



**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MÜLLİT-SPİNEL TABANLI REFRAKTERLERE
ALÜMİNA SİLİKA İLAVESİNİN
REFRAKTERLİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih TONBAKTEPE

(201392061005)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali ÖZER

SİVAS

MAYIS 2019

Fatih TONBAKTEPE'nin hazırladığı ve “**MÜLLİT-SPİNEL TABANLI REFRAKTERLERE ALÜMİNA VE SİLİKA İLAVESİNİN REFRAKTERLİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Doç. Dr. Ali ÖZER**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Fatih APAYDIN**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Fatih TONBAKTEPE, 2019

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

.../.../2019

Fatih TONBAKTEPE

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, vermiş olduğu bilgiler, göstermiş olduğu ilgi, destek ve tüm yardımları için çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Ali ÖZER 'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince deneyimleri ile yol gösteren ve hammadde temini konusunda yardımcı olan Söğüt Refrakter Malzemeleri (SÖRMAŞ) A.Ş. 'de Üretim Mühendisi (Seramik Mühendisi) olarak görev yapan sevgili dostum Koray KAYA 'ya;

Yine deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen; Arş. Gör. Dr. Kerim Emre ÖKSÜZ 'e, Arş. Gör. Dr. Kürşad Oğuz OSKAY 'a ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümün 'deki saygı değer hocalarıma, öğrenci arkadaşlarıma, yanımda ve yakınımda olan herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışma sırasında bana her anlamda destek olan, sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, moral ve motivasyon kaynaklarım; canım eşim ve kızlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Sizi çok seviyorum. İyi ki varsınız.

ÖZET

MÜLLİT-SPİNEL TABANLI REFRAKTERLERE ALÜMİNA VE SİLİKA İLAVESİNİN REFRAKTERLİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Fatih TONBAKTEPE

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZER

2019, 86+xiv sayfa

Refrakterler, yüksek sıcaklık işlemlerinin gerçekleştiği fırın sistemlerinin iç astarlarını oluşturan ve bu sayede metal astarın dayanamayacağı sıcaklıklarda üretimin gerçekleşebilmesini sağlayan ekonomik endüstriyel malzemelerdir. Refrakter malzemelerin performansını arttırmak ve kullanılan proseslerde refrakter malzeme kaynaklı duruşları minimuma indirmek için refrakter malzemeler üzerinde pek çok ürün geliştirme ve yeni ürün çalışmaları yapılmıştır. 20. yy. sonlarına doğru Japonlar tarafından geliştirilen magnezya spinel refrakterler, başta çimento döner fırınlarında olmak üzere yaygın olarak kullanılmaktadır. Müllit; yüksek mukavemetli, düşük termal iletkenliğe sahip, gözenekli, hacim kararlılığı ve yüksek sıcaklıklarda akışkanlara direnci ile dikkat çekmektedir. Spinel ise termal genleşmeyi karşılama, çatlak gelişimine karşı durma açısından yüksek performans gösterdiği bilinmektedir.

Bu çalışmada müllit ve spinel tabanlı refrakterlere; alümina ve silika ilavesinin farklı sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mikro yapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu özellikler; gözeneklilik, yoğunluk, su emme, basma mukavemeti, kristal faz oluşumu (XRD) ve mikro yapısal analiz (SEM) ile belirlenerek refrakter malzeme özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak spinel müllit karışımlarının yüksek sıcaklıkta kullanımı için ortalama 1300 °C ve 1400 °C 'nin üst limit olabileceği yönünde değerlendirme yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Refrakter, Müllit, Spinel, Alümina, Silika

ABSTRACT

THE EFFECT OF ALUMINA SILICA ADDITION ON THE REFRACTORIES AND MECHANICAL PROPERTIES OF MULLIT-SPINEL BASED REFRACTORIES

Fatih TONBAKTEPE

Master of Science Thesis

Department of Metallurgy and Material Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali ÖZER

2019, 86+xiv pages

Refractories are economical and industrial materials that form the inner liner of the kilns in which high temperature processes take place and thus they make producing ceramics or molten metals possible in higher temperatures that inner liner can't tolerate. Many new product and product development studies have been done on refractories to improve their performance and to minimize the problems originating from them. In late 20th century, Magnesia spinel refractories formed by Japanese, especially in cement rotary kilns, are used widely. Mullite takes attention with its high strength, low thermal conductivity, porous volume stability and resistance to fluids in high temperatures. Spinel is known with its high performance in supplying the thermal expansion and resisting to crack formation.

In this work, depending on various sintering temperatures, the microstructural and mechanical properties of the addition the alumina and silica to the mullite and spinel based refractories has been analyzed. The effects of these features to the refractory material have been searched by qualified with the porosity, density, water-absorption, compression strength, crystalline phase development (XRD) and microstructural analysis (SEM). The final decision was that of an average of 1300°C and 1400°C can be the upper limit for high temperature use of spinel mullite mixtures.

Key Words: Refractories, Mullite, Spinel, Alumina, Silica

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK	v
TEŞEKKÜR	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. REFRAKTER MALZEMELER	3
2.1 Refrakter Malzeme Tanımı	3
2.2 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması	4
2.2.1 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma	5
2.2.2 Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma	5
2.2.3 Hammadde Orijinine Göre Sınıflandırma	6
2.2.4 Ergime Noktasına Göre Sınıflandırma	6
2.2.5 ISO ve TSE'ye Göre Tanımlama ve Sınıflandırma	6
2.3 Önemli Refrakter Malzemeler	7
2.3.1 Alümina-Silikat Refrakter Malzemeler	8
2.3.1.1 Yüksek Alümina	8
2.3.1.2 Şamot	9
2.3.1.3 Semi-Silika (Yarı Silika) Malzemeler	10
2.3.1.4 Silika Malzemeler	11
2.3.1.5 İzolasyon Ateş Tuğlaları	11
2.3.1.6 Aside Dayanıklı Malzemeler	12
2.3.1.7 Özel Tip Refrakterler	12
2.3.2 Bazik Refrakter Malzemeler	13
2.3.2.1 Magnezit	14
2.3.2.2 Magnezit-Krom	17
2.3.2.3 Magnezit-Karbon	18
2.3.2.4 Ziftli-Zift Emprenye	19
2.3.2.5 Dolomit	20
2.3.2.6 Forsterit	21
3. MÜLLİT/SPİNEL KOMPOZİT MALZEMENİN TEMEL BİLEŞENLERİ	22
3.1 Müllit	22
3.1.1 Müllit Sentezi	23
3.2 Spinel	26
4. FAZ SİSTEMLERİ	29
4.1 İkili Sistemler	29
4.1.1 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ İkili Faz Diyagramı	29
4.1.2 MgO-Al ₂ O ₃ İkili Faz Diyagramı	30
4.2 Üçlü Sistemler	31
4.2.1 MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Üçlü Faz Diyagramı	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
5.1 Kullanılan Hammaddeler	34

5.2 Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımı	34
5.3 Numuneleri Hazırlanması	36
5.4 Sinterleme	37
5.5 Numunelere Yapılan Testler	38
5.5.1 Su Emme	38
5.5.2 Soğukta Basma Mukavemeti	39
5.5.3 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	40
5.5.4 X-Işınları Difraktometresi (XRD)	41
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
6.1 Son Ürün Analizi	42
6.1.1 Su Emme Testi	43
6.1.2 Basma Mukavemeti Testi	43
6.1.3 SEM Görüntüleri	49
6.1.3.1 S-2 Kodlu Numune	50
6.1.3.2 S-6 Kodlu Numune	54
6.1.3.3 S-8 Kodlu Numune	57
6.1.3.4 S-9 Kodlu Numune	61
6.1.3.5 S-12 Kodlu Numune	65
6.1.3.6 S-13 Kodlu Numune	68
6.1.3.7 S-16 Kodlu Numune	72
6.1.3.8 S-17 Kodlu Numune	75
6.1.4 XRD Analizleri	78
6.1.4.1 S-2 Kodlu Numune	78
6.1.4.2 S-8 Kodlu Numune	79
6.1.4.3 S-12 Kodlu Numune	80
6.1.4.4 S-16 Kodlu Numune	81
6.1.4.5 S-17 Kodlu Numune	82
6.2 Sonuç ve Öneri	83
KAYNAKLAR	84

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Sanayi dallarına göre refrakter kullanım oranları	4
Şekil 4.1 Al ₂ O ₃ - SiO ₂ ikili faz diyagramı	30
Şekil 4.2 MgO-Al ₂ O ₃ ikili faz diyagramı	31
Şekil 4.3 a) Üçlü ötektik noktaya sahip olan (Sıvı→α + β + γ), α, β, γ katı eriyiklerini içeren üç boyutlu üçlü denge diyagramı, b) Üçlü diyagramın likidüs yüzeylerinin izdüşümü	32
Şekil 4.4 MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Üçlü Faz Diyagramı	33
Şekil 5.1 Hammadde Tane Boyut Dağılımı Grafiği	35
Şekil 5.2 (a) Kalıp (60×60 (mm)), (b) Hidrolik Pres	37
Şekil 5.3 Sinterleme Rejimi	37
Şekil 5.4 S-8 kodlu (%50 -100 µm Şamot, %50 Manyezit) sinterlenmiş numuneler	38
Şekil 5.5 S-6 kodlu (%40 -100 µm Şamot, %60 Müllit-1500 °C) numune	39
Şekil 5.6 Soğukta kırılma mukavemeti cihazı resmi	40
Şekil 5.7 (a) Taramalı elektron mikroskobu, b) Quorum K150 Kaplama Cihazı ..	41
Şekil 6.1 Çalışmada kullanılan 1500 °C sinter numuneler	42
Şekil 6.2 S-2 (%60 -100 µm Şamot - %40 Müllit) kodlu numune basma dayanımı grafiği	45
Şekil 6.3 S-6 (%40 -100 µm Şamot - %60 Müllit) kodlu numune basma dayanımı grafiği	46
Şekil 6.4 S-8 (%50 -100 µm Şamot - %50 Manyezit) kodlu numune basma dayanımı grafiği	46
Şekil 6.5 S-9 (%40 -100 µm Şamot - %60 Manyezit) kodlu numune basma dayanımı grafiği	47
Şekil 6.6 S12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune basma dayanımı grafiği	47
Şekil 6.7 S13 (%60-20-20 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune basma dayanımı grafiği	48
Şekil 6.8 S-16 (%40 Manyezit - %60 Boksit) kodlu numune basma dayanımı grafiği	48
Şekil 6.9 S-17 (%50 Müllit - %25 Manyezit - %25 Boksit) kodlu numune basma dayanımı grafiği	49
Şekil 6.10 S-2 (%60 -100 µm Şamot - %40 Müllit) kodlu numune SEM görüntüleri	50
Şekil 6.11 S-2 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	52
Şekil 6.12 S-2 (1400 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	53
Şekil 6.13 S-6 (%40 -100 µm Şamot-%60 Müllit) kodlu numune SEM görüntüleri	54
Şekil 6.14 S-6 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	55
Şekil 6.15 S-6 (1400 °C) SEM görüntüsü	56
Şekil 6.16 S-6 (1400 °C) EDX analizi	56
Şekil 6.17 S-8 (%50 -100 µm Şamot - %50 Manyezit) kodlu numune SEM görüntüleri	57
Şekil 6.18 S-8 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	59
Şekil 6.19 S-8 (1300 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	60
Şekil 6.20 S-9 (%40 -100 µm Şamot - %60 Manyezit) kodlu numune SEM görüntüleri	61

Şekil 6.21	S-9 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	63
Şekil 6.22	S-9 (1500 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	64
Şekil 6.23	S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune SEM görüntüleri	65
Şekil 6.24	S-12 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	66
Şekil 6.25	S-12 (1200 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	67
Şekil 6.26	S-13 (%60-20-20 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune SEM görüntüleri	68
Şekil 6.27	S-13 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	69
Şekil 6.28	S-13 (1200 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	70
Şekil 6.29	S-16 (%40 Manyezit - %60 Boksit) kodlu numune SEM görüntüleri ..	72
Şekil 6.30	S-16 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	73
Şekil 6.31	S-16 (1400 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	74
Şekil 6.32	S-17 (%50 Müllit - %25 Manyezit - %25 Boksit) kodlu numune SEM görüntüleri	75
Şekil 6.33	S-17 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri	76
Şekil 6.34	S-17 (1300 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	77
Şekil 6.35	S-17 (1500 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi	77
Şekil 6.36	S-2 (%60 -100 µm Şamot - %40 Müllit) kodlu numune 1300-1500 °C XRD Analizi	78
Şekil 6.37	S-8 (%50 -100 µm Şamot - %50 Manyezit) kodlu numune (1200- 1300-1400 °C) XRD Analizi	79
Şekil 6.38	S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune (1200-1300-1400-1500 °C) XRD Analizi	80
Şekil 6.39	S-16 (%40 Manyezit - %60 Boksit) kodlu numune (1200-1300-1400- 1500 °C) XRD Analizi	81
Şekil 6.40	S-17 (%50 Müllit - %25 Manyezit - %25 Boksit) kodlu numune (1200-1500 °C) XRD Analizi	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Ülkelere göre Dolomitin kimyasal özellikleri	20
Çizelge 3.1 Müllit seramiğin bazı özellikleri	25
Çizelge 5.1 Hammadde bilgileri	34
Çizelge 5.2 Hammadde Tane Boyut Dağılımı	35
Çizelge 5.3 Numune bileşimleri	36
Çizelge 6.1 Su emme testi sonuçları	43
Çizelge 6.2 Numunelere uygulanan basma dayanımı sonuçları	44



KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BEI	: Geri Saçılımlı Elektron Görüntüleri
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Analysis
ISO	: International Organization for Standardization
KK	: Kızdırma Kaybı
PCE	: Pirometrik Koni Eşdeğeri
SEI	: İkincil Elektron Görüntüleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
VDZ	: Vereinigte Deutsche Zement



1. GİRİŞ

Yüksek sıcaklıklara direnç gösteren malzemelerin genel ismi olarak kullanılmakta olan refrakter kelimesi, esasen inatçı, dirençli anlamına gelen latince kökenli bir sözcüktür. Yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler önceleri hep ateş tuğlası olarak tanımlanmıştı. Oysa refrakter malzemelerin kullanım alanlarına baktığımızda, bu tanımlamanın çok yetersiz olduğu görülmektedir.. Bu nedenle refrakter sözcüğünün bazen yanlış telaffuz edilmesine rağmen ve yabancı kökenli olmasına rağmen bu şekilde kullanılması daha doğru bir tercihtir. Refrakter malzemeler yüksek ısıya dayanıklı malzeme oldukları için ısı geçirmeyen malzemelerdir. Dolayısıyla ısı geçişi olmadığı için; yakıt tasarrufu sağlaması açısından ve CO₂ salınımını düşürmesi bakımından önemi ile ülke ekonomisine katkısı çok fazladır [1].

Refrakter malzemeler başka bir ifadeyle; 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 karşı koyabilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Refrakter malzemelerin çalışma şartları çok değişkenlik gösterir. Farklı prosesler ve fırınlar için hatta bazı fırınların farklı bölümleri için değişik türlerde refrakter malzemeler kullanılmaktadır. Günlük hayatta yaygın olarak kullanılan çimento, demir-çelik, cam gibi yüksek sıcaklık prosesi gerektiren ürünlerin üretilmesinde yüksek ısıya dayanıklı malzemeler üretim sürecinde vazgeçilmez bir ara girdi grubunu oluşturmaktadır [2].

Refrakteri etkileyen özellikler kısaca şu şekilde belirtilebilir [3]:

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

Refrakter malzemelerin genel özellikleri ise şu şekildedir:

- Elektriği iyi iletmezler,
- Yük altında kırılıgandır,
- Ergime noktaları yüksektir,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir [4]:

Ülkemizde ithalata serbestliğin geldiği 1980 'li yıllar itibariyle refrakter üretiminde hızlı bir ilerleme kaydedilmiştir. Her sektörde kullanılan refrakter özellikleri geliştirilmeye başlanmış ve yeni malzemeler kullanılarak ürün çeşitliliği sağlanmıştır.

En büyük refrakter tüketiminin gerçekleştiği demir-çelik endüstrisinde teknolojik gelişmeler sonucu alümina-silikat tüketimi azalmıştır. Bu azalmanın nedeni ise kalitenin yükselmesi, alümina-silikat refrakter kullanım yerlerinin gelişen proseslerde bazik refrakterlere bırakması olarak söylenebilir. Sanayinin istediği yüksek kaliteli ürünlerin ve ithal edilen özel refrakter malzemelerin üretilmesi için yeni ürün araştırmalarına ağırlık verilmesi aşikardır. Bu çalışmanın amacı ise asidik ve nötr karakterli refrakterlere alümina ve silika ilavesinin etkileri araştırılmış, elde edilen malzeme kalitesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuştur.

2. REFRAKTER MALZEMELER

2.1 Refrakter Malzeme Tanımı

Yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda katı, sıvı ve gaz maddelerin kimyasal ve fiziksel etkilerine karşı koyabilme yeteneğine sahip malzeme olarak teknolojik tanımı yapılan refrakter, kelime olarak “inatçı” anlamındadır. Tanımdan da anlaşılacağı üzere hanelerde kullanılan yakıt sobalarından ağır sanayi fırınlarına kadar ısı işlem yapılan tüm fırınlarda refrakter malzemeler kullanılmaktadır [4].

Refrakter malzemeler; yüksek sıcaklıkta çalışan fırınların üretiminde veya içerisinde kaplanmasında kullanılan, yüksek sıcaklığa maruz kaldığında kimyasal ve fiziksel nitelikteki aşındırıcı etkilere karşı fiziksel/kimyasal özelliklerini koruyan ve ergimeden dayanım gösterebilen malzemeler olarak tanımlanabilir [4].

Aynı özelliklere sahip olsalar bile alaşımlar ve metaller yukarıda belirtilen refrakter malzeme tanımlarının dışında yer almaktadır. Yüksek ısıya dayanıklı malzemelerde bünye; metal bileşimli yapı malzemelerinde olduğu gibi herhangi bir metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen alaşım ya da metal olamaz. Bu nedenle bu tip malzemeler ISO tarafından şöyle tanımlanmaktadır: [4].

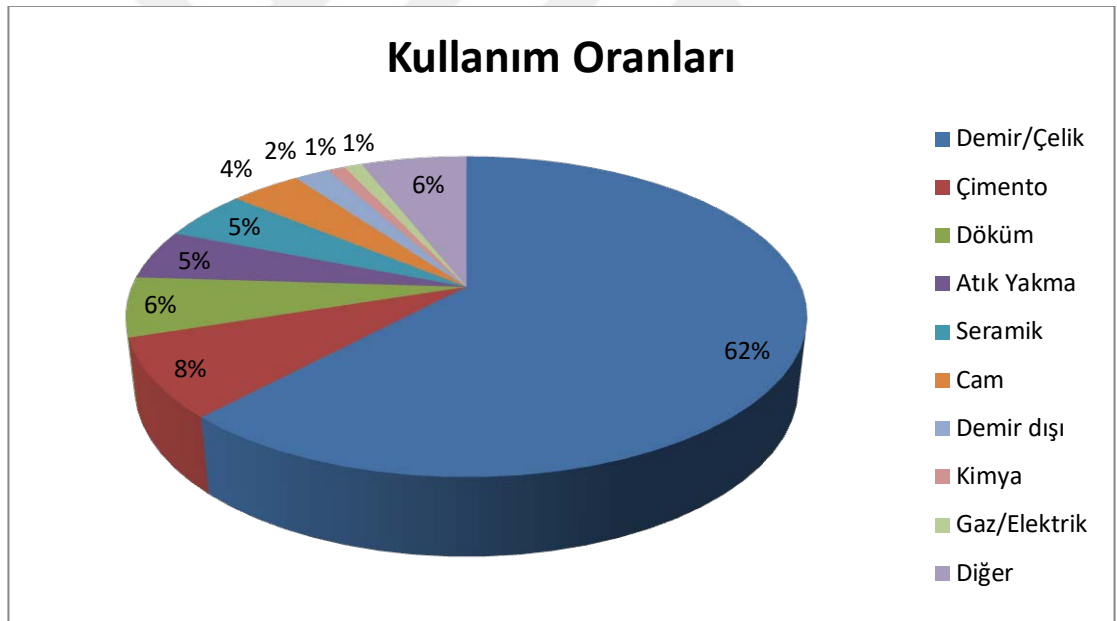
“Refrakter Malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500 °C olan malzeme ve mamullerdir.” [5].

Refrakter sanayinin ana hammaddesini refrakter killeri oluşturur. Refrakterlerin kullanımları her geçen gün artmakta ve özelliklerine göre yeni kullanım alanları da gelişmektedir. Genellikle yüksek ısıya dayanıklı malzemenin görevi yüksek sıcaklık altındaki reaksiyon ortamını dışarıdan perdelemektir. Veya tam tersine mufl fırınlarda olduğu gibi ortamdaki ısıyı fırın içerisine taşımak olabilir. Camların ısı iletme katsayıları yapısal düzenleri nedeniyle özgül ısıya göre değişir ve sıcaklık yükseldikçe ısı iletme kabiliyeti artar. Cam fazlı yüksek ısıya dayanıklı malzemelerde bu karakteristik etkilidir. Yapı malzemesi olan tuğlada olduğu gibi büyük gözenekli malzemelerde ısı iletme kabiliyetinin yükselmesinin nedeni gözenek cidarlarının radyasyon alışverişine eşlik etmesidir [5].

Isıl şok dayanım sıcaklık değişimlerine direnç olarak tanımlanır. Proses esnasında sıcaklık salınmaları, ısıtma ve soğutma farklılıkları malzemenin merkezi ile yüzeyi

arasında sıcaklık farklılıkları ve buna bağlı olarak da genişleme gerilmeleri meydana getirir. Herhangi bir cisim her yönden soğutulursa merkezinde basma gerilmeleri ve yüzey boyunca ise çekme gerilmeleri meydana gelir. Bu ısıl gerilmeler, malzeme dayanımını aştığı takdirde malzemede çatlaklar meydana getirir ve parçalanmasına neden olur. Yüksek sıcaklığa bağlı olarak hacimde meydana gelen genişleme ile birlikte gözeneklilik azalır. Bu nedenle refrakter malzeme yumuşar. Malzeme karakterini bu özellikler tayin eder. Azalan gözeneklilik nedeniyle malzeme yoğunluğu artar. Malzemenin ısıl işlem sırasındaki değişimi malzeme yoğunluğu tayini açısından önemlidir. Ergimeyle birlikte malzeme hacminde ve fiziksel özelliklerinde büyük değişimler oluşur [1].

Kullanım ortamına göre refrakterler boyutlarını ve kimyasal kararlılıklarını korurlar. Metalurji, seramik, cam, çimento ve kimya sanayileri refrakter kullanan başlıca sektörlerdir ve bunlara göre kullanım oranları Şekil 1.1’de görülmektedir [6].



Şekil 1.1 Sanayi dallarına göre refrakter kullanım oranları

2.2 Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Belirlenen pek çok kritere göre refrakter malzemeler sınıflandırılabilir. Ancak bu sınıflandırmalar için dikkate alınan kriter değiştikçe yeni bir sınıflandırma ortaya çıkacaktır. Bu nedenle refrakter malzemelerin sınıflandırılmasının güç olduğu söylenebilir. Fazla sayıda kriter dikkate alındığından dolayı yapılacak sınıflandırmalar çok çeşitli olabilmektedir. Ancak bunlara rağmen, refrakter

malzemeler hakkında fikir verebilmek adına, aşağıda değişik kriterlere göre yapılan dört çeşit sınıflandırma verilmiştir [5].

2.2.1 Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

- Silis Bazları (Kuvartz)
- Alumina Silikatlar (Şamot)
- Magnezyum Bazlılar (Magnezit)
- Kromit Bazlılar (Kromit)
- Karbon Bağlılar (Grafit)
- Zirkon Bileşikleri (Zirkon Oksit)
- Karbid, Silis ve Nitridler
- Diğer Oksitler

Kimyasal yapıya göre sınıflandırmada refrakterliği veren ana madde kriter olarak belirlenmiştir. Örnek verilecek olursa krom-manyezi ve magnezit-krom refrakterler magnezyum ve kromit bazlı sınıflar arasında yer almaktadır [5].

2.2.2 Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma

1) Asidik Karakterli Refrakterler (Alümina-Silikat Grup):

- Şamot
- Silika (SiO_2)
- Silimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)
- Müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- Zirkon ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)
- Zirkonya (ZrO_2)

Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşan refrakter özellikteki kil ya da kaolenin sinterlenmesiyle elde edilen, plastikliği olmayan ve suyla hidrolize olmayan bünyelerdir [5].

2) Nötral Karakterli Refrakterler:

- Boksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Alümina (Al_2O_3)
- Karbon (Karbon bileşenli refrakterler: zift, grafit, katran)
- Silisyum Karbür (SiC)
- Kromit (Cr_2O_3)

3) Bazik Karakterli Refrakterler:

- Magnezit (MgO periklas kristali)
- Magnezit-Krom (MgO ve Cr₂O₃)
- Dolomit (MgO. CaO)
- Forsterit (2MgO. SiO₂)
- Krom-Magnezit (Cr₂O₃ ve MgO)
- Kromit (Cr₂O₃)

2.2.3 Hammadde Orijinine Göre Sınıflandırma

- Doğal Refrakterler
- Sentetik Refrakterler

BeO, SiC gibi bazı refrakterler tamamen yapay, manyezit grubu refrakterlerde olduğu gibi bazı refrakterler ise doğal ve sentetik olarak üretilmektedir [5].

2.2.4 Ergime Noktasına Göre Sınıflandırma

- Normal Hizmet Refrakterleri:
(Ergime noktası aralığı 1580-1780 °C)
- Ağır Hizmet Refrakterleri:
(Ergime noktası aralığı 1780-2000 °C)
- Süper Hizmet Refrakterleri:
(Ergime noktası aralığı 2000 °C)

2.2.5 ISO ve TSE'ye Göre Tanımlama ve Sınıflandırma

Refrakter malzemelerin ISO 'ya (International Standard Organization) ve TSE 'ye (Türk Standartları Enstitüsü) göre tanımlaması ve sınıflandırması birbirinden farklıdır. Sanayi dalında dil ve terim birliğini sağlama açısından uluslararası kabul görmüş tanımlama ve sınıflandırmalar tüm sektör kuruluşları tarafından kullanılmalıdır. ISO 1109-1975 (E), ISO 1927-1975 (E), TSE 2334 ve TSE 2335 'e göre tanımlama ve sınıflandırma şu şekildedir [5].

“Ateşe dayanıklı (refrakter) malzeme; metaller ve metal alaşımları dışında olup, ateşe dayanıklılık sıcaklığı 1500 °C'den az olmayan malzeme ve mamullerdir.” (Sac kaplı tuğlalarda olduğu gibi içinde metalik kısımlar bulunabilir.) [5].

İzolasyon malzemesi için ISO 2245-1978 (E) ve ISO 2477-1973 (E) standartları hazırlanmıştır [5].

2.3 Önemli Refrakter Malzemeler

Refrakter malzemeler; belirlenen şartlara uyum sağlama açısından ve kullanım yerlerinin özelliklerine göre iki şekilde üretilmektedir [5].

- Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler (tuğla, plaka vb.)
- Şekilsiz Refrakter Malzemeler (monolitikler)

Belirlenen reçetelere göre hazırlanan çamur, kaplaması düşünülen yerlerde örülecek refrakterlerin şekline uygun olarak tasarlanan standart kalıplar [VDZ (Vereinigte Deutsche Zement), ISO (International Standard Organization)] ve özel şekilli kalıplar sayesinde preslenerek şekillendirilir. Tiplerine göre kurutularak elde edilen “Kimyasal bağlı”, sinterleme sonucunda “Pişmiş” ve temperleme işlemi sonucu reçineli ya da ziftli “Karbon bağlı” tuğlalar üretilir [5].

Monolitik refrakter malzeme; farklı refrakter çamurların (kalsine boksit, fused alümina, tabular alumina, şamot, sinter magnezit, vb.) belirlenen tane boyutuna indirgenerek, gerektiği takdirde uygun bağlayıcılarla karıştırılmasıyla elde edilir [5].

Monolitik refrakter malzemelerin tuğlaların yerini almasının en önemli nedeni ise; kısa sürede ve daha az iş gücüyle örme ve tamirlerinin yapılması, tek parça olmaları, yüksek ısı şok dayanıma sahip olmaları, ısıl geçirgenliğinin ve maliyetlerinin düşük olması ve kullanıldığı yerlerde duruşların asgariye indirilmesi sonucunda üretim/kapasite artışlarını sağlamasından kaynaklanmaktadır [5].

Monolitik malzeme tipleri aşağıdaki gibidir;

Dövme Malzeme: İçerisinde organik ya da kimyasal bağlayıcı bulunan, kullanım öncesinde yapışma özelliği taşımayan, kullanıma hazır hale getirilmiş ya da kuru olan taneli malzemeler dövme malzeme olarak açıklanabilir. Hazırlandığı haliyle ya da nemlendirilerek elle veya uygun bir mekanik yöntemle (şıkıştırma, dövme) uygulanır [5].

Kalıplanabilir Malzeme: Şekillendirme olmaksızın kullanıma hazır hale (plastik) getirilmiş ve içerisinde organik ya da kimyasal bağlayıcı bulunan karışımlar kalıplanabilir malzeme olarak açıklanır. Mekanik yöntemle ya da elle uygulanır [5].

Dökme Malzeme: Suyla karıştırılmaya hazır hale getirilmiş, kullanım öncesinde yapışma özelliği taşımayan karışımlar dökme malzemelerdir. Karışım içerisinde kimyasal ya da hidrolik bağlayıcılar bulunur. Yoğunluklarına göre vibrasyon, dökme ya da sıkıştırma yöntemleriyle uygulanır [5].

Tabanca ile Püskürtme Malzemesi: Öncesinde yapışma özelliği taşımayan, önceden veya püskürtme işlemi sırasında nemlendirilebilen, elle ya da makine ile püskürtülmeye hazırlanmış karışımlardır [5].

Örgü Malzemesi: Öğütülerek çok düşük tane boyutlarında hazırlanmış ateşe dayanıklı malzeme ve belirli oranda bağlayıcıyla (toz) karıştırılan örgü harcı örgü malzemesini oluşturur. Uygun ölçüde suyla karıştırılarak uygulanır [5].

Başka bir uygulama ise; bağlayıcı kullanılmayarak hazırlanan karışım, uygulama sırasında belirlenen sıvı bağlayıcı ile tayin edilen kıvamda hazırlanır ve bu şekilde uygulanır [5].

2.3.1 Alümina-Silikat Refrakter Malzemeler

2.3.1.1 Yüksek Alümina

İçeriğinde yüksek alümina ihtiva eden hammaddelerden oluşan şekilli veya şekilsiz ateşe dayanıklı malzemelerdir. Fused döküm refrakterleri, elektrofused malzemelerin dökülmesiyle şekillendirilen refrakterlerdir. Yüksek alüminalı refrakter malzemelerin üretiminde aşağıdaki hammaddeler kullanılır; [5]

Diaspor ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)

Boksit ($Al_2O_3 \cdot H_2O + Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)

Boksitik Kaolin (Saçılmış nodüllü boksit)

Rafine Kalsine Alümina (Al_2O_3)

Diaspor Kili (refrakter kil, diasporun nodüllerinde saçılmış, nodül kili)

Kyanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)

Andaluzit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)

Müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

Silimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)

Granül Fused ve Sinter Alümina (Al_2O_3)

İçeriğinde %45 'in üzerinde alümina (Al_2O_3) ihtiva eden alümina-silikat grubu refrakter malzemelere yüksek alüminalı refrakter malzeme denilmektedir. Bunlar; %45-56 ve %56'dan fazla alümina ihtiva edenler olarak ikiye ayrılırlar [5].

Alüminalı refrakterler genellikle; diaspor kili, boksit ya da bu ikisinin karışımı ile sinter üründen istenilen Al_2O_3 miktarı ve özelliklerine doğrultusunda flint kili veya plastik karışım sonucunda elde edilir. Diaspor kili ve boksit yüksek pişme çekmesine sahiptir, bu nedenle ateşe dayanıklı malzeme üretiminden önce prekalsine işlemi yapılmaktadır. Böylelikle belirli özelliklerin iyileştirilmesi açısından fused veya kalsine Al_2O_3 ilave edilir [5].

Müllit refrakter sınıfını %71,8 Al_2O_3 ve %28,2 SiO_2 içeren müllit minerali oluşturur.

Korundum refrakter sınıfı %99 alümina (Al_2O_3) içerir. Bu sınıfın minareli olan korundum (kristal Al_2O_3) 3720 °F 'da erir [5].

