

**ALÜMİNA-SİLİSYUM KARBÜR-KARBON ESASLI
DÖKÜLEBİLİR HARÇLAR**

**2012
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Özlem ÇELİKÇİOĞLU

**ALÜMİNA-SİLİSYUM KARBÜR-KARBON ESASLI DÖKÜLEBİLİR
HARÇLAR**

Özlem ÇELİKÇİOĞLU

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

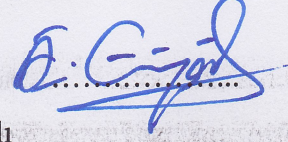
KARABÜK

Ocak 2012

Özlem ÇELİKÇİOĞLU tarafından hazırlanan “ALÜMİNA-SİLİSYUM KARBÜR-KARBON ESASLI DÖKÜLEBİLİR HARÇLAR” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Ali GÜNGÖR

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 09/ 01/ 2012

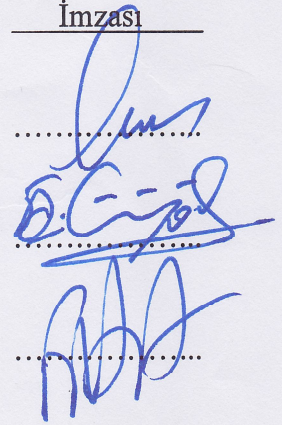
Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Mustafa YAŞAR (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Ali GÜNGÖR (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih HAYAT (KBÜ)

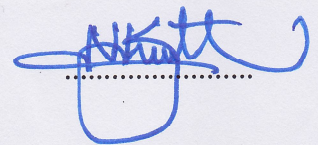


...../...../2012

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Özlem ÇELİKÇİOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALÜMİNA-SİLİSYUM KARBÜR-KARBON ESASLI DÖKÜLEBİLİR HARÇLAR

Özlem ÇELİKÇİOĞLU

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Ali GÜNGÖR

Ocak 2012, 92 sayfa

Bu tez çalışmasında farklı alümina türlerinin çok düşük çimentolu dökme refrakter malzemelerin soğuk basma dayanımı (SBD) ve cüruf korozyon direncini geliştirmede ne derece etkili olduğu incelenmiştir. Bu amaçla, kahverengi ergimiş alümina, tabular alümina, boksit alümina, kalsine alümina, reaktif alümina ve beyaz ergimiş alümina olmak üzere altı farklı alümina kullanılarak sekiz farklı harman kompozisyonu hazırlanmıştır. Dökme refrakterleri hazırlamak için, alümina veya alümina karışımlarına %20 SiC, %1 çimento, %4 amorf veya yapraksı (flake) karbon, %1 metalik silis ve %1 mikro silika ilave edilmiştir.

Refrakterlerin üretiminden sonra numunelerin yoğunluğu, porozitesi ve soğuk basma dayanımı 110°C'deki ısıtma işlemi ve 1450°C'deki 5 saat sinterleme sonrasında deneysel metotlarla belirlenmiştir. Dökme refrakterlerin cüruf penetrasyonuna karşı direnci ile ara yüzeyin ve dışının (sıcak ve soğuk bölgelerin) kimyasal bileşenleri sırasıyla cüruf

korozyon testleri ve x-ışınları enerji dağılım spektrumu (EDX) ile belirlenmiştir. Ayrıca, sinterlenmiş refrakterlerdeki mevcut fazları belirlemek için x-ışınları kırınımı (XRD) metodu kullanılmıştır.

Porozite ve SBD test sonuçları sinterleme sonrasında porozite oranlarının önemli ölçüde düştüğünü ve SBD değerlerinin önemli oranda arttığını göstermiştir. Yoğunluk ölçüm sonuçları ise sinterleme sonrasında yoğunluk değerlerinin çok düşük oranlarda değiştiğini göstermiştir. Çok düşük çimentolu dökme refrakterlerin yoğunluk, porozite ve ve SBD değerleri birlikte incelendiğinde;

- 1- Yoğunluk ve porozitenin birbiri ile ters orantılı olduğu,
- 2- SBD değerinin yoğunluk ile ikinci derece polinomsal bir bağıntıyla arttığı,
- 3- SBD ve porozitenin birbiri ile ters orantılı olduğu belirlenmiştir.

Cüruf-refrakter korozyon testi ve EDX analiz sonuçları ise refrakterlerin cüruf penetrasyonuna karşı dirençli olduğunu göstermiştir. X-ışınları kırınım desenlerinden, refrakterlerin yapısında mullite fazının oluştuğu ve alümina ile mullitin bir arada bulunduğu belirlenmiştir.

Refrakter bileşenlerinin çok düşük çimentolu dökme refrakterlerin soğuk basma dayanımını ve porozitesini nasıl etkilediğini belirlemek için, göreceli SBD/Yoğunluk ve porozite değerleri hesaplanmış ve numunelerin numaralarına göre dağılımı çıkarılmıştır. Bunun sonucunda;

- 1- Tek tip alümina içeren refrakterler içerisinde tabular alümina esaslı refrakterin en yüksek SBD/Yoğunluk değerine ve kabul edilebilir düzeyde poroziteye sahip olduğu,
- 2- Boksit esaslı refraktere %10 kalsine alümina ilavesinin soğuk basma dayanımını yaklaşık %50 artırdığı ve porozite oranını az miktarda düşürdüğü,
- 3- Boksit esaslı refraktere %10 reaktif alümina ilavesinin soğuk basma dayanımını %100'ün üzerinde artırdığı ve porozite oranını %25 düşürdüğü,
- 4- Yapraksı karbon içeren refrakterlerin en kötü değerlere sahip olduğu,

5- Akışkanlık artırıcı maddenin ilavesi poroziteyi az miktar artırıp SBD değerini de az miktarda düşürdüğü belirlenmiştir.

Sonuç olarak, tüm refrakterler içerisinde %10 reaktif alümina takviyeli boksit esaslı çok düşük çimentolu dökme refrakterin en yüksek SBD/Yoğunluk ve en düşük poroziteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Refrakter, alümina, yoğunluk, porozite, cüruf.

Bilim Kodu : 915.1.092

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

ALUMINA-SILICON CARBIDE-CARBON BASED CASTABLE MORTARS

Özlem ÇELİKÇİOĞLU

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Ali GÜNGÖR

January 2012, 92 pages

In this thesis study, the effectiveness of different type of alumina to improve cold compressive strength (CCS) and slag corrosion resistance of ultra low cement castable refractories was investigated. For this purpose, six different aluminas namely; Brown fused alumina, tabular alumina, bauxite, kalsine alumina, reactive alumina and white fused alumina were used in order to prepare eight different compositions. In order to process castable refractories, 20wt% SiC, 1wt% cement, 4wt% amorphous or flake carbon, 1wt% metallic silicon and 1wt% micro silica were added into an alumina or alumina mixtures.

After processing the refractories, density, porosity and cold compressive strength (CCS) of the samples were determined experimentally after heat treating at 110°C and sintering at 1450°C for 5 hours. The slag penetration resistance of the castable refractories and chemical components of both interface and outside of the interface (hot and cold regions) were determined with slag corrosion tests and energy

dispersive x-ray (EDX) analysis. In addition, x-ray diffraction (XRD) method was used in order to determine present phases in sintered refractories.

Porosity and CCS test results showed that porosity of the refractories were decreased significantly and that CCS values increased significantly after sintering. However, the result of density measurements showed that density values changed insignificantly after sintering. When porosity, density and CCS values of the refractories were analysed together, those were determined;

- 1- That density and porosity are inversely proportional to each other,
- 2- That CCS value increases with density according to the second order polynomial expression,
- 3- That CCS and porosity are inversely proportional to each other.

The results of slag-refracter corrosion tests and EDX analysis showed that all the refractories are resistant to slag penetration. From x-ray diffraction patterns, it was determined that mullite phase formed in the structure of the refractories, and that alumina and mullite are coexist.

In order to determine how the refracter components affect the cold compressive strength and porosity of the ultra low cement castable refractories, relative CCS/Density and porosity values were calculated ve dispersed according to sample numbers. According to this, those were determined;

- 1- That tabular alumina based refracter has the highest CCS/density value and acceptable porosity among the refractories including single type alumina,
- 2- That addition of 10wt% kalsine alumina to bauxite based refracter increased the SBD value about 50% and decreased the porosity a little,
- 3- That addition of 10wt% reactive alumina to bauxite based refracter increased the SBD value more than 100% and decreased the porosity about 25%,
- 4- That refractories including flake carbon have the worst values,
- 5- That addition of fluidity improvement agent increased the porosity and decreased the CCS a little.

As a result, it was determined that the bauxite based ultra low cement castable refracter modified with 10% reactive alumina has the highest CCS/Density and the lowest porosity among the refractories.

Key Words : Refractory, alumina, SiC, density, porosity, slag.

Science Code : 915.1.092

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca ve tez çalışmalarım sırasında verdiği destekten dolayı değerli hocam Doç Dr. Ali Güngör'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında bana verdikleri destekten dolayı Dr. Ziya Aslanođlu'na ve tüm SÜPERATEŐ Refrakter Fabrikası ailesine ve ayrıca KÜMAŐ Refrakter firmasından Dr. Beyhan Özdemir'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımıza KBÜ-BAP-C-11-Y-008 numaralı BAP projesiyle destekte bulunan Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ve Karabük Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bana verdikleri destek, gösterdikleri duyarlılık ve anlayış için aileme özellikle çocuklarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	x
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
REFRAKTER MALZEMELER.....	2
2.1. REFRAKTER MALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI	3
2.1.1. Kimyasal Özelliklere Göre Sınıflandırma	3
2.1.1.1. Asidik Refrakterler	3
2.1.1.2. Bazik Refrakterler.....	3
2.1.1.3. Nötr Refrakterler.....	4
2.1.2. Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	4
2.1.2.1. Şekilli Refrakterler	4
2.1.2.2. Şekilsiz (Monolitik) Refrakterler	4
2.1.2.3. Hammadde Orijinine Göre Sınıflandırma.....	5
BÖLÜM 3	6
DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER.....	6
3.1. GELENEKSEL DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER	7

	<u>Sayfa</u>
3.2. DÜŞÜK ÇİMENTOLU DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER.....	9
3.3. ÇOK DÜŞÜK ÇİMENTOLU DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER.....	9
3.4. ÇİMENTOSUZ DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER.....	10
3.5. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER BİLEŞENLERİ	11
3.5.1. Ergimiş Alümina	11
3.5.2. Tabular Alümina.....	12
3.5.3. Kalsine Boksit	13
3.5.4. Kalsine Alümina.....	14
3.5.5. Reaktif Alümina	15
3.5.6. Grafit.....	15
3.5.7. Silisyum Karbür	19
3.5.8. Mikro Silika	24
3.5.9. Kalsiyum Alüminat Çimento	24
3.6. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN ÜRETİM SÜREÇLERİ.....	26
3.6.1. Stoklama	26
3.6.2. Kırma	27
3.6.3. Öğütme ve Sınıflandırma.....	27
3.6.4. Karıştırma	27
BÖLÜM 4	28
YÜKSEK FIRINLAR.....	28
4.1. YÜKSEK FIRINLARDA SIVI MADEN ÜRETİMİ.....	30
4.2. ÜRÜNLER.....	31
4.3. YÜKSEK FIRIN DÖKÜM HOLÜ	32
4.4. YÜKSEK FIRIN KANALLARINDA KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELER	33
4.4.1. (ASC)Esaslı Kanal Dövme Harcı	36
4.4.2. (ASC) Esaslı Dökülebilir Harçlar	39
4.4.3. Yüksek Fırın Kanal Refrakter Malzemelerinin Performansı.....	42
BÖLÜM 5	45
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45

	<u>Sayfa</u>
5.1. KULLANILAN HAMMADDELER VE ÖZELLİKLERİ.....	45
5.1.1. Kahverengi Ergimiş Alümina.....	45
5.1.2. Beyaz Ergimiş Alümina.....	45
5.1.3. Tabular Alümina.....	46
5.1.4. Rotary Boksit.....	47
5.1.5. Reaktif Alümina	47
5.1.6. Kalsine Alümina.....	48
5.1.7. Silisyum Karbür	48
5.1.8. Grafit.....	48
5.1.9. Mikro Silika	49
5.1.10. Kalsiyum Alüminat Çimento	49
5.1.11. Metalik Silis.....	50
5.1.12. Dispersan(Dağıtıcı).....	50
5.2. NUMUNELERİN ÜRETİMİ VE SINIFLANDIRILMASI	50
5.3. NUMUNELERE YAPILAN TESTLER	52
5.3.1. Porozite ve Yiğın Yoğunluk Testleri.....	52
5.3.2. Soğukta Basma Dayanımı Testi	53
5.3.3. Cüruf-Refrakter Korozyon Testi	54
BÖLÜM 6	55
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	55
6.1. POROZİTE VE YIĞIN YOĞUNLUK SONUÇLARI.....	55
6.2. SOĞUKTA BASMA DAYANIMI SONUÇLARI	56
6.3. CÜRUF-REFRAKTER KOROZYON TESTİ SONUÇLARI.....	59
6.4. MİKROYAPI ANALİZLERİ	61
BÖLÜM 7	84
SONUÇLAR.....	84
KAYNAKLAR.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1.	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı.....	8
Şekil 3.2.	Grafitin kristal yapısı	16
Şekil 3.3.	Sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve ara yüzey enerjileri	18
Şekil 3.4.	Acheson prosesi fırın planı	19
Şekil 3.5.	Kübik ve hegzagonal SiC yapısı	21
Şekil 3.6.	SiC faz diyagramı.....	22
Şekil 3.7.	SiC oksidasyonunun şematik gösterimi.....	23
Şekil 4.1.	Yüksek fırın genel görünümü	29
Şekil 4.2.	Yüksek fırında meydana gelen önemli kimyasal reaksiyonlar	31
Şekil 4.3.	Yüksek fırın döküm holü	33
Şekil 4.4 .	Yüksek fırın kanalında cüruf ve metal bölgeleri.....	35
Şekil 4.5.	Yüksek fırın kanallarındaki aşınma mekanizması	35
Şekil 4.6.	ASC kanal dövme malzemesi refrakter dizaynı.....	37
Şekil 4.7.	ASC kanal dövme malzemesinin uygulanması	38
Şekil 4.8.	ASC dövme malzemesi uygulanmış yüksek fırın kanalı.....	38
Şekil 4.9.	YF kanal betonu refrakter dizaynı.....	40
Şekil 4.10.	Çalışma astarı betonu için hazırlanmış olan YF kanalı	40
Şekil 4.11.	Çalışma astarı betonu dökümünden görünüm.....	41
Şekil 4.12.	Çalışma astarı betonu dökülmüş YF ana maden kanalı.....	41
Şekil 4.13.	180.000 ton SHD almış YF kanal betonunun aşınması.....	42
Şekil 6.1.	Sinterleme sonrası refrakterlerin porozite ve soğuk basma dayanım değerlerinin dağılımı	57
Şekil 6.2.	Sinterleme sonrası ref. yoğunluk - porozite değerlerinin değişimi	58
Şekil 6.3.	Sinterleme sonrası refrakterlerin yoğunluk – soğuk basma dayanım değerlerinin değişimi	58
Şekil 6.4.	Dökülebilir refrakterlerin korozyona uğramış arayüzey bölgelerinin fotoğrafları	59

Şekil 6.5.	Cüruf testi yapılmış numune 1'in , cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.....	62
Şekil 6.6.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	63
Şekil 6.7.	1450°C'de pişirilmiş numune 1'in X-ışınları analiz sonuçları	63
Şekil 6.8.	Cüruf testi yapılmış numune 2'in, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.....	64
Şekil 6.9.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	65
Şekil 6.10.	1450°C'de pişirilmiş numune 2'in X-ışınları analiz sonuçları	66
Şekil 6.11.	Cüruf testi yapılmış numune 3'ün, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.....	67
Şekil 6.12.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	68
Şekil 6.13.	1450°C'de pişirilmiş numune 3'ün X-ışınları analiz sonuçları.....	68
Şekil 6.14.	Cüruf testi yapılmış numune 4'ün, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri	69
Şekil 6.15.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	70
Şekil 6.16.	1450°C'de pişirilmiş numune 4'ün X-ışınları analiz sonuçları.....	71
Şekil 6.17.	Cüruf testi yapılmış numune 5'in, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.....	72
Şekil 6.18.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	73
Şekil 6.19.	1450°C'de pişirilmiş numune 5'in X-ışınları analiz sonuçları.....	73
Şekil 6.20.	Cüruf testi yapılmış numune 6'nın, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.....	74
Şekil 6.21.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	75
Şekil 6.22.	1450°C'de pişirilmiş numune 6'nın X-ışınları analiz sonuçları.....	76
Şekil 6.23.	Cüruf testi yapılmış numune 7'nin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.....	77
Şekil 6.24.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	78
Şekil 6.25.	1450°C'de pişirilmiş numune 7'nin X-ışınları analiz sonuçları.....	78

Şekil 6.26.	Cüruf testi yapılmış numune 8'in, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.....	79
Şekil 6.27.	Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu	80
Şekil 6.28.	1450°C'de pişirilmiş numune 8'in X-ışınları analiz sonuçları	81
Şekil 6.29.	Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi ve oksitlerden Mullite Oluşumu.....	82
Şekil 6.30.	Silika-Alümina ikili faz diyagramı.....	83
Şekil 7.1.	Göreceli değerlerin numune numarasına göre dağılımı	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1.	Çimento içeriğine göre dökülebilir refrakterlerin sınıflandırılması.....	7
Çizelge 3.2.	Kahverengi ve beyaz ergimiş alümina kompozisyonları	11
Çizelge 3.3.	Boksit minerallerinin kimyasal bileşimleri	13
Çizelge 3.4.	Tipik kalsine boksit kompozisyonu	14
Çizelge 3.5.	Doğal grafit özellikleri.....	16
Çizelge 3.6.	Kimyasal içeriğine göre SiC sınıflandırılması.....	20
Çizelge 3.7.	Kalsiyum alüminat çimentolarının sınıflandırılması.....	25
Çizelge 4.1.	Genelleştirilmiş erimiş sıvı ham demir analizi	31
Çizelge 4.2.	Genelleştirilmiş cüruf analizi.....	32
Çizelge 4.3.	YF kanal betonu 3. YF performansları (2008 yılı)	42
Çizelge 4.4.	YF kanal dövme harcı 3. YF performansları (2007 Şubat–Ekim).....	43
Çizelge 5.1.	Kahverengi ergimiş alüminanın kimyasal ve fiziksel bileşimi.....	45
Çizelge 5.2.	Beyaz ergimiş alüminanın kimyasal ve fiziksel bileşimi	46
Çizelge 5.3.	Tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel bileşimi	46
Çizelge 5.4.	Rotary boksitin kimyasal ve fiziksel bileşimi.....	47
Çizelge 5.5.	Reaktif alüminanın kimyasal ve fiziksel bileşimi.....	47
Çizelge 5.6.	Kalsine alüminanın kimyasal bileşimi	48
Çizelge 5.7.	SİC'nin kimyasal bileşimi	48
Çizelge 5.8.	Amorf ve flake grafitin kimyasal bileşimi.....	49
Çizelge 5.9.	Mikro silikanın kimyasal bileşimi.....	49
Çizelge 5.10.	Kalsiyum alüminat çimentonun kimyasal bileşimi.....	50
Çizelge 5.11.	Çalışmada kullanılan metalik silisin kimyasal bileşimi.	50
Çizelge 5.12.	Hazırlanan 8 farklı harmanın kompozisyonu	51
Çizelge 5.13.	Yüksek fırın cürufunun kimyasal bileşimi	54
Çizelge 6.1.	1450°C 'de 5 saat sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş (110°C de kurutulmuş) numune grup. yapılan yığın yoğunluk testi sonuçları	55
Çizelge 6.2.	1450°C 'de 5 saat sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş (110°C de kurutulmuş) numune gruplarına yapılan porozite testi sonuçları	55

Çizelge 6.3. 1450°C 'de 5 saat sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş (110°C de kurutulmuş) numune gruplarına yapılan SBD testi sonuçları56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

pH	: Krom Eşdeğerliliği
μm	: Nikel Eşdeğerliliği
C	: Gümüş
O ₂	: Oksijen
θ	: Ara yüzey kontak açısı
γ_{kg}	: Katı ile gaz arasındaki ara yüzey enerjisi
γ_{ks}	: Katı ile sıvı arasındaki ara yüzey enerjisi
γ_{gs}	: Gaz ile sıvı arasındaki ara yüzey enerjisi
H ₂	: Hidrojen
Si	: Silisyum
S	: Kükürt
P	: Fosfat
MD	: Su ile doymuş ağırlık
MK	: Kuru ağırlık
MA	: Askı ağırlığı
db	: Bulk yoğunluk
dsu	: Suyun yoğunluğu
σ_{sbm}	: Soğukta basma mukavemeti
P_{maks}	: Kırılma anındaki pres basıncı
F _o	: Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı
Al	: Alümina
Ca	: Kalsiyum
Mg	: Magnezyum

KISALTMALAR

SBD	: Soğuk basma dayanımı
EDX	: X-ışınları enerji spektrumu
XRD	: X-ışınları kırınımı
LCC	: Low cement castable
ULCC	: Ultra low cement castable
SİC	: Silisyum karbür
ASC	: Alümina-silisyum karbür-karbon
SHD	: Sıvı ham demir
STTP	: Sodyum tripolifosfat
DIN	: Deutch Industrie Normen (Alman Endüstri Normları)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Refrakter malzemeler metalik olmayan, yüksek sıcaklıklara dayanabilen ve yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyabilen malzemeler olarak tanımlanır. Refrakterler fiziksel olarak sınıflandırılmalarında şekilli refrakterler (tuğlalar), şekilsiz refrakterler (monolitikler) olarak ayrılmaktadır. Refrakter malzemelerden şekilsiz (monolitik) refrakterin üretimi ve kullanımı düşük maliyetleri, uygulama ve tamir kolaylıkları nedeniyle dünyada her geçen gün artmaktadır. Şekilsiz refrakterler uygulama şekline göre; dövme harçları, döküm harçları, püskürtme harçları, sıvama ve örgü harçları olarak sınıflandırılır. Günümüzün dökülebilir refrakterleri uygun tane boyutlarında değişik refrakter agregalar (tabular alümina, kalsine boksit, sinter magnezit vb.) ile uygun nitelikteki bağlayıcı ve süperincelerin karıştırılmasıyla elde edilen yapılardır.

Yüksek fırınlarda kullanılan refrakterlerdeki iyileştirmeler nedeniyle dünya çapında sıvı maden üretimi çok yüksek bir düzeye gelmiştir. Bu ilerlemeler neticesinde yüksek fırın döküm holü maden ve cüruf ve maden kanallarında sıvı maden ve cüruf ataklarına daha fazla dayanım gösteren refrakter malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Kanallarda kullanılan refrakterlerde kalsiyum alüminat çimento miktarının azaltılması, silisyum karbür, karbon ve çeşitli antioksidanların katılması ile üstün dayanımlı refrakter malzemeler elde edilmiştir. Bu sayede kanallarda yaşanan mekanik, cüruf atakları, korozyon ve termal şok gibi olumsuzlukların önüne geçilebilmiştir.

Bu çalışmada yüksek fırın döküm kanallarında başarıyla kullanılan Alümina-Silisyum Karbür-Karbon(ASC) dökülebilir harçların, soğuk basma dayanımı (SBD) ve cüruf korozyon direncini geliştirmede farklı alümina türlerinin ne derece etkili olduğu incelenmiştir.

BÖLÜM 2

REFRAKTER MALZEMELER

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklarda her türlü ergimiş metal, cüruf, asit vb. korozif maddelere dayanıklı, mekanik darbe ve sürtünme etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal özelliğini kaybetmeyen, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir [1].

Refrakter malzemeler bir başka deyişle; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplamasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden, fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemeler olarak adlandırılmaktadırlar.

Refrakter malzemelerin genel özellikleri ise şöyledir:

- 1- Elektrikli iyi iletmezler,
- 2- Yük altında kırılığandır,
- 3- Ergime noktaları yüksektir,
- 4- Isı iletkenliği ve ısıl genleşme katsayıları düşüktür,
- 5- Aşınma ve korozyon direnci yüksektir,
- 6- Mikro ve makro yapıda heterojendir [2].

Refrakter seçiminde önem taşıyan hususlar ise aşağıda belirtilmiştir.

- 1- Çalışma sıcaklığı
- 2- Cüruf ve gaz atağı
- 3- Fiziksel aşındırma
- 4- Çalışma yöntem
- 5- Geçirgenlik
- 6- Biçim ve şekil [3]

2.1. REFRAKTER MALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI

Refrakter malzemeler esas alınan kriterlere göre sınıflandırılabilen ve pratikte bu sınıflandırmalar az veya çok yaygınlıkta kullanılmaktadır. Sınıflandırma için dikkate alınan kriterler değiştikçe yeni bir sınıflandırma ortaya çıkacağından, refrakterlerin genel olarak sınıflandırılması çok zordur. Bunun nedeni dikkate alınacak kriterlerin çok fazla olması ve yapılacak sınıflandırmaların bir birini içine girmesidir [3].

2.1.1. Kimyasal Özelliklere Göre Sınıflandırma

Refrakter malzemeler kimyasal yapısına göre asidik, bazik ve nötr olmak üzere 3 ana grupta toplanmaktadır [4].

2.1.1.1. Asidik Refrakterler

Bu gruba giren refrakterler başlıca RO₂ grubu içerirler. Buna göre asidik refrakter malzemeler içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

Silika, semilika : SiO₂
Şamot : Al₂O₃.SiO₂
Zirkon : ZrO₂.SiO₂
Silikon karbit : SiC

2.1.1.2. Bazik Refrakterler

Bu gruba giren refrakterler başlıca RO grubu içerirler. Buna göre bazik refrakter malzemeler içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

Krom-Magnezit : MgO.CrO₃.Al₂O₃.FeO
Magnezit : MgO
Dolomit : MgO.CaO

2.1.1.3. Nötr Refrakterler

Bu gruba giren refrakterler başlıca R₂O₃ veya RO. R₂O₃ grubu içerirler. Buna göre nötr refrakter malzemeler içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler.

Yüksek Alümina : Al₂O₃.SiO₂

Kromit : CrO₃.Al₂O₃.MgO.FeO

Spinel : Al₂O₃.MgO

Pikrokromit : MgO.CrO₃

Karbon (Grafit) : C

2.1.2. Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Fiziksel şekile göre yapılan refrakter sınıflandırması; şekilli refrakterler, şekilsiz refrakterler ve izole refrakterler şeklindedir.

2.1.2.1. Şekilli Refrakterler

1- Refrakter tuğlalar

2- İzole tuğlalar

2.1.2.2. Şekilsiz (Monolitik) Refrakterler

Şekilsiz refrakter grubunu oluşturan refrakter tipleri aşağıdaki gibidir.

Dökülebilir (dökme) Refrakterler

Çeşitli tane iriliklerindeki refrakter malzemeler ve bağlayıcılar kullanmak suretiyle elde edilen bileşimlerdir

Dövme Refrakter Malzemeler

Bu monolitikler hava tokmaklarıyla sıkıca yerleştirilirler. Plastiklerden farkı kullanılan madde plastiklik içermez ve nem miktarı çok azdır.

Plastik Refrakterler

Pnomatik çekiç veya çekiçe uygulanan, ısıl sertleşme özelliği gösteren yüksek derecede plastik özelliğe sahip materyallerdir.

Püskürtme Refrakterler

Sıcak tamir malzemeleri adı verilen bu karışımlar tamir yapılacak bölgeye hava yardımı ve tabancalarla püskürtülürler. Tane dağılımı bu gayeye uygun olarak hazırlanır.

Örgü Harçları

Tuğla örümünde kullanılan toz malzemeler olup agrega ve bağlayıcıdan oluşur. Tuğla örümünde kullanım şekli ve amacına bağlı olarak su ile (bazende cam suyu) ile uygun kıvama getirilerek kullanılır.

2.1.3 Hammadde Orijinine Göre Sınıflandırma

- 1- Tabii Refrakterler
- 2- Sentetik Refrakterler [4,5].

BÖLÜM 3

DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

Boşaltılmak suretiyle yerleştirilen tüm monolitik refrakterlere dökülebilir refrakterler denir. İlk dökülebilir refrakterler 1856'da Fransa'da yüksek alümina çimento ve agrega kullanılarak hazırlanmıştır. Bununla birlikte endüstriyel olarak dökülebilir refrakter üretimi 1929'da A.B.D.'de, 1939'da Japonya'da gerçekleştirilmiştir. Çok genel bir ifade ile dökülebilir refrakterlerin hazırlanması ve uygulanması (yerleştirilmesi) inşaat betonuna benzer. Dökülebilir refrakterler, iri ve ince refrakter agregaların, bileşenlerinin, bağlayıcı ajanların ve çeşitli ilavelerin ön bir karıştırılmaya tabi tutulmuş kombinasyonlarıdır [6].

Tipik bir dökülebilir refrakter beton karışımında;

- 1- Refrakter agrega (alümina, spinel, ergimiş alümina, ergimiş magnezya, vb.)
- 2- Bağlayıcı (kalsiyum alüminat çimento)
- 3- Akışkanlığı kolaylaştırıcı ve sinterlemeyi arttırıcı katkılar (reaktif alümina, mikro silika vb.)
- 4- Karıştırıcı ortam olarak su ve diğer dispersan maddeler vb. bulunur [7].

Dökülebilir refrakterlerde bağlayıcı ajan olarak genelde kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmasına rağmen son yıllarda diğer çeşit bağlayıcıların kullanılmasında artış gözlemlenmektedir.

Dökülebilir refrakterlerde, refrakter agregalar dökülebilir refrakterin temel iskeletini oluşturur ve reçetelerde miktar olarak en yüksek oranda bulunurlar. Agregaların boyutu 20 mm den 300 mm (50 Mesh) 'e kadar değişebilir ve istenilen partükül boyutunu yakalamak ve aynı zamanda istenilen paketleme yoğunluğuna ulaşmak için farklı oranlarda bileşimde beraber kullanılırlar. Sınıflandırılmış agregaların arasında

%45 boşluk vardır. %80 kaba, %20 ince tane karıştırılırsa gözenek oranı en aza iner. Ancak refrakter üretiminde orta büyüklükteki taneleri de tüketebilmek için üçlü karışımlar tercih edilir. Üçlü karışımda ortalama %50 kaba, %40 ince, %10 orta agrega karışımıyla gözenek %22 olmakta ve gözenek miktarı minimuma indirilebilmektedir [8].

Dökülebilir refrakterler çok geniş malzeme gruplarıdır ve çeşitli yollarla veya karakteristik özelliklerinin kombinasyonlarına göre sınıflandırılabilirler. Kimyasal özelliklerine dayanarak yapılan sınıflandırmada alümina ve alümina-silikat esaslı refrakterler ve bazik esaslı (magnezit ve dolomit gibi) dökülebilir refrakterler olarak ikiye ayrılır. Satılan bazik dökülebilirlerin tonajı diğer çeşit dökülebilirler göre çok daha azdır ve üretilen tüm dökülebilirlerin %20'sini oluşturmaktadır [1].

İkinci sınıflandırma ise içerdiği çimento oranına göre yapılabilir. Dökülebilir refrakterlerin çimento içeriğine göre sınıflandırılması Çizelge 3.1.'de verilmiştir [9].

Çizelge 3.1. Çimento içeriğine göre dökülebilir refrakterlerin sınıflandırılması [9].

