

Refrakter Malzemeler: Klasifikasyon-Ürünler- Özellikler-Standartlar- Bilgisayarlı Astar Tasarımı

[Refractory Materials: Classification-Products-
Properties-Standards-Computational Lining Design]

Suat YILMAZ



iuc-universitypress.org

IUC
UNIVERSITY
PRESS

Refrakter Malzemeler: Klasifikasyon-Ürünler- Özellikler-Standartlar- Bilgisayarlı Astar Tasarımı

Bu kitap, Cumhuriyetimizin kuruluşunun 100. yılı anısına “*Cumhuriyetin 100. Yılına 100 Kitap*” projesi kapsamında İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa tarafından yayımlanmıştır.

Suat Yılmaz

Aralık 2023




İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
CERRAHPAŞA

IUC
UNIVERSITY
PRESS



Refrakter Malzemeler: Klasifikasyon-Ürünler-Özellikler- Standartlar-Bilgisayarlı Astar Tasarımı

Yazar: Suat Yılmaz 

Kurum: İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, Türkiye

E-posta: syilmaz@iuc.edu.tr

Yayıncı



Adres: Üniversite Mahallesi, 34320 İstanbul/Türkiye

E-posta: iucpress@iuc.edu.tr

E-ISBN: 978-605-7880-35-2

DOI: 10.5152/3500

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Yayınevi Seri No: 22

Yayıncılık Hizmetleri



© 2023. Telif hakkı yazarlara aittir. Bu kitaptaki bölümler açık erişimli olup Creative Commons Atıf 4.0 Uluslararası Lisansı altında dağıtılmaktadır. Bu lisans kullanıcılara, bölümleri herhangi bir amaç için indirme, çoğaltma ve yayımlanan bölümler üzerinde çalışma imkânı sunar. Böylece yayınlarımızın en geniş şekilde yayılmasını ve daha geniş bir etkiye sahip olmasını sağlar.

Sorumluluk Reddi

Kitapta yayımlanan metinlerin/bölümlerin ifadeleri veya görüşleri yazar(lar)ın ve editör(ler)in görüşlerini yansıtır. İÜC Yayınevi ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa yazıların içeriğinden sorumlu değildir. Yayımlanan kitaplardaki çalışmaların doğru ve iyi araştırılmış olması ve metinlerde ifade edilen görüşlerin tutarlılığı yazar ve editörlerin sorumluluğundadır. İÜC Yayınevi ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, yazarlara çalışmalarını bilimsel toplulukla paylaşmak için bir platform sağlamaktadır.

Atıf için: Yılmaz S. *Refrakter Malzemeler: Klasifikasyon-Ürünler-Özellikler-Standartlar-Bilgisayarlı Astar Tasarımı*. İstanbul: İÜC Yayınevi; 2023.

İÇİNDEKİLER

REKTÖRÜN ÖN SÖZÜ	VII	3. REFRAKTERLERİN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI.....	14
ÖN SÖZ	VIII	4. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER	28
1. GİRİŞ.....	1	5. REFRAKTER MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ VE TEST YÖNTEMLERİ.....	39
2. REFRAKTERLERİN KİMYASAL YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI	3	6. REFRAKTER ASTAR TASARIMI.....	54
		7. KAYNAKLAR.....	63

REKTÖRÜN ÖN SÖZÜ

Türk milletinin bağımsızlık mücadelesi, 29 Ekim 1923'te Cumhuriyetin ilanı ile taçlanmıştır. Dünya tarihine altın harflerle kazınan büyük bir mücadele sonucu elde edilen şanlı zafer, Türk milletinin hür ve bağımsız yaşama kararlılığı ile çıktığı yolda; inanç, cesaret, güven ve sınırsız fedakârlıkla gösterdiği eşsiz kahramanlıkların eseridir. Egemenliğin kayıtsız şartsız millete teslim edildiği Türkiye Cumhuriyeti, Millî Mücadele'mizin önderi Gazi Mustafa Kemal Atatürk'ün milletimize en büyük armağanıdır.

Cumhuriyetin kazanımlarını koruma ve milletimizin muasır medeniyetler seviyesine ulaşma hedefinde, eğitim ve bilim her zaman en büyük rehberdir. Bu hedeflerin gerçekleştirilmesinde ise en büyük sorumluluk kuşkusuz üniversitelere düşmektedir.

Ülkemizin köklü ve öncü üniversiteleri arasında yer alan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa; bilimsel yaklaşımı benimseyen, bilgi üreten ve uygulamalarıyla toplumun gelişmesine katkıda bulunmayı ilke edinen bir araştırma üniversitesidir. Cumhuriyet değerlerine bağlı bir yükseköğretim kurumu olarak Cumhuriyetimizin 100. yılına ithafen akademisyenlerimizin iş birliğiyle "*Cumhuriyetin 100. Yılına 100 Kitap*" projesini hayata geçiriyoruz. Proje kapsamında, akademisyenlerimizin kendi uzmanlık alanlarıyla ilgili kaleme aldıkları ve İÜC Yayınevi tarafından basılan kitaplar, açık erişimle tüm toplumun faydasına sunulmaktadır. Sağlıktan mühendisliğe, sosyal bilimlerden eğitime kadar pek çok alanda hazırlanan 100 kitap; eğitim-öğretim materyali, ders kitabı olarak kullanılabilen gibi araştırma geliştirme kapsamında yararlanılacak kaynak olarak da kullanılacak nitelikteki kitaplardan oluşmaktadır.

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa olarak köklü geçmişimizden aldığımız güçle Cumhuriyetimizi nice yüzyıllara taşımak için var gücümüzle çalışmaya ve üretmeye devam ediyor, 100. yılını kutladığımız Cumhuriyetin kurulmasında emeği geçen tüm kahramanlara adadığımız "*Cumhuriyetin 100. Yılına 100 Kitap*" projemizi; tüm akademisyenlerin, öğrencilerin ve araştırmacıların kullanımına sunuyoruz.