Yüksek Al_2O_3 ihtiva eden tuğlalar; gazların ve farklı curufların ataklarına karşı çok dirençli malzemelerdir. Alümina-silikat tabanlı şamot tuğlasına göre yüksek sıcaklıklarda basınca dayanım gösterirler. Ayrıca termal şok dirençleri oldukça yüksektir [5].

Müllit refrakterler doğal müllit minarelerinden ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve yapay (sentetik) müllitten üretilir. Saf haldeki mineralin Al_2O_3 miktarı %71,8'dir. Genellikle müllit tuğlalarda Al_2O_3 oranı %60-71 aralığındadır. Müllit tuğlası olan "Fortified" az miktarda serbest Al_2O_3 içerir. Alümina oranı %71-78 arasındadır. Yüksek sıcaklıklarda akışkan direnci ile bilinen müllit tuğlalar; aynı zamanda hacim kararlılığına ve yüksek taşıma özelliklerine sahiptir [5].

Geniş kompozisyona sahip ve fiziksel özellikleri ile temin edilebilen yüksek alümina ihtiva eden monolitik örgü ürünleri çok çeşitlidir. Dövme ve dökme harçları, sıcak tamir harçları ve plastik refrakter bu çeşitliliğin başlarında gelmektedir [5].

2.3.1.2 Şamot

Şamot alümina-silikat grubu refrakterlerin başında gelmektedir. Genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 'dir. Yaklaşık %39,5 Al_2O_3 , %46,5 SiO_2 ve %14 H_2O içerir. Şamot ateşe dayanıklı malzemenin hammaddesi hidro alüminyum silikattır. Az miktarda diğer minarelleri de içermektedir. Kaolinit en yaygın mineralidir. Yüksek

sıcaklıklarda bağı nem buharlaştıktan sonra kalan hammadde %45,9 Al_2O_3 %54,1 SiO_2 içerir. Ancak az miktarda da olsa en saf halinde bile Fe, Ca, Ti, Na, K, Li, ve serbest Si bulunur. Bunlar sinterlenerek şamot olarak adlandırılan malzeme haline getirilir. Şamot malzemeler, plastik bağlayıcılar ile harmanlanarak şamot refrakterler üretilir. Bu grup %18-44 aralığında alümina içerir [5].

Yüksek sıcaklıklara dayanıklı ateş tuğlaları genellikle birkaç kilin karıştırılması sonucu elde edilir. Yüksek saflıktaki kaolinlerin ve flint killerin (çakmak taşı) refrakterlikleri yüksektir. Bu tür tuğlalar sıcaklık değişikliklerine çekme ve kırılmaya karşı direnç gösterir. Bazıları yüksek ısıda sinterlenir. Hacim kararlılığına sahip olan bu tuğlaların akışkanlara karşı direnci arttırılmıştır. CO gazlı atmosferlerde C tortulaşması nedeniyle bozunmaya karşı inerttirler [5].

Çakmaktaşı kili (Flint clay), yarı çakmaktaşı kili (Semi-flint clay), plastik, yarı plastik killer ve kaolinler refrakterler için çok önemli killer arasındadır [5].

Sertliği nedeniyle bu ismi alan çakmaktaşı kili (Flint clay), kırıldıktan sonra nemlendirilir. Kuru çekme gerilmesi ve plastisitesi çok düşüktür. Orta düzeyde pişme çekmesine sahiptir. Safsızlığı düşük seviyede ve P.C.E. (Pirometrik Koni Eşdeğeri) 33-35 aralığındadır [5].

Hafif veya bağlama kili olarak adlandırılan plastik ve yarı plastik ateşe dayanıklı killer refrakterlik, plastiklik ve bağlama dayanımı açısından değişkenlik gösterir. Kuruma ve pişme çekmeleri oldukça yüksektir. 29-33 refrakterliğe sahiptir. P.C.E. 26'dan 29'a kadar olan birçok kilin yüksek plastikliği ve yüksek bağlama kuvveti bulunur [5].

Kaolinit mineralinden oluşan kaolinlerin orta seviye plastiklik özelliği ile yüksek kuruma ve pişme çekmelerine sahiptir. Çekme olarak silikat kaolinler, boksitik kaolinlere göre daha çok çekme oranına sahiptir. Ateşe dayanıklı kaolinler 33-35 P.C.E. değerine sahiptir. Saflığı azaldıkça 29-32 P.C.E. aralığına düşmektedir. Genellikle flint ve plastik refrakter killere kömür yataklarında rastlanır [5].

2.3.1.3 Semi-Silika (Yarı Silika) Malzemeler

Yarı silika malzemeler %18-25 Al_2O_3 ve %72-80 SiO_2 ihtiva eder. Yüksek sıcaklıklarda hacim kararlılığına ve çekme direncine sahip oldukları gibi mükemmel yükte taşıma dayanımına da sahiptir [5].

Camsı yapıya dayanım açısından ve çekmeye, alkali dumanları ve tozların penetrasyonuna karşı yüksek dirençlidir. Ancak yüksek alümina tuğlalara göre çalışma sıcaklıkları düşüktür [5].

2.3.1.4 Silika Malzemeler

Kuarsit silika malzemelerin hammaddesidir. Saf halde bulunan kuvars minarelerinden oluşur ve kristal yapısı küçüktür [5].

Metal oksit ve alkali ihtivasi minimum düzeyde olması istenilen kuvarsa bağlamanın sağlanması için öğütme sırasında %2 miktarda kireç katılması gerekir [5].

Kuarsın stabil haline dönüştürülmesiyle kullanılan silika refrakter malzemeler çoğunlukla %93-99 silika içermektedir [5].

Kristalize silika içerisinde oluşan allotropik dönüşümler nedeniyle silika refrakterler sinterleme sırasında sürekli genişlemektedir [5].

Silika harcı veya çimentosu silika tuğlaların örülmesinde kullanılır. Asidik cüruf oluşan ocaklarda silika tuğlalar kullanılır [5].

Silika tuğlaların sınıflandırması içeriğinde bulunan Al, Ti, Na, ve K alkali miktarlarına bağlıdır [5].

2.3.1.5 İzolasyon Ateş Tuğlaları

İzolasyon ateş tuğlaları düşük termal iletkenliği ve yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğu gibi oldukça hafif, gözenekli yapıya sahip refrakterlerdir [5].

İzolasyon ateş tuğlaları ateşe dayanıklı kil, kaolin, genişletilmiş vermikülit, diatomit, perlit, yüksek alüminalı mineraller, bubble alümina, kuvarsit vb. malzemelerden yapılır. Yanıcı özellikteki ince kok kömür tozu ve talaş tozu ilave edilerek izolasyon ateş tuğlalarının yoğunluğu düşürülür. Bazı tuğlaların imalatında köpük de kullanılmaktadır [5].

Bu tuğlaların; ergimiş metal ya da cürufların erozyonuna, aşındırmaya ve korozyona dayanımı olmadığından yüksek ateşe dayanılı refrakter tuğlalarına destek tuğlası olması amacıyla kullanılır [5].

Avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- a) Isı depolama kapasitesinin yüksek olması ve ısı kaybı düşük olması nedeniyle yakıt sarfiyatını azaltır.
- b) Sıcaklık yükseliş zamanını kısaltmasıyla üretim verimliliğini artırır.
- c) Fırın içi sıcaklığını stabil tutmaya yardımcı olması nedeniyle operasyonda kontrol kolaylığı sağlar.
- d) Hafifliği nedeniyle fırın hacmini ve ağırlığını düşürür.
- e) İzole kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle daha ince duvarların yapılabilmesinde tasarruf sağlar.

Hazır karışım halinde bulunan bir grup izolasyon harçları (castable), sadece su ilavesi ile uygulanabilir [5].

Dökme ve blok halinde çimento olarak da temin edilebilir ancak izolasyon ateş tuğlalarına göre ateşe dayanımları düşüktür ve kırılabilir yapıya sahiptir. Buna rağmen büyük miktarlarda kullanılmaktadır [5].

Diğer bazı fırın izolasyon malzemeleri ise kalsine diatomit, kaya yünü ve asbesttir.

2.3.1.6 Asit Dayanıklı Malzemeler

Orta seviyede refrakterdir. Yoğun sinter killerden yapılır. Poroziteleri düşük, asit ve diğer gaz ve sıvıların gösterdiği korozyon etkisine karşı yüksek dirençlidir.

Asit içeren tankların örümünde, asit ve diğer kimya işletmelerin tabanında ve bacalarda bu tür tuğlalar kullanılır [5].

2.3.1.7 Özel Tip Refrakterler

Özel tip refrakter grubuna zirkon, zirkonya, silikon karbid, karbon (grafit), ergimiş alümina ve silika, ergimiş döküm alümina-silikatlar örnek gösterilebilir [5].

Silikon-Karbid: Kok ve silika kumunun elektrik resistans fırınlarında reaksiyona girmesiyle silikon karbid elde edilir. Yüksek termal iletkenlik, yüksek sıcaklıklara dayanım ve düşük termal genleşme özelliklerine sahiptir. Bazı yapıda cürufa ve ergimiş çeliklere dayanımı düşüktür. Sert ve yüksek aşındırma direncine sahiptir.

Notral ve redüktan atmosferde silikon karbid avantaja sahiptir [5].

Karbon: Ateşe dayanıklı refrakter malzeme açısından karbon değişik formlardadır. Değişik karbon formları bulunmaktadır. Grafit ve pul şekle sahip karbon, bazı

alümina refrakter tuğlalarına, plastik refrakter karışımlara ve bazik refrakter malzemelere ilave edilir.

Sanayi fırınlarında; su buharı, O₂ ve CO₂ bulunan oksidasyon ortamlarına duyarlı yapıdadır. İndirgeyen atmosferde, yumuşamadan erimeyen 6000 °F ve üzerindeki sıcaklıklarda karbon yapısını korur [5].

Zirkon ve Zirkonya: Termal şok ve silis içeikli eriyiklere dayanımı yüksek olan zirkon, zirkonyum silikattır. Ateşe dayanıklı özellikte malzemelerdir. Aynı zamanda alkali toz ve dumanlara da yüksek dayanım gösterir. Ancak FeO ve bazik cüruflara ise duyarlılık gösterir [5].

Ateşe dayanımı oldukça yüksek olan Zirkonya ise zirkonyum dioksittir. Serttir, dayanıklı ve özellikle kimyasal atak gösteren ergimiş haldeki silikatlara dirençlidir

Ergitilmiş (Fused) Granüle: Elektrik ark ocaklarında oksitlerin ergitilmesiyle hazırlanan ergimiş alümina, zirkonya, magnezit ve spinellerden oluşur. Ergitilen malzemeler, kırma ve eleme işleminden sonra özel kalıplarda şekillendirilir.

Bunlar, granül halde form yapıda harçlarda, monolitik ürünlerde dökme ve dövme karışımlar da kullanılır [5].

Ergimiş Döküm Tuğlası: Ergimiş döküm haldeki ateşe dayanıklı malzemeler; alümina, müllit, zirkonya-alümina, krom-alümine, magnezit bileşimlerinden üretilir.

Aşındırma ve korozyon direncinin yüksek olması istenilen farklı bileşimler kullanılır.

Elektrik ark ocaklarında, Siemens ve Martin ocaklarında ve bazı özel yerlerde manyezit ve krom bileşimindeki ergimiş döküm tuğlaları uygulanmaktadır [5].

2.3.2 Bazik Refrakter Malzemeler

Bu tuğlaların üretiminde genellikle hammadde olarak;

Magnezit (MgCO₃)

Brusit (MgO, H₂O)

Magnezyum hidroksit Mg (OH)₂

Krom cevheri (kromit) (Fe, MgO, Al₂Cr₂O₃)

Olivin (2MgO, SiO₂, 2FeO, SiO₂)

Dolomit (MgCO₃. CaCO₃)

kullanılırlar.

Bunlardan kromit ve olivin hariç olmak üzere karbondioksitin ve bağılı suyunun atılması için sinterlenmesi gerekir. Bazik ateşe dayanıklı malzemelerin en önemli hammaddesi olan manyezit sinterlendiğinde, magnezya dönüşerek kristal formundaki minerale yani sinter manyezite dönüşür.

Bazik ateşe dayanıklı malzemelerin üretiminde çoğunlukla sinter manyezit ve kromit cevheri kullanılır.

Dolomit cevherinin sinterlenmesiyle üretilen malzemelere dolomit refrakter malzeme denilmektedir.

Forsterit mineralinden çok çeşitli malzeme üretimi yapılabilmektedir. Genellikle olivin mineraline, magnezya ya da yüksek sıcaklıkta Mg-Al spineli meydana getirecek minerallerin katılması ile üretilmektedir.

Forsterit ve kromit her ne kadar nötral olsalar da manyezit ağırlıklı olmaları sebebiyle bazik gruba ait olmaları daha uygun görülmektedir. Silika asidik ortamda inert olmasına rağmen bazik ortamda reaksiyona girebilir. Bu nedenle asidik ya da bazik özelliğinden ziyade refrakterin kullanıldığı ortam önem teşkil etmektedir. Bunlar asidik ya da bazik cürüflü çelik üretim sürecinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı bazik refrakter yüksek refrakterlik ve bazik cürüflara iyi dayanım göstermeleriyle sınıflandırılırlar. Bunların, sıcak ortamda malzemelerin çarpmasıyla oluşan aşınmalara, mekanik zorlamalara ve ergimiş malzemelerin cidara olan etkilerine karşı yeterli seviyede dayanıma sahip olmaları gerekmektedir.

Diğer alkali tip toprak oksitleri (Ba, St ve CaO) manyezit gibi aynı bazik özellikleri göstermelerine karşın düşük sıcaklıklarda kararlı yapıda değildir [5].

2.3.2.1 Magnezit

Manyezit cevherinden ya da deniz suyu manyezitinden üretilen MgO (periklas) ile manyezit refrakterler üretilmektedir. Elde edilen cevher 1600 ila 2000 °C arasında sinterlenerek sinter manyezit ya da refrakter özelliğe sahip manyezit üretilmektedir. Şekillendirilen ateşe dayanıklı manyezit refrakterler emprenye edilerek ya da bağlanarak (katran, reçine) cüruf etkilerine dayanımlı hale getirilir.

Kromit, manyezit ile karıştırılarak yaklaşık %5 ile %22 Cr_2O_3 ihtiva eden ateşe dayanıklı magnezitkrom refrakterler, %27 ile %35 Cr_2O_3 'lü, krom-magnezit refrakterler üretilmektedir.

Yüksek miktarda $MgCO_3$ ihtiva eden ince dokulu kristalin ya da spatik magnezit manyezit üretimindeki en önemli hammaddelerdir. Kriptokristalin (ince dokulu) manyezit yatakları Yunanistan, Türkiye, Rusya, Yugoslavya ve Hindistan'da bulunmaktadır. Kristalin (spatik) yatakları ise Avusturya, Çekoslavakya, İspanya ve Rusya'da bulunmaktadır.

Mineralin sinterlenmesiyle manyezit MgO ve CO_2 'ye dönüşür, hammaddenin yaklaşık %50 'si karbondioksit olarak uçar. Karbondioksitin ayrışma sıcaklığı 350 ile 580 °C civarındadır. Manyezit, döner fırın veya şakuli fırınlarda, karbondioksit çıkışı tamamlandıktan sonra hacim sabitliğine ulaşmak için 1700 °C 'nin üzerinde pişirilir.

Çelik üretimindeki yüksek özelliklere sahip refrakter taleplerinin artmasıyla deniz suyu veya tuzlu sulardan $Mg(OH)_2$ (magnezyum hidroksit) üretilmeye başlanmış ve böylelikle yüksek saflıkta veya belirli kimyasal özelliklere sahip sinter manyezit üretimi sağlanmıştır.

Amerika, Japonya ve İngiltere gibi gelişmiş ülkelerde manyezit ürünlerinin çoğunluğu deniz suyu sinterinden elde edilmektedir. Amerika., Meksika, İngiltere, İrlanda, İsrail, İtalya, Japonya ve Rusya gibi ülkelerde ise büyük kapasitelerde deniz suyu ya da tuzlu su tesisleri bulunmaktadır.

Sedimanter bir oluşum halinde brusit mineralinden magnezyum hidroksit elde edilmektedir.

Olabildiğince yabancı oksitlerin dışarı atılarak ve bazik ilaveler kullanılarak bunları forsterit ya da dikalsiyum silikat gibi yüksek seviyede refrakter olan bileşiklere dönüştürmek sinter magnezit üretiminin temel amaçlarındandır. Spesifik düzeyde kimyasal bileşimin yanısıra gözenekliliğinin de mümkün olduğu kadar düşük olması istenilen sinter manyezit çok düşük miktarlarda yabancı oksitlere sahip sinter yapılarda bile hacim olarak %3 ila %5 'lik bir sinter yapı gözenekliliğine sahip olabilmektedir.

Manyezit refrakter tuğlalar sinterlenebilir, reçine bağlı grafitli katran ya da kimyasal bağlı olarak üretilebildikleri gibi katran emprenye edilebilirler.

Sinter tuğla üretiminde, sinter manyezit tane büyüklüğüne göre ayrılarak; kırılır, elenir, sınıflandırılır ve bağlayıcı ile karıştırılıp yüksek basınca sahip preslerde şekillendirilirler. Şekillendirildikten sonra kurutulan tuğlalar genellikle tünel fırınlarda 1500 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenir. Taneler bu sinterleme sırasında tekrar kristallendirme süreciyle birleştirilir. Üretimdeki sürece benzeyen bu proses birçok silikatın olumsuz etkisine rağmen demir bileşiklerinin faydalı etkisi de görülmektedir. İyi derecede termal şok dayanımı göstermeleri nedeniyle çok düşük seviyede demir ihtiva eden manyezit tuğla talepleri günden güne artmaktadır. Bu tuğlalar, düşük seviyede eriyik içeren madde bulunduran sinter manyezitten üretilmektedir. Bu malzemeler cam sanayide kullanılan jeneratör örgülerinde ve aşınma direncine dayanıklı örgü malzemesi olarak pik demir mikserlerinde kullanılmaktadır.

Katran emprenye prosesi, düşük demir ihtiva eden manyezit tuğlaların cüruflara karşı direncini yükseltmek için uygulanan prosestir. Tuğlalar sinterlendikten sonra, gözenekleri yüksek düzeyde ziftli katranla ya da ısı ve basınç altındaki ziftle emprenye edilmektedir. Normal gözeneğe sahip tuğlaların içerdiği katran ağırlıkça %5-6 'dır. Katran emprenye edilmiş düşük demirli manyezit tuğlaların bazik oksijen konvertörlerinde kullanım ömrü yüksektir. Katran bağlı tuğla için ise elenip sınıflandırılmış sinter manyezit zift ve karbonca zengin diğer malzemelerle birlikte 130-175 °C 'de karıştırılır ve şekillendirilerek yavaşça soğutulur.

Kimyasal bağlama metodunun gelişmesi pişmemiş bazik tuğlaların kullanımlarını artırmıştır. Kimyasal bağlayıcılar, genellikle magnezyum klorürler ve magnezyum sülfatlar refrakter taneleriyle iyice karıştırılıp yaklaşık 1000 kg/cm² basınç altında preslenirler. Tuğla şeklini aldıktan sonra eğer tuğla iç kısmında plakalanacaksa tuğla basılırken saclarda şekillendiriciye yerleştirilir. Şekillendirme işleminden sonra tuğlalar soğukta dayanım kazanması amacıyla kurutulur. Elde edilen bu değer pişmiş tuğlaların dayanım değerlerini bile geçebilmektedir. Tuğlalar istenildiği takdirde saca kaplanabilir.

Bazik tuğlaların bazıları sac kaplı halde satılırlar. Tuğlanın ısıtılmasıyla sac erir ve sıcaklığın etkisiyle bağlanmış monolitik bir yapı oluşur. Hızlı ısıtılmalardaki sıcaklık

değişimlerine karşı kabuk atma ve parçalanma direnci sac kaplama sayesinde artar. Kimyasal bağlı tuğlalardaki sac kaplama, yüksek ısıda kimyasal bağın seramik bağa dönüşmesine kadar tuğlayı sağlam ve rijid tutmayı sağlamaktadır [5].

2.3.2.2 Magnezit-Krom

Magnezit ve kromit karışımı refrakter tuğla üretimi 1930 'lu yıllardan bu yana geliştirilmektedir. O yıllar krommagnezit tuğlaların kullanılması Siemens Martin fırınlarının refrakter malzemeleri için bir dönüm noktasıdır. Termal şok direnci yüksek, cürufa dayanıklı ve yüksek refrakterlik özelliklerine sahip tuğlaların üretimi sinter manyezitlerin ve krom cevherinin birlikte kullanılmasıyla mümkün olmuştur.

Krom cevheri içeren manyezit tuğlaların üretimi saf manyezit tuğla yapımında kullanılan metoda benzemektedir. Sinterleme sıcaklığı hammaddelerin saflık derecelerine bağlıdır; genellikle 1500 ila 1800 °C aralığındadır. Krom cevheri genellikle safsızlık olarak magnezyum silikat, hidrat içermektedir. Ateşe dayanıklı malzeme olarak kullanım amacıyla bu miktar mümkün olduğunca düşük seviyede olmalıdır.

Pişmemiş tuğla, iyi bir hacim sabitliğine sahip sinter manyezit ve krom cevheri karışımıyla ve kimyasal bağlayıcı özellikteki maddelerin yardımıyla, taşıma esnasında gerekli mukavemet sağlanarak üretilebilir. Tuğlalar genellikle sac kaplı ya da iç kısmı sac levhalı üretilmektedir. Bunlar magnezyum sülfat, totanın ya da benzer kimyasal madde ile bağlanmaktadır. Yaklaşık 0,5 mm kalınlıktaki sacla kaplama genellikle tuğla harmanı şekillenirken yapılmaktadır. Böylelikle yapışma iyileşir. Kimyasal bağlı tuğlalar, sıcaklığın etkisiyle kimyasal bağlayıcı maddelerin ayrışması nedeniyle dayanım özelliklerini kaybetmektedir. Böylece tuğla kimyasal bağlı halden seramik bağlı hale geçişine kadar, sac kaplama tuğlanın stabilitesini korur. Bu tuğlalar büyük ölçüde Siemens Martin fırınlarında kullanılmaktadır.

Krom cevheri ihtiva eden manyezit tuğlalar direkt bağlama olarak bilinen süreçle de üretilebilirler. Süreç yüksek saflığa sahip manyezit ve krom cevherlerinin seçimini gerektirmektedir. Bunun için harman eldesinde bileşimin iyi ayarlanması ve şekillendirmenin dikkatli yapılması gerekmektedir. Ayrıca çok yüksek sıcaklıkta sinterlemeyle, silikatlar gibi, ara bağlayıcı bileşikler olmaksızın tanelerin bağlanması gerekmektedir. Bu tür tuğlalar çok yüksek sıcaklıklara dayandığı gibi ısıtıldıkça da dayanımları artmaktadır. Yüksek sıcaklıklar ve cüruf etkisiyle birlikte fiziki

darbelere karşı kullanım ömrünü arttırmaktadır. Direkt bağlı tuğlalar kimyasal bağlı tuğlaların bir alternatifi olarak sacla kaplanabilir, şerit geçirilebilir ya da klipslerle kenetlenebilirler.

Direkt bağlı bazik tuğlaların başka bir türü de çok yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş magnezit-krom sinteridir. Belirli oranlarda karıştırılarak briketlenen magnezit-krom cevheri yüksek sıcaklıkta sinterlenerek oksikrom sinter elde edilir. Oksikrom kırılarak elde edilen ürün tuğla halinde şekillendirilir. Bunlar tekrar bağlanmış tuğla olarak tanımlanır. Bu yöntemle üretilen bazik tuğlaların gözenekliliği çok düşük seviyededir. Bu tuğlalar cürufların mekanik ve kimyasal etkilerine iyi dayanmaktadır.

Krom-magnezit ateşe dayanıklı tuğlalar ile ilgili başka bir gelişme ise ergimiş döküm ya da elektro döküm refrakterleridir. Bu refrakterler düşük gözeneklilik, yüksek yoğunluk ve yüksek ergime noktası, iyi bir termal iletkenlik ve yüksek cüruf direncine sahiptirler [5].

2.3.2.3 Magnezit-Karbon

Bu tip tuğlalar 1960 'lı yılların ortalarında USA 'da geliştirilmiştir. Çelik üretiminde fazla kullanılmayan magnezit-karbon tuğlalar 1970 'li yılların sonlarında Japon çelik üreticileri tarafından kullanılmıştır. Bu tuğlalar su soğutmalı elektrik ark ocaklarında kullanılmıştır. Günümüzde ise elektrik ark ocaklarında, pota ocaklarında, bazik oksijen konventörlerinde magnezit-karbon tuğlalar kullanılmaktadır [5].

Karbon cüruf ve korozyona karşı direnci artırmak için kullanılmaktadır. Karbon türü 3 çeşittir:

- Bağlayıcı karbon
- Karbon siyahı
- Tabii (Doğal) grafit

Bağ yapısının uygunluğu açısından magnezit ve grafit arasında sinterleme esnasında katı karbona dönecek ve dolayısıyla toplam karbonu artıracak sıvı reçine veya zift kullanılmaktadır. Bunlar arzu edilen dayanım ve mukavemete ulaşmak amacıyla taneler arasındaki bağı sertleştirerek ve 1000 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda karbon gruplarına dönüşerek oluştururlar [5].

C miktarı %7 'den az olduđu takdirde karbon siyahı Őeklinde normal karbon ilave edilir. Eđer yųksek miktar C gerekli ise tabii (dođal) pul grafit kullanılır; bu oran %25 'e kadar çıkabilir. Grafit ilavesi yođunluđu ve sođukta basma mukavemetini dųųųrųr. Ayrıca termal genleŐme dųŐer, ısı iletkenliđi ve termal Őok direnci artar. Tuđla bųnyesi de esneklik kazanır.

DeđiŐik C komponentinin yanma hızları farklı sıcaklıktadır. C oksidasyonu birkaç yųz °C 'de baŐlar. C oranı yųksek karbon bađlı tuđlalarda grafit bileŐimi önemlidir. Amaç grafitin yanma hızının dųŐųk tutulmasıdır. Bu da %2-8 kųl ihtiva eden çok saf grafit kullanmakla mųmkųn olabilmektedir. Oksidasyonu yavaŐlatmanın bir diđer yolu ise pul grafit kullanmaktır. Ayrıca, Mg, Al, Si gibi metalik ilaveler kullanılarak karbon oksidasyonu önlenmektedir [5].

2.3.2.4 Ziftli-Zift Emprenye

Ųretimde kullanılan ziftin fırın Őartlarındaki kullanımını sonucu açıđa çıkan C; ųretilen tuđlanın metal ya da cųruf ile temas eden yųzeyinde koruyucu görev yapar.

Bu tuđlanın en önemli özelliđi taneler arasındaki boŐlukları doldurarak gözenekliliđi dųŐųrmektedir. .

Belirli tane dağılımına göre ateşe dayanıklı malzemelerden sıcak zift karışımı ile hazırlanan harman Şekillendirilir. Daha sonra soğutularak paletlenir ve temper fırınında temperlenir.

Temperleme işlemi, 230-320 °C aralığında presleme iŐleminde hemen sonra temper fırınında direkt alev görmeksizin yapılır. Refrakter tuğlanın gözenekliliği azalır ancak mukavemeti artar.

Tuğlanın dayanımını, mukavemetini ve yoğunluğunu bųnyeye giren ziftin miktarı ve cinsi etkilemektedir. Genel olarak ağırlıkça %5 zift eklenir. Yųksek oranda zift ilavesi C miktarını artırır ancak mukavemet dųŐer. Ayrıca istifleme sırasında tuğlalar birbirine yapıŐır.

Ziftli tuđla kullanımı elektrik ark ocaklarında ve bazık O₂ konverterlerinde gųn geçtikçe azalmaktadır. Hatta elektrik ark ocaklarında tamamen C yųzdesi yųksek magnezit karbon tuđlaların kullanımına geçilmiŐtir.

Emprenye, sinterlenmiş manyezit ya da dolomit tuğlaların bünyesi içerisindeki boşluklara vakum altında zift emdirilmesi işlemidir. Emprenye tuğlanın özelliği ve ziftle alakalıdır. Pişmiş tuğlanın gözenekliliği %2-3 düzeyine kadar düşürülmektedir.

Sanayi ocaklarında darbeye karşı mukavemet istenileni bölgelerde zift emprenye manyezit tuğla kullanılmaktadır [5].

2.3.2.5 Dolomit

1880 'li yıllardan bu yana ateşe dayanıklı malzeme olarak dolomit kullanılmıştır. Dolomit bol miktarda bulunduğu ve kullanıma elverişli bir refrakter olduğundan özellikle çelik üretim tesislerinde büyük ölçüde kullanılmıştır. Yıllarca granüle halde ya da katran bağlı bloklar halinde de kullanılmıştır. 1930 'lu yıllardan sonra ise yerini pişmiş tuğlaya bırakmıştır.

Refrakter olarak kullanılması için dolomitin öncelikle 1700 ila 1800 °C'de pişirilmesi ve böylece içerdiği CO₂ 'in uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sayede üretilen malzemeye sinter dolomit ya da doloma adı verilmektedir. Dolomit basit olarak kireç ve manyezit karışımıdır. Dolomit rutubete karşı kireç kadar olmasa da manyezitten daha duyarlıdır.. Serbest kirecin ortam rutubetiyle reaksiyona girmesi ve böylece dolomitin hidratasyona uğrayarak dağılmasına engel olmak için tuğlalar katran veya ziftle kaplanmaktadır [5].

Bazı ülkelere ait dolomit sinterinin bilinen kimyasal özellikleri şu şekildedir:

Çizelge 2.1 Ülkelere göre Dolomitin kimyasal özellikleri

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
İngiltere	1,18	1,1	5,9	54,6	36,4
Amerika	0,7	0,3	0,9	57,7	40,4
Kümaş	1,0	0,2	1,2	55-59	36-40

Dolomit tuğla 3 türden oluşur. Bunlar; pişmiş, pişmiş stabil ve pişmemiş katran ve reçine bağlı tuğlalar. Reçine bağlı tuğlalar ülkemizde ikincil metalurji potalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pişmiş stabil tuğla üretimi ise İngiltere'de 1970 'li yılların başında durdurulmuştur. Katran ya da reçine bağlı tuğla üretmek için dolomit kırılarak sınıflandırılır, katran, zift veya reçine ile karıştırılır ve preslerde şekillendirilir. Düşük sıcaklık bağlanması olan katran ve reçine bağlamanın amacı

tuğla fırına yerleştirilene kadar dayanmasını sağlamaktır. Tuğlalar, fırın içindeki süreç sırasında sinterlenir [5].

2.3.2.6 Forsterit

Fırın örgü malzemesi olarak bir çok sanayide kullanılan forsterit refrakterler yüksek sıcaklıklara dayanımları, kabuk atma dayanımlarının yüksekliği ve hacim stabiliteleriyle bilinir. Önemli olsa da 150 °C’de çekme görülür.

Forsterit refrakter tuğla, düşey ve döner kireç fırınlarının yüksek sıcaklık bölgelerinde, cam eritme fırını rejeneratörlerinde, refrakter dolomit fırınlarında ve değişik metalurji fırınlarının kapaklarında kullanılmaktadır.

Forsterit tuğlanın alkali buharlarının eriyik ve ıslak etkilerine karşı mukavemeti yüksektir. Forsterit pişmiş tuğla üretim sürecine uygun olarak üretilir. [5].

3. MÜLLİT/SPİNEL KOMPOZİT MALZEMENİN TEMEL BİLEŞENLERİ

3.1 Müllit

Doğada silisyum ve alüminyum oksitler yaygın bulunurluklarına rağmen çok nadir bulunan alüminosilikat mineralidir. Müllit, doğada sillimanit grubu bir minerali olarak bulunur ve ortorombik yapıda kristallenmiştir. İsmi, mul adasından (İskoçya) almaktadır [7].

Müllit, yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılığını ve mekanik özelliklerini (sürünme dayanımı) büyük oranda koruyabilen seramiklerden biri olduğundan, özellikle yüksek sıcaklık (refrakter) uygulamaları için potansiyel matris malzeme olarak dikkat çekmektedir. Müllit ayrıca düşük ısıl genleşme katsayısı (α) nedeniyle, ısıl şok dayanımı yüksek malzemeden biridir. [8]. Porselen, sofraya eşyası, yapısal ve mühendislik seramikleri, refrakterler, fırınlar, sürünme dayanımlı malzemeler, katalitik konvertörler ve elektronik cihazlar için altlık malzemeler olarak kullanım alanları vardır. Ayrıca, müllit matris kompozitler gaz türbin motorlarında (egzoz konileri ve yanma odaları için kaplama maddesi olarak), fırın ekipmanlarında kullanılmaktadır. [9].