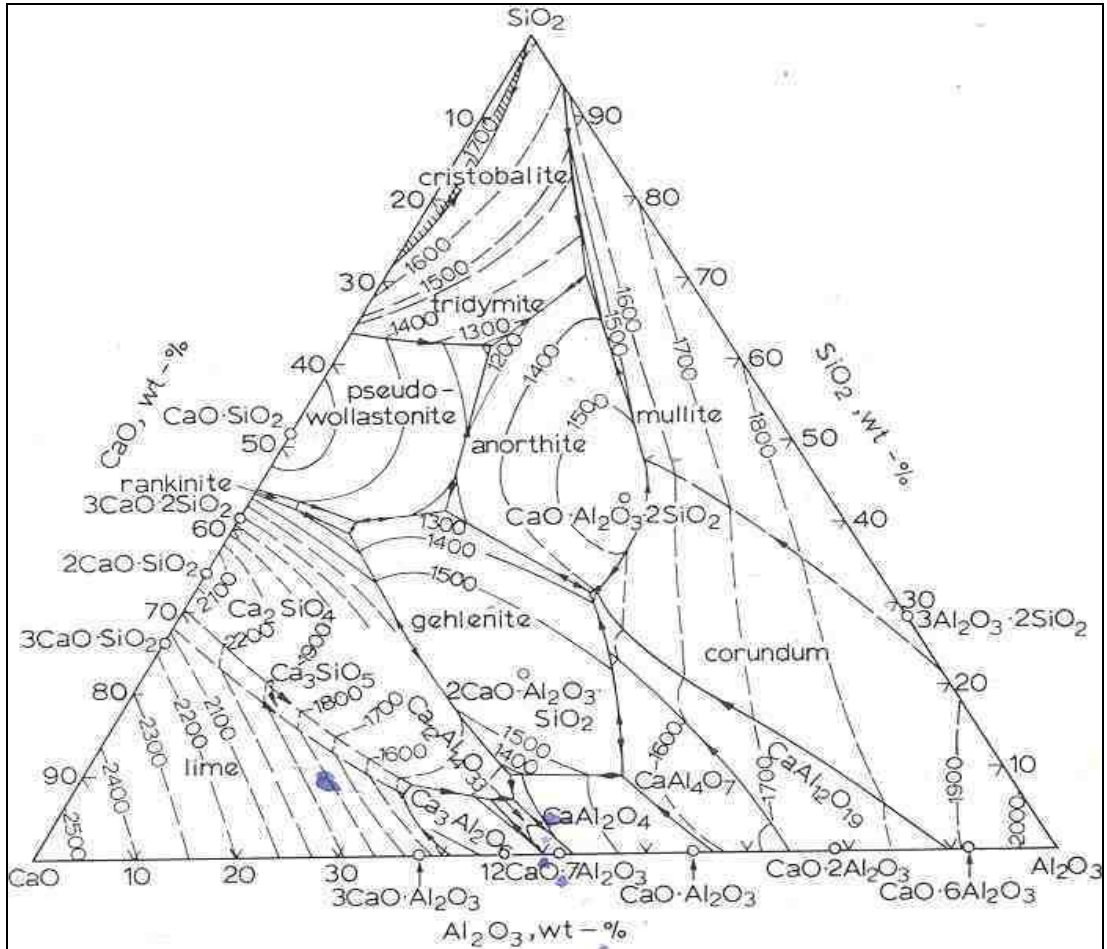
Dökülebilir Refrakter Türü	Çimento İçeriği
Geleneksel Dökülebilirler	>%8
Düşük Çimentolu Dökülebilirler	%4-8
Çok Düşük Çimentolu Dökülebilirler	%1-4
Çimentosuz Dökülebilirler	<%1

3.1. GELENEKSEL DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

Geleneksel dökülebilir refrakterler %15-30 kalsiyum alüminat çimentosu içermektedir. Bünyede kullanılan yüksek çimento içeriğinden dolayı ihtiyaç duyulan su miktarı fazladır. İşlem sırasında eklenen su %8-15'tir. Eklenen suyun %0-5'i refrakter agregaların arasındaki boşluklara dolar ve hidrolik bağa katkısı yoktur, %2-6'sı kolay şekil alması, %6-10'u hidrolik bağ oluşturmak için kullanılır. Bünyede bulunan fazla çimentonun orta sıcaklıklarda (538-982°C) dehidrasyonu nedeniyle hidrolik bağ bozulur mukavemette bir düşüşe neden olur. Ağır sinterleme nedeniyle seramik bağ oluşumu gerçekleşmez. Bu değişiklik sırasında porozite büyük ölçüde artar. Porozite miktarı çimento türüne ve su miktarına bağlıdır. 1000°C'de pişirilen

geleneksel dökülebilir refrakterlerde porozite miktarı %22-26 arasında değişir. Suyun bünyede fazla miktarda olması halinde su taneler arası boşluklara dolmakta ve kurutma esnasında yeri boş kalmaktadır. Bu da gözenekli bir yapının oluşmasını sağlar ve mukavemette ciddi bir düşüş görülür [6,7].

CaO yüksek sıcaklıklarda Şekil 3.1.'de gösterilen CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramından görüleceği gibi sıvı camsız faz oluşumunun yanında kristal oluşumu da (örneğin mullit veya spinel) teşvik edilebilir. Ancak CaO bulabildiği silika ve alüminyum gibi oksitler ile reaksiyona girer ve ergime sıcaklığı düşük anorthit ve gehlinit fazlarını oluşturur. Bu bileşikler yüksek sıcaklıkta bağ mukavemetini ve korozyon direncini düşürür.



Şekil 3.1. CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı [10].

%70-80 Al_2O_3 içeren yüksek saflıkta kalsiyum alüminat çimentonun CaO içeriği silika içeren agregalar kullanılması halinde düşürülebilir. Ancak bu durumda bile CaO içeriği %3'ten aşağılara çekilemez. CaO miktarını daha aşağı seviyelere düşürmek ancak çimento miktarını azaltmakla mümkün olabilir.

Dökülebilir refrakter hazırlanırken bünyeye katılan suyun miktarı önemlidir. Eğer bünyeye katılan su miktarı az olursa hidrasyon tamamlandığından fazla olursa gözenek oranı arttığından mukavemet düşer [10].

3.2. DÜŞÜK ÇİMENTOLU DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

Geleneksel dökülebilir refrakterlerdeki bahsedilen mukavemet düşüşleri ve korozyon direncinin düşüklüğü refrakter üreticilerini farklı arayışlara yönlendirmiştir. Daha üstün dayanımlar gösteren düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerde çimento içeriği azaltılmış, çimentonun yerine mikro silika, reaktif alümina, kalsine alümina gibi süperinceler kullanılmaya 1970 yıllarında başlanmıştır [11] Bu süperinceler refrakter malzemelerin porozitesini düşürmekte, yoğunluğunu, akıcılığını, reolojik özelliklerini ve servis sıcaklığında performansını arttırmaktadır. Ayrıca süperinceler malzemenin bünyesindeki boşlukları doldurularak malzemenin akışı için gerekli su ihtiyacını azaltabilmektedir [12].

Düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (low cement castable - LCC), % 4–8 kalsiyum alüminat çimento (%1,5–2,5CaO) içermektedir. Bu düşük çimento içeriğinde, döküm için gerekli su miktarı ağırlıkça %3,5' tan (titreşimli döküm) %6,5' a (kendi kendine yayılabilen) kadar değişmektedir. Böylelikle bu ürünler, daha düşük gözeneklilik (%10–15) gösterebilmektedir. Ancak, düşük çimento içeriğine rağmen, bu dökülebilir refrakterler, yüksek sıcaklıklardaki dayanımlarının geliştirilmesi için olması gerekenden daha fazla miktarda CaO içermektedirler [7].

3.3. ÇOK DÜŞÜK ÇİMENTOLU DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (ULCC - ultra low cement castable) %4' den daha az kalsiyum alüminat çimentosu ($CaO < \% 1,5$) ve bunların bağlayıcı

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

3.4. ÇİMENTOSUZ DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

İlk olarak 1980 yılında Japonya'da kullanılmaya başlanmıştır. Dökülebilir refrakterlerin bünyesindeki CaO 'nun ortadan kaldırılmasıyla, yüksek sıcaklıklarda güvenle kullanılması artmıştır. Bunların fiziksel ve mekanik özellikleri, genellikle düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlere göre daha düşüktür. Ancak, erken eriyen bileşikler yaparak sistemin akışkanlığını arttıran çimentonun olmayışı ile sıvı metal ve cürüflara karşı daha iyi korozyon direnci göstermektedirler. Çimentosuz dökülebilir refrakterlerde çeşitli bağlayıcı sistemleri kullanılır. Bunlar; kil mineralleri, silika jeller, hidrate olabilen alüminalar ve fosfatlardır. Bu bağlayıcı sistemlerin içinde en çok tercih edileni hidrate alüminadır. Hidrate alüminanın sertleşmesi kalsiyum alüminat çimentoya benzer. Sertleşmesinde amorf alümina faz geçişleri vardır. Isıtma esnasında sıvı fazlar yüksek sıcaklıklarda seramik bağ geliştirmesine yardımcı olan alümina (α - alümina) bünyenin su kaybetmesine neden olur.

Çimentonun yerine, hidrate alümina kullanıldığında, yapıdaki mikro silikayla birleşerek mullit oluşumu sağlanır. Bu oluşum, yüksek sıcaklıklarda refrakterin mukavemetini geliştirmektedir. Fakat dökülebilirin yerleşme zamanını kontrol etmek için, kalsiyum alüminat çimentosunun küçük ilaveleri genellikle %0,5 civarında hala gerekli olmaktadır. Bunun nedeni, dökülebilir düşük hidrat alümina içeriğiyle yerleşmemektedir. Eğer hidrat alümina ilavesi arttırılırsa, yerleştirme başarısı artar. Bu durumda da iyi akışkanlık sadece aşırı su ile sağlanabilir ki, bu da gözenekliliği yükselterek, mukavemeti azaltmaktadır. Tüm bağlayıcı sistemlerinde olduğu gibi,

hidrate alüminalarında kendine özgü problemleri ve dezavantajları vardır. Porozitesi düşük ve yoğun bir malzeme olmasından dolayı, düşük sıcaklıklarda, genellikle 200 –300 °C civarında, patlayarak parçalanma riski bulunmaktadır. Bunun yanında α -alümina içerikli çimentosuz dökülebilirlerin sertleşmesi 18°C yukarısındaki sıcaklıklarda başlatılmalıdır. Yoksa mukavemet tam olarak geliştirilememektedir. Son bir dezavantajı ise pahalı olmalarıdır [13].

Dökülebilir refrakterlerin tamamı döküldükleri yerde pişirilirlir. İlk ısıtılmaları aynı zamanda pişirme demektir. Dökülebilir refrakterler bünyelerindeki suyu ısıtma esnasında atarlar. Kurutma sıcaklığına bağlı olarak iç buhar basıncı yükselir. Eğer kurutma sıcaklığı hızlı yükselirse su buhar basıncı yüzeye yükselir ve patlamaya yol açar. Bu nedenle ilk ısıtma çok yavaş yapılmalıdır.

3.5. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER BİLEŞENLERİ

3.5.1. Ergimiş Alümina

Ergitilmiş alümina ilk olarak 1909 yılında aşındırıcı olarak üretilmiştir. Ergitme işlemi grafit elektrot kullanılan elektrik ark ocaklarında yapılmaktadır. Beyaz (beyaz) ve kahverengi (Kahverengi) olmak üzere iki formda üretilmektedir. Ergitilmiş ürün ocaktan alındıktan sonra ingot haline dökülür, kırılır ve uygun tane boyutlarına öğütüldükten sonra pazara sunulur [14].

Ergimiş olarak kullanılan alümina çeşitlerinden kahverengi ergimiş alumina kalsine boksitten elde edilirken, beyaz ergimiş alümina ise bayer alüminasından elde edilir. Kahverengi ergimiş alüminada Al_2O_3 oranı %96'ya kadar düşebilirken, Beyaz ergimiş alüminada ise Al_2O_3 oranı %99'un üzerindedir. Beyaz ergimiş alumina genelde farklı alkali içeriğine sahip olabilir ve Na_2O oranına göre sınıflandırılır. Ergimiş alüminada kristal büyüklüğü 2000 μm 'un üzerindedir. Beyaz ergimiş alüminanın taneleri keskindir ve aşındırıcılığı kahverengi ergimiş alüminadan daha iyidir. Kahverengi ergimiş alümina ise beyaz ergimiş alüminaya göre daha dayanıklı tanelerdir ve mükemmel dayanıklılık direncine sahiptirler. Yapılan XRD analizlerine göre kahverengi ergimiş alüminada çoğunlukla α -alümina pikleri yüksek Na_2O

içeriğine sahip, beyaz ergimiş alüminanı ise Na β -alümina pikleri sergilediği belirlenmiştir. Tabular alümina ve beyaz ergimiş alümina aynı başlangıç metaryelinden üretilmelerine ve benzer kimyasal kompozisyonlara sahip olmalarına rağmen, farklı şekil ve paketleme karakteristikleri nedeniyle farklı uygulamalarda kullanılmaktadır.

Kahverengi ergitilmiş alümina 1650°C sıcaklığına kadar kullanılabilirler. Bu sıcaklığın üstünde alüminyum titanat varlığına bağlı olarak taneler şişmeye başlarlar. Porozitesi çok düşüktür ve yüksek yoğunluğa sahiptir. Çizelge 3.2.'de kahverengi ve beyaz ergitilmiş alümina kimyasal bileşimleri görülmektedir [12].

Çizelge 3.2. Kahverengi ve beyaz ergimiş alümina kompozisyonları[12].

% Bileşim	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Kahverengi ergitilmiş alümina	97,2	0,54	1,63	0,29
Beyaz ergitilmiş alümina	99,64	0,06	-	0,03

3.5.2. Tabular Alümina

Tabular alümina çok yüksek saflıkta alüminyum oksittir ve Bayer Prosesi'ndeki boksitten gelen alüminyum hidroksitten elde edilmektedir. Tabular alümina kristalleri alüminanın ergime sıcaklığının çok az altındaki bir sıcaklıkta yani yaklaşık olarak 2050°C üstü bir sıcaklığa 2 cm çapına sahip kalsine bayer alümina peletlerinin ısıtılmasıyla üretilirler. Bu yöntemle korundum durumuna getirilmektedir. Bu ısıtma işlemi ile ince α - Al₂O₃ kristalleri 40 mikrondan 500 mikrona kadar büyümektedir. Kırma ve öğütme işlemi ile geniş bir partükül boyut aralığına sahip (25 μ m-6 mm) tabular alümina üretimi gerçekleşir. Bu yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi, büyük kristallerin porları doldurmasını ve teorik yoğunluğa yakın bir yoğunluğa ulaşmasını sağlamaktadır. İyi kalite tabular alümina büyük α - Al₂O₃ kristal yapısına, yüksek miktarda kapalı gözeneklilik ve çok az miktarda açık gözenekliliğe dolayısıyla buna bağlı olarakta düşük su absorpsiyonuna sahip olmalıdır [15].

Tabular alumina tablet şeklinde kristaller şeklindedir ve ismini iri korundum kristallerinden almaktadır. Korundum, hegzagonal-rombohedral yapıda

kristallenmektedir ve bu son derece sıkı paketlenmiş latis yapısı, alüminanın yüksek sertlikte olmasını sağlamaktadır. MOH skalasında 9. sertlik derecesindedir [16].

Tabular alümina, yüksek yoğunluk, düşük porozite, düşük geçirgenlik, yüksek refrakterlik ve iyi kimyasal özelliklere sahip bir hammaddedir. Çok iyi termal şok direnci göstermektedir. Genel olarak buji izolasyonunda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Ancak şimdi üstün özellikleri nedeniyle yüksek alüminalı tuğlalar, monolitik refrakterler, metal ve cam ergitme fırınlarında kullanılan refrakterlerin üretiminde kullanılmaktadır. Tabular alümina ayrıca ısı geçirmeyi geliştiren abrasiv, dayanıklılık ve sertlik vermesi bakımından epoksi ve polyester reçinelerde dolgu maddesi olarak, yüksek sıcaklık reaksiyonlarındaki katalistleri taşıyıcı olarak ve kaynak elektrotlarını kaplamada da kullanılır [14].

3.5.3. Kalsine Boksit

Boksit genellikle alüminyum metali üretilen cevher olarak bilinir. Ancak refrakter özellikteki boksitler refrakter sanayinin en önemli hammaddelerinden biridir. Boksit önceleri $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ bileşiminde bir alüminyum minerali olarak biliniyordu. Ancak, mikroskop ve X-ışınları ile yapılan analizlerde böyle bir mineral bulunamadı. Bunun üzerine boksitin bir alüminyum cevheri olduğu bir veya birden çok alüminyum mineralinin bir araya gelmesi ile oluştuğu kabul edildi. Bugün boksitin gipsit, boehmit, ve dijaspor minerallerinden iki veya üçünün çeşitli oranlarda karışımı olduğu kabul edilmiştir. Çizelge 3.3.'de boksit minerallerinin kimyasal bileşimleri gösterilmiştir[3].

Çizelge 3.3. Boksit minerallerinin kimyasal bileşimleri [12].

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

Herhangi bir boksit minerallinin temel olarak refrakter sanayinde kullanılabilmesi için Fe_2O_3 oranı % 2' den düşük, Al_2O_3 oranı % 86 yüksek olması gereklidir. Bu nedenle tabiatta bulunan ham boksit mineralleri 1400-1800 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulurlar ve Çizelge 3.4. 'te belirtilen özelliklere sahip olması beklenen çok dirençli mullit ve korundum bileşenlerine dönüştürülürler.[17,18]

Çizelge 3.4. Tipik kalsine boksit kompozisyonu [3].

% Bileşim	
Al_2O_3	Min. %86
SiO_2	Max. %7.5
TiO_2	Max. %3.5
Fe_2O_3	Max. %2.5

5.5.4. Kalsine Alümina

Kalsine alüminalar, soda içeriklerine ve toplam empüritelere göre üç ana gruba ayrılırlar. Normal sodalı ve düşük sodalı kalsine alüminalar Bayer Prosesi ile üretilirken, yüksek saflığa sahip alüminalar ise alüminyum esaslı tuzların parçalanmasıyla elde edilirler. 1 gruptaki normal sodalı kalsine alümina miktar olarak %0,1 oranından daha fazla soda içerirken %90-95 oranında da alümina içerir. 2. gruptaki düşük sodalı kalsine alüminadır ve %99,7 oranında alümina içerirken %0,1'in altında soda içerir. 3.grupaki kalsine alümina ise yüksek oranda saflığa sahiptir(%99,99) ve Bayer Prosesi ile değil alümina tuzlarının ayrıştırılması ile üretilir [16].

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

Kalsine alümina, dökülebilir refrakterlerde, refrakterlerin fiziksel ve reolojik özelliklerinin geliştirilmesinde etkilidir. Refrakterlerin korozyon direncini, mukavemetini, yüksek sıcaklık sürünme direncini ve refrakterliğini iyileştiren bir bağlayıcıdır. Bu alüminalar hacim stabilitesini sağlamak için %100'e yakın oranda alfa içerir. Fakat aynı zamanda sinterlenme esnasında yoğun bir matriks içerisinde agrega malzemeler ve diğer bağlayıcılarla birlikte etkileşime girer [16,19].

3.5.5. Reaktif Alümina

Reaktif alümina çok ince taneli ve düşük sodalı kalsine alümina sınıfında yer almaktadır. Kalsine alüminaya oranla daha büyük yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı büyüdükçe α - Al₂O₃ miktarı azalmaktadır. Reaktif alümina ince kristalli yapısı ile sinterleşme sırasında yoğunlaşmayı teşvik eder ve sinterleşmeyi hızlandırır [12].

Tamamıyla öğütülmüş reaktif alümina özellikle yüksek sıcaklık performansının gerektirdiği refrakterlerin üretimi için dizayn edilmiştir. Mükemmel yakın sinterleme reaktiviteleri ve mikron altı aralıklarında kontrollü partikül boyutu dağılımı refrakter kompozisyonlar için eşsiz özellikler sağlar.

0,1-0,2 mikron arasında partikül boyutuna sahip oldukları için refrakter yapısındaki boşlukları doldurarak monolitik refrakterlerin su ihtiyaçlarını düşürür. Kuvvetli seramik bağların oluşumunu sağlayarak dökülebilirlerin aşınma direncini ve mekanik mukavemetini artırır. Düşük refrakterliğe sahip diğer süper ince malzemelerle yer değiştirerek yüksek sıcaklıktaki mekanik performansı geliştirir [20].

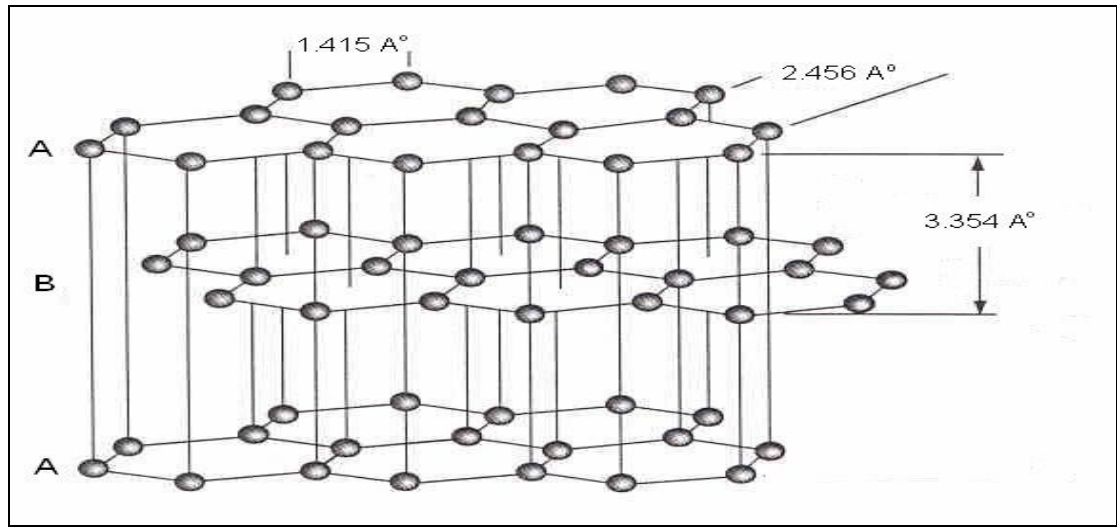
3.5.6. Grafit

Grafit, karbonun üç ana seklinden (kömür, grafit, elmas) biridir. . Grafitin yoğunluğu 2.1 ile 2.3 g/cm³, sertliği, Mohr ölçeğine göre 1-2 arasındadır. Grafit, doğada oluşumlarına göre başlıca üç şekilde bulunmaktadır ve Çizelge 3.5.'te doğal grafitin özellikleri gösterilmiştir.

- 1- Amorf (amorphous) grafit
- 2- Pulsu (flake) grafit
- 3- Kristalin (crystalline), damar tipi (lump veya vein) grafit [21].

Çizelge 3.5. Doğal grafit özellikleri [22].

	Amorf	Pulsu	Kristalin
Karbon(%)	81	90	96,7
Kükürt(%)	0,10	0,10	0,70
Yoğunluk(g/cm ³)	2,31	2,29	2,26
Grafit içeriği	28	99,9	100
Morfoloji	Granüler	Pulsu	Tabaka



Şekil 3.2. Grafitin kristal yapısı [23].

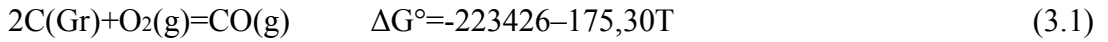
Grafitin bileşimi saf karbon olup, hegzagonal sistemde kristallenmektedir. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi grafit, aralarında kovalent bağ ile bağlanmış karbon atomları düzlemlerinin, zayıf Van der Waals bağları ile bağlanmasından oluşmaktadır. Grafit, bol oksijenli ortamda 620-670°C' de yanmakta, normal hava ortamlarında 3500°C'de ergimekte, 4500°C' de ise buharlaşmaktadır [21].

Grafit, yüksek ergime noktası(3650°C), yüksek sıcaklıkta mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek buharlaşma sıcaklığı, ıslanmazlık özelliği ve termal şoka karşı dirençli olması gibi üstün özellikleri nedeniyle ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan başlıca malzemeler arasında yer almaktadır.

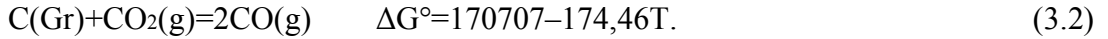
Bununla beraber grafit, bazı istenmeyen özelliklere de sahiptir. Bunlar, yapı ve özelliklerindeki heterojenlik, oksidasyona karşı düşük direnç göstermesi ile gevrek olmasıdır. Grafitin oksidasyonu hammadde ve üretim parametrelerine karşı çok duyarlıdır. Bu parametrelerden en önemlileri tane ve gözenek boyutu ile gözenek cinsidir. Gözenekli grafitin oksitlenme hızı, yoğun olandan daha hızlıdır. Ayrıca oksitleyici gazların akış hızı da oksidasyonu önemli ölçüde etkilemektedir [7].

Grafitin en önemli dezavantajı oksidasyona karşı hassasiyetidir. Grafit oksitlendiğinde, bünyesinde bulunduğu refrakter malzemenin bütünlüğü bozulmakta, porozitesi artmaktadır. Bu bozunma ve porozite artışı cürufaların tuğlaya penetrasyonunu kolaylaştırmakta, korozyon ve aşınmayı arttırmaktadır.

Grafitin oksijen ile direkt oksidasyonu:



Boudouard reaksiyonu ile refrakter sıcak yüzeyindeki grafitin oksitlenmesi:

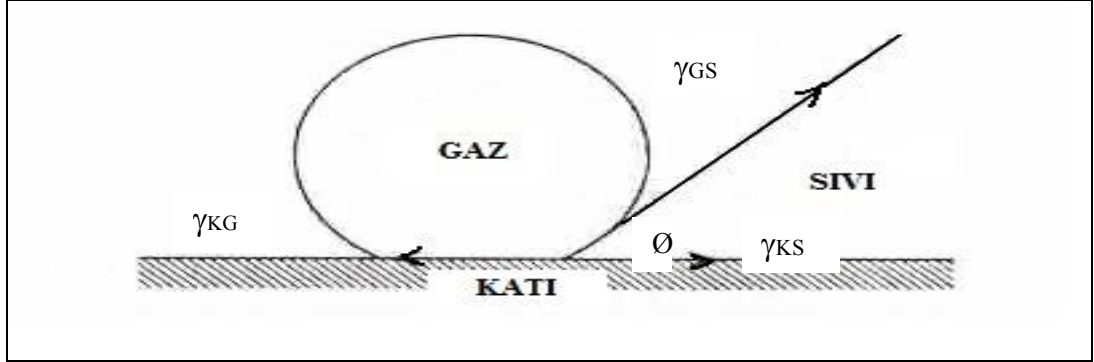


Refrakterlerde grafit kullanımı;

- 1- Refrakterin termal şok direncini arttırması
- 2- Yüksek termal iletkenlik
- 3- Düşük termal genleşme
- 4- Özellikle karbon yükseltmek amacı ile ilave edilen grafitin ıslatmazlık özelliği nedeni ile cüruf atağına karşı direnci arttırması amacı ile yapılır.

Karbon ile cüruf arasındaki indirgeme reaksiyonu cürufun kompozisyonuna bağlı olduğu kadar, karbon içeren maddenin yapısına da bağlıdır. Bu noktada karbonun cüruf tarafından ıslatmazlığı kavramı önem arz etmektedir. Şekil 3.3.'te sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve arayüzey enerjilerinin şematik gösterimi görülmektedir.

Cürufun ıslatmazlığı cüruf ile karbon temasında katı-sıvı ve gaz sistemindeki ara yüzey kontak açısı ile tanımlanır.



Şekil 3.3. Sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve arayüzey enerjileri [21].

Bu üçlü sistemde kontak açısı sistem üzerine etki eden üç ayrı kuvvet tarafından belirlenir. γ katı ile gaz (kg) arasındaki, γ katı ile sıvı (ks) arasındaki, γ sıvı ile gaz (sg) arasındaki yüzey gerilimlerini vermektedir.

$$\gamma_{kg} - \gamma_{ks} = \gamma_{ks} \cos \emptyset \quad (3.3)$$

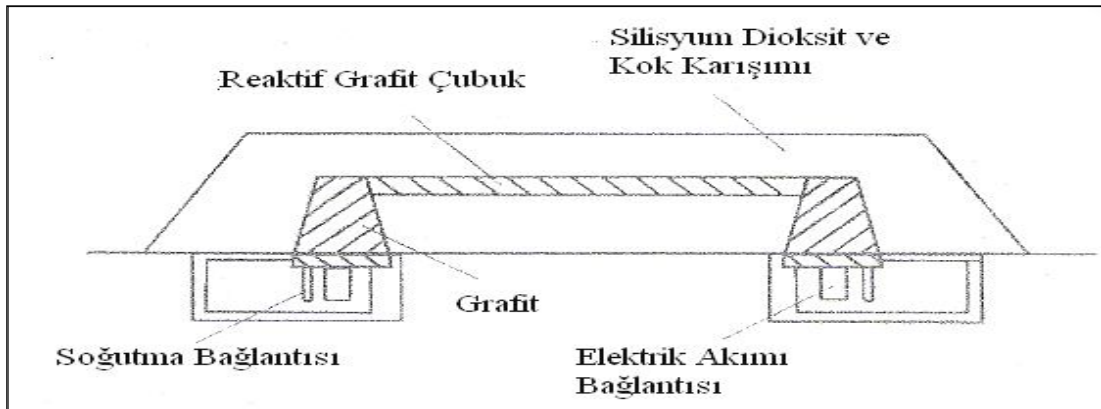
Formül 2, katı, sıvı, gaz, üçlü sisteminde kontak açısını tanımlamaktadır. $\emptyset < 90^\circ$ ve $\gamma_{kg} > \gamma_{ks}$ olduğu durumlar sıvının katı yüzeyini ıslattığı veya cürufun grafit yüzeyine geniş bir şekilde temas ettiği, $\emptyset > 90^\circ$ ve 180° ye yaklaştığı ve $\gamma_{kg} < \gamma_{ks}$ olduğu durumlar ise cürufun grafit yüzeyini ıslatmadığı veya yüzey ile çok az temas ettiği durumları açıklar. Islatmazlık açısı temas eden fazların yüzey gerilimi değerlerine bağlıdır, yüzey gerilimi değerleri her malzeme ve yüzey koşulu için ayrıdır. Grafit cüruf ile temasında $\emptyset > 90^\circ$ ve 180° 'ye yaklaşan ve $\gamma_{kg} < \gamma_{ks}$ olan yüzey özelliklerine sahiptir. γ_{ks} yani sıvı ile katı arasındaki yüzey geriliminin artması ıslatmazlığı, azalması ise sıvının katı yüzeyi ıslatmasını, yani katı yüzeye tutunmasını tanımlar.

Grafitin bu yüzey gerilimi özelliği onun refrakterlerin cüruf atağına karşı dirençlerini arttırmakta kullanılmasında önemli bir nedendir. Daha basit tanımlaması ile cüruf

grafitin yüzeyine tutunamaz, bu tutunamama cürufun yüzey gözenekleri grafit tarafından doldurulmuş olan refraktere nüfuz etmesini de zorlaştırır [24].

3.5.7. Silisyum Karbür

Silisyum karbür, kısaca SiC olarak ifade edilir. Doğada direkt rastlanmamasına rağmen, ana bileşenleri olan silisyum ve karbon, oldukça bol miktarda rastlanmaktadır. Mineral ismi moissanit olan SiC sentetik olarak üretilmektedir. SiC Acheson Prosesi ile üretilmektedir. Bu yöntemde yüksek arılıкта silika kumu, düşük kükürt oranlı kok kömürü, tuz ve ahşap talaşı ile karıştırılıp, büyük ve uzunlamasına öbek oluşturulur. Öbeğin iki ucuna yerleştirilen karbon elektrotlardan elektrik geçirilerek kok kömürü dirençsel olarak Şekil 3.4.'de görülen elektrikli fırında 2200-2500°C'ye ısıtılır ve 24-48 saat bu işlem uygulanır. Bu sıcaklıklarda SiO₂ kok kömürü ile tepkimeye girer ve SiC ortaya çıkar [25,26].



Şekil 3.4. Acheson prosesi fırın planı [25].



Bu tepkime ısı alan bir tepkimedir ve yüksek ölçüde enerji gerektirir. Soğutmadan sonra öbek ufalanır ve ayırma işlemi yapılır. Öbeğin ortası en yüksek saflıktaki yeşil SiC kristalleri içerir ve az oranda yabancı maddeden oluşur. Orta ve dış bölüm arasındaki SiC daha düşük arılıktadır, bu nedenle siyah renktedir. Bu arılıktaki SiC yüksek sıcaklık ve aşındırıcı uygulamalar için uygundur. Öbeğin dış bölümünde

tepkime tamamlanmadığından bu bölüm bir sonra kullanılacak öbeğe dahil edilir [26].

