirler. Bu sıcaklığın üstünde alüminyum titanat varlığına bağlı olarak taneler şişmeye

başlarlar. Porozitesi çok düşüktür ve yüksek yoğunluğa sahiptir.

Beyaz ergitilmiş alümina, kahverengi füsed alüminaya oranla daha yüksek saflık derecesine ve daha düşük empüriteye sahiptir. Yüksek refrakterlik özelliği, yüksek aşınma dayanımı, yüksek kimyasal özellik gösterirler. Tablo 3.5'de beyaz ergitilmiş alümina kimyasal ve fiziksel özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.5'de kahverengi ve beyaz ergitilmiş alümina kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 3.5: Kahverengi ve beyaz ergimiş alümina kompozisyonları [4].

% - Bileşim	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3
Kahverengi ergitilmiş alümina	97,2	0,54	1,63	0,29
Beyaz ergitilmiş alümina	99,64	0,06	-	0,03

3.2.4 Kalsine ve Reaktif Alümina

Kalsine ve reaktif alümina, dökülebilir refrakterlerde, refrakterlerin fiziksel ve reolojik özelliklerinin geliştirilmesinde etkilidirler. Kalsine alüminalar, soda içeriklerine ve toplam empüritelerine göre üç ana gruba ayrılırlar. Normal sodalı ve düşük sodalı kalsine alüminalar Bayer Prosesi ile üretilirken, yüksek saflığa sahip alüminalar ise alüminyum esaslı tuzların parçalanmasıyla elde edilirler [17].

Kalsinasyon normal olarak döner fırınlarda veya sabit fırınlarda yapılır. Bayer prosesi sırasında elde edilen hidratlar bünyelerinde yüksek oranda soda içerirler ve kalsine alümina üretimi için $1400^{O}C$ civarında kalsinasyon işlemine tabi tutulurlar. Kalsinasyon işleminde amaç hidrat fazını α alumina fazına dönüşmesini sağlamaktır. Bayer prosesi sırasında meydana gelen hidratlarda yüksek oranda soda bulunur ve bu nedenle kalsine alüminanın sınıflandırılmasında soda içeriği göz önüne alınır [17].

Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri Tablo 3.6'de verilmiştir.

Tablo 3.6: Kalsine alümina tiplerinin kimyasal bileşimleri [21].

% - Bileşim	Standart tip	Düşük Sodalı
SiO_2	0,03	0,11
TiO_2	Yok	Yok
Al_2O_3	99,28	99,62
Fe_2O_3	0,01	0,02
CaO	0,03	0,01
MgO	0,05	Yok
Na_2O	0,36	0,03
K_2O	Yok	Yok

Reaktif alümina çok ince taneli ve düşük sodalı kalsine alümina sınıfında yer almaktadır. Kalsine alüminaya oranla daha büyük yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı büyüdükçe $\alpha - Al_2O_3$ miktarı azalmaktadır. Reaktif alümina ince kristalli yapısı ile sinterleşme sırasında yoğunlaşmayı teşvik eder ve sinterleşmeyi hızlandırır.

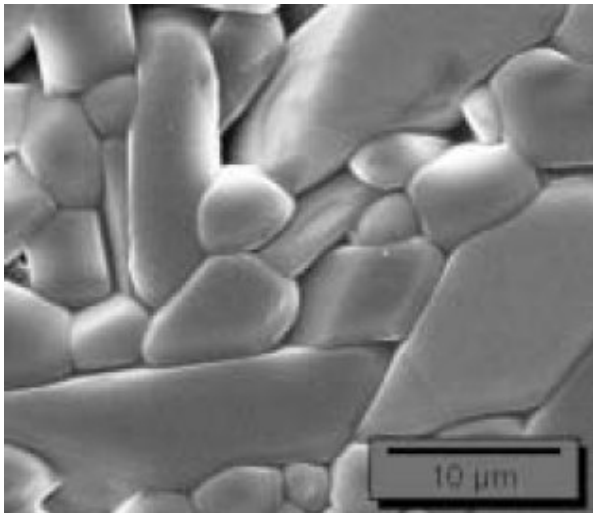
Kalsine ve reaktif alümina ince taneli olmalarından dolayı matriste bulunan ince taneli silika ile reaksiyona girerek yüksek refrakterlik özelliklerine ve kuvvetli bağlarla sağlanan yüksek mekanik dayanımına sahip müllit fazının oluşumunu gerçekleştirirler. Ayrıca dökülebilir refrakterlerde akışkanlık ve kendi kendine akabilme özelliklerini geliştirirler. 0,1 ile 0,2 mikron arasında partikül boyutuna sahip oldukları için dökülebilir refrakter yapılarında boşlukları doldurabilmekte ve bünyenin su ihtiyacını azaltmaktadırlar [4].

3.2.5 Mullit

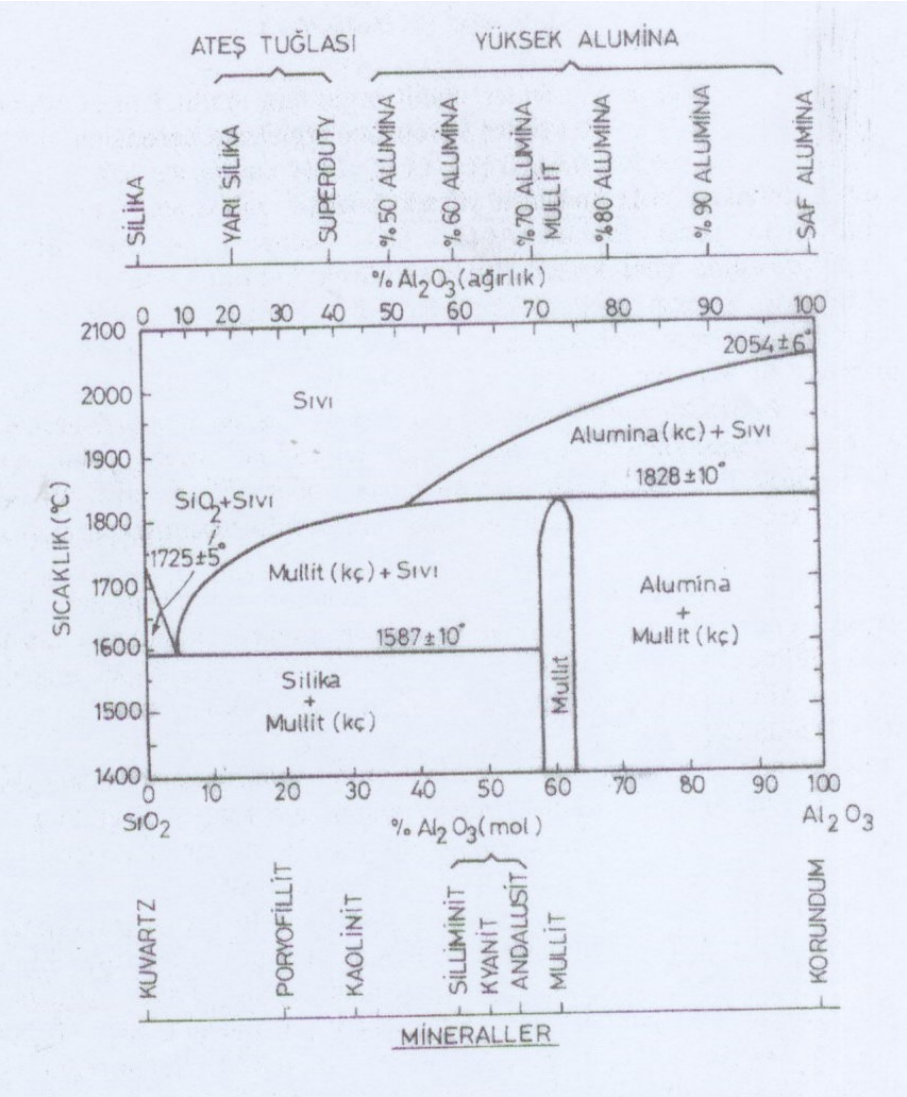
Mullit 3 Al_2O_3. 2 SiO_2 şeklinde bir mineral faza sahiptir.3.15 g/cm^3 spesifisik yoğunluğu vardır.1650^0C de yumuşar,1810^0C de korund ve silikaya dissosiye olarak ergir. Çok stabil bir bileşik olmasına rağmen doğada çok nadir bulunur.En fazla İskoçya batı kıyısındaki Mull bölgesinde bulunur zaten isminide buradan alır.Ağırlık olarak % 71,8 Al_2O_3 ve % 28,2 SiO_2 içerir.

Mullit; mükemmel termal şok dayanımı, sıcak yüke dayanıklılık karakteristiği ve yüksek refrakterlik özelliklerine sahiptir. Mullit yeterli yüksek sıcaklığa ısıtılan tüm alümina-silika refrakter malzemelerde oluşur [22].

Sentetik mullit; kiyanit ve boksitik kaolinin ve boksitin rotary fırında sinterlenmesi ile üretilir. Sinterlenmiş mullitin çoğu saf mullit değildir, mullit, cam ve kristobalit karışımıdır. Saf sentetik sinterlenmiş ve ergitme (fused) mullit, elerktrik ark fırınlarında doğru oranlarda Al_2O_3.ve SiO_2 nin ergitilmesi (fused) ile elde edilir**.** Hem fused hemde saf sinterlenmiş mullit çok pahalı olduğundan dolayı monolitik kompozisyonlarda çok fazla miktarlarda kullanılmazlar. Mullitin temel kullanım alanları koruma tüpleri, fırın astarları ve elektrik yalıtkanlarıdır [4].
Şekil 6.3'te parlatılmış ve termal dağlanmış mullit yüzeyi gösterilmiştir. Şekil 6.4'te ise Al_20_3-SiO_2 ikili faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.3: Parlatılmış ve termal dağlanmış mullit yüzeyi [23].



Şekil 3.4: Al_20_3-SiO_2 ikili faz diyagramı [24].

3.2.6 Zirkon-Zirkonya

Zirkon ($ZrSiO_4$) tetragonal silikat yapısındadır.4,7 g/ml spesifik yoğunluğa ve 2340 ile 2550^0C arasında değişen ergime sıcaklığına sahiptir.Zirkon, 1500-1650^0C arasında $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$ şeklinde dekompozisyona uğramaktadır.Bunun sonucunda kristalin zirkonya fazı ve camsı faz olarak silika oluşmaktadır.Sistemdeki emprüriteler dekompozisyon sıcaklığını düşürücü etki yapmaktadır [25].

Zirkonyum dioksit (ZrO_2),(baddeleyit, zirkonya) zirkonyumun beyaz kristalin oksididir.En çok monoklinik kristal yapısıyla bulunur.Zirkonya oldukça refrakter bir oksitttir.Ergime noktası 2680^0C civarındadır.3 tane kristal yapısı mevcuttur.Düşük sıcaklıkta($<1000^0$C) dengeli hali monokliniktir. Daha yüksek sıcaklıklarda tetragonal hale dönüşür ve 1200-2370^0C arasında tamamen tetragonaldir. Bunun üstündeki sıcaklıklarda ise ergime noktasına kadar kübiktir [26].

Zirkonyanın özellikleri aşağıdaki gibidir:

-Yüksek ergime sıcaklığı,
-Düşük termal iletkenlik,
-Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı yüksek dayanım,
-Düşük termal genleşme katsayısı,
-Yüksek yoğunluk,
-Asidik maddelere, cam ve cürufa karşı yüksek direnç,
-Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlik,
-Yüksek kırılma tokluğu,
-Yüksek termal şok direnci [27].

Zirkonyanın başlıca kullanım alanları:

-Refrakterler,
-Elektrik fırın ısıtıcıları,
-Yakıt hücresi membranları
-Oksijen sensörleri
-Ekstrüzyon ve toz kopaklama kalıpları,
-Metal tüp oluşturma aparatlarıdır [27].

Zirkonyanın monoklinik-tetragonal dönüşümü sırasındaki hacim değişmesi teorik olarak % 12 dir. Fakat deneysel çalışmalarda bu değişim % 8 civarındadır.Bu değişim ısıtmada büzülme soğutmada ise genleşme şeklindedir.Bu dönüşüm dış basınç ve iç gerilemelerden büyük oranda etkilenir ve dönüşüm sıcaklığı kayma gösterir.Soğutma sırasında tetragonal-monoklinik dönüşüm genellikle 100-800^0C arasında gerçekleşir ve dönüşüm sırasında ortaya çıkan gerilemeler normal

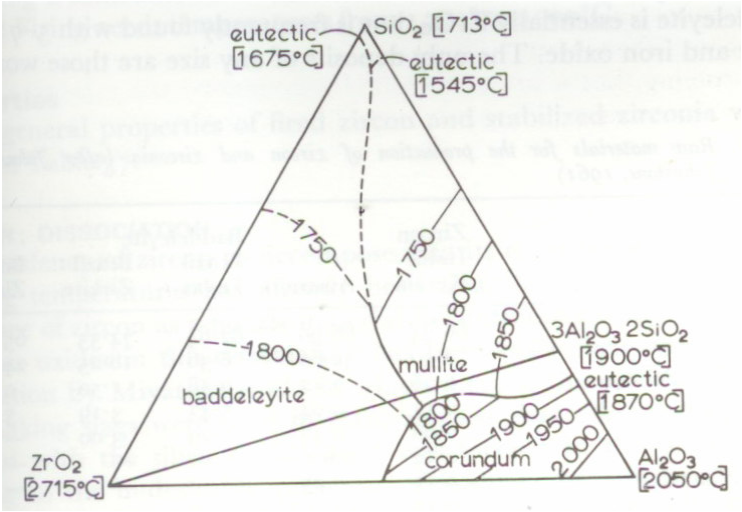
sinterlenmiş zirkonyanın çatlayıp ufalanmasına neden olabilir.Bu nedenle saf zirkonya seramik malzemelerin üretilmesi zordur.Bağlı veya sinter bünyelerin termal genleşmeleri ergitme-döküm malzemelere göre daha düzenli olup,termal iletkenlikleri de daha düşüktür.

Zirkonyanın bu yıkıcı hacim değişiminin etkisini azaltmak için üç yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;

-Zirkonya tanelerinin viskoz veya plastik bir kabukla çevrelemek,

-İyon çapı Zr^{4+} ile yaklaşık olarak benzer başka uygun oksitlerin az miktarda ilavesi ile tetragonal veya kübik zirkonyayı oda sıcaklığında dengeli hale getirerek poliformik dönüşümleri tamamen ortadan kaldırmak(Y_2O_3,MgO,CaO,CeO;TiO_2),

-Dönüşüm sonucu bünyede oluşan gerilimi dağıtmak için yapı içinde mikro çatlaklar oluşturmaktır [24].



Şekil 3.5: ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 faz diyagramı [9]

3.2.7 Mikrosilika

Mikrosilika, ferrosilisyum ve metalik silisyum üretimleri sırasında elde edilen bir yan üründür. Silisyum ve ferrosilisyum üretimi, büyük elektrik ark fırınlarında, $2000^{O}C$'nin üzerinde silikanın redüksiyonu ile gerçekleşmektedir. Kullanılan hammadeler, kuvars ile kok veya odun kömürüdür. Ferrosilisyum üretiminde de ayrıca demir kaynağı ilave edilir. Redüksiyon reaksiyonları sonucu SiO gazı açığa

çıkmaktadır. Bu gazın hava tarafından oksitlenerek oluşturduğu SiO_2'ye mikrosilika denmektedir.

Mikrosilika taneleri küresel şekillidir ve 0,02 mikrondan 0,4 mikrona kadar çaplarda elde edilebilir. 1 ile 25 m^2/g arasında spesifik yüzey alanına sahip olabilirler. Standart mikrosilikanın yoğunluğu 10-20 kg/m^3, yoğunlaştırılmış formunda ise bu yoğunluk değeri 500-700 kg/m^3 e kadar artabilmektedir. [4,28]

Mikrosilika türlerine ait kimyasal bileşim oranları tablo 3.7'de gösterilmiştir.

Tablo 3.7: Mikrosilikaların kimyasal bileşimleri [4]

Bileşen	**Metalik silisyum üretiminden elde edilen mikrosilika**	**%75 Ferrosilisyum üretiminden elde edilen mikrosilika**
SiO_2	94-98	85-95
C	0,2-1,5	0,8-2,5
K	0,2-0,7	0,5-3,5
Na	0,1-0,3	0,2-1,5
Mg	0,1-0,4	0,5-2,5
Ca	0,05-0,3	0,1-0,5
Al	0,05-0,2	0,1-1,0
Fe	0,01-0,3	0,1-2,5
Ti	0-0,01	0,01-0,03
P	0,01	0,02-0,1
S	0,1-0,2	0,05-0,5

Mikrosilika dökülebilir refrakterin reolojik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinde çok önemli rol oynamaktadır. Gerek müllit oluşumunda gerekse malzemenin içerisindeki porları doldurmakta etkili bir malzemedir.

3.2.8 Alümina – Magnezya Spinel

Alümina-magnezya spinel özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları tercih edilen malzemelerden biridir. Alümina-magnezya spinel malzemesinin en önemli avantajları şunlardır;

- Termomekaniksel işlemlere yüksek direnç göstermesi
- Düşük termal genleşme
- Çevresel değişimlere yüksek direnç göstermesi
- İkincil oksit fazlarının düşük olması nedeniyle iyi refrakterlik özelliği göstermesi
- Yüksek saflık

Magnezyaca zengin spinelin başka bir avantajıda yüksek saflıktaki magnezya ile birlikte kullanılabilme ve yüksek performans elde edebilme özelliğidir. Pişmiş magnezya/magnezya alümina spinel tuğlalar çimento döner fırınlarında kullanılmaktadır [29].

Alümina-magnezya spinel, Bayer prosesi alüminası ve magnezyanın sinterlenmesi veya ikisinin beraber bir ark ocağında ergitilmesi ile üretilmektedir. Spinelin bileşimi mineralin içerdiği silika miktarına bağlıdır. Tablo 3.8'de alümina-magnezya spinel kompozisyonları verilmiştir.

Tablo 3.8: Alümina-magnezya spinel bileşimleri [4]

	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Kimyasal Bileşim					
Al_2O_3	66,0	70,4	74,3	20	90,0
MgO	33,0	28,5	25	76	9
Fe_2O_3	<0,01	0,23	<0,01	<0,01	<0,01
CaO	0,4	0,1	0,28	0,3	0,25
SiO_2	0,09	0,22	0,2	0,06	0,05
Fiziksel Özellikler					
Yoğunluk (g/cm^3)	3,27	3,4	3,3	3,25	3,3
Görünür porozite(%)	2,0	3,9	7,5	2,0	2,5
Mevcut Fazlar					
Baskın Faz	Spinel	Spinel	Spinel	Spinel	Spinel
İkincil Faz	Periklas	Periklas	Korund	Yok	Korund

3.2.9 Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Kalsiyum alüminat çimentosunda ana bileşen kireç ve alümina bileşikleridir. Bu tip çimentolar, dökülebilir refrakterlerde hidrolik bağlar oluşmasında en önemli bağlayıcı maddelerdir. Dökülme işleminden 6-24 saat arasında yüksek mekanik dayanım özelliklerine sahip olurlar.

