

**T.C.  
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DÖKÜM SEKTÖRÜNDE KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELERİN  
TERMAL DAVRANIŞLARININ VE ISIL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENEREK DENEYSEL VE REEL OLARAK DOĞRULANMASI**

**Berat KURALAY**

**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Bahar UYMAZ**

**TEKİRDAĞ-2015**

**Her hakkı saklıdır.**

Yrd. Doç. Dr. Bahar UYMAZ danışmanlığında, Berat KURALAY tarafından hazırlanan “Döküm Sektöründe Kullanılan Refrakter Malzemelerin Termal Davranışlarının ve Isıl Özelliklerinin İncelenerek, Deneysel ve Reel Olarak Doğrulanması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Serdar Osman YILMAZ

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bahar UYMAZ

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sencer Süreyya KARABEYOĞLU

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## DÖKÜM SEKTÖRÜNDE KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELERİN TERMAL DAVRANIŞLARININ VE ISIL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENEREK DENEYSEL VE REEL OLARAK DOĞRULANMASI

**Berat KURALAY**

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Grafit esaslı malzemelerin döküm endüstrisindeki yeri ; özellikle otomatik kalıplama hatlarının yaygınlaşmasıyla Pik ve Sfero Dökümhanelerinde, daha temiz metalin, kontrollü bir dolum sisteminin istendiği çelik dökümhanelerinde “Alttan Akıtmalı Pota” adıyla tabir edilen sistemlerde giderek artmaktadır. Ülkemizde kullanılan tüm bu grafit malzemeler yurtdışından ithal edilmekte olup, yapılan bu çalışma kapsamında bu tür ürünlerin yerli olarak üretilmesi hedeflenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Pik-Sfero, Çelik, Grafit, Döküm

**2015, 56 sayfa**

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

ANALYZING THERMAL BEHAVIOR AND HEAT PROPERTIES OF REFRACTORY  
METATERIALS, CONFIRMATION IN EXPERIMENTAL AND REEL THAT IN USE IN  
CASTING INDUSTRY

**Berat KURALAY**

Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mechanical Engineering

Supervisor :Yrd. Doç. Dr. Bahar UYMAZ

In Casting Industry ; Graphite based metaterials useages are getting more common especially in automatic moulding line Gray and Ductile Iron foundries, clean and consistently “ Bottom Poured Ladle” called casting systems in Steel foundries. This kind of graphite based materials are imported and aim of this thesis locally produced graphite based products.

**Keywords :** Grey –Ductile Iron, Steel, Graphite, Casting

**2015, 56 pages**

## ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Bahar Uymaz'a, deney düzeneklerinin hazırlanmasında gerekli malzemelerin temini ve tüm atölye ekipmanlarını sunan Güner Makina ve Gıda San. Tic. Ltd. Şti. firmasına ve manevi desteğini esirgemeyen eşim Mualla Kuralay'a teşekkür ederim.

Temmuz, 2015

Berat KURALAY  
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ .....	i
RESİM DİZİNİ.....	ii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	6
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	7
3.1 Materyal.....	7
3.1.1 Alumina( $Al_2O_3$ ).....	7
3.1.2 Reçine .....	7
3.1.3 Grafit , Üretimi ve Türkiye'deki Durum .....	7
3.1.4. Grafit Nozulların Üretim Yöntemleri .....	13
3.1.4.1. İzostatik Pres Yöntemi .....	13
3.1.4.2 Ekstrüzyon Yöntemi.....	16
3.2. Yöntem .....	17
3.2.1 $Al_2O_3$ Takviyesi ile Termal ve Korozyon Dayanımının Arttırılması .....	19
3.2.1.1 Termal Yükler ve Nozulun Termal Özellikleri .....	20
3.2.1.2 Kimyasal Yükler ve Nozulun Korozyon Dayanımı .....	21
3.2.2. Deney Numunesinin Hazırlanması.....	23

3.2.2.1. Grafit Nozulların Oda Sıcaklığındaki Eğme Mukavemetleri İncelenmesi.....	24
3.2.2.2. Grafit Nozulların Yüksek Sıcaklık (HMOR) Mukavemeti .....	25
3.2.2.3. Termal Şok Dayanımının Belirlenmesi .....	25
3.2.2.4. Korozyon Davranışının İncelenmesi .....	26
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1 Reçinenin Sinterlenme ve Mukavemet Üzerine Etkisi.....	30
4.2 Oda Sıcaklığı Eğme Mukavemeti.....	37
4.3 Yüksek Sıcaklık Eğme Mukavemeti .....	38
4.4 Termal Şok Direnci .....	40
4.5 Sürünme Davranışı .....	42
4.6 Korozyon Davranışı.....	43
4.7 İthal Edilen Ürünler ile Kıyaslama.....	46
5.SONUÇ.....	51
6. KAYNAKLAR.....	52
7. ÖZGEÇMİŞ.....	56

## SİMGELER DİZİNİ

yotta	:	Y
zetta	:	Z
exa	:	E
peta	:	P
tera	:	T
giga	:	G
mega	:	M
kilo	:	k
hecto	:	h
deka	:	da
deci	:	d
centi	:	c
milli	:	m
micro	:	$\mu$
nano	:	n
pico	:	p
femto	:	f
atto	:	a
zepto	:	z
yocto	:	y



## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 3.1 Üretilcek Graft Nozulun Teknik Resmi.....	15
Şekil 3.2 Numunelere Uyulanan Testler.....	17
Şekil 3.3 Yüzey Pürüzlülüğü ve Islatma.....	20
Şekil 4.1.a Reçine ilavesiz sistem(QA Düşük Alumina katkılı grafit nozul, QA8Z Orta Alumina katkılı grafit nozul, QA16Z Yüksek Alumina katkılı nozul).....	27
Şekil 4.1.b Reçine ilaveli sistem(KA Düşük Alumina katkılı grafit nozul, KA8Z Orta Alumina katkılı grafit nozul, KA16Z Yüksek Alumina katkılı nozul).....	27
Şekil 4.2.a Reçinesiz sistemde sinterlenen bir nozuldaki oluşan gözeneklilik.....	28
Şeki 4.2.b Reçineli sistemde sinterlenen bir nozuldaki oluşan gözeneklilik.....	28
Şekil 4.3 Sinterleme Sıcaklığı ve Eğme Mukavemeti Arasındaki İlişki.....	34
Şekil 4.4.a Q tipi reçinesiz nozullarda yüksek sıcaklık eğme mukavemeti.....	35
Şekil 4.4.b K tipi reçineli nozullarda yüksek sıcaklık eğme mukavemeti.....	35
Şekil 4.5 Çevrim Sayısı İlişkisi.....	38
Şekil 4.6 Yerli üretilen nozulun XRD analizi.....	45

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1. Grafitin Başlıca Kullanım Alanları.....	3
Çizelge 3.1. İzostatik Üretim Akış Şeması.....	13
Çizelge 3.2 Ekstrüzyon Akış Şeması.....	14
Çizelge 3.3 Grafitin Nozulun Kimyasal Kompozisyonu.....	17
Çizelge 3.4 DIN EN 124745-1 e Göre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lerin Sınıflandırılması.....	21
Çizelge 3.5 Curuf Numunesi Analzi.....	25
Çizelge 4.1 Numunelerin Fiziksel Özellikleri.....	37
Çizelge 4.2 1500 °C, 0,2 MPa, 16 Saat Şartlarında Yapılan Sürünme Testlerinin Sonuçları.....	39
Çizelge 4.3 Pota Curufu ve Nozul Arasındaki Etkileşim Büyüklükleri.....	42
Çizelge 4.4 Yerli ve İthal Ürünün XRF Sonuçları.....	44

## RESİM DİZİNİ

Resim 1.1 Grafit Nozullar.....	4
Resim 3.1 Alttan Akıtmalı Çelik Potası.....	4
Resim 3.2 Otomatik Döküm Ocağı.....	5
Resim 3.3 İzostatik Preslenmiş Grafit Nozullar.....	12
Resim 3.4 Kalıpların İzostatik Prese Yerleştirilmesi.....	12
Resim 3.5 İzostatik Pres ile Üretilmiş Ürünler.....	13
Resim 3.6 Ekstrüzyon Makinası.....	14
Resim 3.7 Grafitin Ekstrüzyon Makinasından Çıkışı.....	14
Resim 3.8 Kalıp İmalatı.....	16
Resim 3.9 100 Tonluk Pres Altına Kalıpların Yerleştirilmesi.....	16
Resim 3.10 Pan Tipi Karıştırıcı.....	21
Resim 3.11 Sinter Fırını.....	24
Resim 3.12 Ultrases Düzenegi.....	24
Resim 4.1 1700 °C'de sinterlenmiş Q tipi reçinesiz nozulda serbest Alumina taneleri ve 3 nolu bölgenin XRD analizi.....	29
Resim 4.2.a Reçine takviyesiz Aluminalı Nozul.....	30
Resim 4.2.b Reçine takviyeli Aluminalı Nozul.....	30
Resim 4.3.a QA Düşük Aluminalı Reçinesiz Nozul.....	31
Resim 4.3.b QA8Z Orta Alumina katkılı Reçinesiz Nozul.....	31
Resim 4.3.c QA16Z Yüksek Aluminalı Reçinesiz Nozul.....	32
Resim 4.4.a KA tipi Düşük Aluminalı, reçine takviyeli nozul.....	32
Resim 4.4.b KA8Z Orta Aluminalı, reçine ilaveli nozul.....	33
Resim 4.4.c KA16Z Yüksek Aluminalı, reçine ilaveli nozul.....	33
Resim 4.5 Q tipi nozullarda yapılan korozyon testi.....	40
Resim 4.6 K tipi nozullardaki korozyon testi.....	41
Resim 4.7 Pota curufu ve nozul arasında meydana gelen bölgelerin optik mikroskop Görüntüleri.....	42
Resim 4.8 Kıyaslaması yapılan nozul.....	43
Resim 4.9 Kesit görüntüsü ve teknik resim.....	43

Resim 4.10 Yerli üretilen nozulun SEM görüntüsü.....	45
Resim 4.11 Yerli ve İthal nozulların 510 °C ye ısıtılarak mikroyapılarının incelenmesi.....	47



## 1.GİRİŞ

Doğal grafit tek başına veya diğer bazı malzemelerle karıştırılıp, şekillendirilerek, sayılamayacak kadar çok geniş alanlarda kullanılmaktadır. Yağlayıcı olarak, elektrik sanayinde, dökümcülükte, boyacılıkta, elektronik malzeme yapımında, izole tesislerinde, motorlarda, kurşun kalem yapımında ve daha birçok alanda grafitten yararlanır. En önemli kullanım alanı ise çelik sanayi ve elektro metalurji sanayidir.

Grafitin kullanım alanına göre genellikle şekli belirtilmez. Ancak pota gibi şekillendirilmiş refrakterlerin yapımında daha üstün özellikleri nedeniyle pul şeklindeki grafit, diğer metalurji uygulamalarında ise daha ucuz olmasından dolayı amorf grafit tercih edilmektedir.

### 1. Makine Parçalarında Yağlayıcı Olarak:

Kayganlığı, yumuşaklığı ve makine parçaları üzerinde uzun müddet yapışabilmesi özelliği nedeni ile makine yataklarında yağlama maddesi olarak kullanılabilir. Bu alan için kullanılacak grafitin çok saf olması (en az % 95 grafitleşmiş karbon) ve kuvars gibi sert mineralleri içermemesi gerekir. Bu alan için en uygun grafit türü şüphesiz pul şeklinde olanıdır. Grafit 0,1 - 1 mikron boyutuna öğütüldükten sonra yağ, su, alkol veya bunlara benzer taşıyıcı bir sıvı içerisinde kolloid hale getirildikten sonra makine parçasının istenen yerine iletilir. Taşıyıcı sıvının türüne bağlı olarak grafit burada kuru veya yağ bir tabaka oluşturur. Kuru tip fırın zincir ve arabalarında, motor silindirlerinde, deniz araçlarında ve kimyasal tesislerde; yağ tabaka türü ise yüksek basınç altında bilyalı yataklarda kullanılır.

### 2. Ergitme - Pota Endüstrisinde:

Grafitin dünya üretiminin hemen hemen yarısına yakın miktarı bu alanda kullanılmaktadır. Grafitin ergime derecesi çok yüksek olduğundan (yaklaşık 4.000 oC) ısıya dayanıklıdır. Genleşme sabitesi çok düşük; mekanik yüklenmeye, kimyasal etkilenmeye ve sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklılığı çok iyidir. Isıyı çok iyi iletmesi ve dış yüzeylerinin bir sıvının metali kavrayıp - tutmayacağı şekilde kaygan olması gibi nedenler de, özellikle

döküm potaları için tercih edilen özellikler arasındadır. Bağlayıcı özellik kazandırmak için ağırlığının yarısı kadar ateş kili veya kömür katranı; istenen özellikleri kazandırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla da kum, ateş tuğlası ve asbest gibi ilaveler yapılır. Karışıma giren maddelerin oranı kullanılış amacına göre değişir.

Pota için elverişli grafit türü ince taneli (ortalama tane boyu 0,3 mm.), yoğunluğu fazla, kül ve kükürt içermeyen, yüksek tenörlü (% 85 veya daha fazla) grafitleşmiş karbon içerendir. Kül içerdiği takdirde külün ergime derecesinin yüksek olması (çoğunlukla Sri - Lanka Tipi) istenir (SCHULL 1990).

### 3. Döküm Sanayinde:

% 40 - 60 grafitleşmiş karbon içeren grafit tozlarının asıl kullanıldığı yerler dökümhanelerdir. Kil ve kumla karıştırmak suretiyle döküm kalıpları yapımında kullanılır. Bentonit veya olivin ile karıştırılıp, öğütülmüş kok kömürü tozu ve petrol koku bu sanayi dalında grafiti ikame edebilmektedir (BANNABERG 1995).

### 4. Kurşun Kalem Ucu Yapımında:

Kurşun kalem, ucu işlenmiş kaolen, bentonit ve grafit karışımından yapılır. Bu kullanıma en uygun grafit türü ince taneli ve kompakt olanıdır. Yumuşaklığı nedeniyle daha çok doğal grafit tercih edilir. Saflığının yüksekliği oranında bu alandaki kıymeti artar. Düşük kaliteli kalem uçları için amorf grafit kullanılır. Her iki durumda da arzu edilen grafit türü, aşındırıcı madde (kuvars gibi) içermeyen ve % 96 oranında grafitleşmiş karbona sahip olmalıdır (SCHULLE W., TOMSU F. ve ULBRICHT J. 2000).

### 5. Motor ve Jeneratör Fırçaları İmalinde:

Bu malzemeler, yüksek sıcaklıktaki amorf veya damar türündeki doğal grafitten yapılır. Bu amaçla uygun grafitin grafitleşmiş karbon miktarı % 85'ten fazla olmalıdır. Grafit fırça yapımında zift, katran veya reçine ile bağlanmış grafit ve metal tozları (bakır veya gümüş) kullanılır (EVANS, G., 2002)

## 6. Grafitin Diğer Kullanım Alanları:

Son senelerde kuru pil sanayinde bol miktarda grafit kullanılmaya başlanmıştır. Bunun için pul türü (levhamsı) ve grafit tozu en uygunu olup, en az % 85 grafitik karbon içermesi gereklidir (BARTHA P. ve KLISCHAT J., 2009).

Grafit ayrıca uçak sanayinde, belirli jet motoru parçaları ve uçak parçalarında, büyük ölçüde ağırlık azaltılması için grafit flamanla kuvvetlendirilmiş kompozit malzemeler kullanılır. Bu tür malzemeler aynı zamanda spor malzemelerinde de kullanılmakta olup, otomobillerde kullanılabilirliği konusunda da araştırmalar yapılmaktadır (AKSAY I.A., DAABS D.M. ve SARIKAYA M., 1991).

Grafit, atom reaktörlerinde, ilaç üretiminde, metalurji sanayinin çeşitli dallarında çok yönlü olarak kullanılmaktadır. Toz metalurjisinde grafit, yatak malzemesi yapımında ve çelik imalinde, çeliğe karbon sağlayıcı olarak iki ayrı amaçla kullanılır. Grafit, toz harman malzemenin sıkıştırılmak suretiyle şekillendirilmesi sırasında yağlayıcı olarak, bu materyalin sinterlenmesi sırasında ise metal oksitleri indirgeyici olarak görev yapar. Demir-çelik üretiminde kullanılan grafit çok saf olmalıdır. Diğer bazı metallerin üretimindeki gerekli grafitin aynı derecede saf olması o kadar önemli olmayabilir. Grafitin saflığı, tane boyutu, boyut dağılımı ve nem durumu gibi faktörlerin değişimine bağlı olarak; aşınma ve sürtünmesi istenilen düzeyde, kendinden yağlı yataklar imal edilebilir. Bu sahada kullanılan grafitin türü ve saflığı konusunda bir sınırlama yoktur. Aşağıdaki tabloda grafitin başlıca kullanım alanları verilmiştir.