Prof. Dr. Nuri AYDIN
Rektör
29 Ekim 2023

ÖN SÖZ

Refrakter Malzemeler, metalik ve seramik temelli tüm malzemelerin yüksek sıcaklıkla ilgili üretim süreçlerinin gerçekleştirilmesini olanaklı kılan oldukça önemli, stratejik ve kritik öneme sahip fırın astarlarının yapı malzemeleridir. Yüksek sıcaklıklara, ısıl şoklara dayanıklılığının yanı sıra, erozyon ve korozyon direncine sahip olması beklenen özelliklerinin başında gelmektedir. Kendisi de seramik malzeme ailesi içinde önemli bir grubu temsileden refrakter malzemeler, metalurjik sanayii kolları başta olmak üzere yarı mamul ve mamul malzeme üretiminin en önemli sarf/girdi malzemesidir ve üretilen nihai ürünlerin fiyatlanmasına etki etmektedir. Ülkemizin gelişmiş metalurji sanayii ve malzeme üretimi sanayi tesisleri bulunmaktadır. Bu sanayi kuruluşlarında refrakter malzeme seçimi ve amaca uygun kullanımı konuları uzmanlık isteyen profesyonel mühendislerin veya uzman teknik personelin işidir. Ülkemizde sektöre hizmet eden refrakter malzeme üreticilerinde refrakter mühendisleri ve uzman teknik personeller istihdam edilmektedir. Dünyada ve ülkemizde üniversitelerin özellikle Metalurji ve Malzeme Mühendislikleri Bölümlerinde ve sanayi kuruluşlarımızın Ar-Ge merkezlerinde sektörün ihtiyacına dönük daha kaliteli ve ekonomik refrakter üretimini ve kullanımını sağlamak üzere birçok araştırmalar yürütülmektedir. Sektörün ihtiyacı olan refrakter malzemeler konusunda uzmanlaşacak mühendislerin yetiştirilebilmesi için üniversitemizde "Refrakter Malzemeler" konularında çeşitli dersler verilmektedir. Bu kitabın yazılmasını görev edinmemin temel amacı; yukarıda ifade ettiğim meslektaşlarımın ve tüm paydaşların Türkçe kaynak bir kitaba sahip olabildiğini ve göz bebeğimiz yetişen öğrencilerimizin istifade edebilmesini sağlayabilmektir.

Bir kitabın yazımı, elbette bir süreç ve emek gerektirmektedir... Bu süreçte güncel bilgileri ve sanayideki eğilimleri araştırarak, bunlara kitapta yer vermeye çalıştım. Destek ve yardımları olan meslektaşlarıma sonsuz müteşekkirim ve anmadan geçmem mümkün değildir... Bilhassa; Erdemir A.Ş. Genel Müdürü sevgili sınıf arkadaşım Sayın Salih Cem Oral'a, Türk Standartları Enstitüsü Genel Sekreteri Sayın Aykut Kırbaş'a, Sörmaş A.Ş. Genel Müdür Yardımcısı Sayın Hakan Semerci'ye ve Ar-Ge Müdürü Sayın Ersin Düzgün'e, Metamin A.Ş. Genel Müdürü Sayın Yalçın Sönmezler'e, PiroMet Refrakter A.Ş. Fabrika/Ar-Ge Müdürü Sayın Ferhat Töcan'a, Ateş Refrakter Ltd. Şti. Genel Müdürü Sayın Sefa Özyılmazel'e özel teşekkürlerimi sunuyorum.

Kitaptaki teknik şekiller ve tabloların yeniden çizimi konularında yardımcı olan sevgili öğrencim Ahmet İzmitligil'e, onun nezdinde tüm lisans/lisansüstü öğrencilerim ile yetiştirdiğim meslektaşlarıma teşekkür ediyorum, başarılar diliyorum. Onlar benim gelişimime de önemli katkılar sundular.

Kitabın yazımını bitirmeye yaklaştığım sıralarda, yakalandığı amansız hastalık sonucu hayatını kaybetmesinin acısıyla sarsıldığım biricik ablam Yasemin Yılmaz Coşkun'u sevgiyle, hasretle ve rahmetle anıyorum. Ruhu şad olsun...

Son olarak hayatımın her evresini paylaştığım, dostluğunu, güvenini her daim hissettiğim sevgili eşim Prof. Dr. Okşan Karal Yılmaz'a ve Endüstri Mühendisliği öğrencisi biricik oğlum Mehmet Can'a sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Refrakter Malzemeler: Klasifikasyon-Ürünler-Özellikler-Standartlar-Bilgisayarlı Astar Tasarımı

Refractory Materials: Classification-Products-Properties-Standards-Computational Lining Design

KİTAP HAKKINDA

Bu kitapta refrakter malzemelerin temel ve genel bilgilerinin açıklanmasının yanı sıra, üretimi, özellikleri ve kullanım yerlerine ilişkin bilgiler yer almaktadır. Kitap içinde yedi bölüm altında incelenen konular; Genel Giriş bölümünün ardından, Refrakterlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması, Refrakterlerin Şekillendirme Yöntemine Göre Sınıflandırılması: Tuğla- ve Dökülebilir Refrakterler, Refrakterlerin Termal, Fiziksel, Mekanik ve Termo-Mekanik Özellikleri ve bu özelliklere yönelik Standart Test Yöntemleri, Örneklerle Bilgisayar Destekli Refrakter Astar Tasarımı ile Kaynakçadan oluşmaktadır. Kitabın hedefi, refrakter malzemeler üzerine genel ve temel kaynak kitap olmaktır.

Anahtar kelimeler: Refrakter malzemeler, tuğla- ve dökülebilir refrakterler, refrakterlik özellikleri, teknik standartlar, bilgisayar destekli refrakter astar tasarımı ve mühendisliği.

ABOUT the BOOK

In addition to explaining the basic and general information of refractory materials, this book also includes information about their production, properties and places of use. The topics examined under seven chapters in the book are following the general introduction section, chemical classification, formal classification, bricks and castables, thermal, physical, mechanical and thermo-mechanical properties of refractories and standard test methods, computer aided refractory lining design with examples and references from the bibliography is formed. the aim of the book is to be a general and basic reference book on refractory materials.

Keywords: Refractory materials, refractory bricks and -castables, properties of refractories, technical standards, computer aided refractory lining design and engineering.



1. Giriş

Dünyada en çok refrakter malzeme talep eden sektörlerin başında demir-çelik üretimi sanayii gelmektedir. Bunu daha sonra çimento sanayi izlemektedir. 2009 yılı rakamlarıyla dünyada üretilen yaklaşık 1.1 milyar ton çelik üretimi için yaklaşık 11 milyon ton refrakter tüketimi gerçekleşmiştir. 2008 yılında 2,9 milyar ton olan dünya çimento üretiminde ise 2,5 milyar ton refrakter tüketimi söz konusudur. Bu iki sektörün toplam refrakter tüketimindeki payının % 85-90 olduğu bilinmektedir.¹ Daha sonra ise cam sanayi fırınları, seramik sanayi fırınları, demir-dışı sanayi fırınları, ısı-ışlemler fırınları gelmektedir. Sadece demir çelik sektörünün dünya refrakter üretimi ve tüketiminin yaklaşık %65'ini oluşturduğu görülmektedir. Diğer yandan teknik olarak entegre demir-çelik üretim tesislerinde; kok fırınları, cevher işleyen yüksek fırınlar, ardından devam eden prosesin sıvı ham demir taşıyan torpedo arabaları, bazik oksijen konverterleri (BOF), çelikhane potaları, tandış sistemleri, daha küçük hurda işleyen işletmelerde elektrik ark ocakları (EAF)'nin bulunması ve bunların yaklaşık 1.550 - 1.600 °C gibi oldukça yüksek proses sıcaklıklarında çalışmasının yarattığı zorluklar, refrakter dünyasında ilginin daha çok demir-çelik sanayinde kullanılan refrakter malzemelerin kimyasal, fiziksel, mekanik ve termo-mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmasına yol açmıştır. Zira demir-çelik eritme sıcaklıkları gibi yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakterler, diğer daha düşük sıcaklıklarda yüksek performansa sahip olacağı beklenmelidir.