Kalsiyum alüminat çimentosunun üretimi sinterleme işlemi ile veya klinker prosesi ile gerçekleştirilebilmektedir. Kireç kaynağı olarak nispeten daha saf olan kireç taşları tercih edilmektedir. Yüksek saflıkta kalsiyum alüminat çimentosu için alümina kaynağı olarak kalsine alümina kullanılmaktadır. Orta ve düşük saflıkta çimento eldesi içinde düşük emprüte içeren boksit kullanılmaktadır. Ticari kalsiyum alüminat çimentoları bileşim aralıkları Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.9: Kalsiyum Alüminat Çimentoları [4].

% - Bileşim	**Düşük Saflık**	**Orta Saflık**	**Yüksek saflık**
Al_2O_3	39-50	55-66	70-90
Fe_2O_3	7-16	1-3	0-0,4
CaO	35-42	26-36	9-28
SiO_2	4,5-9	3,5-6	0-0,3

Çimentonun katılaşmasını kontrol eden faktör, çimentodaki fazların su ile reaksiyona girmesi ve meydana gelen hidrasyon reaksiyonları sonucunda bağların oluşmasıdır. Monokalsiyum alüminat, kalsiyum alüminat çimentolarında bulunan en önemli fazdır. Bu fazda hidrasyon reaksiyonları oldukça hızlı bir şekilde meydana gelebilmektedir ve bunun sonucunda hızlı bir katılaşma sağlanabilmektedir. Bu da endüstriyel kullanımlarda çok önemli bir avantajdır. CA dışında $CA_{12}A_7$ ve CA_2 de katılaşma sırasında alümina çimentosunun mekanik özelliklerini geliştirici etki yapmaktadır. Özellikle $CA_{12}A_7$'nin varlığı, düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin hızlı katılaşabilme özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemektedir [7].

Çimento bağlayıcılı alümina refrakterlerin yerleşimi sırasında malzeme, ekipman, su içeriği ve sıcaklığı, karışımın sağlanması, ortam sıcaklığı ve nemi, ısıtma rejimi

dikkat edilmesi gereken faktörlerdir. Özellikle sıcaklık, bu tip refrakterlerde en önemli parametredir ve oluşacak fazlar dahil, prosesin her aşamasında etkilidir. Genel olarak ortam sıcaklığının 21 ile $35^{O}C$ arasında tutulması gerekmektedir.
Dökülebilir refrakterlerde çimento oranının düşürülmek istenmesinin nedeni, CaO nun varlığında düşük ergime sıcaklığı bileşikleri oluşabileceği veya düşük ergime ötektikleri gelişebileceği ihtimalidir. Bu durum refrakterin yüksek sıcaklıktaki özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir [30].

Çimento oranın azalmasına bağlı olarak katılacak su oranı ve porozite düşer, yoğunluk artar. Ayrıca anortit ve gehlenit (C_2AS) fazları azalır.Böylelikle yüksek sıcaklıktaki dayanım ve korozyon direnci artmaktadır.[31].

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

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

Yüksek çimento içeriği yerleşme için daha fazla su ihtiyacı doğuracağından pişirildiğinde malzeme içerisinde yüksek oranda porozite ortaya çıkacaktır. Bu durum cüruf sızmalarına karşın malzemenin direncinin düşmesiyle sonuçlanabilir. Öte yandan silika bazlı hammaddeler kullanıldığında çimentodan gelen CaO ile oluşan reaksiyon sonucu $1200^{0}C$'den itibaren düşük sıcaklıkta ergiyen fazlar

oluştuğu gözlenmektedir. Çimentonun diğer bir etkisi ise hidrat fazlarının seramik bağ oluşumundan önce parçalanması sonucu 800-1000^{O}C arasında malzemenin dayanımını düşürmektedir[8].

Tablo 3.10'da kalsiyum alüminat çimentolarında oluşan fazlar ve hidrasyon hızları verilmiştir.

Tablo 3.10: Kalsiyum alüminat çimentolarında oluşan fazlar ve hidrasyon hızları [4].

Rölatif hidrasyon hızı	**Düşük saflıkta**	**Orta saflıkta**	**Yüksek saflıkta**
Hızlı	CA $C_{12}A_7$ CA_2 C	CA $C_{12}A_7$ CA_2 C	CA $C_{12}A_7$ CA_2
Yavaş	C_2S C_4AF C_2AS	C_2S C_4AF C_2AS	
Hidratlaşmayan	CT A	CT A	A

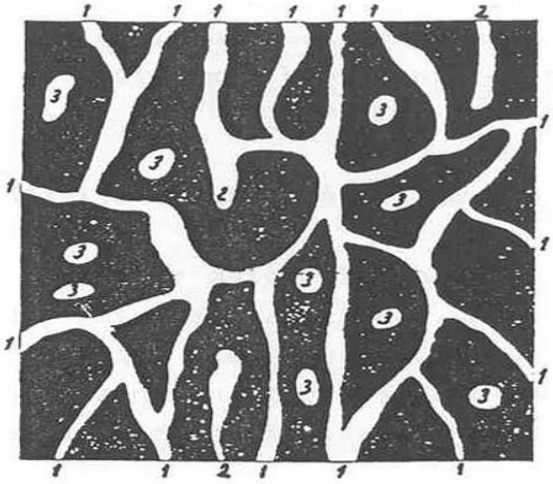
3.3 Dökülebilir Refrakterlerin Yapısal Özellikleri

3.3.1 Porozite

Genel olarak refrakter malzemeler katı taneler ve bunlar arasındaki porlar olarak düşünülebilir. Refrakter yapısında bulunan porlar, şekillerine göre üçe ayrılmaktadır:

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

Açık porlar hava ve birbirleriyle bağlantılı porlardır. Kapalı porlar ise birbirlerinden bağımsız olarak yapı içerisinde dağılmışlardır. Şekil 3.6'da refrakterlerde görülen por şekilleri gösterilmektedir.

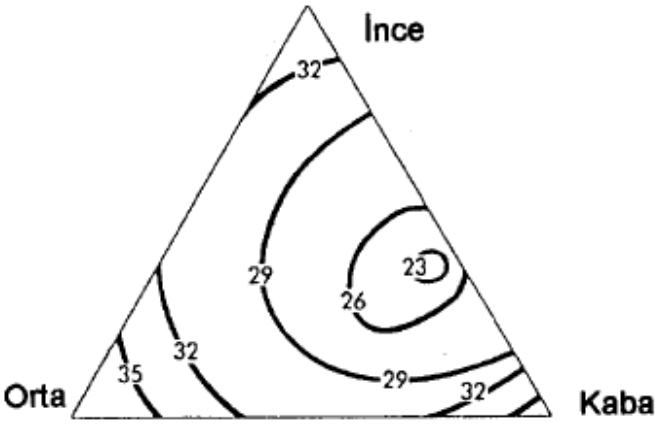


Şekil 3.6: Refrakterlerde görülen por şekilleri [32].

1) Kanallar 2) Keseler 3)Kabarcıklar

Yoğun refrakter üretiminde düşük poroziteli ürünler hedeflenmektedir. Porların şekli, tipi ve miktarı ürünün refrakterlik özelliğini doğrudan etkilemektedir. Refrakterlerde genellikle görünür porozite ölçülür ve porozite özelliği buna göre belirlenir. Sıvının yapı içerisinde nüfuz edebildiği boşluklar açık porozite miktarının belirlenmesine yardımcı olur. Açık porozite özellikle refrakterin korozyona karşı dayanım özellikleri açısından önem kazanmaktadır [32].

Şekil 3.7'de porozite oranlarının agrega oranlarına göre değişimi verilmiştir.



Şekil 3.7: Porozite oranlarının agrega oranlarına göre değişimi [33].

3.3.2 Partikül Paketlenmesi

Partikül boyut dağılımı dökülebilir refrakterler için çok önemlidir. Çünkü partikül boyut dağılımı dökülebilir refrakterlerin vibrasyonla dökülebilir mi yoksa kendi kendine dökülebilir mi olduğunu belirler. Ayrıca gözeniklilik ve ppor boyut dağılımını da belirler.

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

Maksimum partikül paketlenmesi durumunda viskozite minimuma düşecektir. Maksimum paketlenme geniş tane boyut dağılımları ile sağlanabilir. Öte yandan paketlenmenin maksimum olması durumunda taneleraası temas artacağından yeterli akış özelliklerine ulaşmak için sistem dıştan mekanik bir etkiye ihtiyaç duyabilir. Bunun nedeni ince tanelerin irilerin arasını doldurarak yoğun bir yapıya ulaşması ve tanelerin birbiri üzerindeki hareketinin sınırlamasıdır. İri tanelerin miktarı böyle bir sistemdeki akış özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden biridir. İri tane oranının azalmasıyla akış özellikleri gelişecektir[34].

Tane paketlenmesi hakkındaki Furnas, Andreassen ve Dinger & Funk modelleri aşağıda verilmiştir.

Furnas ;

$$CPFT/100 = (r^{logD} - r^{logDS}) / (r^{logDL} - r^{logDS}) \quad (3.1)$$

Andreassen ;

$$CPFT = (D/D_L)^n * 100 \quad (3.2)$$

Dinger & Funk ;

$$CPFT = \frac{(D^n - Ds^n)}{(D_L{}^n - Ds^n)} * 100 \qquad (3.3)$$

CPFT = D' den daha ince olan tanelerin kümülatif yüzdesi

D = Tane boyutu

Ds = karışımdaki minimum tane boyutu

D_L = karışımdaki maksimum tane boyutu

n = tane boyut dağılım modülü

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

3.4 Çimento Reaksiyonları ve Kurutma Kademesi

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

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

Yüksek çimento içeriği yerleşme için daha fazla su ihtiyacı doğuracağından pişirildiğinde malzeme içerisinde yüksek oranda porozite ortaya çıkacaktır. Bu

durum curuf sızmalarına karşın malzemenin direncinin düşmesiyle sonuçlanabilir. Öte yandan silika bazlı hammaddeler kullanıldığında çimentodan gelen CaO ile oluşan reaksiyon sonucu 1200^0C'den itibaren düşük sıcaklıkta ergiyen fazlar oluştuğu gözlenmektedir. Çimentonun diğer bir etkisi ise hidrat fazlarının seramik bağ oluşumundan önce parçalanması sonucu 800-1000^OC arasında malzemenin dayanımını düşürmektedir [8].

Gelişmiş özellikleri, örüm ve tamir kolaylıkları sayesinde genel refrakter tüketiminde sağladıkları düşüşe rağmen bu tür malzemelerin üretimi sırasında yaşanan en büyük zorluklar biri de kurutma kademesidir. Kurutma ile bünyedeki fiziksel anlamda bağlı suyun tamamı buharlaştırılarak sistemden uzaklaştırılır. Bu tür malzemelerin düşük sıcaklıklarda geçirgenliklerinin oldukça düşük olması malzemede çatlak oluşumuna neden olmaktadır. İç yapıda sıkışan su buharı etkisiyle büyük hacimli parçalarda zaman zaman patlamalarla da karşılaşılmaktadır. Bu tür problemleri en aza indirmek için uygulanan bazı yöntemler vardır. Bunlar;

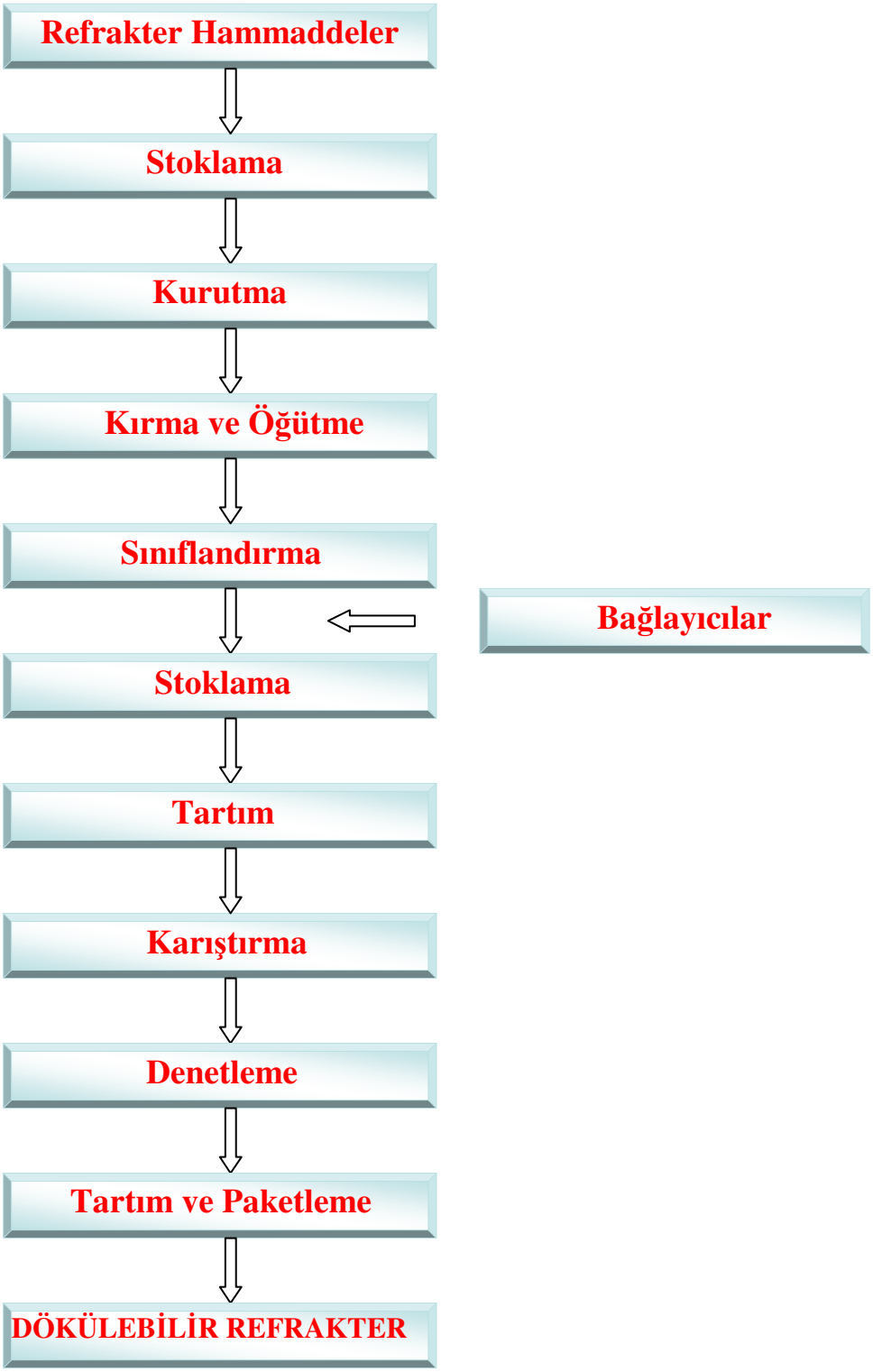
- Isıtma hızı iç bünyedeki buhar oluşumu ile yüzeyden buharlaşma aynı hızda olacak şekilde ayarlanmalıdır. Buhar basıncı refrakter dayanımını aşmamalıdır. Bu durum üretim hızını yavaşlattığından pek istenmeyen bir proses şeklidir.
- Karışıma ilave edilen metalik Al tozu su ile reaksiyona girer ve H_2 gazı açığa çıkar. H_2 gazı iç yapıda buharın dışarı çıkabileceği kanallar oluşturur. H_2 gazı astar yüzeyinde mavi alevler şeklinde kendini gösterir. Eğer H_2 gazı astar yüzeyinde mavi alevler şeklinde kendini gösterir. Eğer H_2 gazı sistemi terkedemezse belli bir H_2/O_2 oranında şiddetli patlamaya yol açabilir.
- Kurutma hızını arttırmak için sisteme ilave edilen organik fiberler erimeden önce çekerler ve buharın çıkabileceği kanallar oluştururlar [35].

3.5 Dökülebilir Refrakterlerin Üretimi

Dökülebilir refrakterlerin üretimi, temel olarak çok geniş bir partikül boyutu dağılımında bulunan agrega ve matris bileşenlerinin karışımını kapsamaktadır. Agregaların ortalama partikül boyutları 75 μm'den 8 mm'ye kadar değişirken, matris

bileşenlerinin ortalama partikül boyutları 0,1 μm'e kadar düşebilir. Dökülebilir refrakterden servis şartlarında istenen özelliklerin elde edilmesi için bütün bileşenlerin üniform bir şekilde karışmış olması çok önemlidir. Her seferinde iyi performans elde edebilmek için karışımdaki her partikül boyutunun oranları iyi bir şekilde belirlenerek kaydedilmelidir. Karışımdaki tane boyutu dağılımı ve karışımın homojenliği, dökülebilir refrakterlerin kalitesi üzerinde etkili faktörlerdir [4].

Dökülebilir refrakter üretiminde temelde ilk yapılan işlem kırma ve öğütme işlemleridir. Bu işlemlerle malzeme istenen boyutlara getirilir. Dökülebilir refrakterlerde tane boyutunun ayarlanması çok önemlidir. Kırma ve öğütme işlemlerinden sonra malzeme değişik tane boyutlarına ayrılır. Malzemeyi tane boyutuna ayırmak, üretilecek refrakterin yoğunluk, porozite ve mekanik özelliklerinin geliştirlmesinde etkilidir. Tane boyutu ayarlanmasından sonra refrakter agregaları, çimento, su ve gerekli ilaveler karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra, malzeme paketlenip stoklanır. Şekil 3.8'de dökülebilir refrakterlerin üretim akış şeması görülmektedir.



Şekil 3.8: Dökülebilir Refrakterlerin Üretim Akış Şeması [36].

4.CAM SANAYi VE KULLANILAN REFRAKTERLER

4.1 Camın Genel Özellikleri ve Cam Çeşitleri

Cam çok sayıda oksidin bir araya gelmesiyle oluşan oksitler karışımıdır. Camlar genelde çok yüksek bir viskoziteye sahiptir.Camın viskozitesi kimyasal bileşimine ve üretim sıcaklığına bağlı olark değişme göstermektedir.Cam aşırı soğutulmuş sıvı olarak da tanımlanmaktadır.Genelllikle camda alkali oranı fazla olduğu için temasta olduğu gaz,sıvı katı gibi maddelere karşı kimyasal dayanımı zayıftır.Bu özelliğini arttırmak için bor oksit, zirkonyum oksit gibi maddeler eklenmektedir.Camın ısıl iletkenliği ise bileşimde bulunan kurşun,potasyum ve sodaya bağlı olarak yükselme göstermektedir.Sertlik bakımından en yumuşak cam kurşunlu camlar iken en serti ise borosilikat camlardır[37].

Camı etkileyen özellikler aşağıdaki Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Camı etkileyen özellikler [37].

Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikler	Mekanik Özellikler	Elektriksel Özellikler	Optik Özellikler
-Kimyasal direnç	-Viskozite -Şekillendirilebilirlik -Özgül ağırlık -Isı iletkenliği -Sıcaklıkta genleşme -Isı sığası	-Mukavemet -Sertlik	-Elektriksel direnç Hacimdirenci Yüzey direnci	-Işık geçirgenliği -Kırma indisi -Yansıtma -Gerilim optik katsayısı

Günlük hayatta çok farklı amaçlarda çok çeşit cam yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda Tablo 4.2'de cam tipleri ve kullanım yerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.2: Temel cam tipleri ve kullanım alanları [38].