Müllit, $Al_2O_3 - SiO_2$ iki bileşenli sistemde, tek kararlı bileşiktir. Genel kimyasal formülü;

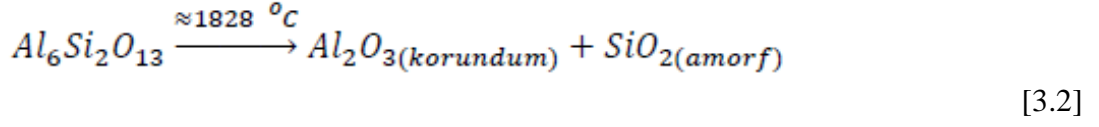
$$Al_{\frac{12-2x}{3}}[Al_{\frac{6+2x}{3}}Si_{\frac{3+x}{2}}]O_{12+x} \quad [3.1]$$

Formülde x , $0 \leq x \leq 1$ aralığında değişen bir değerdir.

- Eğer genel formülde $x = 0$ yazılırsa, $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ şeklinde (Al_4SiO_8) 2/1 mülliti olarak adlandırılan müllit elde edilir.
- Eğer genel formülde $x = 1$ yazılırsa, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ şeklinde ($Al_6Si_2O_{13}$) 3/2 mülliti olarak adlandırılan müllit elde edilir.

Mol oranlarından da anlaşılacağı gibi, 2/1 müllit Al_2O_3 içeriği bakımından 3/2 müllite göre daha zengindir. İster Al_2O_3 ve SiO_2 saf toz karışımlarından, ister silika ve alümina içeren hammadde karışımlarından sentezlensin, sentezde kullanılan başlangıç hammaddelerine, üretim sürecine ve sentez sıcaklığına bağlı olarak müllitin bileşimi bu iki değer arasında değişir.

Saf müllit bileşiğın belirli bir ergime sıcaklığı yoktur; ergimeden önce biri katı diğeri sıvı olmak üzere iki ayrı faza ayrırır. $Al_2O_3 - SiO_2$ iki bileşenli sisteme göre, müllit (incongruent bir bileşik olarak) 1828 °C sıcaklığın hemen üzerinde, korundum ve yaklaşık ağırlıkça % 50 silika içeren sıvı faza parçalanır [10].



Müllit; mükemmel termal sok dayanımı, sıcak yüke dayanıklılık karakteristiği ve yüksek refrakterlik özelliklerine sahiptir. Müllit yeterli yüksek sıcaklığa ısıtılan tüm alümina-silika refrakter malzemelerde oluşur [11].

Sentetik müllit; kiyanit ve boksitik kaolinin ve boksitin rotary fırında sinterlenmesi ile üretilir. Sinterlenmiş müllitin çoğu saf müllit değildir, müllit, cam ve kristobalit karışımıdır. Saf sentetik sinterlenmiş ve ergitme (fused) müllit, elektrik ark fırınlarında doğru oranlarda Al_2O_3 ve SiO_2 nin ergitilmesi (fused) ile elde edilir. Hem fused hem de saf sinterlenmiş müllit çok pahalı olduğundan dolayı monolitik kompozisyonlarda çok fazla miktarlarda kullanılmazlar. Müllitin temel kullanım alanları koruma tüpleri, fırın astarları ve elektrik yalıtkanlarıdır [12].

3.1.1 Müllit Sentezi

Müllit sentezi için alternatif süreçler vardır. Farklı sentez yöntemleri nedeniyle, çok geniş bir aralıkta değişen özelliklere sahip müllit üretmek mümkündür. Başlangıç hammaddelerine ve/veya yöntemlere bağlı olarak, elde edilen müllit fazların mikroyapıları arasında farklılıklar vardır. Müllit tanelerin Şekli, tanelerin en/boy oranı, belirli bir yönde dizilip dizilmedikleri, gelişi güzel dizilip dizilmedikleri, porozite içerip içermediklerine bağlı olarak özellikleri ve uygulama alanları geniş bir aralıkta değişir. Müllit, alümina ve silika içeren hammaddelerden üretilen geleneksel seramik malzemelerin yapısında bulunan fazlardan biridir. Günümüzde bir yandan % 100 yoğun müllit sentezi ile ilgili çalışmalar devam ederken, diğer yandan süreç – mikroyapı – özellik ilişkileri geliştirilmeye devam etmektedir. Konumuz gereği burada sadece müllit sentezi ele alınmıştır.

Müllitin katı hal sentezi için, silika ve alümina kaynağı seramik tozlar (stokiyometrik oranlarda) karıştırıldıktan sonra bir hayli yüksek sıcaklıkta sinterlenirler. Sinterleme

sonucu elde edilen müllit sinter müllit olarak adlandırılır. Müllit oluşumu tozlar arası meydana gelen katı – katı veya geçici sıvı faz reaksiyonları sonucu gerçekleşir [7].

Tozların temas yüzeylerinden, iki toz arasında bileşim farkı ortadan kalkana ve müllit ortak bileşime ulaşana kadar bir tozdan diğerine alüminyum, silisyum ve oksijen atomları karşılıklı olarak yayılır.

Katı hal difüzyon esasına dayalı süreçte, müllit oluşum sıcaklığı reaksiyona giren hammaddelerin (i) tane boyutlarına, (ii) karışımın homojenliğine ve (iii) tozlar arası temas yüzeylerinin sayısına oldukça bağlıdır. Tane boyutunun küçük olması bir yandan yüksek yüzey enerjisi nedeniyle yüzey ve tane sınırı difüzyon hızını artırırken, diğer yandan hacim (latis) difüzyonu için atomların yayınma mesafesini azaltır. Karışımın homojenliği, komşu tozlar arasında doğrudan müllit oluşumunu ve bileşim homojenliği sağlar. Tozlar arası temas yüzeyin fazlalığı, sinterleme öncesi yüksek yığın yoğunluk ve tozlar arası boşluk boyutunun bir hayli küçük olması demektir. Tüm bunlar, müllit sentezine olumlu yönde etki eden faktörlerdir.

Kaolen ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve pirofilit ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi kil mineralleri, sillimanit ve andalusit gibi sillimanit (Al_2SiO_5) grubu mineraller alümina ve silika içerikleri nedeniyle müllit sentezi için doğal hammaddelerdir. Ayrıca böhmüt ($\text{AlO}(\text{OH})$), jipsit ($\text{AlO}(\text{OH})_3$) gibi boksitler çeşitli kuvars kaynaklarıyla karıştırılarak müllit sentezlenebilmektedir [7].

Doğal hammaddelerin bulunabilirliği, maliyeti, düşük sentez sıcaklığı ve kütle üretime uygunluğu gibi avantajları vardır. Bununla beraber, doğal hammaddelerin en büyük problemi safsızlık içeriyor olmalarıdır. Çoğu zaman bünyelerinde özellikle K_2O , Na_2O , CaO , MgO gibi alkali ve toprak alkali metal oksitler, Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi geçiş metali oksitleri içerirler. Alümina ve silika içeren kil mineralleri ısıtıldıklarında, müllit fazının yanında, stokiometri fazlalığı nedeniyle (safsızlık oksit miktarına bağlı olarak) önemli oranda silikaca zengin (amorf) camsı faz oluşur. Bunu engellemek veya stokiometriyi sağlamak için alümina ilaveleri yapılır. Sentez sırasında silikaca zengin sıvı fazın oluşması ve alümina katkısı, farklı müllit yapıların oluşmasına ve asıl önemlisi tane sınırı safsızlıklara neden olurlar. Tane sınırlarındaki safsızlıklar (inklüzyon fazlar), müllitin yüksek sıcaklık mekanik (sünme) ve refrakterlik özelliklerini oldukça olumsuz etkilerler [14-15].

Çizelge 3.1 Müllit seramiğin bazı özellikleri [13]

Özellikler	Birim	Test	Değer
Fiziksel			
Yoğunluk,	g/cm ³	ASTM C20	2.80
Kristal Yapı	–	–	ortorombik
Su Absorpsiyonu	% (oda sıcaklığında)	ASTM C373	0.0
Sertlik	Moh's	–	8
Sertlik	Knoop (kg/mm ²)	Knoop,100g	1450
Mekanik			
Basma Dayanımı	MPa (oda sıcaklığında)	ASTM C773	551
Çekme Dayanımı	MPa (oda sıcaklığında)	ACMA Test 4	103.5
Elastik Modülü	GPa (oda sıcaklığında)	ASTM C848	150
Eğme Mukavemeti (MOR)	MPa (oda sıcaklığında)	ASTM F417	170
Poisson's Oranı,	–	ASTM C818	0.25
Kırılma Tokluğu,	√	Notched Beam Test	2.0
Isıl			
Maximum Kullanım Sıcaklığı	°C	No load cond.	1700
Isıl çök Dayanım	DT (°C)	Quenching	300
Isıl İletkenlik	W/mK (oda sıcaklığında)	ASTM C408	3.5
Isıl Genleşme Katsayısı,	mm/m°C (~25°C – ±1000°C)	ASTM C372	5.3
Özgül Isı,	cal/g°C (oda sıcaklığında)	ASTM C351	0.23
Elektriksel			
Dielektrik Sabit	1MHz (oda sıcaklığında)	ASTM D150	6.0
Dielektrik Mukavemet	kV/mm	ASTM D116	9.8
Elektriksel Direnç	Wcm (oda sıcaklığında)	ASTM D1829	1013

Geleneksel hammaddelerden müllit sentezine ilişkin geleneksel çalışma, kaolen ve alümina karışımından müllit sentezidir. Bu çalışmada, kaolinitin ısıtılması ile meydana gelen silikaca zengin camsı faz yüksek sıcaklıkta Al₂O₃ ile reaksiyona girerek müllit fazına dönüşmektedir. Kaolinit ve Al₂O₃ karışımından müllit sentezi kabaca iki temel aşamaya ayrılabilir [7].

- (i) Kaolinitin ısıtılması ile yaklaşık 1100 °C sıcaklıklarda başlayıp 1200 °C sıcaklıklarda oluşumunu tamamlayan müllit birincil müllit olarak adlandırılır. Birincil müllit kristalleri, küp şekle yakın morfolojiye sahiptir.
- (ii) Yüksek sıcaklıklarda, birincil müllit kristalleri ile birlikte açığa çıkan amorf silika içinde Al₂O₃ taneleri çözülmeye başlar. Camsı fazı içindeki Al₂O₃ miktarı yeterli (stokiometrik) seviyeye geldiğinde ikincil müllit kristalleri oluşur. Bir başka ifadeyle, ikincil müllit oluşumu çözünme ve çökeltme (solution – precipitation) reaksiyonudur. İkincil müllit kristalleri ince uzun prizmatik şekle sahiptir [16]. Bununla beraber, ikincil müllit kristallerin şekli camsı fazın akışkanlığına oldukça bağlıdır. Camsı fazın viskozitesi azaldıkça oluşan ikincil müllitler daha uzun olurlar.

Katı hal sinterleme süreci difüzyon (yayınma) yoluyla atomların bir yerden başka yere taşınmasını (malzeme taşınımı) gerektirir. İyonik bileşiklerde katyonların yayınma hızı ve miktarını etkileyen en önemli faktörlerden biri değerlik/çap oranlarıdır. Yüksek değerlik/çap oranları nedeniyle Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonların alan şiddetleri yüksektir. Bunun anlamı, bu iyonlar etraflarındaki anyonları (oksijenleri) kendilerine doğru çekerek (etraflarındaki oksijenleri polarize ederek), hareket yönlerindeki yolu daraltırlar ve kendileri için yayınma gücüne neden olurlar.

Müllit oluşum sıcaklığı alüminyum ve silisyum içeren bileşiklerin karışma derecesine bağlıdır. Geleneksel toz karışım metotlarında mikrometre seviyesinde karışıma ulaşılır ve tam müllitleşmenin gerçekleşmesi için yüksek reaksiyon sıcaklıkları ($\geq 1700^{\circ}\text{C}$) ve reaksiyon zamanı gereklidir. Alümina ve silika ara yüzeyinde oluşan müllit tabakası reaksiyonların gecikmesine neden olur. Müllitin büyümeye devam etmesi alüminyum ve silisyum atomların müllit içinde difüzyonuna bağlıdır [14].

3.2. Spinel

1970'lerin ortalarında refrakter sektöründe kullanılmak üzere Japonlar tarafından geliştirilen magnezya spinel refrakterler teorik anlamda %71.8 Al₂C₃ + %28.2 MgO yapısındadır. Kullanım yerine göre değişik bileşimlerde olmak üzere sentetik olarak üretilen spinel ürünler operasyonel streslere yüksek direnç gösterirler. Bilhassa döner fırınlarda magnezya-krom ve doloma refrakterlere göre yüksek stres direnci sahibidirler; alkalilere dirençleri de yüksektir. Bilhassa termal genişmeyi

karşılama ve çatlak gelişimine karşı durma açısından spinel süper bir malzemedir. Yüksek termal iletkenliği ve pahalı bir malzeme oluşu kullanılmasını engellememiştir.

Spinel genelde yüksek saflıkta magnezya kaynağıyla yüksek saflıktaki alüminanın karıştırılıp 1700 °C 'nin üzerinde pişirilmesiyle elde edilir [17].

Spinellerin genel formülü AB_2O_4 'dür. Endüstriyel olarak kullanılan spineller şunlardır; alüminatlar ($MgAl_2O_4$), ferritler ($MgFe_2O_4$) ve kromitlerdir ($MgCr_2O_4$) [18].

Magnezyum alüminat spinel, yüksek sıcaklıktaki üstün mekanik, kimyasal ve termal özelliklerinden ötürü refrakter ürünler için mükemmel bir malzeme olduğu düşünülmektedir. Spinel yapay olarak üretilir. Çünkü doğada doğal olarak çok az oranda bulunur. Magnezyum alüminat spinelin ($MgAl_2O_4$) ergime sıcaklığı 2135 °C ve yoğunluğu $3,579 \text{ gcm}^3$ 'dür. Magnezyum alüminat spinel, $MgAl_2O_4$, veya kısaca spinel, magnezya ile beraber kullanıldığında termal genleşme uyumsuzluğuna sahiptir ve bileşimin termal genleşme katsayısını düşürmektedir. Dolayısıyla bu hammaddeyi içeren refrakter ürünlerin ısıl şok direnci gayet iyidir. Üstelik magnezya ile birlikte kullanıldığı durumlarda darbe direncinin iyileşmesine ve cüruf korozyon direncinin artmasına neden olmaktadır. [18,19].

Magnezyaca zengin spinelin en önemli avantajı yüksek saflıktaki magnezya ile birlikte kullanılabilme ve yüksek performans elde edilme özelliğidir. Pişmiş magnezya-magnezya/alümina spinel tuğlalar çimento döner fırınlarında kullanılır. Bu tuğlalardaki spinel oranı %10-15 arasındadır. Bu tür magnezya spinel tuğlaların temel avantajları:

- Termomekanik streslere yüksek dayanım gösterirler;
- Termal genleşmeleri düşüktür;
- Yakıt ve kül kalıntılarına dirençlidirler;
- Fırın atmosferindeki değişikliklere de yüksek direnç gösterirler;
- Bileşimindeki safsızlık oranı düşüktür;
- Kromit içermemeleri nedeniyle çevre kirliliği oluşturmazlar;
- Renk problemi oluşturmadan beyaz çimento imal kolaylığı sağlarlar.

Aluminaca zengin spinelli refrakter malzemelerde ise alumina oranı %72 'den fazladır. Bu tür ürünlerde de termomekanik streslere ve cüruf penetrasyonuna direnç

fazladır. Pahalı malzeme olmalarına rağmen yüksek performans göstermeleri nedeniyle, spinel kullanımının artması beklenmektedir [17].

Ticari sinter magnezya-spinel refrakterler 3 kategoriye ayrılır. Bunlar, magnezyaca zengin, stokiometrik ve alüminaca zengin magnezya-spinel refrakterlerdir [20].

Spinel içeren refrakterler bazı uygulamalarda istisnai özelliklerinden ötürü hızlı bir şekilde popüler olmaya başlamıştır. Genel olarak spinel refrakterler, alüminyum, cam, kireç, çimento proses kanallarında ve ayrıca çelik ergitme potalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca çimento dönel fırınlarında ve metalurjik ocaklarda da spinel refrakterlere talep olmaktadır.

Alüminaca zengin spineller, alumina temelli dökülebilir refrakterler içinde cüruf penetrasyonuna karşı olan direnci iyileştirmek için kullanılır. Kompozisyon içinde ağırlıkça %85-90 Al_2O_3 , bu tip spineller için optimumdur. Yüksek oranda alüminca miktarı spinel bağ oluşumunu ve mukavemeti artırır. Artan spinel bağlanma termal şok direncinde iyileşmeye yardımcı olur [18].

Alüminaca zengin magnezya-spinel, çelik endüstrisinde, alüminyum üretiminde petrokimyasal uygulamalarda ve cam ergitme ocaklarında kullanılır. Ayrıca alüminaca zengin spineller çelik üretiminde kullanılan refrakterlerde iyi performans göstermektedir. Spinel, dökülebilirlerde termomekanik gerilime karşı direnci geliştirirken aynı zamanda cüruf saldırılarına karşı oldukça başarılıdır [20,21,22].

Spinel refrakterler, çimento fırınlarında büyük oranda talep görmektedir. Çimento fırınlarının yapımında kullanılan refrakterler, spinelin en büyük pazarını oluşturur [18].

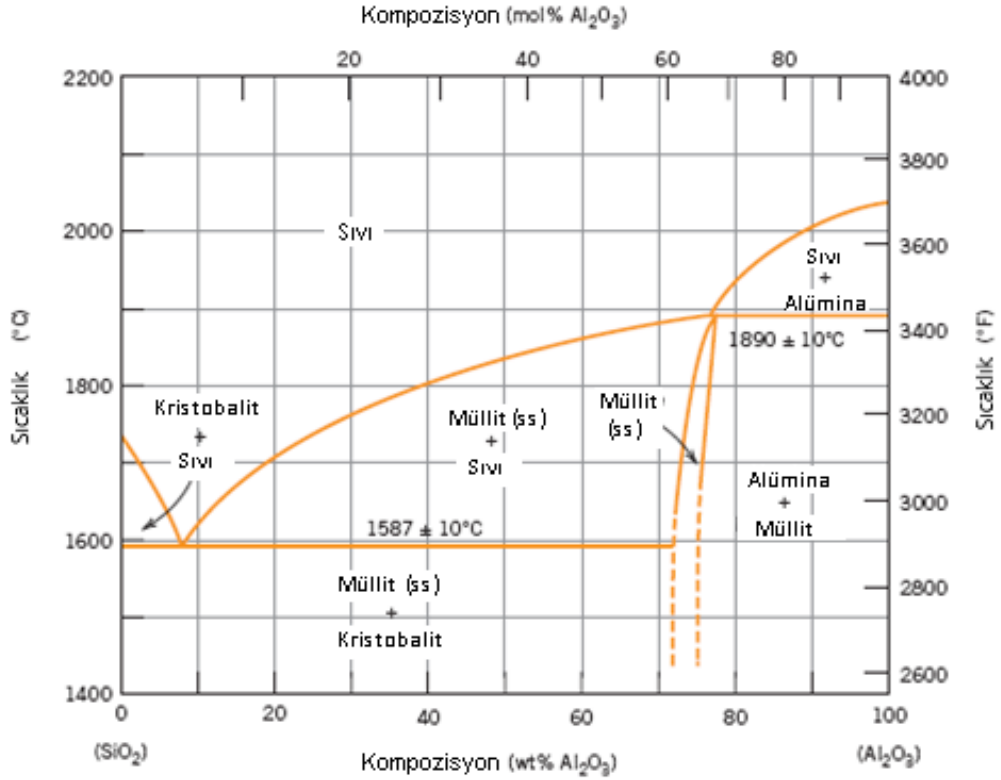
4. FAZ SİSTEMLERİ

4.1 İkili Sistemler

Çoğu alaşım sistemi ikiden fazla bileşen içermekle birlikte, faz diyagramlarının prensiplerini açıklamada ve yorumlamada ikili alaşım sistemlerinden ve bunların faz diyagramlarından faydalanılır. Tek fazlı sistemler homojen olarak adlandırılırken, birden fazla faz içeren sistemler heterojen sistemler olarak adlandırılırlar. Çoğu metal alaşımları, seramik, polimer ve kompozit sistemler heterojen özellik gösterirler.

4.1.1 Al_2O_3 - SiO_2 İkili Faz Diyagramı

Al_2O_3 - SiO_2 ikili sistemi refrakter malzeme üretimi açısından taşıdığı önem nedeniyle değişik araştırmacılar tarafından birçok kereler incelenmiştir. Bu sistemde $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ bileşimindeki Müllit fazı Alüminasilikat esaslı refrakterlerin temel yapı bileşimini oluşturur. Sistem üzerinde 1924 yılında yapılan ilk incelemelerde bu fazın anormal ergiyen karakterde bir bileşik olduğu belirtilmiş, ancak daha sonraki araştırmalarda ergime sıcaklığı $1810\text{ }^\circ\text{C}$ olan normal ergiyen bir faz olarak tanımlanmıştır. Müllitin ergime sıcaklığı ve oluşturduğu katı çözelti yapısıyla ilgili tartışmalar günümüzde de devam etmektedir. Ergime sıcaklığının yaklaşık 1810 - $1890\text{ }^\circ\text{C}$ arasında olduğu ve normal ergime davranışı gösterdiği kabul edilmekle birlikte katı çözelti oluşturup oluşturmadığı konusu kesinlik kazanmamıştır.



Şekil 4.1 Al₂O₃-SiO₂ İkili Faz Diyagramı [Url-1]

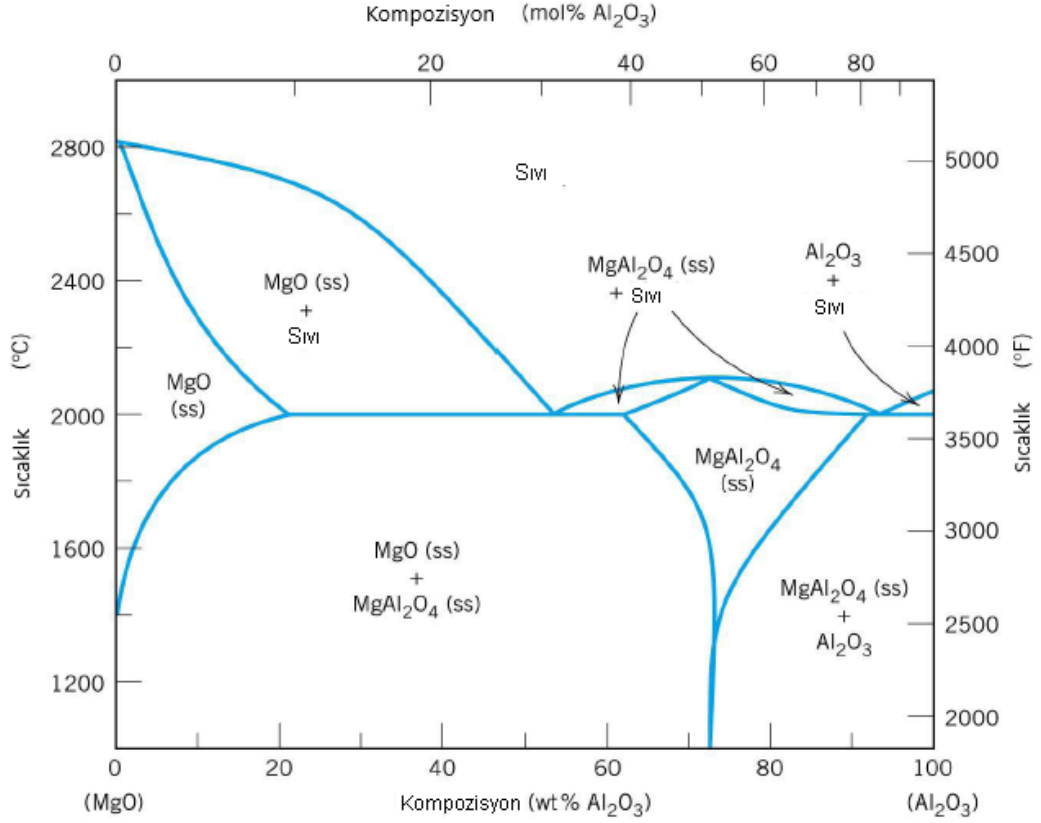
Sistemde müllitin yanı sıra kimyasal bileşik olarak kuvars, kristobalit veya tridimit formundaki silis (SiO₂) ve korund (Al₂O₃) dur [23].

4.1.2 MgO-Al₂O₃ İkili Faz Diyagramı

Magnezyum alüminat spinel (MgAl₂O₄), magnezya kökenli refrakter malzemelerin önemli bir bileşenidir ve üç gruba ayrılır:

- MgO bakımından zengin
- Stokiyometrik
- Alümina bakımından zengin [25].

Şekil 4.2 'de MgO-Al₂O₃ ikili faz diyagramı görülmektedir. MgO-Al₂O₃ ikili faz diyagramında bir adet normal ergiyen ara kimyasal bileşik gözlenir. MgAl₂O₄ spineli olarak bilinen bu malzemenin stokiyometrik bileşimi %28.32 MgO, %71.68 Al₂O₃ olup ergime sıcaklığı 2135 °C'dir. Spinel ağırlıkça %45 MgO, %55 ve Al₂O₃ içerir ve ergime noktası 2050 °C olup magnezya bakımından zengin spineldir. Alümina tarafında ikinci ötektik ise ağırlıkça % 97 Al₂O₃ ve % 3 MgO içerir ve ergime noktası 1925 °C alüminaca zengin spineldir [26].



Şekil 4.2 MgO-Al₂O₃ İkili Faz Diyagramı [Url-2]

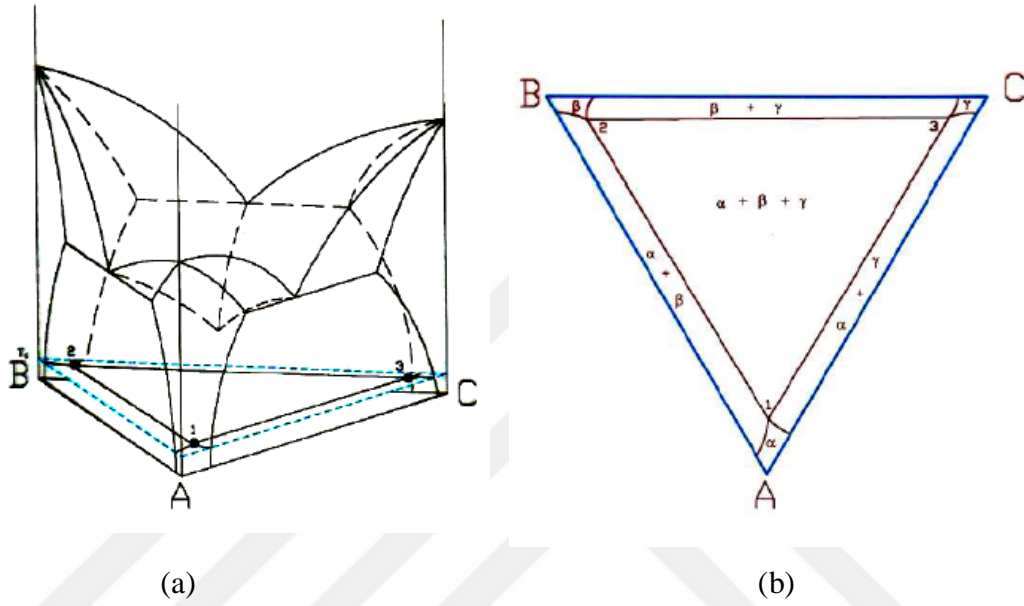
4.2. Üçlü Sistemler

Üç bileşenli sistemler Gibbs üçgeni ile gösterilir. Gibbs üçgeni eşkenar üçgendir ve her bir köşesinde bir element veya bileşik bulunur. İkili bileşimler bu üçgenin kenarları üzerinde gösterilir.

Üç bileşenli sistemler, özde iki bileşenli sistemlerden pek farklı değildir; ancak fazlar kuralına göre bu tip sistemlerde dört bağımsız değişken vardır. Bu değişkenler basınç, sıcaklık ve iki bileşenin bileşimleridir. Üçüncü bileşim bağımlı değişkendir. Şekil 4.3 a'da kısmi α , β , γ , katı eriyiklerini içeren, bir üçlü ötektik noktaya sahip hipotetik bir denge diyagramı görülmektedir. Görüldüğü gibi A,B,C bileşenleri eşkenar üçgenin köşelerinde, sıcaklık değişkeni ise y ekseninde yer almaktadır. Sistem sabit basınç altında olup E,D,F noktalarında birer ikili ötektik noktası bulunmaktadır. A,D,B,F,C,E,A likidüs yüzeyini kapsayan bölgenin A', B', C' eşkenar üçgenine izdüşümü alındığı takdirde üçlü denge diyagramının iki boyutlu görüntüsü bulunur (Şekil 4.3 b). Her bir sıcaklık için çizilecek kesitler üçlü denge diyagramının

eş sıcaklık üçgenlerini verirler; ayrıca kesitlerin likidüs yüzeylerini kestiği hatlar iz düşüm üçgeninde izotermiler olarak belirmektedir.

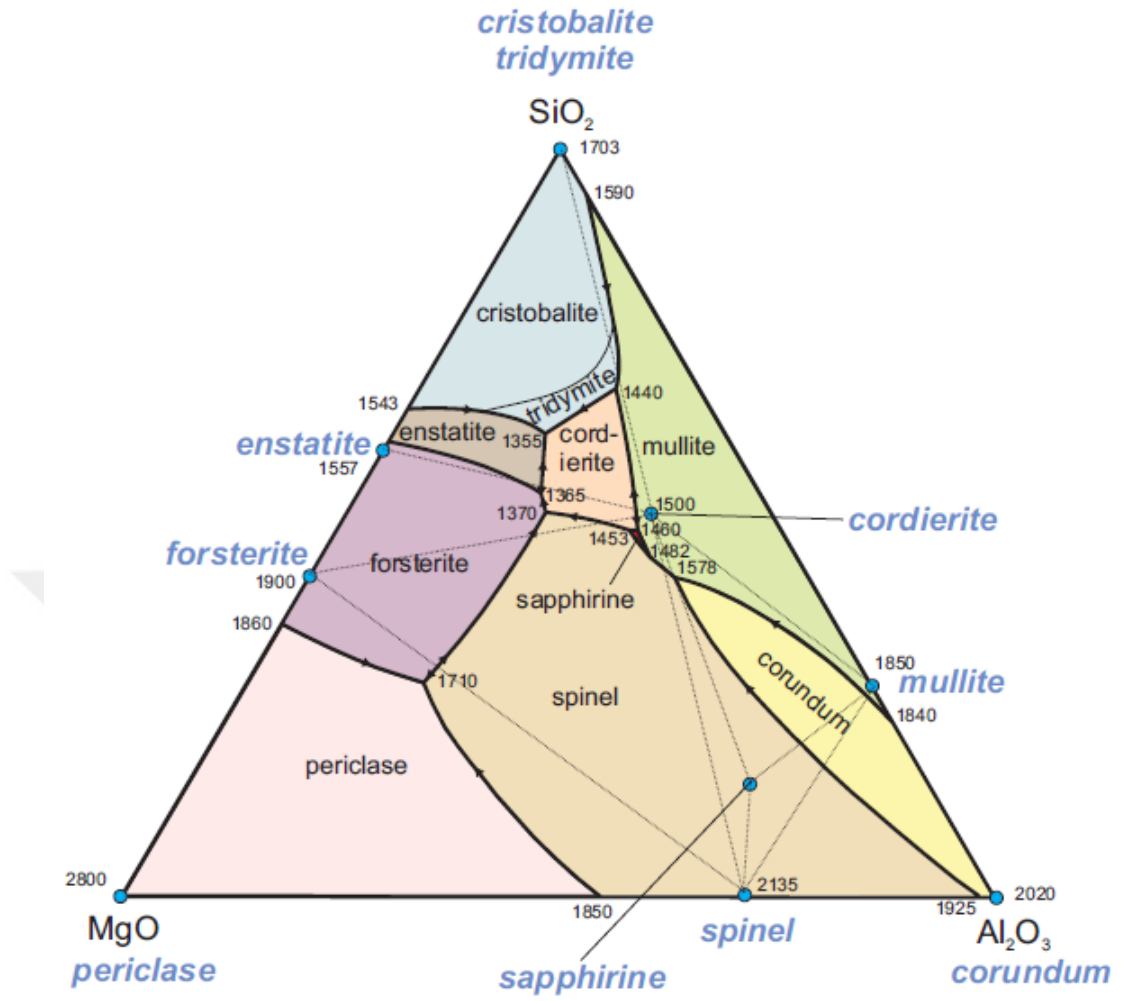
Üçlü denge diyagramları seramik sistemlerin en önemli kısmını teşkil eder; zira genelde endüstriyel uygulamalarda ikiden fazla bileşenlerin kullanıldığı sistemler karşımıza çıkmaktadır [6].