CC BY 4.0: Telif hakkı yazarlardadır. Bu kitabın içeriği Creative Commons Atıf 4.0 Uluslararası lisans altında lisanslanmıştır.

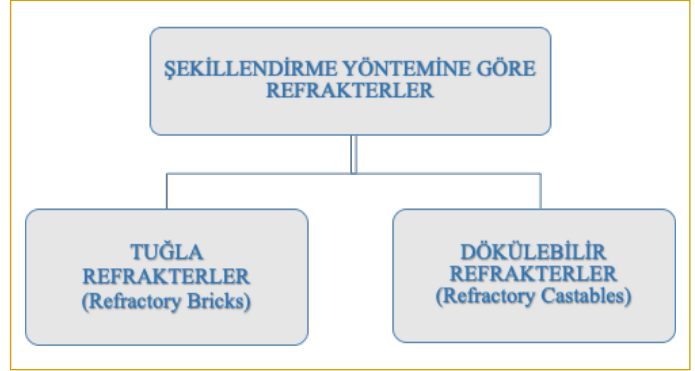
Refrakter malzemelerin tasnifi ve sınıflandırılması konusunda çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlar arasında en yaygın yapılan tanımlamalar şu şekildedir;

- Refrakterlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması² (Şekil 1.1) ve
- Refrakterlerin şekillendirme yöntemine göre sınıflandırılması (Şekil 1.2).

Şekil 1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması²



Şekil 1.2. Şekillendirme Yapılarına Göre Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması



2. Refrakterlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Refrakter malzemeler, kimyasal yapılarına göre; *asidik*, *nötr* ve *bazik* özellikli olmak üzere üç gruba ayrılır. Refrakter malzemelerin seçiminde en belirleyici özelliklerin başında kimyasal açıdan uyumlu refrakter seçimi gelmektedir. Bunun için "asidik cüruf" ya da prosesin etkin olduğu fırın astarında "asidik refrakter", "bazik cüruf" ya da prosesin etkin olduğu astarda ise "bazik refrakter" kullanmak temel kuraldır. Bir cürufun ya da refrakterin asidik ya da baziklik değerini belirlemek için basit kural; cüruf ya da refrakterdeki asit özellikli kimyasal malzemelerin toplamının, bazik özellikli kimyasal malzemelerin toplamına oranlanarak basitçe bulunabilmektedir;

$$\text{Asitlik Oranı} = \frac{\text{Toplam Asidik Malzemeler}}{\text{Toplam Bazik Malzemeler}}$$

$$\text{Asitlik oranı (AO)} > 1 \text{ ise cüruf ya da refrakter malzeme "Asidik",}$$

$$\text{Asitlik oranı (AO)} < 1 \text{ ise cüruf ya da refrakter malzeme "Bazik"}$$

Özellikli olarak belirlenmektedir. Bu formülasyonun tersi de doğrudur; sadece artık *Baziklik Oranı (BO)* olarak ifade edilmesi gerekir.

Nötr özellikli kimyasal malzemeler de bulunmaktadır ki, refrakter malzemeler içinde çok önemli bir yeri olan Alümina (korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) bunun tipik örneğidir. Alüminanın kararlı yapısı korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), asit ve bazlara karşı nötr (amfoter) özelliğinden dolayı kimyasal dayanımı yüksektir. Ancak alüminanın kimyasal bağlı olduğu bileşiklerde durum değişiktir. Asidik bir kimyasalla yaptığı bileşiklerde (ör. Şamot refrakterler) asidik cürufa karşı, bazik kimyasallarla yaptığı bileşiklerde (ör. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -spinel refrakterler) ise bazik bazik cürufa karşı rahatlıkla kullanılabilir.

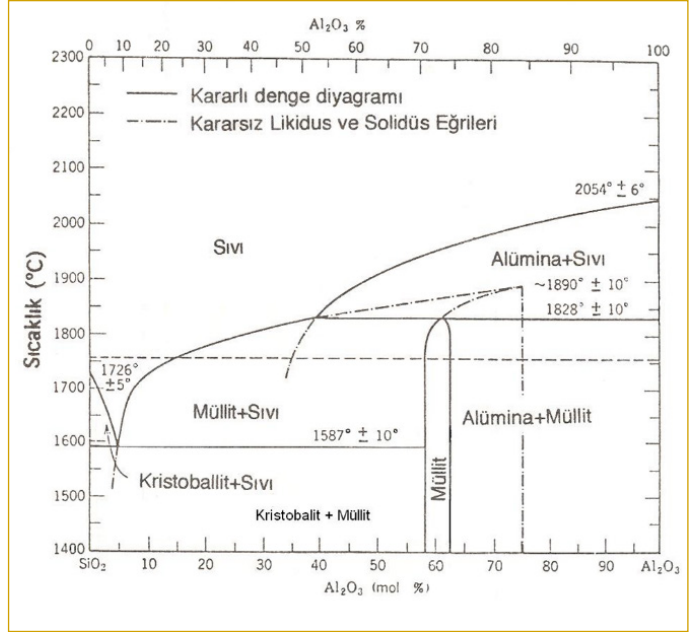
Asidik Refrakterler

Asidik refrakterler ailesinin en önemli üyesi silika (SiO_2) ve alümina silikat seramik yapılarıdır. Özellikle alüminasilikat temelli olan refrakterler; yüksek miktarda kullanımı olan ve bol bulunan doğal hammadde yapısı nedeniyle oldukça ekonomik refrakter çeşitleridir.

Şekil 2.1'deki silika (kristobalit) - alümina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) ikili faz denge diyagramı, silika ve alümina silikat refrakter dünyasını çok iyi özetlemektedir. Burada silikanın 1400 °C üzerindeki yüksek sıcaklıkta formu olan kristobalit ile alümina arasındaki faz dengesine göre oluşan refrakter fazlar görülmektedir³. Aynı zamanda asidik refrakterler grubunun üyeleri olan yapılar; Şekil 2.2'de ifade edilmiştir.