Cam Tipi	Kullanım Yerleri
Soda Kireç camı	-Cam kaplar -Düz cam -Sofra eşyaları -Bazı elyaf camları -Bazı elektrikli camlar (ör. ampul camı)
Borosilikat camı	-Isıya dayanaklı fırın kapları -Düşük çözünürlüğe sahip camlar (ör. kimyasal madde ve ilaç saklama) -Bazı özel optik camlar -Laboratuar kapları -Elektriksel güç kaybını azaltan camlar -Cam fiber
Kurşunlu cam	-Yüksek kaliteli sofra eşyaları -Optik camlar -Yüksek elektriksel dirence sahip camlar -Radyasyon korunma panoları(%82PbO)

Bunların dışında düşük alkali içeren aluminasilikat E-camı ve uzay araçları için üretilen çok yüksek SiO_2 oranına (%96.5) sahip silika (vycor) camlar gibi değişik tipte camlarda vardır.

Tablo 4.3' de çeşitli camların kompozisyonarı verilmiştir.

Tablo 4.3: Çeşitli camların kompozisyonları [39].

Türü	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	PbO	MgO	BaO	B_2O_3	Al_2O_3	ZnO	F_2
Soda tipi ev eşyası	73	16	1	8,5		0,3	0,5	0,5	0,2		
Ambalaj	72,5	14	0,5	10		1			2		
Düz Cam	72,8	14,5	0,5	7,5		3,7			1		
Kurşunlu cam	54,6	0,5	13,4		31		0,2	0,2	0,1		
Borcam-Pyrex	81	4,5						12	2,5		
Fiber cam	54,8	0,5		15,9		4,4		10	14,4		
Opal cam	61,5	8		5,3	1,9				7,8	11,5	4
Optik cam	52,5	1,5	7,8		18,5		12,6		0,1	7	

4.2 Cam Fırınları

Cam fırınları ergitilecek camın miktarına, türüne, camdan beklenen kaliteye, kullanılan enerji kaynağına, tesis alanı ve niteliğine, fırından beklenen ömüre ve enerji etkinliğine göre sınıflandırılmaktadırlar. Şekil yönünden cam fırınları pota ve tank fırınları olarak sınıflandırılmaktadırlar. Kullanılan enerji kaynağına göre ise fosil yakıtlı ve elektrikli fırınlar olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca her iki enerji kaynağının birlikte kullanıldıkları fırın sistemleri mevcuttur [24].

4.2.1 Pota Fırınları

Bu tip fırınlarda ateşe dayanıklı tuğlalardan yapılmış olan odalarda, yanma sonucu açığa çıkan enerji tarafından potaların ve cam harmanın ısıtılmasıyla camın oluşması

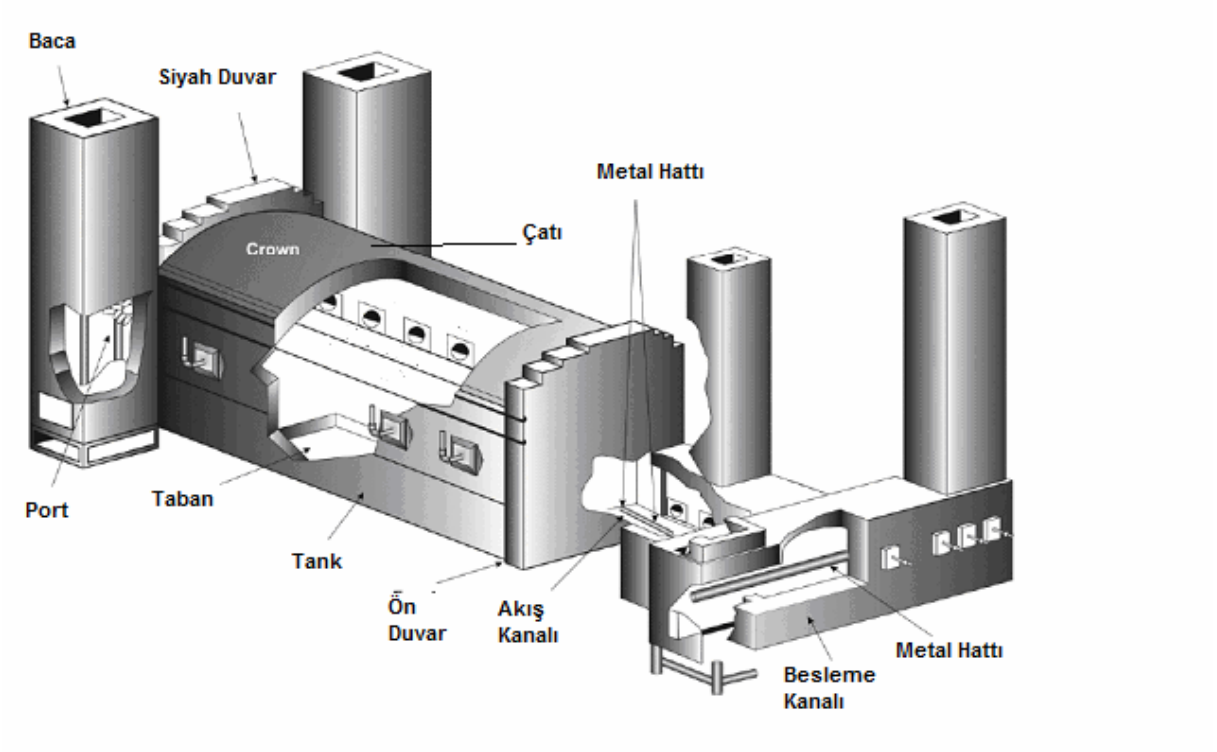
sağlanmaktadır. Potalar çeşitli refrakter kil çamurların elle veya alçı ile kalıplarda şekillendirilmesiyle elde edilirler. Kapasiteleri 350-1000 kg arasında değişmektedir. Ergitilecek camın türüne göre potalar kapalı ve açık olabilirler. Açık potalar hafifçe koniktir. Kapalı potalar ise silindir şeklinde olup üst yan taraflarında birer ağızları vardır. Kapalı potaların; camı yanma gazlarının etkisinden koruma ve uçucu gibi bileşenler içeren camların ergitilmesinde buharlaşma kayıplarını azaltma gibi avantajları mevcuttur. Pota fırınları tek potalı veya çok potalı olabilirler. Çok potalı fırınlarda potalar dairesel veya sıralar halinde yerleştirilmektedirler.Isı veimliliği bakımından pota fırınları doğrudan yanmalı, reküperatif ve rejeneratif tiptedirler.Fakat pota fırınlarında çalışma sürekli değildir [24,37].

4.2.2 Tank Fırınları

Tank fırınlarında pota fırınlarından farklı olarak cam tek parça potalar içinde değil doğrudan refrakter bloklardan yapılmış fırın tankı içinde ergitilmektedir. Ayrıca yanmanın fırın içerisinde cama açık gerçekleşmesinden dolayı pota fırınlarına nazaran daha yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkündür. Fırın farklı kısımlarında farklı koşullar mevcut olduğundan dolayı her kısım için kullanılacak refrakter niteliği de değişmektedir.
Çalışma biçimi bakımından tank fırınları, günlük ve sürekli çalışan tank fırınları olarak ayrılmaktadırlar. Günlük tank fırınlarında camın ergitilmesi ve işlenmesi 24 saatte tamamlanmaktadır.

Sürekli çalışan cam fırınları portların ve börnerlerin konumu ve ısı geri kazanımı yönünden 4'e ayrılmaktadırlar. Bunlar:
-Arkadan ateşlemeli, reküperatörlü
-Arkadan ateşlemeli, rejeneratörlü
-Yandan ateşlemeli, reküperatörlü
- Yandan ateşlemeli, rejeneratörlü

Yandan ateşlemeli fırınlar arkadan ateşlemelilere göre, rejenarötürlü fırınlar ise reküperatörlü fırınlara göre daha yüksek kapasiteye sahiptir [24].
Şekil 4.1'de cam fırının görünümü verilmiştir.



Şekil 4.1: Cam fırının görünümü [40].

Cam ergitme tank fırının bölümleri ise şunlardır:

-Ergitme Bölümü
-Port ve Börnerler
-Rejeneratörler veya reküperatör
-Çalışma Bölümü
-Besleme Kanalları (Forehearths)

4.3 Cam Üretimi:

Cam üretimi 4 ana kademeden oluşmaktadır. Bu kademeler şu şekilde sıralanmaktadır:

-Harman Hazırlama
-Ergitme ve Rafinasyon (fining&conditioning)
-Şekillendirme
-Şekillendirme sonrası yapılan işlemler [41].

Cam üretiminde ilk olarak uygun kompozisyonda ve tane boyutundaki cam kumu (SiO_2>99), soda külü (Na_zCO_3), kireçtaşı ($CaCO_3$),feldspat, öğütülmüş cam kırıkları ve K_2O, MgO, PbO, ZnO gibi iyileştirici ve renk verici yapılar karıştırılarak harman hazırlanmaktadır. Bu hazırlanan harman ilk olarak cam kristalin malzemelerden arınana kadar 1500^0C civarında ergitme işlemine tabi tutulur. Daha sonra 1550^0C civarında ergimiş camın baloncuklardan kurtulması, homojenize olması, ısıl karalılığa sahip olması için rafinasyon işlemi yapılır. Homojenize ve stabilize olmuş cam şekil verme sıcaklığına doğru soğutulur. Camın türü ve fırın tipine göre 800-1100^0C arasında şekil verme işlemine tabi tutulurlar. Ergimiş cam, haddeleme, döküm, presleme, üfleme, çekme, bükme gibi çeşitli şekil verme işlemleriyle istenen uygulamaya yönelik üretilmektedir. Şekil verme işlemiyle son şeklini almış camlar eğer gerek duyulursa temperleme, tavlama, kaplama, su verme, parlatma, kesme, delme gibi şekil verme sonrası işlemlere tabi tutulmaktadırlar [40,41].

Tablo 4.4: Cam bileşenleri ve görevleri [40].

Cam yapıcılar	Silika (SiO_2) Boron/borik asit (B_2O_3) Kurşun oksit Feldspat
Flakslar	Soda külü (Na_2CO_3) Potasyum hidrat(K_2O) Lityum karbonat Lityum alümina silikat
Stabilize ediciler	Kireçtaşı($CaCO_3$,CaO) Alümina(Al_2O_3) Magnezya(MgO) Baryum karbonat Stronsiyum karbonat Çinko oksit Zirkonya
Renklendiriciler	Demir (sülfit veya pirit) Kobalt oksit Nikel oksit Selenyum

4.4 Cam Fırınlarında Kullanılan Refrakterler

Ergitilecek camın türü ve miktarı, fırın tipi ve büyüklüğü, fırından beklenen ömür, kullanılacak yakıtın türü ve bileşimi refrakter seçimini etkileyen parametreleridir. Cam fırınlarında en önemli refrakterler ergitme bölümü ve camla direkt temas halinde olan refrakterlerdir.

Camla temas eden bölümde refrakterler seçilirken dikkat edilecek hususlar şunlardır:

-Camın korozyon etkisi,
-Sıcaklık seviyesi,
-Konveksiyon akıntıları ve camın hareketi,
-Atık cam vs. ile fırına girebilecek döküntü metallerin etkisi,
-Üretilecek ürüne göre kabul edilebilir kabarcık, taş vb cam hatalarının seviyesidir.

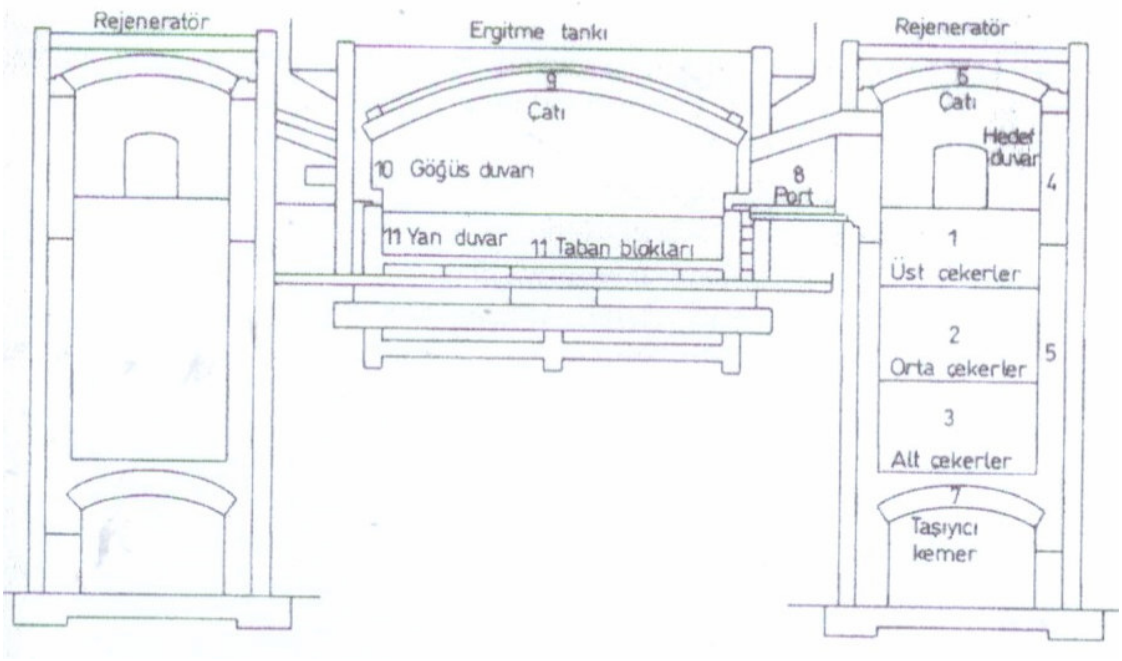
Üst yapıda kullanılacak refrakter seçiminde dikkat edilecek hususlar ise:

-kimyasal buharlar (alkali, boron vs.),
-sıcaklık seviyesi,
-taşınma,
-sıcaklık değişimlerinden meydana gelen termal etkilerdir.

Cam fırınlarında kullanılan refrakterler aşağıda belirtilmiştir:

- Ergitme döküm (fused cast) refrakterler,
- Silika refrakterler,
- Bazik refrakterler,
- Kromoksit refrakterler,
- Zirkon,zirkonya refrakterler,
- Ateş tuğlası ve yüksek aluminalı refrakterler,
- İzolasyon refrakterleri,
- Harçlar, döküm ve tamir malzemeleri [24,42].

Şekil 4.2'de cam fırının çeşitli kısımlarında kullanılan refrakter belirtilmiştir.



1-%45 magnezya tuğla 2-%90-93 magnezya 3-%45 Al2O3 ateş tuğlası
4-magnezya-krom 5-%42-45 Al2O3 ateş tuğlası 6-Ko-klinker, silika tuğla
7- %42-45 Al2O3 ateş tuğlası 8-ergitme döküm, mullit,%96 magnezya tuğla
9- %96 silika tuğla 10- ergitme döküm 11-ergitme döküm, zirkon

Şekil 4.2: Cam fırının farklı bölümleri için tipik refrakter kullanımı [24].

Cam üretiminde kullanılan zirkon ve zirkonya içeren refrakterlerin avantajları şunlardır:

-Zirkonyumun ergiyik silika ve silikatlar içinde çözünürlüğü düşüktür. Bu direncinden dolayı zirkon ve zirkonya içeren refrakterler fırının ergimiş camla temas halinde olan kısımlarında rahatlıkça kullanılmaktadırlar.

-Zirkon ve zirkonya cam içinde çözünde çözündüğünde cama renk vermez. Bu özelliği diğer oksitlere göre en önemli üstünlüklerinden birisidir.

-Zirkon içeren harçlar herhangi bir cam sızması veya metal delmesi sonucunda sıcaklık etkisi ile zirkonun zirkonya + silikaya dönüşümü sırasında oluşan hacim genleşmesi sonucu sızan camı emdikleri gibi, ergimiş metal damlalarını da hapsederek fırın tabanı için bir emniyet tabakası oluşturmaktadırlar [24].

4.5 Fırın Çatısı

Bu bölümde kullanılacak refrakterlerin iyi sıcak dayanım ve yüksek sıcaklık dengeliliği ve aynı zamanda alkali etkisine karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Çünkü ortamda hakim olan sıcaklık ve alkali buhar etkisidir. Çatının şeklinden dolayı malzemenin aynı zamanda yüksek sıcaklıkta akma direncinin de iyi olması gerekmektedir. Çatı sıcaklığı cam fırınlarında 1600^0C ye kadar çıkmaktadır. Çatıların ömrü tankta cama göre olan pozisyonuyla doğrudan ilgilidir. Yüksek çatılar alçak olanlara göre alkali buhar, harman toz gibi dış etkenlere daha az maruz kalmaktadır [42,43].

5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

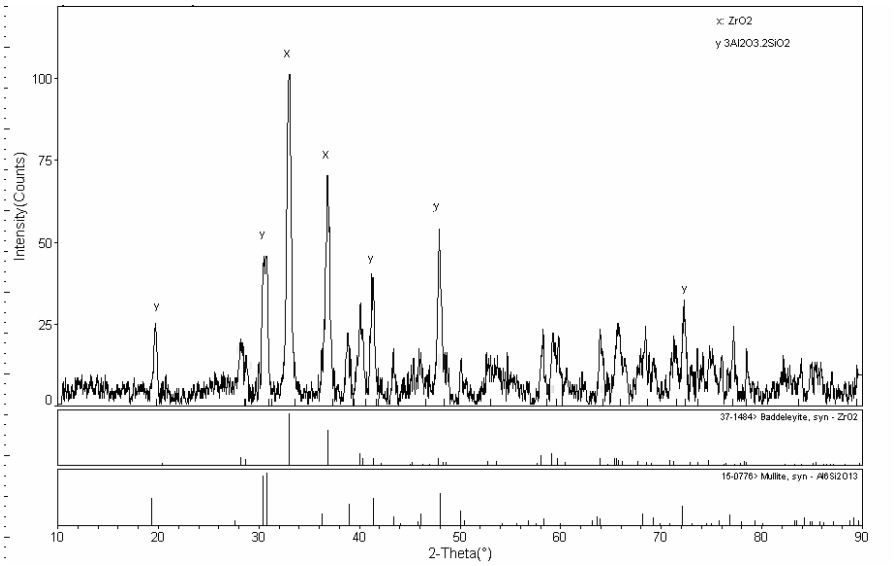
5.1.1 Zirkonya-Mullit

Deneylerde kullanılan zirkonya-mullit SYMULOX Z72, Nabaltec firmasından temin edilen SYMULOX Z72 isimli malzemedir.3,55 g/cm^3 bulk yoğunluğuna sahiptir.% 5 görünür porozite ve % 2 su absorbsiyonuna sahiptir. Mineralojik olarak % 60-65 mullit,% 0.5 camsı faz, % 1 korund ve %33 zirkonya içermektedir. Kimyasal kompozisyonu ise Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

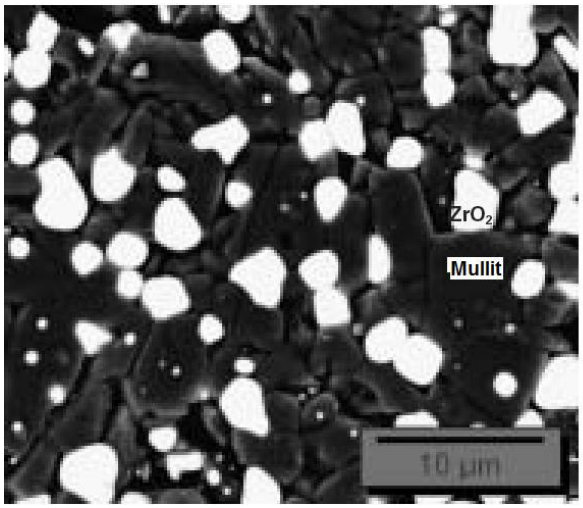
Tablo 5.1: Zirkonya-mullitin kompozisyonu

Kimyasal Kompozisyon	**%**
Al_2O_3	47
SiO_2	18
ZrO_2	34
Fe_2O_3	0,2
TiO_2	0,2
CaO + MgO	0,2
$Na_2O + K_2O$	0,3

Deneylerde kullanılan Z 72'nin X-Işınları analiz sonuçları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Şekil 5.2'de ise parlatılmış ve termal dağlanmış Z72 yüzeyi verilmiştir.