Şekil 4.3 a) Üçlü ötektik noktaya sahip olan ($Sıvı \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$), α , β , γ katı eriyiklerini içeren üç boyutlu üçlü denge diyagramı, **b)** Üçlü diyagramın likidüs yüzeylerinin izdüşümü [Url-2]

4.2.1. MgO-Al₂O₃-SiO₂ Üçlü Faz Diyagramı

MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ bileşenlerinden oluşan üçlü sistem (Şekil 4.4), müllit (Al₆Si₂O₁₃), spinel (MgAl₂O₄), forsterit (Al₂SiO₅) ve enstatit (MgSiO₃) ikili bileşikleri ile kordiyerit (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) ve safirin (Mg₄Al₈Si₂O₂₀) üçlü bileşikleri olmak üzere 6 adet bileşik içermektedir [24].



Şekil 4.4 MgO–Al₂O₃–SiO₂ Üçlü Faz Diyagramı [Url-3]

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışma için Söğüt Refrakter Malzemeleri (SÖRMAŞ) A.Ş. 'den temin edilen Şamot, Manyezit, Müllit ve Boksit hammaddeleri kullanılmıştır. Hammaddelerin kimyasal bileşimleri ve diğer bilgileri Çizelge 5.1 'de belirtilmiştir.

Çizelge 5.1 Hammadde Bilgileri

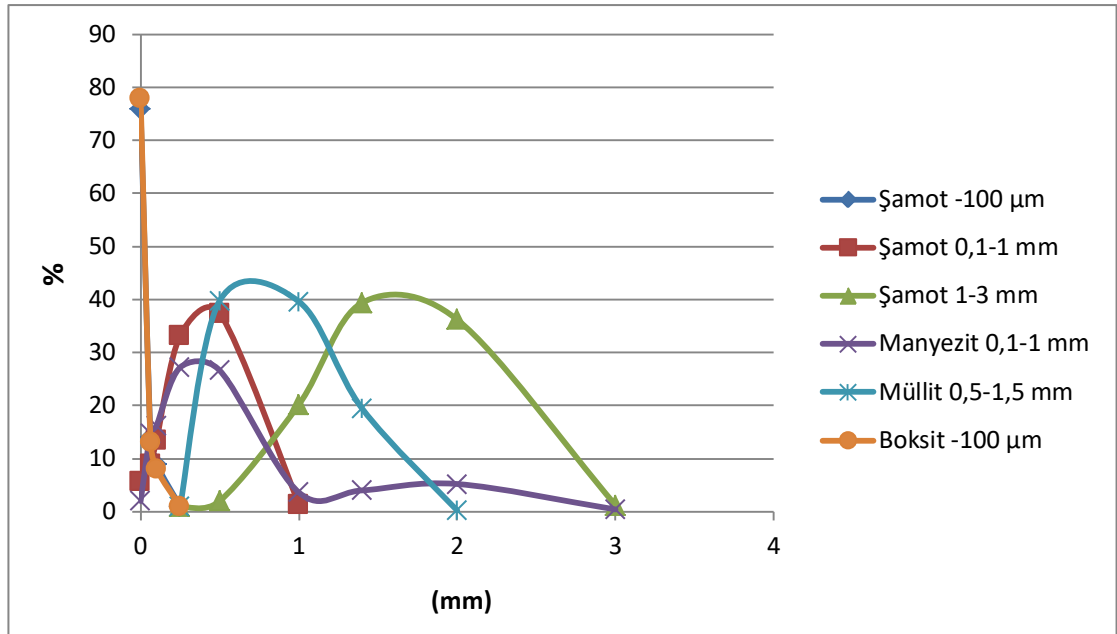
	SİNER MULLİT	ŞAMOT	BOKSİT	FUSED MANYEZİT
PİYASA DEĞERİ	€1.100/ton	\$ 200/ton	\$ 300/ton	\$ 500/ton
FRAKSİYON (mm)	0,5-1,5	0-3	<0,1	0-1
POROZİTE (%)			7,35	
TANE YOĞUNLUĞU		2,45	3,26	3,44
% K.K	0,01	0,04	0,03	0,11
% SiO ₂	26,34	54,26	8,16	1,06
% Al ₂ O ₃	72,45	42,30	85,59	0,17
% TiO ₂	0,18	1,43	3,77	
% Fe ₂ O ₃	0,26	1,08	1,42	0,71
% CaO		0,37	0,38	2,08
% MgO			0,06	95,89
% K ₂ O	0,65	0,32	0,20	
% Na ₂ O		0,03	0,03	
% P ₂ O ₅	0,08	0,14	0,20	
% TOPLAM	99,96	99,93	99,81	99,91

5.2 Hammaddelerin Tane Boyutu Dağılımı

Çalışmada farklı tane boyutlarının sinterleme, fiziksel özellik ve refrakterliğe etkilerinin araştırılması amacıyla alümina ve silika kaynağı olan Şamot; -100 µm, 0,1-1 mm ve 1-3 mm olmak üzere 3 farklı tane boyutunda kullanılmıştır. Manyezit 0,1-1 mm, Boksit -100 µm ve Müllit ise 0,5-1,5 mm tane boyutunda kullanılmıştır. Hammaddelerin tane boyutu dağılımları Çizelge 5.2 de belirtilmiş, dağılım grafiği ise Şekil 5.1 de belirtilmiştir.

Çizelge 5.2 Hammadde Tane Boyut Dağılımı

mm aralığı	mm	Elek üstü (%)					
		Şamot -100 µm	Şamot 0,1-1 mm	Şamot 1-3 mm	Manyezit 0,1-1 mm	Müllit 0,5-1,5 mm	Boksit -100 µm
3,0-4,0	3			1,20%	0,40%		
2,0-3,0	2			36,20%	5,20%	0,20%	
1,4-2,0	1,4			39,40%	4,00%	19,40%	
1,0-1,4	1		1,40%	20,20%	3,60%	39,60%	
0,5-1,0	0,5		37,40%	2,00%	26,60%	39,80%	
0,25-0,5	0,25	1,00%	33,20%	1,00%	27,20%	1,00%	1,00%
0,100-0,250	0,1	9,00%	13,40%		16,20%		8,00%
0,063-0,100	0,063	14,00%	9,00%		14,80%		13,00%
<0,063	0	76,00%	5,60%		2,00%		78,00%
TOPLAM		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%



Şekil 5.1 Hammadde Tane Boyut Dağılımı Grafiği

5.3 Numunelerin Hazırlanması

Numunelere, 4 farklı sinterleme rejimi uygulanacağından ve yatay-dikey olmak üzere iki farklı basma dayanımı testi uygulanacağından her bileşimden 8 adet numune olmak üzere toplam 64 adet numune hazırlanmıştır.

Çizelge 5.3 belirtilen 8 farklı numuneye ait bileşim oranları, literatürde yer alan bilgilere göre ve çalışmanın amacına yönelik olarak belirlenmiştir. Numune hazırlanması sürecinden itibaren sinterleme işlemi sonuna kadar alt ve üst sınırdaki kullanılabilir oranlar çalışılmış ve elde edilecek sonuçlar için bileşim oranları optimum düzeyde olacak şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 5.3 Numune bileşimleri

NUMUNELER	ŞAMOT			S. MÜLLİT	F. MANYEZİT	BOKSİT
	-100 μm	0,1-1 mm	1-3 mm	0,5-1,5 mm	0,1-1 mm	-100 μm
S-2	60%	-	-	40%	-	-
S-6	40%	-	-	60%	-	-
S-8	50%	-	-	-	50%	-
S-9	40%	-	-	-	60%	-
S-12	50%	25%	25%	-	-	-
S-13	60%	20%	20%	-	-	-
S-16	-	-	-	-	40%	60%
S-17	-	-	-	50%	25%	25%

Numuneler, %4-6 nemlendirilerek ve 60×60 (mm) ölçüsündeki kalıpta (Şekil 5.2 (a)), 15 ton basınç altında hidrolik preste (Şekil 5.2 (b)) şekillendirilerek hazırlanmıştır. Şekillendirme işleminden sonra 50 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulan numuneler sinterleme işlemi için hazırlanmıştır.



(a)

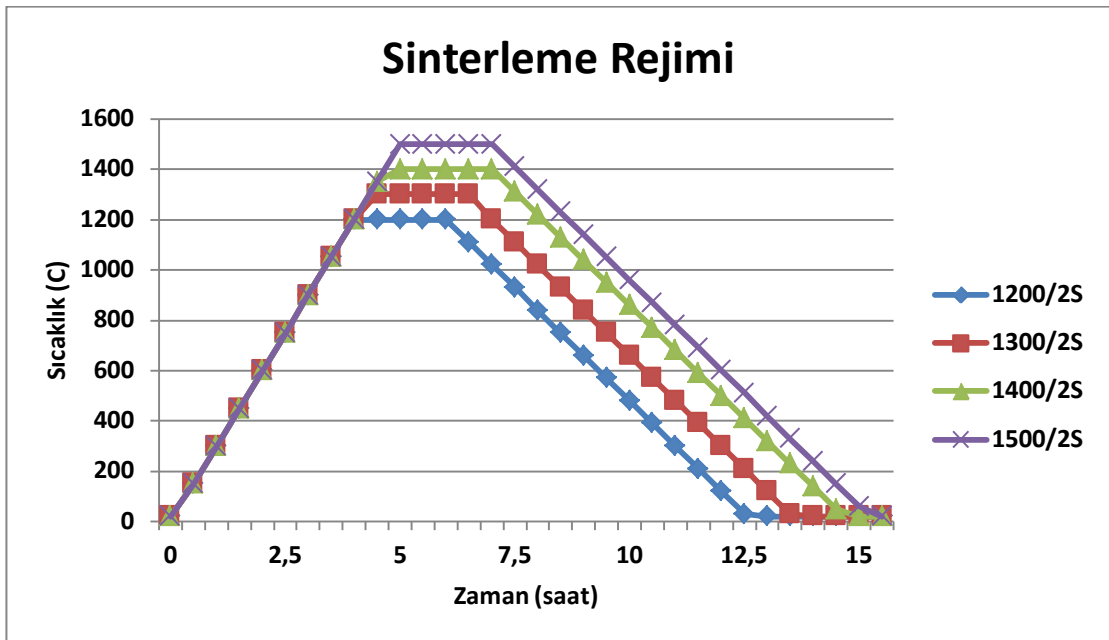


(b)

Şekil 5.2 (a) Kalıp (60×60 (mm)), (b) Hidrolik Pres

5.4 Sinterleme

Şekillendirilen 8 farklı numune grubunun her birinden 4 adet ($\times 2$) hazırlanarak 1200-1300-1400 ve 1500 °C olmak üzere 4 farklı sinterleme rejimine tabi tutulmuştur. Aşağıda Şekil 5.3 'de 4 farklı sinterleme rejimi gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Sinterleme rejimi

Şekil 5.4 'de ise 4 farklı sıcaklıkta sinterlenen %50 şamot-%50 manyezit bileşimine sahip S-8 kodlu numune gösterilmiştir.



Şekil 5.4 S-8 kodlu (%50 -100 µm Şamot, %50 Manyezit) sinterlenmiş numuneler

5.5 Numunelere Yapılan Testler

5.5.1 Su Emme

80-100 cm³ aralığında hacme sahip numuneler 120-150 °C sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Oda sıcaklığında soğuyan numuneler 0,1 gr hassasiyette tartılır. Bu tartım M₁'dir. Numuneler su dolu vakum kabına yerleştirilir ve kapak kapatılır. Vakum kabının basıncı 25 mbar 'ın altına düşene kadar vakum çalıştırılır. İstenen basınca düştüğünde 30 dk. bu basınçta beklenir ve pompa kapatılarak kapak açılır. Numune sıvıdan çıkartılır ve bekletmeden ıslak bezle porlarda ki sıvıyı emdirmeden numune yüzeyindeki sıvı film silinir. Hemen numunenin havadaki ağırlığı tartılır. Yapılan bu tartım M₃'tür.

$$\text{Su Emme (\%)} = [(M_3 - M_1) / (M_1)] \times 100 \quad [5.1]$$

5.5.2 Soğukta Basma Mukavemeti

Numuneler, kesit alanı açısından farklılık gösterdiğinden aynı reçeteye sahip her numuneye dikey ve yatay olarak 2 basma testi uygulanmıştır. Dikey ve yatay basma dayanımı testine örnek olması amacıyla Şekil 5.5 'de S-6 kodlu numune yatay konumda gösterilmiştir.

ASTM C0133 'e uygun olarak soğukta basma/kırılma dayanımı için yaklaşık 60×60×25 (mm) ölçüsündeki test numuneleri Şekil 5.6 'da gösterilen 600 KN kapasiteli Tanitechnic cihazında test numunesi kırılıncaya kadar numuneye uygulanan yük düzenli olarak arttırılarak numune kırılmıştır.

Uygulanan maksimum yük kaydedilerek aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$F_{max}/A \times 1000 \text{ (KN/NM}^2 \times 1000 = \text{N/mm}^2) \quad [5.2]$$

F_{max} : Uygulanan maksimum yük (KN)

A : Yükün uygulandığı kesit alanı (mm²)



Şekil 5.5 S-6 kodlu (%40 -100 µm Şamot, %60 Müllit-1500 °C) Numune



Şekil 5.6 Soğukta kırılma mukavemeti cihazı resmi [26]

5.5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Refrakter malzemelerin karakterizasyonu ve topografyası üzerinde çalışmalar yapmak malzemelerin tane yapılarını, tane sınırlarını görmek ve ele alınan refrakter malzemelerin birbiri ile karşılaştırılabilmesi açısından SEM kullanımı oldukça önemlidir. Bunun için Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde kurulu olan, taramalı elektron mikroskobu (Şekil 5.7 (a)) (SEM, TESCAN® Mira3 XMU, Çekya, Brno) kullanılarak analiz yapılmıştır.

Numuneler inceleme boyutlarına uygun olacak şekilde kırılmış ve 30 saniye altın paladyum alaşımı ile Quorum K150, (İngiltere) cihazında (Şekil 5.7 (b)) kaplanarak incelemeye hazır hale getirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.7 (a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM), (b) Quorum K150 Kaplama Cihazı

Numuneler; SEM cihazında 15 kV hızlandırma voltajı ile 10 mm çalışma yüksekliğinde yüzey ve morfoloji karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmasının efektif sonuç vermesi için hem ikincil elektron görüntüleri (SEI) hem de geri saçılımlı elektron görüntüleri (BEI) kullanılmıştır. Böylece boyut ve biçimsel incelemeler yapılırken aynı zamanda ikincil fazlar ve bunların dağılımıyla ilgili de bilgi sahibi olunmuştur.

5.5.4 X-Işınları Difraktometresi (XRD)

XRD analizine uygun tane boyutunda hazırlanan numuneler Rize Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merlab'da Cu K α radyasyonu ile 10-80°C 2 teta aralığında 2°/dak. çekim hızı ile faz analizi yapılmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Son Ürün Analizleri

Şekil 6.1 'de son ürün haline getirilen refrakter numuneler verilmiştir.



S-2 (%60 -100 µm Şamot-%40 Müllit)



S-6 (%40 -100 µm Şamot-%60 Müllit)



S-8 (%50 -100 µm Şamot-%50 Manyezit)



S-9 (%40 -100 µm Şamot-%60 Manyezit)



S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm,0,1-1,1-3 mm))



S-13 (%60-20-20 Şamot (-100µm,0,1-1,1-3 mm))



S-16 (%40 Manyezit-%60 Boksit)



S-17 (%50 Müllit-%25 Manyezit-%25 Boksit)

Şekil 6.1 Çalışmada kullanılan 1500 °C sinter numuneler

6.1.1 Su Emme Testi

Çizelge 6.1 'de numunelerin su emme sonuçları verilmiştir. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere manyezit içeren numunelerin kullanım oranına bağlı olarak su emme değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 6.1 Su emme testi sonuçları

NUMUNE KODU	SİNER (°C)	SU EMME (%)	NUMUNE KODU	SİNER (°C)	SU EMME (%)
S-2 (%60 -100 µm Şamot-%40 Müllit)	1200	10,02	S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm,0,1-1,1-3 mm))	1200	10,72
	1300	9,68		1300	9,84
	1400	9,69		1400	10,93
	1500	10,02		1500	11,63
S-6 (%40 -100 µm Şamot-%60 Müllit)	1200	11,38	S-13 (%60-20-20 Şamot (-100 µm,0,1-1,1-3 mm))	1200	11,28
	1300	9,98		1300	10,47
	1400	10,57		1400	10,96
	1500	10,82		1500	11,03
S-8 (%50 -100 µm Şamot-%50 Manyezit)	1200	13,42	S-16 (%40 Manyezit-%60 Boksit)	1200	11,91
	1300	12,07		1300	14,54
	1400	12,57		1400	12,09
	1500	11,20		1500	10,71
S-9 (%40 -100 µm Şamot-%60 Manyezit)	1200	12,79	S-17 (%50 Müllit- %25 Manyezit- %25 Boksit)	1200	12,04
	1300	13,46		1300	12,86
	1400	14,68		1400	12,58
	1500	15,38		1500	10,45

6.1.2 Basma Mukavemeti Testi

Yaklaşık 60×60×25 (mm) ölçüsündeki test numuneleri kesit alanı açısından farklılık gösterdiğinden aynı reçeteye sahip her numuneye dikey ve yatay olarak 2 basma testi uygulanmıştır. Çizelge 6.2 'de numunelerin mukavemet değerlerini belirten test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.2 Numunelere uygulanan basma dayanımı sonuçları

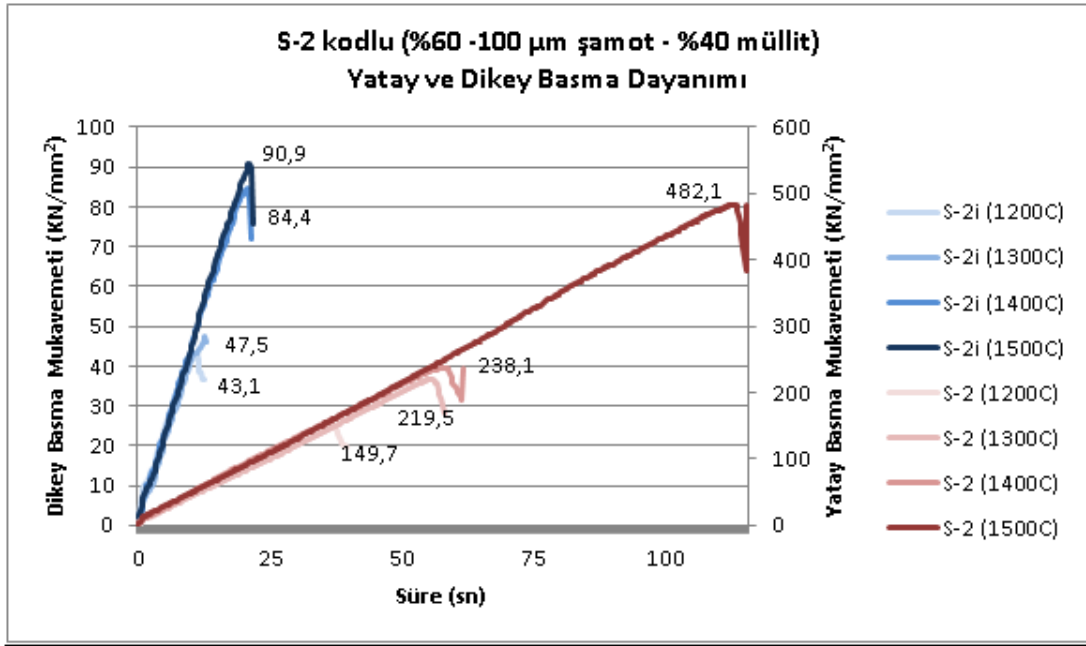
NUMUNELER	°C	Yatay Basma Mukavemeti KN/mm ²	Dikey Basma Mukavemeti KN/mm ²
S-2 (%60 -100 µm Şamot-%40 Müllit)	1200	149,7	43,1
	1300	219,5	47,5
	1400	238,1	84,4
	1500	482,1	90,9
S-6 (%40 -100 µm Şamot-%60 Müllit)	1200	173,1	28,4
	1300	243,7	33,7
	1400	308,5	50,1
	1500	344,7	42,7
S-8 (%50 -100 µm Şamot-%50 Manyezit)	1200	111,0	18,0
	1300	149,2	32,5
	1400	180,9	44,4
	1500	277,8	64,0
S-9 (%40 -100 µm Şamot-%60 Manyezit)	1200	52,9	12,0
	1300	100,1	18,4
	1400	131,6	20,6
	1500	84,7	17,1
S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm))	1200	202,0	42,2
	1300	256,7	60,3
	1400	318,4	61,7
	1500	376,1	66,5
S-13 (%60-20-20 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm))	1200	219,8	56,7
	1300	266,3	63,7
	1400	268,5	86,1
	1500	427,1	89,3
S-16 (%40 Manyezit-%60 Boksit)	1200	148,1	12,4
	1300	217,0	22,5
	1400	308,4	41,9
	1500	392,2	46,6
S-17 (%50 Müllit-%25 Manyezit-%25 Boksit)	1200	51,4	7,2
	1300	62,4	10,0
	1400	65,4	13,0
	1500	76,3	17,7

Basma deneyleri sonuçlarından görüleceği üzere en iyi dayanım sonuçları 1400 ve 1500 °C de sinterlenmiş olan numunelerde elde edilmiştir. Doğal olarak numunelerin kesit alanı küçük olan kısmına (dikey) yapılan basma dayanımı sonuçları diğerine göre düşük çıkmıştır. Özellikle 1500 °C de sinterlenen numunelerden; %60 -100 µm şamot ile %40 sinter Müllit içeren S-2, %60 -100 µm şamot ile %20 şer 0,1-1,1-3 mm boyutundaki şamot içeren S-13 ve %40 Manyezit ile %60 boksit içeren S-16 kodlu numunelerin yüksek mukavemetli olduğu görülmektedir. %50 Müllit, %25 'er

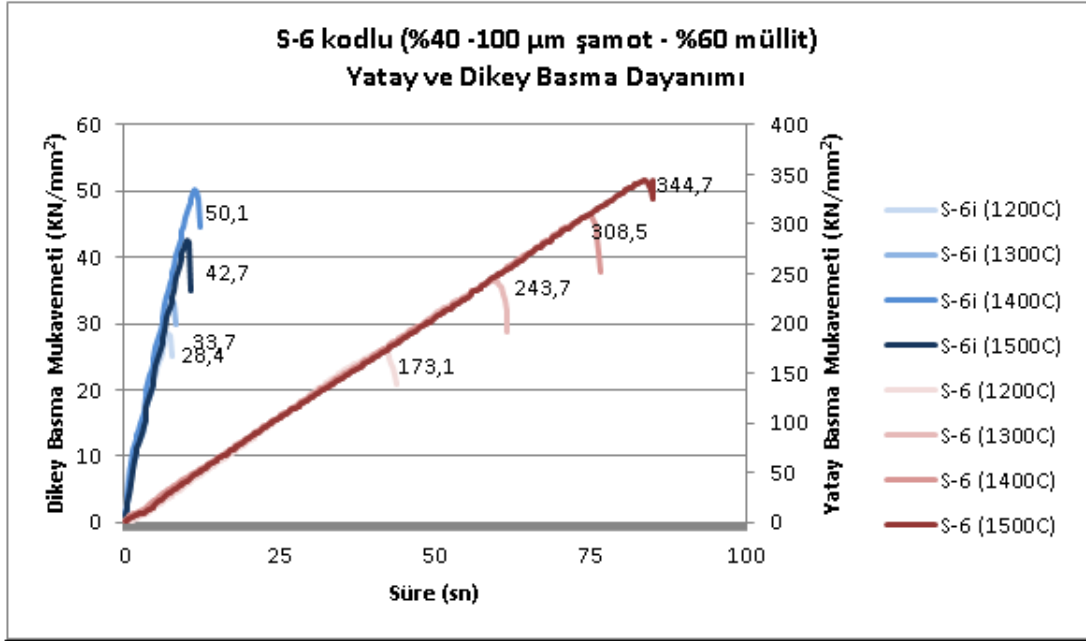
Manyezit ve Boksit içeren S-17 kodlu numunenin ise en az dayanım gösteren numune olduğu gözlenmektedir.

Bir malzemedeki tane sınırı miktarı arttıkça, çatlakların karşılaştığı engel miktarı da arttığı için, çatlak hareketsiz kalmakta, yani malzeme güçlenmektedir. Malzeme içindeki tane sınırını arttırmanın yolu, malzemedeki tanelerin boyutunun küçültülmesidir. Malzeme içindeki taneler küçüldükçe, birim hacme düşen tane sınırı miktarı arttığı için, malzemenin güçlendiğini gözlemliyoruz.

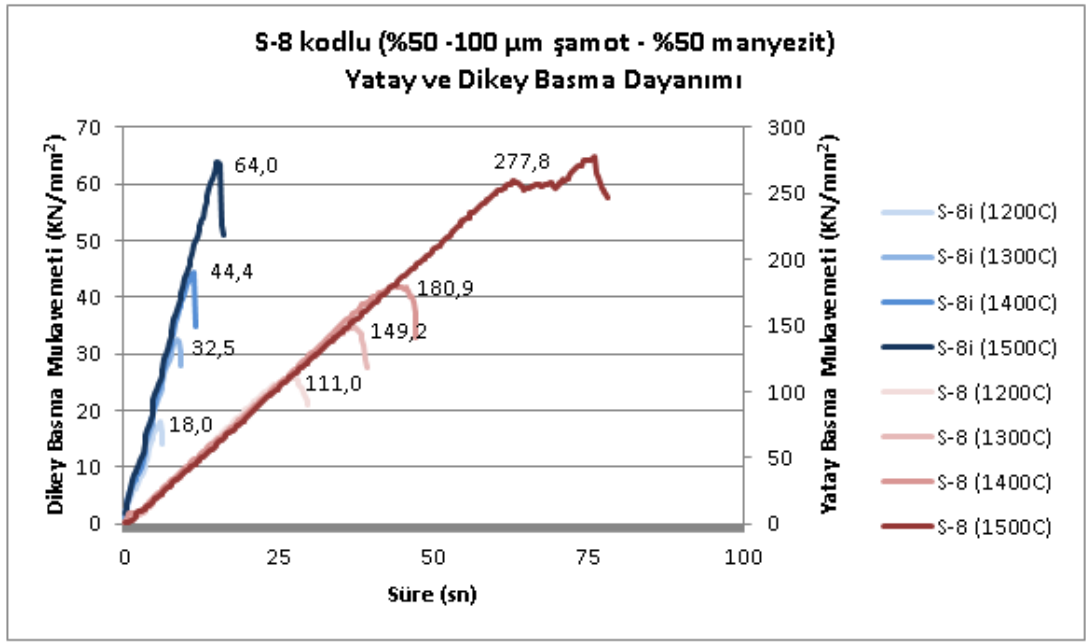
Şekil 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 ve 6.9 'da numunelere ait basma dayanımı grafikleri verilmiştir. Grafiklerde numune isimleri yanında belirtilen "i" ibaresi basma dayanımı cihazına dikey (küçük yüzey alanı üzerinde) konumda yerleştirilen numuneye uygulanan mukavemet değerini göstermektedir.