Oldukça yaygın kullanım alanı bulunan başta şamot grubu olmak üzere alümina silikat refrakterlerin tercih edilmesinin temel sebeplerinden biri, doğal kil minerallerine dayalı hammaddelerinin doğada bol bulunmasıdır. Bu kil minerallerinin madenciligi, çevre hazırlama işlemleri ve genel olarak yapılacak yüksek sıcaklıktaki ısı işlemlerle refrakter malzemelerin kolaylıkla elde edilebilmesi sonucu diğer refrakterlere göre daha ekonomik oldukları

Şekil 2.1. Silika (SiO_2 , Kristobalit) – Alümina (Al_2O_3) 1400 °C Üzeri İkili Faz Denge Diyagramı³



Şekil 2.2. Silika ve Alüminasilikat Grubu Asidik Refrakter Çeşitleri



söylenir. Daha çok refrakter üretiminde değerlendirilebilecek kil grubu mineraller;

- Şamot kili veya ateş kili (düşük alüminalı),
- Bağlayıcı kil,
- Boksit (yüksek alüminalı)

Şeklinde ifade edilebilir. Refrakter üretimi amaçlı kil minerallerinde demir oksit ve alkali oksit oranlarının sınırlı düşük seviyede olması beklenmektedir.^{4,5}

Alüminasilikat grubu asidik refrakterlerin hammaddeleri

Şamot killeri

Bu grubun en önemli minerali kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mineralidir. Fe_2O_3 miktarı maks. <ağırlık %3 civarında sınırlı seviyede bulunmalıdır. Kuruma ve pişme küçülmesinin <%12 olması istenir. Ergime derecesini veren Seger Koni değeri (SK=35) 1.780 °C'ye eş değer olması, plastikiyet derecesinin düşük olması ve yüksek sertliğe sahip olması istenen diğer özellikler arasındadır.^{2,5}

Bağlayıcı killere

Bağlayıcı killerde Al_2O_3 oranının ağırlık %32-35 arasında, ateşe dayanımı $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek, Fe_2O_3 oranının ağırlık %3'ten küçük ve en önemlisi bağlama dayanımının yaklaşık $>3,5\text{ MPa}$ olması istenir.^{2,5}

Boksit

Boksit genellikle alüminyum metali üretilen cevher olarak bilinir. Ancak refrakter özellikteki boksitler refrakter sanayiinin en önemli hammaddelerinden biridir. Boksit, alüminyum içeren ve birden çok alüminyum mineralinin bir araya gelmesiyle oluştuğu kabul edilmektedir. Bunlar ise; gibsit, böhmite ve diasporit minerallerinden iki veya üçünün çeşitli oranlarda karışımı olduğu kabul edilmiştir.^{2,5}

Bazik Refrakterler

Daha önce de bahsedildiği gibi "bazik cüruf" ya da prosesin etkin olduğu ortamlarda "bazik refrakter" kullanımı temel bilgidir. Bu bilgi ışığında refrakterlerde yaygın olarak ön plana çıkan bazik oksitler; Magnezya (MgO), Dolomit ($MgO.CaO$), Magnezya-Grafit (MAC, $MgO-C$), $MgO.Al_2O_3$ -spinel sayılabilir. Refrakter tüketiminin en fazla olduğu sektör olan demir-çelik sanayi bazik cürufu dikate alındığında cürufu yaygın olarak bulunan kimyasal maddeler; serbest Fe, FeO, Fe_2O_3 , MnO, CaO, SiO_2 , Cr_2O_3 , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , SO_3 sayılabilir. Görüldüğü gibi bazik bir cürufu bazik oksitlerin yanında SiO_2 gibi asidik ürünler bulunabilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken; Stoplam bazik oksitler / S toplam asit oksitler > 1 olmasıdır. Refrakter uzmanları, C/S (CaO/SiO_2) oranına bakarak, cürufun refrakter korozyonuna dayanımı konusunda ön fikir sahibi olabilmektedir. CaO çok güçlü bir bazik oksit, SiO_2 ise güçlü bir asit oksittir. Örneğin bazik sistemlerde C/S $> 1,8-2$ olması sonucu silikatların MgO ile kimyasal etkinliği iyice daraltılmış olacaktır için MgO refrakterin kimyasal dayanımına katkısı olması beklenmelidir.⁶

Manyezit ($MgCO_3$) ve magnezya (MgO)

Mineralojik adı periklas (periclase) olan magnezya (MgO) bazik refrakter ailesinin en önemli ve geniş kullanım alanı olan üyesi olarak tanımlanabilir. Cürufu var olması muhtemel silikat, kalsit, kalsiya-silikat, FeO, Fe_2O_3 vb. korozif ürünlere karşı yüksek kimyasal dayanımı, fiziksel ve mekanik özellikleriyle başta çelik üretiminin konverter, EAF ve pota metalurjisi uygulamalarında çokça tercih edilmektedir.

Şekil 2.3 ve Tablo 2.1'de görüldüğü gibi yurdumuzun çeşitli yörelerinde cevher değeri taşıyan uygun manyezit yatakları bulunmaktadır. Bunlar arasında Kütahya-Eskişehir-Konya arası bölgede özellikle önemli yataklara sahip olduğumuz bilinmektedir. Bunların tümü değerli sayılan damar tipi ve kriptokristalin manyezit cevheri içermektedir.⁵ Diğer değerli manyezit yatakları Ankara, Balıkesir, Bilecik, Bursa ve Erzincan'da, Çankırı ve Denizli'de torul yataklarla birlikte bulunur.^{7,8,9}

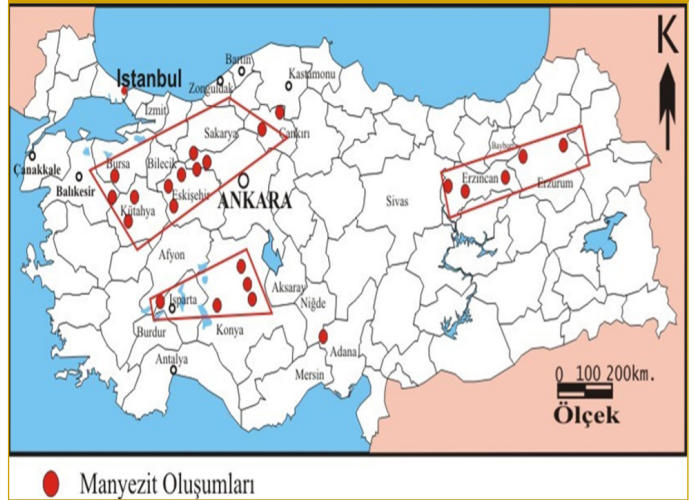
Tablo 2.1. Türkiye Manyezit Rezervi^{7,8}

Türkiye'deki Cevher Maden Sahaları	Rezerv Miktarı (x10 ⁶ ton)	Cevher Kalitesi (Ağ.-%MgO)
Eskişehir-Yukarı Kartal	460.313	47,63
Konya-Meram	23.200	46,47
Kütahya-Sobran-Türkmentepe	22.000	46,42
Eskişehir-Tutluca	12.000	46,80

Tablo 2.1. Türkiye Manyezit Rezervi^{7,8} (devamı)