Şekil 5.1: Deneylerde kullanılan zirkonya-mullitin X-Işınları analizi



Şekil 5.2: Parlatılmış ve termal dağlanmış zirkonya-mullit yüzeyi

SYMULOX Z 72, yüksek sıcaklıklarda üstün dayanımına, yüksek termal şok direncine, çok iyi mekanik, kimyasal (özellikle cüruf) direncine sahiptir.

SYMULOX Z72 nin kullanım yerleri şunlardır:

-Cam ve alaşımları için kontakt malzemesi olarak

-Fırınlarda kromsuz astar malzemesi olarak

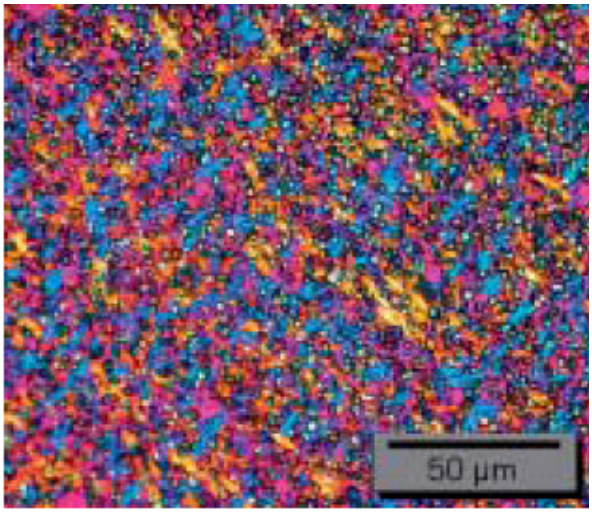
-Çelik ergitmede direk temas nozüllerinde

-Çimento ocakları ve akışkan yatak sistemleri

-Döküm filtreleri

-Sürtünme astarları

Şekil 5.3'de Z 72'nin polarize ışık altındaki görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Polarize ışık altında Z72 görünümü

Çalışmada zirkonya-mullit, 0.1-5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak 5 farklı şekilde harmana ilave edilmiştir.

5.1.2 Tabular Alümina

Tabular alümina, düşük poroziteye sahip olması, kimyasal reaksiyonlara karşı dirençli olması ve kristal yapısı nedeniyle agrega olarak seçilmiştir.
Bu çalışmada kullanılan tabular alüminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Tablo 5.2'de verilmektedir.

Tablo 5.2: Kullanılan tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel özelikleri

Kimyasal Bileşim	**%**
Al_2O_3	>99,4
Na_2O	<0,6
Fe_2O_3	<0,03
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm3)	>3,50
Görünür Porozite (%)	<5,00
Su emme	<1,43

Çalışmada tabular alümina 0.1-5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak 5 farklı şekilde harmana ilave edilmiştir.

5.1.3 Rotary Boksit

Rotary boksit, döner fırınlarda kalsinasyon sonucu gelen boksittir. En önemli özelliği ucuz olmasıdır ve yüksek alkali içermesidir. Harmanda kullanılan rotary boksitin kimyasal bileşimi Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3: Çalışmada kullanılan rotary boksitin kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
Al_2O_3	88
TiO_2	3
SiO_2	6
Fe_2O_3	1.8
Alkali oksitler	Geri kalan

Çalışmada rotary boksit 0.1-5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak 5 farklı şekilde harmana ilave edilmiştir.

5.1.4 Kalsine Alumina

Çalışmada kullanılan kalsine alüminanın kimyasal bileşimi tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4: Çalışmada kullanılan kalsine alüminanın kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
Al_2O_3	99,5
Fe_2O_3	003
CaO	0,01
MgO	0,002
Na_2O	0,15

Harmana kalsine alümina 0.1-5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak 5 farklı şekilde harmana ilave edilmiştir.

5.1.5 Mikrosilika

Çalışmada kullanılan mikrosilikanın kimyasal bileşimi Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5: Çalışmada kullanılan mikrosilikanın kimyasal bileşimi

Bileşen	**%**
SiO_2	97,5
C	0,8
Fe_2O_3	0,3
Al_2O_3	0,7
Alkali oksitler	Geri kalan

Mikrosilika, harmana pudra olarak ilave edilmektedir.

5.1.6 Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Deneyler sırasında bağlayıcı olarak Secar 71 kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmıştır. Kullanılan Kalsiyum alüminat çimentosunun kimyasal bileşimi aşağıda Tablo 5.6'da gösterilmiştir.

Tablo 5.6: Çalışmada kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim	**%**
Na_2O- K_2O	0,5
Fe_2O_3	0,3
MgO	0,3
CaO	27-29
SiO_2	0,8
TiO_2	0,1
Al_2O_3	69,5-71,5

Çimento harmana pudra olarak ilave edilmiştir.

5.1.7 Dispersan (Dağıtıcı)

Harmana dispersan olarak sodyum tripolifosfat (STTP) katılmıştır. Bu malzeme refrakter malzemenin akış özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Sanayide dispersan olarak kullanılan diğer kimyasallar ise sodyum sitrat ve sodyum hexametafosfattır.

5.1.8 Organik Fiber

Organik fiberler sisteme kurutma hızını arttırmak için ilave edilmiştir. Organik fiberlerin özelliği; erimeden önce çekerler ve buharın çıkabileceği kanallar oluştururlar.

5.2 Numunelerin Üretimi ve Sınıflandırılması

Numunelerin üretiminde ilk olarak istenen tane boyutu ve oranlarda hammaddeler hazırlanmıştır.5 farklı harman reçetesi oluşturulmuştur. İlk 4 harmanda agrega olarak tabular alümina kullanılmıştır.5. harmanda ise agrega olarak rotary boksit kullanılmıştır. Sadece tabular alumina, rotary (kalsine) boksit, ve Symulox Z 72 sisteme 5 farklı tane boyutlarında ilave edilmiştir. Bu hammaddeler her farklı tane boyutu için aynı oranda kullanılmıştır. Kullanılan diğer hammaddeler ise harmana pudra (PAN) halinde ilave edilmiştir. Sisteme pudra şeklinde hidrolik bağlayıcı olarak kalsiyum aluminat çimentosu, dispersan olarak STTP, reolojik özellikleri arttıran mikrosilika ilave edilmiştir. Ayrıca kurutma hızını arttırıcı olarak organik fiber harmana katılmıştır. Aşağıda Tablo 5.7'de sisteme ilave edilen tabular alümina, rotary boksit, kalsine alümina ve Z 72 için tane boyut dağılımları verilmiştir.

Tablo 5.7: Tabular alümina, rotary boksit, kalsine alumina ve Z72 için tane boyutu dağılımları

Tane boyutu (mm)	**3-5 mm**	**1-3 mm**	**0.5-1 mm**	**0.5-0.1 mm**	**PAN**
% karışım	**20**	**20**	**20**	**20**	**20**

Tablo 5.8'de ise hazırlanan 5 farklı harmanın kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 5.8: Hazırlanan 5 farklı harmanın kompozisyonu

Kompozisyon (%)	**Reçete 1**	**Reçete 2**	**Reçete 3**	**Reçete 4**	**Reçete 5**
Tabular alümina	72	67	57	47	0
Rotary Boksit	0	0	0	0	47
Kalsine alümina	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Çimento	5	5	5	5	5
Mikrosilika	3	3	3	3	3
Symulox Z 72	0	5	15	25	25
STTP	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Organik Fiber	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Numunelerin üretim kademeleri kısaca aşağıda belirtilmiştir.

- Harman Hazırlama
- Karıştırma (su ilavesi)
- Kalıba döküm (vibrasyon altında)
- Priz alma
- Etüvde kurutma

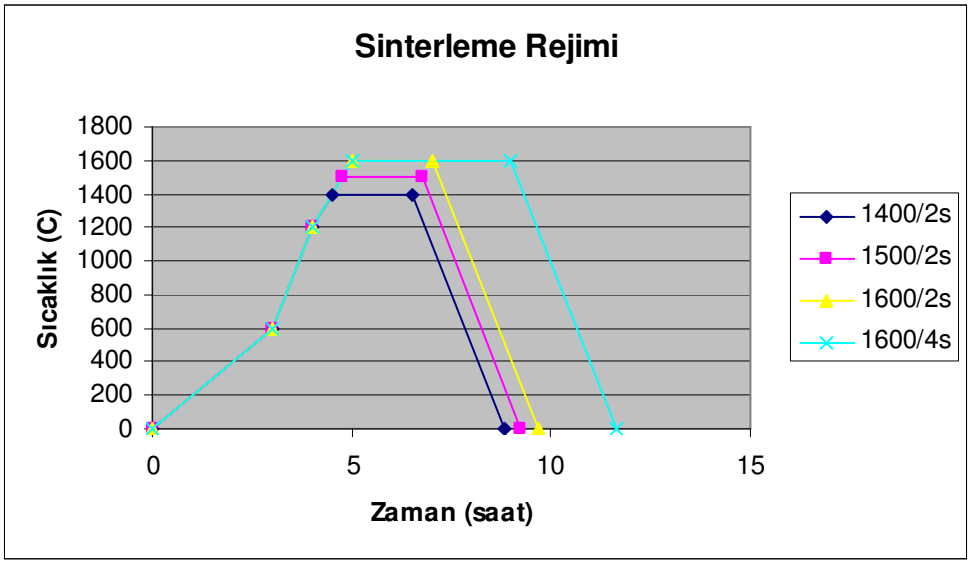
İstenen tane boyutu ve oranlarda hazırlanan hammaddeler daha sonra karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma esnasında sisteme su ilave edilmiştir. . Su sisteme yavaş yavaş ilave edilmiştir. Malzeme akmaya başladığı anda su ilavesi kesilmiştir. Karıştırma işleminden sonra malzeme vibrasyon altında önceden yağlanmış 5x5x5 cm'lik kalıplara dökülmüştür. Daha sonra kalıplara dökülen malzemenin oda sıcaklığında priz alması beklenmiştir ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekletilen bu malzemeler 110^{O}C'de etüvde bekletilerek kurutmaya tabi tutulmuştur.



Şekil 5.4: 5x5x5 cm'lik precast numuneler

5.3 Sinterleme

Hazırlanıp dökülen 5 farklı numune grubu daha sonra 4 farklı sinterleme rejimine tabi tutulmuşlardır. Aşağıda Şekil 5.5'de 4 farklı sinterleme rejimi gösterilmiştir.



Şekil 5.5: Numunelere uygulanan 4 farklı sinterleme rejimi

Şekil 5.6'da ise sinterlemenin yapıldığı fırın gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Sinterleme fırını

5.4 Numunelere Yapılan Testler

5.4.1 Soğukta Basma Dayanımı Testi

Soğukta basma mukavemeti testi 1000 kN'luk Shimadzu basma cihazında yapılmıştır. Sinterlenmemiş, 4 farklı rejimde sinterlenmiş ve termal şoka uğramış numuneler soğukta basma testleri uygulanmıştır. Soğukta basma dayanımı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\sigma_{sbd} = P_{max} / F_0 \qquad (5.1)$$

σ_{sbd} = Soğukta basma dayanımı (N/mm^2)

P_{max} = Kırılma anındaki pres basıncı (N)

F_0 = Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (mm^2)

5.4.2 Porozite, Su Emme ve Yoğunluk Testleri

Refrakter malzemelerin porozite miktarı hesaplanmasında DIN 51056 standardı kullanılmıştır. 5x5x5 cm boyutlarında kalıplara dökülüp hazırlanmış numuneler $110^{O}C$'de 18 saat kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları terazide tartılıp kaydedilmiştir. Daha sonra içi su dolu bir kapta 3 saat süre ile kaynamaya bırakılmışlardır. Numunelerin kabın tabanıyla temasını önlemek amacıyla, tabana tel ızgara yerleştirilmiştir. 3 saat sonunda kabın sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi beklenip numunelerin yaş ağırlıkları kaydedilmiştir. Bu numuneler daha sonra içi su dolu bir kapta askıda bırakılarak askıdaki ağırlıkları alınmıştır.

DIN 51056 standardına göre yapılan porozite hesaplanması formul 5.1 de verilmiştir.

$$\% \text{ Porozite} = \frac{Wy - W_k}{Wy - Wa} * 100 \qquad (5.2)$$

W_k : Kuru ağırlık (g)

Wy : Yaş ağırlık (g)

Wa : Askıdaki ağırlık (g)

DIN 51065 standardına göre yoğunluk hesaplama yöntemleri:

$$\rho_R = \frac{W_k}{V} \qquad (5.3)$$

$$\rho_R = \frac{W_k}{Wy - Wa} * 100 \qquad (5.4)$$

ρ_R : Yoğunluk (g/cm^3)

V : Hazırlanan numunenin hacmi (cm^3)

5.4.3 Termal Şok Testi

Termal şok direnci, refrakter malzemenin ani sıcaklık değişmelerine maruz bırakıldığında malzemenin çatlamadan ve tabaka tabaka soyulmadan orijinal şeklini koruma kapasitesidir.

Termal şok testi ASTM C 1173-96 standardına göre yapılmıştır. Termal şok testinde fırın ilk olarak 1200^0C ye ısıtılmıştır. Daha sonra önceden sinterlenmiş olan numune sıcak fırına konulup, 15 dakika 1200^0C deki fırında bekletilmiştir sonra numune fırından çıkarılarak 15 dakika havada soğumaya bırakılmıştır. 15 dakika havada soğutulan numune 1200^0C deki fırına tekrar konularak 15 dakika ısınması beklenmiş ve bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır. Malzeme çimento içerdiği için suyla reaksiyona girip malzemeyi çatlatabilme olasılığından dolayı termal şok testinde havada soğutma yapılmıştır.

Termal Şok testi sonunda numunelere soğukta basma dayanımı testi uygulanarak dayanım kaybı hesaplanmıştır. Termal şok sonrası soğukta basma dayanımı kaybı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{SBD kaybı} = (SBD_{ilk} - SBD_{son}) / SBD_{ilk} \quad x \quad 100 \qquad (5.5)$$

SBD_{ilk}: Termal şoka uğramamış numunenin soğukta basma dayanımı

SBD_{son}: Termal şok sonrası numunenin soğukta basma dayanımı

Ayrıca termal şoka maruz kalmış numunelere su emme, porozite ve yoğunluk testleri uygulanmış ve termal şokun bu özelliklere ekisi incelenmiştir.

Şekil 5.7'de ise termal şok testinin yapıldığı fırın gösterilmiştir.



Şekil 5.7: Termal şok testinin yapıldığı fırın

5.4.4 Korozyon Deneyi

Korozyon testinde önceden 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş olan içi oyuk pota şeklindeki farklı kompozisyondaki numuneler yarısına kadar öğütülmüş kahverengi cam tozuyla doldurulup oda sıcaklığında fırına konulmuştur. İlk önce 1 saatte 900^0C ye ısıtılıp sonra bu sıcaklıktan 1450^0C ye 2 saatte çıkılmıştır. Daha sonra bu sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Ondan sonra fırın kapatılıp oda sıcaklığına kendi kendine soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numuneler korozyona uğramış arayüzeyini

elde etmek için elmas diskle ortadan dikey olarak kesilmiştir. Daha sonra parlatılan bu ara yüzeyin SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri çekilmiş ve EDS (enerji dağılım spektroskopisi) ve çizgisel (line scan) analizleri yapılmıştır. Şekil 5.7'de korozyon testi sonucunda elmas diskle dikey kesilmiş numunelerin genel görünümü gösterilmiştir.

6.SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

6.1 Soğukta Basma Dayanımı Testi Sonuçları

6.1.1 Sinterleme Sıcaklığı ve Süresinin Soğukta Basma Dayanımına Etkisi

İçerisinde % 34 zirkonya barındıran zirkonya-mullit esaslı Z72 nin farklı fraksiyonlarıyla hazırlanmış olan 5 farklı grup numunenin 4 farklı sinterleme rejimiyle sinterlendikten sonra her numune soğukta basma testine tabi tutulmuştur.

Aşağıdaki Tablo 6.1'de elde edilen soğukta basma dayanımları verilmiştir.

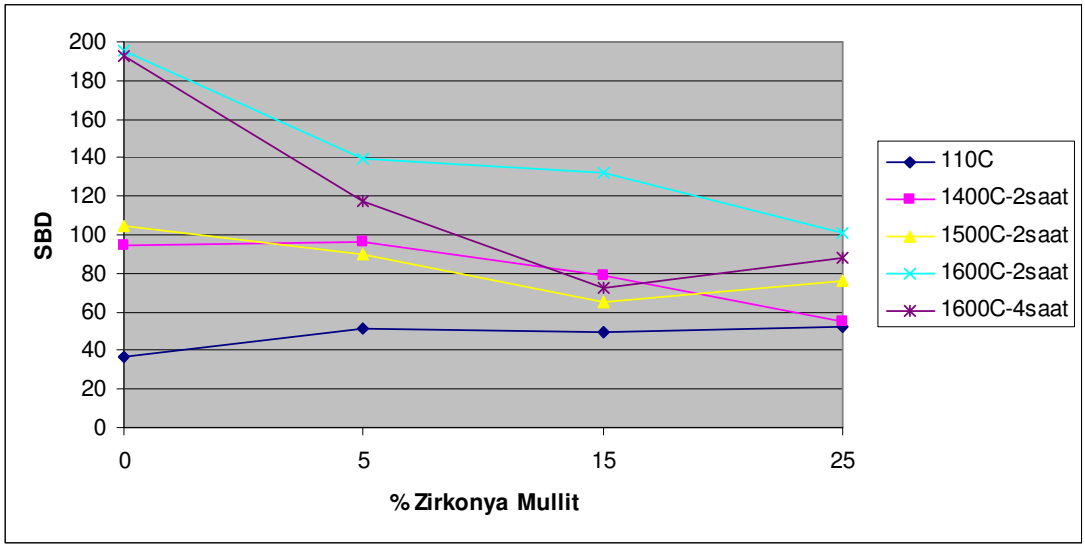
Tablo 6.1: Farklı rejimlerde sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş (110^0C de kurutulmuş) numune gruplarına yapılan SBD testi sonuçları (N/mm^2)

	ZrO_2 oranı	**110^0C**	**1400^0C-2saat**	**1500^0C-2saat**	**1600^0C-2saat**	**1600^0C-4saat**
1.Grup	TA+%0 ZM	36,62	94,4	104,58	195,4	192,91
2.Grup	TA+%5 ZM	51,36	96,4	89,77	139,42	117,76
3.Grup	TA+%15 ZM	49,26	78,96	65,56	132,53	72,52
4.Grup	TA+%25 ZM	52,21	55,42	75,9	100,71	88,4
5.Grup	RB+%25 ZM	63,57	79,78	102,17	161,37	135,27

Soğukta basma deneylerinin sonuçlarından görüleceğe üzere en iyi dayanım sonuçları 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş olan numunelerde elde edilmiştir. 1600^0C de 2 saat ile 1600^0C de 4 saatlik sinterlemeler karşılaştırıldığında soğukta basma dayanımının süre artışıyla düştüğü görülmüştür. Bu nedenle sinterleme rejimi olarak 1600^0C de 2 saatlik sinterleme seçilmiştir. Termal şok ve korozyon deneyleri de bu sıcaklık ve sürede sinterlenmiş olan numunelere uygulanmıştır.