Karbür bileşikler sınıfında yer alan silisyum karbür 40,1 molekül ağırlığına, 3,2 g/cm³ yoğunluğa, 2500 °C bozunma sıcaklığına, 27,4 GPa sertliğe (mohs skalasına 9,5-9,75), 126W/m K ısı iletkenliğe ve 5.10⁻⁶ / °C ısı ıl genleşme, düşük özgül dirence (0,1.10⁻⁶ Ωcm) sahiptir. SiC çok sert, aşındırıcı bir malzeme olup, yüksek sürünme mukavemetine ve çok iyi termal şok dayanımına sahiptir. Elmas ve bor karbürden sonra en sert mineraldir. Kimyasal ataklara dirençli olup, bazik, asidik ve organik çözeltilerden etkilenmezler

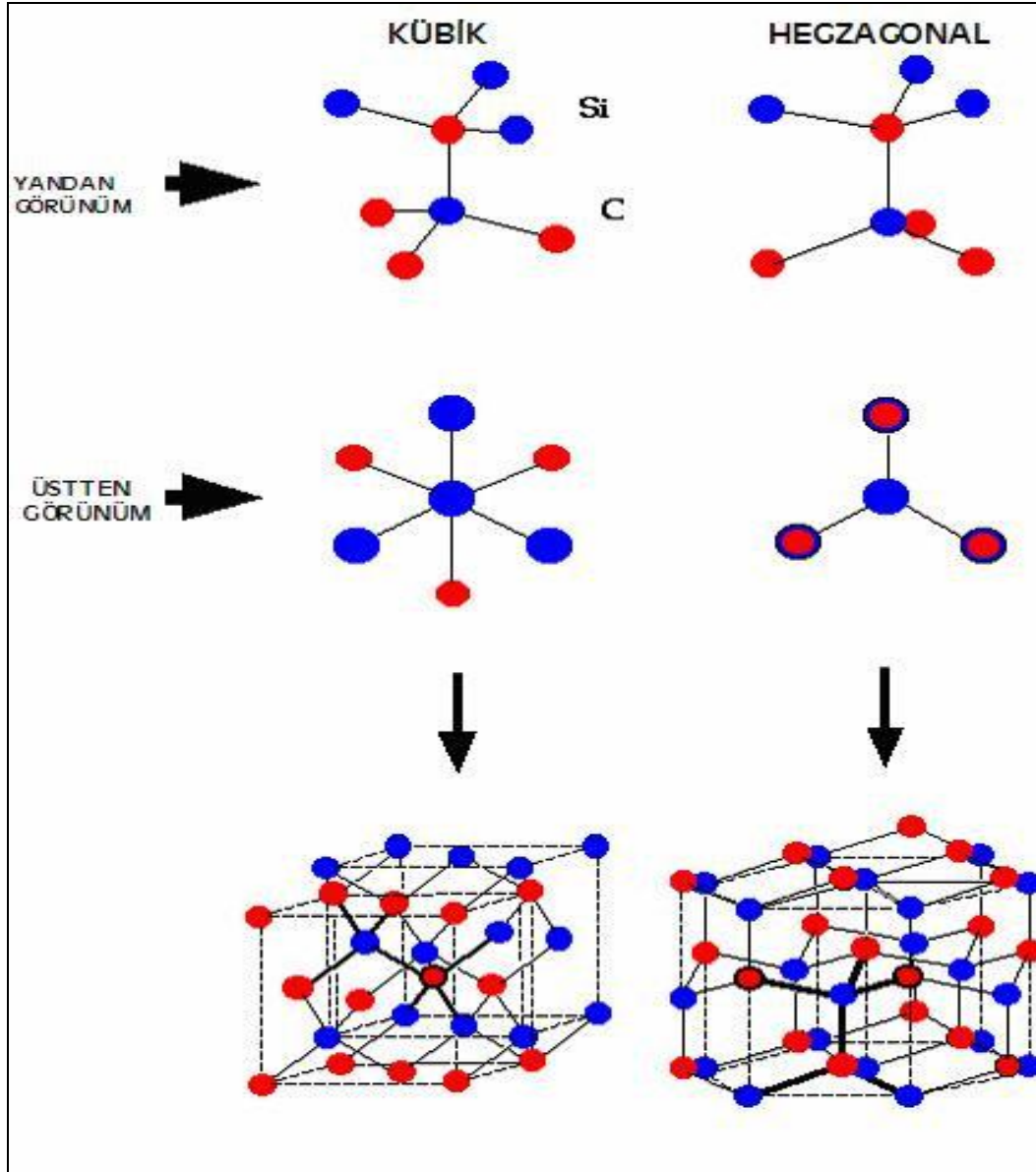
Saf SiC renksiz, teknik SiC yeşil, sarı, mavi veya siyah renktedir. SiC kafesindeki yabancı atomlar renk değişikliğinin sebebidir. Refrakter amaçlı olanlar genelde siyah olup, özel refrakter ürünleri yeşildir [27,28].Endüstride kimyasal içeriğine göre (%) SiC'ün sınıflandırılması Çizelge 3.6.'da verilmiştir

Çizelge 3.6. Kimyasal içeriğine göre SiC sınıflandırılması [25].

	Yeşil SiC 98		Siyah SiC 97		SiC 90	
	Min/Maks.	Genel	Min/Maks.	Genel	Min/Maks.	Genel
SiC	98	99,2	97	97,8	90	91
Serbest C	0,25	0,12	0,3	0,18	3	1,8
Fe ₂ O ₃	0,6	0,4	1,2	0,68	2,5	2,0

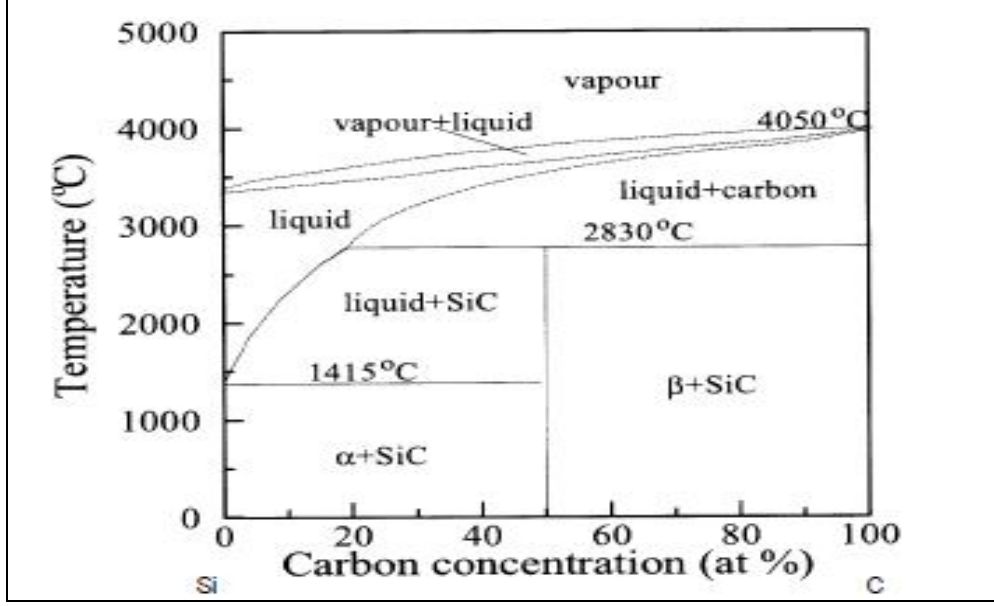
Belirli kullanım amaçları için yapılacak malzeme seçiminde en önemli kriter SiC miktarı ve bağlayıcı tipidir. SiC refrakterler kullanılan bağ tipine göre oksit veya silika ve silisyum oksinitrür veya silisyum bağlılar olarak ayrılırlar. SiC'nin oksidasyonu tane boyutuna, sıcaklığa, sürece, SiC tipine, fırın atmosferine, ve katkı maddelerine bağlıdır [28].

Kristal şekline bağlı olarak kübik elmas yapısı ve hegzagonal yapıları meydana gelir. Bunların birinci 1400-1800 °C'larda "β" formundaki kübik yapı, diğeri ise 2000 °C'lerin üzerinde "α" formundaki hegzogonal yapıdadır. Şekil 3.5.'de birbirine çok yakın olan bu iki yapıyı gösterilmektedir [25].



Şekil 3.5. Kübik ve hegzagonal SiC yapısı [27].

SiC'ün alfa formu hegzagonal wertzite yapıdadır. Beta formu kübik çinko sülfür yapısındadır. Silisyum karbürün en çok kullanılanı ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni β -SiC'dür [27].



Şekil 3.6. SiC faz diyagramı [29].

SiC 2500°C’de erimeden zengin silikon buharı ve karbon kalıntısına dönüşür. Erimeden kimyasal bozunmaya uğradığı ve kovalent bağa sahip olduğu için basınçsız ve katkısız methotlarla sinterlenmesi çok zor seramik bir malzemedir [25].

SiC yüksek sıcaklıklarda stabil değildir, yüksek sıcaklıklarda okside olur. Kısmi oksijen basıncı, sıcaklık, impuritelere ve su buharı altında farklı oksitlenme mekanizmalarına sahiptir. SiC ‘nin oksitlenmesi pasif ve aktif oksitlenme şeklinde gerçekleşir. Pasif oksidasyonda yüksek oksijen basıncı altında aşağıda gösterilmiş olan reaksiyon gerçekleşir [30].

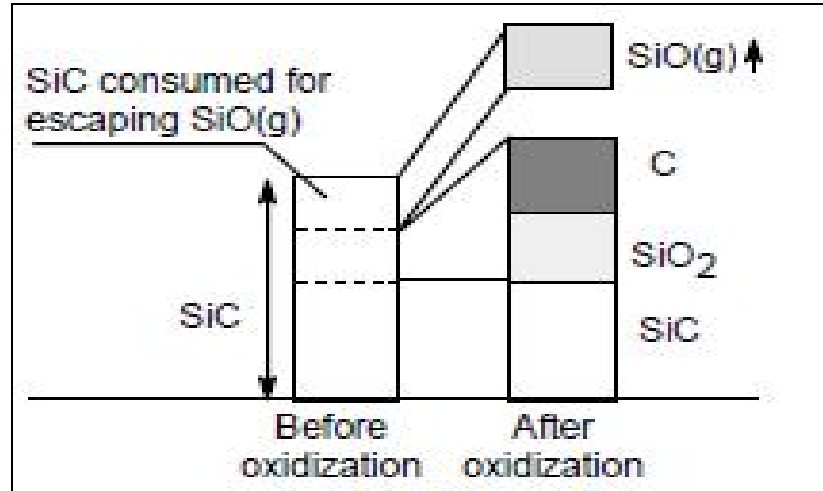


Reaksiyon hızını belirleyen adım SiC yüzey oksidasyonu ile oluşan silis film aracılığıyla oksijen difüzyonudur. Silika film oluşuncaya kadar oksidasyon hızlı gerçekleşir. Silika film oluştuğundan sonra oksidasyon hızında yavaşlama olur. SiC ‘nin oksitlenme direnci ince ve sürekli silika kabuğu sayesinde 1500°C’ye kadar yüksektir.

Üretim koşullarına bağlı olarak serbest silikonun varlığı bozunma dayanımının belirlenmesinde önemli bir etkidir. Tepkimeli pişirilmiş SiC genellikle tepkimemiş Si içerir ve bozunmaya karşı savunmasızdır. Aktif oksidasyonda, düşük oksijen kısmi basıncı altında gerçekleşen etkin oksitlenme aşağıda gösterilmiş olan reaksiyonla gerçekleşir [26].



Oksijen kısmi basıncı yeterince düşükse, SiO gaz oluşumu gerçekleşecek ve oksit tabakası oluşamayacaktır. SiO gaz sistemin dışına yayılır ve kaybolur. Oksit film oluşmadığından pasif oksidasyona nazaran, daha fazla süre gelen reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar nedeniyle gözenekli ve zayıf yapının oluşması gibi hasarlara neden olmaktadır. Şekil 3.7.'de SiC oksidasyonunun şematik gösterimi görülmektedir [30].



Şekil 3.7. SiC oksidasyonunun şematik gösterimi [31].

SiC'ün oksidasyon hızını azaltmak için (metal tozu ve alaşımları, yanı sıra karbürler, borürler ve nikel oksit) özel antioksidan katkı maddeleri katılır.

3.5.8. Mikro Silika

Mikrosilika, ferrosilisyum ve metalik silisyum üretimleri sırasında, elektrikli ark fırınlarında yaklaşık 200°C'de sıcaklıkta yüksek saflıktaki kuvarsitin kömür ile indirgenmesi ile elde çok ince taneli tozudur. Reaksiyon sonucu oluşan SiO gazının fırının üst kısımlarında hava ile temas ederek okside olur ve amorf yapılı, ince katı parçacıklardan oluşan mikrosilikayı oluşturur. Mikrosilikaya “silis dumanı” veya “silika füme” gibi isimlerde verilir [32].

Mikrosilika 0,02 -0,4 mikron çaplarında elde edilebilir ve özgül ağırlığı standart olarak 2-2,5 gr/cm³, yoğunlaştırılmış yoğunluğu ise 500-700 kg/m³'e kadar artabilmektedir. 1 ile 25 m²/g arasında spesifik yüzey alanına sahip olabilirler. Rengi ise açık griden koyu griye değişen renktedir [33].

Mikrosilika dökülebilir refrakterin reolojik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinde çok önemli rol oynamaktadır. İnce tane boyutu sayesinde malzemenin içerisindeki porları doldurmakta ve akışkanlık sağlamada etkili bir malzemedir.

3.5.9. Kalsiyum Alüminat Çimento

Kalsiyum alüminat çimentosu CaO ve Al₂O₃ bileşikleri içerir. Kalsiyum alüminat çimentolar yüksek alüminalı çimentolar adıyla da anılmaktadır. Su ile karıştırıldıklarında hidrasyon meydana gelir ve 6-8 saat sonra katılaşarak, mukavemet kazanırlar.

Kalsiyum alüminat çimentolar ergitme veya pişirme yöntemiyle üretilirler. Hammadde olarak çoğunlukla boksit ve kireç taşı kullanılır. Düşük demirli, yüksek alüminalı kalsiyum alüminat çimentosu üretmek için Bayer prosesi ile elde edilmiş olan kalsine alümina kullanılmaktadır [6].

Kalsiyum alüminat çimentonun Al₂O₃ içeriği %38-%90 arasında değişmektedir. Kalsiyum alüminat çimentoların Çizelge 3.7.'de gösterildiği gibi 3 çeşidi vardır.

Saflik derecesi alümina içeriği ile doğru, demiroksit ve silis içeriği ile ters orantılıdır [34].

Çizelge 3.7. Kalsiyum alüminat çimentolarının sınıflandırılması [12].

% Bileşim	Düşük saflık	Orta saflık	Yüksek saflık
Al ₂ O ₃	39-40	55-66	70-90
Fe ₂ O ₃	7-16	1-3	0-0,4
CaO	35-42	26-36	9-28
SiO ₂	4,5-9	3,5-6	0-0,3

Kalsiyum alüminat çimentolar dökülebilir refrakterlerde hidrolik bağların oluşmasını ve bu refrakterler için yüksek refrakterlik, ayarlanabilen zaman ayarı, dökülme işleminden sonra kısa sürede mekanik dayanım özelliklerine sahip olmasını sağlar.

Dökülebilir refrakterler için farklı alümina içeriğine sahip kalsiyum alüminat çimentolar kullanılır. Kalsiyum alüminat çimentonun en bilinen fazları CA, CA₂, C₁₂A₇ ve alfa alümina fazlarıdır. CA fazı kalsiyum alüminat çimento içerisindeki en önemli fazdır. CA fazı 1600°C’de yüksek ergime noktasına sahiptir. Katılaşmaya başlama zamanı uzun fakat ondan sonra katılaşmanın sona ermesi için geçen zaman kısadır. Hidrasyon reaksiyonları hızlı bir şekilde meydana gelir ve bunun sonucunda hızlı bir şekilde katılaşma gerçekleşmektedir. CA₂ 1700°C’deki sıcaklıklara dayanabilmektedir. Ancak reaksiyona girmesi uzun sürmektedir. Bu nedenle mineral olarak küçük miktarlarda ortaya çıkar. CA₁₂A₇ 1415°C düşük ergime noktasına sahiptir. CA₁₂A₇ ise 5-7 dakika içerisinde çok hızlı hidrasyon ve katılaşma sağlar. Dökülebilir refrakterlerin hızlı katılaşma özelliklerini çok fazla etkilemektedir. Bu nedenle bu fazdan zaman ayarı yapabilmek için çok küçük miktarlarda katılmalıdır. Kalsiyum alüminat çimentoları sadece bağlayıcı değil; aynı zamanda ince dolgu malzemesidir. Genellikle 44 mikrondan daha küçük kalsiyum alüminat çimento taneleri dökülebilir refrakterlerin reolojik özelliklerine %80 olumlu etkileri vardır. Kalsiyum alüminatlı çimento içeren dökülebilir refrakterler su ile karıştırılarak dökülürken suyun bir kısmı hidrasyon için kullanılmaktadır. Bu suya bağlama suyu denilmektedir. Kalan su ise serbest su olarak adlandırılmaktadır. Bünyesinde barındırdığı serbest su nedeniyle ısıtma rejimi dikkat isteyen bir husustur. Çok hızlı

ısıtma rejimine tabi tutulursa bünyede ki serbest suyun buharlaşması ile patlamalar ve çatlama meydana gelebilir [6,35].

Dökülebilir refrakterlerde CaO miktarının yani çimento miktarının düşük olması arzu edilen bir durumdur. Çimento içeriğini azalttığımız takdirde düşük ergime fazları (CAS₂, C₂AS) azaltılarak, yüksek sıcaklıktaki mekaniksel özellikleri ve korozyon direncini artırılabilir. Azalan su ihtiyacı ile gözenekliliği azaltıp, yoğunluk artırılır, daha yoğun ve kararlı bir yapı sağlanmış olur [36].

3.6. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN ÜRETİM SÜREÇLERİ

Dökülebilir refrakterlerin üretimi, temel olarak çok geniş bir partükül boyutu dağılımında bulunan agrega ve matris bileşenlerinin karışımını kapsamaktadır. Agregaların ortalama partükül boyutları 75µm'den 8mm'ye kadar değişirken, matris bileşenlerinin ortalama partükül boyutları 0,1 µm'e kadar düşebilir. Dökülebilir refrakterden servis şartlarında istenen özelliklerinin elde edilmesi için bütün bileşenlerinin üniform bir şekilde karışmış olması çok önemlidir. Her seferinde iyi performans elde edebilmek için karışımdaki her partükül boyutunun oranları iyi bir şekilde belirlenerek kaydedilmelidir. Karışımdaki partükül boyutu dağılımı ve karışımın homojenliği, dökülebilir refrakterlerin kalitesi üzerinde etkili faktörlerdir [20].

3.6.1. Stoklama

Alınan hammaddeler ağırlık ve kalitelerine göre kontrol edilir. Dökülebilir üretiminde kullanılan hammaddeler yığın veya toz halinde işletmeye gelebilir. Yığın malzemeler fabrikanın içerisinde veya dışarısında depolanırken, toz numuneler daima işletme içerisinde depolanır. Dökülebilir üretiminde kullanılan ince partüküllü hammaddeler kolayca suyu absorbe edebilir. Bu nedenle nemli ortamda ve direkt olarak güneşi alan yerlerde stoklama yapılmamalıdır [20].

3.6.2. Kırma

Çok aşamalı kırma ve öğütme işlemlerinde en efektif kırma ve öğütme cihazı, hammaddeleri istenilen partükül boyutlarına getirmede seçilerek kullanılmalıdır. Kullanılan hammaddeler kalın, orta ve ince olmak üzere partükül boyutlarına göre 3 kısma ayrılır. Kırmanın ve öğütmenin ilk aşamasında, 10cm'den büyük kütleler kaba ve ara boyut fraksiyonlarına kadar kırılır. İkinci aşamada ise kaba partüküllü agregalar ara boyuta indirgenir. Son aşamada ise ince partüküllü boyuta öğütme işlemi yapılır [20].

3.6.3. Öğütme ve Sınıflandırma

Titreşimli elek kullanılarak istenilen partükül boyut aralıklarında hammaddelerin sınıflandırılması gerçekleştirilir [20].

3.6.4. Karıştırma

Dökülebilirler çeşitli hammaddelerin belirli partükül boyut aralıklarında karıştırılmasıyla elde edilir. Seçilmiş olan hammaddeler tartılır ve üniform bir şekilde karıştırılır.

Titiz bir şekilde tartım, karıştırma ve dağılım dökülebilirlerin üretiminde çok önemli konulardır. Özellikle düşük oranda çimentolu olup çok ince tozlar ve düşük miktarda ilaveler fiberler içeren dökülebilirlerin üretimi için kritik önem taşır [20].

BÖLÜM 4

YÜKSEK FIRINLAR

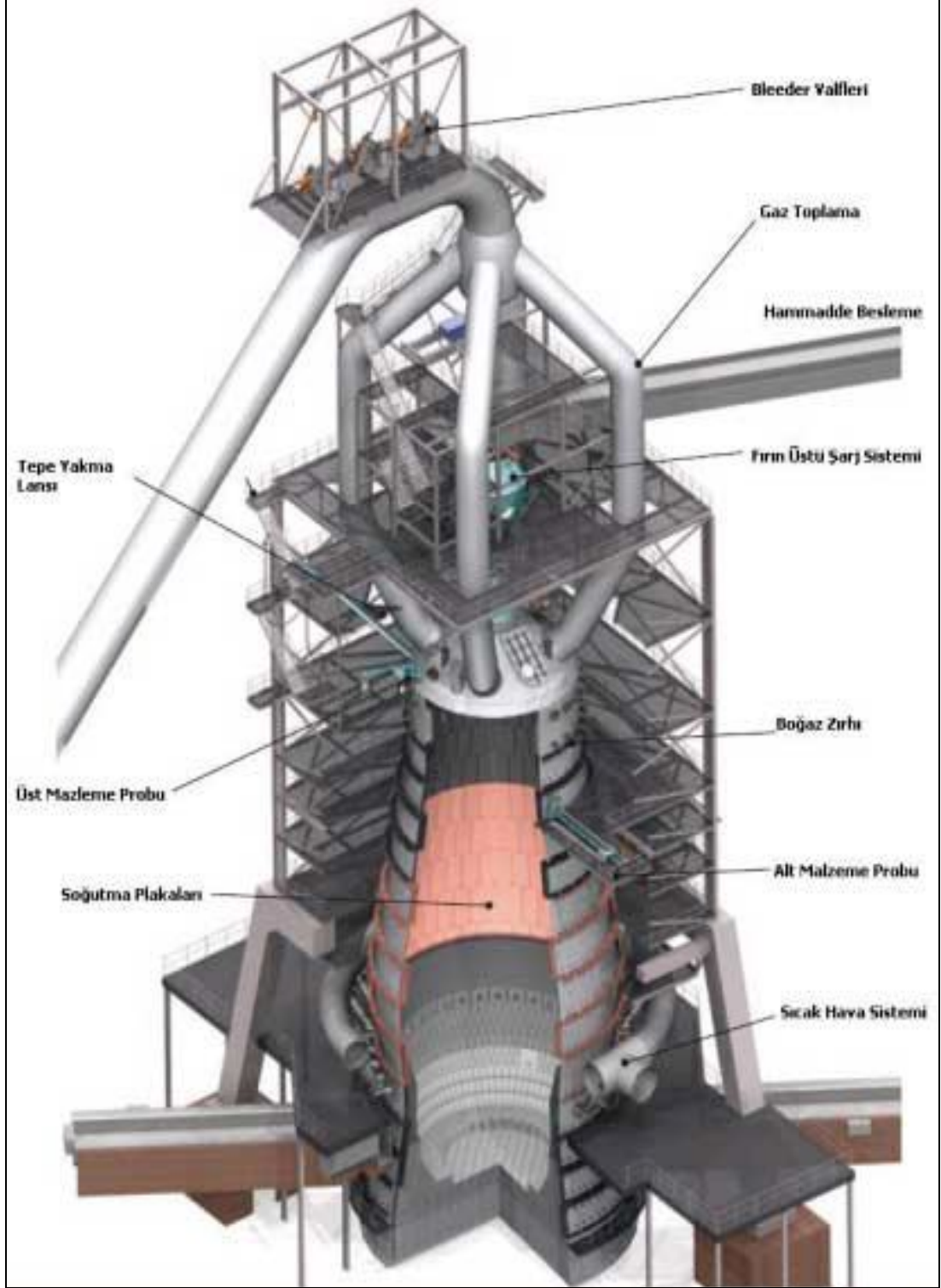
Günümüzde sıvı maden üretimi entegre demir çelik tesislerinde yüksek fırınlarda, daha küçük kapsamlı tesislerde ise elektrik ark ocaklarında yapılmaktadır. Yüksek fırın demir kökenli araçlar için gerekli olan hammaddeyi cevherden hızlı ve verimli bir biçimde elde etmeyi sağlarken bir yanda da çelik üretiminin temelini oluşturur.

Daha başka tanımlamayla yüksek fırın; demir cevheri, pelet, sinter gibi demirli malzemeler ile kireçtası, kuvarsit, dolomit gibi cüruf yapıcı malzemelerin düşey, yüksek ve silindirik bir yapı içerisinde metalurjik kok ile harmanlanarak sıvı ham demirin elde edildiği prosestir. Kokun yanması için gerekli olan oksijen hava ile sağlanır ki, bu hava fırına rejeneratif sobalar tarafından ısıtılarak gönderilir [37].

Yüksek fırınlar genel yapısı itibariyle; cevherden pik demir elde etmek için kullanılan üretim prosesleri içinde en başta gelenidir. Bunun sebebi çok yüksek miktarlarda gerçekleşen üretim ve aynı zamanda ortaya çıkan yüksek ısı miktarıdır. Günümüzdeki modern fırınlarda kömür enjeksiyonu ve fırına verilen havanın oksijenle zenginleştirilmesi ile verimlilik artmış, yakıt oranları daha da aşağılara çekilmiştir. Entegre tesislerde çelik üretiminin maliyetini düşüren ve kalitesini yükselten en önemli faktör sıvı ham demir üreten yüksek fırın prosesinin varlığıdır [38].

Yüksek fırın, boğaz (throat), gövde (stack), bel (belly), karın (bosh) ve hazne (hearth) kısımları olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır. Zırhın iç kısmına yatay ve dikey soğutucular monte edilmiştir. Soğutucuların üzeri şamot tuğla tipi refrakter malzeme ile kaplıdır. Üst kısımdaki tuğlalar düşük alüminalı, alta doğru daha yüksek alüminalı tuğlalar ve tüyerlerin altından itibaren fırın haznesi karbon ve grafit

tuğlalarla kaplıdır [37,38]. Şekil 4.1.'de yüksek fırının genel görünümü görülmektedir.



Şekil 4.1. Yüksek fırın genel görünümü [37].

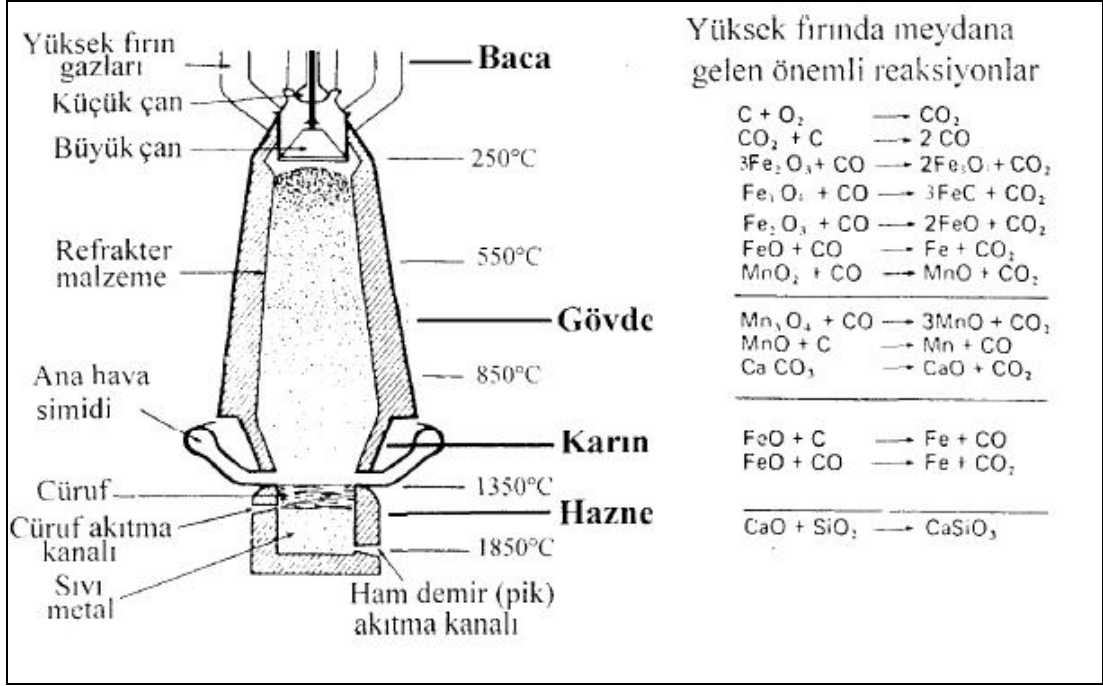
4.1. YÜKSEK FIRINLARDA SIVI MADEN ÜRETİMİ

Demirin kaynağı; hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 ve wüstit FeO gibi oksitlerdir. Sıvı demir elde etmek için yüksek fırına sinter, pelet, demir cevheri ve kok şarj edilir. Sinter %55-58, pelet %65-67 ve parça cevher %59-60 arası Fe içermektedir. Metalurjik kok yakıt olarak kullanılmaktadır. Şarj malzemeleri yüksek fırınların tepesinden aşağıya doğru hareket ederler. Bu esnada tüyerlerden üflenen 900-1000 °C'deki sıcak havanın koku yakmasıyla oluşan redükleyici (CO , H_2) gazların yukarı doğru çıkması neticesinde demirli malzemeler gazlarla temas ederek reaksiyona girerler. Bu reaksiyon sonucu redüklenen metal oksitler indirgenerek sıvı ham demire dönüşürler. İndirgenemeyen diğer oksitlerde cürufu oluştururlar.

Yüksek fırın fiziko kimyasal bir reaktör olduğu kadar ters akışlı büyük bir ısı çeviricisidir. Yükselen sıcak gazlar aşağı inen şarj malzemelerini ısıtarak birçok fiziksel değişimler ve kimyasal reaksiyonlar oluştururlar. Bu nedenle fırına şarj edilen kokun ve demirli malzemelerin kalitesi çok önemlidir. Kok yüksek fırında, redükleyici gazların oluşmasını ve demirli malzemeler arasında katman oluşturarak gazların geçişini sağlamaktadır. Aynı zamanda ekzotermik reaksiyon sağlayarak fırında ergitme ve cüruf oluşumu için gerekli ısı enerjisini sağlamaktadır [38,39].

En kritik işletme parametresi, demir ve cürufun fırın döküm deliğinden erimiş halde alınabilmesi için demir ve cürufun sıcaklığıdır ki; bu sıcaklık 1450 °C' den daha yüksek olmalıdır [37].

Tüm bu reaksiyonların sonucunda haznenin tabanında sıvı ham demir, hafif olması nedeniye üstünde de sıvı cüruf birikir. Şekil 4.2'de yüksek fırında bölgelerine göre meydana gelen önemli kimyasal reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Yüksek fırında meydana gelen önemli kimyasal reaksiyonlar [38].

4.2. ÜRÜNLER

Yüksek fırının ana ürünü, fırın hazne bölümünün altında yer alan bir veya birkaç döküm deliğinin birinden düzenli aralıklarla (çok büyük fırınlarda sürekli) alınan erimiş sıvı ham demirdir [37]. Erimiş sıvı ham demirin tipik bir analiz örneği Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Genelleştirilmiş erimiş sıvı ham demir analizi [37].