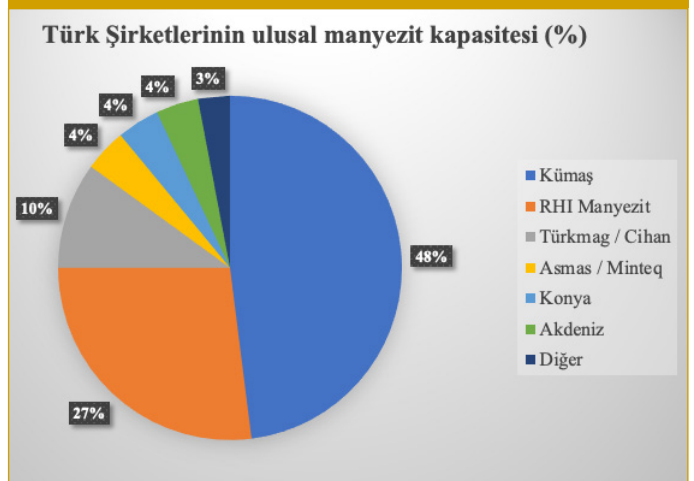
Türkiye'deki Cevher Maden Sahaları	Rezerv Miktarı (x10 ⁶ ton)	Cevher Kalitesi (Ağ.-%MgO)
Eskişehir-Ballık II	11.486	-
Erzincan-Çayırılı-Çataksu Aravans	8.745	44,46
Konya-Çayırbağı I	8.500	41,98-47,54
TOPLAM	546.244	-

Şekil 2.3. Ülkemizin Manyezit Cevheri Zengin Bölgeleri⁸



Şekil 2.4'te Türkiye'deki büyük manyezit ve magnezya refrakter üreticisi firmalar verilmiştir. Bunlardan bazı önemli üreticileri, biraz daha yakından tanıyarak devam edelim...

Şekil 2.4. Türkiye'de Magnezya Ürünler Üretimi Yapan Firmalar⁷



Kütahya Manyezit A.Ş. (KÜMAŞ)

1972 yılında Kütahya'da kurulan Kümaş A.Ş., Türkiye'nin en büyük entegre manyezit ve magnezya refrakter üreticisi konumdadır. Eskişehir, Kütahya ve Bilecik'te bulunan yaklaşık 160 milyon ton'luk yüksek kaliteli manyezit cevher sahalarına sahiptir. 2014

yılı itibarıyla 300.000 ton/yıl kapasiteli Türkiye'nin en büyük Sinter Magnezya (DBM-Dead Burned Magnesia) üreticisi konumundadır (Tablo 2.2). 1997 yılında bu rakam 180.000 ton/yıl idi. Kümaş'ta ayrıca Kostik Kalsine Magnezya (CCM) ve Fused Magnezya (FM) üretimleri de yapılmakta ve ürünlerini yurtiçi ve yurtdışı pazarlarına satmaktadır (Şekil 2.7 ve 2.8)⁷.

2021 yılında yaşanan yerinde bir gelişme sonucu, Türkiye'nin en büyük entegre demir-çelik üretimini gerçekleştiren Ereğli Demir Çelik Fabrikaları ile İskenderun Demir Çelik Fabrikalarını bünyesinde barındıran ERDEMİR A.Ş.'nin bağlı olduğu OYAK Grubu, Kümaş A.Ş.'yi satın alarak bünyesine katmıştır (Şekil 2.5 ve 2.6). Oyak Grubu, bu gelişmenin hemen ardından dünyanın en önemli alümina ve alüminalı ürünler teknik refrakter/seramik hammadde üreticilerinden ABD menşeli Almatıs'i de bünyesine katarak önemli ve stratejik hamleler yapmıştır.¹⁰

Konya Selçuklu Krom Manyezit Tuğla Sanayii A.Ş.

Konya Selçuklu Krom Manyezit Tuğla Sanayii A.Ş., 1966 yılında devlete ait Sümerbank tarafından kurulmuş ve faaliyetlerine başlamıştır. 1969 yılında Türkiye'nin ilk refrakter üreticisi olarak üretime başlamıştır. 1998 yılında özelleştirilmiştir. Yaklaşık 9 milyon ton kanıtlanmış ve 40 milyon ton olası manyezit rezervi olduğu tahmin edilmektedir. 40.000 ton/yıl CCM üretim kapasitesine sahip bir döner fırın işletmektedir. Çimento, çelik, kireç ve cam endüstrisi için refrakter ürünler üretmektedir.⁷

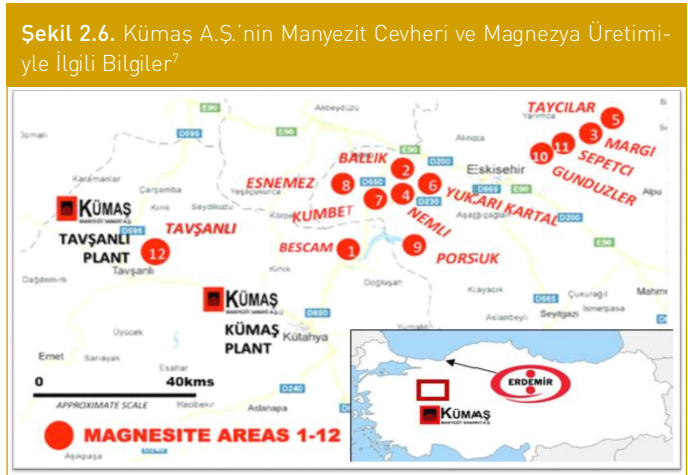
Magnesite A.Ş. (MAŞ)

MAŞ, 1963 yılında Avusturya'lı Veitscher Magnesite firması tarafından Eskişehir Dutluca'da kurulmuştur. Günümüzde Avusturya merkezli RHI'ye bağlı bir kuruluştur. MAŞ, iki yatay ve üç düşey döner fırınla yılda 265.000 ton Sinter Magnezya (Dead Burned Magnesia, DBM) üretmektedir.