6.1.2 Zirkonya-Mullit İlavesinin Soğukta Basma Dayanımına Etkisi

Şekil 6.1'de ise farklı rejimlerde sinterlenmiş numunelerin zirkonya-mullit oranına bağlı olarak SBD değişimi verilmiştir.



Şekil 6.1: Farklı rejimlerde sinterlenmiş numunelerin zirkonya-mullit oranına bağlı olarak SBD (N/mm^2) değişimi

En iyi dayanım sonuçları 1600^0C de 2 saatte sinterlenmiş olan numune grubunda görülmüştür. Zirkonya-mullit ilavesine bağlı olarak soğukta basma dayanımının azaldığı görülmüştür.

Ayrıca % 47 rotary boksit ve % 25 zirkonya-mullit içeren 5 nolu numune grubunun , % 47 tabular alumina ve % 25 zirkonya-mullit içeren 4 nolu numune grubundan daha iyi bir soğukta basma dayanımına sahip olduğu görülmüştür. 1600^0C de 2 saatte sinterlenmiş numunelerde 60 N/mm^2 lik bir dayanım farkı olduğu tespit edilmiştir.

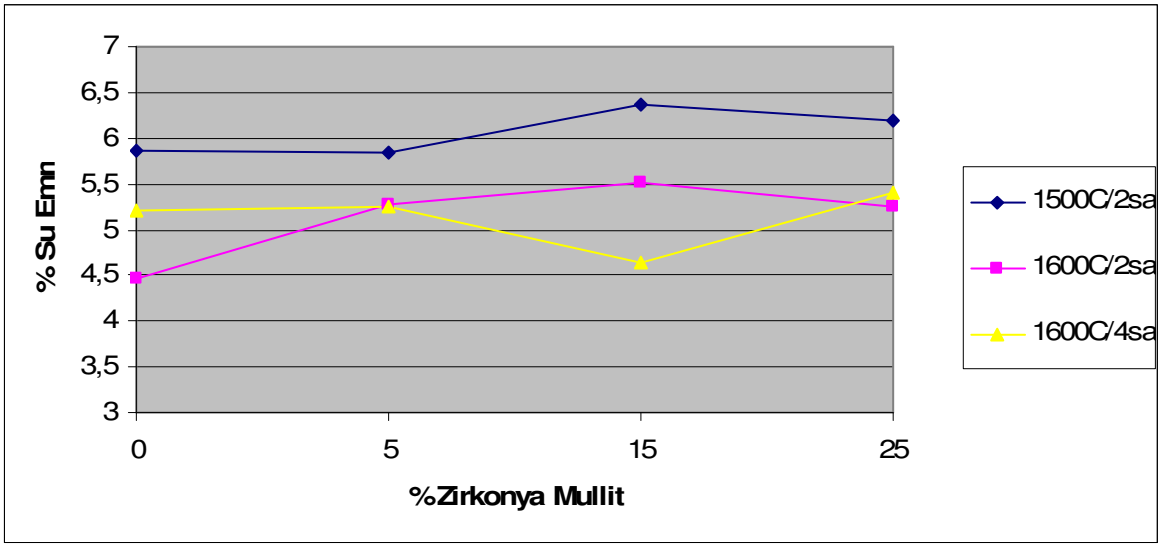
6.2 Yoğunluk, Su Emme ve Porozite Testleri Sonuçları ve Zirkonya-Mullit İlavesinin Bu Özelliklere Etkisi

Farklı rejimlerde sinterlenmiş numune gruplarına yapılan yoğunluk, porozite ve su emme testlerinin sonuçları Tablo 6.2'de gösterilmiştir.

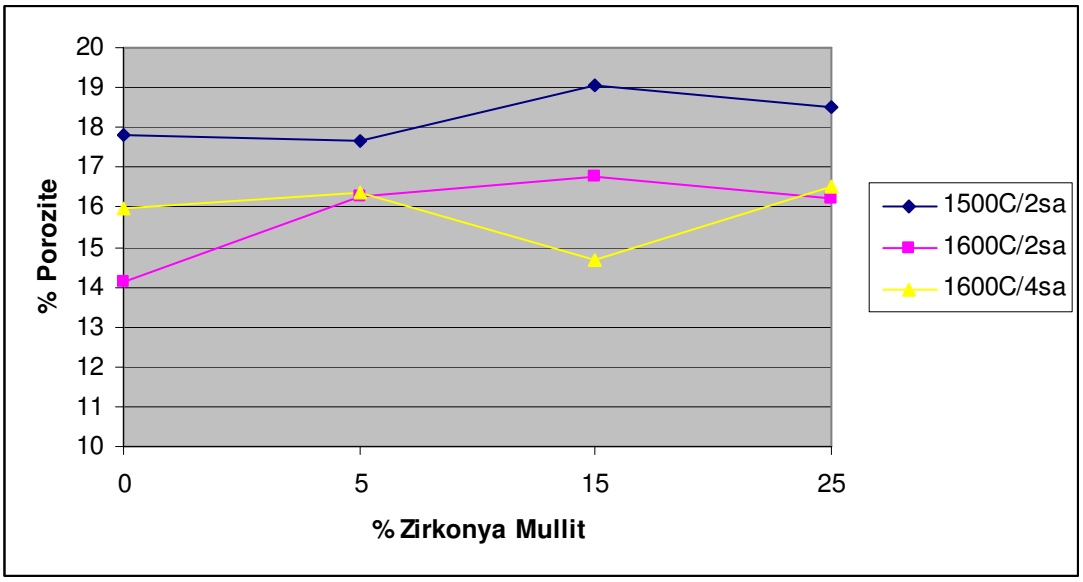
Tablo 6.2: Farklı rejimlerde sinterlenmiş numune gruplarına ait su emme, porozite ve yoğunluk testleri sonuçları

Sinterleme sıcaklığı	**Özellikler**	**1.grup**	**2.grup**	**3.grup**	**4.grup**	**5.grup**
1500^0C 2 saat	Su emme (%)	5,87	5,85	6,37	6,19	5,68
1600^0C 2 saat	Su emme (%)	4,46	5,28	5,51	5,26	3,47
1600^0C 4 saat	Su emme (%)	5,2	5,25	4,65	5,4	4,4
1500^0C 2 saat	Porozite (%)	17,81	17,67	19,05	18,49	16,86
1600^0C 2 saat	Porozite (%)	14,14	16,29	16,76	16,23	10,8
1600^0C 4 saat	Porozite (%)	15,95	16,36	14,67	16,54	13,44
1500^0C 2 saat	Yoğunluk(g/cm^3)	3,03	3,02	2,99	2,99	2,97
1600^0C 2 saat	Yoğunluk(g/cm^3)	3,17	3,09	3,04	3,09	3,11
1600^0C 4 saat	Yoğunluk(g/cm^3)	3,07	3,12	3,15	3,06	3,05

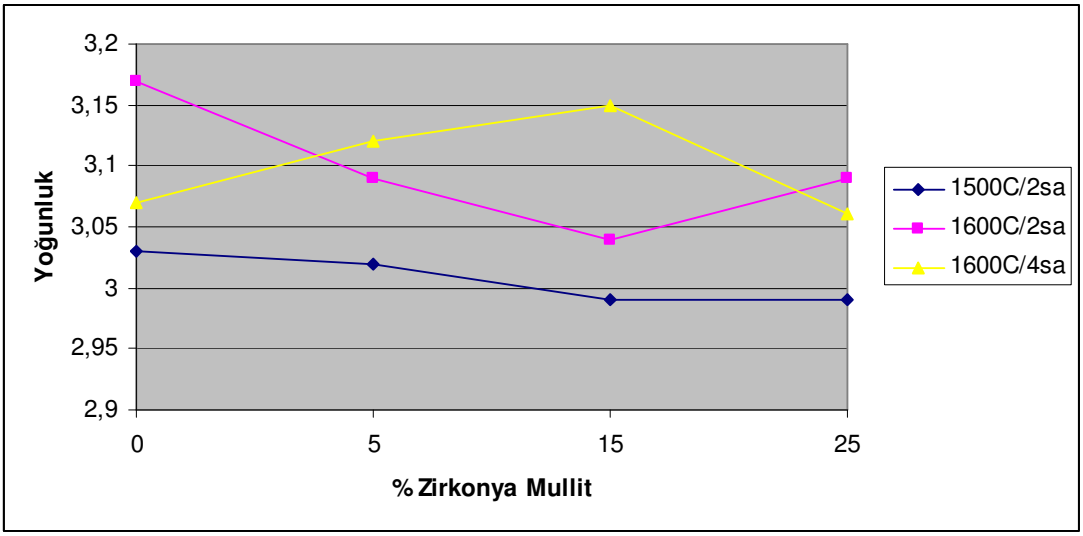
Çeşitli oranlarda zirkonya-mullit içeren numunelerin değişik sinterleme koşullarındaki su emme, porozite ve yoğunluk değişimi sırasıyla Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4`te verilmiştir.



Şekil 6.2: Farklı sinterleme koşullarında % zirkonya mullit - % su emme değişimi



Şekil 6.3: Farklı sinterleme koşullarında % zirkonya mullit - % porozite değişimi



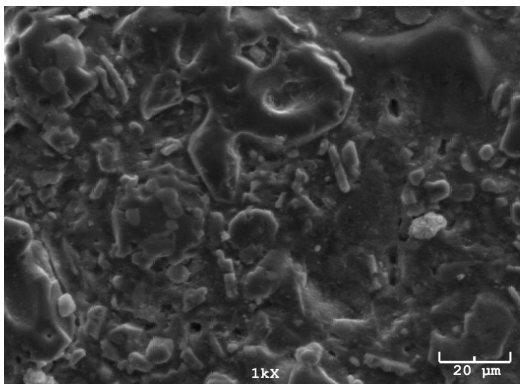
Şekil 6.4: Farklı sinterleme koşullarında % zirkonya mullit - yoğunluk değişimi

Zirkonya-mullit ilavesi ile porozitenin çok az arttığı buna karşın yoğunluğun çok daha az bir oranda düştüğü su emmenin ise çok az arttığı gözlemlenmektedir. Aynı oranda (%25) zirkonya mullit içeren 4. ve 5. numune gruplarını karşılaştırdığımızda; agrega olarak kalsine boksit kullanılan 5 nolu numunenin agrega olarak tabular alümina kullanılan 4 nolu numuneye göre daha az porozite ve su emmeye sahip olduğu, bunun yanında yoğunluk değerlerinin ise hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni boksitin yapısındaki safsızlıkların sinterleme sırasında ergiyip porları kapatmasıdır.

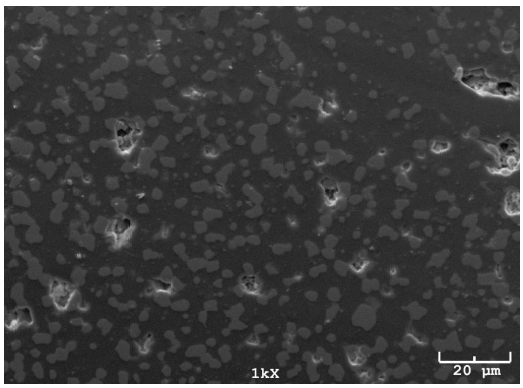
Ayrıca sinterleme sıcaklığının 1500^0C den 1600^0C ye çıkmasıyla porozite ve su emme yüzdelerinin düştüğü bununla beraber yoğunluğun arttığı görülmüştür.

6.3 Mikroyapı Analizleri

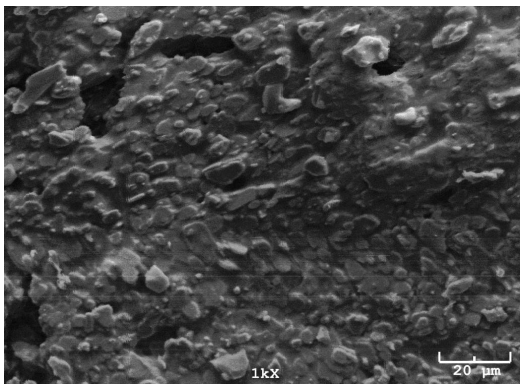
Kalıba dökülmüş olan numunelerin sinterleme işlemi 4 farklı şekilde yapılmıştır. Her sinterleme rejimiyle sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 6.5'de % 25 zirkonya-mullit içeren tabular alümina agregalı 4 nolu numunenin farklı sinterlemeler sonundaki SEM görüntüleri gösterilmiştir.



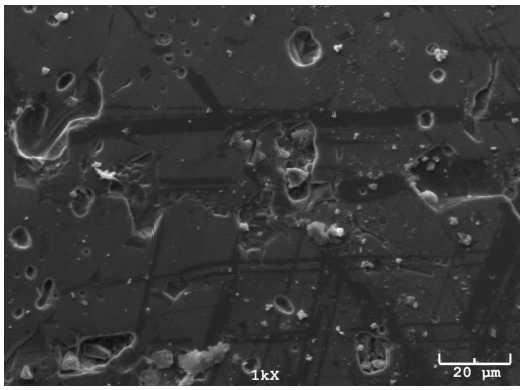
a



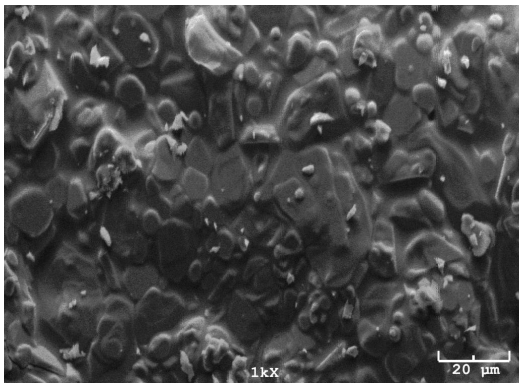
b



c



d



e

Şekil 6.5: Farklı sinterlemeler sonucu 4 nolu numunenin SEM görüntüleri

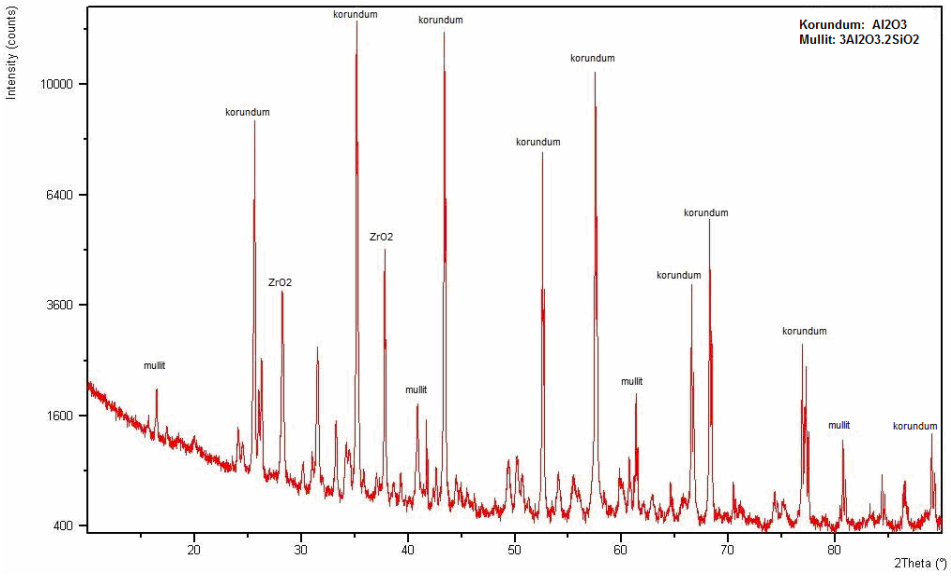
a)Sinterlenmemiş harman b) 1400^0C de 2 saat sinterlenmiş harman

c) 1500^0C de 2 saat sinterlenmiş harman d) 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş harman

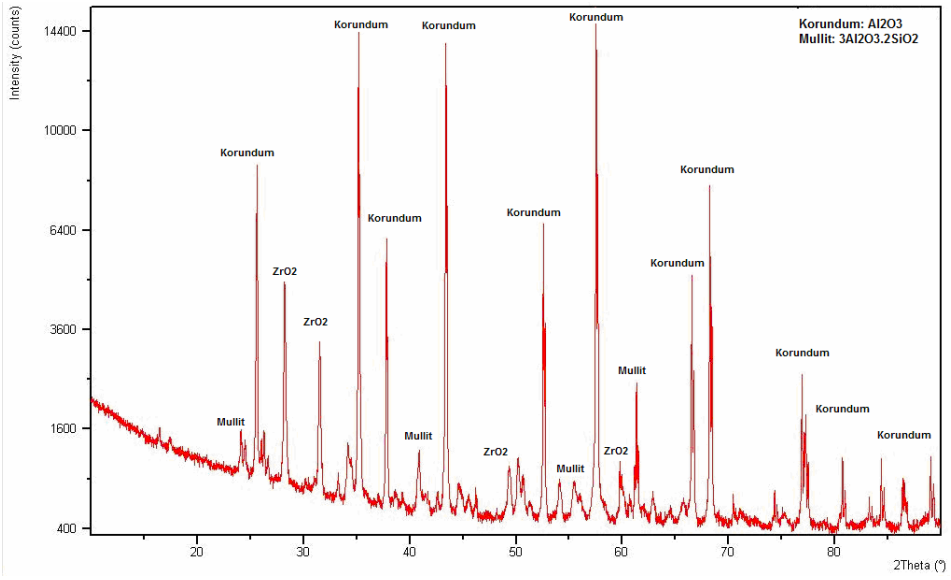
e) 1600^0C de 4 saat sinterlenmiş harman

Mikroyapılar incelendiğinde 1400 ve 1500^{0}C lerde yapılan 2 saatlik sinterlemenin istenen yapının oluşması için yeterli sıcaklık olmadığı gözlemlenmiştir.