**Çizelge 1.1. Grafitin Başlıca Kullanım Alanları**

<b>Grafitin Kullanım Alanları</b>			
<b>Kullanma Amacı</b>	<b>Kullanıldığı Alanlar</b>		
<b>REFRAKTERLİK (VEYA DAYANIKLILIK)</b>	Refrakter		Tuğlalar
	Döküm		Boyaları
	Potalar		
	Yatay (Retort)	Mufl	Fırınları
	Soba		Boyaları
	Elektrodlar		
<b>İLETKENLİK</b>	Motor	ve	Jeneratör
	Pil		Fırçaları
	Fren		Tozları
	Elektrodlar		Astarları
<b>KARBON VERİCİ</b>	Basım (Electro - Typing) Isı Değiştiricileri		
	Karbon		Yükseltici İşlemleri
	Izabe		
	Nükleer (Nötron Yavaşlatıcılar)		Moderatörler
	Yağlayıcılar		
	Motor	ve	Jeneratör
<b>YAĞLAYICILIK</b>	Barut		Fırçaları
	Lastikler		Cilas
	Kurşun		Kalemler
	Yataklar		
	Tohum	ve	Gübre
<b>KİMYASAL ASALLIK</b>	Fren		Kaplama Astarları
	Piston Halkaları (Segmanlar) Motor Gömlekleri		
	Contalar		
	Yapıştırıcılar ve Pil Karbonları		

Tez çalışması kapsamında grafitin döküm endüstrisindeki kullanım alanı üzerinde durulmuş ve grafit nozulların (Resim 1.1) yerli imali konusunda çalışılmıştır.





**Resim 1.1.** Grafit Nozullar

## 2. KURAMSAL TEMELLER

Yapılan araştırmalar neticesinde bu tür malzemelerin üretimi dünya çapında birkaç firma tarafından yapıldığından proses ile ilgili detaylı bilgiler edinilememiş, deneysel çalışmalar ile sonuç alınmaya çalışılmıştır.

Yalnız referans ve fikir vermesi açısından ülkemizde üretilmekte olan şAMOT Nozullar referans alınmıştır.

Bu Nozullar, şamot mineralinin pres yardımıyla sıkıştırılıp sinterleme işlemine tabi tutulması ile üretilirler. Grafit gibi metal yapışmasını önleyemediği gibi ani termal değişimlere maruz kaldığında da çatlamalara ve metal sızıntılarına yol açabilirler.

### **3.MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Alumina( $Al_2O_3$ )**

Grafit Nozulun üretilmesi için yalnız grafit yeterli değildir. Termal ve Korozyon dayanımı için  $Al_2O_3$  takviyesi yapılmalıdır. Bahsi geçen  $Al_2O_3$ 'e Refrakter adı vermekteyiz.

Alumina öğütölmüş boksit cevherinin, sudkostik etkisi, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı buhar etkisi altında çözünürleştirilip; bu ortamda erimeyen komponentlerin çöktürölerek filtre edilip çamur halinde atılmalarından sonra, sıvı fazda teşekköl etmiş olan sodyum alüminat çözeltisinin, aşı maddesi olarak ilave edilen alüminyum hidrat etkisi, karıştırma ve soğutma sonucu alüminyum hidrata dönüştürölmesinden sonra alüminyum hidratın çöktürölüp filtre edilmesi ve bunun da kalsine edilmesi sonucu meydana gelen ve alüminyum üretiminin ara maddesi olan suda çözünmeyen 2050 °C da eriyen beyaz bir toz olan alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ).

##### **3.1.2 Reçine**

İki veya daha fazla malzemeyi birbirine daha kısa sürede, daha mukavim olarak bağlamaya yarayan, sinterlenme zamanını kısaltan sıvı veya katı formdaki malzemelerdir. Bu çalışmada sıvı ve katı reçineler kullanılmıştır.

##### **3.1.3 Grafit , Üretimi ve Türkiye'deki Durum**

Grafit, dünyada teknolojinin gelişmesiyle birlikte hızla kullanılan ve günümüz teknolojisinin vazgeçilemeyen bir endüstri hammaddesi olmuştur. II. Dünya Savaşı'ndan önce 200 - 250 bin ton olan dünya üretiminin son senelerde 500 bin tona ulaşması ölkemizin grafit ihtiyacının gittikçe bariz bir şekilde artması ve örneğin ABD' de 1979 yılında 60 bin ton civarında olan grafit ihtiyacının 2001 yılında 100 binlerce ton civarına ulaşacağıının beklenmesi de grafit ihtiyacının teknoloji gelişimiyle paralel olduğunu ortaya koymaktadır.

Grafit, karbonun üç ana allotropik şekillerinden biri olup, yatay tabakalar şeklinde oluşmuş ve kullanım alanı hayli fazladır. Ülkemizde tenörü düşük bir kaç grafit yatağı mevcut olup, her geçen gün bu yataklara değişik özelliklerde farklı yatakların da eklendiği izlenmektedir.

Son yıllarda bazı demir çelik üretimi yapan fabrikalarımızın da önemli ihtiyaçlarından biri olan grafit elektrotlarının ithal edilmesi durumu, grafitin önemini daha da arttırmıştır. Bu potaların yerli hammaddeye dayandırılarak, üretimlerinin Türkiye’de de yapılabilmesi, gerek döviz kaybımızı önleme, gerekse demir ve çeliğin üretiminin zamana göre çok önemli olabileceği özelliğinden dolayı bu üretim organlarını dışa bağımlı kalmaktan kurtarmamız açısından önemlidir (RHI G.P. 2011).

Ülkemizdeki grafit ihtiyacının karşılanabilmesi ve ilave potansiyelin ortaya çıkarılabilmesi için mevcut potansiyelin vakit geçirilmeksizin uygun bir teknoloji geliştirilmek suretiyle işletilmeye açılması zorunludur.

Grafit, gayet yumuşak, dokunumu yağsı ve ince levhalar halinde bükülme özelliğine sahip bir karbon mineralidir. Sertliği 1, yoğunluğu 2’dir. Rengi siyah ve gri, çizgi rengi kül renginde ve yağlı gibidir. Doğada, kristal, pul ve amorf diye tanımlanan şekilleri mevcut olup, en iyi formu kristal grafitir ve tenörü en yüksek olanıdır.

Doğada metamorfik zonlarda şistler ve mermerlerle birlikte magmatik kayaların yakınlarında bulunmakta ve rejional metamorfizma alanlarında daha geniş rezervlere ve yüksek tenörlere sahip olabilmektedirler. Grafitin doğadaki yatak şekilleri; fillon, damar, adese bazen de dissemine şekildedir. Sadece Rusya’da cevherleşme dayk şeklinde magmatik olarak teşekkül etmiştir.

Üretim yapılan cevherlerin grafitleşme durumları X ışınları, reflektans ölçen fotomultiplierli mikroskoplar ve H/C oranlarının tespitiyle saptanabilmekte, tenörleri de bunlardan olumlu rapor alınması durumunda, sabit karbon yüzdelerinin tespit edilmesi ile ortaya konabilmektedir. Numunenin grafit olup olmadığını saptamadan sabit karbon yüzdesinin tespiti ve dolayısıyla yorumlara gitmek de hatalıdır. Bugün işletilmekte olan gerçek grafitin yüzde reflektans değerleri % 6,5 an büyük olup, H/C oranları da 0,15 en küçüktür ve bu özellikte olan grafit yataklarının sabit karbon oranları da % 1,5 ile % 30 arasında değişmektedir. Tabii ki bunlardan daha yüksek tenöre sahip yataklar da mevcuttur.

Özellikleri nedeni ile grafitin kullanım alanları çok geniştir. Yumuşaklığı nedeniyle kurşun kalem yapımı ve hareketli metal aksamlarının yağlanması işlemlerinde, ateşe ve asitlere karşı dayanıklılığı nedeniyle de döküm ve refrakter sanayiinde, pota ve laboratuvar malzemeleri imalinde kullanılır. Siyah renkli ateşe dayanıklı boyalar da genellikle grafitten yapılır. İyi elektrik iletkenliği dolayısı ile elektrot, motor fırçaları, pil çubukları ve elektronik aletlerin imalinde kullanılmaktadır. Grafit ayrıca lastik, araba balataları, kibrit ve motor yağlarında katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır (SOMIYA S. ve HIRATA Y., 1991).

Türkiye’de grafiti ham olarak tüketen sanayi dalları kurşun kalem ve döküm sanayiidir. Boya yapımcıları ve demir çelik fabrikaları ithal grafit ve ürünlerini kullanmaktadırlar. Döküm sanayiinde kullanılan grafitte % 60 - 70 oranında sabit karbon istenilmektedir. Kurşun kalem sanayiinde ise bu oran % 95 in üzerindedir.

Grafit, sentetik olarak da yapılabilmektedir. Petrol koku veya antrasit agglomeraları elektrik fırınlarında 4000 °C’ de ısıtılarak yapay grafit elde edilir. Kalsine petrol kokunun karbon içeriğinin çok yüksek olması yüzünden döküm fabrikalarında kullanımı çok sık olmakta, bu da ucuz olduğu için yerli grafit üretimini etkilemektedir. Bazen grafit yerine öğütülmüş kok da döküm yüzeyleri için kullanılmaktadır. Molibden disülfidler de katı yağlayıcı vazifesi görebilmekte ama oksitleyici şartlara daha fazla duyarlılık göstermektedir.

Doğal grafit, tek başına veya diğer bazı malzemelerle belirli oranlarda karıştırılıp, şekillendirmek suretiyle çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Grafitin kullanılmasında "sabit karbon" veya "kül içeriği yüzdesi" grafitin saflığını belirleyen ve buna bağlı olarak kullanım alanlarının saptanmasına yardımcı olan parametrelerdir. En saf grafitin elektrik bataryalarında, kuru pillerde, çelik sanayii ve elektrometalurji sanayiinde, elektrik cihazlarındaki elektrotlarda, kalem yapımında ve atomik grafit olarak reaktörlerde kullanılmasına karşın, daha az saflıkta olan grafitler dökümcülükte (demir-çelik), boyacılıkta, refrakter kaplamalarda ve fırınlarda refrakter macunları yapımında, grafitli gres yağlarında ve daha birçok alanda kullanılabilir. Grafitin kullanım alanına göre şekli belirtilmez. Ancak pota gibi şekillendirilmiş refrakterlerin yapımında, daha üstün özellikleri nedeni ile pul şeklindeki grafit türü; diğer tüketim alanlarında ise ekonomik nedenlerinden ötürü, amorf yani küçük kristaller halinde, oluştuğu kayaç içerisinde dissemine halde bulunan grafit tercih edilmektedir. Bugün,

birçok alanda doğal grafit yapay grafitle yer değiştirebilmektedir. Bunun en önemli nedeni, yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ve doğal grafitte göre 2500 °C sıcaklıkta daha az sünme özelliğine sahip oluşudur. Yapay grafit en çok elektrot yapımında kullanılmakta, elektrotlar ise elektrik ve ergitme yapılan hurda demiri de kullanabilen bazı demir çelik fabrikalarında kullanılmaktadır (AMUTHA D.R. ve GNANAM F.D., 2000)

Elektrot artıklarından ise çeliğe karbon verici olarak faydalanılmaktadır. Bu nedenle, elektrotlarda fiziksel özellikler yanında kimyasal olarak da belli sınırların üzerinde empürite istenmemektedir. Yapay grafit üretimi sırasında empürite kontrolü kolaydır. Bu nedenle yüksek derecede saf yapay grafit, demirin, karbon oranını arttırmak gayesiyle de üretilmektedir.

Türkiye'deki mevcut grafit oluşumlarının ancak 3-5 tanesi ekonomik olarak önemli olup, bunların da mevcut ülke teknolojisi ile zenginleşme problemleri vardır. Bu yüzden, tenörünün yüksek olması gerekmeyen alanlarda mevcut zenginleştirme olanaklarıyla cevherin zenginleşebildiği kadarıyla veya cevherin kullanılabilmesinin mümkün olabildiği durumlarda tüketilebilmektedir. Bilinen grafitlerin çoğunun rezerv etütleri tamamiyle yapılmadığından, bütün yataklar için görünür rezervlerin verilebilmesi mümkün olamamaktadır.

Balıkesir Susurluk grafiti doğal haliyle yüksek sabit karbon (% 70'ler civarında) içermesi ve iri kristalen yapısı ile bir anda dikkatleri üstüne çekmiş ama Bursa yolu kenarında kalması yüzünden bir türlü işletilmeye alınamamıştır. Bu yataklardan Muğla-Milas yöresindeki meta antrasit-semi grafit oluşumunun görünen rezervinin 510,000 ton civarında olduğu da (sahipleri tarafından) iddia edilmektedir. Balıkesir-Susurluk yöresi ile Konya ve Kastamonu civarlarındaki oluşumların henüz rezervleri hesaplanmamıştır. Bunların dışında yurt içi piyasasına grafit adı altında verilen sabit karbon oranı yüksek bazı meta antrasit oluşumları mevcut olup, bunların rezervi hakkında ekonomik önemi olmadığı düşüncesiyle bir çalışma yapılmamıştır. Gerek bu oluşumların grafitleşme değerlerinin düşük olması, gerekse diğer oluşumların çoğunlukla killiyle birlikte bulunması yüzünden çok iyi zenginleştirilemedikleri ve iç piyasanın tüm ihtiyacına bu yüzden cevap veremedikleri tespit edilmiştir. Şüphesiz, bu grafit ve metaantrasit türlerinin tüm rezervlerinin iyi tespit edilerek zenginleştirme problemlerinin halledilmesi ve iç piyasaya en kısa zamanda arz edilebilir duruma gelmesi en arzulanan durumdur.

Türkiye’de grafiti ham olarak tüketen sanayii dalları kurşun kalem ve döküm sanayiidir. Ayrıca boya yapımçıları da ithal grafit kullanmaktadırlar. Bunların dışında demir ve çelik fabrikalarının kullandıkları büyük çaptaki hazır grafit elektrotları da dışarıdan satın alınmaktadır. Döküm sanayiinde kullanılan grafitte % 60 - 70 oranında sabit karbon aranmaktadır. Gerek döküm gerekse kalem sanayiinin istediği grafit türü, iç üretimle karşılanamadığı için ithal edilmektedir. Ancak bazı pik dökümü yapan imalathaneler, Milas ve Kütahya yörelerindeki sabit karbonu hayli yüksekçe olan semigrafrit - metaantrasit oluşumlarından taleplerini karşılayabilmektedirler. Bazı boya imalatçıları da aynı malzemeyi kullanmaktaysa da ürettikleri boya, yüksek ısılarda bozulabilmektedir. Ülkemizde önemli ölçüde kömür tozu da bu oluşumlara karıştırılarak bu alanlarda tüketilmekte, bunun da 10,000 tonu bulunduğu iddia edilmektedir. Alüminyum sanayiinin petrol koku artıkları da bir ara grafit yerine kullanılmıştır.

Türkiye’nin grafit üretimi yönünden, dünya milletleri arasındaki yeri önemli bir konum arz etmemektedir. Tüketiciler genellikle grafiti dışarıdan ithal etmektedir. Grafit olarak bir kapasiteden söz etmek zordur. Yalnız bazı sektörlerde kullanılan Muğla - Milas amorf grafitinin yıllık üretim kapasitesini şu anda 5 - 6 bin ton olarak kabul etmek doğru olacaktır. Planlanan yatırımlara göre bu üretimin tam kapasite ile çalışması durumunda 30,000 tonluk yıllık üretime ulaşacağı tahmin edilmektedir. Tabii ki burada karşımıza % 15 - 20 gibi bir kullanım oranı çıkmaktadır. Kütahya – Altıntaş’ta kurulmakta olan tesisin tam kapasite ile çalışması durumunda, yılda 22,000 ton tüvenan, 8,000 ton zenginleştirilmiş grafit üretiminin yapılabileceği planlanmaktadır. 1992 üretim rakamlarına bakılarak bugünkü kullanım oranının yaklaşık % 70 civarlarında olduğu ortaya çıkmaktadır. 2000 yılında Kütahya-Altıntaş’ta bulunan kuruluşların tamamen üretimlerini durdurduğunu öğrenmiş bulunmaktayız. Milas’taki tesisin de yılda yaklaşık 5,000 ton civarında üretimi bulunmaktadır. Ancak bunların da tesislerindeki ürünün daha kaliteli olabilmesini sağlamak için yatırıma gereksinimleri vardır.

Türkiye’de, birçok ruhsatlı veya ruhsatsız alan için grafit tanımlaması ve böylece değerlendirilmesi yapılmaktadır. Mevcut yataklar, daha ziyade meta antrasit - semi grafit kömürleşme derecesi gösteren organik maddelerin, dissemine olarak kayaç içerisinde değişik oranlarda bulunduğu yataklardır. Türkiye’de grafit tanımının yapıldığı kaynaklardan değişik zamanlarda üretimler yapılmış ama gerek cevherin dissemine özellik göstermese gerekse grafitleşme değerinin istenen seviyede bulunmaması, bu üretim bölgelerini kısa zamanda atıl

duruma sokmuştur. Birçok madenci, cevherine zenginleştirme tesisi açamamış, kar - zarar hesabına girmekten kendini alıkoyamamıştır. Yatağın değişik yerlerinde, pilot çapta yapılan zenginleştirme sonuçlarının, cevherinin özelliğinden dolayı negatif olması, madenciyi değişik yollara sürüklemiştir. Madenci, bu cevheri bağlantı yapabildiği dış firmalara ve ülkelere göndermiş ama çoğunlukla olumlu bir cevap alamamıştır.