Element	Kompozisyon(%)	Element	Kompozisyon(%)
C	4-5	P	0,1-1(cevhere bağlı)
Si	0,3-1	Mn	0,1-1(cevhere bağlı)
S	0,03-0,1	Erime noktası	1400 Kelvin

Bir yüksek fırındaki sıvı ham demirin kompozisyonu, üretilen demirin gönderileceği çelikhane tesisinin gereksinimlerini karşılamak üzere seçilir ve cüruf kompozisyonu ve genellikle fırının alt yarısındaki fırın ısının ayarlanması ile kontrol edilir [37].

Kok kömürünün karbonu fırına üflenen havanın oksijeni ile birleşerek karbonmonoksit, oluşan karbonmonoksit cevherin içerisindeki demiroksitin

oksijeniyle birleşerek karbondioksit olarak fırından ayrılır. Oluşan yüksek fırın gazının içeriği (fırın prosesine bağlı olarak) %20-25 CO, %20-25 CO₂ şeklindedir. ETA adı verilen CO₂ / (CO₂+CO) oranı yüksek fırın prosesi için çok önemli bir göstergedir ki; bu değer iyi çalışan bir fırında yaklaşık 50 olmalıdır. Gaz temizleme sisteminden geçerek içerisindeki tozlardan arındırılan 700 -800 kaloriye sahip yüksek fırın gazı, fırın yardımcı sistemlerinden yüksek fırın sobalarında yakılarak fırına gönderilecek olan havanın ısıtılmasında kullanılır [37,39].

Böylece, geride eriyik durumdaki demir ile birlikte kireç, kok kömürünün külü, silis, alüminyum, karbon, mangan, fosfor ve sülfür gibi yabancı maddelerden oluşan ve “cüruf” adı verilen malzeme topluluğunu bırakır [42]. Genel bir cüruf kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Genelleştirilmiş cüruf analizi [37].

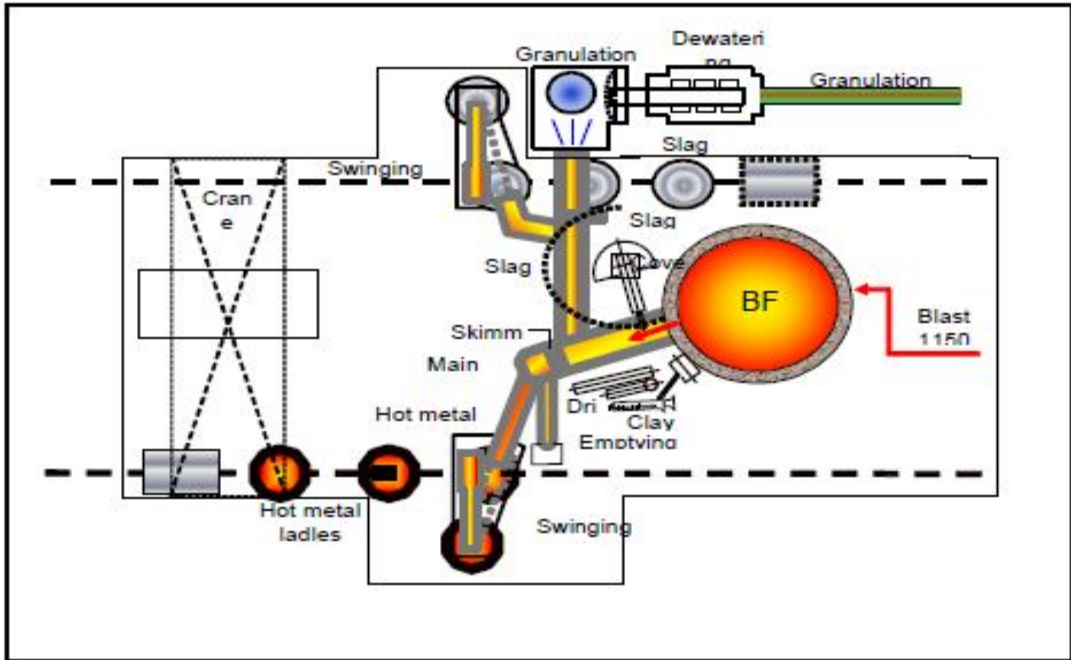
Element	Kompozisyon(%)	Element	Kompozisyon(%)
SiO ₂	30-40	MgO	5-15
Al ₂ O ₃	5-15	Na ₂ O+K ₂ O	0-1
CaO	35-45	S	1-2,5

4.3. YÜKSEK FIRIN DÖKÜM HOLÜ

Üretilen sıvı ham demirin ve cürufun yüksek fırından alındığı yerlerdir. En az bir olan sayıları yüksek fırın üretim kapasitelerine göre dörde kadar çıkabilir. Sıvı ham demir ve cüruf tahliyesi için kullanılan döküm ve cüruf delikleri fırın haznesinin alt kısmında bulunur. Cüruf delikleri ihtiyaç halinde açılırken döküm delikleri düzenli olarak açılır.

Döküm açma matkabı ile döküm deliğinin açılmasına müteakip ilk olarak sıvı ham demir sonrasında sıvı ham demir + cüruf birlikte akmaya başlar. Sağlanan tahliyeden sonra çamur topu diye adlandırılan bir makine ile döküm deliğine özel bir çamur enjekte edilerek döküm kapatılır [37]. Döküm deliğinden beraber çıkan sıvı maden ve cüruf sifonda yoğunluk farkından istifade edilerek birbirinden ayrıştırılır. Aralarındaki yoğunluk farkından dolayı hafif olan cüruf; cüruf granüle kanalına, yoğun olan sıvı maden; maden kanalına yönlendirilir. Tahliye sırasında sıvı ham

demir, aşınmaya dayanıklı refrakter malzeme ile kaplanmış yüksek fırın maden kanalları vasıtasıyla torpidolara ya da potalara ulaşır. Sıcak madenin çelikhane prosesine taşınması bu torpido ve potalar ile gerçekleştirilir. Cüruf ise aşınmaya dayanıklı refrakter malzeme ile kaplanmış cüruf kanalı vasıtasıyla granüle sistemine ya da cüruf potaları ile cüruf sahasına taşınır. Şekil 4.3.'te yüksek fırın döküm holü gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Yüksek fırın döküm holü [42].

4.4. YÜKSEK FIRIN KANALLARINDA KULLANILAN REFRAKTER MALZEMELER

Yüksek fırın refrakterlerinde yapılan iyileştirmeler ve gelişmeler sıvı maden üretimini oldukça yüksek bir düzeye getirmiştir. Bu ilerlemeler neticesinde döküm holü kanallarında kullanılan refrakter malzemelerde sürekli gelişim içindedir. Yeni hammaddeler ve katkı maddeleriyle büyük gelişmeler elde edilmiştir. Yüksek fırın prosesinde, üretim esnasında en yüksek tüketim tutarlarından biri yüksek fırın kanal bölgesinde kullanılan refrakter malzemelerden gelmektedir [43,44].

Yüksek fırın kanallarında kullanılan ilk refrakter malzemeler kum ve katran karışımı dövme malzemeleri idi. Bu yolla dökülmeler ve erozyona karşı direnç kazanılmış

oldu. Daha sonra SiC ve grafit içerikli dövme malzemelere geçiş yapıldı. En son olarak Al_2O_3 -SiC-C içerikli düşük çimentolu dökülebilir refrakterler geliştirilmiştir [45].

Maden ve cüruf kanallarında kullanılan refrakterlerin aşağıda belirtilmiş özellikleri sağlanması beklenir:

- 1-Yüksek korozyon direnci
- 2-Termal dökülmelere karşı direnç
- 3-Yüksek oksidasyon direnci
- 4-Aşınma direnci [46].

Yüksek fırın döküm kanallarında kullanılan refrakter malzemelerindeki aşınma nedenleri incelendiğinde, genellikle 4 ana konu üzerinde durulmaktadır.

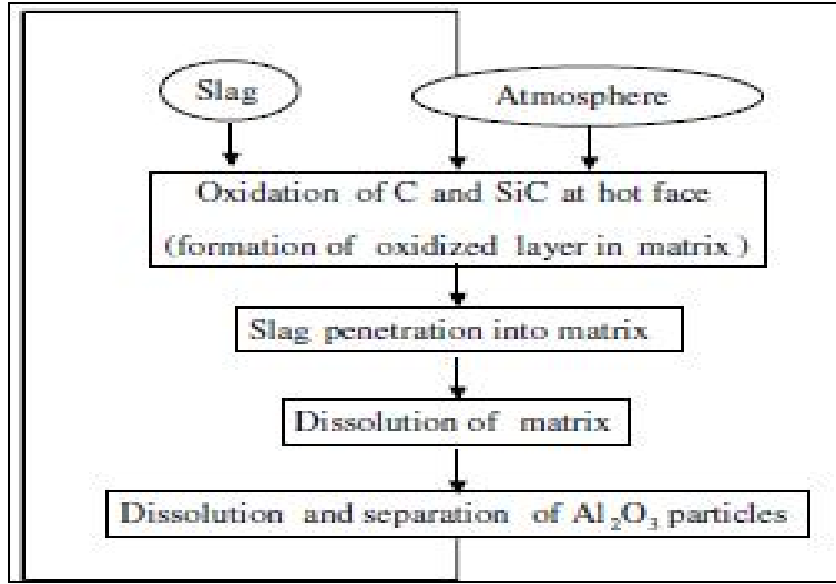
- 1- Termomekanik etkiler (Isıtma ve soğutma sırasındaki çatlama)
- 2- Termal etkiler (Çalışma ve soğuma sıcaklıkları)
- 3- Kimyasal (Cüruf ve metal bölgesindeki korozyon ve oksitlerin refraktere teması sırasındaki davranış mekanizması) etkiler,
- 4- Mekanik etkiler(Mekanik erezyon ve kanalın mekanik tasarımı [47].

Yüksek fırın kanalının üst kısmı, cürufun özgül ağırlığının az olmasından dolayı üstte hareket ettiğinden cüruf bölgesi, alt kısmı ise yüksek ağırlıklı metalin geçtiği metal bölgesidir. Kullanılacak refrakterin kalitesi iki bölgenin ihtiyaçlarını karşılamak üzere geliştirilmelidir. Şekil 4.4. yüksek fırın kanalında cüruf ve metal bölgeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Yüksek fırın kanalında cüruf ve metal bölgeleri [46].

Kanalın pik ve cüruf ile çalışma süresindeki refrakter aşınması karmaşık bir proses olup, bir çok faktöre etkilidir. Kanallarda kullanılacak refrakter malzemedeki bozulma erzyon, korozyon, oksidasyon ve termomekaniksel etkilere bağlıdır [46]. Şekil 4.5.'te yüksek fırın kanallarındaki aşınma mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Yüksek fırın kanallarındaki aşınma mekanizması [48].

Yüksek fırın kanalının fırına en yakın bölümü yüksek sıcaklıklarda sıcak metalin temasıyla metal ve cürufun mekanik saldırısına uğrar. Sıcak metal ve cürufun saldırılarına ek olarak oksitletici atmosfer çalışma astarı üzerindeki saldırının

şiddetini artırır. Bu bölgede döküm deliği bulunduğu için sıvı maden ciddi bir trübilans yaratır ve metal ve cürufun akarken neden olduğu mekaniksel etkilere maruz kalır. Aşınma profili olarak incelendiğinde arkasından sıvı maden ve cürufun ayrıldığı sifon bölgesi izlemektedir. Ayrıca kanal yüksekliği boyunca saldırılar her yerde aynı değildir. İncelemelerde cüruf ve metal ataklarının diğer bölgelere göre cüruf-metal-refrakter kesişim noktasında şiddetli, hava-cüruf-refrakter kesişim noktasında ise daha az şiddetli olduğu görülmüştür. Oksidasyon, korozyon, termal dönüşüm ve erezyon çalışma astarı üzerinde değişen derecelerde etkili olur. Oksidasyonun ve korozyonun mekanik erezyonu hızlandırması neticesinde metalin akmasıyla oluşan gerilmelerle cüruf-metal-refrakter kesişim bölgesinde, hava-cüruf-refrakter kesişim bölgesine göre daha şiddetli erezyona neden olmaktadır. Aşınma oranı artan sıcaklıkla beraber artan erimiş demir, cüruf ve kükürt ile artar [49].

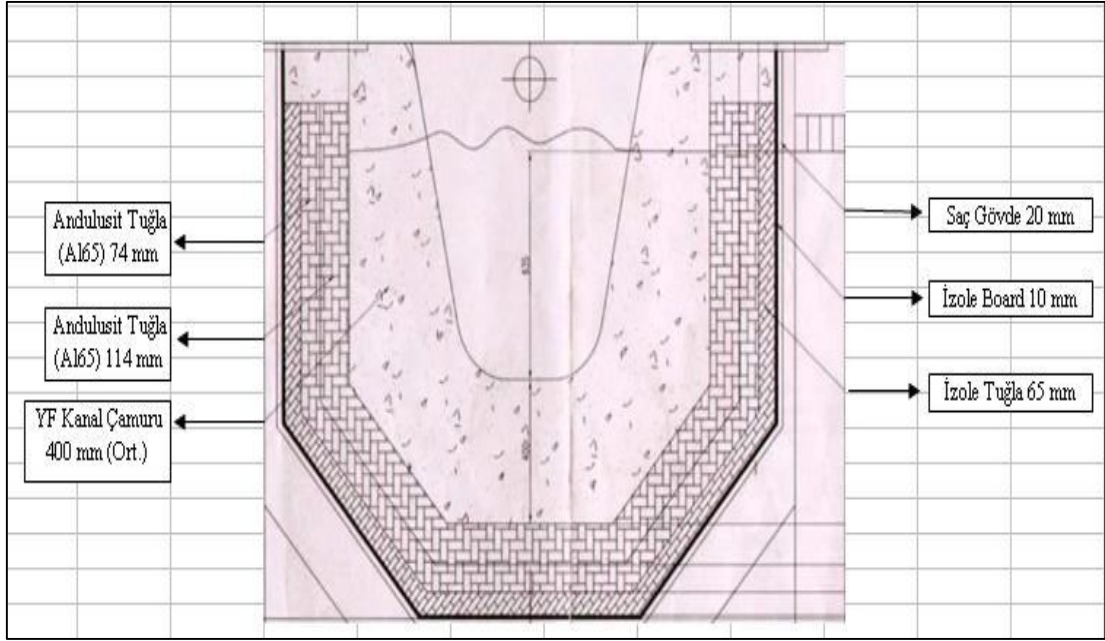
Yüksek fırın kanalları çalışma astarlarında ana refrakterler olarak Alümina silisyum karbür esaslı kanal dövme malzemesi(ASC ramming mix) ve alümina silisyum karbür karbon esaslı düşük çimentolu dökülebilir harçlar (ASC dökme malzeme) kullanılmaktadır.

4.4.1. Alümina Silisyum Karbür Karbon (ASC)Esaslı Kanal Dövme Harcı

ASC esaslı Yüksek Fırın dövme malzemesi, genel olarak boksit, SiC ve C ana hammaddeleri olmak üzere bunların bağlayıcısı olarak ise yağlı katran, yağlı antrasin, reçine gibi bağlayıcılar kullanılarak üretilmektedir. Bu arada malzemenin çalışma performanslarının arttırılması için, üretim esnasında plastik katkı malzemeleri, antioksidan katkı malzemeleri ve soğuma anında büzülmeyi engelleyen bazı katkı maddeleri gibi, özel karışımlar kullanılmaktadır. ASC dökme malzemenin farkı, uygulama esnasında su kullanılmaması ile beraber yapısında bulunan C (Karbon), yağlı katran, yağlı antrasit, reçine veya karışık yapılı bağ yapısı ile bağlı olmasıdır. ASC esaslı dövme malzemesinin döküm kanallarında uygulanması manuel dövme tabancaları ile olmaktadır [47].

Kanal dövme malzemesinin uygulaması esnasında dikkate edilecek hususlardan bir tanesi dövme tabancası ile manuel bir uygulama olduğundan yapının homojen ve

yekpare oluşturulmaya çalışılmasıdır. Diğer husus ise katran bağlı refrakter malzemesidir ve katran malzemeye plastiklik vermektedir. Ancak malzemenin sıcak zemine uygulanması esnasında katranın hızlı buharlaşması nedeni ile malzemenin viskozitesi ve dokusunda bozulmalar meydana gelmekte ve neticesinde malzemenin plastikliği bozulmaktadır [50]. Şekil 4.6.'da ASC kanal dövme malzemesi refrakter dizaynı, Şekil 4.7.'de ASC kanal dövme malzemesinin uygulanma şekli, Şekil 4.8.'de ASC dövme malzemesi uygulanmış yüksek fırın kanalı gösterilmiştir.



Şekil 4.6. ASC kanal dövme malzemesi refrakter dizaynı [47].



Şekil 4.7. ASC kanal dövme malzemesinin uygulanması [47].



Şekil 4.8. ASC dövme malzemesi uygulanmış yüksek fırın kanalı [47].

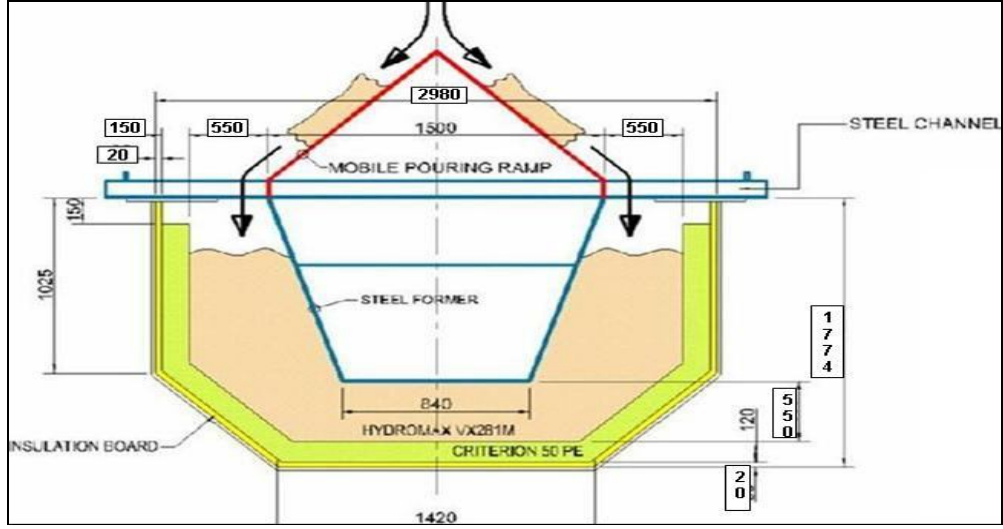
4.4.2. Alümina Silisyum Karbür Karbon (ASC) Esaslı Dökülebilir Harçlar

Alümina silisyum karbür karbon(ASC) esaslı düşük çimentolu dökülebilir harçlar yüksek korozyon ve termal şok direnci, geliştirilmiş termal iletkenlik ve mekaniksel

dayanımları nedeniyle yüksek fırın döküm kanallarında, besik oluklarda ve sifon bölgelerinde dünya demir çelik üreticilerinin kullandığı bir malzemedir ASC esaslı, düşük çimentolu veya çok düşük çimentolu harçlar yapısında genel olarak Al_2O_3 (boksit,ergimiş alümina,tabular alümina vs.) SiC ve serbest C ihtiva eden malzemelerdir [47].

ASC harçların bünyesinde bulunan silisyum karbürün(SiC) cürufa karşı mükemmel korozyon dayanımı vardır. Bu nedenle yüksek fırın kanallarında silisyum karbürü malzemeler tercih edilir. Ancak SiC'nin bu üstün özelliklerinin yanında zayıf noktaları da vardır. Bunlardan birincisi SiC miktarı artırıldığı taktirde döküm malzemenin akışkanlık özelliğini azaltmakta ve su ihtiyacı artmaktadır. Buna bağlı olarak malzemenin porozitesinde artış görülür. İkinci dezavantajı ise kolay oksitlenmesidir. Bu sorunları aşmak için malzemenin bünyesine mikro silika katmak etkili olmaktadır. Fazla mikro silika kullanımı cüruf ve döküm malzeme arasındaki reaksiyonları güçlendirmekte, düşük sıcaklıklarda eriyen ve korozyon dayanımını azaltan bileşikler oluşturmaktadır. Döküm malzemenin korozyona karşı direncini koruyabilmek için mikro silika miktarının optimum sınırlar içerisinde tutulması gerekir [46].

ASC harçların bünyesine katılan grafitin kimyasal kararlılığı, yüksek ısıl iletkenliği ve düşük ıslatılabilirlik özellikleri ile dökülebilir refrakter üstün özellikler katmaktadır. Ancak grafitinde SiC gibi oksidasyon sorunu vardır. Karbonun oksidasyonu ile karbon gaz fazına geçerek bünyeden uzaklaşır, buda yapının poroziteli bir hale dönüşmesine neden olur. Bu oksidasyonu kontrol altına alabilmek için metalik tozlar ve karbürler bünyeye eklenir.



Şekil 4.9. YF kanal betonu refrakter dizaynı [47].

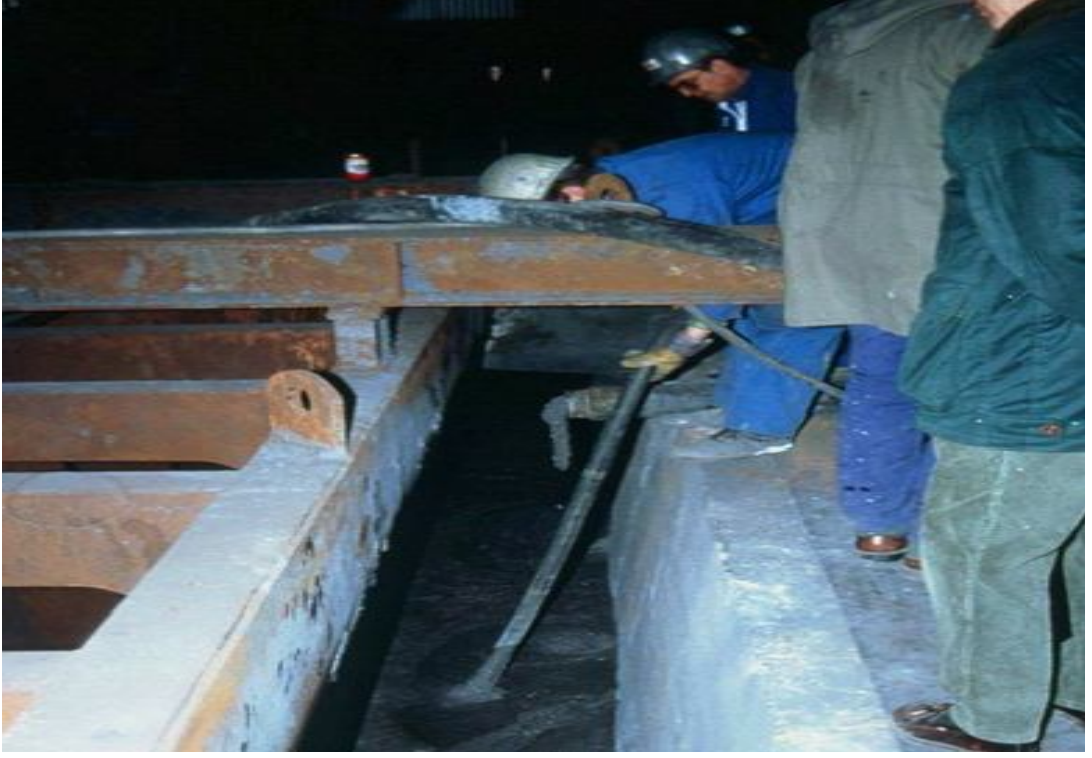
Çalışma astarı atılmak için hazırlanmış olan kalıp konulmadan Şekil 4.9'da görüldüğü üzere ilk önce izolasyon malzemesi daha sonra kalıplar yardımıyla emniyet astarı uygulanmaktadır. Tüm bu hazırlıklar yapıldıktan sonra çalışma astarı dökümüne geçilir. Şekil 4.10.'da çalışma astarı betonu için hazırlanmış olan YF kanalı gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Çalışma astarı betonu için hazırlanmış olan YF kanalı [47].

ASC döküm harcı düşük çimentolu üretildiği için uygulaması vibrasyonla yapılmaktadır. Bu nedenle kalıp ve vibratörler yardımıyla döküm yapılır ve betonun homojen olarak kanalın içinde uygulanabilmesi için iyi vibrasyon işleminden geçilmesi son derece önemlidir. Şekil 4.11.'de çalışma astarı betonu dökümünden

görünüm, Şekil 4.12.'de ise çalışma astarı betonu dökülmüş YF ana maden kanalı görülmektedir.



Şekil 4.11. Çalışma astarı betonu dökümünden görünüm [47].



Şekil 4.12. Çalışma astarı betonu dökülmüş YF ana maden kanalı [47].

4.4.3. Yüksek Fırın Kanal Refrakter Malzemelerinin Performansı

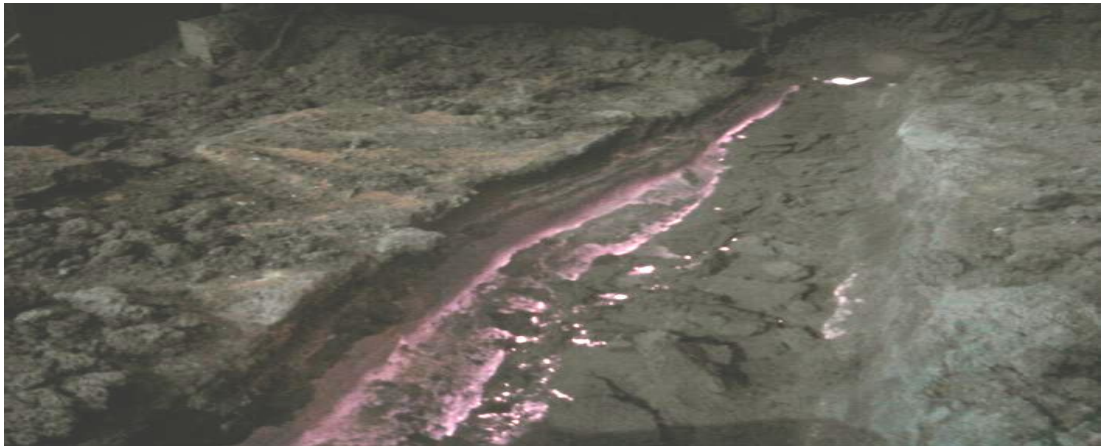
Sıvı ham demir üretiminde, uzun yıllardan beri, döküm kanalları, tali kanallarında çalışma astar malzemesi olarak kanal dövme çamuru ve kanal betonu malzemeleri kullanılmaktadır. Her iki malzemenin de farklı uygulama yöntemleri, farklı bağlayıcıları, çalışma şartlarında gösterdikleri davranış farklılıkları ve en önemlisi performanslarının birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir.

İskenderun Demir Çelik Fabrikaları yüksek fırın kanallarında Ekim 2007 yılına kadar kanal dövme harcı kullanılmış, kanallarda refrakter betonu uygulamasına 2007 yılı Ekim ayında başlanmıştır. Çizelge 4.3.'de kanal betonunun, Çizelge 4.4.'de kanal dövme harcının performansları gösterilmiştir. [47].

Çizelge 4.3. YF kanal betonu 3. YF performansları (2008 yılı).

Kullanılan kanal betonu miktarı (ton)	Geçen SHD miktarı (ton)	Performanslar gr/ton SHD
42	170.100	246
39	137.000	284
45	141.000	319
52	161.000	322
44	160.000	275
46	145.000	317

YF kanal betonu genel performans ortalaması 294 gr/ ton SHD olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. 180.000 ton SHD almış YF kanal betonunun aşınması [47].

Çizelge 4.4. YF kanal dövme harcı 3. YF performansları (2007 Şubat–Ekim).

Kullanılan dövme malzemesi miktarı (ton)	Geçen SHD miktarı (ton)	Performanslar gr/ton SHD
42	58.685	716
65	105.816	614
54	78.032	692
40	68.404	587
63	95.879	657
47	96.388	488

YF kanal dövme malzemesi performans ortalaması 626 gr/ton SHD olarak tespit edilmiştir.

Yukarıda performans kıyaslamalarından görüleceği üzere; üretilen ton başına sıvı ham demir için kanal betonunda 294 gr, kanal dövme malzemesinde ise 626 gr refrakter harcanmıştır. Kanal betonu çalışma performansının kanal dövme malzemesine göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Kanal betonu malzemesi çalışma performansının yüksek oluşu nedeniyle üretimin sürekliliğine imkan tanımaktadır [47].

ASC dökme refrakterler uzun kampanya ömürleri, güvenli kullanımları ve daha az refrakter tüketimi gibi nedenlerle yüksek fırınların devamlı ve istikrarlı üretimi için tercih edilen bir malzemedir. Ancak bu malzemenin kurutulması ve pişirilmesi gibi kürlerinin uzunluğu nedeniyle, üretimi engellemek için iki döküm deliği olan yüksek fırınlarda kullanılması tercih edilmektedir. İki döküm deliği olan yüksek fırınlarda üretimi kesmeden tek kanaldan sıvı maden alınabilmekte bu esnada diğer kanalda komple maden kanalı dökümü ya da tamiratı yapılabilmektedir. 1000 m³ ‘ten daha az kapasiteli küçük ve orta ölçekli yüksek fırınlar tek döküm deliği ile tasarlanmıştır. Bu nedenle bu fırınlarda maden kanalının kalıplarının yerleştirilmesi, refrakter malzemenin kurutulması ve pişirilmesi gibi kürlerin tamamlanması esnasında geçen zaman üretimin sürekliliği açısından sıkıntı yaratabilir. Bu nedenle bu fırınlardaki ana maden kanalı ve tali kanallarında ASC dövme malzemesi kullanımı tercih edilebilir. ASC dövme malzemesinin ömrü gevşek yapısından dolayı tamir görmeden 20 gün civarındadır. Buda çalışanlar için ağır bir iş yükü oluşturmakta ve yüksek bir refrakter maliyetini de beraberinde getirmektedir.

Yüksek fırınlarda döküm deliği günde ortalama 15-18 defa açılır ve döküm deliğinin kapatılması ve bir sonraki açılışına kadar geçen süre 30-60 dakikadır. Planlı duruşlar ise 2-3 ayda bir 8-16 saat kadar sürer. Kanalda yapılacak tamiratların bu süre zarfında tamamlanabilmesi gerekir. Tamir noktasından bakıldığında ASC dökme refrakter malzemeler tek döküm deliği ve kanalı olan fırınlar için sıcak tamir işlemine imkan sağladığından, dövme malzemesine göre avantajlı konumdadır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. KULLANILAN HAMMADDELER VE ÖZELLİKLERİ

5.1.1. Kahverengi Ergimiş Alümina

Bu tez çalışmasında kullanılan kahverengi ergimiş alümina refrakter hammaddesi kullanılmıştır. Kahverengi ergimiş alüminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Çalışmada Kahverengi ergimiş alümina 0.1-5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak harmana ilave edilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan Kahverengi ergimiş alüminanın kimyasal ve fiziksel bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Al ₂ O ₃	96,5
Fe ₂ O ₃	0,03
CaO	0,25
TiO ₂	2,01
SiO ₂	0,92
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	2,54
Porozite %	2,55

5.1.2. Beyaz Ergimiş Alümina

Bu tez çalışmasında beyaz ergimiş alümina refrakter hammaddesi kullanılmıştır. Beyaz ergimiş alüminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çalışmada Beyaz ergimiş alümina 0.1- 5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak harmana ilave edilmiştir.

Çizelge 5.2. Çalışmada kullanılan Beyaz ergimiş alüminanın kimyasal ve fiziksel bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Al ₂ O ₃	99,7
Fe ₂ O ₃	0,06
CaO	0,08
MgO	0,14
SiO ₂	0,02
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	3,58
Porozite %	<0,4

5.1.3. Tabular Alümina

Bu tez çalışmasında kullanılan tabular alümina refrakter hammaddesi kullanılmıştır. Tabular alüminanın kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.3.'de verilmiştir. Çalışmada Tabular alümina 0.1- 5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak harmana ilave edilmiştir.