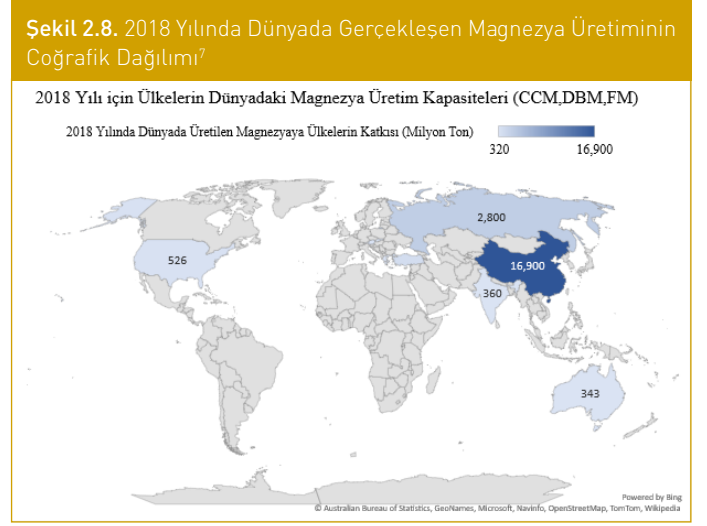
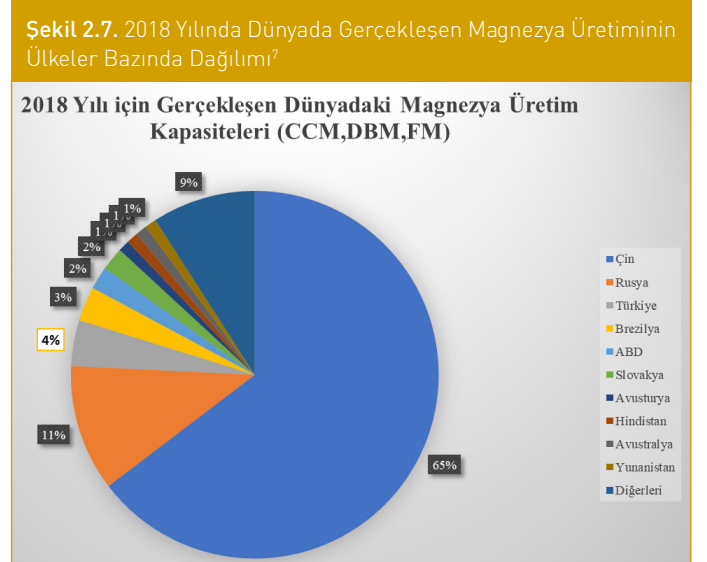
Dünyadaki duruma bakılacak olursa: Tablo 2.2'de eskiden beri sinter magnezya üretimi yapan ülkeler ve firmaları belirtilmektedir. Şekil 2.7 - 2.8'de ise 2018 yılında dünyada gerçekleşen magnezya üretimi kapasitelerinin ülkeler bazında dağılımı, Şekil 2.9'da 2019'da dünyada gerçekleşen magnezya ürünler ihracatının ülkeler bazında dağılımı verilmiştir.⁷

Şekil 2.5. Oyak Grubu Bünyesindeki Firmalar ve Yaratılan Ortak Sinerji⁷

OYAK GRUBU	ÜRÜNLER	SİNERJİ	KÜMAŞ ÜRÜNLERİ
Oyak Maden Metalurji	2019 yılında 8.6 ton ham çelik üretimi 2019 yılında 7.7 ton yassı çelik üretimi	Refrakterler	Mineral ürünleri
ERDEMİR	1.5 ton/yıl kapasiteli cevher geceleleri	MgO casto yapımcılar	300.000 ton/yıl sinter magnezya üretim kapasitesi
Oyak Kağıt Ambalaj	32.6 ton/yıl çimento kapasitesi	Refrakterler	40.000 ton/yıl püspük magnezya üretim kapasitesi
OYAK ÇİMENTO	100.000 ton/yıl ambalaj kadısı üretim kapasitesi	MgO kimyasalları	100.000 ton/yıl kostik kalsine magnezya üretim kapasitesi
CINPOR			20.000 ton/yıl sinter doloma üretim kapasitesi
Tarım ve Hayvancılık	Gübre Sanayi Hayvan Yemi Sanayi	CCM katkı malzemeleri	Refrakter ürünleri
hektas	250'den fazla ürün yelpazesi		
Kimyasallar	300.000 ton/yıl PVC üretim kapasitesi	Mg(OH) ₂ alev geciktiriciler	Magnezya, doloma ve alümina esaslı refrakter tuğlaların ve fırın aletlerinin 150.000 ton/yıl üretim kapasitesine sahip
Almatıs	600.000 ton/yıl özel alümina üretim kapasitesi	Ast ve baz ham refrakter paketlenme kilit maddesi	



Türkiye'deki en büyük dünyada ise önemli büyüklükteki bazı refrakter üreticisi konumunda olan Kümaş A.Ş.'nin yerli sermaye OYAK grubuna geçmesiyle stratejik önemi büyük olan demir-çelik üretiminde ülkemiz açısından daha güvenli ve avantajlı duruma kavuşulmuş olduğu düşüncesi yanlış değildir. Bugün dünyada ekonomik ve stratejik üstünlük sağlama amaçlı büyük bir rekabet söz konusudur. Refrakter üretici firmalar, birleşerek dev refrakter üreticisi/tedarikçisi konumuna gelmektedir. Zira başta demir-çelik üretiminin olmazsa olmazı olan refrakter malzemeler üzerinden büyük çıkar mücadelesi yaşanması doğal bir gerçekçiliktir.

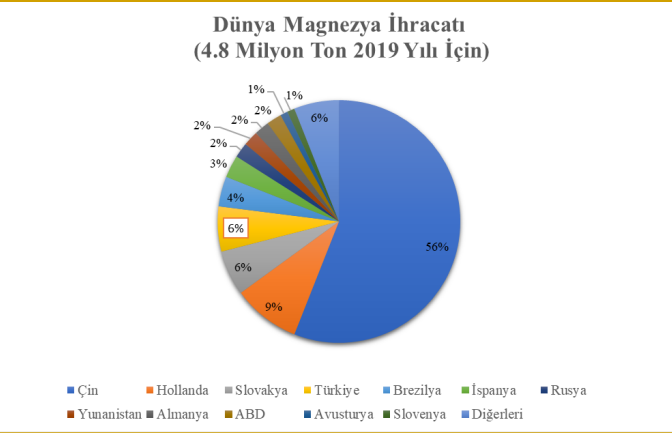


Tablo 2.2. Kümaş'ın Cevher ve Üretim Kapasitelerine ilişkin bilgiler⁷

Kümaş'ın Üretim Tesisleri Üretim Kapasitesi (t/yıl)	
Kütahya Fabrikası	
3 Döner Fırın	300.000 DBM,CCM,DBD
4 Elektrik Ark Fırını	40.000 FM
1 Çok Ocaklı Fırın	60.000 CCM
1 Tünel Fırın	100.000 Tuğla Tipi Refrakter
	45.000 Monolitik (Dökülebilir) Refrakter
Tavşanlı Fabrikası	
1 Döner Fırın	20.000 CCM
1 Şaft Fırını	10.000 CCM
1 Şaft Fırını	25.000 CCM,DBD
DBM: Sinter MgO, CCM: Kostik Kalsine MgO, DBD: Sinter Doloma, FM: Fused MgO	

Kümaş'ın Manyezit Rezervi	Kategori	Cevher (x10 ⁶ ton)	İçerdiği Manyezit (x10 ⁶ ton)
Mineral Kaynağı	Ölçülmüş + Onaylanmış	52.23	31.34
Mineral Rezervi	Onaylanmış + Üretilmesi Muhtemel	107.92	64.75
Toplam	Kaynak + Rezerv	160.14	96.09