İstanbul-Çatalca Domuzderesi mevkiindeki oluşumlar 1960 ve 1964 yıllarında üretilmeye çalışılmış ama üretim çok az yapılabilmiş ve işletme terk edilmiştir. Bandırma-Çıgış köyü civarındaki nispeten daha iyi grafitleşme özelliklerini taşıdığı saptanan cevherde, zenginleştirme çalışmaları MTA'da gerçekleştirilmiş ve bu zenginleştirme de cevherin özelliğinden dolayı ancak % 70 °C içerecek düzeye kadar çıkarılabilmektedir. Cevherin özelliği (fazla miktarda kuvarslı ve killi olması), kuruluşun çok ortaklı olması ve madende planlı bir uygulamaya zamanında geçilememesi, bu cevherin atıl duruma gelmesine neden olmuştur.

Her ne kadar bu bölgede biraz üretim yapılmışsa da bu stoklamadan öteye gidememiş ve cevher bir türlü alıcı bulamamıştır. Belki de bu zuhurun atıl kalmasının en büyük nedeni bir alıcı bulamaması olmuştur. İzmir – Tire'den (Başköy ve Habipler) alınan numuneler üzerinde laboratuvar çapta zenginleştirme çalışmaları yapılmış, bunun sonucu da mevcut cevherin ancak %30'larakadar zenginleşebildiğini ortaya koymuştur. Tabii ki bu oran, dökümcülerin istediği en az % 70 °C Serbest Karbon içermesi sınırından çok uzaktır.

Kütahya - Altıntaş ve Muğla – Milas'a grafit olarak üretilip pazarlanan sabit karbonu yüksek meta antrasit - semigrafritler ise şu anda küçük ölçekte de olsa piyasanın tüketimine sunulduğu için önemlidir. Yapılan deneylerde bu hammaddenin 1800 °C'e yanması, reflektans ölçümlerinin de grafitten daha düşük değerler ortaya koyması, bu malzemelerin grafit olmadığını ortaya koymuştur. Ancak tüketiciler özellikle pik dökümcüler, ergimiş pikin 1200 °C'de olması nedeniyle, döküm kalıplarında kullanılan bu maddenin, pik akıcılığını ve yüzey düzgünlüğünü tam olarak sağlayamadığı görüşündedirler. Yozgat – Akdağ madeni yöresinde bulunan oluşumların her ne kadar çalışmaları devam ediyorsa da buradaki cevherin grafitleşme değeri Türkiye'deki en iyi oluşumların başında gelmesi açısından önemlidir. Cevherin MTA'da yapılan pilot çapta zenginleştirme uygulamalarının olumlu bulunamamasına karşın, bu yatağın grafitleşme değeri ve tenörünün dikkate değer olduğu kanaati daha fazladır ve bu yatakla ilgili daha fazla çalışmanın gerektiğine inanılmaktadır. İnebolu - Abana civarı oluşumları ve Adıyaman civarı oluşumlarının da Türkiye'de bu



zamana kadar bulunmuş en iyi oluşumlar olduğu laboratuvarlarda saptanmış, Adıyaman yöresindeki oluşumun çalışması, analizden öteye gidememiş ama İnebolu yöresi zuhurları için pilot çapta zenginleştirme çalışması, MTA tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde doğal bir İnebolu (Anday) cevherinin yaklaşık % 60'ın üstünde karbon içerdiği ve daha da artabileceği (% 70-80lere) saptanmıştır. Abana yöresinde bu oluşumlara benzer oluşumlar olabileceği sanılmakta ve burada daha detaylı arama çalışmalarının yapılması önerilmektedir. Balıkesir-Susurluk yöresinde şimdiye kadar bulunmuş en iyi kaliteli ve iri kristalli grafit oluşumu bulunmaktadır. Bu oluşum, Balıkesir-Bursa yolu kenarında olduğu ve maden yasasına göre bir madenin işletilebilmesi için yol yarmasına yakınlığının minimum 60 metre olması gerektiği durumu söz konusu olduğu için işletmeye alınamamaktadır. Bu oluşum, Türkiye'de şimdiye kadar tespit edilmiş en olumlu olan grafit oluşumudur. Bu nedenle bu problemin çözülmesi ve bu sahanın bir an önce işletilmeye açılması şüphesiz ülke menfaatine olacaktır. Gittikçe büyüyen bu sektördeki ticaret açığımızı da biraz olsun azaltacaktır. Sektördeki en önemli sorunlar öncelikle mevcut zuhurların yeterli etütlerinin yapılamamış olması ve uygun zenginleştirme yöntemlerinin bulunamayışından kaynaklanmaktadır. Türkiye'deki cevherlerin beraberinde bulunduğu killerden ayrılabilmesi zenginleştirmede problemler oluşturmaktadır. Mevcut cevherleri daha iyi bir duruma getirebilmenin yollarının acil olarak saptanması ve teknolojiye daha iyi kalitede yerli ürünleri sunmak amaç edinilmelidir.

### **3.1.4. Grafit Nozulların Üretim Yöntemleri**

Grafit Nozullar; İzostatik pres veya Ekstrüzyon yöntemi ile üretilmektedir. Ancak üretim pratikliği açısından Ekstrüzyon yöntemi toplam nozul üretiminin %90'ını kapsamaktadır.

#### **3.1.4.1. İzostatik Pres Yöntemi**

Bu yöntemde grafit hammadde üretilecek şekle yakın bir ölçüde yapılan kalıba (Resim 3.3)konularak izostatik pres ile şekillendirilir (Resim 3.4). Daha sonra işleme yapılır.Üretilen farklı malzemeler (Resim 3.5) de gösterilmiştir.



**Resim 3.3.** İzostatik Pres Grafit Nozul Kalıbı

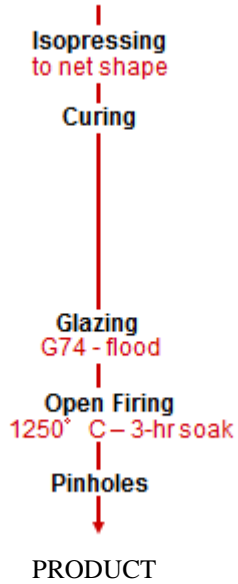


**Resim 3.4.** Kalıpların İzostatik Prese Yerleştirilmesi



**Resim 3.5.** İzostatik Pres ile Üretilmiş Ürünler

**Çizelge 3.1.** İzostatik Pres Üretim Akış Şeması



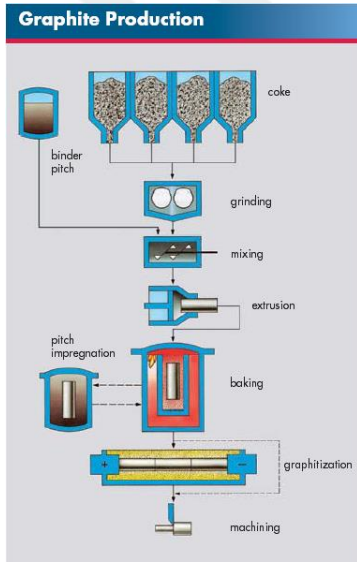
Temel olarak karıştırılan hammaddeler İzostatik pres yardımıyla sıkıştırılır. Kürleşme (Curing) için beklenir. Kürleşen ürün sırlama (Glazing) işlemine tabi

tutulur.Daha sonra 3 saat 1250 °C de sinterlenir(Open Firing).Sinterlenen ürünlere gerekli mekanik işlemler yapılır.(Çizelge 3.1)

### 3.1.4.2 Ekstrüzyon Yöntemi

Bu yöntem ile üretim; Hammaddelerin karıştırılması, reçine emdirilmesi ve ekstrüzyon makinasından geçirilmesi (Resim 3.6 , Resim 3.7) esasına dayanır. En son talaşlı imalat yaparak hazır hale getirilir (Çizelge 3.2)

#### Çizelge 3.2. Ekstrüzyon Yöntemi Şematik Gösterimi



**Resim 3.6.** Ekstrüzyon Makinası

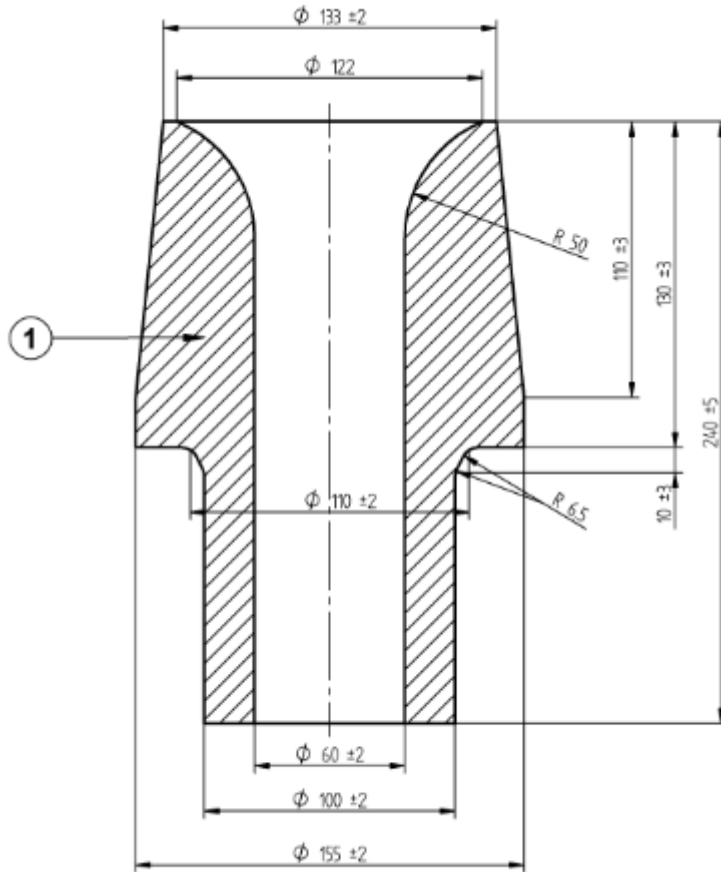


**Resim 3.7.** Grafitin Makinadan Çıkışı

### 3.2. Yöntem

Yapılan tez çalışmasında her iki yöntemin karması bir yöntem izlenmiştir.

- Öncelikle yurtdışından birinci sınıf Grafit ithal edilmiştir.
- Grafitin termal şok dayanımını arttırmak için  $Al_2O_3$  Takviyesi yapılmış, grafit ile karıştırılmıştır.
- Gerekli reçine için Çukuova Kimya firması ile çalışılmıştır.
- Hazırlanan karışım 100 tonluk Pres kullanılarak basılmış ve sinterlemesi yapılmıştır.
- Üretilecek olan Grafit Nozulun teknik resimleri çizilmiş (Şekil 3.1) ve kalıp imalatı yapılmıştır (Resim 3.8 ve Resim 3.9).



Şekil 3.1. Üretilecek Grafit Nozulun Teknik Resmi



**Resim 3.8.** Kalıp İmalatı



**Resim 3.9.** 100 Tonluk Pres altına kalıbın yerleştirilmesi

### 3.2.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Takviyesi ile Termal ve Korozyon Dayanımının Arttırılması

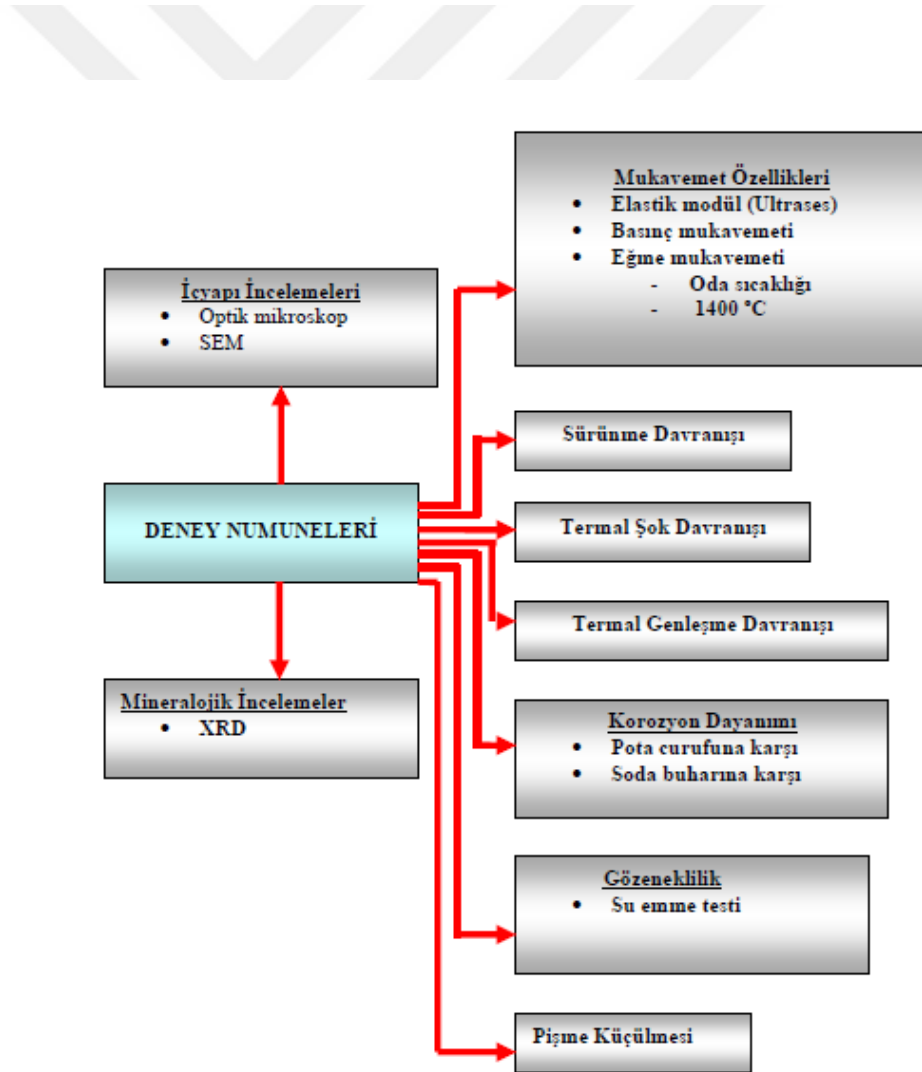
Farklı (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katkı oranlarında deneysel çalışmalar yapıлып, yüksek sıcaklıktaki davranışları incelenmiştir.

Standart bir grafit nozulda aşağıdaki kompozisyon bulunur.

Çizelge 3.3. Grafit Nozulun Kimyasal Kompozisyonu

Typical Chemical Analysis

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14.7%	72.4%	0.52%	0.62%



Şekil 3.2. Numunelere uygulanan testler



### 3.2.1.1 Termal Yükle ve Nozulun Termal Özellikleri

Grafit nozulların yüksek sıcaklıklardaki işlem sıcaklıklarına dayanması istenir. 1600 °C ve üzerindeki sıcaklıklara kadar ulaşabilen işlemlere oksit seramik hammaddeler iyi bir dayanım gösterir. Fakat sadece yüksek sıcaklığa dayanım refrakter amaçlı kullanım için yeterli olmamaktadır. Çünkü refrakterlerin birçoğu termal şoklara maruz kalırlar. Refrakterlerin elastik modülü, yoğunluğu, termal genişleme ve iletkenlik davranışı termal şok davranışını belirleyen önemli değişkenlerdir. Bunların yanında refrakteri oluşturan taşıyıcı tane ve matristeki mineral fazların cinsi ve morfolojik şekilleri de termal şok davranışında etkilidir ( BOWEN N.L. ve GREIG J.W. , 1924)

Bağlayıcı matris ve taşıyıcı tane arasında gelişen bağ ise termal şok davranışını etkileyen bir diğer değişkendir. Refrakterin hasara uğramadan dayanabildiği termal çevrim sayısının belirlenmesi refrakterlerin termal şok davranışını belirlemede kullanılan yaygın bir yöntemdir. Soğutma ortamı basınçlı hava veya su ortamı olabilir. Fakat günümüzde bu yöntem geçerliliğini kaybetmektedir. Refrakterlerde yapılan iyileştirmeler sayesinde günümüzde refrakterlerin dayanabildiği çevrim sayısı artmıştır. Bu nedenle testin sonuçlanması uzun zaman almaktadır. Bu uzun test prosedürü, ultrases yönteminin refrakterlere uygulanması sayesinde yerini başka bir yöntemle terk etmektedir. Bu yeni yöntemde, termal şoka uğramış refrakter numuneler içerisinden sesin geçiş zamanı hesaplanmaktadır. Ses hızı ve elastik modül ilişkisi sayesinde termal şok öncesi ve sonrasındaki elastik modüldeki değişim refrakterin termal şok davranışı hakkında bilgiler vermektedir (Şekil 3.2)

Yukarıda sayılan yöntemlerin dışında kırılma mekaniği prensiplerinin uygulanması (kırılma için yapılan işin ölçümü- work of fracture measurement) ve termal şok parametrelerinin belirlenmesi ile refrakterlerin termal şok davranışı tespit edilmeye çalışılmaktadır. Fakat refrakterlerin heterojen yapısı ve önceden var olan çatlakların şekillerinin değişimi, gözenek ve tane etkileşimleri gibi değişkenler nedeniyle yöntemin uygulanması sınırlıdır. Test için gerekli cihazların maliyeti de diğer olumsuz bir etkidir.