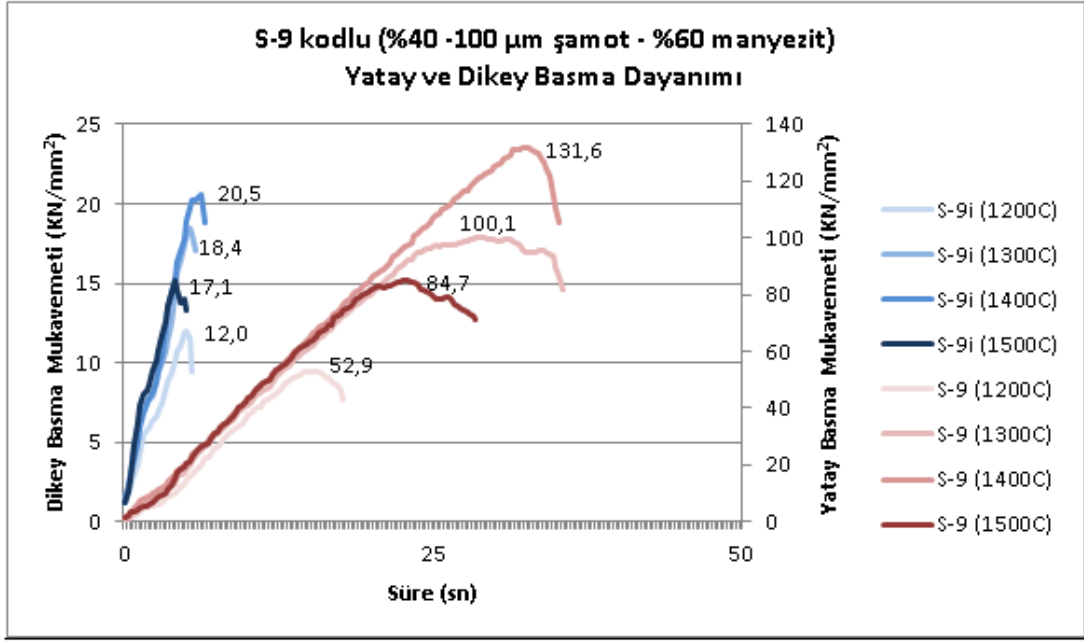
Şekil 6.2 S-2 (%60 -100 µm Şamot - %40 Müllit) kodlu numune basma dayanımı grafiği



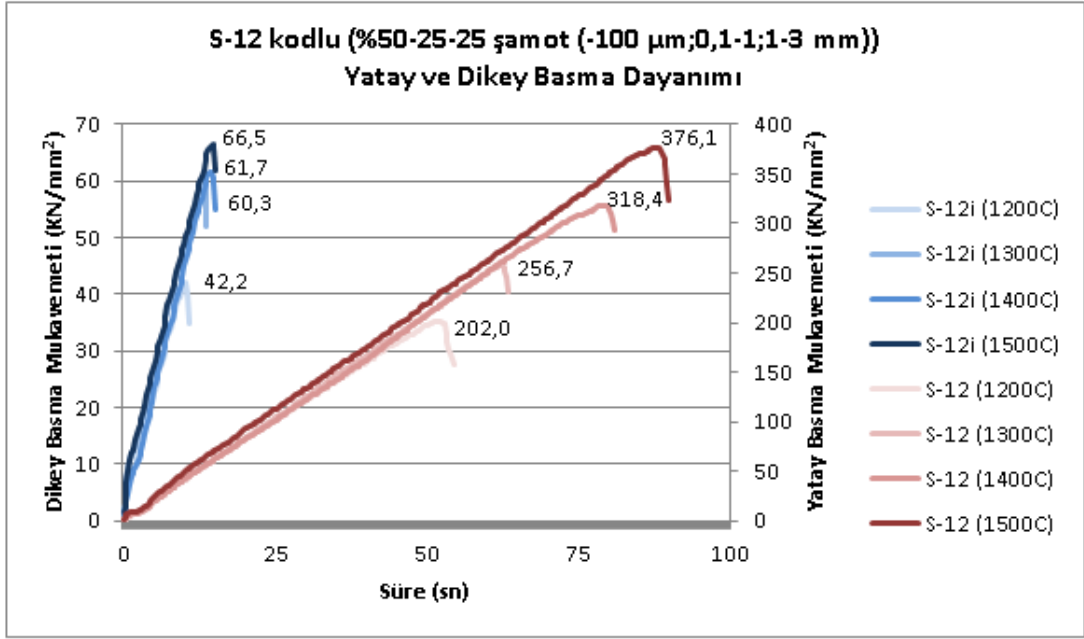
Şekil 6.3 S-6 (%40 -100 µm Şamot - %60 Müllit) kodlu numune basma dayanımı grafiği



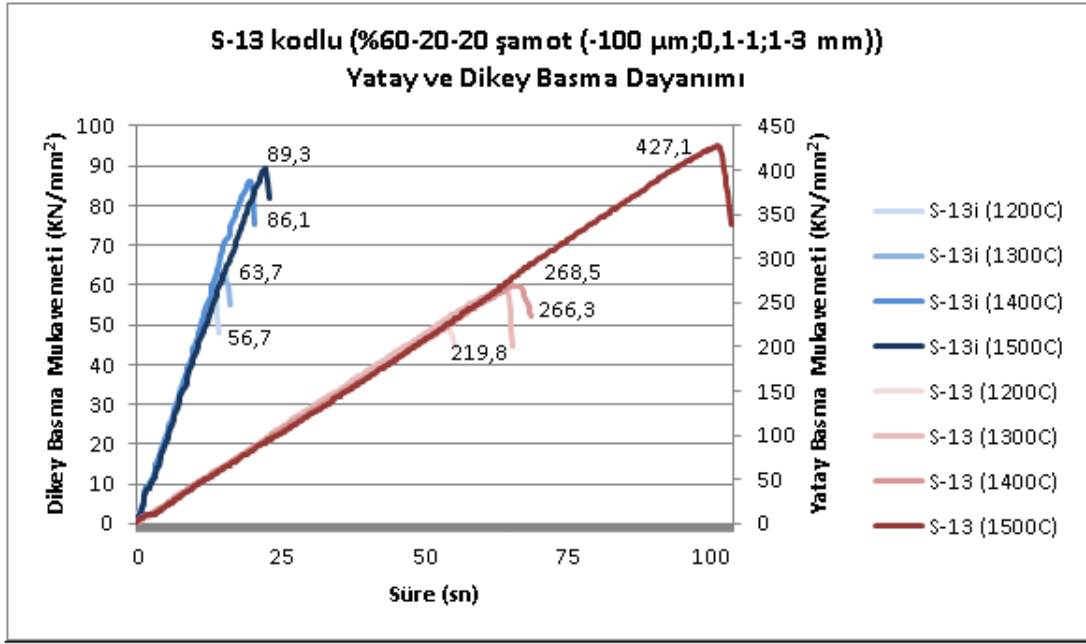
Şekil 6.4 S-8 (%50 -100 µm Şamot - %50 Manyezit) kodlu numune basma dayanımı grafiği



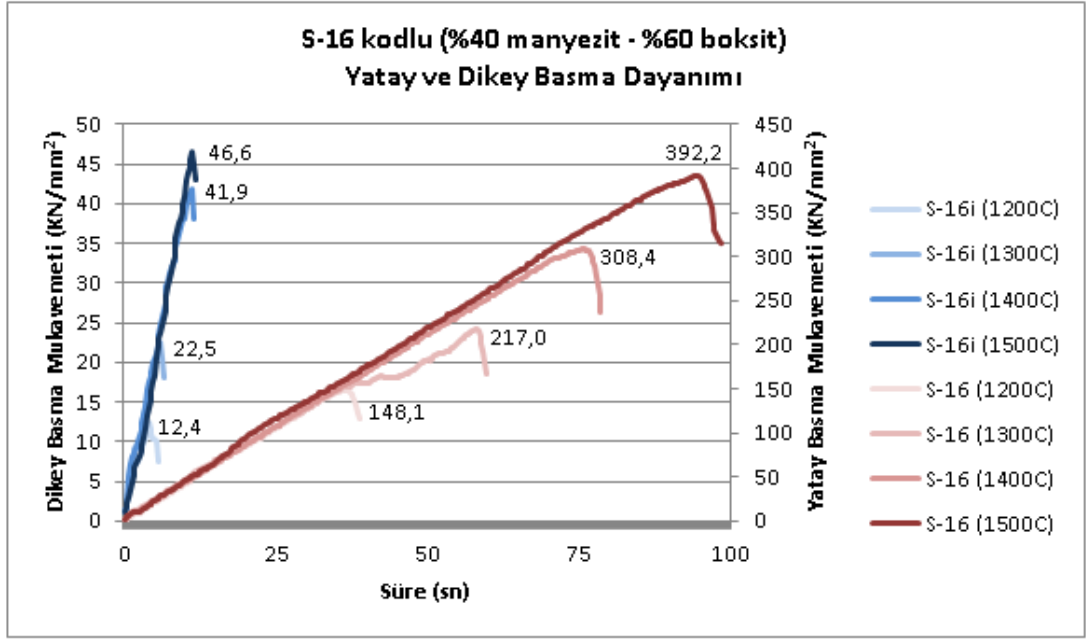
Şekil 6.5 S-9 (%40 -100 µm Şamot - %60 Manyezit) kodlu numune basma dayanımı grafiği



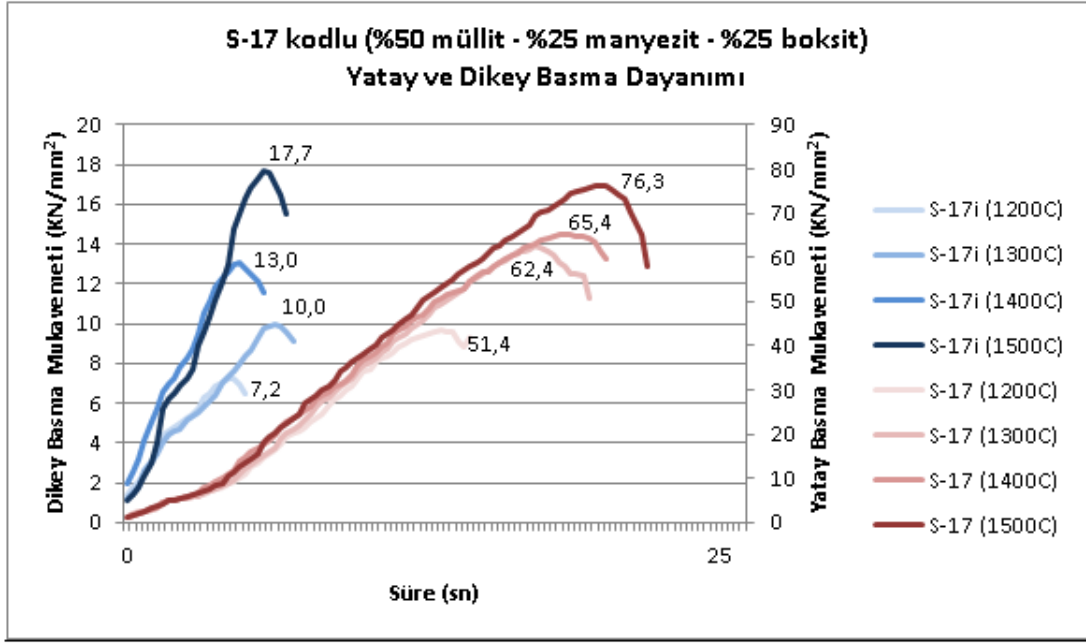
Şekil 6.6 S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune basma dayanımı grafiği



Şekil 6.7 S-13 (%60-20-20 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune basma dayanımı grafiği



Şekil 6.8 S-16 (%40 Manyezit - %60 Boksit) kodlu numune basma dayanımı grafiği

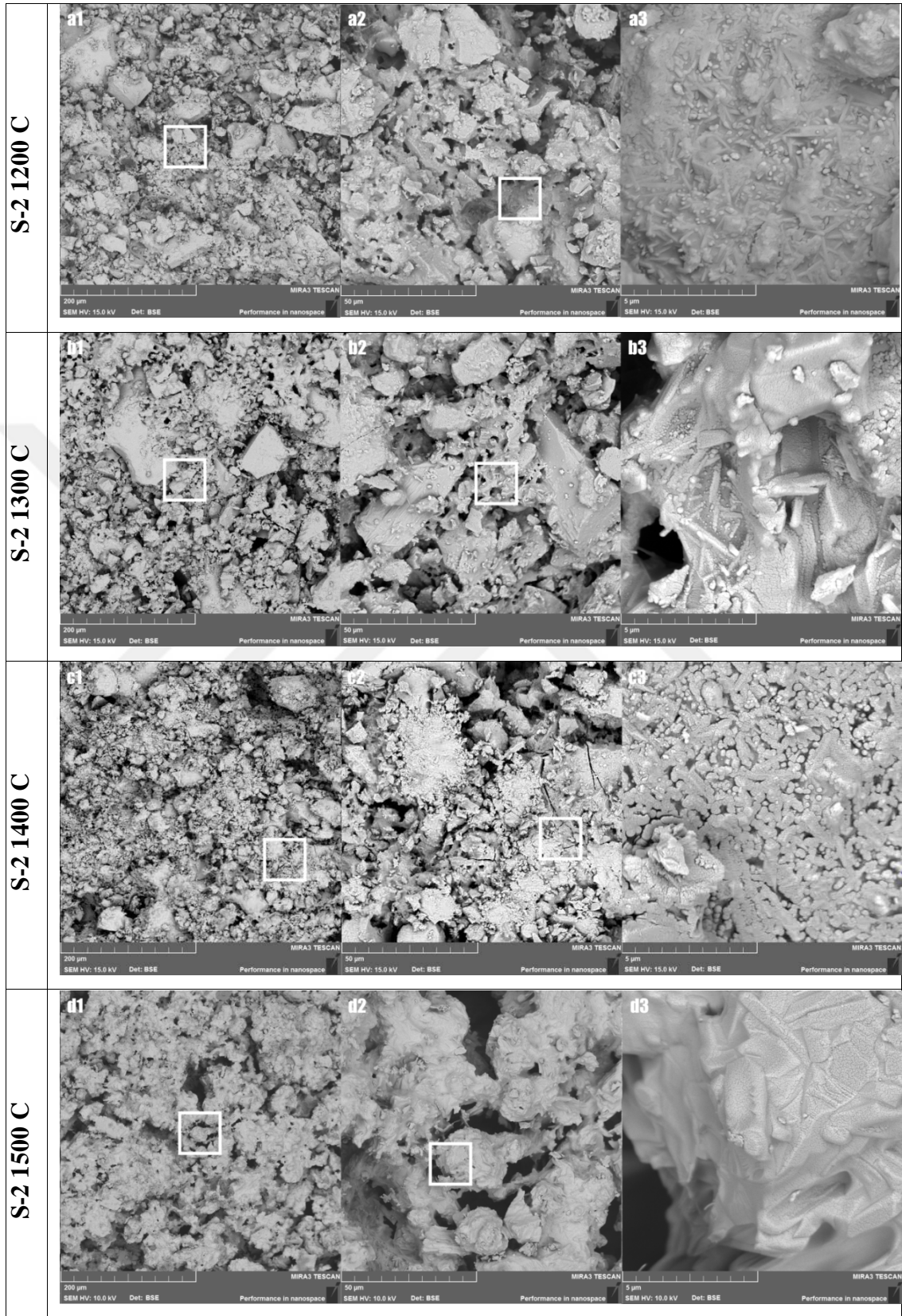


Şekil 6.9 S-17 (%50 Müllit - %25 Manyezit - %25 Boksit) kodlu numune basma dayanımı grafiği

6.1.3 SEM Görüntüleri

8 farklı bileşime sahip numunelere ait taramalı elektron mikroskop incelemesi setler halinde ayrı ayrı görüntülenmiştir.

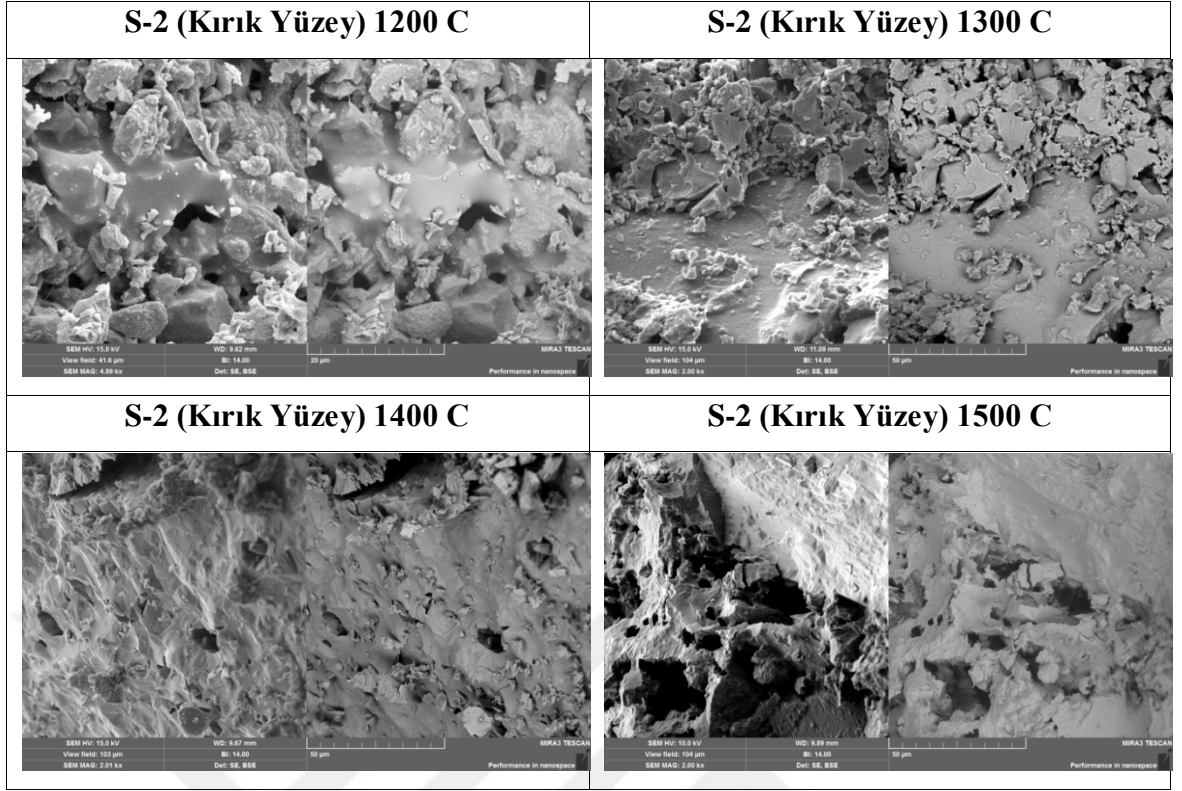
6.1.3.1 S-2 Kodlu Numune (%60 -100 µm Şamot-%40 Müllit)



Şekil 6.10 S-2 (%60 -100 µm Şamot - %40 Müllit) kodlu numune SEM görüntüleri

Preslenmiş toz karışımında 1200 °C de SEM fotolarında da görüldüğü üzere, müllit toz parçacıklarının boyutları büyük ve şamotun müllitin etrafını ince toz şeklinde sardığı görülmektedir. Nispi düşük sıcaklık sebebiyle hala müllit taneciklerinin keskin köşeleri bulunmakta ve şamottaki oksit farklılıklarından dolayı düşük miktarda oluşan camsı yapının tane sınırlarında ilerleyip boyun oluşturduğu gözlenmektedir. Boyun bölgeleri arasında gözeneklerle, bunların birleşimdeki büyük gözeneklerle karakterize olacak şekilde düşük sıcaklık sinterlemesi görülmektedir. “a3” resminde de daha yakından görülmek üzere müllit yüzey kristallerinin şamot ile camsı faz eşliğinde kısmi sinterlendiği ve aglomeratlar oluşturduğu gözlemlenmektedir. 1300 °C de ise yine müllit parçacıkları etrafında şamotun dağılımının daha düzenli olduğu ayrıca yüzeyde difüzyon olacak şekilde toz miktarının arttığı görülmektedir. Keskin köşelerde azalma ve boyun bölgelerindeki artışla birlikte gözenekler daha düzenli şekilde dağılmış olarak belirlenmiştir. Ortalama gözenek boyut aralığı 1 mikron ile 20 mikron arasında görülmekte olup dağılımı 1200 °C den daha düzenlidir.

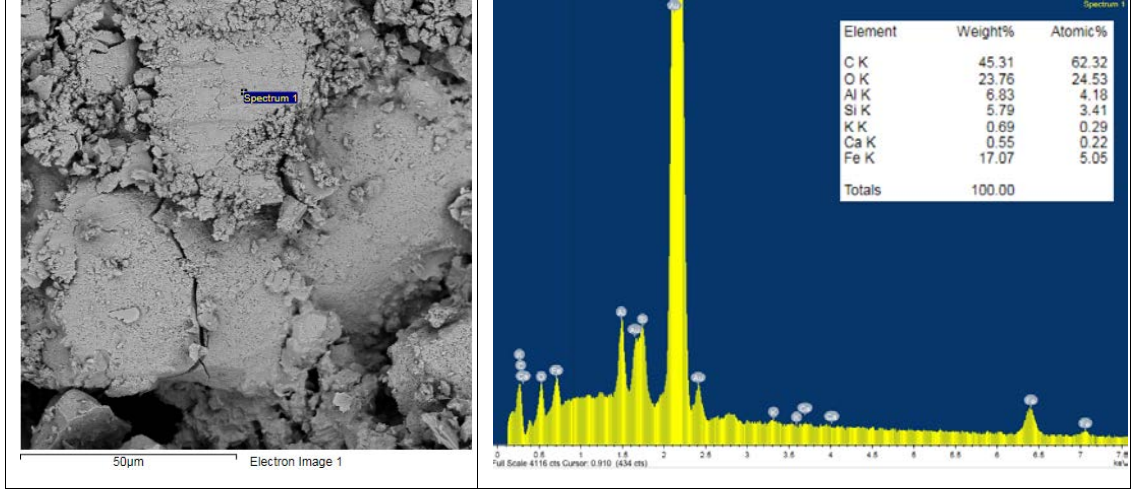
1400 °C de ise küçük büyütmede (c1) ince tozların sinterleme hızı arttığından dolayı, tüm müllit parçacıklarının etrafını sardığı ve keskin köşelerin kaybolarak müllit yapısının da bozulduğu görülmektedir. Büyük büyütmelerde ise sinter etkisi ile keskin tanelerin yuvarlaklaştığı görülmüştür. Ayrıca müllitin birincil yapısının dönüşerek ikincil müllite yani karesel morfolojiye dönüştüğü literatürden de bilinmektedir. Ayrıca artan sıcaklığın birincil ve ikincil müllit aralarında cam faza dönüşmüş şamot bulundurduğu görülmüştür. 1500 °C de ise tanelerin birbirine sinterlenme ile boyun oluşturup tane sınırlarında hızlı yoğunlaşma olduğu “d1” de görülmektedir. Müllitin dönüşüm sıcaklığının üzerindeki bu sıcaklıkta, kübik ikincil müllit dönüşümünün hızlandığı görülmektedir. Şamotun cam yapıcı etkisi ile tanelerin sıvı faz ile yoğunlaştığı ve gözenek boyutunun hızla küçülüp dar aralığa sıkıştığı bulunmuştur. Dönüşümün hızlandığı bu sıcaklığın bu tip refrakterler için uygun olmadığı ve camlaşma ile fırın malzemesi olarak en yüksek 1350 °C ye kadar kullanılabilceği düşünülmektedir.



Şekil 6.11 S-2 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

Yapıda artan sinterleme sıcaklığıyla daha fazla boyun oluşumu ve gözenek kapanması ile önce boyun bölgelerinden kırılma ve büyük gözenekler, 1400 °C 'ye gelindiğinde de tamamen sinterlenmiş yapıda düşük gözeneklilik ve tane sınırlarındaki <5 mikronluk gözenekler görülmektedir. 1500 °C 'de ise difüzyon hızındaki artışla gözenek kabalaşması görülmekte ve tekrar gözenek boyutu büyümektedir. Bu da kırılma değerlerinde azalmaya veya ani farklılaşmaya yol açabilir.

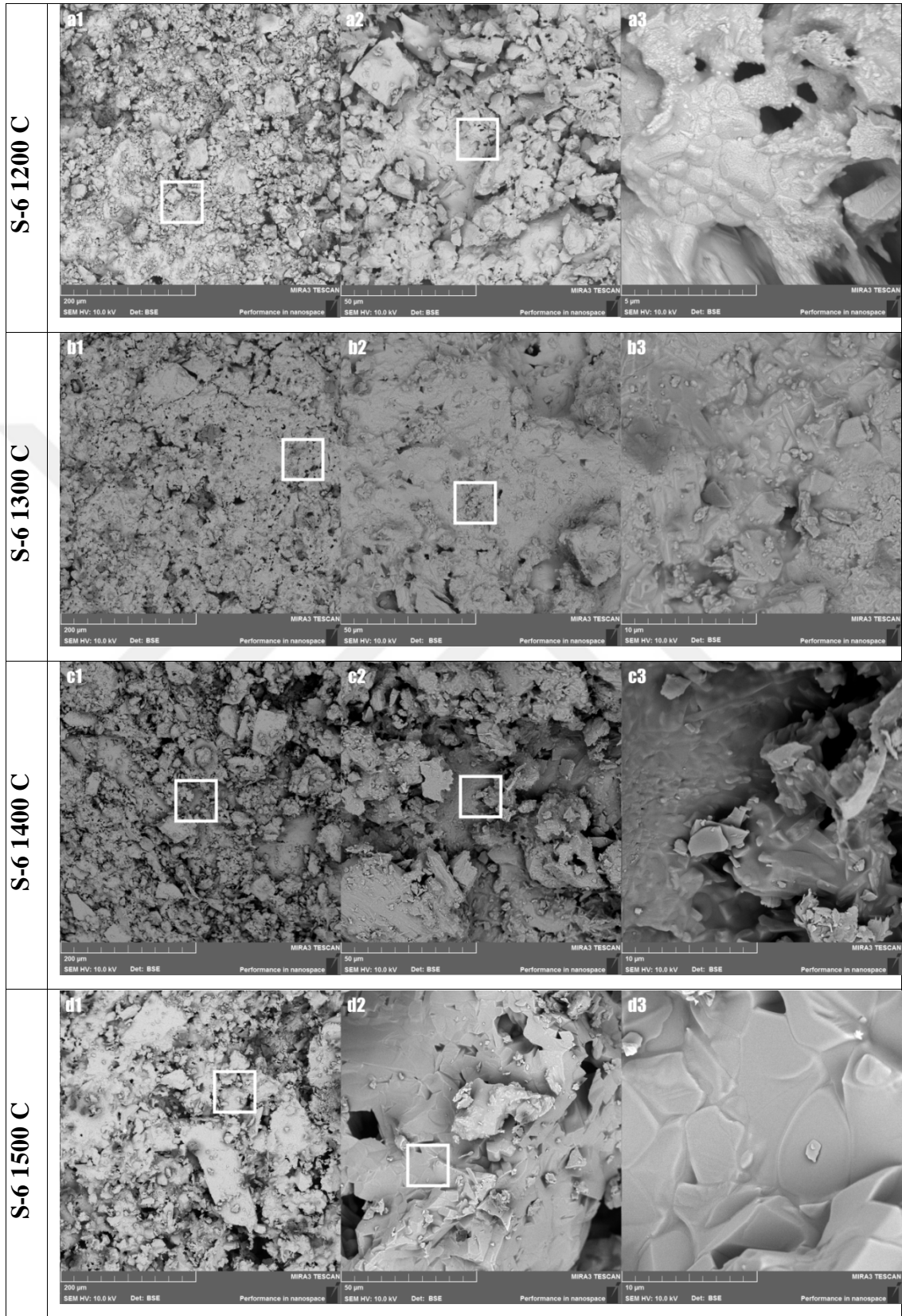
Şekil 6.12 'de S-2 kodlu (%60 -100 µm Şamot-%40 Müllit) 1400 °C de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 6.12 S-2 (1400 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

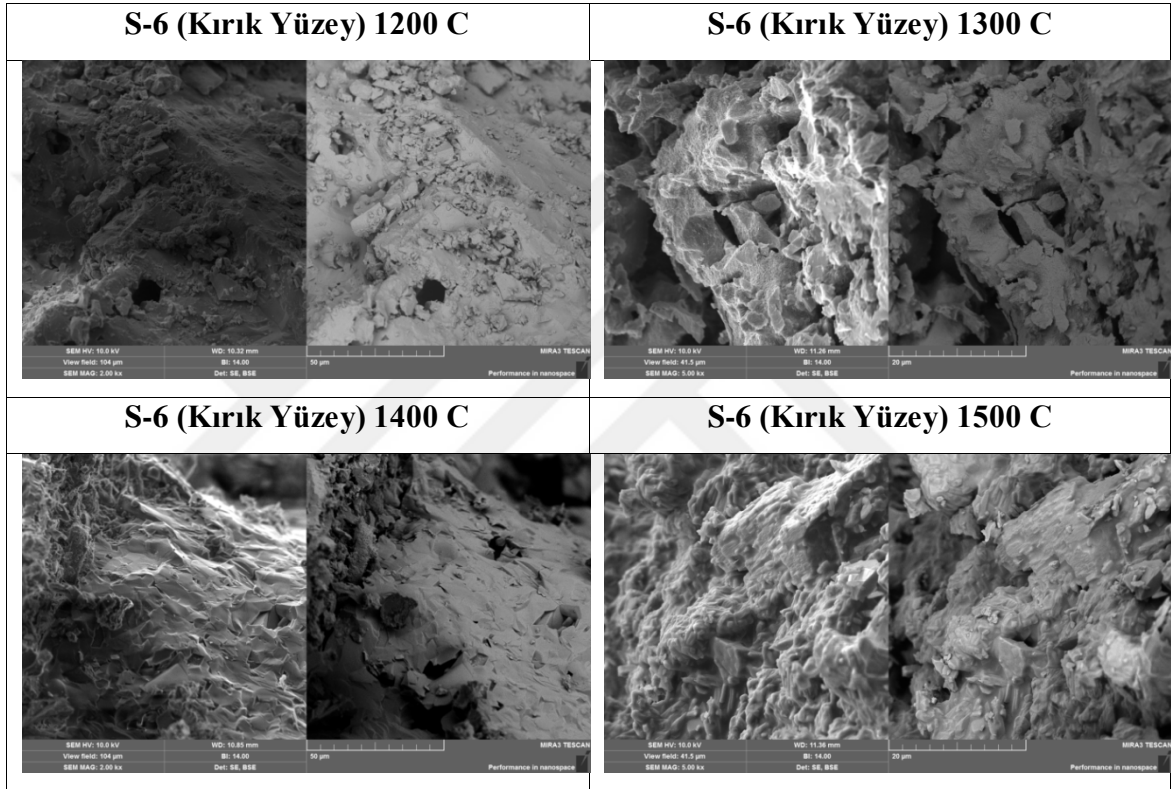
Kuruma ve sinter çatlaklarıyla birlikte ince parçacıklar şamot, kaba parçacıklar da müllit olarak görülmektedir. Yapılan EDX analizinde 1400 °C 'de belirtildiği üzere, şamot kaynaklı Fe içeriğinin arttığı, bunun da sebebinin ince şamot tozlarının birleşmesi ve oranca fazla olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca Al ve Si varlığının çoğunlukla müllitten geldiği fakat şamotun da kaynak olduğu bilinmektedir. Tüm yüzeylere C tutunması olması sebebi ise C oranı yok sayılıp gelen toplam diğer elementler üzerinden düşünülmelidir.

6.1.3.2 S-6 Kodlu Numune (%40 -100 µm Şamot-%60 Müllit)



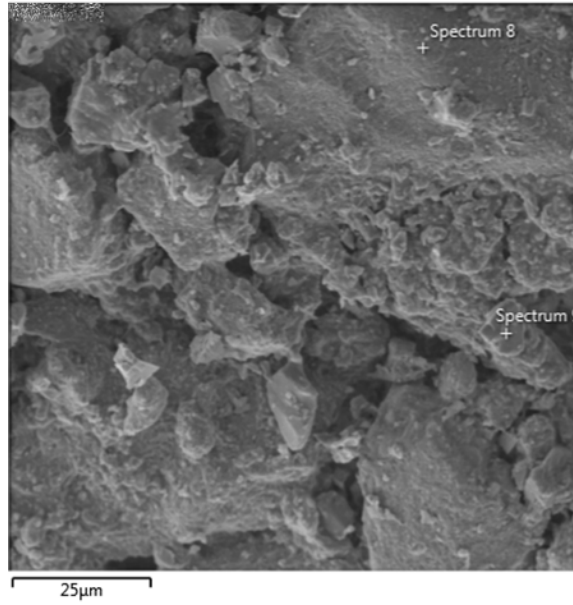
Şekil 6.13 S-6 (%40 -100 µm Şamot - %60 Müllit) kodlu numune SEM görüntüleri

Müllit boyutları sabitken artan müllit miktarıyla, şamot tozları araları doldurmuş ve 1200 °C 'de bile cam faz oluşumu görülmüştür. 1300 °C 'de sinterlenme görülmüş ve yüzey gözenneği görülmemektedir. Artan sıcaklık bölgesel yoğunlaşmayı arttırmış ve cam faz ile yoğunlaşma artmıştır. İkincil müllitin oluşumu ile 1500 °C 'de tamamen yoğun bir yapı görülmüştür. Büyük müllit parçacıklarının etrafında yine şamot tozlarının birikerek sinterlendiği ve cam fazının asıl olarak şamotun müllit arasına girmesiyle oluştuğunu söylemek mümkündür.



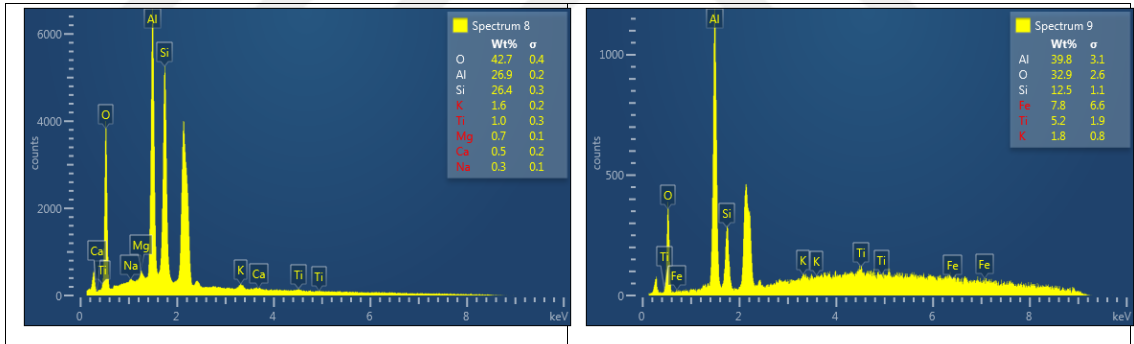
Şekil 6.14 S-6 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

Artan sıcaklıkla oluşan boyun bölgeleri ile tane sınırları oluşmuş ve böylece difüzyonla atomik bağ oluşumu sağlanmıştır. 1400 °C, müllitin birincil dönüşüm sınırı olup, yoğunlaşma olmasına rağmen keskin köşeli hızlı çatlak ilerlemesiyle kırılma göstermiştir.