Şekil 2.9. 2019'da Dünyada Gerçekleşen Magnezya Ürünler İhracatının Ülkelere Göre Dağılımı⁷



Şekil 2.10. Magnezya (MgO) refrakter agrega kaliteleri

MgCO ₃ Cevheri (Cevher hazırlama işlemlerinden geçmiş...)	MgCO ₃ à MgO + CO ₂ Döner Fırına (rotary kiln) Şarj
Kostik Kalsine MgO (CCM, agrega)	700-1000 °C, Döner Fırın'da Kalsinasyon
Sinter MgO (dead burned) (SM, agrega)	1.600-1.800 °C, Döner Fırın'da Sinterleme
Ergimmiş MgO (fused) (FM, agrega)	>2.800 °C, Elektrik Ark Fırın'da Elektro Füzyon

MgO refrakter tuğla üretiminde kullanılan yarı mamul MgO tozları, çeşitli şekillerde üretilmektedir. Bunlar; manyezit (MgCO₃) cevherinden ve deniz/göl suları ile kayalardaki tuzlardan (MgCl₂ ve/

veya MgSO₄) üretim şekilleri bulunmaktadır. Şimdi bunları kısaca inceleyelim.

Manyezit cevherinden magnezya agrega üretimi

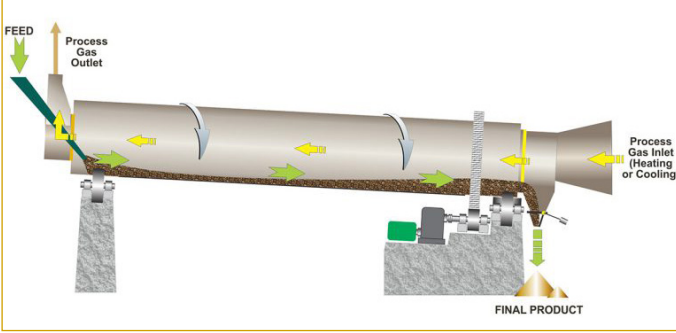
Manyezit (MgCO₃) cevheri doğal yataklarında; *kristalin* ve *kriptokristalin* cevherler şeklinde bulunmaktadır. Hemen belirtelim ülkemizdeki rezervin çoğu kriptokristalin manyezit şeklindedir. Kriptokristalin manyezit, mikron boyutunda ince kristalli, amorf veya jel şeklinde bulunabilmektedir. Çok ince kristalli, hatta yer yer amorf olan, hemen hemen hiç demir içermeyen bu tip yataklar, değerli manyezit cevherleri arasındadır.¹¹

MgCO₃, dik veya eğik tipteki döner fırınlarda ya da şaft tipi fırınlarda ısıtılmasına tabi tutularak; 700 – 1000 °C arasında "kostik kalsine" kalitesinde magnezya tozları, 1450 – 1750 °C arasındaki ısıtılma sonucu "sinter" kalitesinde magnezya tozları (dead burned magnesia, DBM) şeklinde elde edilmektedir (Şekil 2.10).⁹

Kostik kalsine MgO tozları, ~200 m²/g yüzey alanına sahip gözenekli bir yapı sergilemektedir.¹² Döner fırında düşük sıcaklıkta kalsinasyon sonrası elde edilen ve magnezyanın reaktif formu olan kostik kalsine MgO tozlarının refrakter tuğla üretimi dışında yaygın kullanım alanları bulunmaktadır. Bu alanlar; gübre ve hayvan yemi üretiminde, izolasyon ve çimento yapımında kullanılırken, deniz suyundan daha saf üretilen kostik kalsine magnezya ise daha çok kağıt, lastik, boya, aşındırıcı, kimya ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır.¹³ Şekil 2.11'de gerçek¹⁴ ve Şekil 2.12'deki gibi şematik¹⁵ olarak gösterilen döner fırın prosesinin üst bölgesindeki başlangıç ilk aşamalarında; 700-1000 °C'de serbest/bağlı su buharlaşmakta ve karbonatlar parçalanarak kalsine MgO oluşmaktadır. Magnezya (MgO) mineralojik olarak periklas (periclase) adıyla bilinmektedir. Döner fırın prosesinin devamında 1450 – 1750 °C'de kalsine olmuş gevşek ve poröz MgO partikülleri, katı hal difüzyon mekanizmasıyla sinterlenerek yeniden kristalleşme sonucu tane büyümesine uğramakta ve oldukça yüksek yoğunlaşmayla sertleşmekte ve mukavemet kazanmaktadır. Sinter MgO ürünlerde periklas kristal tane boyları 45-100m'a ulaşmaktadır. Kristal tane boyutu, ne kadar büyürse refrakterlik açısından daha kaliteli bulunmaktadır. Bu nedenle, kalsine/sinter magnezya tozları, elektrik ark ocağında (EAF) elektrodların dibine şarj edildikten sonra burada ikinci bir ısıtılma işlemi yani elektrofüzyonla

Şekil 2.11. Kalsine ve Sinter MgO Üretimi için Yatay Döner Fırını (rotary kiln)¹⁴



Şekil 2.12. Döner Fırında Kalsine ve/veya Sinter MgO Üretiminin Şematik Görünümü¹⁵


3000 °C'ye kadar yaklaşık 12 saat boyunca ergitilir. Daha sonra kontrollü ve yavaş soğutulmasıyla periklas kristalin tane boyları 1.000m'a ve yoğunluğu 3,59 g/cm³'e kadar ulaşan özel magnezya tozları elde edilebilmektedir. Buna; "ergitilmiş ya da fused" kalite magnezyanın periklas kristalin tane boyutunun yaklaşık 10 kata kadar artması sonucu, tane sınırı azalacağından herhangi bir kimyasal reaksiyon için yüzey alanı daralır ve böylece korozyon direnci muazzam artırılmış olur.¹³

 Şekil 2.13. EAF'da Fused (Ergimiş) MgO Üretim Prosesinin Şematik Gösterimi ve Elde Edilen Fused Magnezya Agrega Ürünü¹⁶


Şekil 2.13'te prosesi şematize edildiği gibi Literatür'de ifade edilen çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre¹⁶, EAF'de elektrodların dibinde elektro füzyonun olduğu en yüksek sıcaklık bölgesinden itibaren A→B→C olarak üç ergimiş magnezya bölgesi işaretlenmiştir. En yüksek sıcaklığın yaşandığı ve elektrofüzyona en çok maruz kalan A bölgesi; eş eksenli büyümüş magnezya (periklas) kristalleriyle en kaliteli ve iri kristalli Fused MgO agrega malzemesidir. Elektrofüzyon bölgesine yakınlığı açısından A'nın ardından gelen komşu B bölgesinin; yavaş soğutma periyodu sırasında oluşan sütunlu periklas kristallerinden oluşan fused MgO kalitesi gözlenmiştir. B'nin ardından gelen C bölgesinin ise; kısmen sinterlenmiş, kısmen tane büyümesi gösteren periklas kristallerden oluştuğu belirlenmiştir. Elektrotlara en yakın bölgede yer alan ve elektrofüzyona en çok maruz kalan A bölgesinde, en iri periklas kristalin boyutuyla en kaliteli fused MgO agregasının oluştuğu gözlenmektedir. Fused MgO üretimi için spesifik enerji tüketimi, 2500 – 3500 kWh'dir.¹⁷