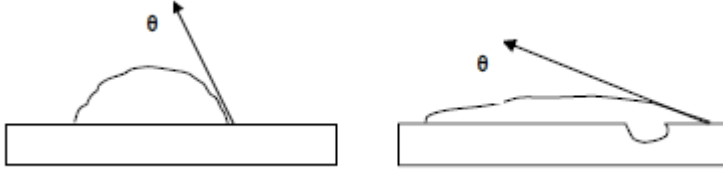


### 3.2.1.2 Kimyasal Yükler ve Nozulun Korozyon Dayanımı

Refrakterler kullanıldıkları fırın sistemlerinde gerçekleşen işlemlere bağlı olarak sıvı ve gazların kimyasal etkilerine maruz kalırlar. Yüksek sıcaklıkta refrakter ve ortam arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu refrakter malzeme korozyona uğrar. Refrakterin uğradığı korozyonun şiddeti refrakterin ömrünü belirleyen en önemli değişkendir. Refrakterlerin sınıflandırma yöntemlerinden bir tanesi de kimyasal karaktere göre sınıflandırmadır. Refrakterler kimyasal karakterlerine göre asidik, bazik ve nötr olmak üzere 3 ana grup altında toplanır. Herhangi bir endüstriyel fırın için refrakter seçimi yapılırken, işlem ortamının ve kullanılacak refrakterin kimyasal karakterinin birbirine benzer olması istenir (PASK J.A., (1988)

Farklı kimyasal karakterli ortamlar arasında reaksiyon gerçekleşmesi sonucunda refrakterler hızlı bozunuma uğrarlar. Refrakterlerde gerçekleşen korozyon refrakterin kimyasal bileşenine, yapısal özelliklerine (gözeneklilik, gözenek şekli), bağlayıcı fazın karakterine, korozyona neden olan ortamın özelliklerine (kimyasal bileşimi, akışkanlığı v.b.) ve eriyiğin refrakteri ıslatma davranışına bağlıdır. Taşıyıcı tanelerin yapısında bulunan birincil tane büyüklükleri korozyon miktarına etki eder. İri birincil kristallere sahip eriyik tip taşıyıcı taneler, daha küçük kristallere sahip sinter tip taşıyıcı tanelere göre daha iyi korozyon davranışı gösterirler. Bağlayıcı fazın ise refrakterlerdeki korozyon davranışına olan etkisi daha büyüktür. Bağlayıcı faz ile tane arasındaki bağlanma, bağlayıcı fazdaki kristal ve eriyik fazlar korozyon miktarını etkiler (MC CONVILLE C.J., LEE W.E. ve SHARP J.H., 1998)

Genel olarak sıvı metaller seramik malzemeleri ıslatmazlar. Fakat eriyik haldeki bütün curuflar ve camlar refrakterleri ıslatarak temas yüzeylerinden başlayarak atağa neden olurlar. Refrakterlerin ıslanma davranışları korozyonu belirleyen bir diğer değişkendir. Korozyona neden olan eriyiklerin ıslatma davranışı eriyiğin kimyası, işlem sıcaklığı, süresi ve refrakterin yüzey pürüzlülüğüne yakından bağlıdır. Şekil 3.3.'de yüzey pürüzlülüğü yüksek olan refrakter malzemedeki temas açısının değişimi ve ıslatma davranışı gösterilmiştir. Yüzeydeki gözeneklerdeki sızmaya bağlı olarak eriyiklerin refrakteri ıslatması artmaktadır (CHEN C.Y., LAN G.S. ve TUAN W.H., 2010)



**Şekil 3.3.** Yüzey Pürüzlülüğü ve Islatma İlişkisi

Nozullarda meydana gelen korozyonun hızını işlem sıcaklığı, eriyiğin akışkanlığı ve yoğunluğu, eriyik banyonun hareketi ve eriyik-refrakter ara yüzeyinin bileşimi belirler. Eğer eriyik ve refrakter reaksiyonu sonucu oluşan ürünler eriyik içinde çözünürse aktif korozyon ile refrakterin bozunumu gerçekleşir. Eğer reaksiyon ürününün temas halindeki eriyik içerisinde çözünürlüğü düşük ise refrakter ve eriyik arasında geçirimsiz bir tabaka oluşarak daha ileri atak önlenmiş olur. Bu tip korozyon davranışı ise *pasif korozyon* olarak isimlendirilir.

Refrakterlerin korozyonu sadece refrakteri oluşturan bileşenlerin eriyik faz içinde çözünmesi ile gerçekleşmez. Eriyiğin refraktere sızması ve refrakter-eriyik reaksiyonu sonucunda meydana gelen yeni fazların ötektik sıcaklığı refrakterin kullanım sıcaklığından düşük olabilir. Bu nedenle sızma sonrasında taşıyıcı taneler arasında işletim sıcaklığında oluşan sıvı faz taneler arasındaki bağın kaybolmasına ve eriyik banyonun hareketiyle taşıyıcı tanelerin eriyiğe geçmesine neden olur. Refrakter-eriyik arasında meydana gelen yeni fazların ötektik sıcaklığı düşük olmayabilir. Fakat refrakter ve yeni oluşan reaksiyon ürünü fazların termal davranışları arasında uyumsuzluk olabilir. Fazlar arasında meydana gelen termal genişleme uyumsuzluğu mikro çatlakların oluşmasına neden olur. Fırın sisteminin işletimine bağlı olarak uygulanan ısıtma-soğutma rejimleri sonunda kabuklanma yoluyla malzeme kaybı gerçekleşir (CHEN C.Y., LAN G.S. ve TUAN W.H., 2000)

Alumina oranı azaldıkça refrakter gruplarında önemli miktarda eriyik faz bulunur. Düşük alumina içerikli refrakterlerde ise sürünme ve refrakterlik problemidir. Düşük alüminalı gruplarda yüksek orandaki camsı faz nedeniyle oda sıcaklığı mukavemet değerleri yüksektir. Fakat yüksek sıcaklık mukavemet değerleri düşüktür. Sürünme dayanımı ve termal şok davranışı gibi iki uç nokta arasında mullit refrakterler en uygun özellikleri sağlayan refrakter grup olarak dikkat çeker (CHEN Y.F., WANG M.C. ve HON M.H., 2004)

### Çizelge 3.4. DIN EN 12475-1'e göre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lerin Sınıflandırılması

HA: Yüksek alumina

B: Boksit

S: Silimanit (andalusit, disten)

E: Eriyik Mullit

M: Sinter Mullit

A: Aluminaca zengin şamot

T: Kalsine alumina

K: Korund (Eriyik ve Sinter)

Alumina içeriği %		Korund ihtiva eden ürünler	Boksit ürünler	Silimanit grubu ürünler (silimanit, andalusit, disten)	Ergimiş ve Sinter mullitten ürünler	Mullitleştirilmiş hammaddelerden ürünler (şamot)
> 98	HA 98	K97				
95< Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 98	HA95	K95				
85< Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 95	HA85	K90	B85			
75< Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 85	HA75	K80	B80	SK75	EK80	
65< Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 75	HA65	K70	B70	SK65	E70/M70	
55< Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 65	HA55	K60	B60	S55	M60	TM55
45< Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 55	HA45	K50		S50		A50, A55

#### 3.2.2. Deney Numunesinin Hazırlanması

Üretimi yapılacak Grafit Nozulun teknik resim üzerinden hacim ve ağırlık hesabı yapılmıştır.

Nozul ağırlığı; Grafitin ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün yoğunluğu göz önüne alınarak 5,48 kg geldiği görülmüştür.

Ağırlıkça; % 80-90 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 10-20 Grafit, % 2-4 Reçine Pan tipi karıştırıcıda karıştırılmıştır (Resim 3.10).



Resim 3.10 Pan Tipi Karıştırıcı

Karışım; Resim 3.9.'daki kalıba yerleştirilmiş ve 100 tonluk kuvvet Hidrolik pres ile uygulanmıştır.

Çıkan ürün; 1450 °C'de 3 saat boyunca (Resim 3.10) sinterlenmiştir.



**Resim 3.11** Sinter Fırını

### **3.2.2.1. Grafit Nozulların Oda Sıcaklığındaki Eğme Mukavemetleri İncelenmesi**

Grafit numunelerin oda sıcaklığı eğme mukavemetleri 3 nokta eğme cihazında 100 mm mesnet aralığı kullanılarak DIN EN 993-6'e uygun olarak ölçülmüştür. Yükleme hızı 0,150 N/mm<sup>2</sup>.sn olarak uygulanmıştır. Deneyde 2 farklı alumina oranı içeren refrakter ve reçine kullanılmıştır.

### 3.2.2.2. Grafit Nozulların Yüksek Sıcaklık (HMOR) Mukavemeti

Refrakter numunelerin yüksek sıcaklık eğme mukavemetleri DIN EN 993-7' ye uygun olarak 1400 °C'de ölçülmüştür. Bu amaçla her defasında 16 adet numune alan fırında (Resim 3.10) yüksek sıcaklık eğme mukavemeti ölçüm cihazı kullanılmıştır.

### 3.2.2.3. Termal Şok Dayanımının Belirlenmesi

Hazırlanan numunelerin termal şok direncini belirlemek için, termal çevrimler sonunda Grafit Nozul numunenin elastik modülündeki değişimler ultrases yöntemiyle ölçülerek değerlendirilmiştir. Kullanılan bu yöntem özellikle Nozul içinde yapılan küçük değişikliklerin termal şok davranışı üzerindeki etkisini belirlemede başarıyla uygulanmaktadır. Bu amaçla eko-impuls tekniği ile çalışan 5–40 MHz kapasiteli ultrases cihazı kullanılmıştır. (Şekil 3.15) (MUKHOPADHYAY S., SEN S., MAITI T., MUKHERJEE M., NANDY R.N. ve SINHAMAHAPATRA B.K., 2011)

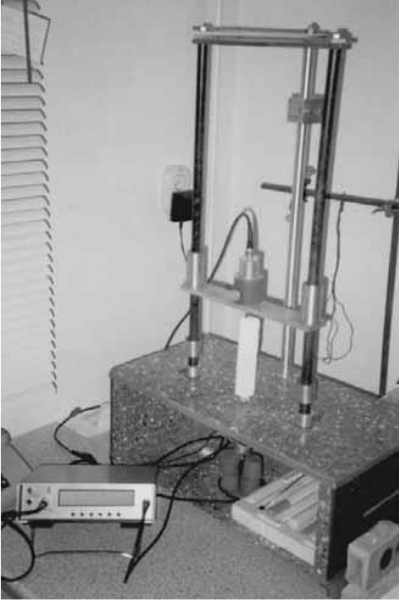
Bu amaçla numune içinden sesin geçiş zamanı ölçülmüş ve Denklem 3.1 de verilen formül yardımıyla elastik modül (E) hesaplanmıştır.(V) ses hızı, (d) bulk yoğunluk ve (f) Frekansı temsil eder. Eşitlikte poisson oranı ( $\mu$ ) refrakter malzemeler için 1/6 olarak alınmıştır Ultrases cihazı eko konumunda çalıştığı için ses hızı hesaplarında numune boyunun iki katı hesaba alınmıştır (Denklem 3.2).Ses hızı, Numune boyunun (L) iki ile çarpılması ve ses geçiş zamanının(t)bölümü ile elde edilir. Bunun nedeni eko konumunda çalışan ultrases cihazlarında numune içinden geçen ses dalgası (Denklem 3.3) vericiden çıktıktan sonra numunenin bitiminden yansıyarak tekrar vericiye gelmesidir (DAVIES T.J, EMBLEM H.G. ve SARGEANT G.K.,)

$$E = V^2 \cdot d \cdot f \quad (3,1)$$

$$V = \frac{L}{t} \cdot 2 \quad (3,2)$$

$$f = (1 + \mu)(1 - 2\mu)/((1 - \mu) ) \quad (3,3)$$

Test için 25x25x150 mm boyutlarına sahip prizmatik test numuneleri Grafit Nozullardan çıkarılmış, DIN 51069 T2 (Hava) standardında belirtildiği gibi 1200 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta fırın içerisinde 20 dakika bekletildikten sonra fırın dışarısına çıkarılarak basınçlı havada 5 dakika süreyle soğutulmuştur. Bu çevrim 15 defa uygulanmıştır. Her 5 çevrim sonunda (5, 10 ve 15. çevrim sonunda) numune ultrases deneyine tabi tutularak ses dalgasının geçiş süresi ölçülmüş ve eşitlik yardımıyla elastik modül değeri hesaplanmıştır. Termal çevrim öncesi ölçülen elastik modül ( $E_0$ ) değeri ve termal çevrim sonrası elastik modül ( $E_n$ ) değeri ölçülerek yüzde değişim hesaplanmıştır.  $E_n/E_0$  değeri yüzdeye çevrilerek yüzde kalıcı elastik modül değerleri hesaplanmıştır ve çevrim sayısına bağlı değişimi incelenmiştir. Ultrases Düzenegi (Resim 3.11) de gösterilmiştir.



**Resim 3.11.** Ultrases Düzenegi

#### **3.2.2.4. Korozyon Davranışının İncelenmesi**

Farklı bağlayıcı miktarı ve farklı  $Al_2O_3$  oranları ile üretilen Grafit Nozul numunelerin endüstrideki temel kullanım alanları göz önüne alınarak korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon davranışı ile ilgili 2 ayrı çalışma yapılmıştır:

i) Grafit Nozulların pota metalürjisindeki kullanım alanları göz önüne alınarak, üretilen refrakter numunelerin pota curufuna karşı gösterdiği davranış değerlendirilmiştir,

ii) Mullit fazının CaO ile zengin malzemelere karşı korozyonunu değerlendirmek için yüksek saflıktaki mullit numunesinin pota curufu ve  $CaCO_3$  ile reaksiyona girmesi sağlanmıştır,

Grafit Nozulların başlıca kullanım alanı Demir-Çelik Endüstrisi olduğundan Pik ve Sfero Dökümü yapan bir dökümhaneden Curuf numunesi alınmıştır (Çizelge 3.5)

**Çizelge 3.5.** Curuf Numunesi Analizi(Sfero Döküm)

%	3886							
SiO <sub>2</sub>	47.62							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.13							
TiO <sub>2</sub>	0.31							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.80							
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.20							
CaO	5.66							
MgO	20.55							
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01							
ZrO <sub>2</sub>	0.03							
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02							
K <sub>2</sub> O	1.95							
Na <sub>2</sub> O	1.34							
SO <sub>3</sub>	0.20							
BaO	0.18							
Free C								
Total C								
W.C.O.I.	-0.17							
Total	100.00							

50x50 mm boyutlarına sahip silindir şekilli numunelerin içi 20 mm çapında pota şeklinde işlenerek içerisine sabit ağırlıktaki pota curufu konulmuştur. 1550 °C' de 1 saat süreyle fırında bekletilen numuneler fırın içinde soğutulmaya bırakılmıştır. Farklı numunelerde meydana gelen korozyon miktarı ve curuf Nozul reaksiyonu sonucu oluşan bölgeler aşağıdaki yöntemler ile incelenmiştir (MONTANARO L., TULLIANI J.M., PERROT C. ve NEGRO A., 2007)

- i) Numune kesitlerinde görsel inceleme
- ii) Optik mikroskop incelemesi
- iii) SEM teknikleri ile inceleme
- iv) XRD tekniği ile inceleme

Korozyon testine tabi tutulan numuneler merkezlerinden iki ayrı parçaya kesilmiştir. Kesit boyunca curuf ve refrakter arasında meydana gelen etkileşimler görsel olarak incelenmiştir. Meydana gelen curuf sızmasının miktarı, refrakterdeki kopmalar göz önüne alınmıştır.

Korozyon testi sonrasında meydana gelen etkileşim bölgelerinin kalınlıkları optik mikroskop kullanılarak ölçülmüştür. Bu amaçla refrakter numunelerden kesilen temsili numuneler seramografik hazırlama aşamalarından geçirilmiştir. Deney numuneleri dağlama yapılmadan incelemeye tabi tutularak test sonucunda oluşan bölgelerin kalınlıkları ölçülmüştür.

Kalınlık incelemesinin yanı sıra yoğunlaşan bölgede meydana gelen çatlak gelişimi de değerlendirilmiştir. % 7 konsantrasyonunda HF asit çözeltisi ile oda sıcaklığında 1 dakika şartlarında yapılan dağlama işlemi ile korozyon bölgesindeki fazların gelişimleri değerlendirilmiştir. Bölgelerin kalınlıkları gözlemlenen en küçük ve en büyük genişlik olarak belirtilmiştir.