Çizelge 5.3. Çalışmada kullanılan Tabular alüminanın kimyasal ve fiziksel bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Al ₂ O ₃	99,31
Fe ₂ O ₃	0,03
CaO	0,02
TiO ₂	0,05
SiO ₂	0,41
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	3,44
Porozite %	6,09

5.1.4. Rotary Boksit

Bu tez çalışmasında kullanılan Rotary Boksit refrakter hammaddesi kullanılmıştır. Rotary Boksitin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.4.'de verilmiştir. Çalışmada rotary boksit 0.1- 5 mm tane boyutu aralıklarında ve pudra (pan) olarak harmana ilave edilmiştir.

Çizelge 5.4. Çalışmada kullanılan Rotary boksitin kimyasal ve fiziksel bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Al ₂ O ₃	89,54
Fe ₂ O ₃	1,81
CaO	0,2
TiO ₂	4,1
SiO ₂	3,12
Fiziksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	3,26
Porozite %	5,27

5.1.5. Reaktif Alümina

Bu tez çalışmasında kullanılan reaktif alümina refrakter hammaddesi kullanılmıştır. Reaktif alüminanın kimyasal bileşimi Çizelge 5.5.'de verilmiştir. Reaktif alümina Pudra (1-1,5 mikron) olarak harmana ilave edilmiştir.

Çizelge 5.5. Çalışmada kullanılan Reaktif alüminanın kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Al ₂ O ₃	99,8
Fe ₂ O ₃	0,02
CaO	0,02
SiO ₂	0,03
MgO	0,06

5.1.6. Kalsine Alümina

Bu tez çalışmasında kalsine alümina refrakter hammaddesi kullanılmıştır. Kalsine alüminanın kimyasal bileşimi Çizelge 5.6.'da verilmiştir. Kalsine alümina pudra (5-6 mikron) olarak harmana ilave edilmiştir.

Çizelge 5.6. Çalışmada kullanılan Kalsine alüminanın kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Al ₂ O ₃	99,5
Fe ₂ O ₃	0,03
CaO	0,02
SiO ₂	0,03
MgO	0,01
Na ₂ O	0,15

5.1.7. Silisyum Karbür

Bu tez çalışmasında SiC refrakter hammaddesi kullanılmıştır. SiC 'ün kimyasal bileşimi Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Çalışmada kullanılan SiC'nin kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
SiC	95
SiO ₂	4,3
Fe ₂ O ₃	0,2
C	0,5

5.1.8.Grafit

Tez çalışmasında amorf ve flake grafit kullanılmıştır. Amorf grafit 1 mikron, flake grafit ise 150 mikron olarak harmana ilave edilmiştir.

Kullanılan grafitlerin kimyasal bileşimi Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Çalışmada kullanılan amorf ve flake grafitin kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim	%
C	95
SiO ₂	2,5
Al ₂ O ₃	1,5
Fe ₂ O ₃	0,3
CaO	0,4
MgO	0,2

5.1.9. Mikrosilika

Bu tez çalışmasında akışkanlığı artırmak amacıyla mikrosilika kullanılmıştır. Mikrosilikanın kimyasal bileşimi Çizelge 5.9.'da verilmiştir. Mikrosilika, harmana pudra olarak ilave edilmiştir.

Çizelge 5.9. Çalışmada kullanılan mikro silikanın kimyasal bileşimi fiziksel bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
SiO ₂	99,71
C	0,2
Al ₂ O ₃	0,09

5.1.10. Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Bu tez çalışmasında bağlayıcı olarak Secar 71 kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmıştır. Kullanılan kalsiyum alüminat çimentonun kimyasal bileşimi Çizelge 5.10.'da verilmiştir. Çimento harmana pudra olarak ilave edilmiştir

Çizelge 5.10. Çalışmada kullanılan kalsiyum alüminat çimentonun kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Al ₂ O ₃	69,5-71,5
Fe ₂ O ₃	0,3
CaO	27-29
TiO ₂	0,1
SiO ₂	0,8
Na ₂ O- K ₂ O	0,5
MgO	0,3

5.1.11. Metalik Silis

Bu tez çalışmasında metalik silis kullanılmıştır. Metalik silisin kimyasal bileşimi Çizelge 5.11.'de verilmiştir. Metalik silis pudra (20 mikron) olarak harmana ilave edilmiştir.

Çizelge 5.11. Çalışmada kullanılan metalik silisin kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
Si	>99

5.1.12. Dispersan (Dağıtıcı)

Harmana dispersan olarak sodyum tripolifosfat (STTP) Bu malzeme refrakter malzemenin akış özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır.

5.2. NUMUNELERİNİN ÜRETİMİ VE SINIFLANDIRILMASI

Numunelerin üretiminde ilk olarak istenen tane boyutu ve oranlarda hammaddeler hazırlanmıştır. 8 farklı harman reçetesi oluşturulmuştur. Kullanılan hammaddeler ve yüzdeleri Çizelge 5.12.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.12. Hazırlanan 8 farklı harmanın kompozisyonu.

% Ağırlıkça	Kahverengi Ergimiş Alümina	Tabular Alümina	Boksit	Kalsine Alümina	Reaktif Alümina	Beyaz Ergimiş Alümina	SiC	Çimento	C(Amorf)	Metalik Silis	Mikro Silika	C(Flake)	STTP
NUMUNE 1	73						20	1	4	1	1		
NUMUNE 2		73					20	1	4	1	1		
NUMUNE 3			73				20	1	4	1	1		
NUMUNE 4			63	10			20	1	4	1	1		
NUMUNE 5			63		10		20	1	4	1	1		
NUMUNE 6			63	10			20	1		1	1	4	
NUMUNE 7						73	20	1		1	1	4	
NUMUNE 8	73						20	1	4	1	1		0,5

Hazırlanan harmanlar Hobart A200 tipi karıştırıcı ile %6 su oranıyla karıştırılarak vibrasyon altında önceden yağlanmış 5x5x5 cm boyutlarında kalıplara dökülmüştür. 3 dakika vibrasyon uygulanan numuneler priz aldıktan sonra 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. 110°C’de Heraeus marka etüvde 24 saat kurutulduktan sonra ProthermTM marka fırında 10°C/dak ısıtma hızıyla 1450°C’ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat süreyle sinterlenmiştir. Daha sonra numuneler oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterleme yapıldıktan sonra numunelerin görünür gözeneklilikleri ve yığın yoğunlukları ölçülmüş olup ayrıca bu numuneler cüruf testi ve soğuk basma mukavemeti testlerine tabi tutulmuştur. Açık gözeneklilik, yığın yoğunluk ve soğukta basma mukavemeti gibi fiziksel testler için 5x5x5 cm boyutlarında kübik, cüruf korozyonu testi için ise aynı boyutta fakat potalı numuneler hazırlanmıştır.

5.3. NUMUNELERE YAPILAN TESTLER

5.3.1. Porozite ve Yığın Yoğunluk Testleri

Refrakter malzemelerin porozite miktarı hesaplanmasında DIN 51056 standardı kullanılmıştır. Malzemelerin 110°C ve 1450°C sonrası yığın yoğunluğu ve porozite miktarları tespit edilmiştir.

Kurutulmuş numuneler için; 5x5x5 cm boyutlarında kalıplara dökülüp hazırlanmış numuneler 110°C’de 24 saat kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları terazide tartılıp kaydedilmiştir. Daha sonra içi su dolu bir kaptaki 3 saat süre ile kaynamaya bırakılmışlardır. 3 saat sonunda kabın sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi beklenip numunelerin yaş ağırlıkları kaydedilmiştir. Bir sonraki aşama olarak numuneler içi su dolu bir kaptaki askıda bırakılarak askıdaki ağırlıkları alınmıştır.

Sinterlenmiş numuneler için; 5x5x5 cm boyutlarında kalıplara dökülüp hazırlanmış numuneler 110°C’de 24 saat kurutulduktan sonra 1450°C’de 5 saat pişirilmiştir. Sinterlenen numunelerin kuru ağırlıkları terazide tartılıp kaydedilmiştir. Daha sonra içi su dolu bir kaptaki 3 saat süre ile kaynamaya bırakılmışlardır. 3 saat sonunda kabın sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi beklenip numunelerin yaş ağırlıkları

kaydedilmiştir. Bu numuneler daha sonra içi su dolu bir kapta askıda bırakılarak askıdaki ağırlıkları alınmıştır.

DIN 51056 standardına göre yapılan porozite hesaplanması eşitlik 5.1.'de verilmiştir.

$$\% \text{ Açık gözenek} = [(M_D - M_K) / (M_D - M_A)] \times 100 \quad (5.1)$$

M_D : Su ile doymuş ağırlık (g)

M_K : Kuru ağırlık (g)

M_A : Askı ağırlığı (su içindeki ağırlığı) (g)

DIN 51065 standardına göre yoğunluk hesaplama yöntemleri:

$$d_b = [(M_K) / (M_D - M_A)] \times \rho_{su}$$

d_b : Bulk yoğunluk (g/cm^3)

ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (g/cm^3)

5.3.2. Soğukta Basma Dayanımı Testi

Soğuk basma mukavemeti testi DIN 51067'ye uygun olarak yapılmıştır. SBM testleri, 200 tonluk Atom Teknik marka cihazda yapılmıştır. Eşitlik 5.2.'de soğuk basma mukavemeti değerinin hesaplanmasında yararlanılan formül gösterilmiştir.

$$\sigma_{sbm} = P_{maks.} / F_o \quad (5.2)$$

σ_{sbm} = Soğukta basma mukavemeti (kg/cm^2)

P_{maks} = Kırılma anındaki pres basıncı (kg)

F_o = Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (cm^2)

5.3.3. Cüruf-Refrakter Korozyon Testi

Üretilen dökülebilir refrakter numunelerinin cüruf dayanımının nasıl gerçekleştiğini görmek ve oluşacak korozyonun mekanizmasını ortaya koymak için Pota Yöntemi diye bilinen DIN 51069-2 standardına uygun olarak cüruf–refrakter korozyon testleri uygulanmıştır.

Dökülebilir numunelerin cüruf dayanımı testlerinde kullanılmak üzere Kardemir AŞ.'den temin edilmiş olan yüksek fırın cürufu kullanılmıştır. Deneylerde, cüruf etkinliğini arttırmak için öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Agat havanda öğütülen cüruf, 100 µm elekte elenmiş ve elek altı kullanılmak üzere ayrılmıştır. Deneylerde kullanılan cürufün kimyasal bileşimi Çizelge 5.12.'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Yüksek fırın cürufunun kimyasal bileşimi (%Ağ.).

SiO₂	39,7	FeO	0,6
CaO	36,8	S	0,5
Al₂O₃	9,5	K₂O	1,2
MgO	7	Na₂O	0,4
MnO	2,5	TiO₂	1,8

DIN 51069-2'ye göre hazırlanmış dökülebilir pota numuneleri, içlerine cüruf şarjı yapılmış olarak, ProthermTM adlı yüksek sıcaklık fırınında 10°C/dak. ısıtma hızıyla 1450°C'de 5 saat süre ile pişirilmiş ve böylece üretim şartlarındakine benzer şekilde cürufun refrakter üzerinde etkileşimi sağlanmıştır. Daha sonra cürufle etkileşmiş numuneler, DIN 51069-2'de belirtildiği gibi elmas testere ile ortadan ikiye kesilerek, cürufun refrakter üzerinde etkileşime girdiği korozyon yüzeyleri ortaya çıkarılmıştır.

Cüruf korozyonunun mikroskopik araştırmaları için taramalı elektron mikroskobu(SEM) ve EDS analizlerinden yararlanılmıştır. 1450°C'deki sıcak (cüruf bölgesi) ve soğuk (cürufsuz bölge) analiz sonuçları elde edilmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. POROZİTE VE YIĞIN YOĞUNLUK SONUÇLARI

Dökülebilir refrakterlere ait yığın yoğunluk sonuçları Çizelge 6.1.'de, porozite sonuçları Çizelge 6.2.'de sunulmuştur.

Çizelge 6.1. 1450°C 'de 5 saat sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş (110°C de kurutulmuş) numune gruplarına yapılan yığın yoğunluk testi sonuçları (g/cm³).

Numune Adı	110 °C	1450°C
Numune 1	2,82	2,81
Numune 2	2,65	2,69
Numune 3	2,56	2,54
Numune 4	2,57	2,60
Numune 5	2,70	2,68
Numune 6	2,57	2,59
Numune 7	2,50	2,52
Numune 8	2,66	2,60

Çizelge 6.2. 1450°C 'de sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş (110°C de kurutulmuş) numune gruplarına yapılan porozite testi sonuçları (%).

Numune Adı	110°C	1450°C
Numune 1	22,73	19,69
Numune 2	23,81	21,8
Numune 3	22,22	21,59
Numune 4	21,22	20,75
Numune 5	18,63	16,21
Numune 6	22,7	21,38
Numune 7	30	29
Numune 8	25,5	25,4

Çizelge 6.1’de verilen sinterleme öncesi ve sonrasında numunelerin yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında, genel olarak değerin birbirine yakın olduğu ve sinterleme sonrasında yoğunlukların $2,52-2,81\text{gr/cm}^3$ arasında değiştiği görülmektedir. Çizelge 6.2’de verilen numunelerin porozite değerleri karşılaştırıldığında, sinterleme sonrası porozite oranlarının %0,39-%13,37 arasında düştüğü ve porozite oranlarının %19,69-%29 arasında dağıldığı tespit edilmiştir.

6.2. SOĞUKTA BASMA DAYANIMI SONUÇLARI

Dökülebilir refrakterlere ait soğukta basma dayanım sonuçları Çizelge 6.3.’de sunulmuştur.

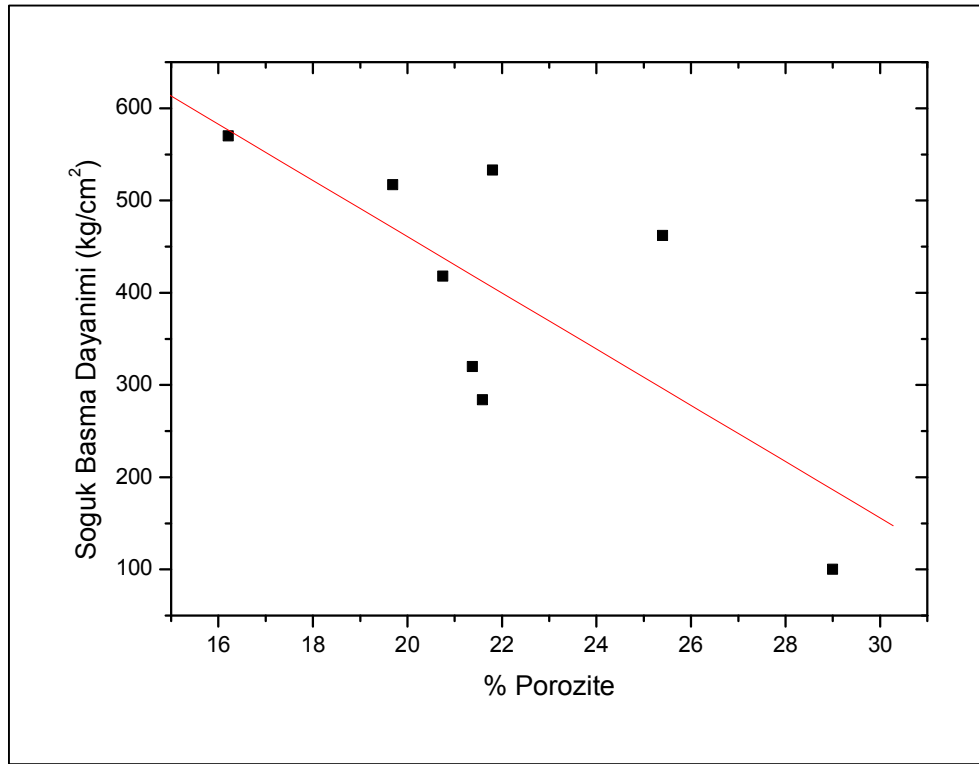
Çizelge 6.3. 1450°C ‘de sinterlenmiş ve hiç sinterlenmemiş (110°C de kurutulmuş) numune gruplarına yapılan SBD testi sonuçları (kg/cm^2).

Numune Adı	110°C	1450°C
Numune 1	87	517
Numune 2	71	533
Numune 3	72	284
Numune 4	87	418
Numune 5	144	570
Numune 6	70	320
Numune 7	30	100
Numune 8	89	462

Numunelerin sinterleme öncesi ve sonrası basma dayanımları karşılaştırıldığında, bütün numunelerin sinterleme sonrası basma dayanımlarının önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. En küçük artış 3,33 kat ile Numune 7’de ve en büyük artışın 7,51 kat ile Numune 2’de olduğu gözlenmiştir. Sinterleme sonrası basma dayanımlarındaki artışları;

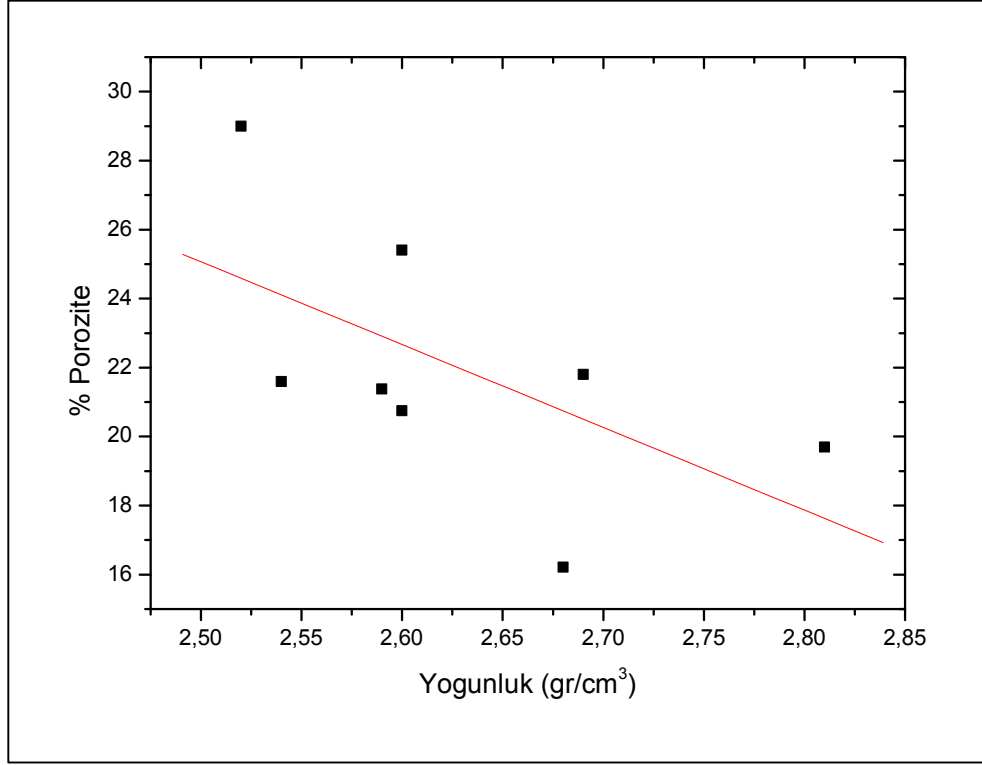
- 1- Kimyasal bileşenlerdeki farklılıklar örneğin kahverengi ergimiş alumina (Numune 1) ve beyaz ergimiş alumina (Numune 7) gibi,

- 2- Sinterleme sonrası bileşenler arasında kuvvetli bağların ve bileşiklerin oluşması örneğin Mullite oluşumu gibi,
- 3- Bileşiklerin oranı ve dağılımı,
- 4- Porozite oranı gibi faktörlerin etkilediği düşünülmektedir. Örneğin Numune 7, en yüksek porozite oranına ve en düşük ve basma dayanımına sahiptir. Şekil 6.1'de porozite oranı ile soğuk basma dayanımının değişimi gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi soğuk basma dayanımı artan porozite ile düşmektedir.

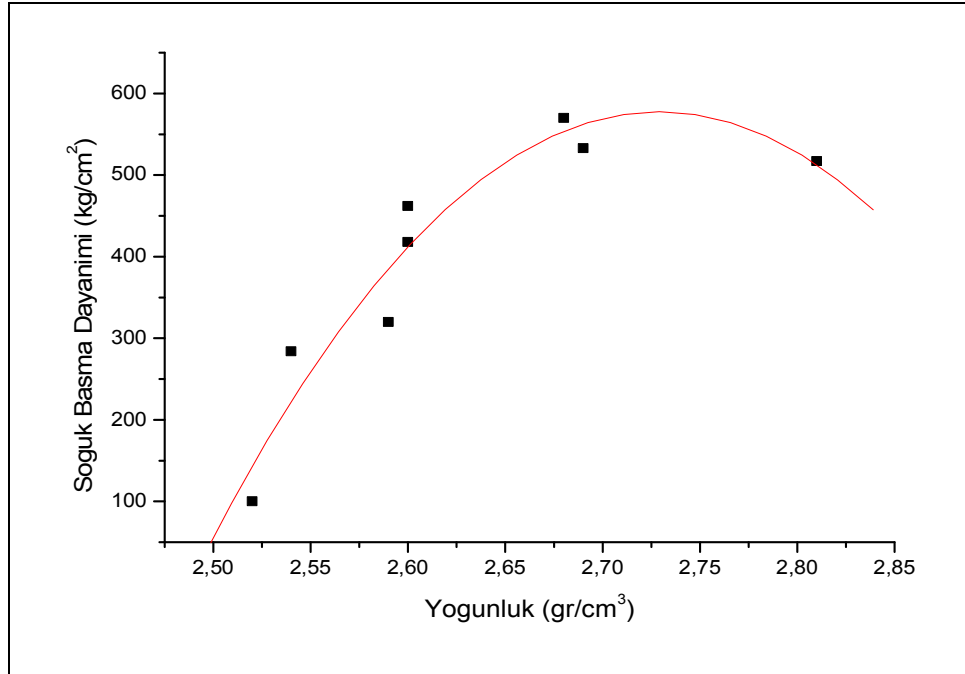


Şekil 6.1. Sinterleme sonrası refrakterlerin porozite ve soğuk basma dayanım değerlerinin dağılımı.

Refrakter malzemelerin sinterleme sonrası yoğunluk-porozite ve yoğunluk-soğuk basma dayanımı ilişkisi şekil 6.2 ve şekil 6.3'de sunulmuştur. Yoğunluk - % porozite grafiği incelendiğinde, yoğunluk ve porozitenin ters orantılı olarak değiştiği yani porozite arttıkça yoğunluğun düştüğü görülmektedir. Yoğunluk – soğuk basma dayanımı grafiği incelendiğinde, basma dayanımının yoğunluk ile polinomsal bir bağıntı ile arttığı görülmektedir.



Şekil 6.2. Sinterleme sonrası numunelerin yoğunluk - porozite değerlerinin değişimi.



Şekil 6.3. Sinterleme sonrası numunelerin yoğunluk – soğuk basma dayanım değerlerinin değişimi.

6.3. CÜRUF-REFRAKTER KOROZYON TESTİ SONUÇLARI

Numunelerin korozyona uğramış bölgelerini gösteren ara yüzey fotoğrafları Şekil 6.1' de gösterilmiştir.



a) NUMUNE 1



b) NUMUNE 2



c) NUMUNE 3



d) NUMUNE 4

Şekil 6.4. Dökülebilir refrakterlerin korozyona uğramış arayüzey bölgelerinin fotoğrafları.



e) NUMUNE 5



f) NUMUNE 6



g) NUMUNE 7



h) NUMUNE 8

Şekil 6.4. (Devam ediyor).

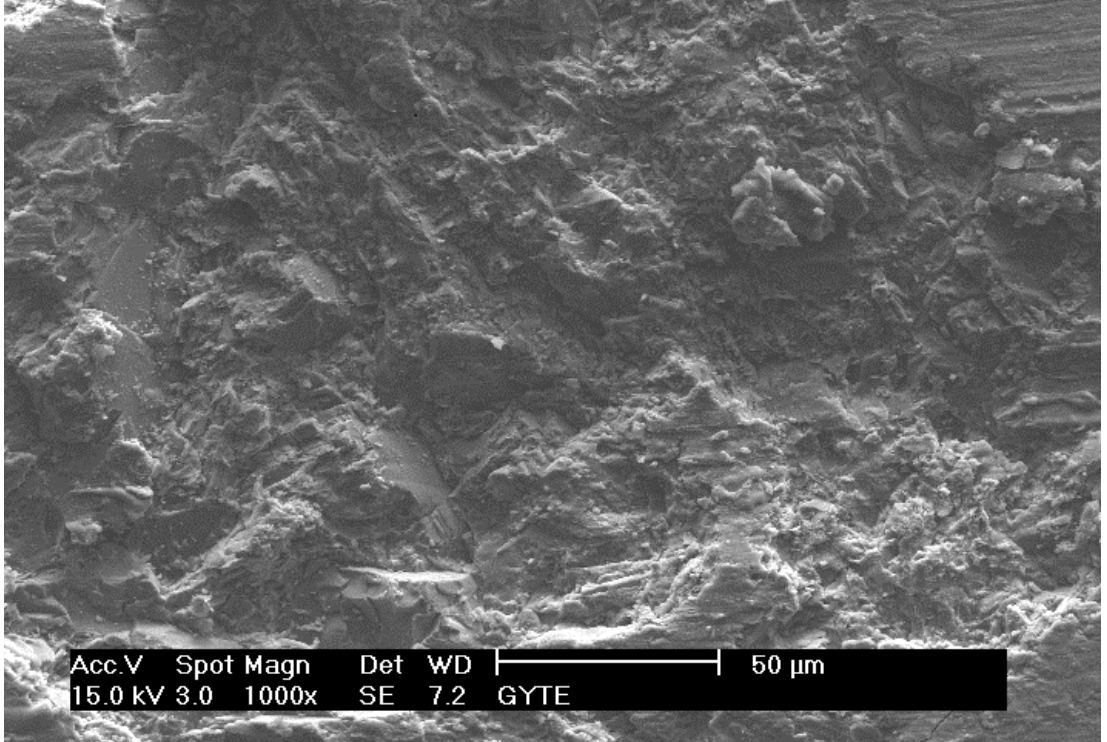
Cüruf-refrakter korozyon testi sonrası kesilen numunelerden alınan fotoğraflardan ara yüzeyin yeterince temiz ve bir çizgi şeklinde oldukça dar bir bölgeden oluştuğu görülmektedir. Bu da bize refrakterlerin cüruf korozyonuna karşı yüksek dirence sahip olduğunu ve bunun sonucunda cürufun refraktere penetrasyonunun çok düşük olduğunu ifade etmektedir.

6.4. MİKROYAPI ANALİZLERİ

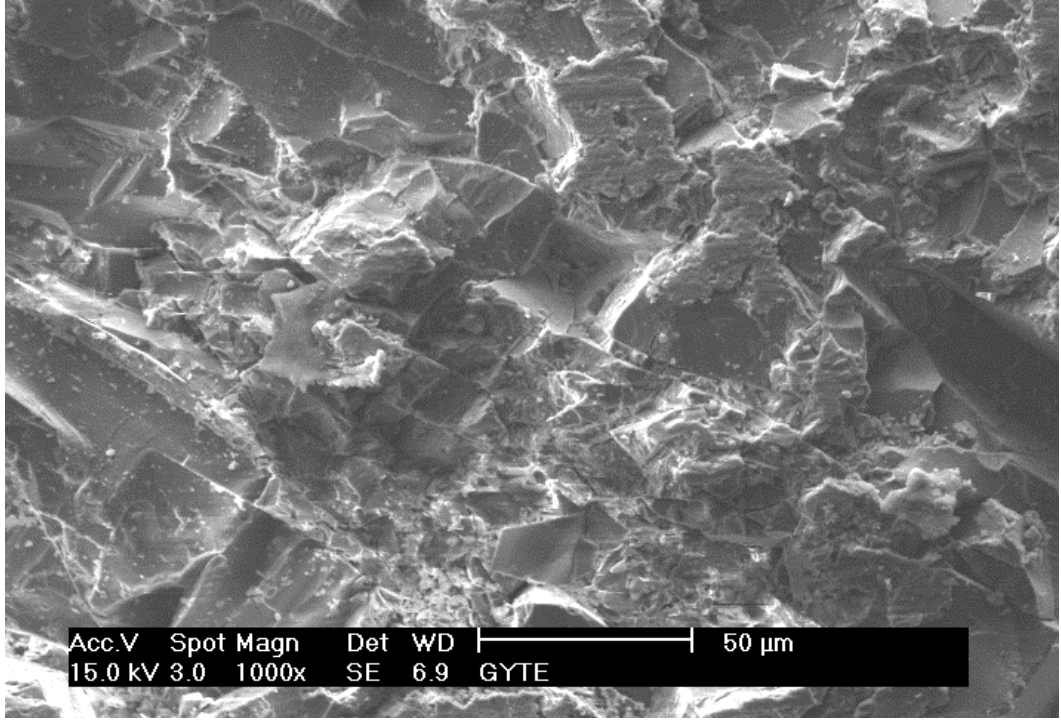
1450 °C’de 5 saat sinterlenmiş ve cüruf testi yapılmış olan her numune için Taramalı elektron Mikroskobunda (SEM) cürufun refraktere temas etmemiş kısmının mikroyapı resmi (soğuk bölge) ve cürufun refraktere ilk temas ettiği bölgenin (sıcak bölgenin yani ara yüzeyin) mikroyapı resmi çekilmiş ve bu bölgeler EDX ile incelenmiştir. Ayrıca sinterlenmiş numunelerin X- ışınları kırınımı metodu ile analizi yapılmıştır.

6.4.1. Numune 1 Mikroyapı Analizleri

Numune 1’in Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikroyapı resimleri Şekil.6.5’de, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.6’de, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.7’de gösterilmiştir.