Şekil 6.15 S-6 (1400 °C) SEM görüntüsü

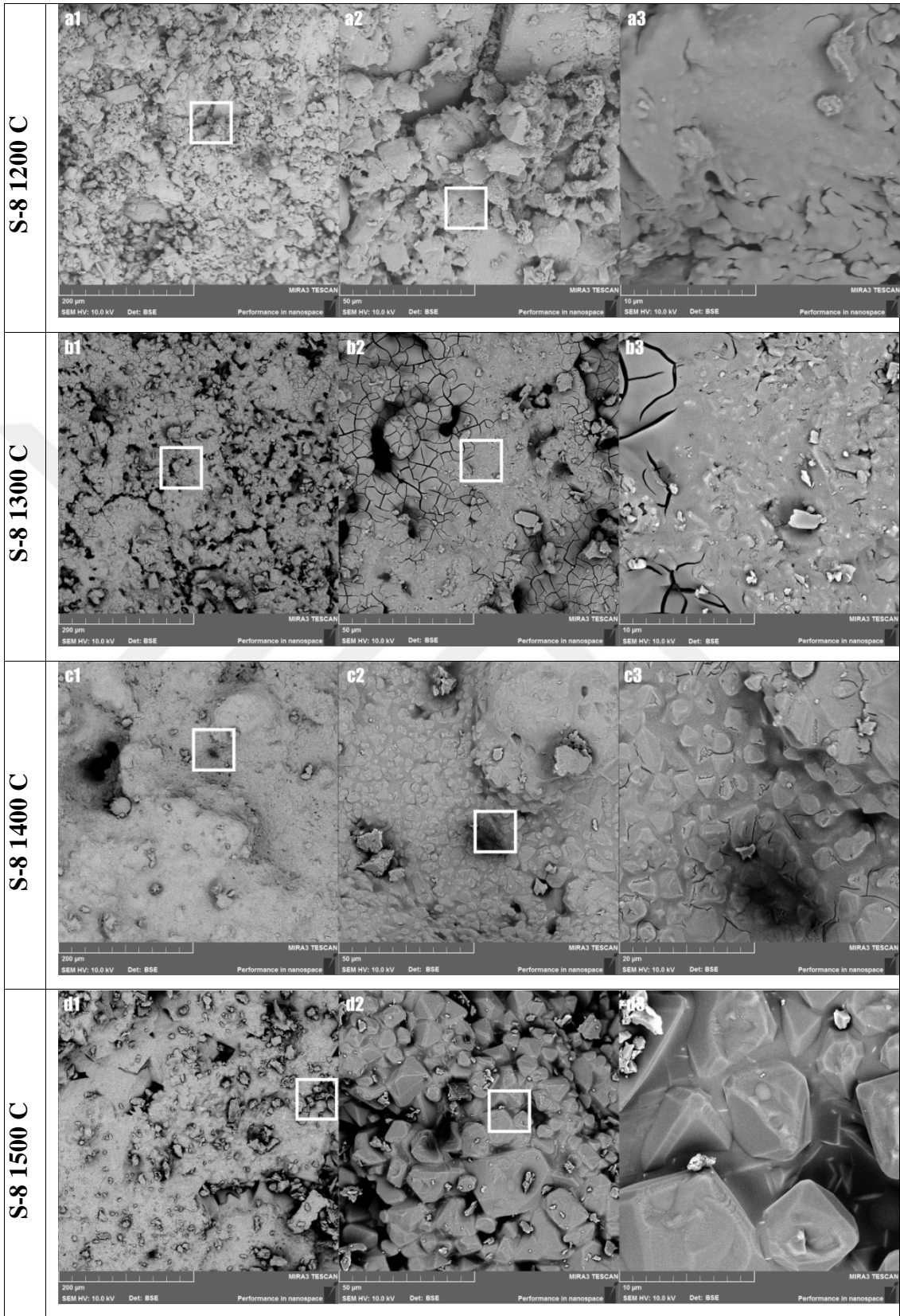
Şekil 6.15 'de SEM görüntüsü verilen S-6 kodlu (%50 -100 µm Şamot-%50 Müllit) 1400 °C de sinterlenmiş numunenin iki farklı noktasından EDX kimyasal analizi yapılmıştır. EDX analizi Şekil 6.16 'deki gibidir.



Şekil 6.16 S-6 (1400 °C) EDX analizi

Sp-8 ile gösterilen noktasal EDX 'te eser element varlığında müllit parçası, Sp-9 ise ince toz ve kümeleşmiş şekilde şamot tozu görülmektedir. Yoğunlaşma ve şamotun camlaşmasıyla büyük parçalı müllite yapışmış şekilde görülen bölgeler ince taneli şamottur.

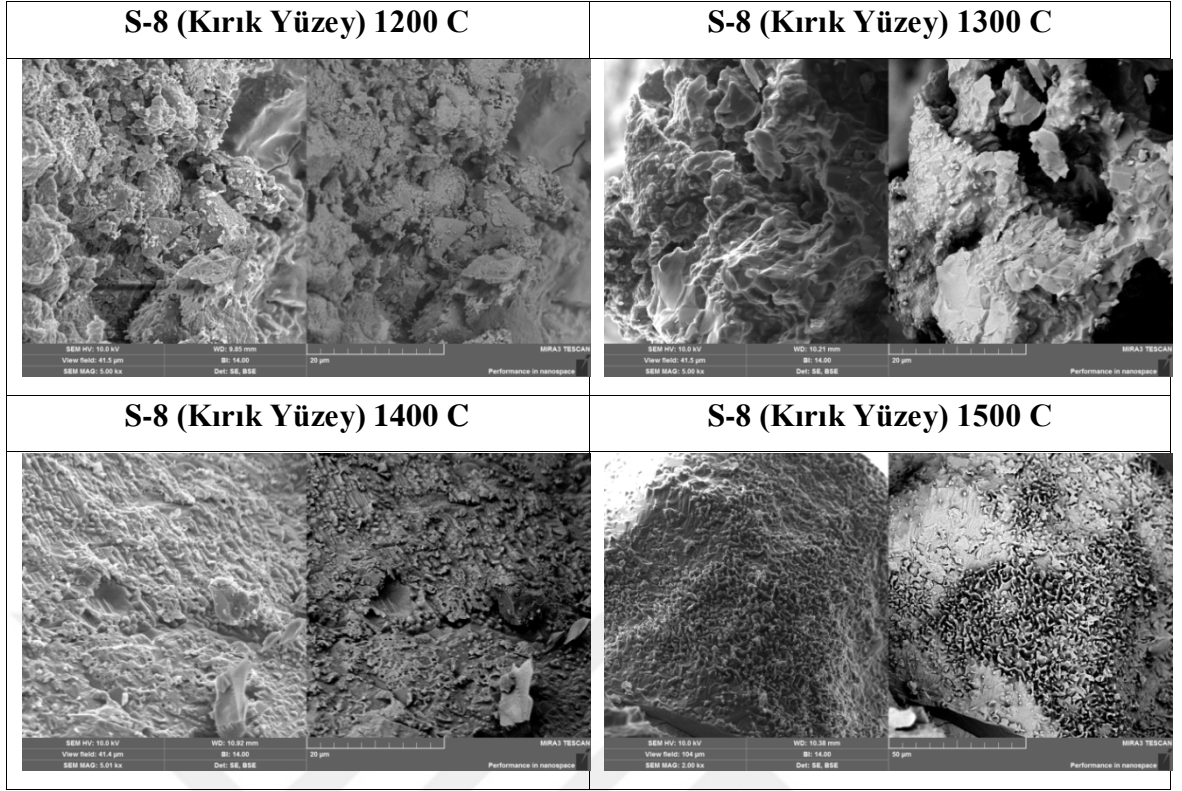
6.1.3.3 S-8 Kodlu Numune (%50 -100 µm Şamot-%50 Manyezit)



Şekil 6.17 S-8 (%50 -100 µm Şamot - %50 Manyezit) kodlu numune SEM görüntüleri

Çok bileşikli sistemlerden biri olan %50 şamot %50 manyezit (S-8) sistemi, 1200 °C 'lik sıcaklıkta, hem sıvı faz oluşumunun tamamlanmış olması hem de çatlaklı yapı ile yeni kristallerin oluşumu açısından önemlidir. Fazlar birbiri ile reaksiyona girmiş ve partiküller keskinliğini kaybetmiştir.

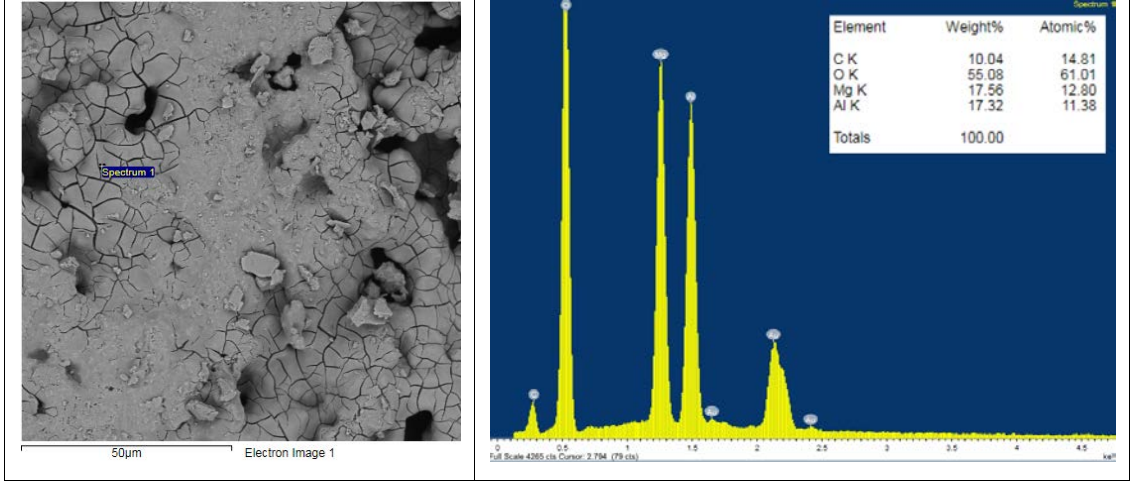
Artan sıcaklıkla ilk kristaller oluşmaya başlamış ve beyaz kübik şekiller spinel olarak belirmiştir. Çatlakların, fazların birbirine uyguladığı küçülme veya çekme gerilmelerinden olduğu düşünülmektedir. Parçacıklar arası sıvı faz ile boyun bölgelerinin yanı sıra por küçülmesi de görülmektedir. Bu sıcaklıkta spinel kristalleri görülmekte olup, artan sıcaklıkla kübik parçacıkların büyüdüğü yani kinetiğinin hızlandığı görülmüştür. 1400 °C 'de fazlar tamamen birbiri içerisinde sıvı faz ve spinel olarak büyümeye devam etmektedir. Yapı tamamen gözeneksiz ve su emme özellikleri iyileşmiş görülmektedir. Kristallerin boyutları 2 mikrondan daha büyük hale gelmiş ve ilerleyen süreçte de hızlı büyüme ile yapıda yer yer gözenek büyümesi görülmesi kaçınılmazdır. Ne var ki 1500 °C 'ye gelindiğinde kristal boyutları aradaki sıvı faz olan şamot ile yaklaşık 8-10 mikronluk parçacıklara büyümüştür. Bu kristallerin büyümesi ile aynı zamanda sıvı faz miktarı da yeterli ıslatacak tane bulamadığından, gözeneklerin büyümesi görülmüş ve geri dönüşlü sinterleme ile yoğunlaşmada azalma görülmektedir. Makro olarak gözeneklilik görülmezken, mikro olarak gözenek büyümesi kinetikteki hızlanma ile belirlenmiştir.



Şekil 6.18 S-8 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

Kırılma SEM fotoları da göstermektedir ki; düşük sıcaklıklarda düşük sıvı faz ve boyun oluşumu, artan sıcaklıkla tam yoğunlaşmış parçacıklar arasında çatlak oluşumu tane sınırlarını takip edecek şekilde ayrıca tane içlerinden de gevrek şekilde ilerleyerek kırılmaya neden olacak şekilde görülmüştür. Yoğunlaşmış 1400 °C 'de gözeneğe rastlanmamış ve tane içi kırılma ile tipik seramik kırığı gerçekleşmiştir. Artan sıcaklıkla da gevrek bölgelerle birlikte gözeneklerin büyümüş halinden kaynaklı gerilim yoğunlaşması ile düşük mukavemetli kırılma gerçekleşmiştir.

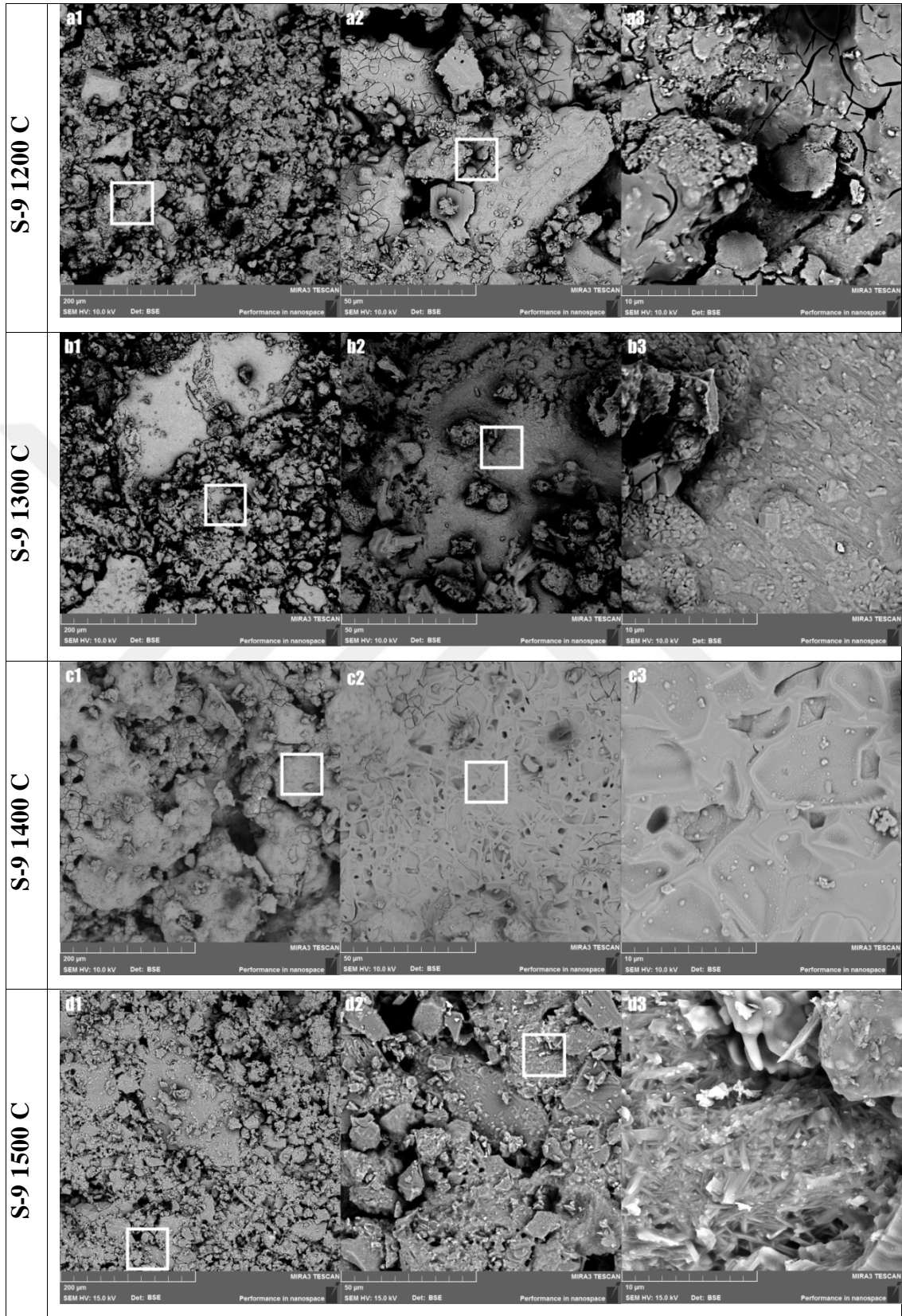
Şekil 6.19 'da S-8 kodlu (%50 -100 µm Şamot-%50 Manyezit) 1400 °C de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 6.19 S-8 (1300 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

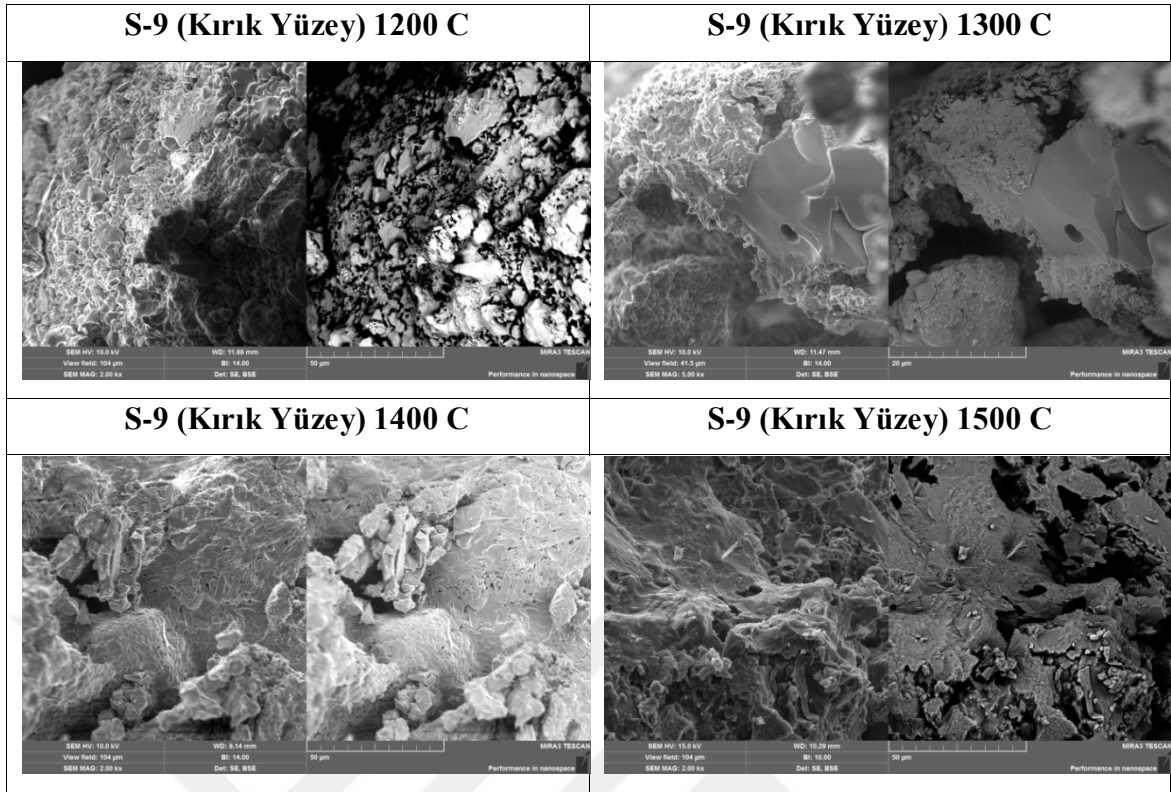
1300 °C 'deki EDX analizinde, kristallerin ilk oluşum yerinden alınan nokta analizinde Mg, Al ve O 'e rastlanmıştır ki bu da kristal bölgelerinin spinel fazına ait olduğunun göstergesidir. Ara fazda ise düşük miktarda cam içeren Al-Si-Fe oksitler içeren şamot görülmektedir.

6.1.3.4 S-9 Kodlu Numune (%40 -100 µm Şamot-%60 Manyezit)



Şekil 6.20 S-9 (%40 -100 µm Şamot - %60 Manyezit) kodlu numune SEM görüntüleri

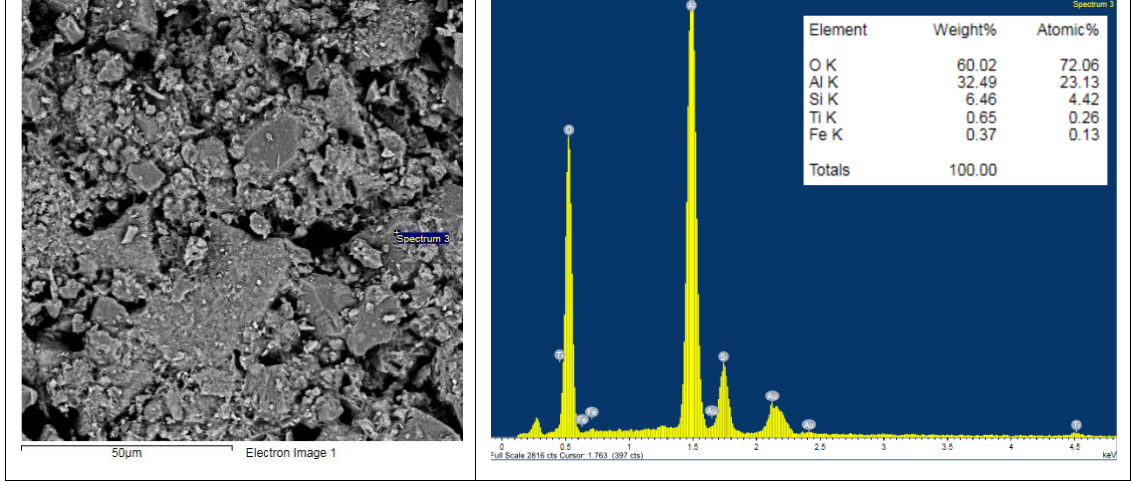
Şamot miktarındaki %10 azalma ile ısıtılabilen manyezit miktarı da azalmıştır. Böylece bağlayıcı faz azalmış bu da mukavemetin düşmesine yol açmıştır. Kendi içinde değerlendirilecek olursa, azalan şamotla düşük sıcaklıkta gözenekler belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla düşük tane boyutunda sinterlenme sıvı faz oluşumu ile tamamlanmıştır. Büyük büyütmeli 1300 °C 'deki sinterlerde spinel kristallerinin oluşmaya başladığı bunun sebebinin de daha fazla manyezit parçacığının şamotla eşleşerek spinel oluşturma ihtimalinin olması düşünülebilir. Çok az bir sıvı faza denk gelmiş manyezit tozu bile yüksek sıcaklıkta spinele dönüşmesi görülmüştür. 1400 °C 'ye artan sıcaklıkta ise büyük taneli spinel fazı oluşumu yüksek kinetikle görülmektedir. Düşük büyütmelerde çatlaklarla karakterize faz oluşumu, büyük büyütmelerde yüksek tane boyutu ile belirlenmiştir. 1500 °C 'de artmış difüzyon ve tane büyümesi ile manyezit oluşumuna ilaveten birincil müllit tanelerinin de oluşmuş olarak görülmesi olasıdır. İğnesel şekilde büyüyen şamot taneleri, bu sıcaklıkta kübik olası gerekirken, manyezitten ayrılmış şamot içeriğinin iğnesel müllite dönüşmeyi bu sıcaklığa geciktirdiği söylenebilir. İğnesel müllit sebebi ile çatlak ilerlemesi artmış ve mukavemette de ani düşüş görülmektedir. Fazlarda bağlayıcılığın azalmış olması yani şamotun azalması ile hem yatay hem de dikey mukavemetlerde hem faz ayrışması hem çoklu fazların olması hem de farklı fazların sıcaklık değişimi ile oluşmasından dolayı düşük mukavemetler bulunmuştur.



Şekil 6.21 S-9 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

Kırık fotoları da incelendiğinde; henüz sinterleme boyunları oluşmamış seramiklerde kırılma direkt olarak boyun bölgelerini izleyerek çabuk oluşurken, artan boyun bölgeleri ve tane sınırları ile daha yoğun fazlarla çatlak ilerlemesi, tane sınırlarına ve tane içine geçmeye zorlanmıştır. Böylece 1400 °C 'de sıvı fazla yoğunlaşmış sistemle dikey basma mukavemetleri de artmıştır. Artan sıcaklıkla büyüyen gözenekler yüzünden hem yatay hem de dikey mukavemetlerde düşüş görülmüştür. Kırılma desenlerinde önemli olan fazların ayrışmalarından kaynaklı çatlakların ilerleme durumunun farklılaşmasındandır. Bu nedenle, çatlak ilerlemesi için yoğun seramiklerin oluşması, fakat faz ayrışmasının olmaması gerekir. Artan sıcaklık tane boyutunu büyütürken aynı zamanda farklı fazların da oluşmasına da zemin hazırlayıp çatlakların daha hızlı ilerlemesi için ara yüzeyler oluşturmuştur.

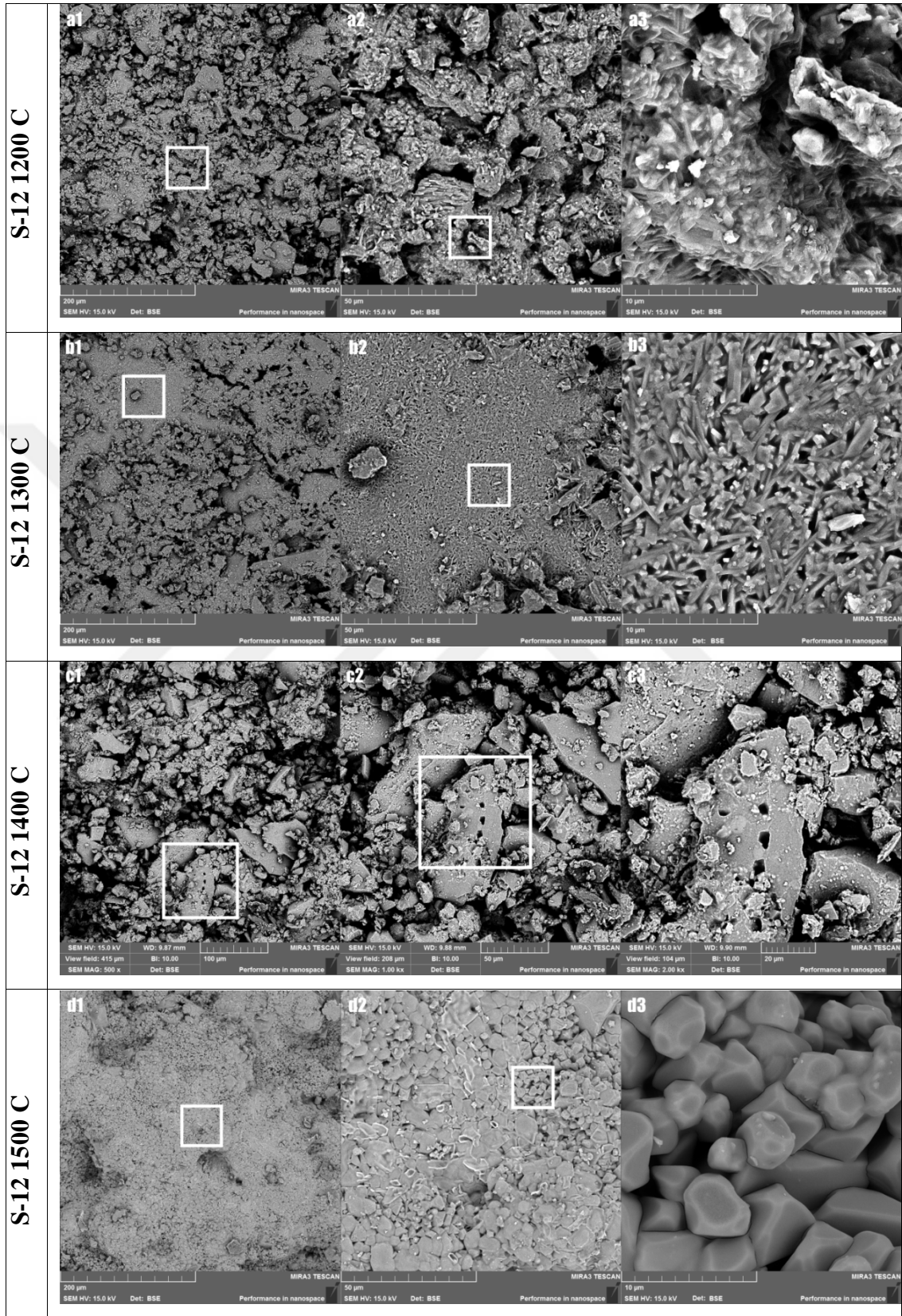
Şekil 6.22 'de S-9 kodlu (%40 -100 µm Şamot-%60 Manyezit) 1500 °C de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 6.22 S-9 (1500 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

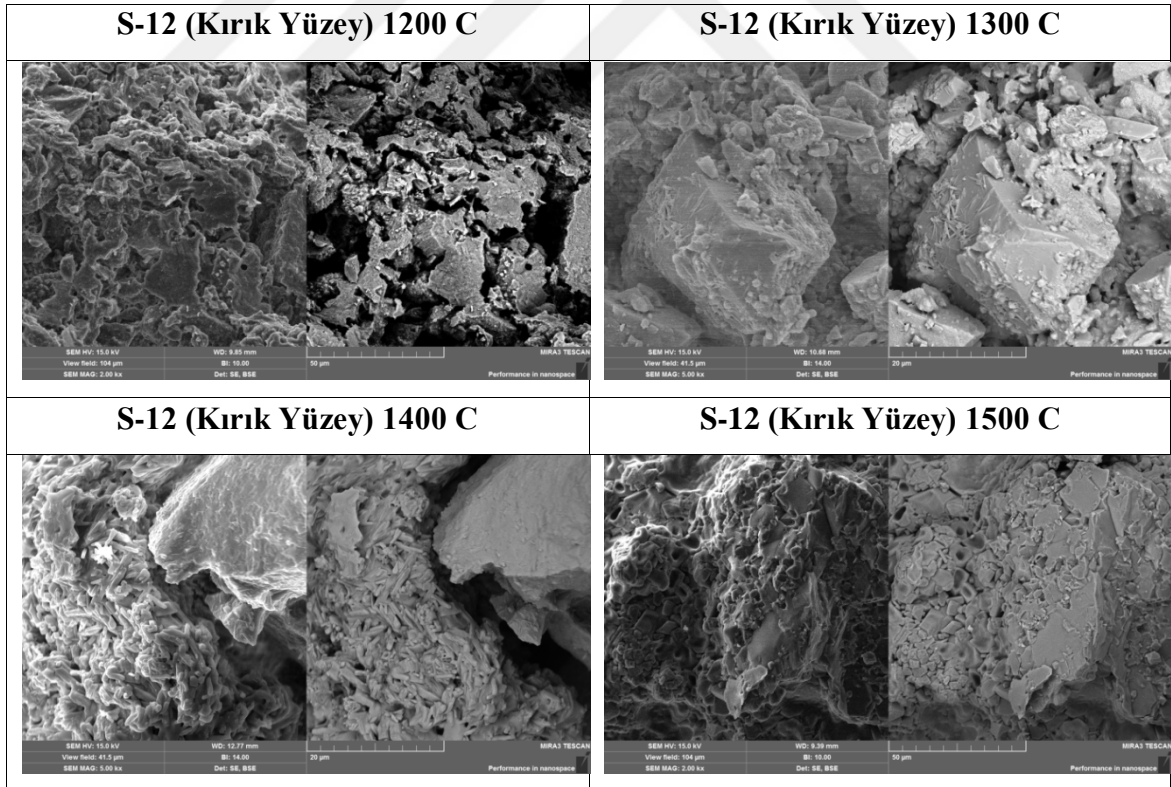
EDX analizinde ise bağlayıcı faz olarak görülen şamottan alınan nokta analizinde, yüksek alüminalı bir mineral görülmüştür. Si elementinin düşük çıkmasının sebebi ise Mg-Si fazlarının (enstatite, forsterit) oluşması ve faz ayrışımına neden olması da gösterilebilir.

6.1.3.5 S-12 Kodlu Numune (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm))



Şekil 6.23 S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune SEM görüntüleri

Tamamen şamot içerikli fakat şamotun toz boyutunun değiştiği sistemde düşük sıcaklıkta sinterleme oluşmamış, fakat boyun ve tane sınırları oluşmaya başlamış görülmektedir. Artan sıcaklıkla iğnesel müllit taneleri, büyük şamot partikülleri üzerinde büyümeye devam etmektedir. Artan yoğunlaşma ve tek faz bulunması ile mukavemette de iyileşme görülmüştür. 1400 °C 'de iğnesel müllitin kübik müllite dönüşümü söz konusu olmakla birlikte yoğunlaşmanın büyük tanelerin daha da büyümesi ile tamamlandığı söylenebilir. 1500 °C ile kübik müllit dönüşümü tamamlanmış ve küpler büyümeye ve tane sınırlarında da yoğunluğun maksimuma ulaştığı görülmektedir. Tek fazlı sistemler daima refrakterlik açısından daha verimli olmasının yanında, dönüşüm gerektiren fazlarda düşük kinetikli sıcaklıkların seçilmesi elzemdir. Bu nedenle iğnesel müllitten kübik sisteme geçmiş müllitle 1400 °C ile 1500 °C arasında fakat 1400 °C 'ye yakın sıcaklıklar tercih edilerek kübik müllit fazın kararlı şekilde yani büyüme olmaksızın hizmet etmesi sağlanabilir. Aksi takdirde müllit büyümesi hızlanarak hem yoğunluğun azalmasına yani gözenek oluşumuna hem de çatlağa duyarlı hale gelmesi kaçınılmazdır.