Üretilen farklı refrakter numunelerin alkali buhar atağına karşı direnci belirlemek (ASTM C987-83 standardı temel alınarak) için testler yapılmıştır. Bu test cam fırınlarının üst yapı kısımlarında kullanılan refrakterlerin, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak alkali buharına karşı test edildiği bir yöntemdir. İlgili standartta tavsiye edilen test sıcaklığı olan 1370 °C yerine 1320°C'de yapılmıştır. Alkali buharının fırının direnç ve refrakterlerine zarar vermesini



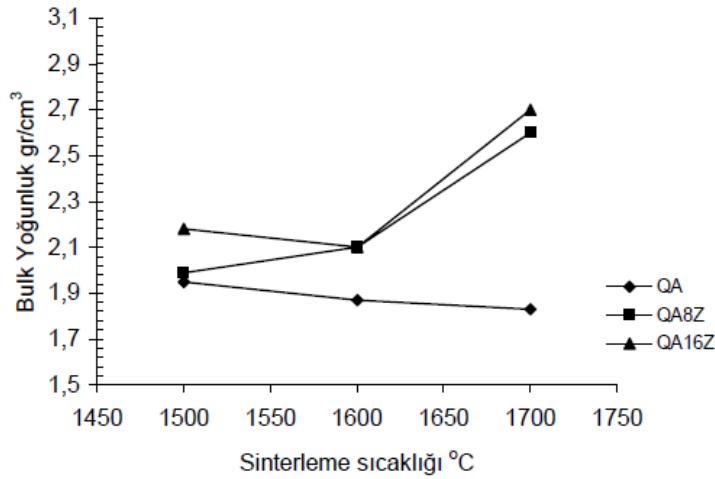
engellemek için deney numuneleri ile aynı malzemeden kapaklar numunelerin üzerine kapatılmıştır.

Test için kullanılan laboratuvar tipi fırının kapak kısmı değiştirilerek test esnasında numuneden sızması muhtemel alkali buharlarının fırından tek bir yoldan uzaklaşması sağlanmıştır. Test için 5 gr Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (J.T.Baker, Reagent Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3602-01) pota şeklindeki numunelerin içine konarak fırına konulmuştur. Test sıcaklığında 2 saat süre boyunca bekletilen numuneler daha sonra fırından çıkarılmıştır. Test için 1700 °C'de sinterlenmiş 6 adet farklı bileşimdeki numune seçilmiştir. Bunlar sırasıyla QA-S, QA-F, KA-S, KA-F, KA16Z-S ve KA16Z-F kodlu numunelerdir. Numunelerin seçiminde gözeneklilik değerleri, taşıyıcı tane cins göz önüne alınmıştır (NAKAYAMA J., ABE H. ve BRADT C.R., 2011)

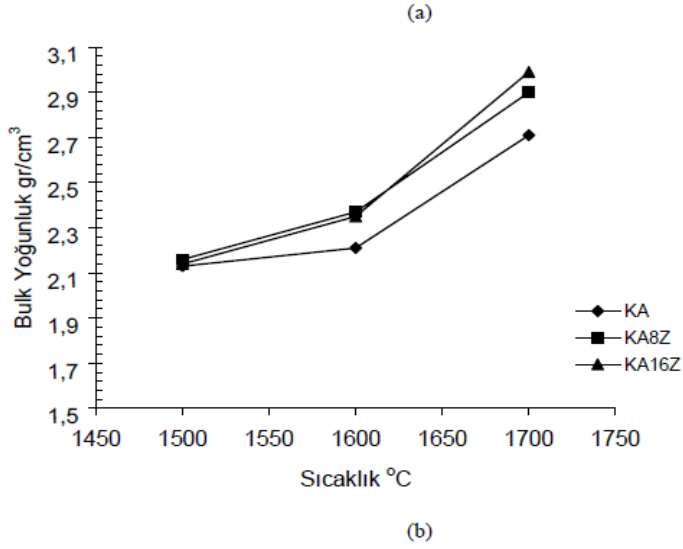
## 4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Reçinenin Sinterlenme ve Mukavemet Üzerine Etkisi

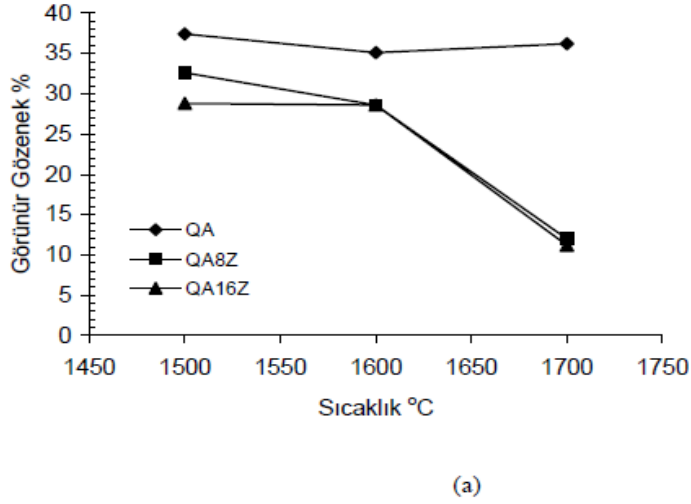
Bağlayıcı faz için hazırlanan hammadde karışımlarının tek başına sinterlenme davranışlarının belirlenmesi için yapılan çalışma sonrası elde edilen sonuçlar Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi seçilen başlangıç hammaddeleri (A,A8Z ve A16Z bileşenleri) nihai yoğunluk gelişimi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Başlangıç hammaddesi olarak sadece alumina ve grafit kullanıldığında yoğunlaşmada problemlerle karşılaşmıştır. 1700 °C'de sinterlenen bağlayıcı hammadde karışımlarının Resim 4.1 'de gösterilen küçülme değerlerinden de bu kolaylıkla anlaşılmaktadır (ALBERS W., SARUHAN B. ve SCHNEIDER H.,)



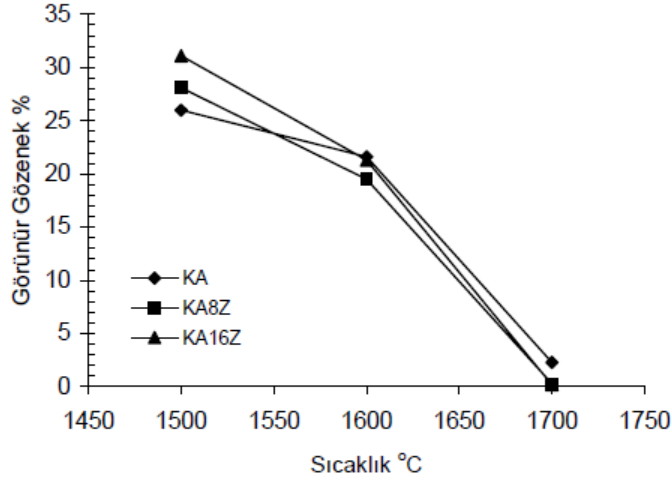
Şekil 4.1.a Reçine ilavesiz sistem(QA Düşük Alumina katkılı grafit nozul, QA8Z Orta Alumina katkılı grafit nozul, QA16Z Yüksek Alumina katkılı nozul)



**Şekil 4.1.b** Reçine ilaveli sistem(KA Reçine ilaveli Düşük Alumina katkılı grafit nozul, KA8Z Reçine ilaveli Orta Alumina katkılı grafit nozul, KA16Z Reçine ilaveli Yüksek Alumina katkılı nozul)



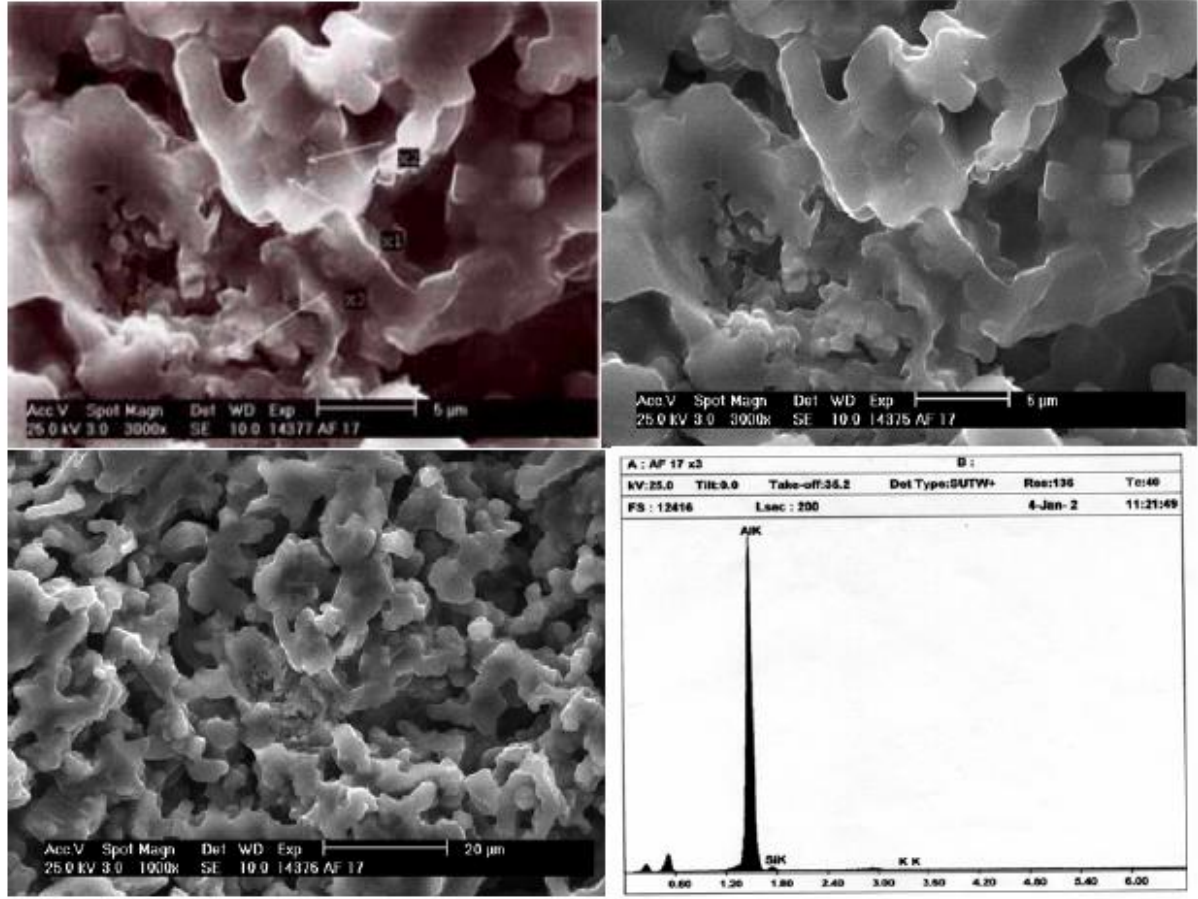
**Şekil 4.2.a** Reçinesiz sistemde sinterlenen bir nozuldaki oluşan gözeneklilik



(b)

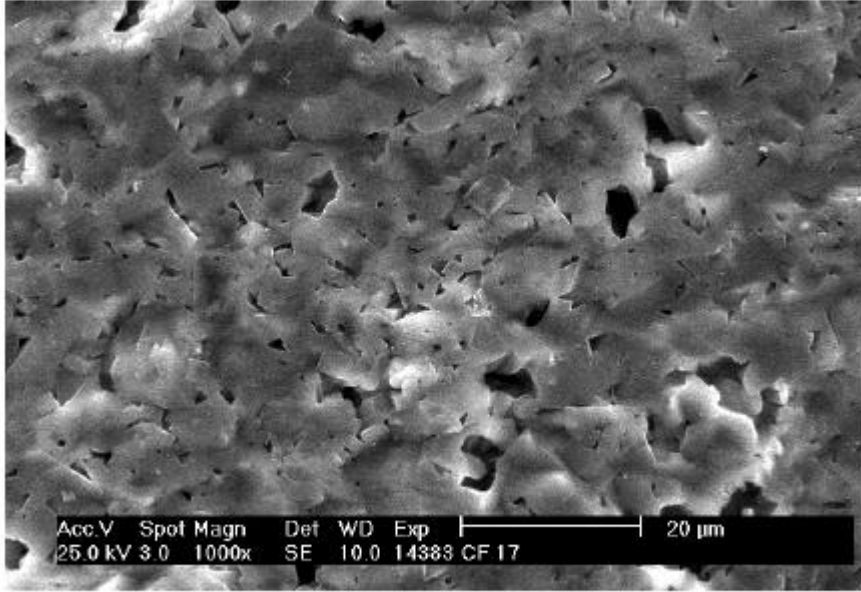
**Şekil 4.2.b** Reçineli sistemde sinterlenen nozuldaki gözeneklilik

1700 °C’de sinterlenmiş Q tipi reçinesiz nozullarda yapılan mikroyapı incelemesi sonucunda reaksiyona girmemiş alumina taneleri gözlenmiştir. (Resim 4.1) Alumina yalnız başına kullanıldığında, 1700 °C’de yapılan sinterleme işleminde faz dönüşümü hala devam etmektedir. Bu nedenle yoğunlaşmanın henüz gerçekleşmediği ve yoğunluğun sinterleme sıcaklığının artmasına rağmen sürekli bir azalış eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir.(Şekil 4.1) Q tipi nozullarda Alumina miktarı arttıkça yoğunlaşma davranışında olumlu yönde iyileşme gerçekleşmiştir. QA 8Z ve QA 16Z arasında yoğunlaşma etkisi arasında çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir. Fakat Alumina miktarı arttıkça yoğunluk değerlerindeki artış sürmektedir (ASTM C20-87, 1987).



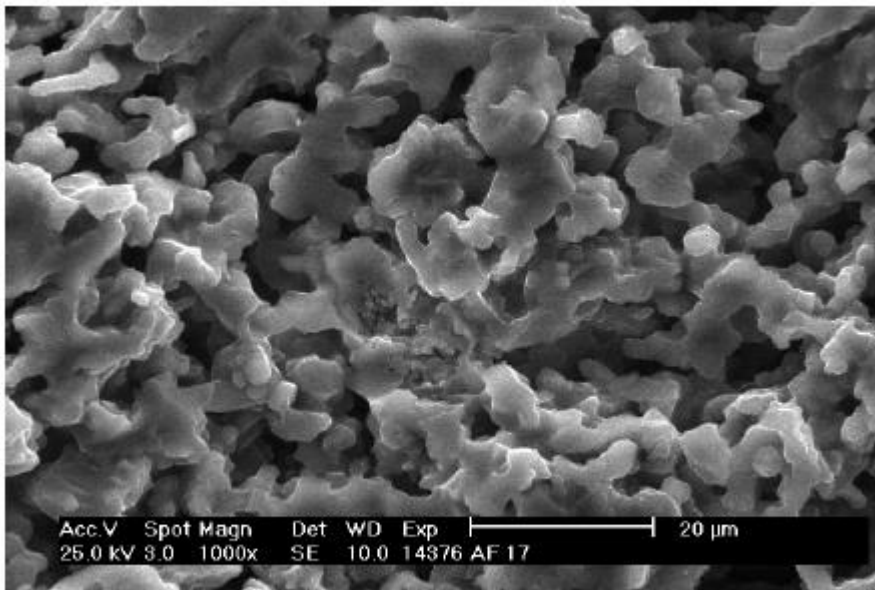
**Resim 4.1** 1700 °C’de sinterlenmiş Q tipi reçinesiz nozulda serbest Alumina taneleri ve 3 nolu bölgenin XRD analizi gösterilmiştir.

K tipi reçineli nozularda tane yapısının Q tipine göre daha kolay kapandığı Resim 4.2.a’da SEM resimlerinde de gözlemlenmektedir. Reçine ve Alumina karışımı kullanıldığında hammadde karışımlarının sinterlenme aktivitesi reçinesiz alumina kullanılan karışımlara göre daha yüksek olmaktadır (SCHULLE W., TOMSU F. ve ULBRICHT J., 2000).