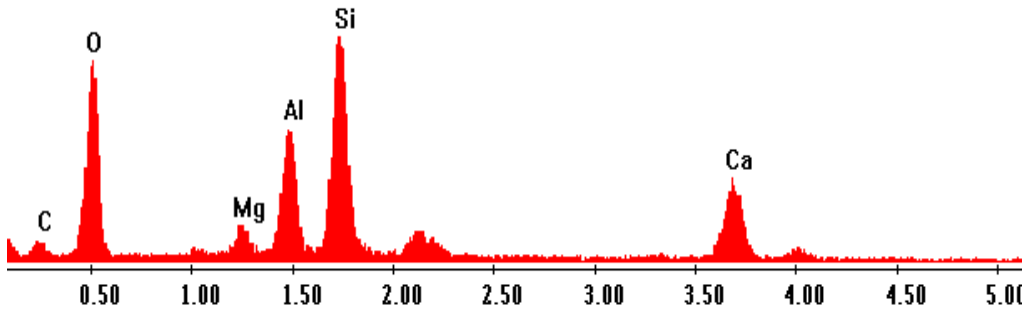


a) sıcak bölge



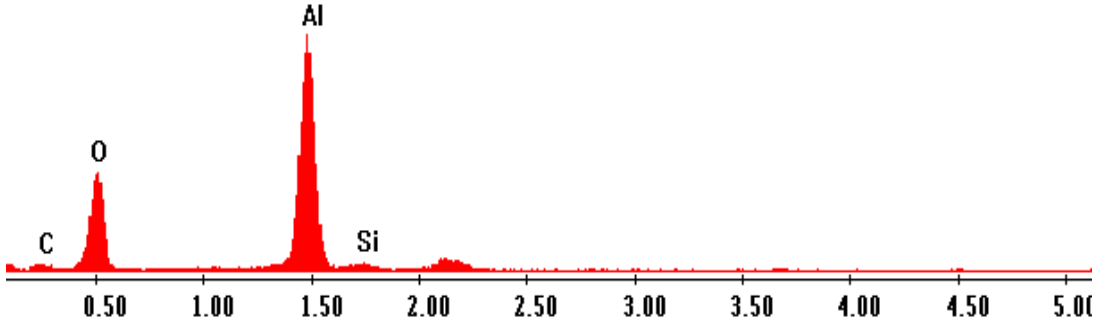
b) soğuk bölge

Şekil 6.5. Cüruf testi yapılmış numune 1'in , cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	8,38	14,39
O	38,28	49,34
Mg	2,72	2,30
Al	11,40	8,71
Si	23,10	16,96
Ca	16,13	8,30
Total	100	100

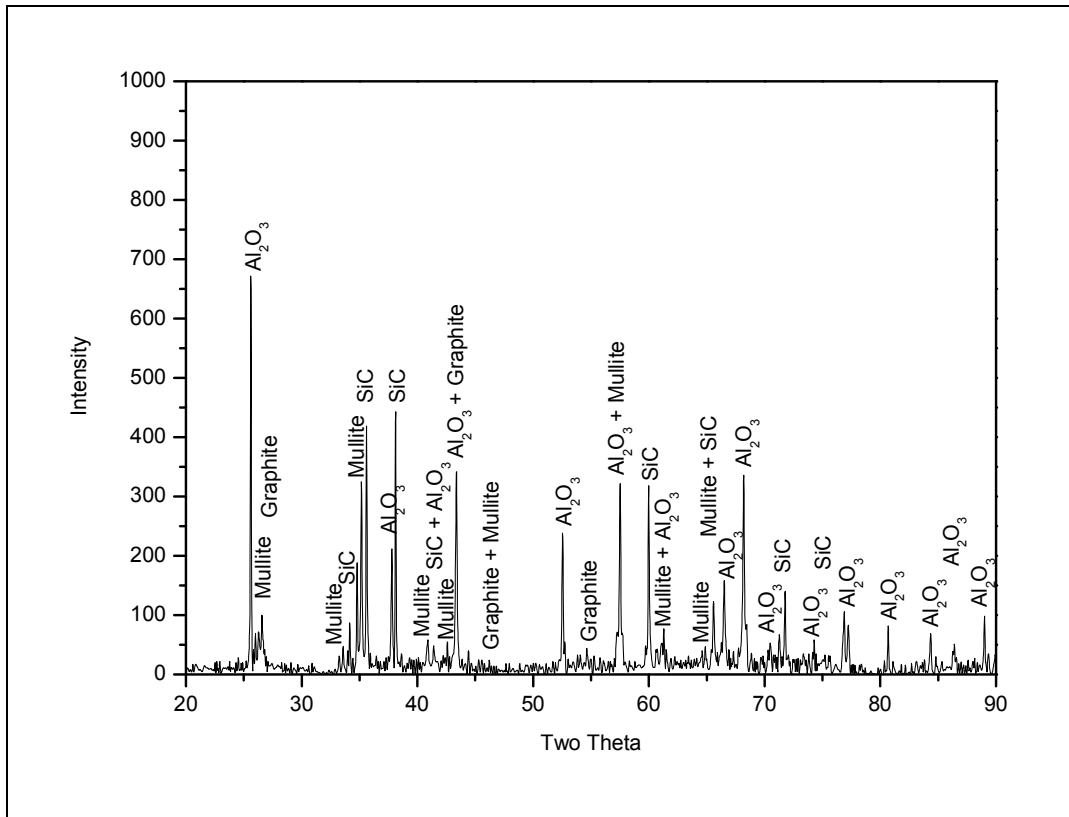
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	11,14	18,04
O	36,30	44,13
Al	50,68	36,53
Si	1,88	1
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

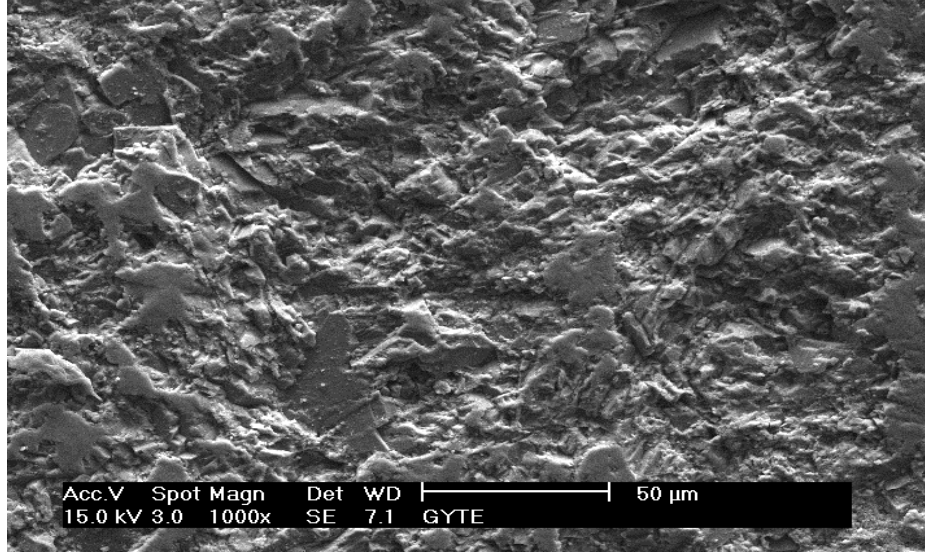
Şekil 6.6. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.



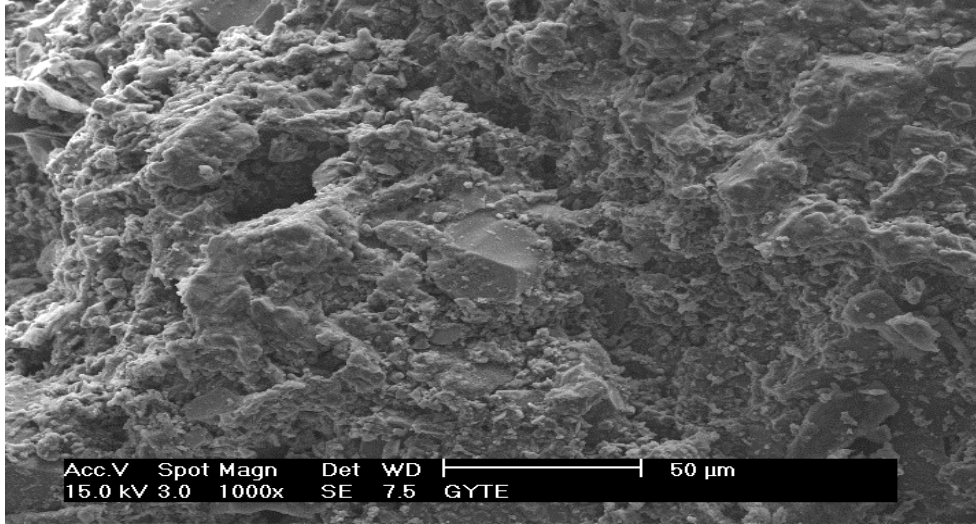
Şekil 6.7. 1450°C'de pişirilmiş numune 1'in X-ışınları analiz sonuçları.

6.4.2. Numune 2 Mikroyapı Analizleri

Numune 2'nin Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikroyapı resimleri Şekil.6.8'de, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.9'da, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.10'da gösterilmiştir.

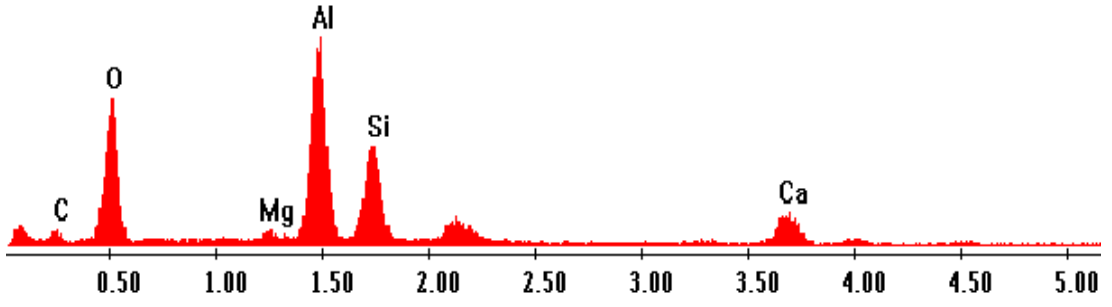


a) sıcak bölge



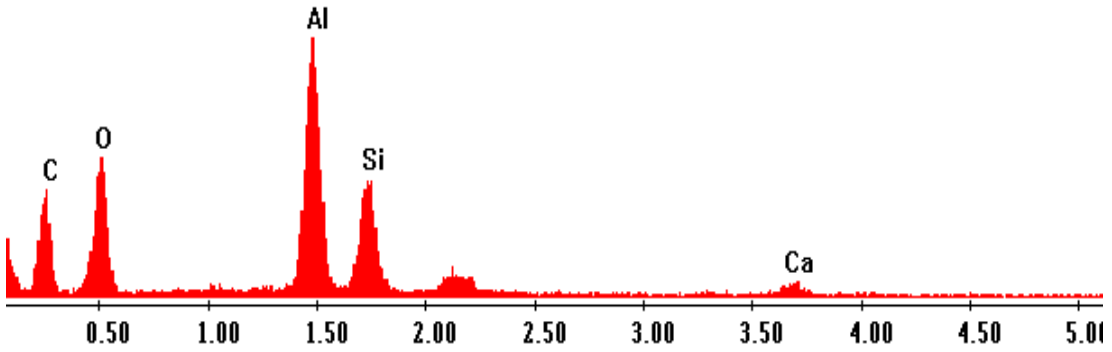
b) soğuk bölge

Şekil 6.8. Cüruf testi yapılmış numune 2'nin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	9,31	15,78
O	36,20	46,04
Mg	1,31	1,10
Al	25,96	19,51
Si	16,99	12,31
Ca	10,22	5,19
Total	100	100

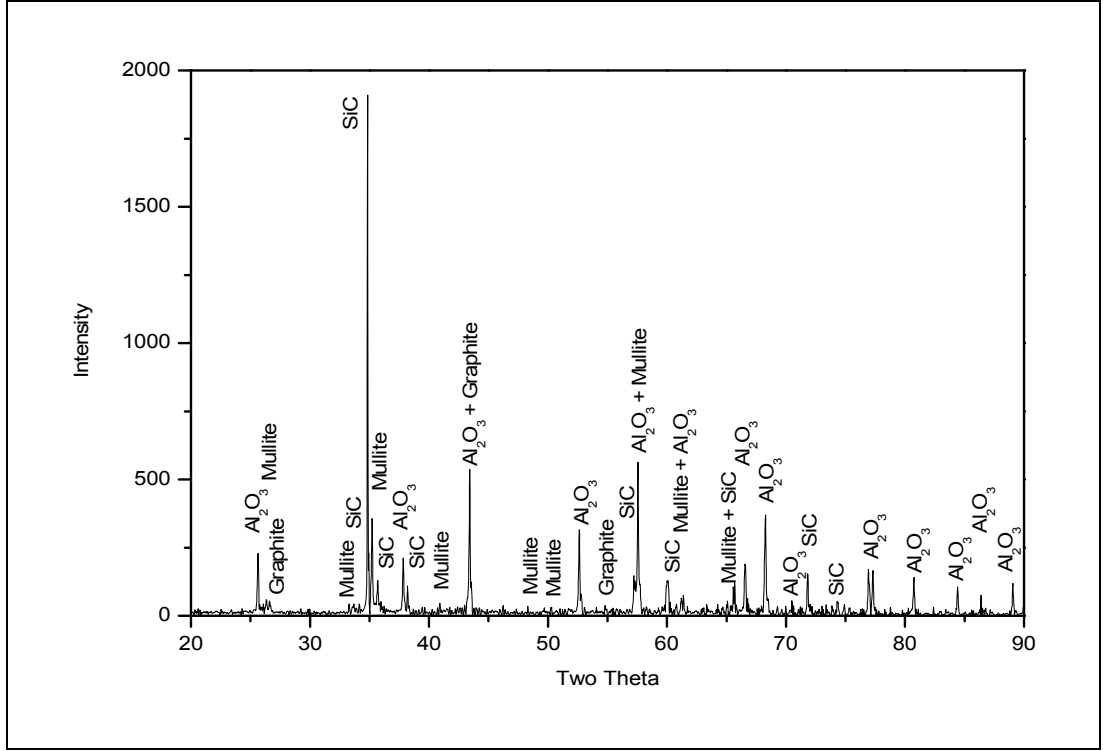
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	40,54	54,64
O	25,45	25,74
Al	19,67	11,80
Si	11,75	6,77
Ca	2,58	1,04
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

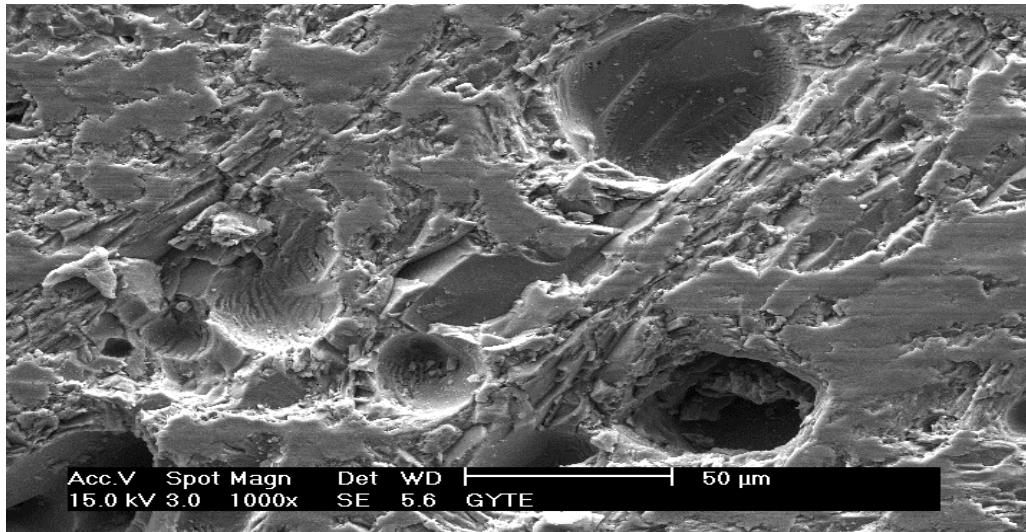
Şekil 6.9. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.



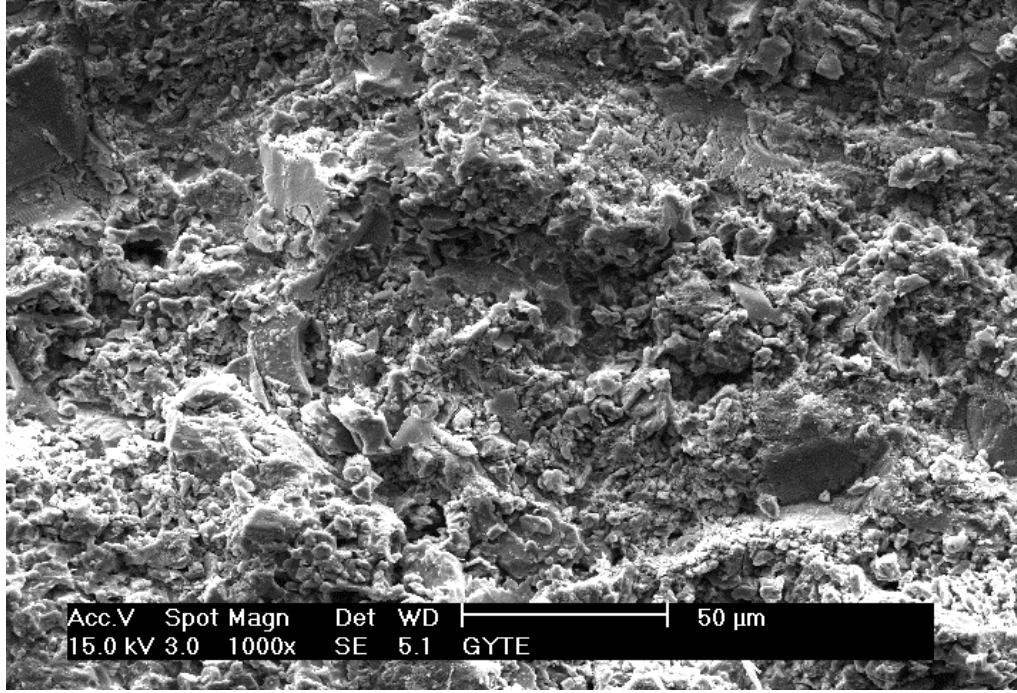
Şekil 6.10. 1450°C’de pişirilmiş 2 no.lu numunenin X-ışınları analiz sonuçları.

6.4.3. Numune 3 Mikroyapı Analizleri

Numune 3’ün Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikroyapı resimleri Şekil.6.11’de, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.12’de, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.13’de gösterilmiştir.

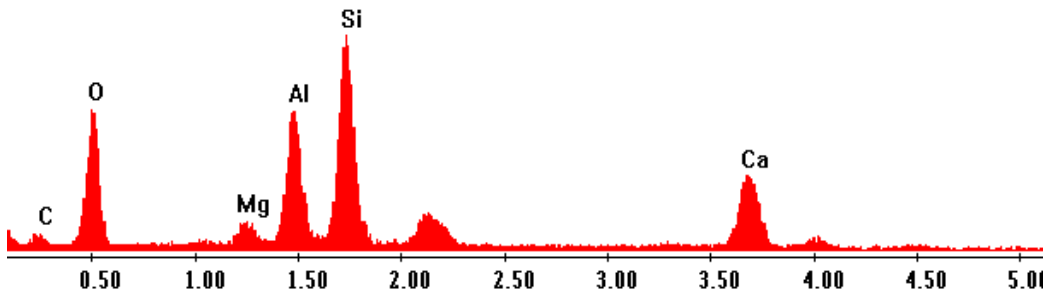


a) sıcak bölge



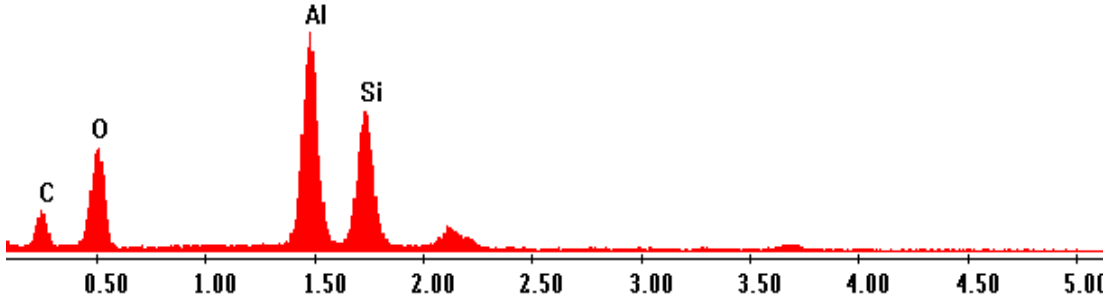
b) soğuk bölge

Şekil 6.11. Cüruf testi yapılmış numune 3'ün, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	7,13	12,86
O	32,78	44,37
Mg	2,55	2,27
Al	13,83	11,10
Si	25,09	19,35
Ca	18,62	10,06
Total	100	100

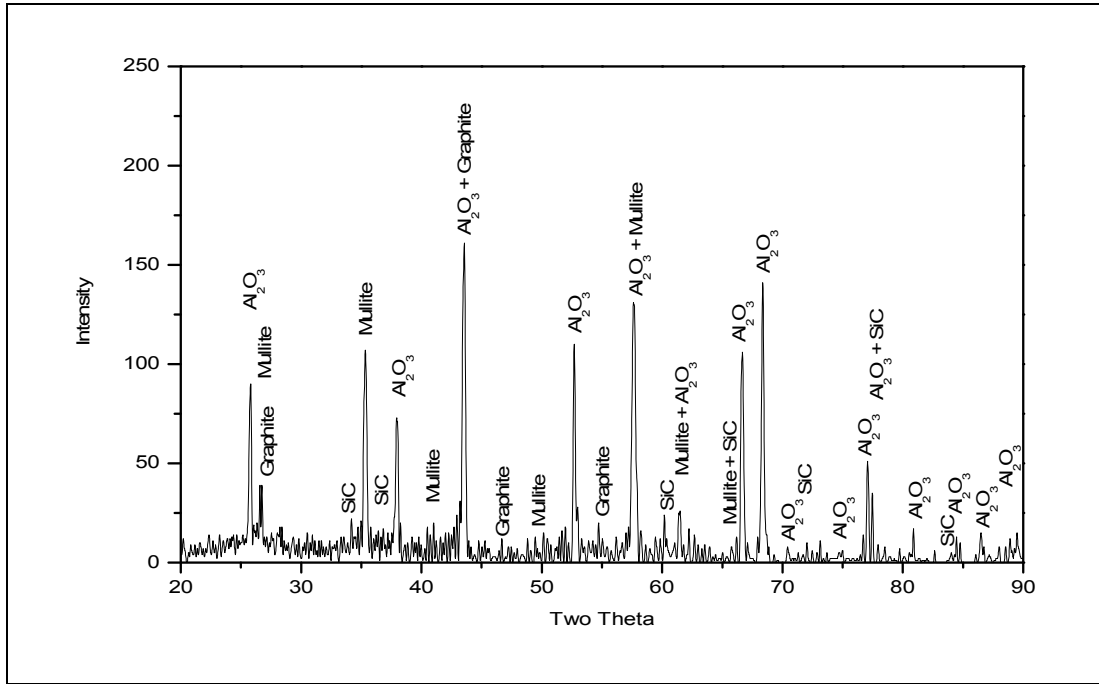
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	27,13	40,39
O	26,19	29,26
Al	24,66	16,34
Si	24,66	16,34
Ca	2,58	1,04
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

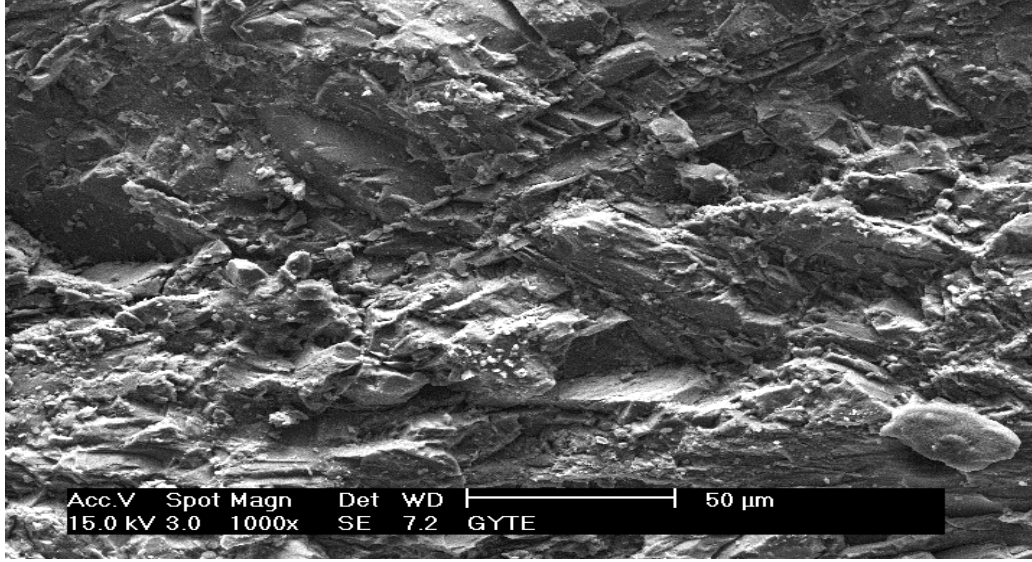
Şekil 6.12. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.



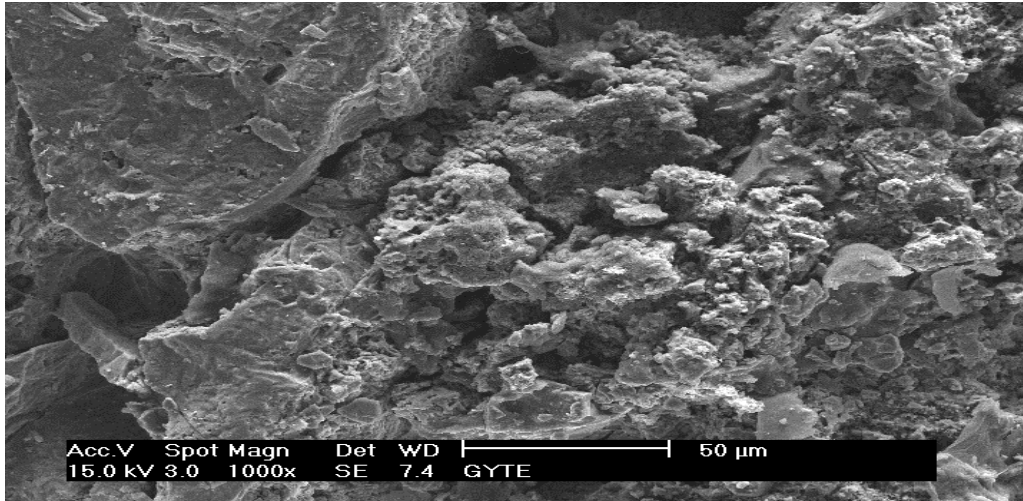
Şekil 6.13. 1450°C’de pişirilmiş 3 no.lu numunenin X-ışınları analiz sonuçları.

6.4.4. Numune 4 Mikroyapı Analizleri

Numune 4'ün Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikroyapı resimleri Şekil.6.14'de, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.15'de, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.16'da gösterilmiştir.

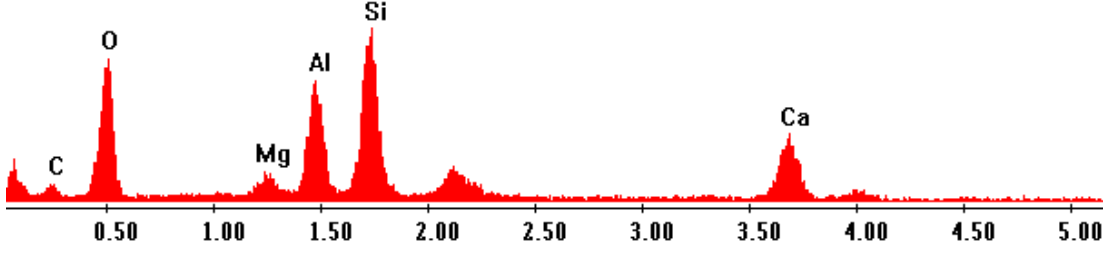


a) sıcak bölge



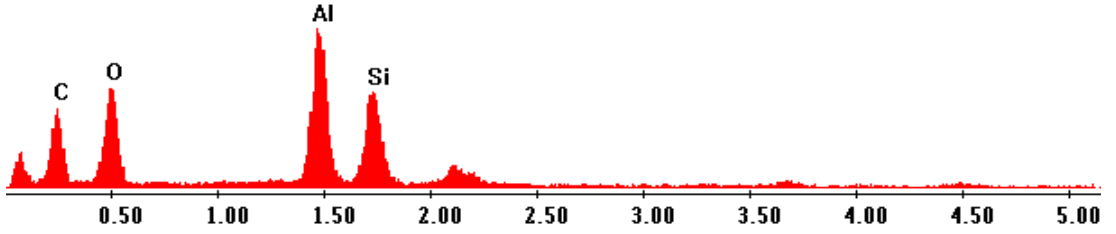
b) soğuk bölge

Şekil 6.14. Cüruf testi yapılmış numune 4'ün, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	9,21	15,91
O	35,81	46,44
Mg	2,91	2,48
Al	13,16	10,12
Si	22,20	16,40
Ca	16,72	8,65
Total	100	100

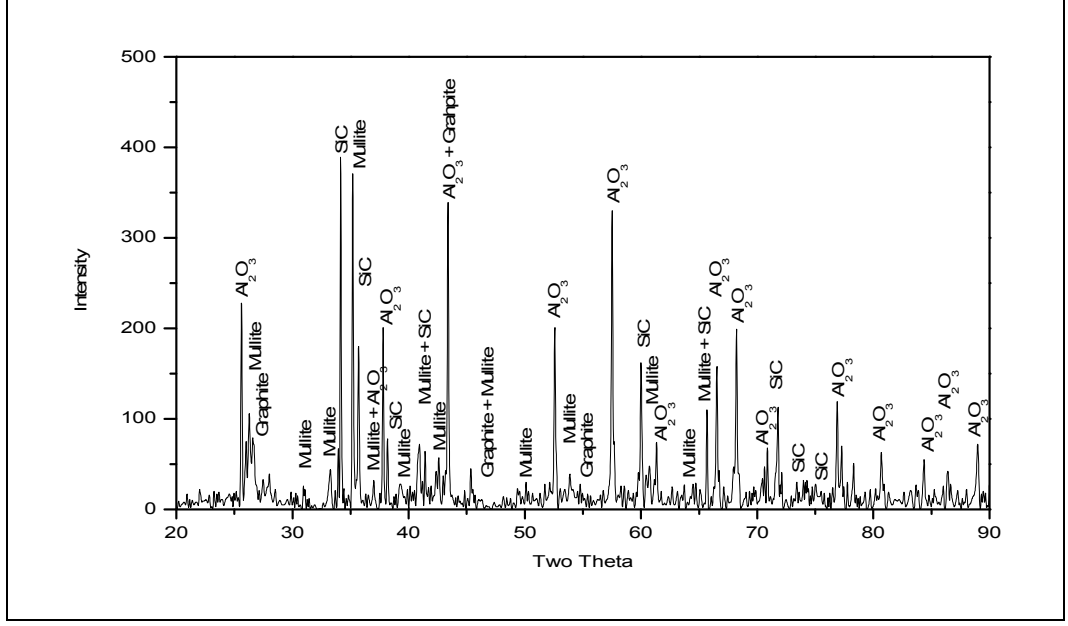
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	43,61	57,12
O	25,74	25,31
Al	17,42	10,16
Si	13,22	7,41
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

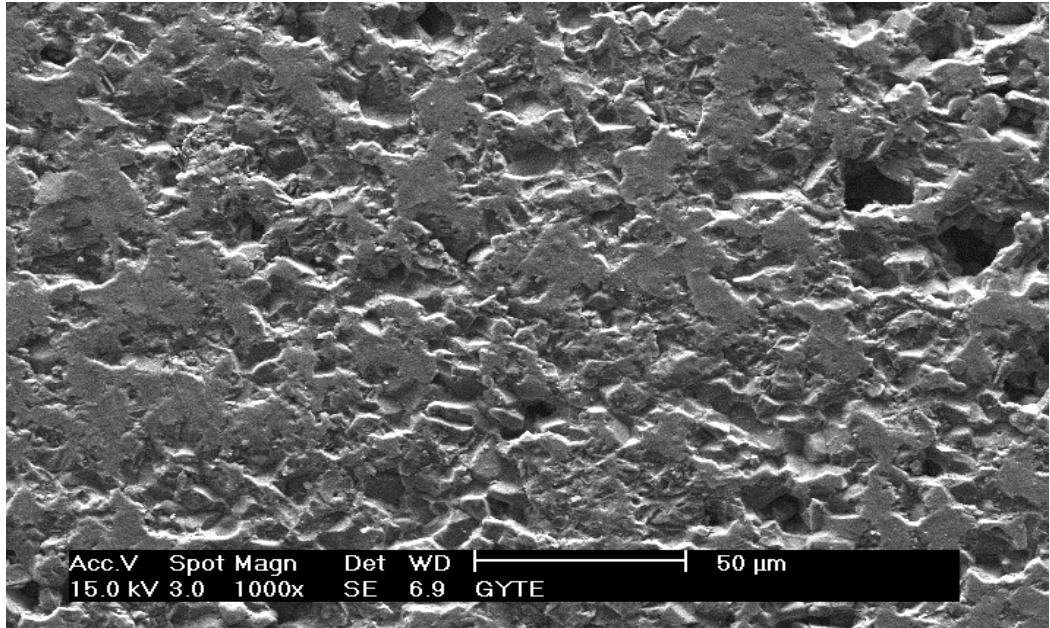
Şekil 6.15. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.