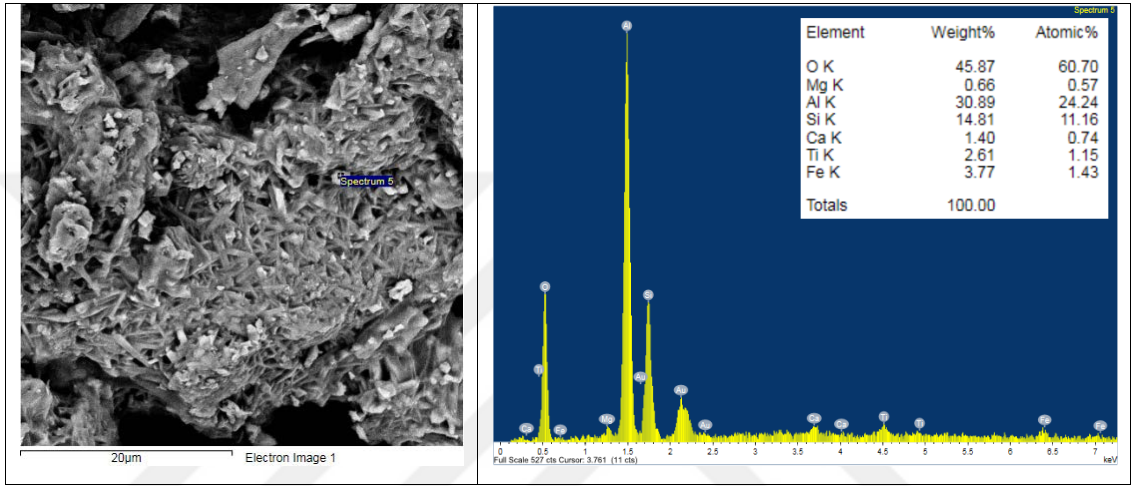


Şekil 6.24 S-12 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

Düşük sıcaklık ve düşük relatif yoğunlukla boyun bölgeleri ve tane sınırlarının etrafındaki gözeneklerden kırılma başlamış olarak görülmektedir. İğnesel müllitin

aktif olduğu 1300 °C 'de çatlak ilerlemesi düşük enerjiyle bile aktiftir ve hala düşük mukavemettir. İğnesel müllitten dönüşmüş kübik müllitin yoğunlaşmanın da artması ile mukavemetinin yükseldiği görülmüştür. Seramik sistemlerde genel olarak görüldüğü üzere, hem tane içi hem de taneler arası kırılmanın aktif olması çatlakın yön değiştirme ile kırılma mukavemetini arttırdığından söz edilebilir.

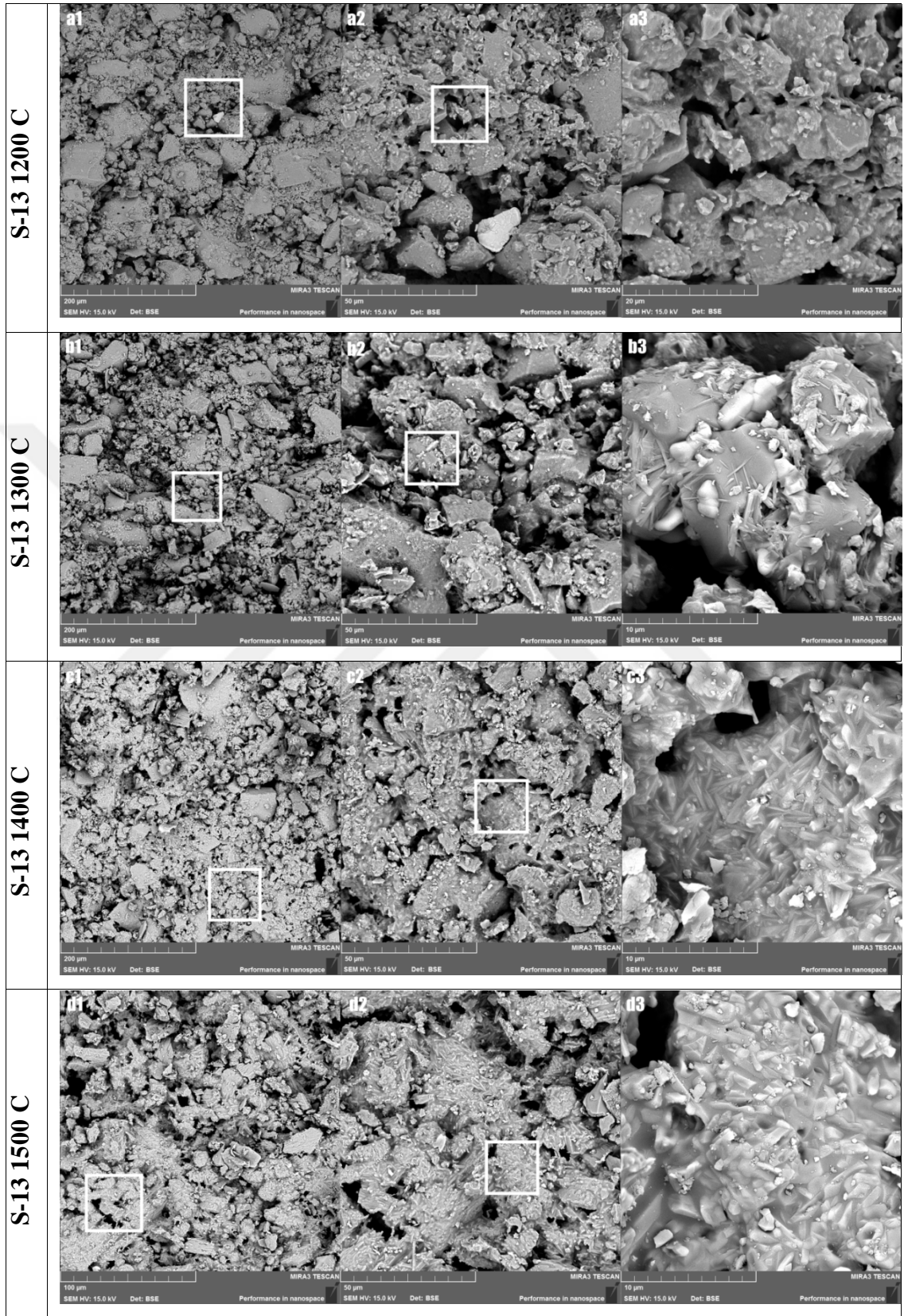
Şekil 6.25 'de S-12 kodlu (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) 1200 °C de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 6.25 S-12 (1200 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

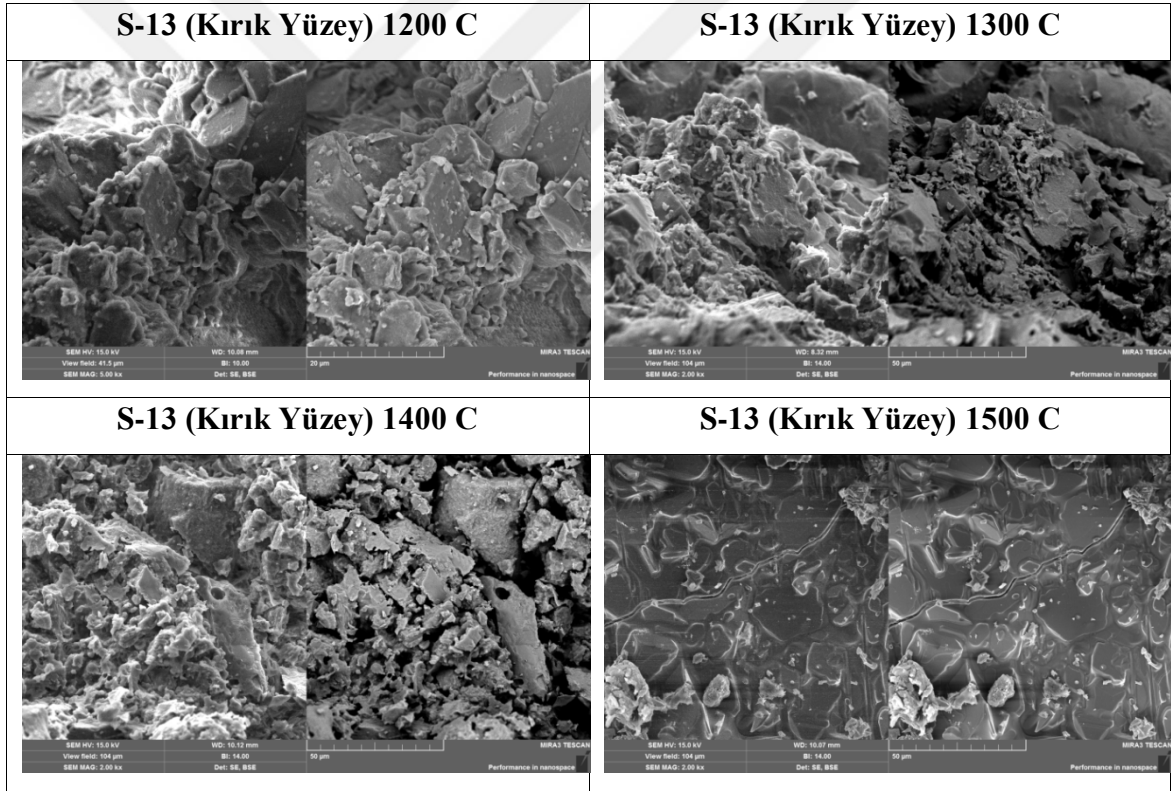
Elde edilen EDX analizinde de görüldüğü üzere, Al-Si tabanlı bir oksit olan şamot grubu, Fe-Ti-Mg-Ca gibi düşük miktarda element oksiti de içerecek şekilde bulunmuştur ki bu da sağlayıcı firma tarafından verilen verilerle uyumludur. EDX in alındığı bölge de 1200 °C 'de birincil iğnesel müllitlerin olduğu bölgenin olması müllitle birlikte henüz difüze olmamış diğer eser elementlerin de görülmesi uygundur.

6.1.3.6 S-13 Kodlu Numune (%60-20-20 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm))



Şekil 6.26 S-13 (%60-20-20 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune SEM görüntüleri

Şamotun farklı toz boyutu oranlarında yapılan sinterlemede; düşük sıcaklıkta tek bileşen olarak şamottan bahsediliyorsa, sinterleme boyunları ve tane sınırlarının oluştuğu görülmektedir. İnce toz boyutunun daha fazla olduğu S-13 nolu numunede, kaba tozların boyun bölgelerinin çabuk oluştuğu görülmektedir. Kaba tozların sinterlemesine harcanan ince tozlarla, ince toz miktarı kaba tozlara enitre oldukları için azalmış ve 1300 °C 'de birincil müllitlerle birlikte alüminasilikat yapıları da görülmektedir. Artan sıcaklıkla, kaba tozların etrafındaki ince tozlar azaldığı için daha fazla sinterleme oluşmamakta ve ortalama gözenek boyutu benzer olmaktadır. Ayrıca 1400 °C 'de iğnesel müllit tanelerinin oluşturduğu kaba toz aglomereleri de görülmektedir. Artan sıcaklıkla alüminasilikat camsı sıvı faz yapısı ile birincil müllitlerin daha geç ikincil müllite dönüşmekte olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin kaba tozların kinetiğinin daha yavaş olmasından olduğu düşünülmektedir.

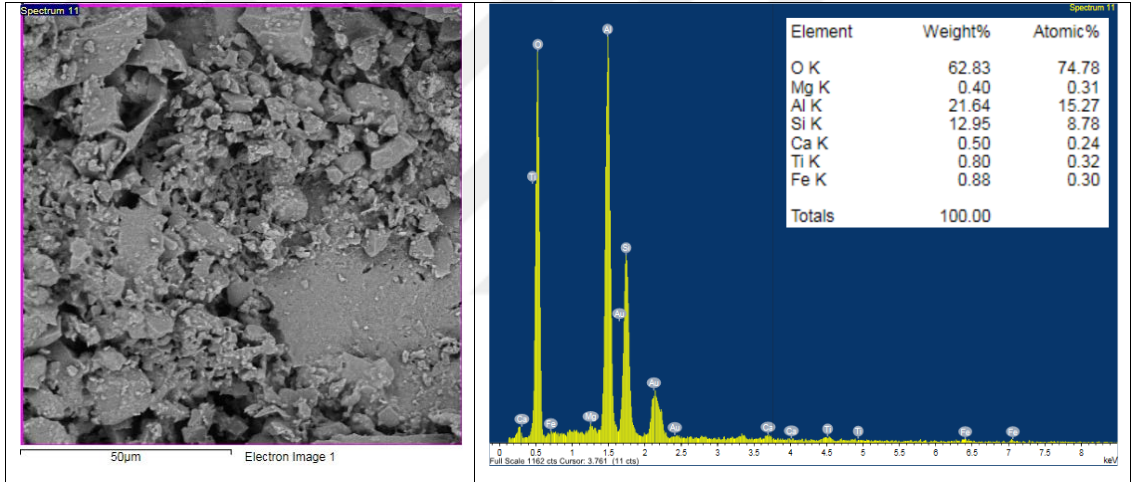


Şekil 6.27 S-13 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

Düşük sıcaklıklarda hem boyun bölgeleri yeni oluşmuş hem de daha çok ince toz boyutuna sahip olmasından dolayı, kırıkları düzenli görülmektedir. Artan sıcaklıkla tozlar tane sınırları oluşturmuş ve ince taneler daha büyük tozlarla birleşerek yok olma eğilimindedir. Büyük tanelerdeki klivaj kırılmaları yani tane içi ve taneler

arasındaki boşluklardan da taneler arası kırılmalar gözenekler boyunca görülmektedir. Artan sıcaklıkla 1400 °C 'de, ince tozlardaki azalma yüzünden daha fazla yoğunlaşma görülmemekte ve tane büyümesini takiben büyük tanelerin tane sınırlarından ve tane içlerinde kırılmalarla çatlak ilerlemesi görülmüştür. 1500 °C 'de ise tamamen yoğunlaşmış fakat büyük taneli yapı vardır. Birincil müllitten dönüşümü devam eden ikincil kübik müllitle, alüminasilikat sıvı faz ile çatlakların ilerlemesi gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, çatlak ilerlerken tane sınırlarındaki zayıf faz olan alüminasilikat camsı sıvı fazı tercih etmiştir. İkincil müllit parçacıkları daha sert ve mukavemetli olduğundan kırılma düşük enerjili olan tane sınırını tercih etmiştir.

Şekil 6.28 'de S-13 kodlu (%60-20-20 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) 1200 °C de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX kimyasal analizi verilmiştir.



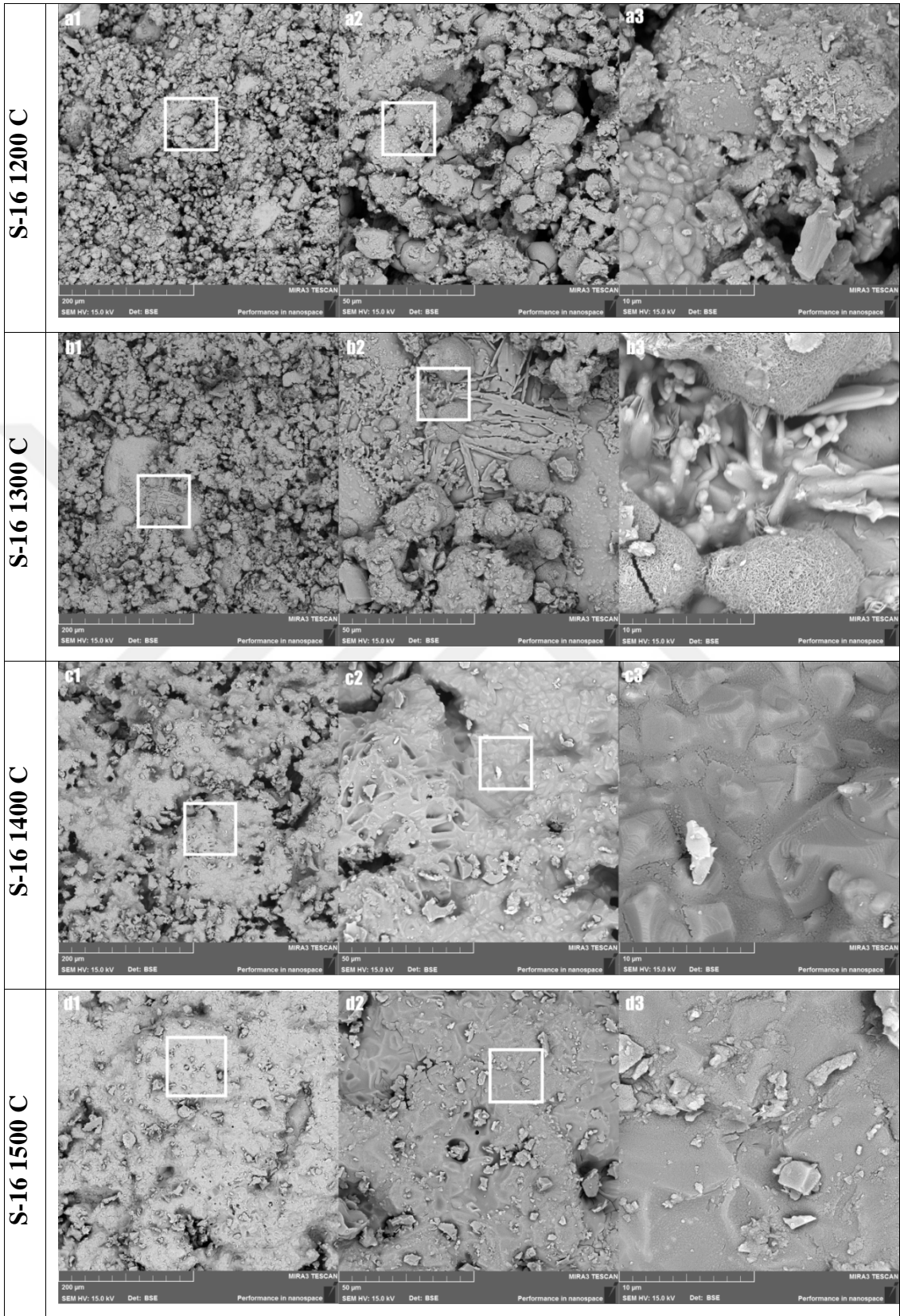
Şekil 6.28 S-13 (1200 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

Elementel analizde 1200 °C 'de sinterlenmiş yapı kullanılmıştır. Yapılan alan analizinde yapıda müllit ve/veya alüminasilikat yapılarının bulunduğu saptanmıştır. Düşük miktarda Fe-Mg-Ca-Ti oksitlerin de Al-Si tipi oksitlere eşlik ettiği görülmüştür. Kırılma grafiklerinden de görüldüğü üzere yatay basmalarda düşük sıcaklıklarda mukavemet yüksek gözenek miktarı ve boyun bölgelerinden dolayı düşük kalmışken artan sıcaklıkla mukavemet belirli bir yere kadar gelmiş ve 1300 ve 1400°C'de benzer mukavemetler görülmüştür. İnce taneli şamotun kaba tanelerde yok olmasıyla sinterleme belirli oranda kalmış ve değer artmamıştır. Artan sıcaklıkla oluşan ikincil kübik müllit, tane sınırlarındaki Al-Si oksit yapısıyla tam yoğunlaşma göstermiş ve mukavemet değeri 427 MPa olarak kaydedilmiştir. Benzer şekilde

dikey mukavemet değerleri de artış göstermiştir. Özellikle 1200 ve 1300 C 'lerde dşuk seyreden mukavemet, 1400 C 'de tane sınırı artması ile artmış ve çatlak ilerlemesinin bundan sonra tane oluşumu ile orantılı olarak arttığı ve 89 MPa 'lık değere geldiği dşunlmektedir.

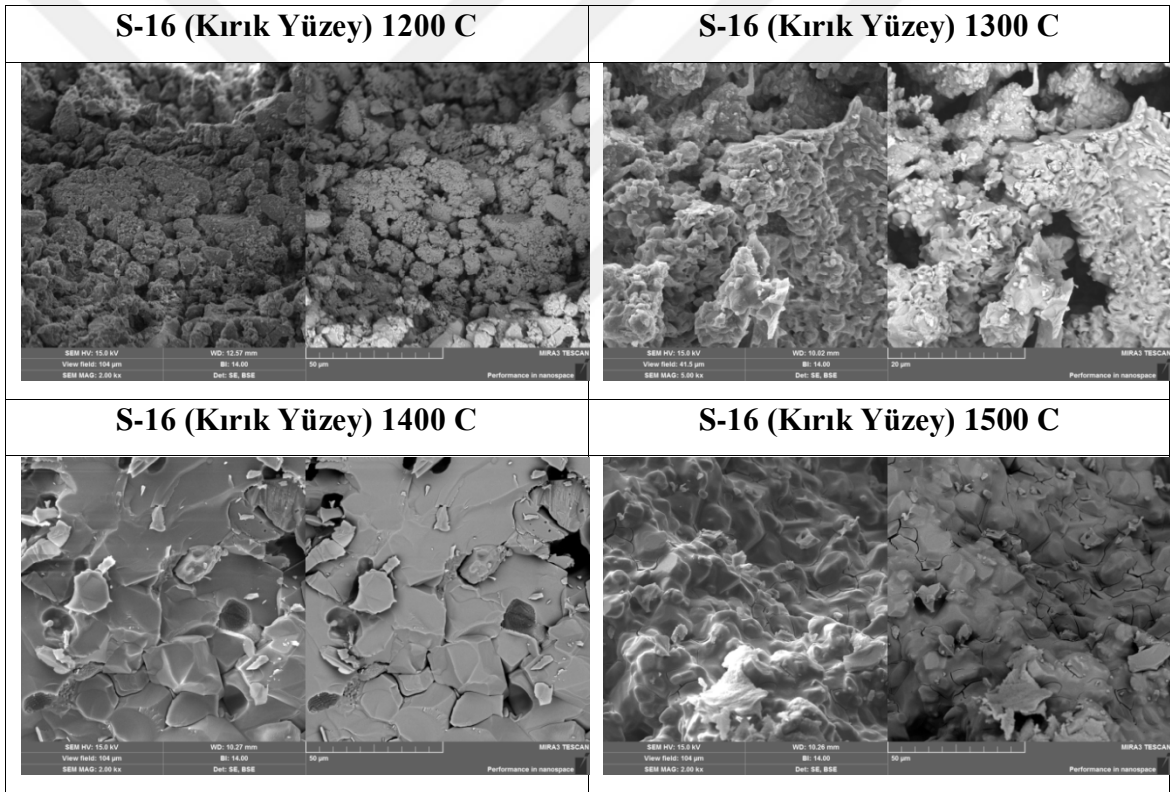


6.1.3.7 S-16 Kodlu Numune (%40 Manyezit-%60 Boksit)



Şekil 6.29 S-16 (%40 Manyezit - %60 Boksit) kodlu numune SEM görüntüleri

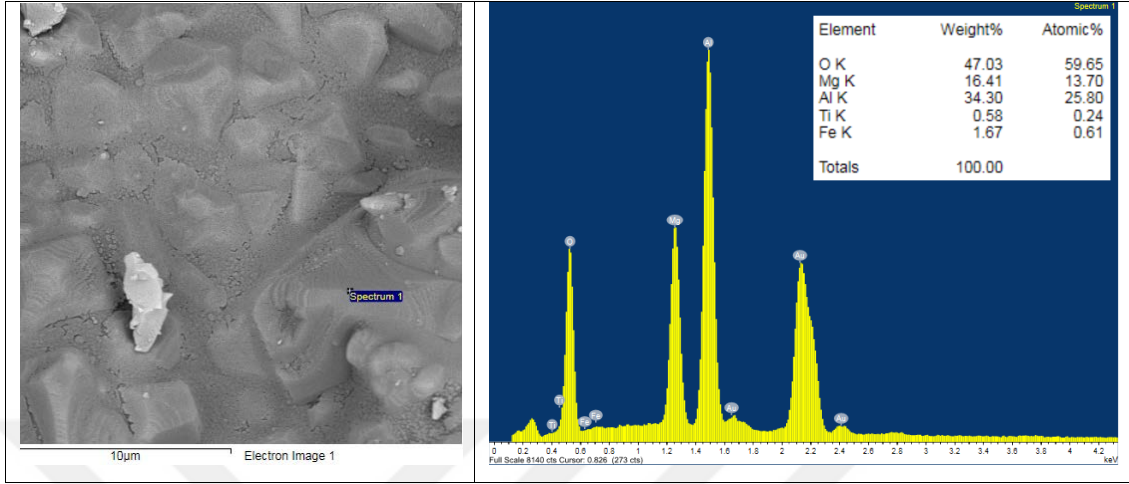
%40 manyezit %60 boksit sisteminde 1200 °C 'lik sıcaklıkta ilk kristal ve tane sınırları oluşumları gözlenmiş, artan sıcaklık ile birlikte fazların birbiriyle reaksiyona girmesiyle spinel kristali oluşmaya başlamış ve partiküller keskinliğini kaybetmiştir. Yine artan sıcaklıkla kübik parçacıkların büyüdüğü yani kinetiğinin hızlandığı görülmüştür. Sıvı faz ile birlikte 1400 °C 'de spinel kristali olarak beliren kübik şekillerin sıcaklıkla orantılı olarak büyümeye devam ettiği ve 1500 °C 'ye gelindiğinde kristal yapının ve tane sınırlarında yoğunluğun maksimuma ulaştığı görülmektedir. Yüksek oranda alümina miktarının spinel bağ oluşumunu ve mukavemeti arttırdığı bilinmektedir. Dolayısıyla mevcut %40 manyezit %60 boksit yapısının sıcaklıkla doğru orantılı şekilde mukavemetinin arttığı yatay ve dikey basma verilerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.30 S-16 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

Kırılma SEM fotoları göstermektedir ki; 1200 °C 'de henüz sinterleme boyunları oluşmamış düşük yoğunluktaki bölgede kırılmanın tane sınırları etrafındaki gözeneklerden başladığı gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla sıvı faz ile yoğunlaşmış sistemde kırılmanın boyun bölgelerinden ve tane sınırlarından ilerlediği görülmüştür. Yüksek sıcaklıkla birlikte yoğunlaşmanın artmasıyla mukavemetin yükseldiği, kırılmanın daha düşük enerjiye sahip tane sınırında ilerlediği gözlenmiştir.

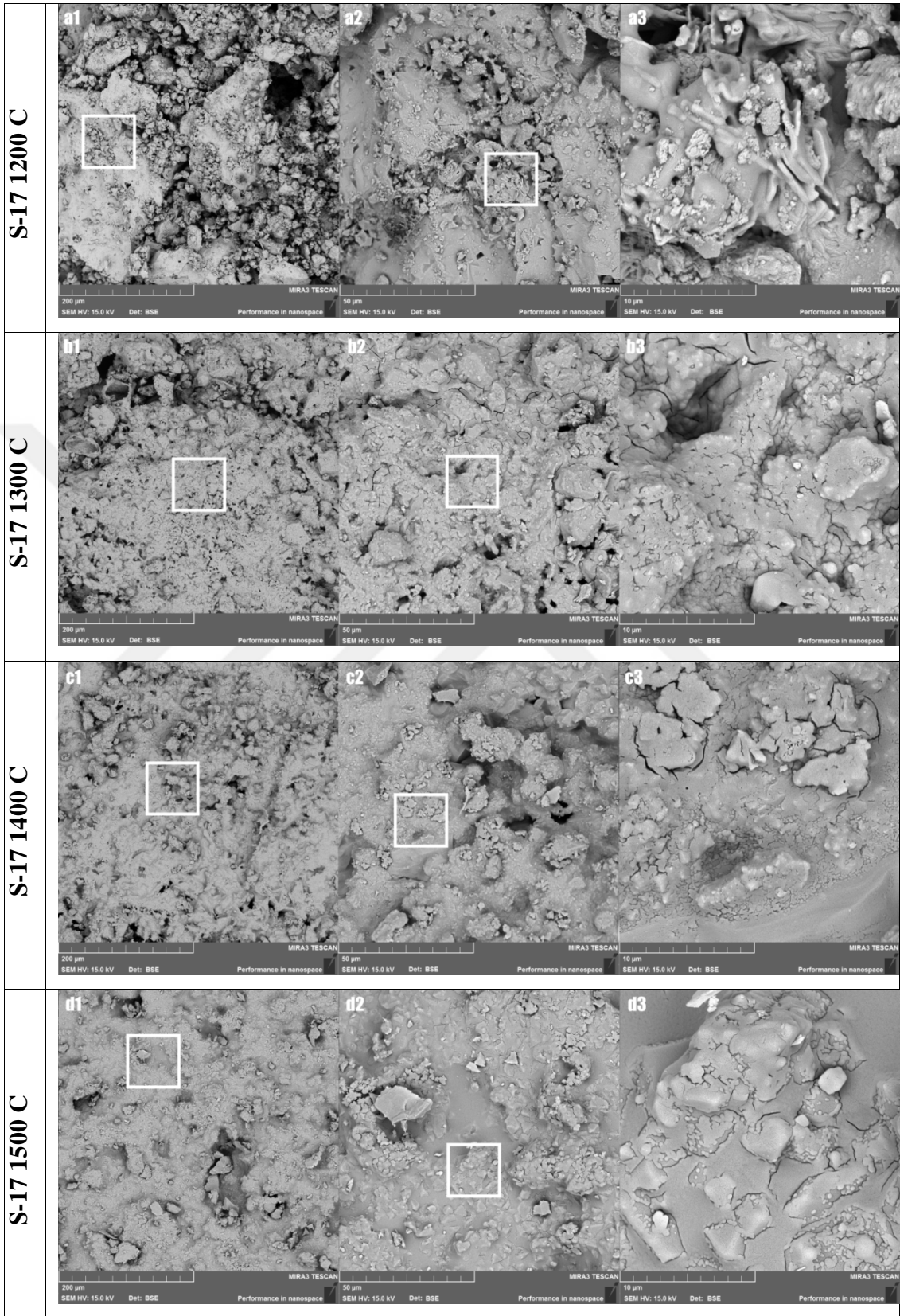
Şekil 6.31 'de S-16 kodlu (%40 Manyezit-%60 Boksit) 1400 °C de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 6.31 S-16 (1400 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

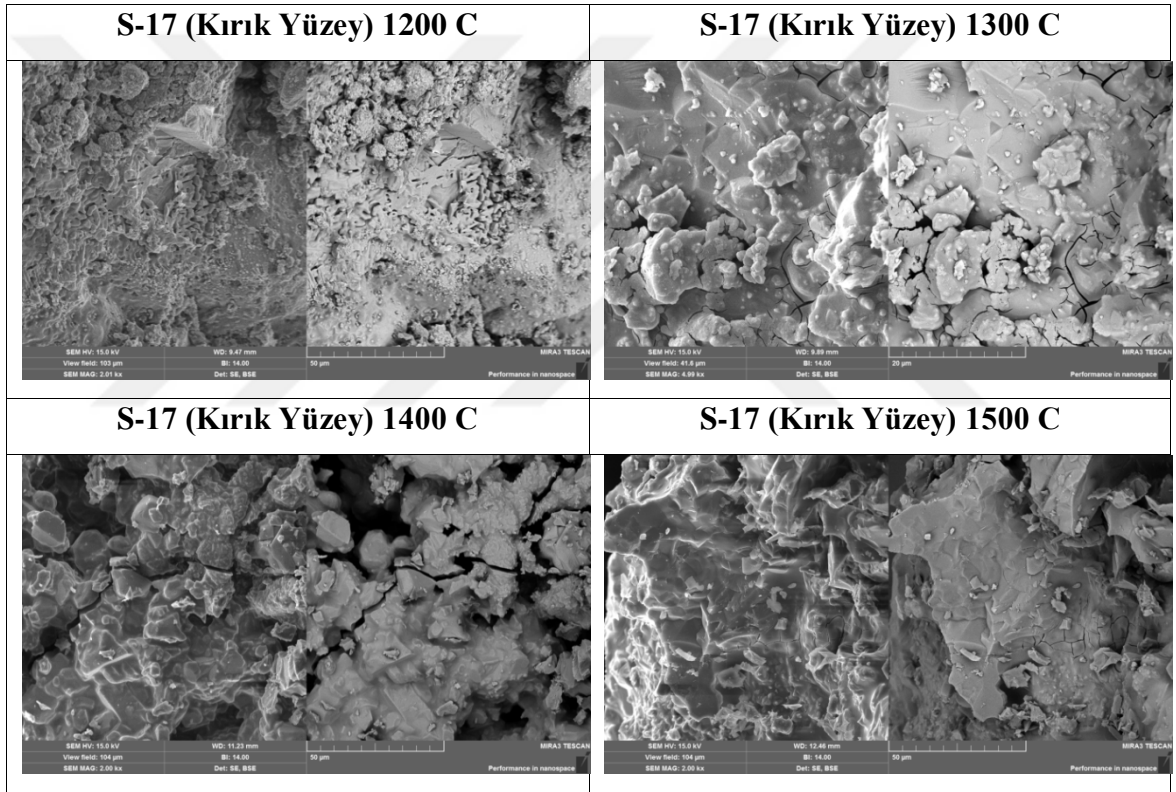
EDX analizine baktığımızda ise 1400 °C sinter sistemin kristal oluşum bölgesinden alınan nokta analizinde, Mg, Al ve O elementleri görülmektedir ki; bu da kristal bölgelerin spinel fazına ait olduğunu göstermektedir.