(a)

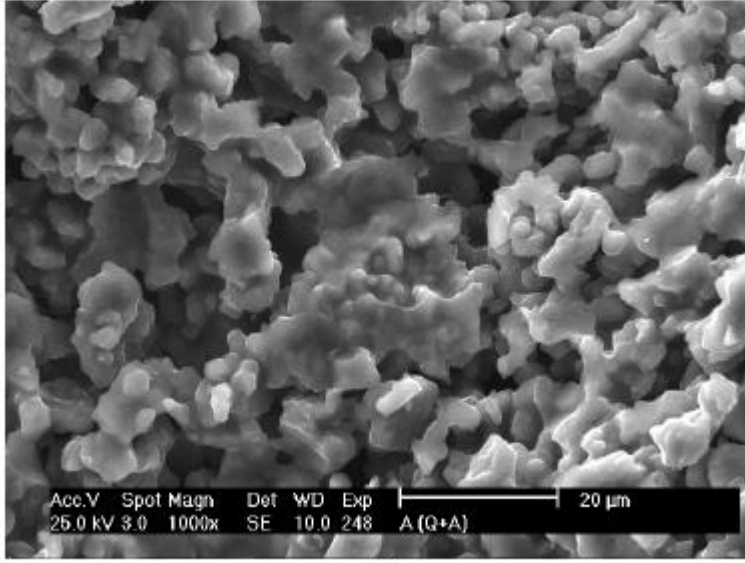
**Resim 4.2.a** Reçine takviyeli Aluminalı Nozul



(b)

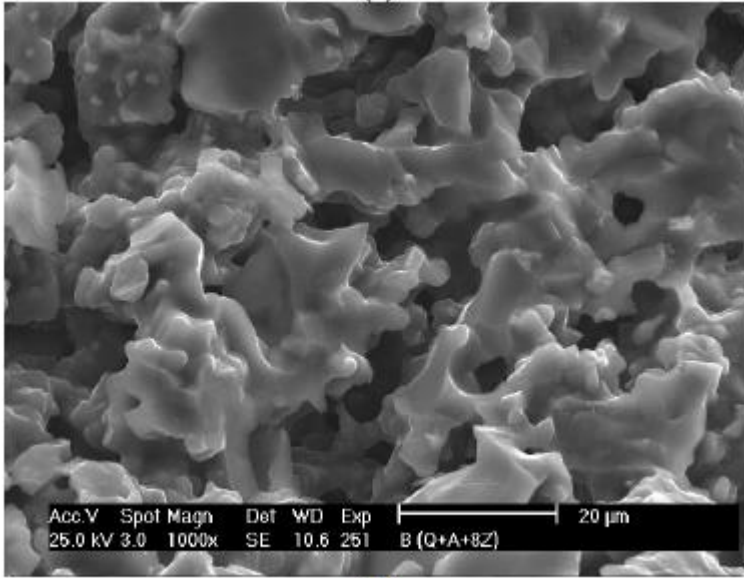
**Resim 4.2.b** Reçine ilavesiz Aluminalı Nozul

Karşılaştırma amacıyla Q tipi reçinesiz nozulların SEM fotoğrafları çekilmiştir.



(a)

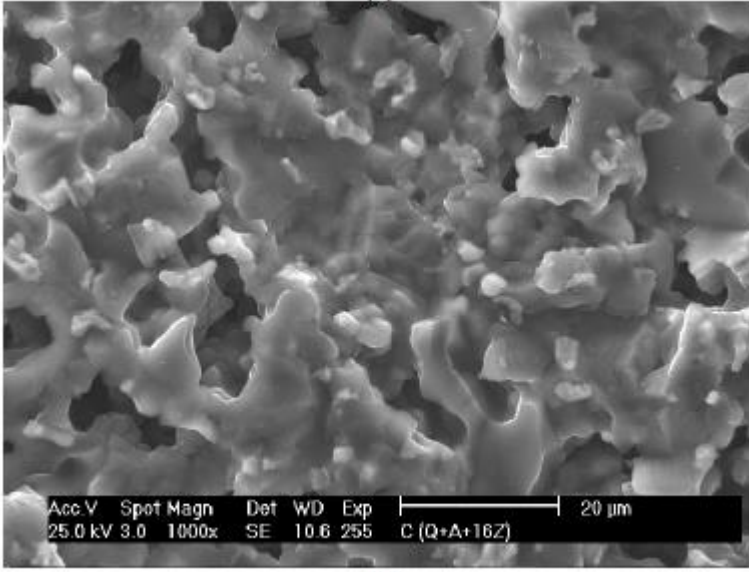
**Resim 4.3.a** QA Düşük Alüminalı Reçinesiz Nozul



(b)

**Resim 4.3.b** QA8Z Orta Alumina katkılı Reçinesiz Nozul

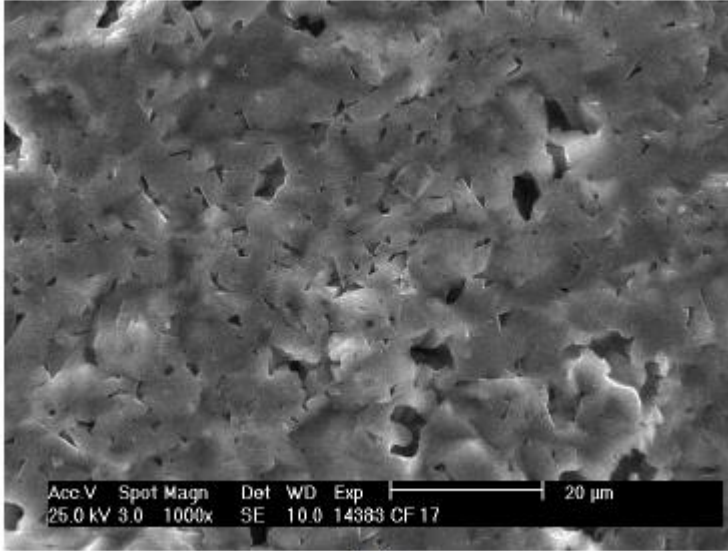




(c)

**Resim 4.3.c** QA16Z Yüksek Aluminalı Reçinesiz Nozul

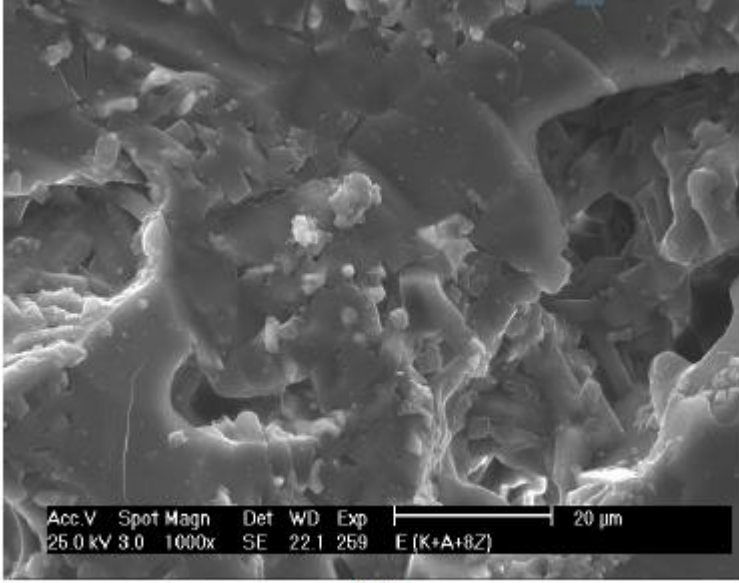
Reçine takviyeli K tipi nozullarda yapılan SEM analizinde şekil 4.6 da bakılmıştır.



(a)

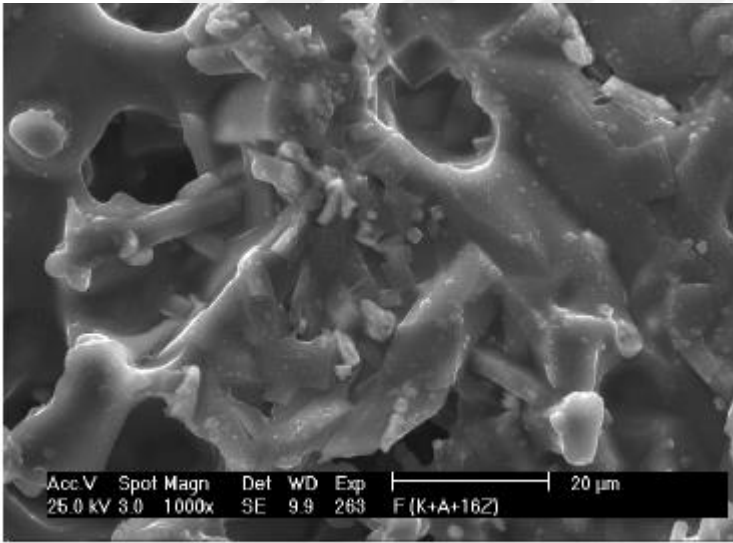
**Resim 4.4.a** KA tipi Düşük Aluminalı, reçine takviyeli nozul





(b)

**Resim 4.4.b** KA8Z Orta Aluminalı, reçine ilaveli nozul



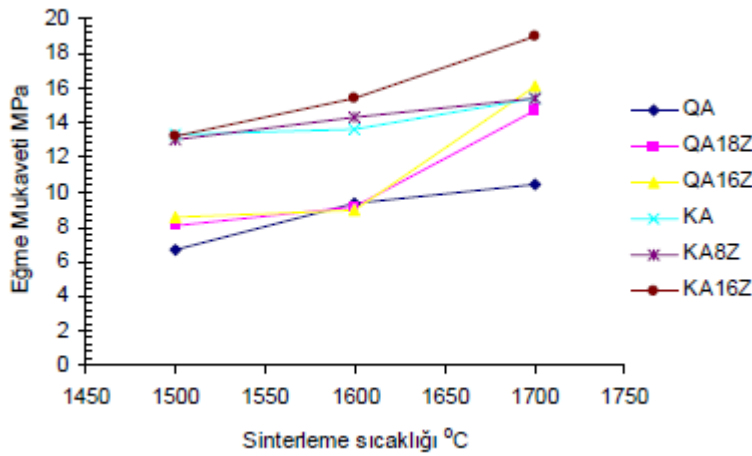
(c)

**Resim 4.4.c** KA16Z Yüksek Aluminalı, reçine ilaveli nozul

## 4.2 Oda Sıcaklığı Eğme Mukavemeti

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de görüldüğü gibi,  $Al_2O_3$  miktarı yüksek olan numuneler daha düşük Alumina ihtiva edenlere göre oda sıcaklığında daha yüksek eğme mukavemetine

sahiptir. K tipi bağlayıcı matrise sahip olan numuneler QA tip içerenlere göre daha üstün oda sıcaklığında eğme mukavemetine sahiptir. Her grup numunede Reçine ilavesi oda sıcaklığı eğme mukavemetlerini arttırmıştır. Bunun temel nedeni reçine ilavesi ile meydana gelen yoğunlaşmadır. Özellikle K tipi bağlayıcı kullanıldığında mukavemet değerleri Q tip bağlayıcıya göre 27,5 MPa (1700 °C’de sinterlenmiş numunede) gibi çok daha yüksek değerlere ulaşmıştır (EMBLEM HG., DAVIES T.J., HARABI A. ve SARGEANT G.K., 2012)



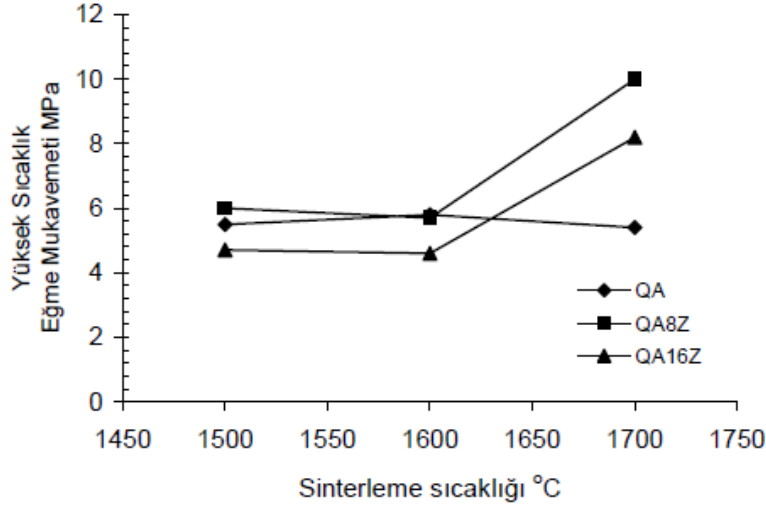
Şekil 4.3 QA Düşük Aluminalı ve reçinesiz karışım, QA8Z Orta Aluminalı ve reçinesiz karışım, QA16Z Yüksek Aluminalı ve reçinesiz karışım, KA Düşük Aluminalı ve reçineli karışım, KA8Z Orta Aluminalı ve reçineli karışım, KA16Z Yüksek Aluminalı ve reçineli karışımıdır.

### 4.3 Yüksek Sıcaklık Eğme Mukavemeti

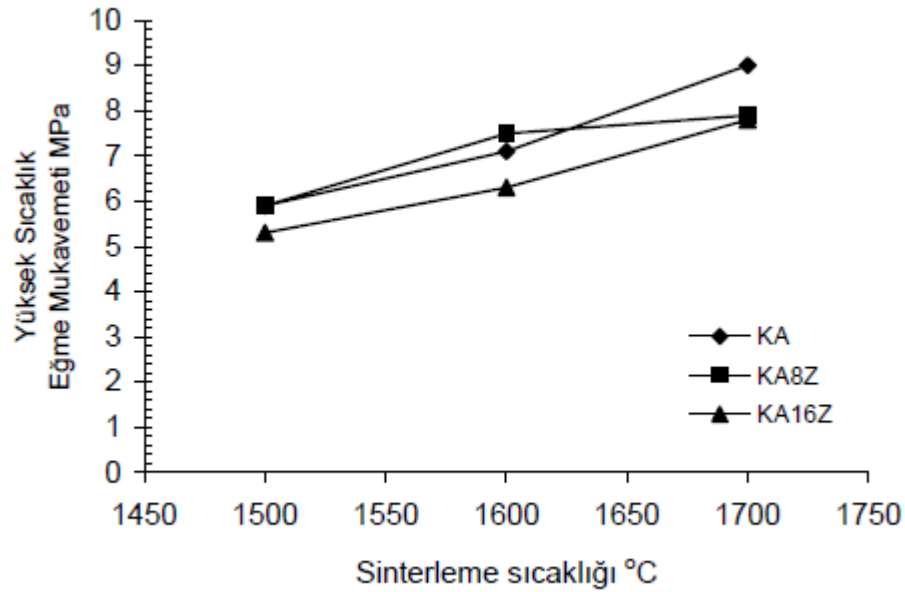
Yapılan testler sonucunda yüksek sıcaklık eğme mukavemet değerlerinin de oda sıcaklığındaki eğme mukavemeti değerleri gibi artan pişirim sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b). K tipi nozullarda reçine kullanımıyla artan mullit oluşumu ve sinterlenme aktivitesi bu tür bir davranışın ana nedenidir. K tipi Nozul içerisindeki eriyik fazlar, küçük primer mullit kristalleri ve tane yüzeylerinin pürüzlülüğü

yüksek reaksiyon kabiliyetinin temel nedenleridir. (SCHMÜCKER M., ALBERS W. ve SCHNEIDER H., 2014)

Reçinenin yüksek reaksiyon kabiliyeti sonucu matris ile daha iyi bağlar oluşturması, reçine kullanılan numunelerde Q tipi numunelere göre daha iyi yüksek sıcaklık mukavemet oluşmasına neden olmuştur (HUANG B.Y. ve MCGEE T.D 2008)



Şekil 4.4.a Q tipi reçinesiz nozullarda yüksek sıcaklık eğme mukavemeti



Şekil 4.4.b K tipi reçineli nozullarda yüksek sıcaklık eğme mukavemeti

#### 4.4 Termal Şok Direnci

1700 °C’de sinterlenmiş nozul numuneler üzerinde yapılan termal şok değerlendirmeleri sonucunda, K tipi reçine ile yapılan numunelerin Q tipi reçinesiz nozullardan daha iyi termal şok direnci gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, K tip bağlayıcı kullanılan refrakter numuneler Q tipi nozullara göre daha üstün termal şok direnci göstermiştir (Şekil 4.5) (SEMLER C.E., HAWISHER T.H. ve BRADT R.C., 2001)

K tipi numunelerin RE ( $\sigma ZB/E$ ) değerleri Q tipi ile yapılan numunelere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.(Çizelge 4.1)

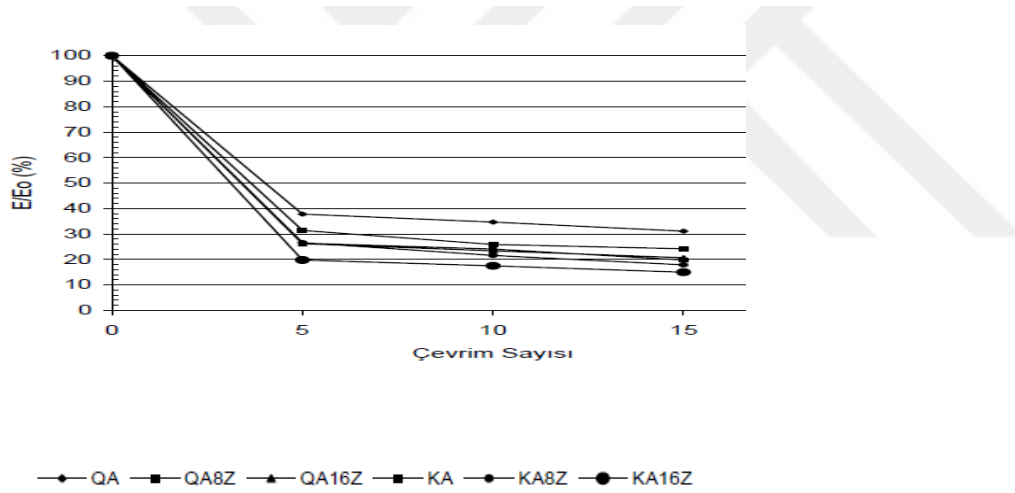
Denklem 4.4’e göre, RE değeri termal gerilimler bağlı olarak çatlak oluşum kriteri olarak tanımlanabilir. RE değeri arttıkça refrakterin dayanabileceği maksimum sıcaklık fark değeri (dt) de artmaktadır.(E) Elastik Modülü,(d) Hacim Ağırlığını, ( $\lambda$ ) Isıl İletkenlik Katsayısını, (Cp) Isı Kapasitesini, ( $\mu$ ) Poisson Oranını, (b) Geometrik Katsayıyı temsil eder. Ergimiş mullitteki yüksek RE değeri üstün termal şok davranışının bir nedeni olabilir (MORENO R., MEZQUITA S. ve BAUDIN C., 2001)

$$\left( \frac{dT}{dt \max} \right) = \frac{\sigma ZB(1-\mu)}{E \cdot \sigma} \times \frac{\lambda}{Cp \cdot d} \times \frac{1}{b^2} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.1 Numunelerin fiziksel özellikleri