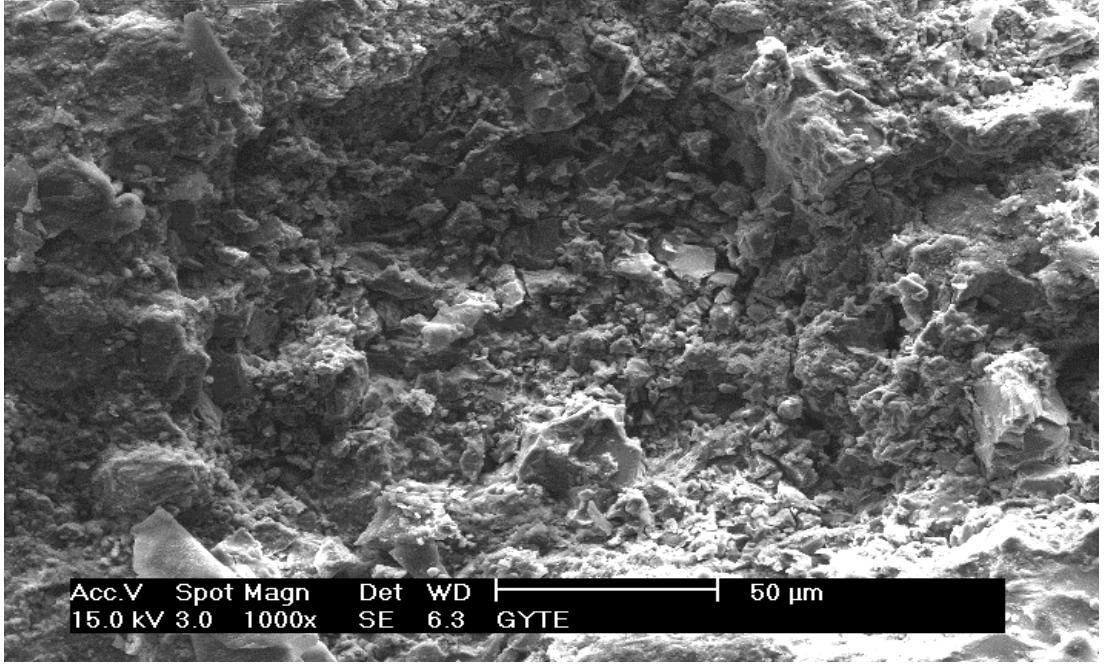
Şekil 6.16. 1450°C’de pişirilmiş 4 no.lu numunenin X-ışınları analiz sonuçları.

6.4.5. Numune 5 Mikroyapı Analizleri

Numune 5’in Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikroyapı resimleri Şekil.6.17’de, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.18’de, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.19’da gösterilmiştir.

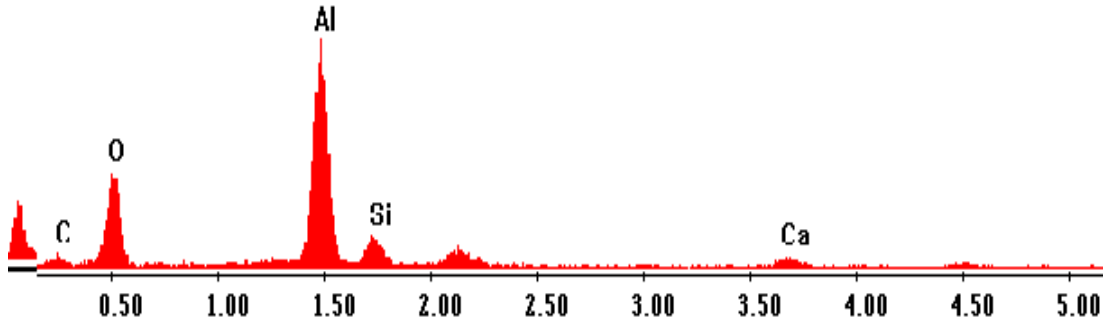


a) sıcak bölge



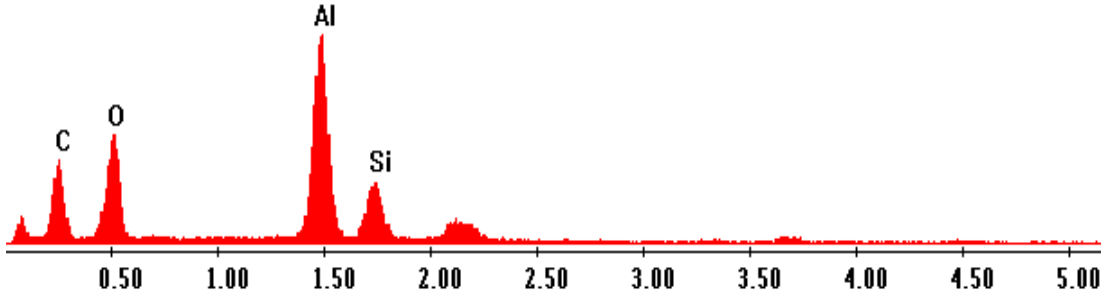
b) soğuk bölge

Şekil 6.17. Cüruf testi yapılmış numune 5'ün, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	14,05	22,69
O	33,87	41,06
Al	40,18	28,88
Si	7,83	5,40
Ca	4,07	1,97
Total	100	100

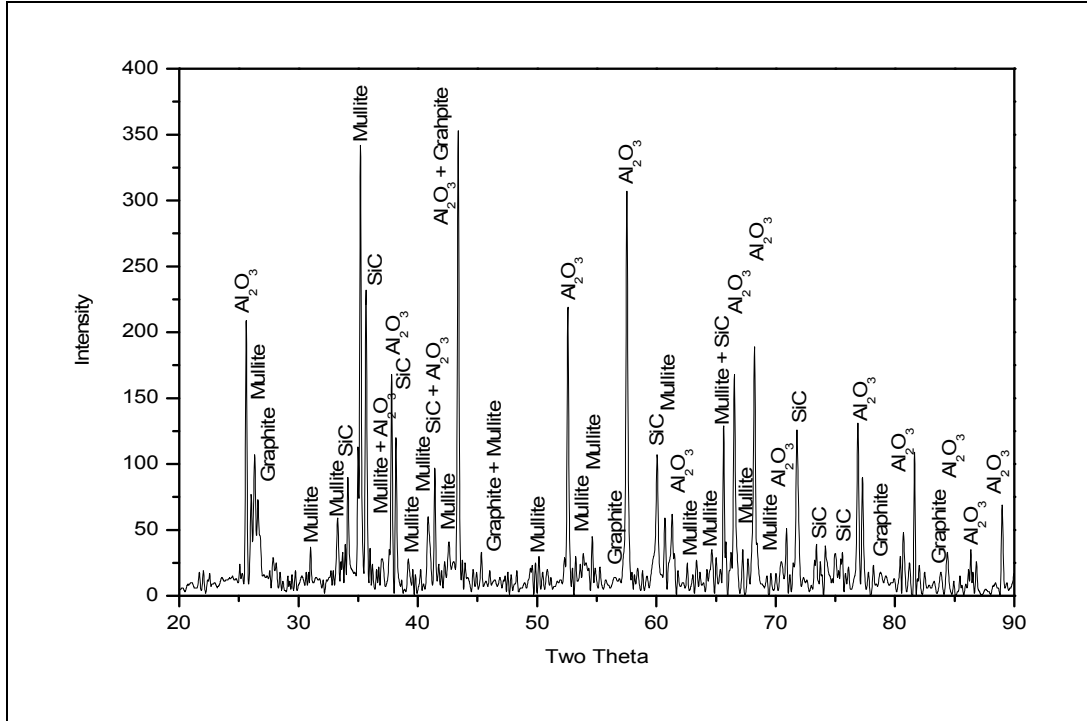
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	42,23	55,57
O	26,81	26,49
Al	22,44	13,15
Si	8,52	4,80
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

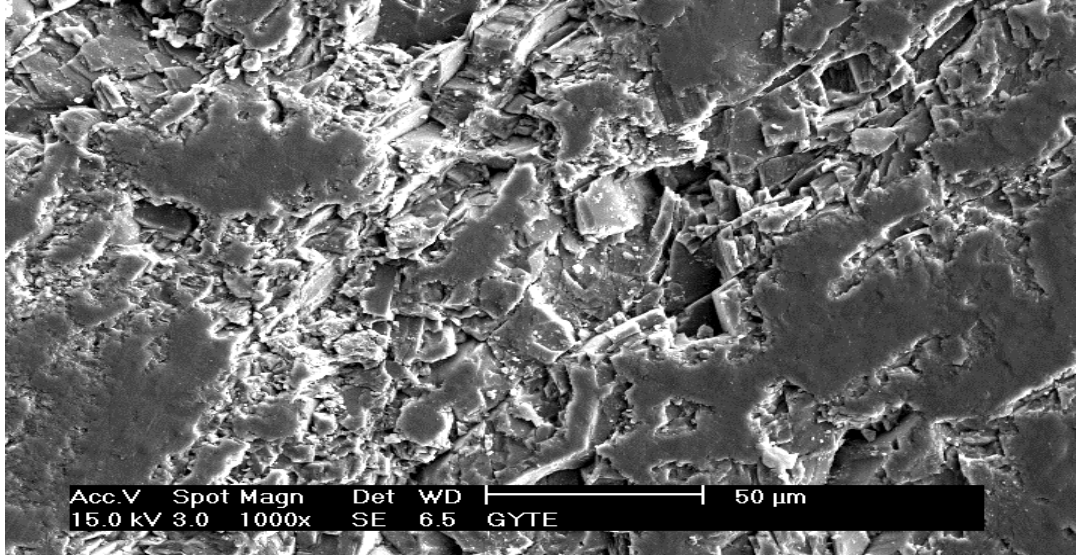
Şekil 6.18. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.



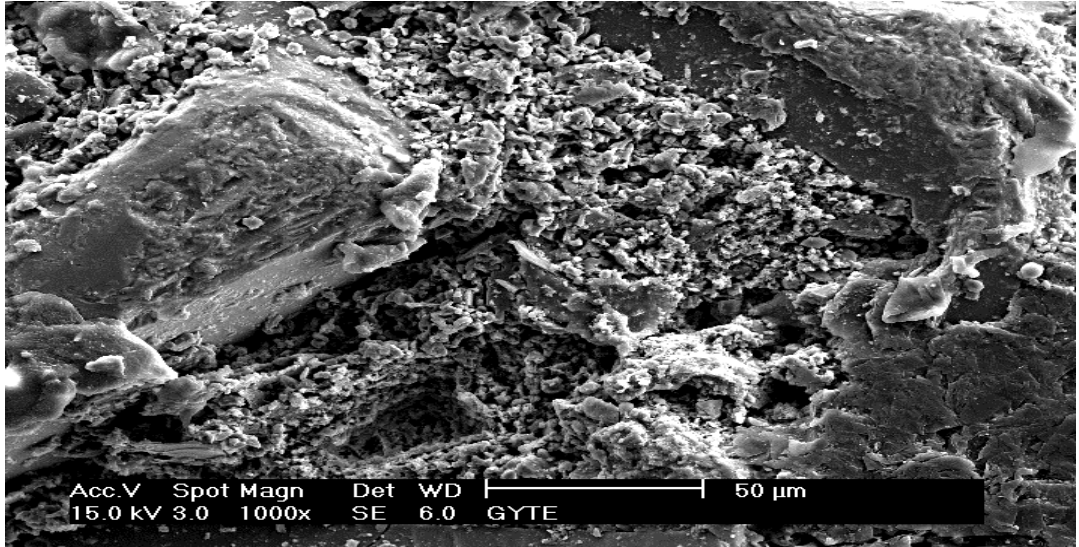
Şekil 6.19. 1450°C'de pişirilmiş 5 no.lu numunenin X-ışınları analiz sonuçları.

6.4.6. Numune 6 Mikroyapı Analizleri

Numune 6'nın Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikroyapı resimleri Şekil.6.120'de, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.21'de, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.22'de gösterilmiştir.

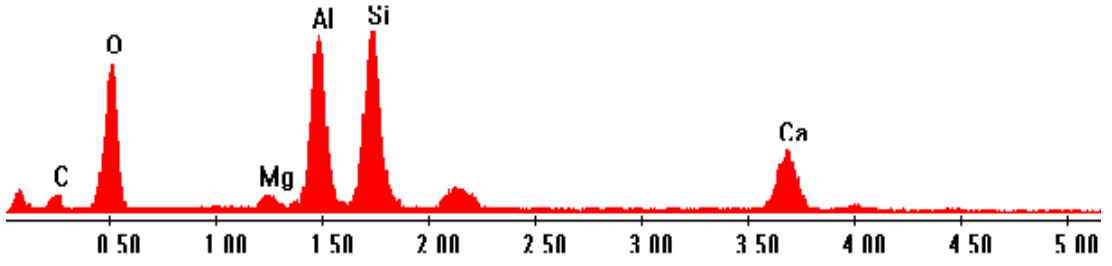


a) sıcak bölge



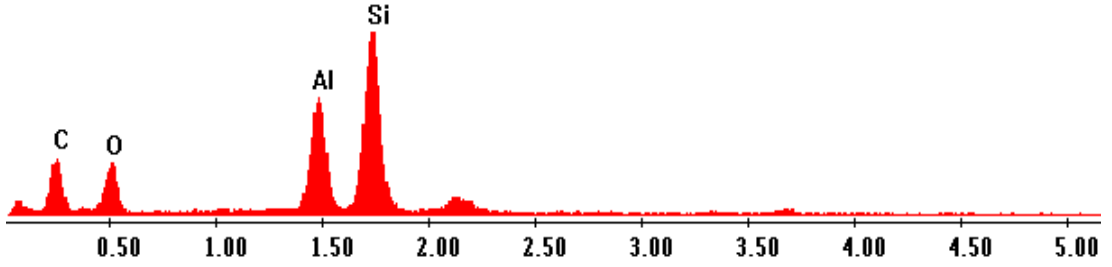
b) soğuk bölge

Şekil 6.20. Cüruf testi yapılmış numune 6'nın, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	10,02	17,37
O	33,25	43,26
Al	17,63	13,60
Mg	1,56	1,33
Si	22,29	16,52
Ca	15,25	7,92
Total	100	100

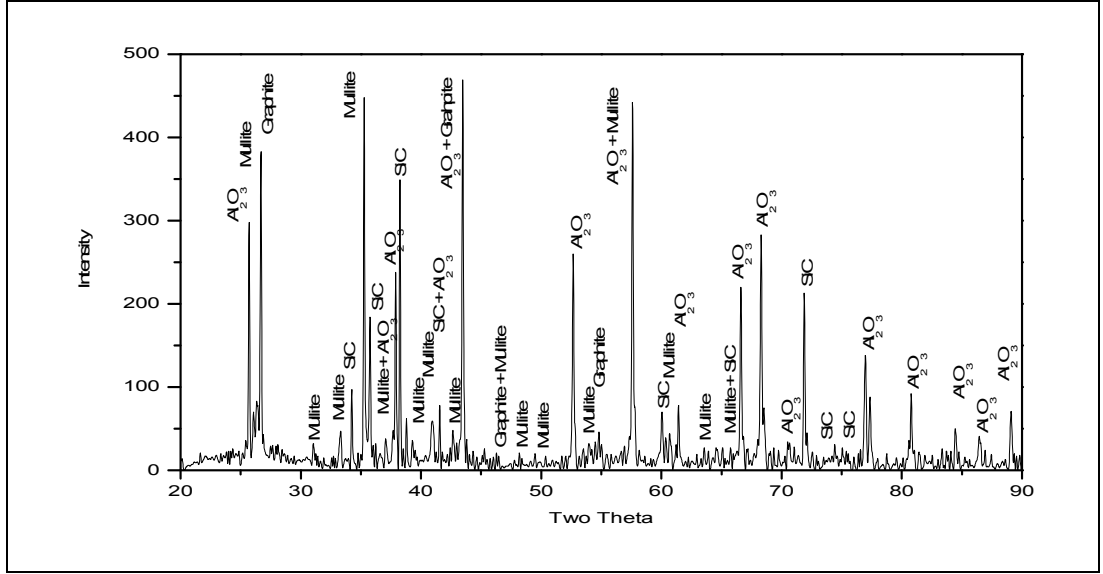
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	44,11	60,16
O	15,69	16,07
Al	13,79	8,37
Si	26,40	15,40
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

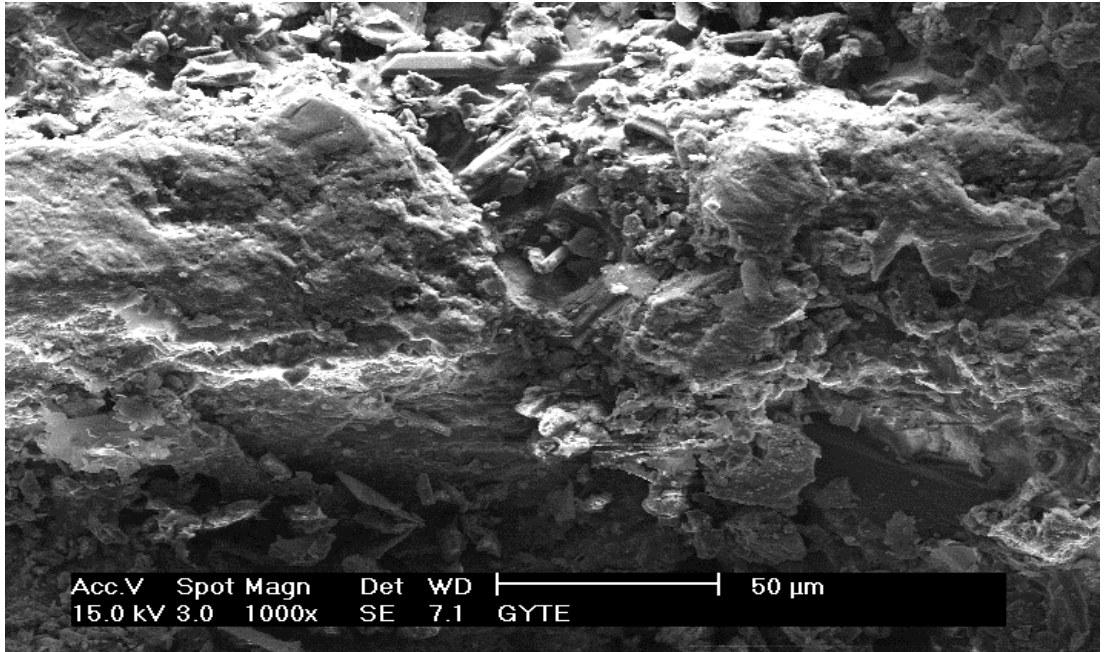
Şekil 6.21. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.



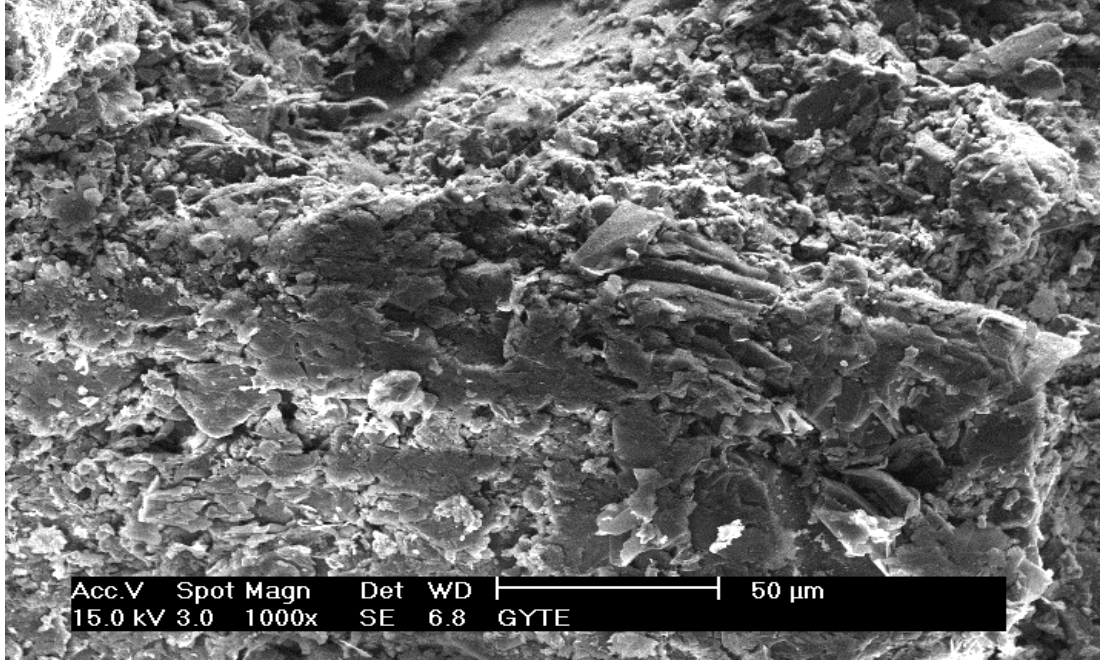
Şekil 6.22. 1450°C’de pişirilmiş 6 no.lu numunenin X-ışınları analiz sonuçları.

6.4.7. Numune 7 Mikroyapı Analizleri

Numune 7’nin Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikro yapı resimleri Şekil.6.23’de, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.24’de, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.25’de gösterilmiştir.

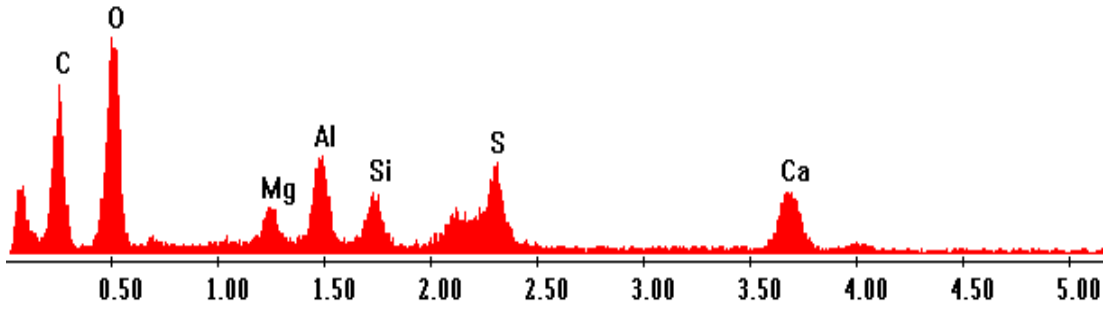


a) sıcak bölge



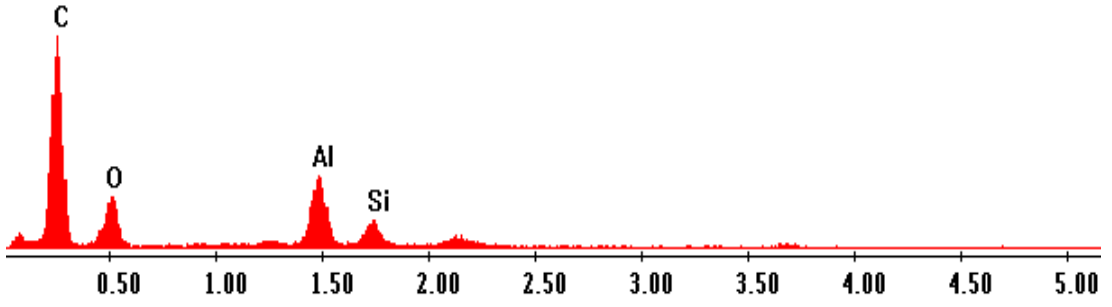
b) soğuk bölge

Şekil 6.23. Cüruf testi yapılmış numune 7'nin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	38,55	51,52
O	34,91	35,03
Al	6,06	3,60
Mg	2,49	1,65
Si	3,28	1,88
Ca	10,32	4,13
S	4,39	2,20
Total	100	100

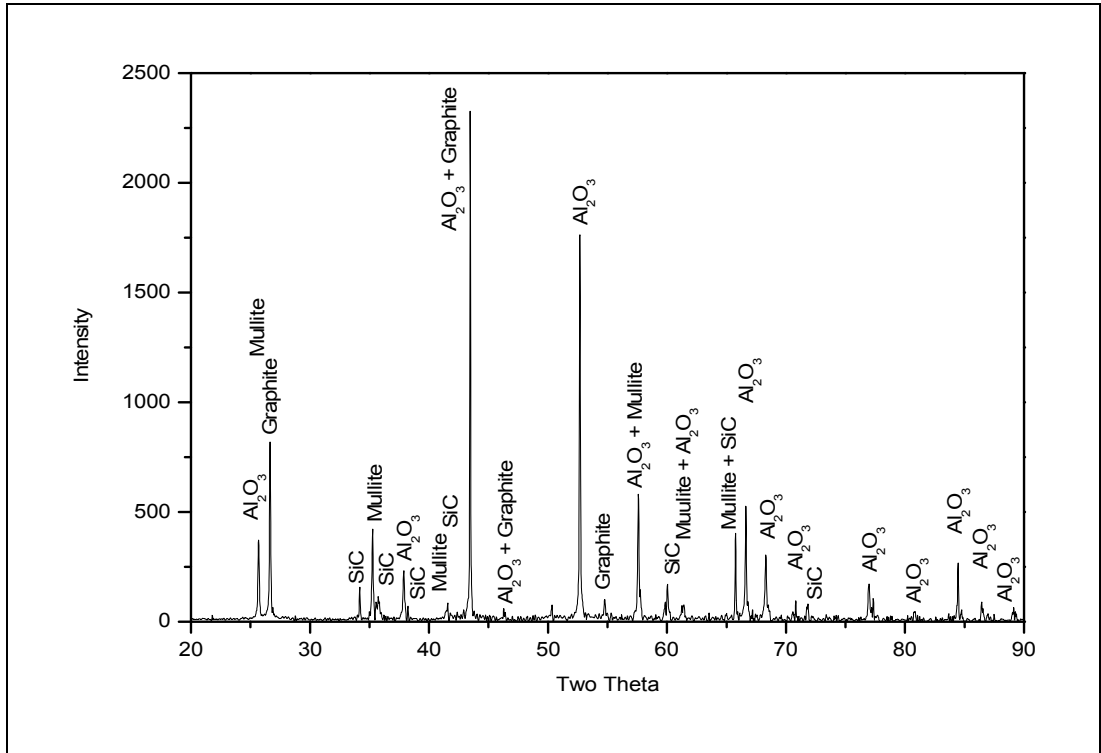
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	70,02	78,84
O	18,03	15,24
Al	8,57	4,30
Si	3,38	1,63
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

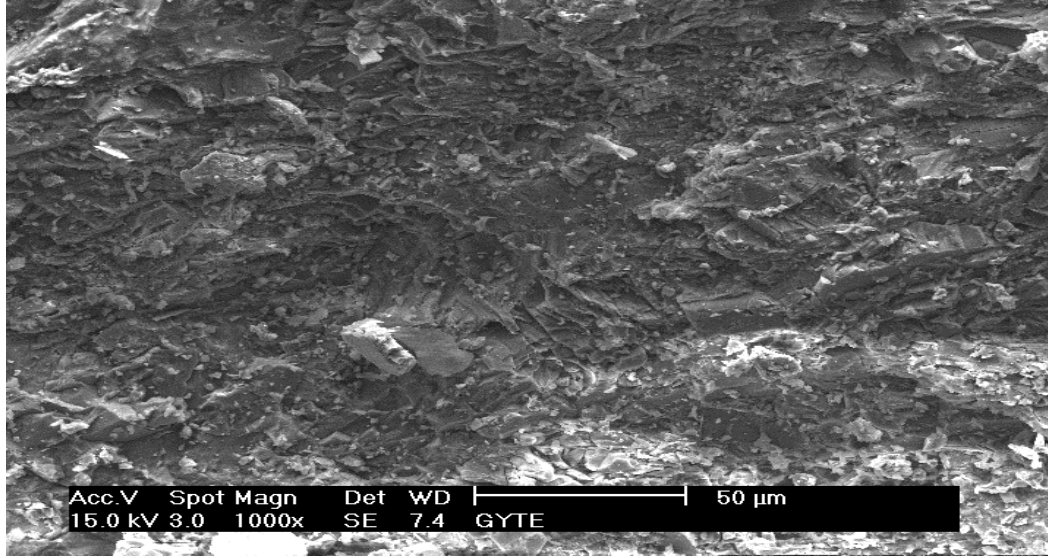
Şekil 6.24. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.



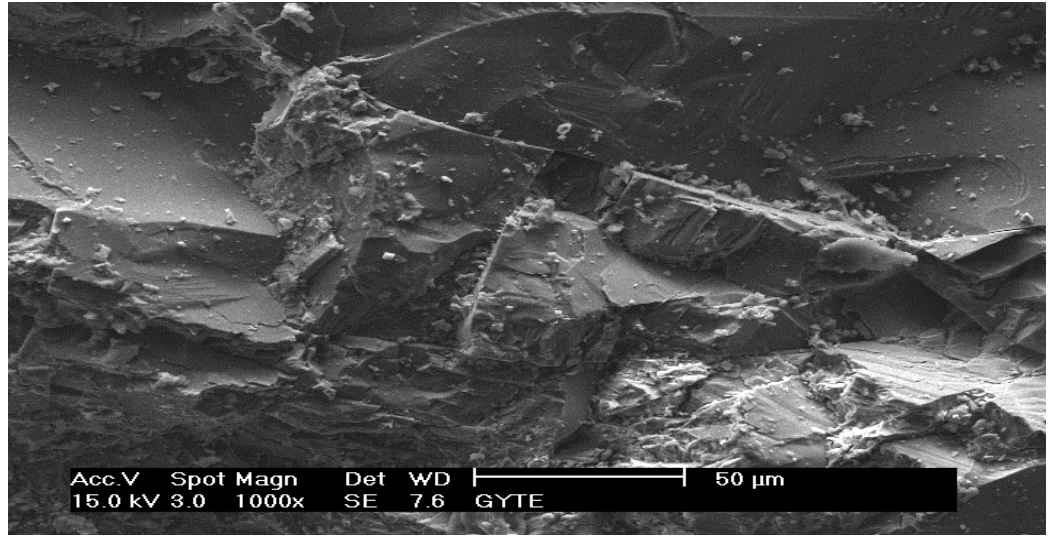
Şekil 6.25. 1450°C'de pişirilmiş 7 no.lu numunenin X-ışınları analiz sonuçları.

6.4.8. Numune 8 Mikroyapı Analizleri

Numune 8'in Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen mikro yapı resimleri Şekil.6.26'da, EDX analiz sonuçları ise Şekil.6.27'de, X-ışınları analiz sonuçları ise Şekil.6.28'de gösterilmiştir.

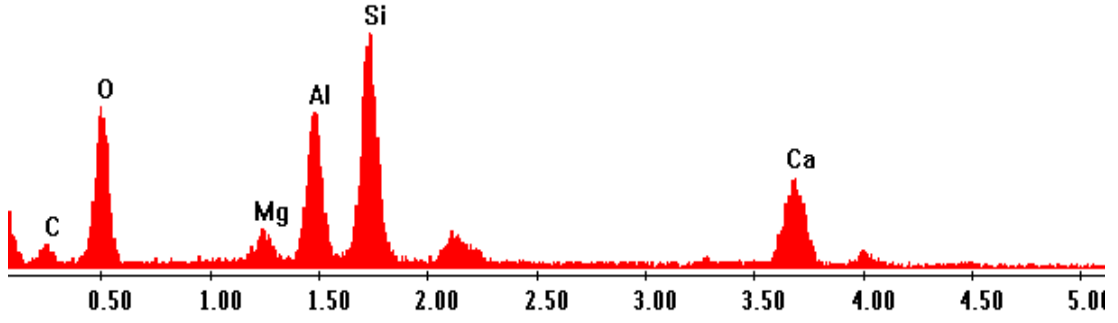


a) sıcak bölge



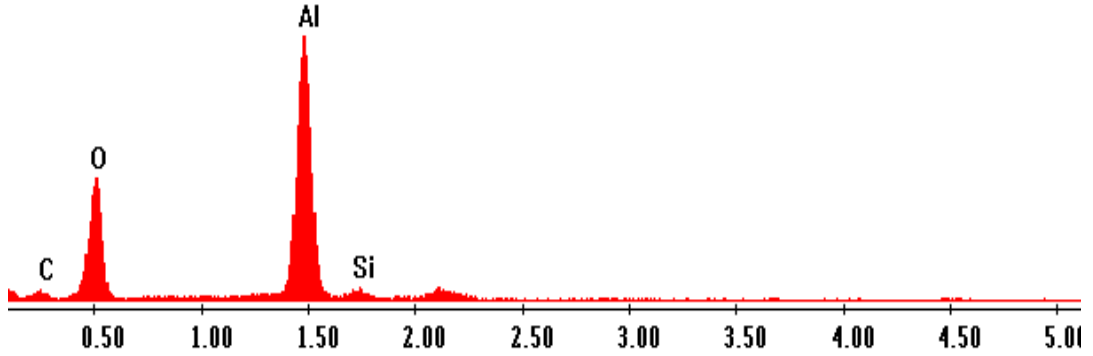
b) soğuk bölge

Şekil 6.26. Cüruf testi yapılmış numune7'nin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölgeden ve soğuk bölgeden çekilmiş SEM resimleri.