6.1.3.8 S-17 Kodlu Numune (%50 Müllit-%25 Manyezit-%25 Boksit)



Şekil 6.32 S-17 (%50 Müllit - %25 Manyezit - %25 Boksit) kodlu numune SEM görüntüleri

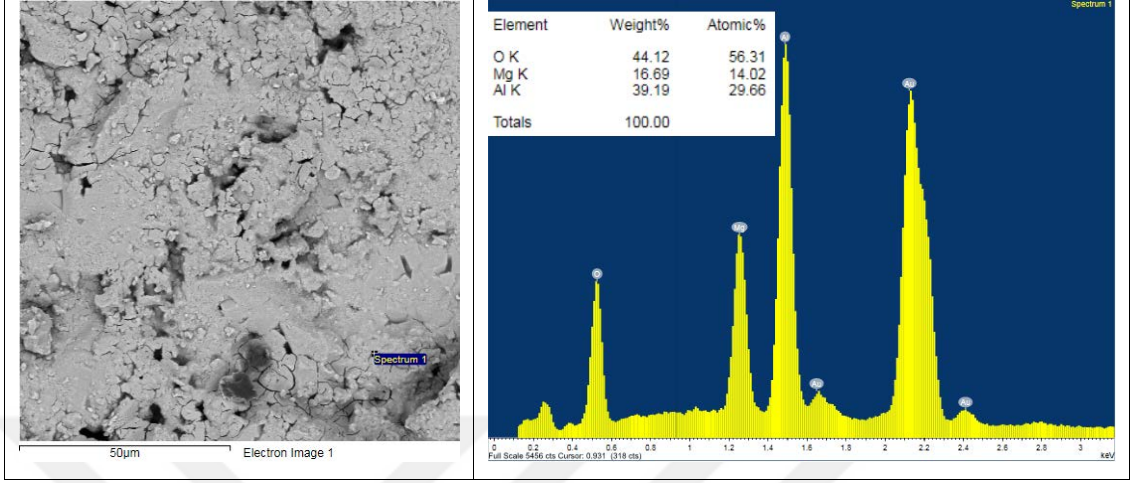
Oranca fazla olan müllit ile boksit ve manyezitten oluşan sistemde düşük sıcaklıkta boyun ve tane sınırlarının oluşmaya başladığı gözlenmiş, bunun da diğerlerine göre daha büyük tane boyutuna sahip müllitten kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte boyun bölgelerinin artışı ve gözeneklerdeki düzenlilik gözlenmiş, ayrıca yapıda camsı fazın oluşmaya başladığı görülmektedir. 1400 °C ile birlikte yüksek kinetikle spinel fazı oluşumu ve sıvı faz gözlenmektedir. 1500 °C 'de ise ikincil müllit oluşumu ile birlikte daha yoğun bir yapı görülmüştür. Sisteme genel olarak baktığımızda; düşük seviyede bağlayıcılık olması, faz ayrışması, çoklu fazların oluşması ve fazlardaki sıcaklık değişimleri nedeniyle hem yatay hem de dikey mukavemetlerde çok düşük sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.33 S-17 kodlu numune kırık yüzey SEM görüntüleri

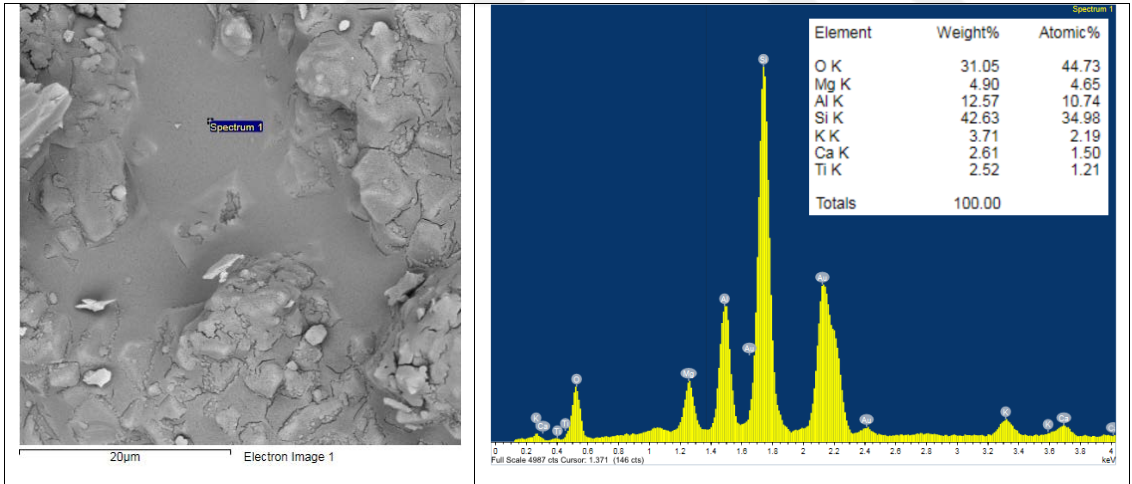
Kırılma fotoları incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda düşük sıvı faz ve boyun oluşumu nedeniyle kırılmanın boyun bölgelerini izleyerek gerçekleştiği gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte yoğunluğu da artan sistemde yine boyun bölgelerinde ve tane sınırlarında kırılma gözlenmiş ancak artan sıcaklıkla tane boyutu büyürken farklı fazların da oluşması nedeniyle yapının düşük mukavemetli olmasına neden olmuştur.

Şekil 6.34 ve şekil 6.35 'de S-17 kodlu (%50 Müllit-%25 Manyezit-%25 Boksit) iki farklı sıcaklıkta (1300-1500 °C) de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX kimyasal analizi verilmiştir.



Şekil 6.34 S-17 (1300 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

1300 °C sinter sisteme ait EDX analizinde kristal oluşum bölgesinden alınan nokta analizinde spinel fazı görülmektedir. Bu da sistemde yüksek saflıkta yer alan Mg ve Al elementlerinin bulunduğu manyezit ve boksitten kaynaklanmaktadır.

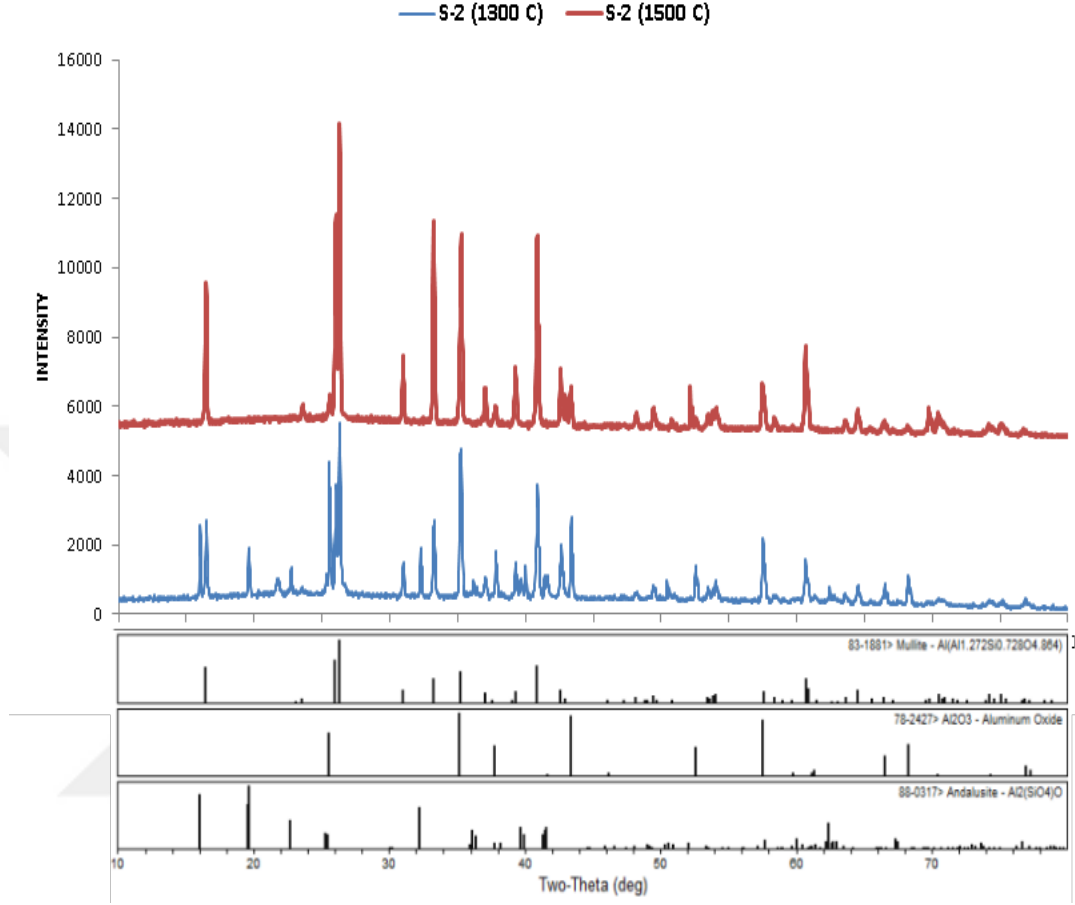


Şekil 6.35 S-17 (1500 °C) SEM görüntüsü ve EDX analizi

1500 °C sinter sisteme ait EDX analizinde ise sıvı faz bölgesinden alınan nokta analizinde, Al-Si tipi oksitlere düşük miktarda Mg, Ti, K ve Ca oksitlerinin eşlik ettiği, bunda bulunduğu noktada daha yüksek miktarda Si içermesi nedeniyle sıvı faza dönüşmüş olan müllitin yapısından kaynaklandığı görülmektedir.

6.1.4 XRD Analizleri

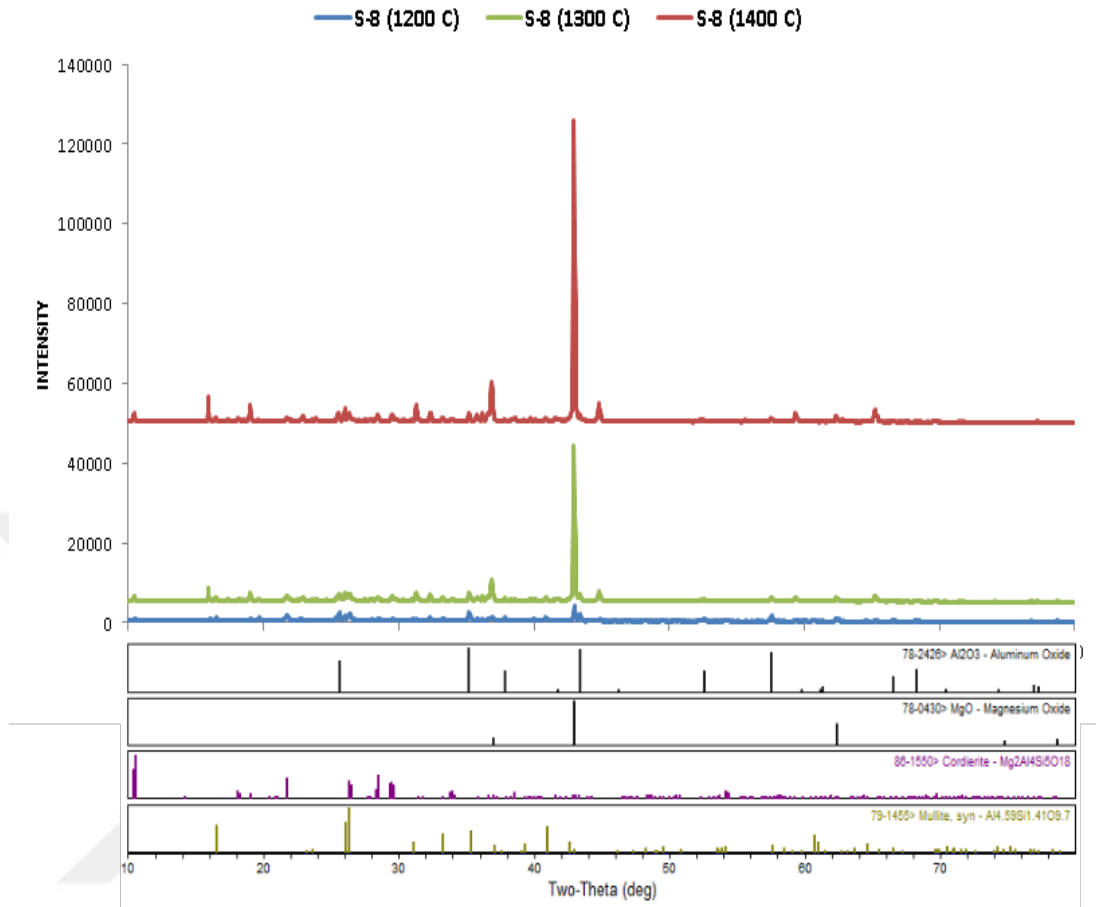
6.1.4.1 S-2 Kodlu Numune (%60 -100 µm Şamot-%40 Müllit)



Şekil 6.36 S-2 (%60 -100 µm Şamot - %40 Müllit) kodlu numune 1300-1500 °C XRD Analizi

Müllit ve şamottan oluşan numunenin iki farklı sıcaklıktaki (1300-1500 °C) XRD analizinde; Müllit, Andalusit ve Alüminyum oksit fazları görülmüştür. Görüldüğü üzere, artan sıcaklıkla müllit-alümina-andalusit karışımı olan faz, sadece müllite dönüşmüştür. Bunun sebebinin de artan sıcaklıkla, müllit fazının diğer bileşikleri de çözmesi ve çökelirken cam faza geçmesi olduğu düşünülmektedir. 1500 °C 'de andalusit sıvı faza geçmiş ve kaybolmuştur. Müllitin pikleri dikleşmiştir, bunun da kristalliğin artması olduğu görülmektedir.

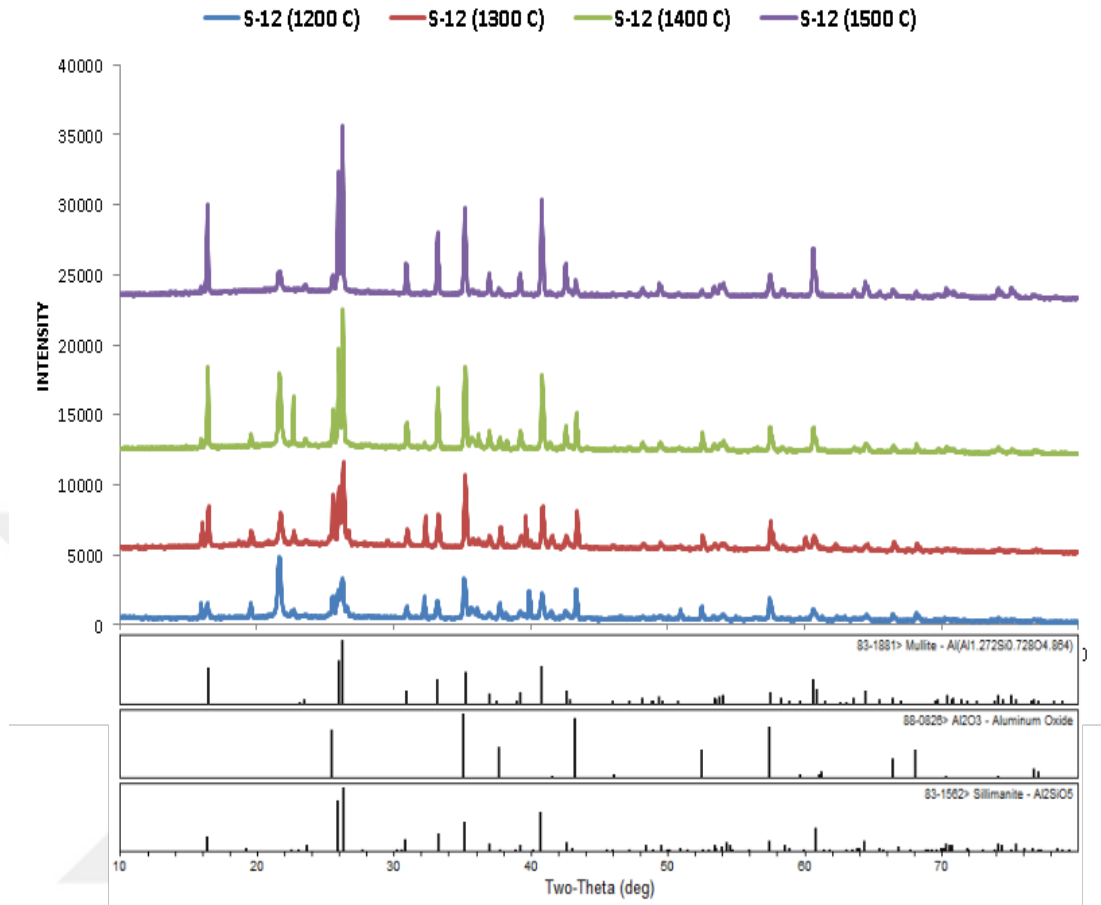
6.1.4.2 S-8 Kodlu Numune (%50 -100 µm Şamot-%50 Manyezit)



Şekil 6.37 S-8 (%50 -100 µm Şamot - %50 Manyezit) kodlu numune (1200-1300-1400 °C) XRD Analizi

Şekil 6.37 'de manyezit ve şamottan oluşan numunenin üç farklı sıcaklıktaki faz analizi verilmiştir. Müllit ve kordiyerit fazlarının yanısıra MgO ve şamotta bulunan serbest Al₂O₃ fazları gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda MgO fazı net görülmezken, sıcaklık artışı ile MgO fazının ana piki diğer fazlardan ayrılarak diğer fazları bastırmıştır. Fakat yine alümina ve müllit eşlik etmektedir. Artan sıcaklıkla ayrıca kordiyerit fazı yüksek sıcaklık fazı da düşük miktarlarda da olsa (%3-5) belirlenmiştir.

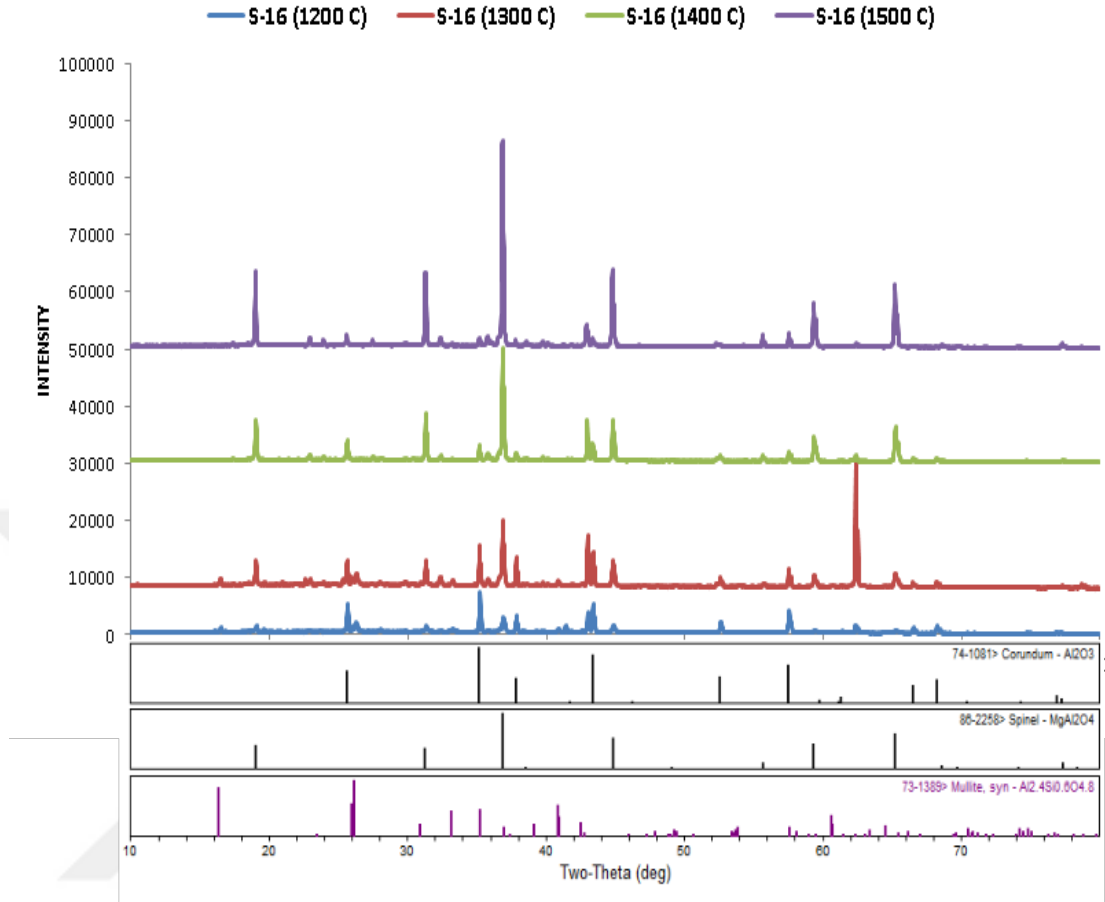
6.1.4.3 S-12 Kodlu Numune (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm))



Şekil 6.38 S-12 (%50-25-25 Şamot (-100 µm;0,1-1;1-3 mm)) kodlu numune (1200-1300-1400-1500 °C) XRD Analizi

Tamamen şamottan ve şamotun farklı tane boyutlarından oluşan dört farklı sıcaklıktaki sistemin faz analizinde; müllit, silimanit ve şamotta bulunan serbest alümina fazları görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda serbest silikanin 20°de bulunduğu bilinmektedir. Düşük sıcaklıklarda sinter sonrası oluşmuş sillimanit fazı görülmüştür. Artan sıcaklıkla sillimanit fazı müllite dönüşerek bir miktar alümina fazını da çözerek 3-2AS şeklinde müllit fazı belirlenmiştir. Hala düşük miktarda çözünmemiş alümina bulunmaktadır. Yine artan sıcaklıkla pikler dikleşmiş ve hem kristallik hem tane boyutu büyümüştür.

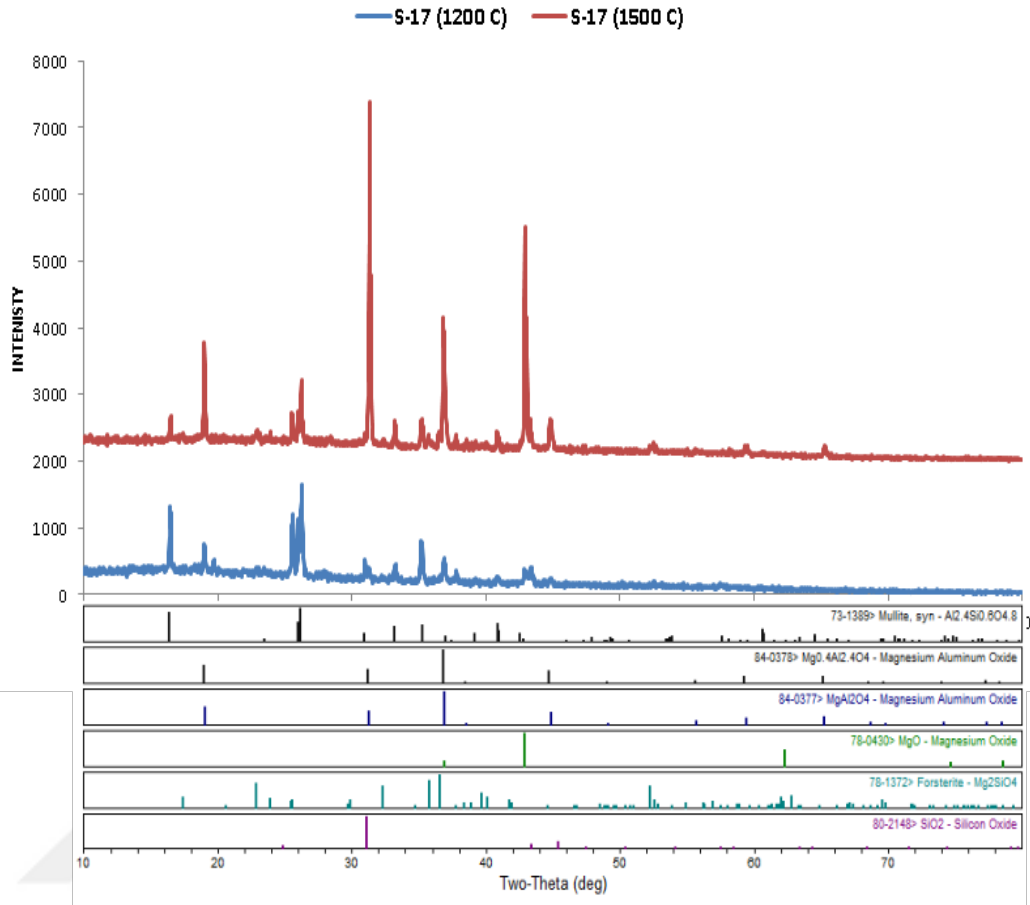
6.1.4.4 S-16 Kodlu Numune (%40 Manyezit-%60 Boksit)



Şekil 6.39 S-16 (%40 Manyezit - %60 Boksit) kodlu numune (1200-1300-1400-1500 °C) XRD Analizi

Manyezit ve boksitten oluşan numuneye ait farklı dört sıcaklıktaki XRD analizinde; Alümina kaynağı korund, spinel ve müllit fazları görülmektedir. Spinel ve alümina yoğun fazlarla düşük sıcaklıklarda öncelikle karma fazlar bulunmuştur. Artan sıcaklıkla spinel fazı baskın olmaya ve alümina da yapıda hala var olmaya devam etmiştir. Spinel fazının ana faz olduğu ve kristallikle birlikte tane boyutunun da hızla büyüdüğü görülmüştür.

6.1.4.5 S-17 Kodlu Numune (%50 Müllit-%25 Manyezit-%25 Boksit)



Şekil 6.40 S-17 (%50 Müllit - %25 Manyezit - %25 Boksit) kodlu numune (1200-1500 °C) XRD Analizi

Oranca fazla olan müllit ile boksit ve manyezitten oluşan 1200-1500 °C sinter sisteme ait faz analizinde; Mg-Al-O bileşimindeki fazlar ile müllit ve forsterit fazları görülmektedir. MgO ve şamot karışımında öncelikle camlaşma olduğu için MgO fazının pikleri görülememiştir. Artan sıcaklıkla MgO fazı ile alümina spinel oluşturmak üzere belirli oranlarda birleşmiş ve fazı oluşturmuştur. Şamottaki silika serbest kalmış ve SiO₂ olarak yapıda cam fazdan kristalleşen silika faz olarak belirlenmiştir. Her iki sıcaklıkta da cam faz görülmekte fakat spinel ile birlikte silika fazı da görülmektedir.

6.2 Sonuç ve Öneri

Çalışmada kullanılan müllit-spinel tabanlı refrakterler için; müllitin dönüşüm sıcaklığının üzerinde yapılan sinterlemelerde, çoklu fazların oluştuğu ve fazlardaki sıcaklık değişimleri ile dönüşümün hızlanarak kübik yapıdaki müllit oluşumu ve geri dönüşlü sinterlemelerin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Refrakterlik özellikler açısından, dönüşümün hızlandığı bu sıcaklığın bu tip refrakterler için uygun olmadığı ve camlaşma ile fırın malzemesi olarak en yüksek 1350 °C ye kadar kullanılabilceği değerlendirilmiştir.

Bir malzemedeki tane boyutu küçüldükçe tane sınırı miktarı artmakta, böylelikle çatlakların karşılaştığı engel miktarı da artmaktadır. Dolayısıyla malzeme güçlenmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan hammadde tane boyutlarının refrakterin mekanik özelliklerine olumlu ve olumsuz etkileri görülmüştür. Mevcut hammaddelerin daha küçük tane boyutlarına indirgenerek kullanılmasıyla daha iyi sonuçlar alınacağı öngörüldüğünden bu yönde çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Yarbil, S.** (2012) Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin ve Refrakter Tuğlaların Bazı Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 104 s.
- [2] **Sezer, B.** (1994) Gümrük Birliğine Girenken Türk Refrakter Sektörü, Seramik ve Refrakter Üreticileri Yayınları, n1, İstanbul.
- [3] **Banerjee, S.** (1998) *Monolithic Refractories*, American Ceramic Society, World Scientific Publishing, New Jersey.
- [4] **DPT (2006)** Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007–2013), Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisas Komisyonu Refrakter Sanayii Ön Raporu, Ankara.
- [5] **DPT (2001a)** Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisasa Komisyonu Raporu (Refrakter) Çalışma Raporu, Ankara.
- [6] **Yılmaz Ş., Toplan Ö., Demirkıran Ş.** SAÜ. Müh. Fak. Metalurji ve Malz. Müh. Böl. “Seramik Malzemeler” 136 s.
- [7] **Aydın, H.** (2013). Bor Mineralleri Katkılı Müllit/Zirkonya Kompozit Üretimi, *D.P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi). 5-11s, Kütahya.
- [8] **Edmond, A.**, (2004) New York, Natural History, vol. 113, Iss. 4, 6.
- [9] **Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B.**, (2008) “Structure and properties of mullite-A review”, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 329–344.
- [10] **Schneider, H., Okada, K., and Pask, J.A.** (1990), “Mullite and mullite ceramics”, John Wiley and Sons, New York, USA.
- [11] **Aksel, C.** (2002) The effect of mullite on the mechanical properties and thermal Shock Behaviour of Alumina-mullite Refractory materials, *Ceramics International*, 29, 183-189.
- [12] **Neşet, C.** (2008). Cam Fırınlarına Yönelik Zirkonya Müllit Esaslı Dökülebilir Refrakter Betonların İncelenmesi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 16-17s, İstanbul.
- [13] **Schneider, H., Komarneni, S.** (2005) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [14] **Başpınar, M.S.** (2005) Müllit Refrakterlerde Bağlayıcı Fazın Optimizasyonu, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi). Eskişehir.
- [15] **Conville, C.J., Lee, W.E., ve Sharp, J.H.** (1998) “Microstructural evolution in fired kaolinite”, *British Ceramic Transactions*, 97, 162-168.
- [16] **Lee, W.E., ve Iqbal, Y.** (2001) “Influence of mixing on mullite formation in porcelain”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2585-2586.
- [17] **Üstünbaş S., İnel İ., Albayrak M.** (1997) Refrakterin Parlayan Yıldızı Spinel, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara
- [18] **Dombaycı, A.** (2007) Alümina-Spinel-Zirkonya ile Çimentosuz Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakter Geliştirilmesi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 19-21s, İstanbul.
- [19] **Guitierrez D. - Campos, Diaz J. I. – Rodriguez R. M.** (1999) Evolution of an alumina-magnesia/self-forming spinel castable. Part I: Microstructural features, *Ceramica, Sao Paulo*, 45, 292-293.
- [20] **Aksel C., Warren P.D. ve Riley F. L.** (2003) Magnesia-spinel microcomposites, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3119-3128.

- [21] Keegan N. (1998) Raw Materials for the Refractories Industry 4th Edition, IM Raw Materials Survey. 50-87.
- [22] Ghosh A., Sarkar R., Mukherjee B. , Das S. K. (2004) Effect of spinel content on the properties of magnesia–spinel composite refractory, Journal of the European Ceramic Society, 24, 2079-2085.
- [23] Sezer, Ş. L. (1998) Al₂O₃-LiO₂-SiO₂-ZnO Dörtlü Sisteminde Katı Halde Faz Bağlantıları, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi). 19-21s, İstanbul.
- [24] Çınar, M. Ş. (2013) Katı Hal Reaksiyonu İle Kordiyerit Oluşumuna TiO₂,Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ Katkılarının Etkisi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 21-22s, İstanbul.
- [25] Aksel C (2004) Warren, P.D. and Riley, F.L.,“Magnesia- spinel microcomposites”, J. of the Eur. Ceram. Soc., 24, 3119-3128.
- [26] Kaya, K. (2014) Çimento Döner Fırınlarında Kullanılan Bazık Refrakter Tuğlaların Kontrol Parametrelerinin Karşılaştırılması, *Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 33-46s., Bartın.

Url-1 <<https://www.chegg.com/homework-help/upon-consideration-sio2-al2o3-phase-diagram-figure-1225-pair-chapter-13-problem-5qp-solution-9781118324578-exc>> alındığı tarih: 19.02.2019.

Url-2 <<aves.ktu.edu.tr/ImageOfByte.aspx?Resim=8&SSNO=2&USER=7008>> alındığı tarih: 19.02.2019.

Url-3 <https://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/ternary_diagrams.html> alındığı tarih: 22.02.2019.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Fatih TONBAKTEPE
Doğum Yeri ve Tarihi	Eskişehir, 08.05.1982
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Üçlerbey Mh. Emniyet Sk. No:6/1 Merkez/Sivas
E-posta Adresi	fatihtonbaktepe@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Eskişehir Atatürk Lisesi, 1999
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi-Seramik Müh., 2006

İş Tecrübesi

Toprak Seramik	Staj, 2003-2004
----------------	-----------------