	Q A		QA SZ		QA 16Z	
	S	F	S	F	S	F
$\sigma_b$ (MPa)	68	73	55	66	68	68
$\sigma_c$ (MPa) oda sıcaklığı	9,8	10,4	17,3	14,7	17,6	16,1
$E_0$ (GPa)	35,7	26,3	61,1	42,7	64,5	39,3
$R_E$ ( $\sigma_c/E_0$ )	0,27	0,39	0,28	0,34	0,27	0,41
$\alpha$ (1300 °C) $E-6 K^{-1}$	5,4	5,16	5,52	5,46	5,32	5,45
$d$ (bulk)	2,46	2,5	2,52	2,57	2,56	2,58
%Gözenek (görünür)	20,9	18,9	17,3	15,2	14,5	12,4

	K A		KA SZ		KA 16Z	
	S	F	S	F	S	F
$\sigma_b$ (MPa)	104	104	113	119	119	122
$\sigma_c$ (MPa) oda sıcaklığı	19,5	15,4	23,4	15,4	25,7	19
$E_0$ (GPa)	71,4	47,3	73,6	45,1	83	46,1
$R_E$ ( $\sigma_c/E_0$ )	0,27	0,32	0,32	0,34	0,34	0,41
$\alpha$ (1300 °C) $E-6 K^{-1}$	5,08	5,39	5,69	5,36	5,57	5,4
$d$ (bulk)	2,58	2,61	2,61	2,65	2,67	2,70
%Gözenek (görünür)	12,4	13,6	10,4	10,9	8,9	10,1



Şekil 4.5 Çevrim Sayısı ve Uzama Grafiği

Çizelge 4.1. de görüldüğü gibi K tipi nozul numuneler Q tip numunelere göre daha düşük görünür gözenekliliğe sahiptir. Bu ise K tip numunelerin termal genişleme değerlerini yükseltmektedir. Daha düşük olan termal genişleme değerleri Q tipi bağlayıcı numunelerdeki daha iyi termal şok davranışının nedenidir. Genel olarak numunelere yapılan  $Al_2O_3$  ilavesi nozul numunelerin termal genişleme değerlerinde artmaya neden olmuştur.  $Al_2O_3$  ilavesi ile meydana gelen yoğunlaşma etkisi, termal genişleme değerlerinin artmasının nedenidir (EBADZADEH T., 2013)

#### 4.5 Sürünme Davranışı

1700 °C’de sinterlenmiş refrakter numunelere uygulanan sürünme testlerinden elde edilen genel sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2.** 1500 °C, 0,2 MPa, 16 saat şartlarında yapılan sürünme testlerinin sonuçları (1700 °C’de sinterlenmiş numuneler kullanılmıştır)

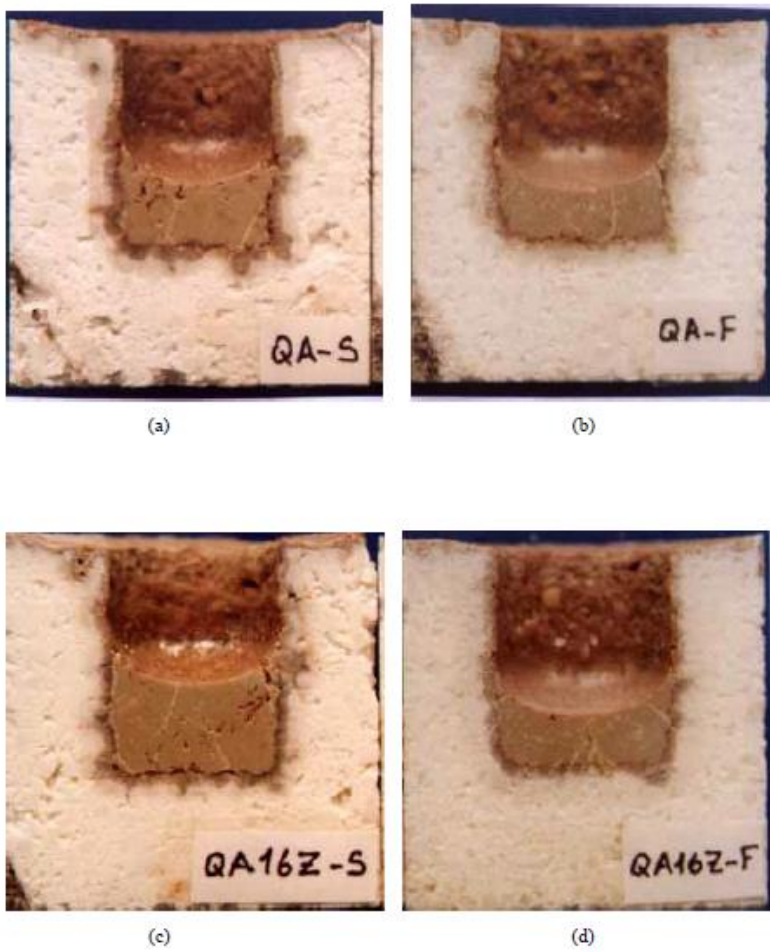
	Q A		QA 16Z		K A		KA 16Z	
	S	F	S	F	S	F	S	F
T <sub>maksimum</sub> (°C)	1420	1464	1446	1450	1430	1484	1445	1461
dL <sub>maks.</sub> (%)	0,676	0,721	0,734	0,764	0,710	0,731	0,784	0,719
Küçülme (%)								
15 saat	0,94	0,53	0,31	0,12	0,57	0,86	0,40	0,05
25 saat	1,11	0,61	0,40	0,17	0,70	---	0,49	0,07
Sürünme hızı (%/h)								
10-15 saat	-0,024	-0,014	-0,012	-0,004	-0,016	-0,017	-0,01	-0,002
14-24 saat	-0,017	-0,008	-0,009	-0,005	-0,013	----	-0,009	-0,002
% Görünür gözeneklilik	20,9	18,9	14,5	12,4	12,4	13,6	8,9	10,1

Azalan gözenek miktarına bağlı olarak tanelerin basınç kuvvetleri altında hareket edeceği alanlar ve deformasyon miktarı azalmaktadır. Bir başka deyişle artan yoğunlaşma etkisiyle sürünme davranışında iyileşme gözlenmektedir. K tip reçineye sahip numuneler Q tipi reçinesiz nozullara göre daha düşük sürünme hızına sahiptir (WOLF C., KAUERMANN R., HÜBNER H., RODRIGUES J.A. ve PANDOFELLI V.C., 1995)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinin refrakter bünyenin yoğunlaşmasında yaratmış olduğu iyileşmenin yanında, içyapıda yaratmış olduğu etkiler de sürünme davranışının iyileşmesinde önemlidir (GAN S. ve GENGCHEN S., 1998)

#### 4.6 Korozyon Davranışı

Yapılan görsel incelemelerde tüm numune serilerinde curufun sadece refraktere sınırlı miktarda sızdığı gözlenmiştir. Geri kalan curufun test sıcaklığının etkisiyle eridiği ve soğuma ile birlikte tekrar numune içinde katılaştığı görülmüştür. Curufa karşı yapılan korozyon testi sonunda numunelerde kopma veya parçalanma tipi hasarlar gözlemlenmemiştir. Korozyon numunelerin kesit fotoğrafları Resim 4.5 ve 4.6 da gösterilmiştir (KONG L.B., CHEN Y.Z., ZHANG T.S., MA J., BOEY F. ve HUANG H., 2004

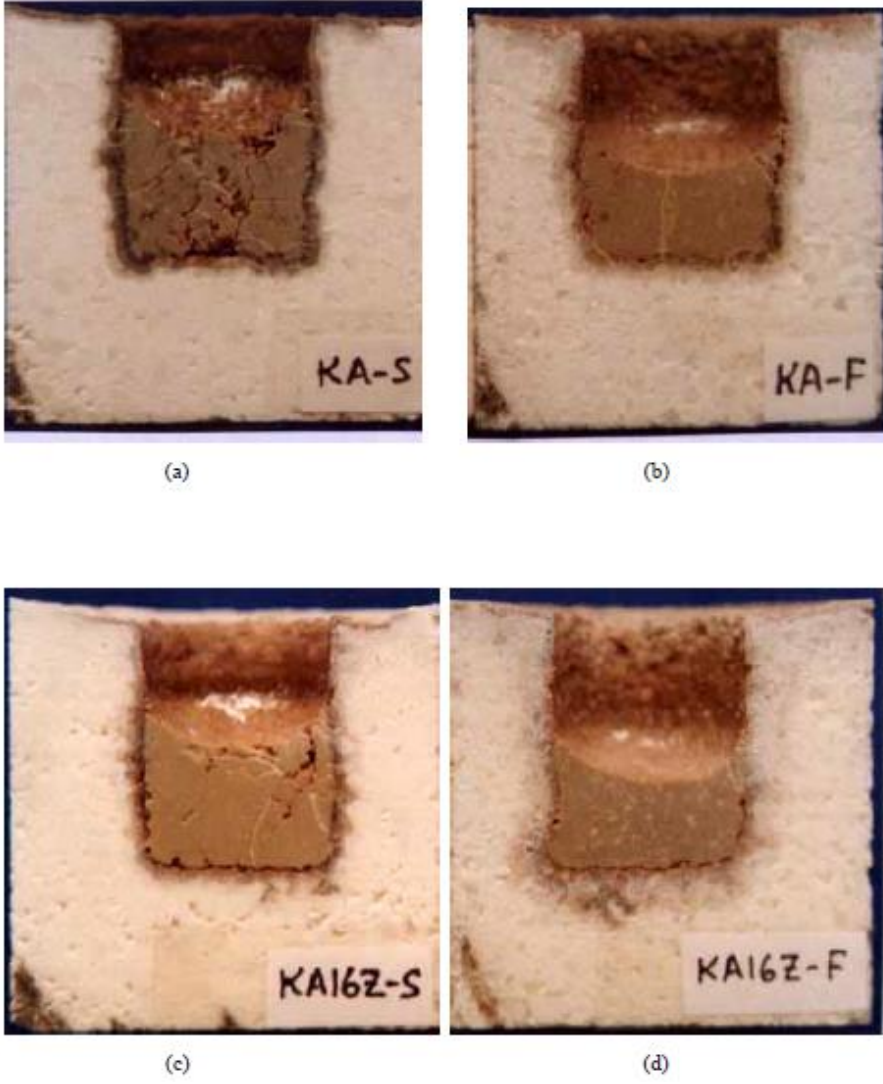


**Resim 4.5** Q tipi nozullarda yapılan korozyon testi

a: QA-S (%20,9)\* c: QA16Z-S (%14,5)\*

b: QA-F (%18,9)\* d: QA16Z-F (%12,4)\*

\* Numunelerin gözenek miktarıdır.



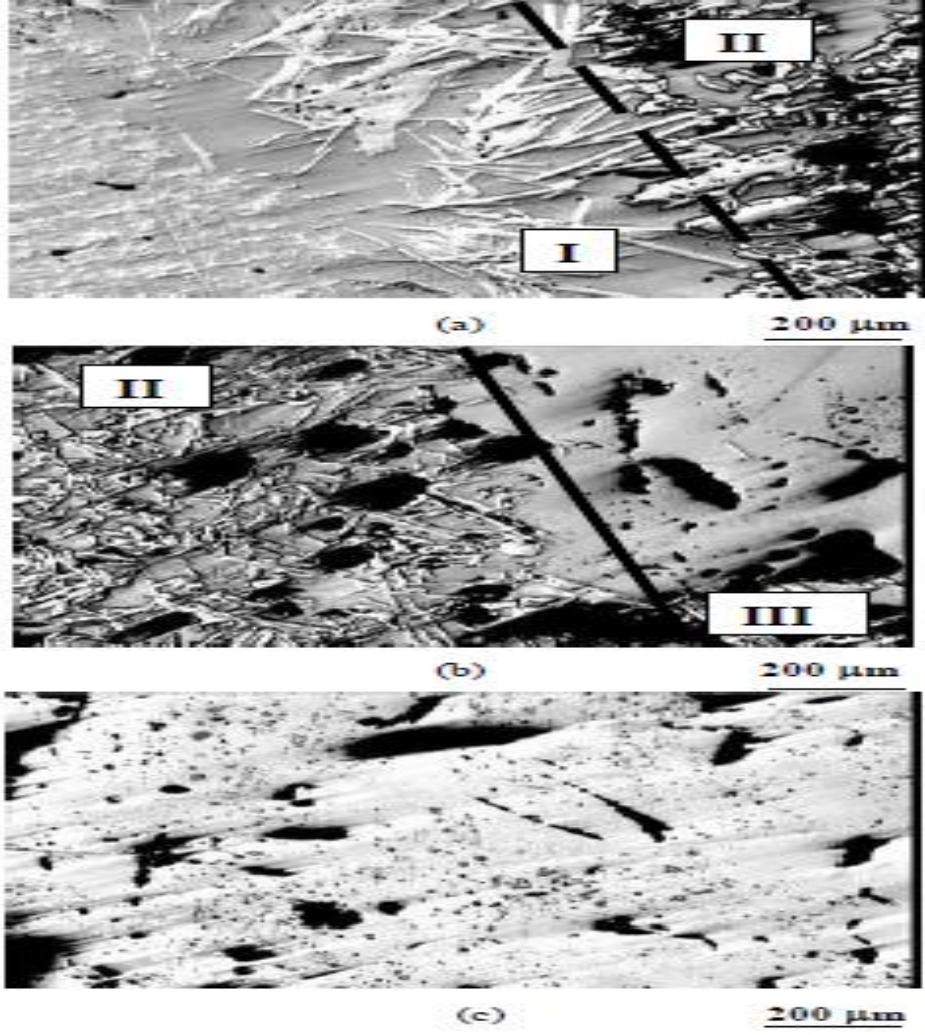
**Şekil 4.6.** K tipi nozullardaki korozyon testi

a: KA-S (%12,4)\* c: KA16Z-S (%8,9)\*

b: KA-F (%13,6)\* d: KA16Z-F (%10,1)\*

\* Numunelerin gözenek miktarıdır.





**Resim 4.7.** Pota curufu ve nozul arasında meydana gelen bölgelerin optik mikroskop görüntüleri. (dağlanmamış).

- a: I ve II numaralı bölge ara yüzeyi.
- b: II ve III numaralı bölge ara yüzeyi.
- c: III numaralı yoğunlaşmış bölge.

Resim 4.7(a)'da curuf ve refrakter arasındaki ara yüzey görülmektedir. (kesik çizgili hat) Şekilde görüldüğü gibi curufun nozul ile temas bölgesinde de curufa doğru bir yapı değişimi söz konusudur. Temas bölgesinde curufun nozula yakın bölgelerinde de yapı değişikliğinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Resim 4.7(b)'de ise refrakterdeki temel yapının değiştiği bölge (II) ile yoğunlaşan bölge (III) arasındaki ara yüzey Resim 4.7(c) görülmektedir. (sürekli çizgi)

**Çizelge 4.3.** Pota Curufu ve Nozul arasındaki etkileşim bölge büyüklükleri

Numune tipi	II. Bölge genişliği ( $\mu\text{m}$ )	III. Bölge genişliği ( $\mu\text{m}$ )
QA-S	2000–3000	3000–3500
QA-F	140–160	200–260
QA16Z-S	80–160	320–360
QA16Z-F	80–120	280–340
KA-S	120–160	160–200
KA-F	40–120	160–200
KA16Z-S	80–100	120–140
KA16Z-F	60–80	Yoğunlaşan bölge gözlemlenemedi

#### 4.7 İthal Edilen Ürünler ile Kıyaslama

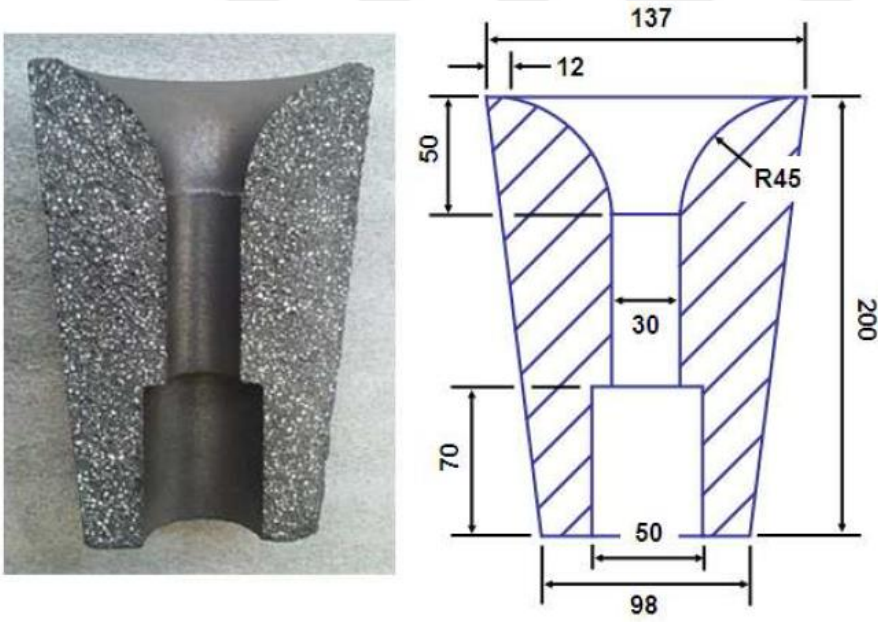
Yapılan çalışmalar neticesinde çalışma şartlarına en uygun ürün olarak KA16Z Reçine katkı yüksek alüminalı nozul belirlenmiştir. Bu ürünün performansı ithal edilen ve kullanılmakta olan nozullarda (Resim 4.8) karşılaştırılmıştır.