Aşağıdaki Şekil 6.6'da sinterlenmemiş ve 1600^{0}C de 2 saat sinterlenmiş 4 nolu numunenin X-ışınları analizleri verilmiştir.



a

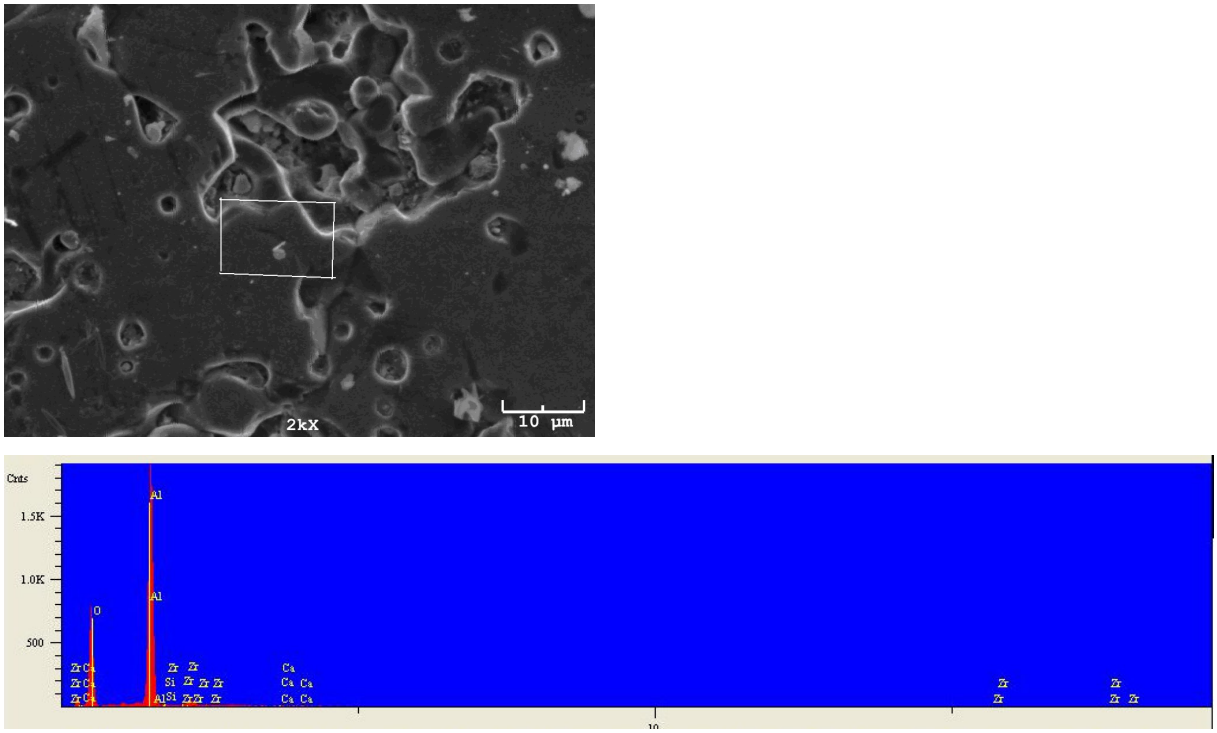


b

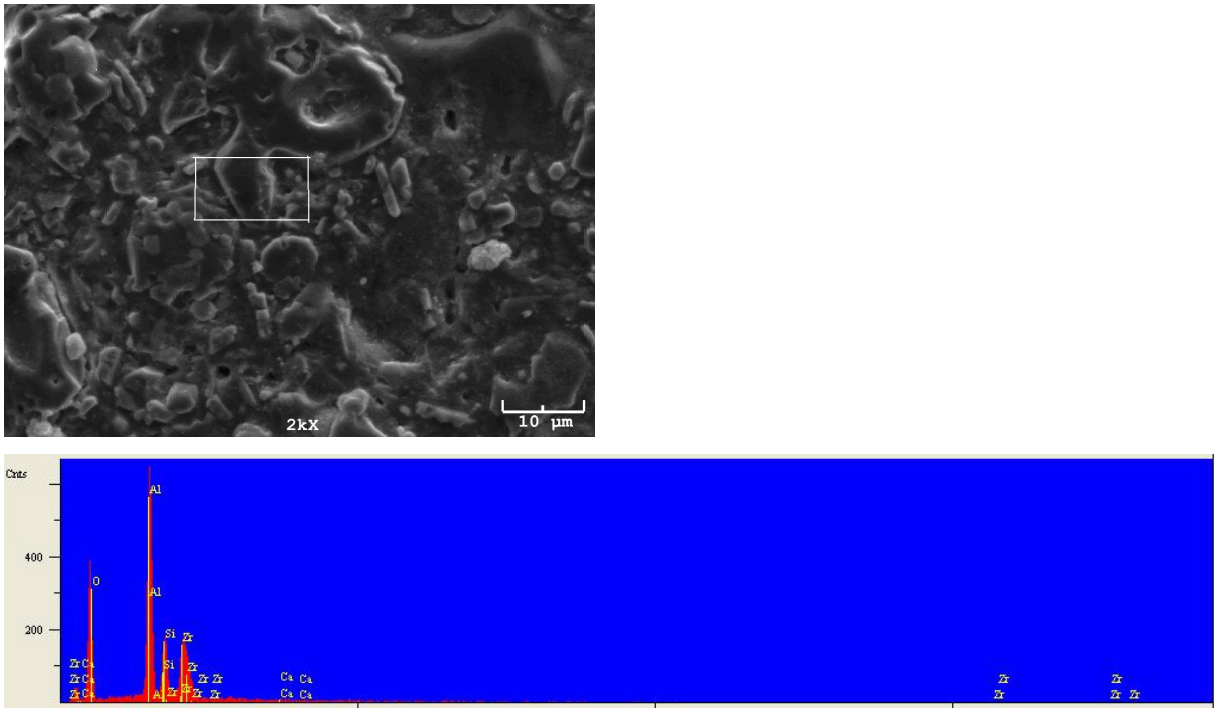
Şekil 6.6: 4 nolu numunenin X-ışınları analizi a) Sinterlenmemiş (110^{0}C de kurutulmuş) b) 1600^{0}C 2 saat sinterlenmiş

Sinterleme sırasında çimento parçalanıp kalsiyum alüminat oluşturmaktadır. Kalsiyum alüminatın miktarı küçük olduğundan x-ışınları analizinde gözlenmemiştir.

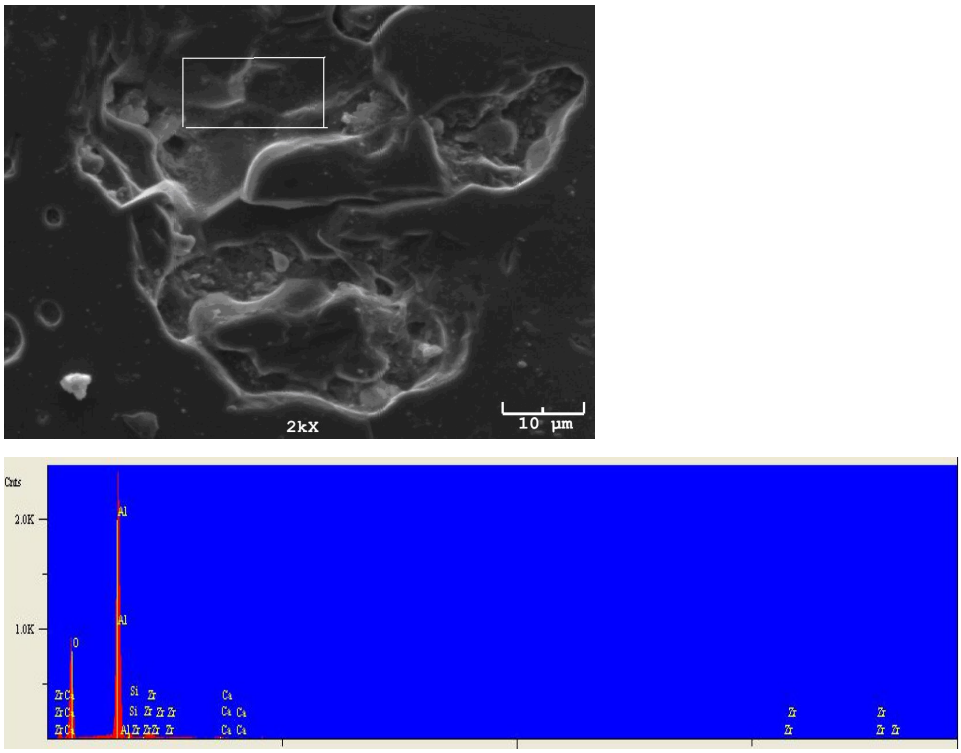
Aşağıda çeşitli sinterlemelerdeki farklı numunelerin taramalı elektron mikroskobundaki görüntüleri ve bu görüntülerde seçilen bölgelerin EDS analizleri verilmiştir.



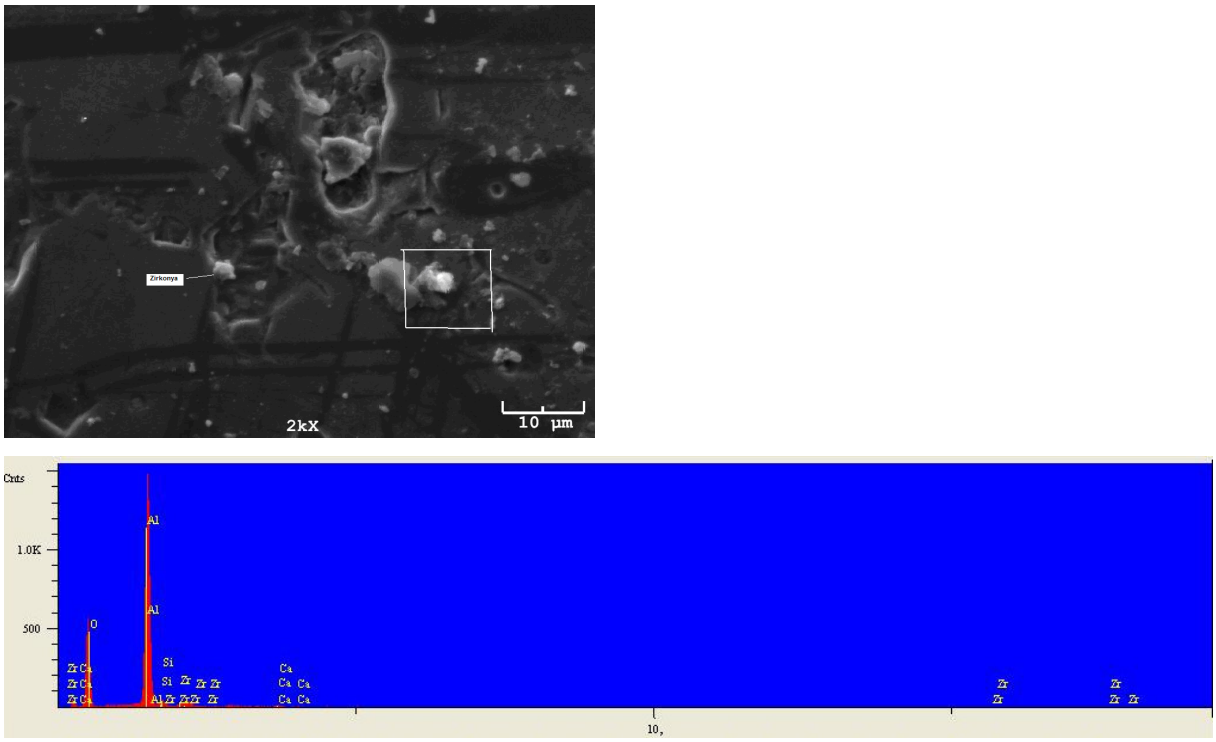
Şekil 6.7: Sinterlenmemiş 1 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeveli bölgenin EDS analizi



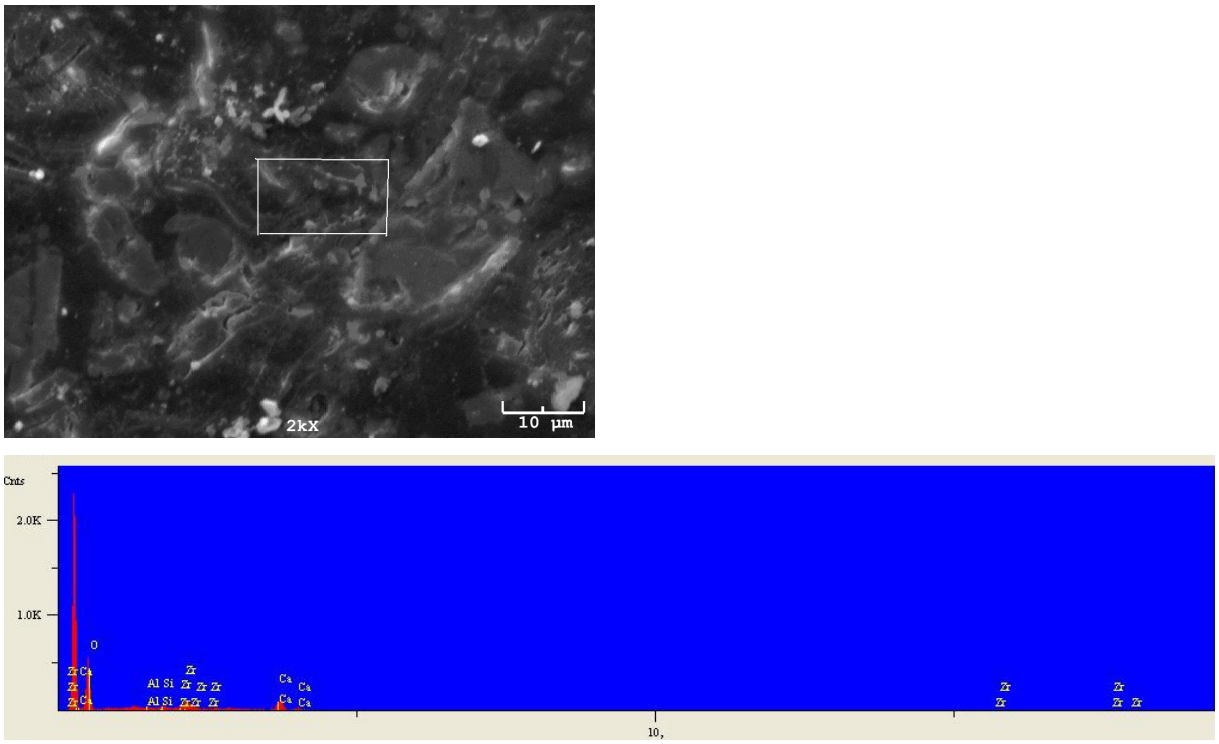
Şekil 6.8: Sinterlenmemiş 4 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeveli bölgenin EDS analizi



Şekil 6.9: 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş 1 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeve içindeki bölgenin EDS analizi



Şekil 6.10: 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş 4 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeve içindeki bölgenin EDS analizi



Şekil 6.11: 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş 5 nolu numunenin SEM görüntüsü ve çerçeve içindeki bölgenin EDS analizi

6.4 Termal Şok Testi Sonuçları ve Zirkonya-Mullit İlavesinin Termal Şok Dayanımına Etkisi

Daha önceden 1600^0C de 2 saatlik rejimle sinterlenmiş olan numunelere 1200^0C deki fırında 15 er dakikalık periyotlarla 5 döngü halinde yapılan termal şok testi sonucunda numunelerde çatlama gözlemlenmemiştir. Termal şok testinin ardından numunelere soğukta basma testi uygulanarak aşağıdaki eşitlikten her gruptaki numunenin soğukta basma kaybı N/mm^2 olarak hesaplanmıştır.

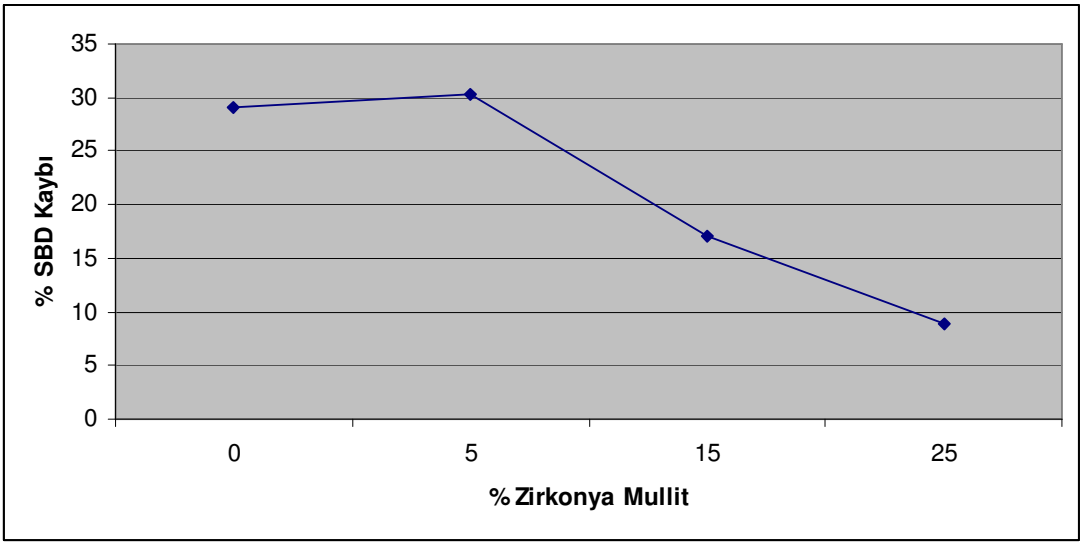
$$\text{SBD Kaybı} = (SBD_{ilk} - SBD_{son}) / SBD_{ilk} \quad X \quad 100$$

3 tane termal şok testi yapılmıştır. Aşağıdaki Tablo 6.3'de 1600^0C de 2 saat sinterlenen numunelerin termal şok öncesi ve sonrası soğukta basma dayanımı ortalama değerleri (N/mm^2) ve yukarıdaki eşitlikten hesaplanmış yüzde soğukta basma dayanımı kayıpları verilmiştir.

Tablo 6.3: Termal şok öncesi ve sonrası SBD değerleri ve % SBD kaybı

	ZrO_2 oranı	1600^0C-2saat	T.Ş Sonrası	SBD Kaybı (%)
1.Grup	TA +% 0 ZM	195,4	138,36	29,14
2.Grup	TA +% 5 ZM	139,42	98,06	30,35
3.Grup	TA +% 15 ZM	132,53	109,928	17,06
4.Grup	TA +% 25 ZM	100,71	91,812	8,88
5.Grup	RB +%25 ZM	161,37	136,48	15,2

Şekil 6.12'de ise kompozisyondaki zirkonya mullit yüzdesi ile % SBD kaybının değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 6.12: Zirkonya-mullit yüzdesi ile SBD kaybının değişimi

Grafikten görüldüğü üzere Z 72 ilavesi ile SBD kaybında düşme görülmüştür. Bu durum termal şoka uğrayan Z 72'li malzemenin nispeten daha az dayanım kaybına sahip olduğu anlamına gelmektedir. Tabular alümina agregalı 4.numunenin SBD kaybı, kalsine boksit agregalı 5. numuneye göre daha az olduğu görülmüştür.

Ayrıca termal şok testine tabi tutulan numunelerin termal şok sonrası su emme, porozite ve yoğunluk testleri yapılmıştır. Bu testler sonucu elde ettiğimiz değerler değerler aşağıdaki Tablo 6.4'de gösterilmiştir.