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	10,96	19,06
O	32,21	42,07
Al	12,89	9,98
Mg	2,55	2,19
Si	22,92	17,06
Ca	18,46	9,63
Total	100	100

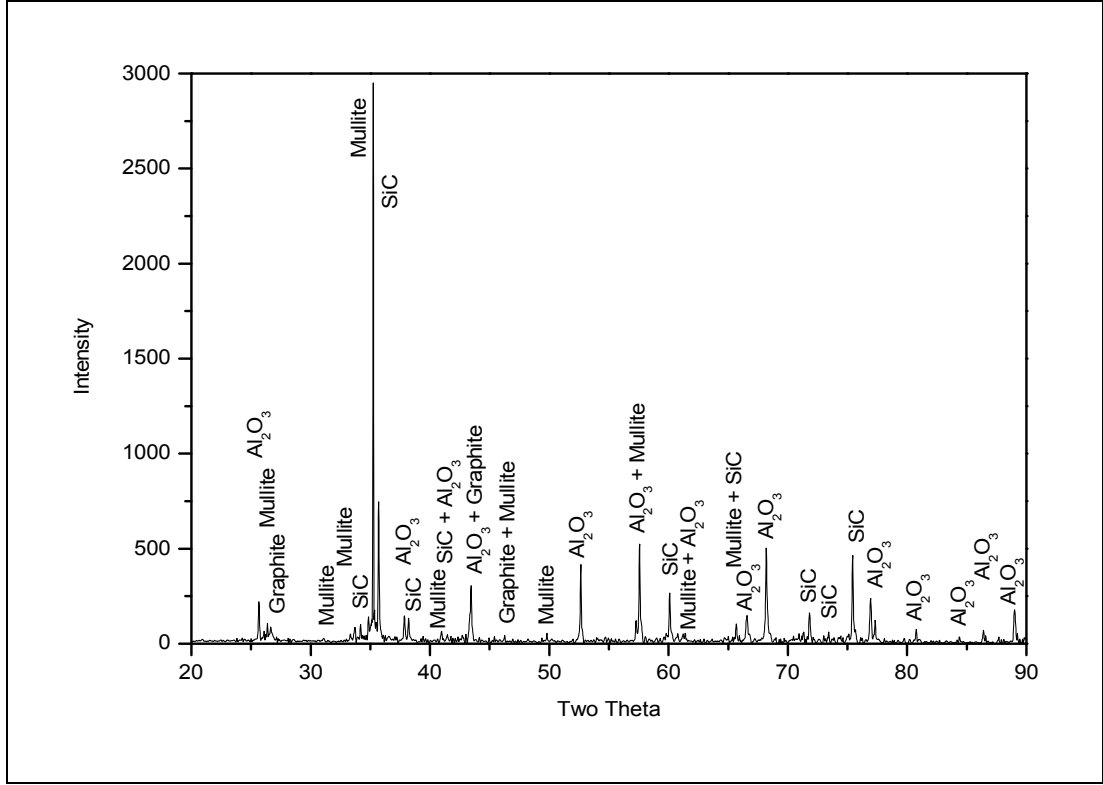
a) sıcak bölgeye ait EDX analiz sonuçları



Element	Atomik%	Ağırlıkça%
C	12,18	19,53
O	36,46	43,90
Al	48,07	34,32
Si	3,29	2,26
Total	100	100

b) soğuk bölgeye ait EDX analiz sonuçları

Şekil 6.27. Cüruf testi yapılmış malzemenin, cüruf-refrakter etkileşiminde sıcak bölge ve soğuk bölge EDX analiz sonucu.

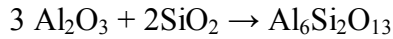


Şekil 6.28. 1450°C’de pişirilmiş 8 no.lu numunenin X-ışınları analiz sonuçları.

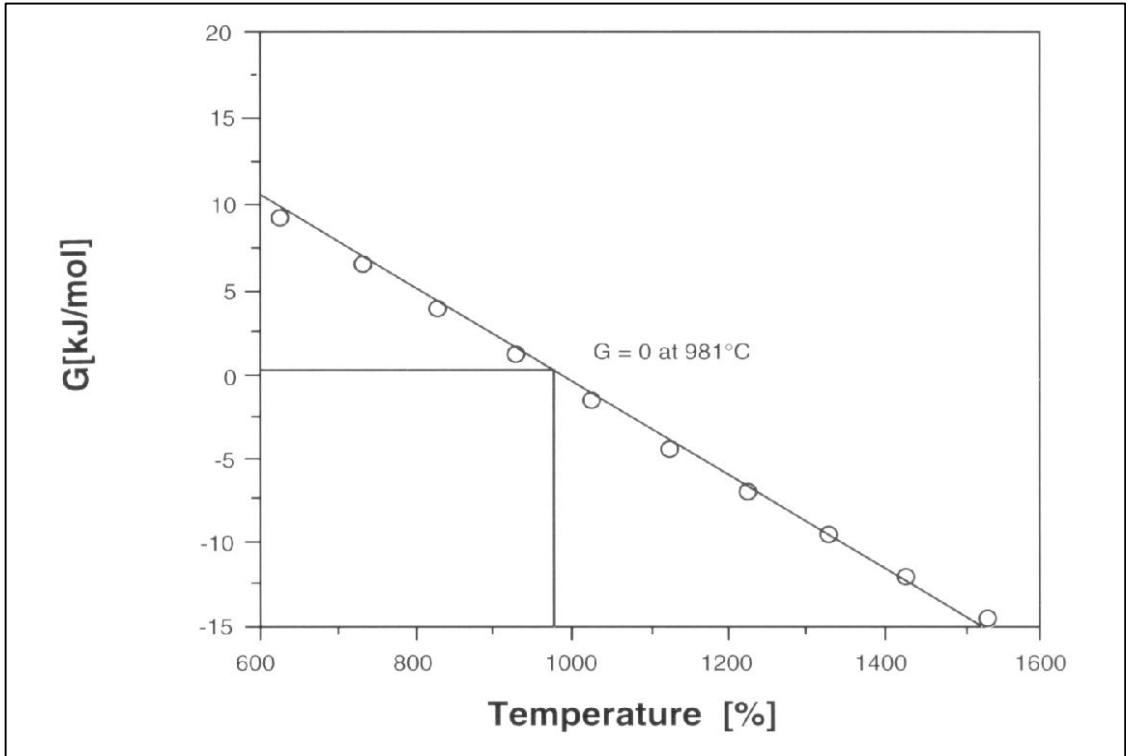
Yukarıda sunulan refrakterlere ait SEM, EDX ve XRD verileri incelendiğinde numunelerin benzer özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Öncelikle refrakterlerin hazırlanmasında kullanılan bileşenlerin boyutları mikron üzeri boyutlarda olduğundan SEM mikroskobu ile mikroyapı özellikleri ayrıntılı olarak tespit edilememiştir. Bu fotoğraflar genel olarak EDX spektrumlarının alındığı bölgeleri göstermektedir. Soğuk bölgeden çekilen fotoğraflardan yüzeylerin refrakterlere has gevrek kırılmaya uğradığı ve sıcak bölgeden alınan fotoğraflar da cürufa özgü amorf yapıyı göstermektedir. Numunelerin cüruf-refrakter ara yüzeyinde (sıcak bölgede) alınan EDX spektrumlarında görülen elementler çizelge 5.12’de verilen yüksek fırın cürufunun ve refrakter bileşenleriyle uyuşmakta ve mikron boyutlarında da olsa cürufun refraktere penetre olduğunu ifade etmektedir. Ara yüzeyin dışında (soğuk bölgede) refrakter bölgesinde alınan EDX spektrumlarında görülen elementler ise bize refrakter bileşenlerini işaret etmekte ve burada cüruf bileşenlerinin olmadığını yani korozyonun oluşmadığını göstermektedir. Sinterleme sonrası refrakterlerden alınan X-ışınları kırınımı (XRD) paternlerinde, refrakter bileşenleriyle beraber Mullite fazı görülmektedir. Bu da bize yüksek sıcaklıkta

yapılan sinterleme esnasında alumina ve mikrosilikanın reaksiyonu sonucu Mullite fazının oluştuğunu göstermektedir. Mikrosilika refrakterlere genellikle akışkanlığı artırmak ve poroziteyi düşürmek için düşük oranlarda ilave edilmektedir. Refrakterlerin XRD paternlerinde tespit ettiğimiz Mullite aşağıdaki reaksiyonla yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır.

Alümina + Silika → Mullite

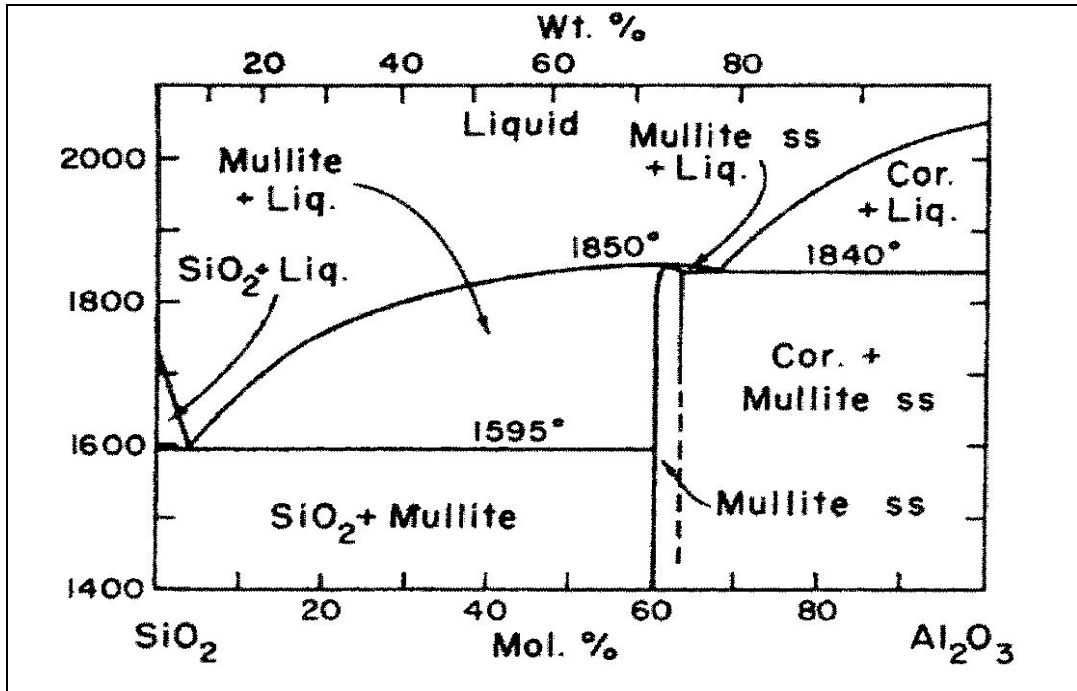


Bu reaksiyonun entalpisi 1500°C'ye kadara pozitif olup, entropi 981°C'de serbest enerjiyi sıfır ve artan sıcaklıkla beraber negatif yapmaktadır [51,52]. Şekil 6.29'da sıcaklığa bağlı olarak Gibbs serbest enerjisindeki değişim görülmektedir. Bu da bize termodinamik olarak 981°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Mullite fazının oluşacağını ifade eder. Bu tezde üretilen refrakterler 1450°C'de sinterlenmiş olduğundan sinterleme sonrası Mullite fazının oluştuğu XRD paternlerinden tespit edilmiştir.



Şekil 6.29. Gibbs serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi ve oksitlerden Mullite oluşumu [52].

Alümina ve silika ikili faz diyagramı şekil 6.28’de sunulmuş olup, mullite fazının dar bir aralıkta oluştuğu görülmektedir. Alümina oranının yüksek (>%73) olması halinde alümina ve mullite birlikte var olacağı diyagramın sağ tarafında görülmektedir. XRD grafiklerinde alümina piklerinin görünmesine karşın silika piklerinin görünmemesi, reaksiyon esnasında bütün silikanın alümina ile reaksiyon esnasında tüketildiği, reaksiyon sonucunda mullite oluştuğu ve geriye reaksiyona girmeyen bir miktar alüminanın kaldığını ifade eder. Çizelge 5.11’de sunulan refrakter bileşenleri incelendiğinde alümina oranının %73 ve silika oranının %4 olduğu bir başka deyişle üretilen refrakterler alüminaca zengin sinterleme sonrasında mullite ve alümina fazı bir arada bulunmuştur.



Şekil 6.30. Silika-Alümina ikili faz diyagramı [1].

Mullite yüksek ergime sıcaklığına, düşük ısıl genleşme katsayısına, düşük ısı iletkenliğine, yüksek kimyasal kararlılığa ve mekanik dayanıma sahip bir fazdır. Mullite bu özelliklerinden dolayı alümina dökme refrakterlerde bağlayıcı olarak görev yapar ve dökme refrakterlerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine katkıda bulunur. Bundan dolayı çizelge 6.3’de sunulan soğuk basma dayanımlarının sinterleme sonrası yüksek oranda artması mullite fazının oluşumu ve oranı ile ilişkilendirilebilir.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında farklı alümina türlerinin düşük çimentolu dökme refrakter malzemelerin soğuk basma dayanımı ve cüruf korozyon direnci üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, Kahverengi ergimiş alümina, tabular alümina, boksit alümina, kalsine alümina, reaktif alümina ve beyaz ergimiş alümina olmak üzere altı farklı alümina kullanılarak sekiz farklı harman kompozisyonu oluşturulmuştur. İlk üç kompozisyonda alümina türünün etkisi, 4. ve 5. kompozisyonlarda boksite ilave edilen kalsine ve reaktif alüminaların etkisi, 6. ve 7. kompozisyonlarda karbon türünün etkisi ve son olarak da Kahverengi ergimiş alüminaya ilave edilen STTP'nin etkisi incelenmiştir. Tez kapsamında üretilen düşük çimentolu refrakterlerin 110°C ve 1450°C'de 5 saat sinterleme sonrası, yoğunlukları, porozite oranları, soğuk basma dayanımları belirlenmiş, cüruf korozyon testiyle dökme refrakterlerin cüruf penetrasyonuna karşı direnci incelenmiş, cüruf korozyon testi sonrası sıcak ve soğuk bölgenin kimyasal analizi yapılmış ve sinterlenmiş numunelerdeki mevcut fazlar x-ışınları kırınımı metodu ile incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda:

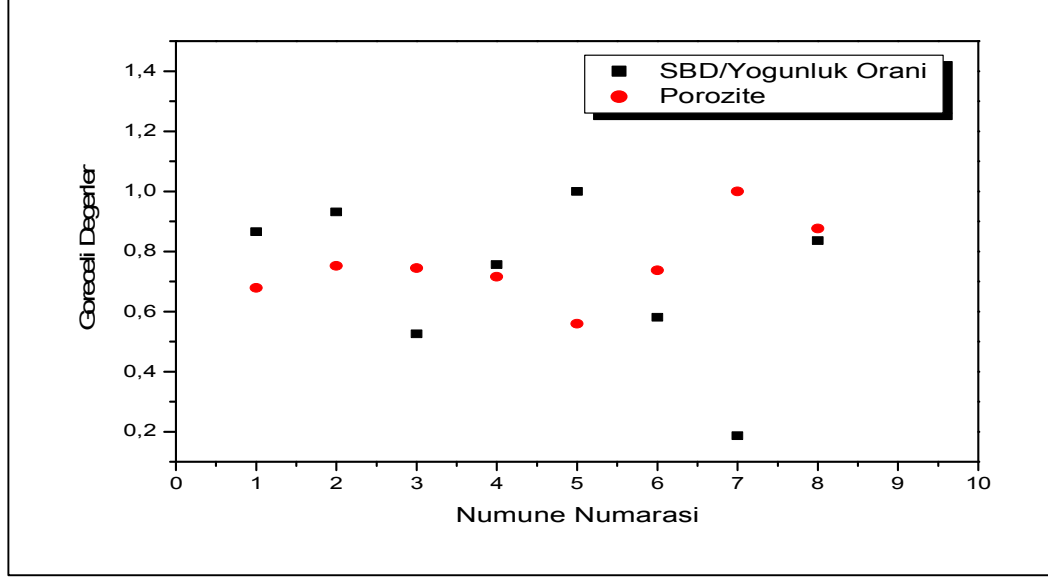
- 1- Sinterleme öncesi ve sonrası ölçülen yoğunluk değerlerinin birbirine yakın olduğu ve 2,52-2,81gr/cm³ arasında değiştiği,
- 2- Sinterleme sonrası porozite oranının %0,39-%13,37 arasında düştüğü,
- 3- Sinterleme sonrası soğuk basma dayanımının 3,33-7,51 kat arttığı belirlenmiştir.

Düşük çimentolu dökme refrakterlerin yoğunluk-porozite, yoğunluk-soğuk basma dayanımı ve porozite-soğuk basma dayanımı birlikte incelendiğinde; yoğunluk ve porozite oranının ters orantılı olarak değiştiği, soğuk basma dayanımının yoğunluk ile ikinci derece polinomsal bir bağıntıyla arttığı fakat porozite oranı ile ters orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir.

Cüruf-refrakter korozyon testi sonrası cüruf-refrakter ara yüzeyi görsel olarak incelenmiştir. Tüm numunelerde ara yüzeyin ince bir çizgi şeklinde olması, üretilen refrakterlerin cüruf penetrasyonuna karşı dirençli olduğunu göstermiştir. Numunelerin cüruf ile temas etmiş bölgelerinden EDX analizi ile alınan kimyasal sonuçların cüruf bileşenlerini göstermesi ve cüruf ile temas etmemiş bölgelerden (ara yüzeyin dışında) alınan kimyasal sonuçlarda cüruf bileşenlerine rastlanmaması, refrakterlerin cüruf penetrasyonuna karşı dirençli olduğunu ortaya koymuştur.

Sinterleme sonrası numunelerden alınan x-ışınları kırınım desenlerinden, mullite fazının oluştuğu görülmüştür. Mullite alümina ve mikro silikanın reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte entalpi terimindeki artış entropi terimi ile dengelenmekte ve 981°C'de reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi sıfırlanmakta ve bu sıcaklığın üzerinde negatif olmaktadır. Bir başka deyişle, XRD desenlerinde görülen Mullite fazı, sinterleme esnasında alümina ve mikro silikanın reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Yüksek mekanik dayanımından dolayı, sinterleme sonrası numunelerin soğuk basma dayanımına katkıda bulunmuştur. XRD desenlerinde mullite ile beraber alümina fazının da görülmesi, üretilen düşük çimentolu dökme refrakterlerin alüminaca zengin olduğunu ifade etmektedir.

Kullanılan alümina çeşidinin, boksite ilave edilen kalsine ve reaktif alüminanın, karbon türünün ve akışkanlık arttırıcı maddenin düşük çimentolu dökme refrakterlerin soğuk basma dayanımını ve porozitesi nasıl etkilediğini belirlemek için önce soğuk basma dayanımı yoğunluğa bölünerek normalleştirilmiş değerler bulunmuş ve daha sonra SBD/Yoğunluk ve porozite oranları en büyük değerlere bölünerek göreceli değerler bulunmuştur. Elde edilen değerler numunelerin numaralarına göre dağılımı çıkarılmıştır. Şekil 7.1'de göreceli değerlerin numune numarasına göre dağılımı sunulmuştur.



Şekil 7.1. Göreceli değerlerin numune numarasına göre dağılımı.

İlk üç kompozisyon karşılaştırıldığında, tabular alümina içeren 2 numaralı refrakterin Kahverengi ergimiş veya boksit içeren 1 ve 3 numaralı refrakterlere kıyasla daha yüksek dayanıma ve fakat 1 numaralı refrakter kıyasla biraz daha fazla gözenek oranına sahip olduğu görülmektedir. 2 Numaralı refrakterin porozite oranı %21,8 olup, bu değer dökme refrakterlerde görülen porozite sınırları içerisinde olduğundan. Tabular alüminanın dökme refrakterlerin SBD'nı artırmada daha başarılı olduğu ifade edilebilir.

Kalsine ve reaktif alümina takviyeli boksit refrakterlerin etkisini belirlemek için grafikte sunulan 3 numaralı takviyesiz boksite ait değerler ile %10 kalsine alümina takviyeli 4 numaralı numuneye ait değerler ve %10 reaktif alümina takviyeli 5 numaralı numuneye ait değerler karşılaştırılabilir. Bu karşılaştırma sonucunda, boksite ilave edilen kalsine alüminanın takviyesiz boksitin soğuk basma dayanımını önemli ölçüde (yaklaşık %50) artırdığı ve porozite oranını da bir miktar düşürdüğü belirlenmiştir. Boksite ilave edilen reaktif alüminanın ise SBD'nı artırmada ve porozite oranını düşürmede çok daha etkili olduğu görülmektedir. Öyleki, reaktif alümina takviyesi sonucunda boksit esaslı refrakterin soğuk basma dayanımında %100'ün üzerinde artış ve porozite oranında %25 azalma görülmüştür. Bu değerler, reaktif alümina takviyeli boksit esaslı refrakteri tüm refrakterler içerisinde en yüksek SBD ve en düşük porozite oranına sahip refrakter yapmaktadır.

Karbon türünün etkisini belirlemek için 4 ve 6 numaralı kalsine alümina takviyeli boksitlerin değerleri karşılaştırılabilir. Karşılaştırma sonucunda flake karbon içeren 6 numaralı refrakterin daha düşük SBD'na ve daha yüksek poroziteye sahip olduğu görülmektedir. Bir başka deyişle, flake karbon %10 kalsine alümina takviyeli boksit esaslı refrakterin porozitesini artırıp SBD'nı düşürmüştür. Şekilde görüleceği gibi flake karbon içeren 7 numaralı refrakter, tüm refrakterler içerisinde en yüksek porozite oranına ve en düşük SBD değerine sahiptir. Bu değerler ile 7 numaralı refrakter, düşük çimentolu dökme refrakterin özelliklerini geliştirmede en başarısız refrakter olmaktadır. Akışkanlık artırıcı maddenin (STTP) etkisini belirlemek için 1 ve 8 numaralı (STTP takviyeli) numuneler karşılaştırılabilir. Şekilden de görüldüğü gibi refraktere düşük oranda STTP ilavesi porozite oranını bir miktar artırmış ve SBD'nı da bir miktar düşürmüştür.

Sonuç olarak, bu araştırmada kullanılan tüm kompozisyonlar içerisinde %10 reaktif alümina takviyeli boksit esaslı refrakter en yüksek SBD ve en düşük porozite oranı ile optimum özelliklere sahip düşük çimentolu dökme refrakter olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Charles A. Schacht, “Refractories Handbook” *Schacht Consulting Services*, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A., 259-287 (2004).
2. Fangbao, Y., “Rheological Behaviour of Bauxite and Alumina-Based Castables”, PhD Thesis, *Montreal University*, Canada, 1-19 (2004).
3. İnternet: Devlet Planlama Teşkilatı, “2001 Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı” www.dpt.gov.tr/DocObjects/Download/3302/oik568.pdf (2001).
4. Zeynel, K., “Ana hatları ile refrakter malzeme”, Refrakter Üretim Teknolojisi, *Teknik Yayınlar Serisi*, Ankara, 15-20 (1994).
5. Necmettin, E. ve Refik, Y., “Refrakter malzemeler”, *Lale Ofset*, Kütahya, 49-66 (1995).
6. Yaman, C. ve Topuz, A., “Yerli olarak üretilen dökülebilir refrakterlerin özelliklerini etkileyen parametreler”, *Metalurji Dergisi*, (72-73): 49-54 (1992).
7. Yılmaz, E., “Grafit katkılı yüksek alüminalı dökülebilir refrakterlerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4-7,10-11 (2007).
8. Yeprem, A., “Yerli boksitlerin dökülebilir refrakterlerde dolgu malzemesi olarak kullanılması”, *Metalurji Dergisi*, (135): 49-54 (2003).
9. Zawrah, M. F., “Effect of zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables”, *Ceramics International*, 5 (33): 751-759 (2007).
10. Sahu, N.K., “Study of erosion resistance of ulcc based precast with indigenous high alumina cement”, Master of Technology, *National Institute of Technology*, Rourkela, 4-5 (2007-2009).
11. Otroj, S., Bahrevar, M.A., Mostarzadeh, F. and Nılforoshan, M.R., “The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in Al₂O₃-SiC-C system”, *Ceramics International*, 5 (31): 647-653 (2005).
12. Neşet, C., “Cam fırınlarına yönelik zirkonya mullit esaslı dökülebilir refrakter betonların incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 7-8 (2008).

13. Lee, W. E., Vieira, W., Zhang, S., Ghanbari Ahari, K., Sarpoolaky, H. and Parr, C., "Castable refractory", *International Materials Reviews*, 3 (46): 145-165 (2001).
14. Kalpaklı, Y., "Dökülebilir refrakterde bağlayıcı ve hammadde olarak kullanılan "Alümina" ve özellikleri". *2.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter sempozyumu*", Sakarya, 88-94 (2007).
15. Lee, E. and Rainforth, W., "Ceramic microstructures and property control by processing", *Chapman & Hall*, London, England, 255-380 (1994).
16. Hart, L. D., "Alumina chemicals science and technology handbook", *American Ceramic Society*, U.S.A. 10-200 (1990).
17. McCracken W., "Refractory bauxite report" *F&S International*, 1-8 (2000).
18. Hubble, D.H., "Steel Plant Refractories" *AISE Steel Foundation*, Pittsburgh, 167-168 (1998).
19. Sarıdede, N. S. ve Birol, B., "Özel Alüminalar 1, Kalsine Alüminalar", *Metalurji Dergisi*, (141): 25-30 (2005).
20. Dombaycı, A., "Alümina-spinel-zirkonya ile çimentosuz kendi kendine akabilen dökülebilir refrakter geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 16 (2007).
20. Kaya, Ö., "Grafit zenginleştirme yöntemleri ve zenginleştirmeye etki eden parametlerin araştırılması", Doktora Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, 1-3 (2006).
21. Kenan, W. M., "Graphite in refractories past, present and future", *Industrial Minerals*, 73-75 (1993).
22. Chang, L. L. Y., "Industrial mineralogy materials, processes and uses", *Prentice Hall Inc.*, 129-142 (2002).
23. Sesver, A., Özdemir, B. ve Sarioğlu, N.Ç., "MgO tuğlalarda grafit tane dağılımının oksidasyon direncine etkisi" *2.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyum Kitabı*, Sakarya, 31-35 (2007).
24. Öztürk, A., "SiC ilaveli alümina seramik kompozitler", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 78-79 (2007).
25. Bengisu, M., "Seramik bilimi ve mühendisliği kitabı", *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 42-43 (2006).
26. Ögünç, H., "Sıcak presleme ile sinterlenmiş α -SiC matrisli B4C kompozitlerin özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 6-9 (2006).

27. Emrulloğlu, B., Gül, E. ve Emrulloğlu, F., “Kullanılmış SiC kasetlerden dökülebilir refrakter üretimi”, *1.Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyum Kitabı*, Sakarya, 158-159 (2005).
28. McNaughton, A., “Hight temperature compression testing of monolithic silicon carbide”, Yüksek lisans tezi, *Maine University Graduate School*, Orondo, 16-17 (2007).
29. Galesi, D., Alves W. and Mendes, E. “Blast furnace trough and runners: techniques for minimizing the working lining oxidation process”, *Alafar 2009 Bildiri Kitabı*, Salvador, 108-120 (2009).
30. Ida, M. and Taritani, Y., “Effect of nickel oxide addition on oxidization behavior of silikon carbide in blast furnace trough castable”, *Unitecr 2003 Bildiri Kitabı*, Osaka, 365-368 (2003).
31. Akçaözoğlu, K., “Silis dumanı içeren yüksek dayanımlı harçlarda numune boy değişiminin basınç dayanımı ve birim kılma üzerindeki etkisi”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 10-12 (2007).
32. Demir, K., “Silis dumanı içeren beton hızlandırılmış kür ile dayanım tahmini”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 44-51 (2005).
33. Stacy, R., “Heidelberger calcium aluminates”, *Refractory Applications And News*, 7(2): 11-12 (2002).
34. Zhou, X. and Sankaranarayanan, K., “Influence of calcium aluminate cement on rheological behavior of bauxite-based low-cement pumpable castable”, *Refractory Applications And News*, 9(1): 18-19 (2004).
35. Parr, C., “Aplication of calsium aluminate cement to dense low water demand refractory castables”, *Refractory Applications And News*, 7(3): 17-18 (2002).
36. Bozkurt, E., “Yüksek fırın analizi ve yapay sinir ağı ile modellenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 10-21 (2007).
37. Göksu, Ö., “Sıvı demir eldesinde yüksek fırınlarda kullanılan refrakter malzemelerden döküm deliği çamurunun fiziksel ve kimyasal analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 11-12 (2006).
38. Biswas, A.K., “Principles of iron makes blast furnace” *Cootha-publishing Hause*, Brisbane, Australia, 6-8 (1981).
39. Aydın, Ö., “Yüksek fırın işletmeciliğinde optimizasyon”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3 (2005).

40. Bilim, C., “Yüksek Fırın cürufu katkısının tabanlı malzemelerde kullanılabilirliği”, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 8-9 (2006).
41. Karja, J., Vatanen, J. and Vetaniemi, M., “Development of blast furnace main trough lining at ruukki metals raahe steel works”, **Alafar 2009 Bildiri Kitabı**, Salvador, 215-219 (2009).
42. Peters, M ,Rüther, P. and Schmöle, P., “İmprovement of the refractory technology for optimised costs in the blast furnace cast house operation”, **Unitecr 2003 Bildiri Kitabı**, Salvador, 400-403 (2003).
43. Moura Brito, M.A., Bellandi, N.E., Montesino, D. and Vonola, A., “Development of refractory castables and installation techniques for main troughs of blast furnaces”, **Unitecr 2005 Bildiri Kitabı**, Orlando, 878-882 (2005).
44. Prompt, N., Ouedraoga, E., Jolly, T. and Stutz, P., “Thermomechanical modelling of a refractory structure : the wear layer of a blast furnace trough”, **Unitecr 2001 Bildiri Kitabı**, Cancun, 400-403 (2001).
45. Fujiwara, H. and Kajihara, Y., “Development of higher slag resistant casting material for blast furnace trough”, **Alafar 2009 Bildiri Kitabı**, Salvador, 215-219 (2009).
46. Balcı, M. ve Can, M., “Yüksek fırın döküm kanalları ve beşik oluklarda kullanılan kanal dövme çamuru ile kanal betonu arasındaki aşınma mekanizmasındaki değişkenler” **15.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi**”, İstanbul, 45-54 (2010).
47. Jolly, T., ”Thermogravimetric modelling of a carbon containing castable for the wear reduction of blast furnace trough working lining” **Unitecr 2003 Bildiri Kitabı**, Salvador, 396-398 (2003).
48. Choudly, S. K. and Mohammed, B., “Role of ULC based alloj-SiC-C castable in improving endless lining life in blast furnace runners in Indian steel plants.” **Unitecr 2001 Bildiri Kitabı**, Cancun, 400-403 (2001).
49. Ohtsubo, Y., Yoshihiro, F. and Toshiyuki, S., ”Development of blast furnace taphole mix” **Unitecr 2003 Bildiri Kitabı**, Salvador, 388-391 (2003).
50. Myhre, B. and Sandberg, B., “Mullite formation in tabular alumina based refractory castables with hydraulic alumina as binder”, **97rd. Annual Meeting in**, Cincinnati, 3-11 (1995).
52. Robic, A., Hemingway, B.S. and Fisher, I.R., “Thermodynamic properties of minerals and related substance at 298.15K and 1 bar pressure and at higher temperatures”, **Geological Survey Bulletin1452**, Washington, 456 (1979).

ÖZGEÇMİŞ

Özlem ÇELİKÇİOĞLU 1977 yılında Karabük'te doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini Safranbolu'da tamamladı. 1994 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 1999 yılında mezun oldu. 2000 yılında Kardemir A.Ş.'de Refrakter Başmühendisliğinde mühendis olarak göreve başladı. ve çalışmaya devam etmektedir. 2009 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Kardemir A.Ş./ KARABÜK

Tel : (532) 270 80 14

E-posta : ocelikcioglu@hotmail.com