Bunun için aynı ölçülere sahip ithal ürün ile tez çalışması kapsamında ürün (Resim 4.9) kıyaslanmıştır.



**Resim 4.8.** Kiyaslaması yapılan nozul

Her iki nozuldan da kesit alınmıştır.



**Resim 4.9.** Kesit görüntüsü ve teknik resim

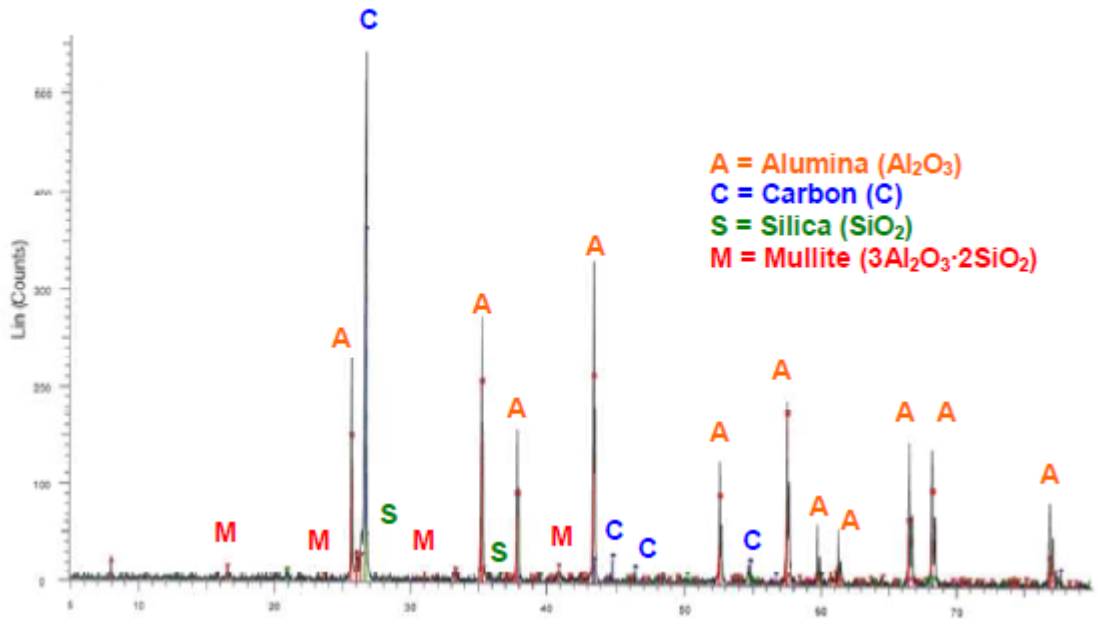
**Çizelge 4.4.** Yerli ve İthal ürünün XRF sonuçları

%	İTHAL ÜRÜN	YERLİ ÜRÜN
Na <sub>2</sub> O	0.54	0.22
MgO	0.23	0.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.98	68.20
SiO <sub>2</sub>	32.51	13.80
SiC	0.02*	-
Si	-	4.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	-
K <sub>2</sub> O	0.87	0.18
CaO	0.34	0.23
TiO <sub>2</sub>	0.34	0.47
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.97	0.57
LOI (Carbon)	9.11	11.50

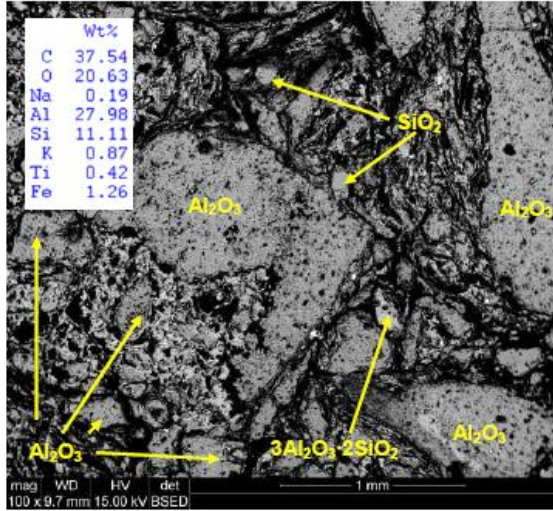
Çizelge 4.4.'den görüleceği üzere yerli üründe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intivası daha fazladır. Bununla birlikte Si oranı da kayda değer bir şekilde yüksektir. Aluminanın yüksek olmasının termal genişlemeye ve korozyona olan olumlu katkılarına yukarıda değinilmiştir.

Yerli nozuldaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Si katkısı yüksek sıcaklıklarda Mullit fazını oluşturacak ve Nozulun çalışma ömrünü uzatacaktır. (Şekil 4.6).’de görülen XRD analizi buna örnek olarak gösterilebilir (ANSEAU M.R., LEBLUD C. ve CAMBIER F., 2003)

Yine SEM analizine bakıldığında oluşan Mullit fazları Resim 4.10.’da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.6 Yerli üretilen nozulun XRD analizi

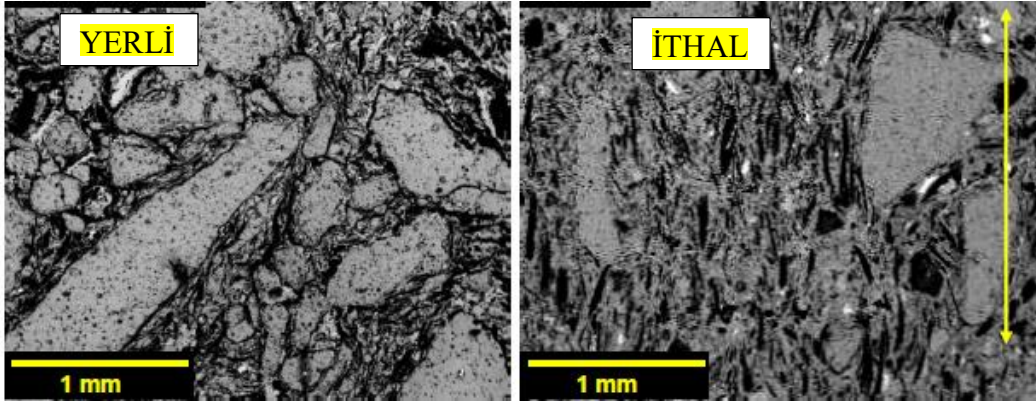


Resim 4.10. Yerli üretilen nozulun SEM görüntüsü

510 °C'ye ani ısıtma sonrasında yerli ve ithal ürün kıyaslaması yapılmış ve Resim 4.11.'de görüleceği üzere her iki nozulun matriksleri mikroskop altında incelenmiştir.

İthal ürüne meydana gelen Karbon ve Alumina bağlarının parçalanma durumu yerli üretilen üründe görülmemiştir. Karbon ve Alumina bağlarının yüksek sıcaklıklarda kararlılığı

nozulun çalışma ömrünü arttıracaktır (GRABHAM B., 2014), (ZHAO S., HUANG Y., WANG C., HUANG X. ve GUO J., 2013)



**Resim 4.11.** Yerli ve İthal nozulların 510 °C'ye ısıtılarak mikroyapılarının incelenmesi



## 5.SONUÇ

Grafit nozulların üretilmesi amacıyla Farklı Aluminalı Nozulların Reçineli ve Reçinesiz Nozulların üretimlerin denemeleri yapılmıştır. İlk olarak farklı Alumina oranına sahip malzemelerin, Reçineli ve Reçinesiz olarak mekanik ve kimyasak testleri yapılmıştır. Yüksek Aluminalı malzemelerin mekanik ve kimyasal değerlerinin daha üstün çıkmasından dolayı bu gruba yoğunlaşmıştır. Yüksek Alumina katkısının K ve Q tipi nozullarda Eğme dayanımı,sürünme dayanımı,korozyon dayanımları yüksek alumina kullanılan nozullarda daha yüksek olduğu görülmüştür. Reçine katkılı K tipi nozullar eşdeğer alumina intivalarında daha yüksek eğme mukavemeti, sürünme dayanımı, korozyon dayanımı ve termal genleşme değerlerine ulaşılmasına sebep vermiştir. Curuf atağı veya çalışma ömrü bakımından dökümhanelere en uygun olacak ürünün KA16 Z adlı nozul olduğu yapılan analizlerden yola çıkılarak öngörülmüştür. KA16Z olarak belirlenen ürün ithal edilen Nozul ile kıyaslanmıştır. Kıyaslamalar neticesinde her iki numuneninde matriksleri incelenmiş ve artan sıcaklıklarda ithal üründeki grafit ve alumina deformasyonun arttığı görülmüştür. Artan deformasyonlar malzemedden kopmalara sebep olarak çalışma ömrünü azaltacaktır. Tez çalışması kapsamında üretilmiş olan ürün mekanik ve kimyasal özellikler olarak daha üstün gelmiştir. Pratikteki değerlendirmeler ve dökümhane ortamındaki ispatı için denemeler yapılacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

- Aksay I.A., Daabs D.M. Ve Sarkaya M., Mullite For Structural, Electronic And Optical Applications, J.Am.Ceram.Soc., 74, 2343-2358, (1991).
- Albers W., Saruhan B. Ve Schneider H., Sintering And Reaction Mechanism İn Reaction Sintered Mullites, Third Euro-Ceramics Bildiriler Kitabı (Ed: Duran And J.F. Fernandez), Cilt 1, 1023-1028.
- Amutha D.R. Ve Gnanam F.D., Sol-Gel Mullite As The Self-Bonding Material For Refractory Applications, Ceramic International, 26, 347-350, (2000).
- Anseau M.R., Leblud C. Ve Cambier F., Reaction Sintering (RS) Of Mixed Zircon Based Powders As A Route For Producing Ceramics Containing Zirconia With Enhanced Mechanical Properties, Journal Of Materials Science Letters, 366-370, (2003).
- Astm C20-87, Standart Test Methods For Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity And Bulk Density Of Burned Refractory Brick And Shapes By Boiling Water, Annual Book Of ASTM, Cilt 15.01, (1987).
- Bannaberg N., Demands On Refractory Material For Clean Steel Production, Unitecr Bildiriler Kitabı, Kyoto-Japonya, 36-52, (1995).
- Bartha P. Ve Klischat J., Present State Of The Refractory Lining For Cement Kilns, CN-Refractories, 6, 31-38, (2009).
- Bowen N.L. Ve Greig J.W., The System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, J.Am.Ceram.Soc., 7, 234-258, (1924).
- Chen C.Y., Lan G.S. Ve Tuan W.H., Microstructural Evolution Of Mullite During The Sintering Of Kaolin Powder Compacts, Ceramic International, 26, 715-720, (2010).



- Chen C.Y., Lan G.S. Ve Tuan W.H., Preparation Of Mullite By Reaction Sintering Of Kaolinite And Alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2519-2525, (2000).
- Chen Y.F., Wang M.C. Ve Hon M.H., Kinetics Of Secondary Mullite Formation İn Kaolin-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, *Scripta Materialia*, 51, 231-235, (2004).
- Chen Y.F., Wang M.C. Ve Hon M.H., Phase Formation And Growth Of Mullite İn Kaolin Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2389-2397, (2004).
- Davies T.J., Emblem H.G. Ve Sargeant G.K., Preparation And Properties Of Mullite Refractories, *Euro Ceramics II Bildiriler Kitabı*, 3, 2587-2591.
- Ebadzadeh T., Formation Of Mullite From Precursor Powders: Sintering, Microstructure And Mechanical Properties, *Material Science And Engineering A*, 355, 56-61, (2013).
- Emblem Hg., Davies T.J., Harabı A. Ve Sargeant G.K., Mullite Grain Mixes For Steel Plant Refractories. XXXV. International Colloquium On Refractories Bildiriler Kitabı, Aachen-Almanya, 170-174, (2012).
- Evans, G., Basic Refractories For Glass Furnace Regenerators, *Glass Technology*, 43, 171-177, (2002).
- Grabham B., Synthetic Mullite-A Material Of Today And Tomorrow, International Symposium On Refractories Bildiriler Kitabı, Hangzhou-China, Kasım 15-18., 262-266, (2014).
- Huang B.Y. Ve Mcgee T.D., Secondary Expansion Of Mullite Refractories Containing Calcined Bauxite And Calcined Clay, *Am.Ceram Soc.Bull.*, 67, 1235-1238, (2008).
- Kong L.B., Chen Y.Z., Zhang T.S., Ma J., Boey F. Ve Huang H., Effect Of Alkaline-Earth Oxides On Phase Formation And Morphology Development Of Mullite Ceramics, *Ceramic International*, Article İn Press, [www.Sciencedirect.Com.](http://www.sciencedirect.com), (2004).

- Mc Conville C.J., Lee W.E. Ve Sharp J.H., Microstructural Evolution İn Fired Kaolinite, British Ceramic Transactions, 97, 162-168, (1998).
- Montanaro L., Tulliani J.M., Perrot C. Ve Negro A., Sintering Of İndustrial Mullites, J.European Ceramic Society, 17, 1715- 1723, (2007).
- Moreno R., Mezquita S. Ve Baudin C., Influence Of Mullite Addition On Thermal Shock Resistance Of Dense Alumina Materials. Part I: Processing Studies, British Ceramic Transactions, 100, 241 -247, (2001)
- Mukhopadhyay S., Sen S., Maiti T., Mukherjee M., Nandy R.N. Ve Sinhamahapatra B.K., Microstructures Of Refractory Castables Prepared With Sol–Gel Additives, Ceramics International, 29, 671–677, (2013).
- Nakayama J., Abe H. Ve Bradt C.R., Crack Stability İn The Work Of Fracture Test:Refractory Applications, J.Am.Ceram. Soc., 64, 70-77, (2011).
- Pask J.A., Phase Equilibria İn The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System With Emphasis On Mullite, Ceramic Developments Bildiriler Kitabı (Ed: Sorell C.C Ve Nissan B.), Material Science Forum, 34-36, 1-8, (1988).
- RHI G.P. Eğitim Seminer Notları, Feurfest-Grundlagen Begriffsbestimmungen, Rohstoffe, Version D0304, (2011).
- Schmücker M., Albers W. Ve Schneider H., Mullite Formation By Reaction Sintering Of Quartz And A- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – A TEM Study, J. Eur. Ceram. Soc., 14, 511-515, (2014).
- Schulle W., Feuerfeste Werkstoffe, Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany, (1990).
- Schulle W., Tomsu F. Ve Ulbricht J., Evaluation Of The Modulus Of Elasticity Of Refractories, Ceramic Forum International/Ber.DKG, 77, 36-38, (2000).

Semler C.E., Hawisher T.H. Ve Bradt R.C., Thermal Shock Of Alumina Refractories: Damage Resistance Parameters And The Ribbon Test, Ceramic Bulletin, 60, 724-729, (2001).

Somiya S. Ve HIRATA Y., Mullite Powder Technology And Applications In Japan, Ceramic Bulletin, 70, 1624-1632, (1991).

Zhao S., Huang Y., Wang C., Huang X. Ve Guo J., Mullite Formation From Reaction Sintering Of  $ZrSiO_4/A-Al_2O_3$  Mixtures, Materials Letter, 57, 1716-1722, (2013).



## 7. ÖZGEÇMİŞ

1984 doğumlu Berat Kuralay Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nden 2008 senesinde mezun olduktan sonra mesleki kariyerine Kutes Madencilik A.Ş. 'de başlamıştır. İki yılı aşkın süre “Üretim Sorumlusu” olarak çalıştıktan sonra Vesuvius İstanbul Refrakter firmasında Marmara Bölgesi “Satış Mühendisi” olarak görev yapmasının yanında Türkiye “Astar ve Akış Kontrol Ürün Sorumlusu” görevini de üstlenmiştir. Şuan kendi firması olan “Kuralay Metalurji” de Genel Müdür olarak görev yapmaktadır.