Tablo 6.4: 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş olan numunelerin termal şok testi öncesi ve sonrası su emme, porozite ve yoğunluk testleri sonuçları

Sinterleme sıcaklığı	**Özellikler**	**1.Grup**	**2.Grup**	**3.Grup**	**4.Grup**	**5.Grup**
T.Ş öncesi	Su emme (%)	4,46	5,28	5,51	5,26	3,47
T.Ş sonrası	Su emme (%)	4,74	5,38	5,09	4,98	4,15
T.Ş öncesi	Porozite (%)	14,14	16,29	16,76	16,23	10,8
T.Ş sonrası	Porozite (%)	14,79	16,55	15,79	15,4	12,64
T.Ş öncesi	Yoğunluk(g/cm^3)	3,17	3,09	3,04	3,09	3,11
T.Ş sonrası	Yoğunluk(g/cm^3)	3,12	3,08	3,1	3,09	3,05

Termal şok testi sonunda porozite ve su emme özelliklerinde değerler termal şok öncesi sonuçlara nazaran 1,2 ve 5 nolu numuneler artma gösterirken, zirkonya-mulliti fazla içeren 3 ve 4 nolu numunelerde olumlu olarak azalmaktadır. Aynı durum yoğunlukta da gözlemlenmiştir.1 nolu numunede yoğunluk azalması fazlayken, zirkonya-mullit içeren 2, 3 ve 4 nolu numunede bu azalma çok azdır.

Ayrıca tabular alumina agregalı % 25 zirkonya-mullit içeren numune yoğunluğunu korurken, kalsine boksit agregalı aynı oranda zirkonya-mullit içeren numunede belirgin bir yoğunluk azalması görülmektedir.

Bu durum bize tabular alüminanın kalsine boksite nazaran termal şok sonunda porozite, yoğunluk, su emme ve SBD kaybı bakımından daha üstün olduğunu anlatmaktadır.

6.5 Korozyon Testi Sonuçları ve Zirkonya-Mullit İlavesinin Korozyon Dayanımına Etkisi

Daha önceden 1600^0C de sinterlenmiş numuneler 1450^0 de 48 saat boyunca cam cürufa maruz bırakılarak korozyon testi yapılmıştır. Elmas diskle ortadan kesilen ve parlatılan numunelerin korozyon yüzeyine çeşitli incelemeler yapılmıştır. Aşağıda korozyon deneyi sonucu elmas diskle kesilen numunelerin genel görünümü verilmiştir.



Şekil 6.13: Korozyon testi sonunda elmas diskle dikey olarak kesilmiş numunelerin genel görünümü (1.'den 5.numuneye doğru soldan sağa sıralanmıştır)

Numunelerin yüzeyine bakıldığında renk farklığından dolayı korozyona uğramış kısım görülebilmektedir.

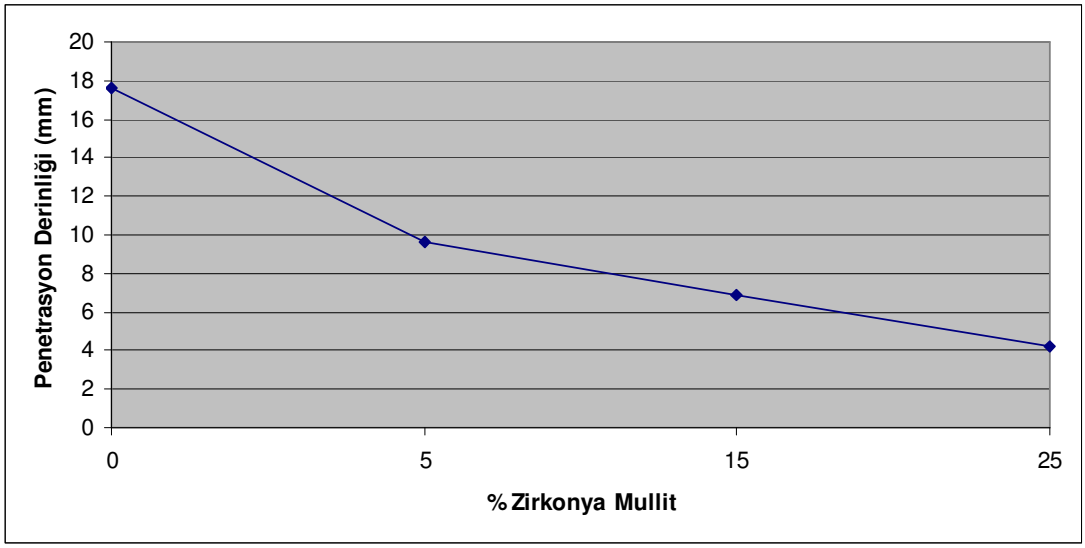
6.5.1 Zirkonya-Mullit Oranı ve Agreganın Cüruf Penetrasyon Derinliğine Etkisi

Korozyon deneyi sonucunda her numune için cüruf penetrasyon derinliği ölçülmüştür. Cüruf penatrasyon derinlikleri aşağıdaki Tablo 6.5'de verilmiştir.

Tablo 6.5: Her numuneye ait olan cam cüruf penetrasyon derinlikleri

Numune	**Penetrasyon Derinliği (mm)**
TA +%0 ZM	17,6
TA +%5 ZM	9,6
TA+ %15 ZM	6,85
TA +%25 ZM	4,2
RB +%25 ZM	4

Bu sonuçlardan görüleceği üzere kompozisyondaki zirkonya-mullit oranının artışına bağlı olarak cam cürufun numuneye yaptığı penetrasyonun derinliği azalmaktadır. Şekil 6.14'te bu değişimin grafiksel olarak gösterimi yer almaktadır.



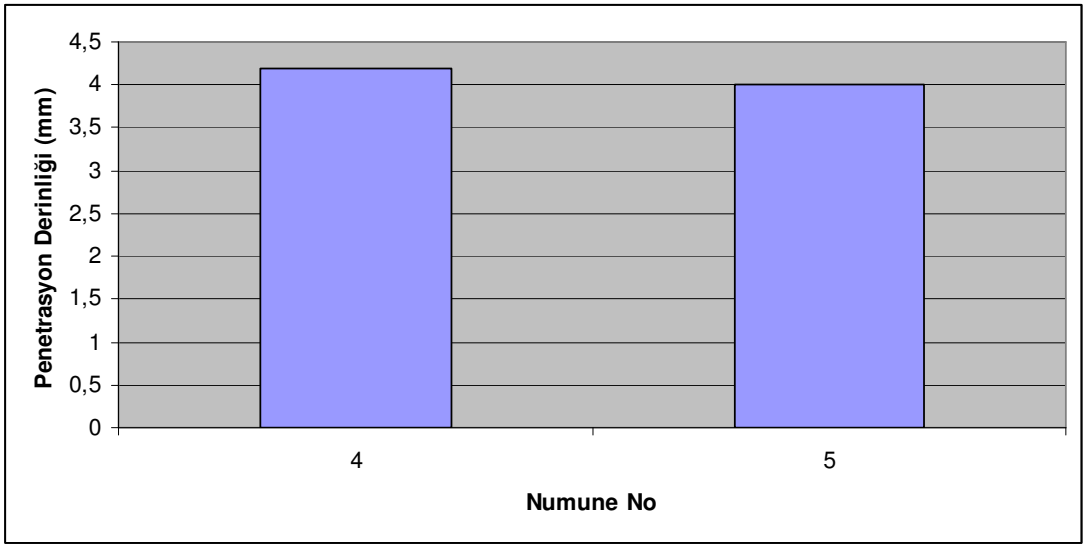
Şekil 6.14: Zirkonya-mullit oranıyla beraber penetrasyon derinliğinin değişimi

Şekil 6.15'de ise %25 zirkonya-mullit içeren yalnızca tabular alümina agregalı 4 ve rotary boksit agregalı 5 nolu numunenin gruplarının korozyon deneyi sonucundaki görünümü gösterilmiştir.



Şekil 6.15: Aynı oranda zirkonya-mullit içeren farklı agregalı 4 (soldaki) ve 5 (sağdaki) nolu numunelerin korozyon deneyi sonucundaki görünümü

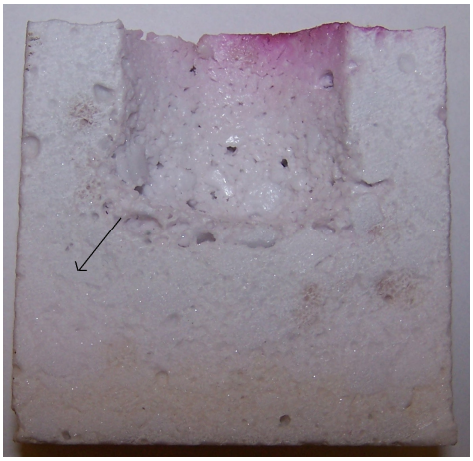
Resimden anlaşılacağı üzere % 25 zirkonya-mullit içeren rotary boksit agregalı 5 nolu numunenin yüzeyinde biraz cam kalmıştır. Aynı oranda zirkonya-mullit içeren tabular alüminalı 4 nolu numuneye göre daha küçük bir penetrasyon derinliğine sahiptir. Bu da bize rotary boksit agregalı numunenin tabular alümina agregalı numuneye göre daha iyi bir cüruf korozyon direnci olduğunu göstermiştir. Şekil 6.16'da bu fark grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.16: Aynı oranda zirkonya-mullit içeren farklı agregalı 4 ve 5 nolu numunelerin korozyon deneyindeki cüruf penetrasyon derinlikleri

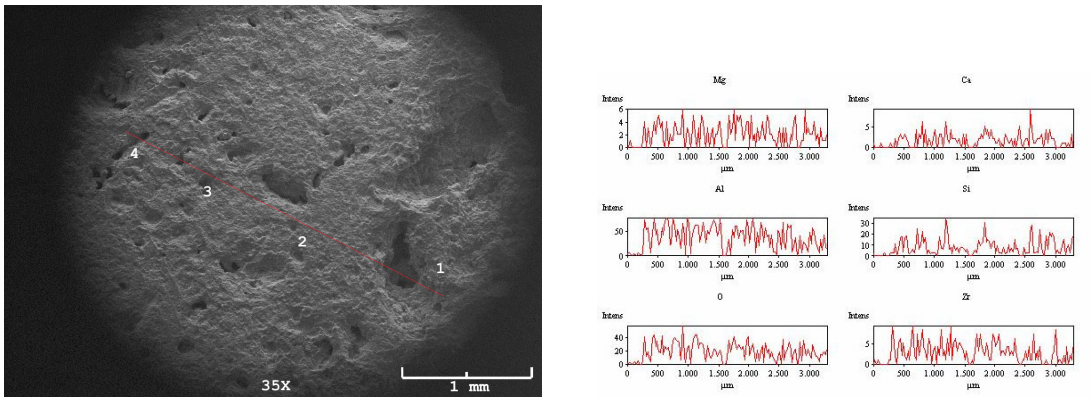
6.5.2 Korozyon Testi Sonunda 1. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları

Aşağıda Şekil 6.17'de korozyona maruz kalmış 1. grup numunenin elmas diskle kesildikten sonra gözlemlenen arakesiti görülmektedir.

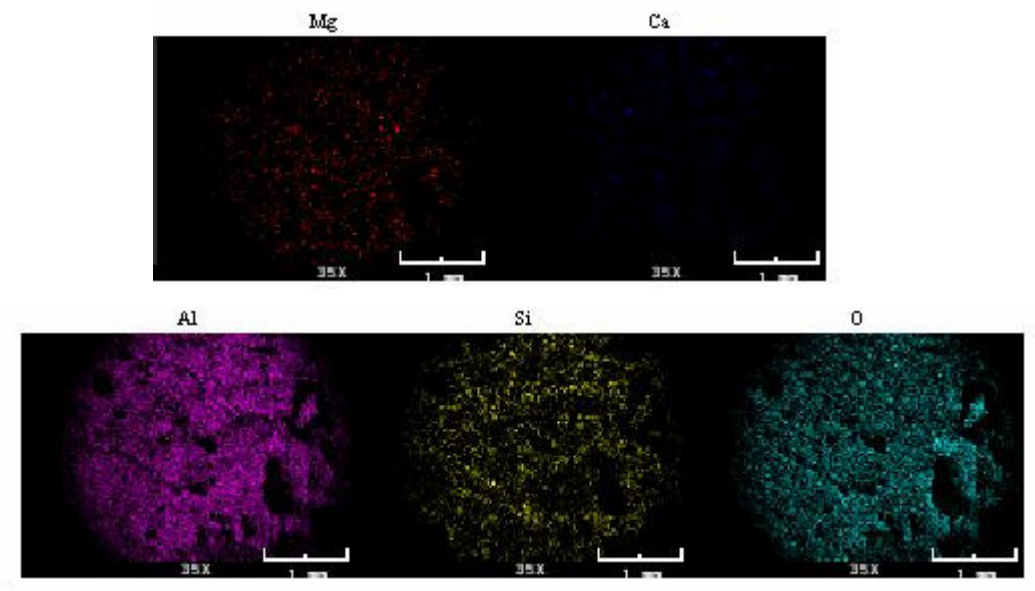


Şekil 6.17: Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 1. grup numune

Şekil 6.18'de ise taramalı elektron mikroskobunda korozyona uğramış 1. grup numuneye yapılan mikroyapı analizleri aşağıda verilmiştir. Yukarıda numunede okla gösterilen yöne doğru EDS ve çizgisel (line scan) analizler yapılmış ayrıca elementel olarak haritalama (mapping) yapılmıştır.



a



b

Element	(1) Ağırlıkça (%)	(2) Ağırlıkça (%)	(3) Ağırlıkça (%)	(4) Ağırlıkça (%)
O	63,967	63,919	59,247	63,188
Mg	0,264	0,096	0,326	0,047
Al	23,323	27,278	28,853	33,071
Si	11,360	8,174	10,785	3,465
Ca	1,087	0,532	0,789	0,229
Zr	-	-	-	

c

Şekil 6.18: Korozyona uğramış 1. grup numunenin SEM görüntüleri ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizleri a)Numunenin SEM de görüntüsü ve yapılan çizgisel analizi (line scan), b)Görüntüye yapılan elementsel haritalama (mapping) analizi c)Görüntüde işaretlenen 4 noktanın EDS analizleri

Şekil 6.19'da 1.grup numunenin korozyona uğramış kısmının optik mikroskopta elde edilen görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.19: 1.grup numunenin korozyona uğramış kısmının optik mikroskop görüntüsü

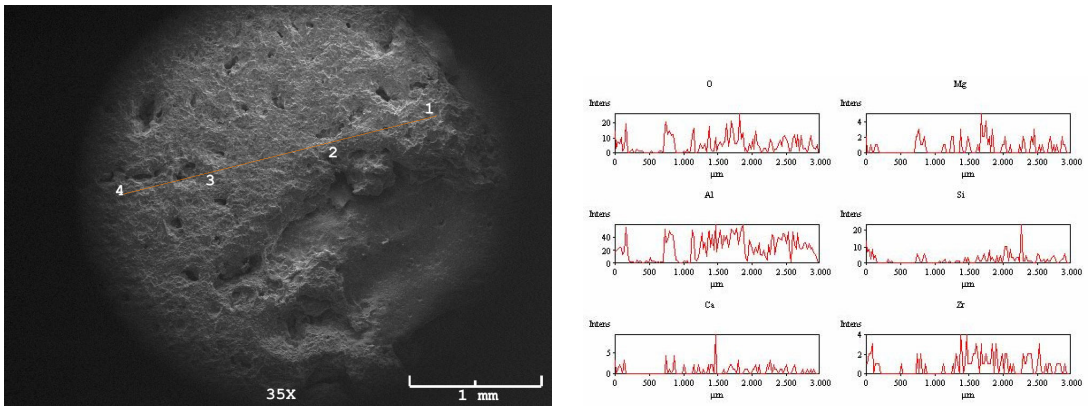
6.5.3 Korozyon Testi Sonunda 2. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları

Aşağıda Şekil 6.20'de korozyona maruz kalmış 2. grup numunenin elmas diskle kesildikten sonra gözlemlenen arakesiti görünmektedir.



Şekil 6.20: Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 2. grup numune

Şekil 6.21'de ise taramalı elektron mikroskobunda korozyona uğramış 2. grup numuneye yapılan mikroyapı analizleri aşağıda verilmiştir. Yukarıda numunede okla gösterilen yöne doğru EDS ve çizgisel (line scan) analizler yapılmıştır.



a

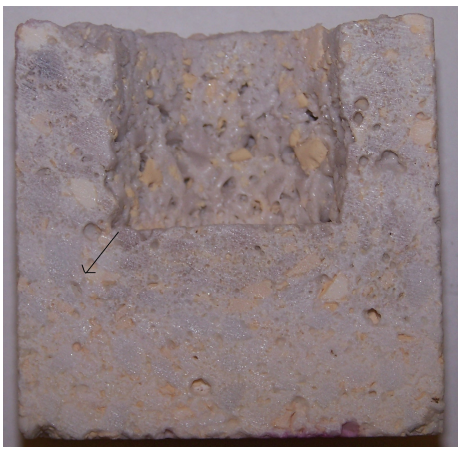
Element	(1) Ağırlıkça (%)	(2) Ağırlıkça (%)	(3) Ağırlıkça (%)	(4) Ağırlıkça (%)
O	60,556	60,032	59,402	53,133
Mg	0,102	0,252	0,043	0,245
Al	32,004	24,208	31,426	40,684
Si	3,660	11,116	5,205	1,376
Ca	0,701	1,698	0,312	0,326
Zr	2,987	2,689	3,612	4,237

b

Şekil 6.21: Korozyona uğramış 2. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri a)Numunenin SEM de görüntüsü ve yapılan çizgisel analizi (line scan), b) Görüntüde işaretlenen 4 noktanın EDS analizleri

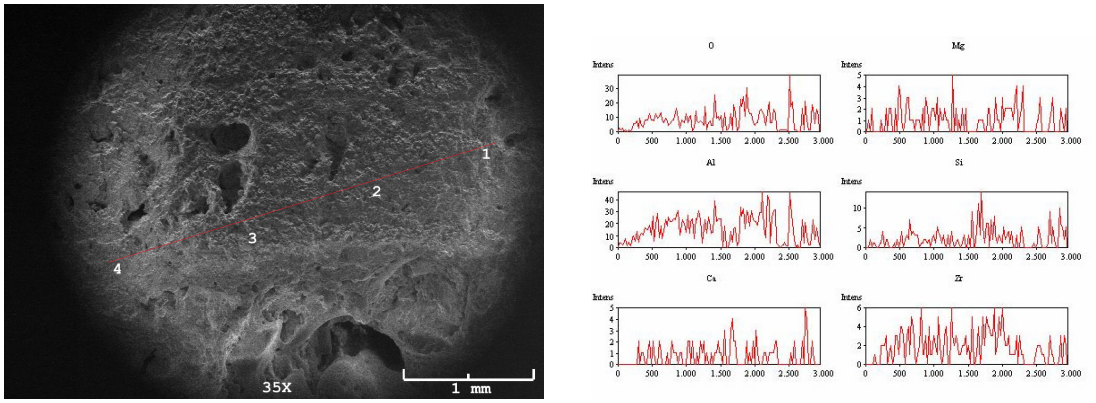
6.5.4 Korozyon Testi Sonunda 3.Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları

Aşağıda Şekil 6.22'de korozyona maruz kalmış 3. grup numunenin elmas diskle kesildikten sonra görülen arakesiti görünmektedir.



Şekil 6.22: Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 3. grup numune

Şekil 6.23'de ise taramalı elektron mikroskobunda korozyona uğramış 3. grup numuneye yapılan mikroyapı analizleri aşağıda verilmiştir. Yukarıda numunede okla gösterilen yöne doğru EDS ve çizgisel (line scan) analizler yapılmıştır.



a

Element	(1) Ağırlıkça (%)	(2) Ağırlıkça (%)	(3) Ağırlıkça (%)	(4) Ağırlıkça (%)
O	64,867	64,453	62,681	61,626
Mg	0,107	0,128	0,195	0,274
Al	25,154	19,577	24,774	21,860
Si	3,248	7,644	3,466	6,081
Ca	0,435	0,519	0,502	0,677
Zr	6,179	7,680	8,383	9,482

b

Şekil 6.23: Korozyona uğramış 3. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri a)Numunenin SEM de görüntüsü ve yapılan çizgisel analizi (line scan), b) Görüntüde işaretlenen 4 noktanın EDS analizleri

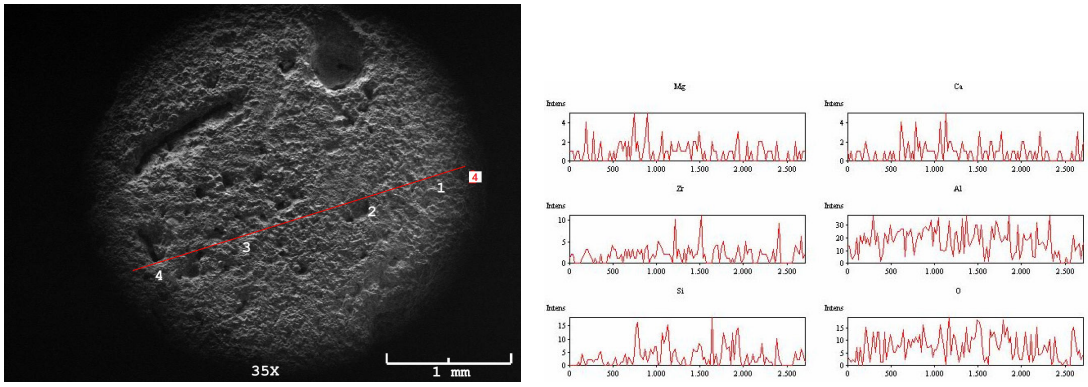
6.5.5 Korozyon Testi Sonunda 4. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları

Aşağıda Şekil 6.24'de korozyona maruz kalmış 4. grup numunenin elmas diskle kesildikten sonra görülen arakesiti görünmektedir.



Şekil 6.24: Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 4. grup numune

Taramalı elektron mikroskobunda korozyona uğramış 4. grup numuneye yapılan mikroyapı analizleri aşağıda verilmiştir. Yukarıda numunede okla gösterilen yöne doğru EDS ve çizgisel (line scan) analizler yapılmıştır.

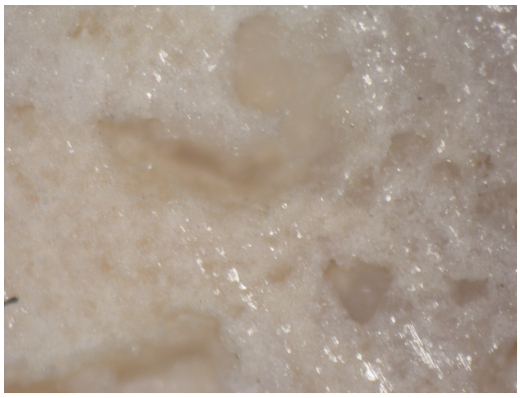


a

Element	(1) Ağırlıkça (%)	(2) Ağırlıkça (%)	(3) Ağırlıkça (%)	(4) Ağırlıkça (%)
O	63,127	61,958	60,226	62,883
Al	26,090	27,095	23,632	21,183
Si	4,594	3,085	7,249	5,197
Ca	0,654	0,573	0,680	0,677
Zr	5,090	6,873	8,018	9,167

b

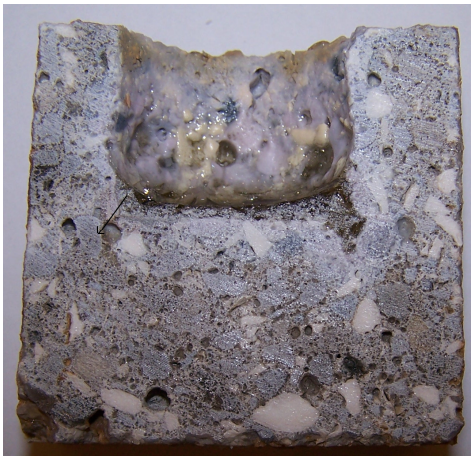
Şekil 6.25: Korozyona uğramış 4. grup numunenin SEM görüntüleri ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizleri a)Numunenin SEM de görüntüsü ve yapılan çizgisel analizi (line scan), b) Görüntüde işaretlenen 4 noktanın EDS analizleri



Şekil 6.26: Korozyona uğramış bölgenin optik mikroskopla görünümü

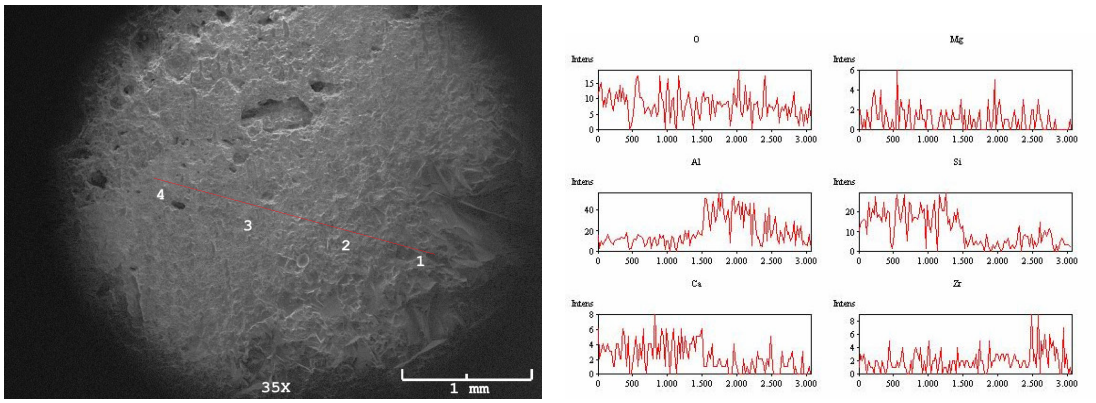
6.5.6 Korozyon Testi Sonunda 5. Grup Numuneye Uygulanan Analiz Sonuçları

Şekil 6.27'de korozyona maruz kalmış 5. grup numunenin elmas diskle kesildikten sonra görülen arakesiti görünmektedir.

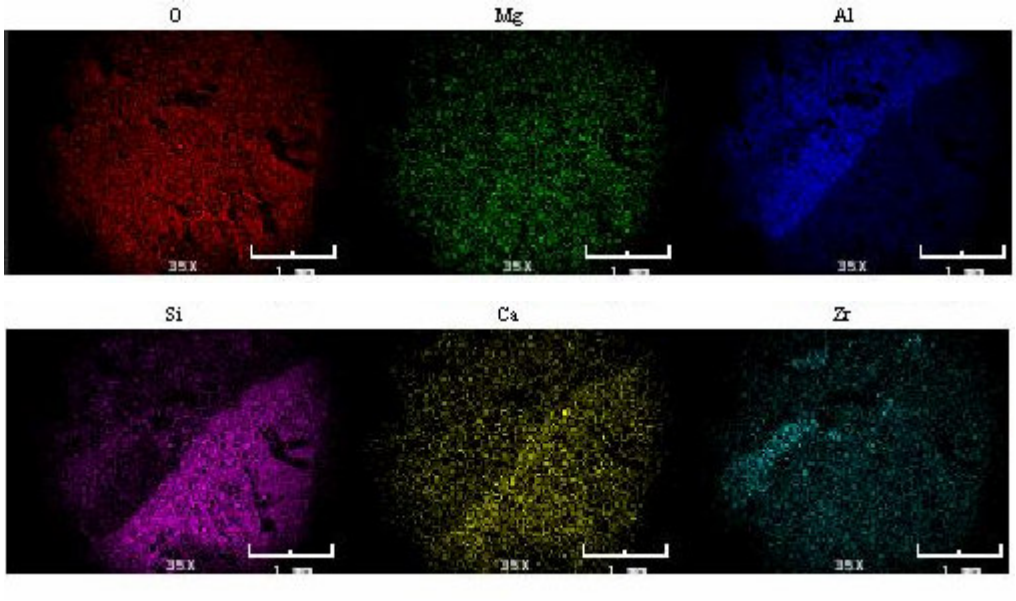


Şekil 6.27: Korozyon deneyi sonrası elmas diskle kesilmiş 5. grup numune

Taramalı elektron mikroskobunda korozyona uğramış 5. grup numuneye yapılan mikroyapı analizleri Şekil 6.28'de verilmiştir. Yukarıda numunede okla gösterilen yöne doğru EDS ve çizgisel (line scan) analizler yapılmış ayrıca elementel olarak haritalama (mapping) yapılmıştır.



a



b

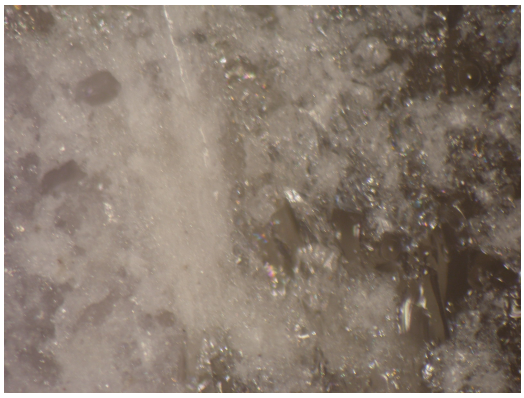
Element	(1) Ağırlıkça (%)	(2) Ağırlıkça (%)	(3) Ağırlıkça (%)	(4) Ağırlıkça (%)
O	69,394	67,010	65,922	64,804
Mg	0,556	0,737	0,501	0,101
Al	7,699	10,010	13,159	13,726
Si	16,373	14,905	7,776	6,530
Ca	1,481	1,634	0,936	0,766
Zr	4,498	5,704	11,706	14,072

c

Şekil 6.28: Korozyona uğramış 5. grup numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri a)Numunenin SEM de görüntüsü ve yapılan çizgisel analizi (line scan), b) Görüntüye yapılan elementsel haritalama (mapping) analizi c) Görüntüde işaretlenen 4 noktanın EDS analizleri

EDS analizlerinde görüldüğü gibi en sağdaki 1 nolu işaretlenmiş olan bölgeden en soldaki 4 nolu bölgeye doğru zirkonya gidildikçe artmaktadır. Numunenin asıl bileşimine doğru bir değişim görülmüştür. Bu bileşim değerine korozyona uğramamış bölgeye ulaştığında sahip olacaktır.

Şekil 6.29'da korozyona uğramış bölgenin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.29: Korozyona uğramış bölgenin optik mikroskopla görünümü

7. GENEL SONUÇLAR

1) 1600^0C de 2 saat sinterlenmiş numuneler en yüksek soğukta basma dayanımına sahip olmuşlardır. Bu nedenle sinterleme rejimi olarak 1600^0C de 2 saatlik sinterleme seçilmiştir.

2) Zirkonya-mullit ilavesine bağlı olarak soğukta basma dayanımının azaldığı görülmüştür.

3) % 47 rotary boksit ve % 25 Z 72 içeren 5 nolu numune grubunun , % 47 tabular alumina ve % 25 Z 72 içeren 4 nolu numune grubundan daha iyi bir soğukta basma dayanımına sahip olduğu görülmüştür.

4) 1400^0Cve 1500^0C de 2 saatlik sinterlemelerin numuneler için yeterli bir sinterleme olmadığı görülmüştür.

5) 1600^0C de sinterlenen numuneler diğer numunelere göre daha düşük poroziteye, daha düşük su emmeye ve daha yüksek yoğunluk değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

6) Zirkonya-mullit ilavesi ile porozitenin çok az arttığı buna karşın yoğunluğun yok denecek kadar az düştüğü su emmenin ise çok az arttığı görülmüştür

7) Agrega olarak rotary boksit kullanılan 5 nolu numunenin içinde bulunan safsızlıklar sinterleme sırasında porları doldurduğundan dolayı, agrega olarak tabular alümina kullanılan 4 nolu numuneye göre daha az porozite ve su emmeye sahip olduğu, bunun yanında yoğunluk değerlerinin ise hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

8) Zirkonya-mullit ilavesi ile termal şok testi sonrasındaki % SBD kaybında azalma görülmüştür.

9) Tabular alümina agregalı numunede rotary boksit agregalı numuneye göre daha az % SBD kaybı görülmüştür.

10) Termal şok testi sonunda porozite ve su emme özellikleri değerleri termal şok öncesi sonuçlara nazaran 1, 2 ve 5 nolu numuneler artma gösterirken, zirkonya-mullitce fazla 3 ve 4 nolu numunelerde olumlu olarak azalmıştır.

11) Termal şok testi sonrası zirkonya-mullit içermeyen numunede daha fazla yoğunluk kaybı gözlenmiştir.

12) Tabular alüminanın kalsine boksite nazaran termal şok sonunda hem porozite, yoğunluk, su emme ve SBD kaybı bakımından daha üstün olduğu görülmüştür.

13) Korozyon deneyinde cüruf penetrasyon derinliğinin zirkonya-mullit ilavesi ile düştüğü görülmüştür. Başka bir deyişle zirkonya-mullit ilavesi cüruf korozyon direncini arttırmıştır.

14) % 25 zirkonya-mullit içeren rotary boksit agregalı numunenin aynı oranda zirkonya-mullit içeren tabular alümina agregalı numuneye göre daha iyi bir korozyon direnci göstermiştir.

15) Genel olarak sonuçlara bakıldığında toplamda en iyi özellikleri 4 nolu numunenin gösterdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Schacht, C.A.,** 2004. Refractories Handbook, CRC Pres, Pittsburgh.

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

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

[4] **Banerjee, S.,** 1998. Monolithic Refractories, American Ceramic Society,World Scientific Publishing, New Jersey.

[5] DPT 9. Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2006.

[6] **Karadeniz, E.,** 2003. Alümina Esaslı Düşük Çimentolu Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakterlerin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Zawrah, M. F.,** 2007. Effect of Zircon Additions on Low and Ultra-low Cement Alumina and Bauxite Castables, *Ceramics International*, **33**, 751-759.

[8] **Yeprem, H. A.,** 2003. Yerli Boksitlerin Dökülebilir Refrakterlerde Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması, Y.T.Ü Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Malzeme Müh. Bölümü, İstanbul.

[9] **Mhyre, B., Sunde, K.,** 1992. Tabular Alumina Based Refractory Castables Part 1, The Fine Art of Eklem Refractories.

[10] **Chesters, J. H.,** 1973. Refractories Production and Properties, The Metals Society, London.

[11] **Carniglia, S. C., Barna G. L.,** 1992. Handbook of Industrial Refractories Technology:Principles, Types, Properties and Applications, Noyes Publications, London.

[12] **Zhou, X., Sankarayanane, K., Rigaud, M.,** 2004. Design of Bauxite-based Low-cement Pumpable Castables:A Reological Approach, *Ceramics International*, **30***,* 47-55.

[13] www.ceramicindustry.com, 2007.

[14] http://www.azom.com, 2007.

[15] **Bugajski, M., Schwaiger, R.,** 1996. Self Flowing Castables, Veitsch-Radex Rundschau, Austria.

[16] **Keegan, N.,** 1998. Raw Materials For the Refractories İndustry, İndustrial Minerals Raw Materials Survey, Metal Bulletin PLC, United Kingdom.

[17] **Sarıdede, N. S., Birol, B.,** Özel Alüminalar 1, Kalsine Alüminalar, http://www.metalurji.org.tr, 2007.

[18] **Hart, L. D.,** 1990. Production Processes, Properties and Applications for Tabular Alumina Refractory Aggregates, Alumina Chemical Science and Technology Handbook, Wiley-American Ceramic Society, USA.

[19] **İnel, İ.,** 1997. Teknoloji ve Refrakter Hammaddeler, 2. Endustriyel Ürünler Sempozyomu, MTA, Ankara.

[20] **Açma E**., 2005. Demir Dışı Metaller Ders Notları, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[21] **Nikishawa, A.,** 1984. Technology of Monolithic Refractories, Plibrico Japan Company, Japan.

[22] **Aksel, C.,** 2002. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal Shock Behaviour of Alumina-mullite Refractory materials, *Ceramics İnternational,* **29***,* 183-189.

[23] http://www.nabaltec.de, 2007.

[24] **Kocabağ, D.,** 2000. Cam Fırınları: Malzemeler, Teknolojiler, Prosesler, ETAM, Eskişehir.

[25] **Aksel, C.,** 2003. The microstructural Features of an Alumina-mullite-zirconia Refractory Material Corroded by Molten Glass, *Ceramics İnternational,* **29***,* 305-309.

[26] http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconia, 2007.

[27] www.accuratus.com, 2007.

[28] **Mhyre, B., Sandberg, B.,** 1994. Microsilika, A versatile refractory raw material, The fine art of Elkem refractories.

[29] **Üstünbaş, S., İnel, İ., Albayrak, M.,** Refrakterin Parlayan Yıldızı:Spinel, 2. Hammaddeler Sempozyumu 1997, İzmir.

[30] **Zawrah M., F., Khalil, N.,** 2001. Effect of mullite formation on properties of refractory castables. *Ceramics International*, **27***,* 689-694.

[31] **Jain, D. C.,** 1995**.** Comparision of Various High-Alumina Aggregates in 90% Ultra Low Cement Castable and Blast Furnace Trough and Runner Castable, *Ceramic Eng. Sci. Proc.*, **16**, 169-177.

[32] **Özen, İ.,** 1998. Magnezit-Karbon Refrakterlerde Granülasyon İncelemesi ve Antioksidan, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] **Norton, F. H.,** 1974**.** Elements of Ceramics, Second Edition, Addison-Wesley Publishing, Canada.

[34] **Mhyre, B.,** 1994. The Effect of Particule Size Disturibition on Flow of Refractory Castables.

[35] **Banerjee, S.,** 1993. Thermal and Corrosion Properties of Monolithic Refractories for İron and Steel Aplicationss, *Key engineering materials*, **88**, 1-20.

[36] Refractories Handbook, 1994, Technical Association of refractories, Japan

[37] **Şan, İ.**, 1998. Cam Sanayi Sektör Araştırması, T.C.Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Ankara.

[38] Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu: Cam Sanayi, 2001, Ankara.

[39**] Persson, H. R.,** 1983. Glass Technology Manufacturing and Properties, Cheongmoon Publishing, Seoul.

[40] Energetics Inc., 2002. Energy and Environmental Profile of U.S. Glass Industry, Maryland.

[41] http://www.epa.gov, 2007.

[42] **İzmirlioğlu, E. B.,** 2001. Cam Ergitme Fırını Üst Yapı Refrakterleri İçin Testler, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[43] **Günther, R.,** 1958. Glass Melting Tank Furnaces, Society of Glass Technology, Clochester.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Uşak'ta doğmuştur. 2001 yılında Uşak Orhan Dengiz Anadolu Lisesi'nden mezun olmuştur. 2006 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamlamış, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Yüksek lisans eğitimini 2008 yılında bitirme durumundadır.