 Tablo 2.3. MgO Refrakter Agrega Ürün Kalitelerinin Genel Kıyaslanması¹⁶

Çeşitli Magnezya Kaliteleri	Döner Fırında Oluşum Sıcaklığı (°C)	Periklas Kristal Boyu (µm)	Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
CCM (Kostik Kalsine)	700 – 1.000	<0,5	75	--
SM (Sinter)	1.600 – 1.800	75 – 100	<0,3	3,10 – 3,40
FM (Fused)	>2.800	500 – 1.000	<0,1	3,48 – 3,50

 Şekil 2.14. Çeşitli Kalitelere MgO Refrakter Agrega¹⁸

Kostik Kalsine MgO (CCM)
Sinter MgO (DBM)
Ergimiş MgO (Fused)

↓

Isıl işlem sıcaklığı artıyor,
Reaktivlik özellikleri azalıyor,
Refrakterlik özellikleri artıyor,
Refrakter üretimi enerji sarfiyatı artıyor.

Kostik Kalsine MgO (Caustic Calcine/CCM, Agrega)
MgCO₃ → Kostik Kalsine MgO + CO₂ (700-1000 °C, döner fırın)



Sinter MgO (Dead Burned/DBM, Agrega)
Kostik Kalsine MgO → Sinter MgO (1600-1800 °C, döner fırın)



Ergimiş MgO (Fused/FM, Agrega)
Kostik MgO ve/veya Sinter MgO → Fused MgO (>2800 °C, EAF'de Elektrofüzyonla)



Şekil 2.14'te KÜMAŞ'ın ürettiği; CCM, SM ve FM agregaları ve Tablo 2.4 – 2.6'da ürünlerin^{18,19,20}, Tablo 2.7'de Konya Krom-Manyezi'tin ürettiği ürünlerin²¹ kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.4. KÜMAŞ Kalite Kostik Kalsine Magnezya Agreganın Kimyasal Analizleri¹⁹

Kostik Kalsine MgO (CCM) Agregası Kaliteleri	Kimyasal analiz (Ağ.-%)				
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	LOI
KCM EF-1	97	0,9	1,8	0,3	4
KCM EF-2	96,5	1,25	1,85	0,4	4
KCM EXTRA-3	93,5	4	2,1	0,4	4
KCM 4	92	5	2,3	0,7	4

Tablo 2.5. KÜMAŞ Kalite Sinter Magnezya Agreganın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri²⁰

KÜMAŞ Sinter MgO (SM) Agregası Kaliteleri	Kimyasal Analiz (Ağ.-%)					Bulk yoğunluk (g/cm ³)	Tane boyutu (mm)	Ateş zaiyatı (LOI)
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			
KM S.EXTRA	96,80	0,80	1,80	0,50	0,10	3,42	←5	0,10
KM EXTRA	96,50	1,00	1,80	0,60	0,10	3,41	←15	0,10
KM SPECIAL	96,00	1,20	2,00	0,70	0,10	3,40	←15	0,10
KM 1A	95,50	1,50	2,10	0,80	0,10	3,39	←15	0,10
KM 1B	95,00	1,80	2,20	0,90	0,10	3,39	←15	0,10
KM 2A	94,50	2,00	2,30	1,00	0,20	3,38	←15	0,10
KM 2B	94,00	2,50	2,30	1,00	0,20	3,36	←15	0,10
KM 3AB	92,50	3,50	2,50	1,30	0,20	3,32	←15	0,10
KM 4A	92,00	4,00	2,50	1,30	0,20	3,30	←15	0,10
KM 4B	91,00	4,50	2,80	1,50	0,20	3,30	←15	0,10
KM 5AB	90,50	5,00	3,00	1,80	0,20	3,30	←15	0,10
KM 6S	88,50	6,00	3,20	2,50	0,30	3,25	←15	0,10
Özel Sınıf Magnezya Agregası								
KM 1A RR	95,50	2,50	1,25	0,25	0,10	3,38	←15	0,10
KM 4B D	91,00	4,50	2,80	1,50	0,20	3,20	←15	0,10
Düşük Demir İçerikli Magnezya Agregası								
KM EXTRA LI	96,80	1,00	1,80	0,30	0,10	3,41	←15	0,10
KM 3AB LI	93,30	3,50	2,50	0,50	0,20	3,32	←15	0,10
KM 5AB LI	90,00	6,00	3,00	0,70	0,20	3,25	←15	0,10
Yüksek Kalsiyum İçerikli Magnezya Agregası								
KM 4 OHF	83,00	5,00	8,00	4,00	0,00	3,30	←15	0,10
DOLOMAG	77,00	1,50	17,00	4,40	0,10	3,30	←15	0,10
İnce Öğütülmüş Magnezya Agregası								
KM 4AB 0-1MM	91,00	4,50	2,80	1,50	0,20	3,30	←1	0,10

*Bulk Yoğunluk ölçümü ASTM C357 (8-4 mesh) standardına göre yapılmıştır.

Tablo 2.6. KÜMAŞ Kalite Çeşitli Fused (Ergimiş) Magnezya Agreganın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri¹⁸

Kümaş Fused MgO Agregası Kaliteleri	Kimyasal analiz (Ağ.-%)						Bulk yoğunluk (g/cm ³)	Kristal boyutu (µm)	Tane boyutu (mm)
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	LOI			
KM FM97,5	97,50	0,65	1,35	0,40	0,10	0,06	3,48	800	5-40
KM FM97	97,00	0,75	1,65	0,50	0,10	0,06	3,47	700	5-40
KM FM96,5	96,50	1,00	2,00	0,50	0,10	0,06	3,46	600	5-40
KM FM96	96,00	1,10	2,20	0,60	0,10	0,06	3,45	600	5-40
KM FM95 C	94,70	2,00	2,50	0,70	0,10	0,06	3,30	300	5-40

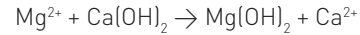
Tablo 2.7. Konya Krom Manyezit Üretimi Sinter Magnezya Agreganın Özellikleri²¹

Ürün Adı	Kimyasal Özellikler (Ağ.-%)						Fiziksel Özellikler	
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	I.O.I	Hacim ağırlığı (g/cm ³)	Tane Boyutu (mm)
KSKM SS	96.5	0.8	1.7	0.5	0.2	0.2	3.45	0-15
KSKM S	96	1	1.8	0.5	0.2	0.2	3.40	0-15
KSKM GR	96	1.2	1.8	0.5	0.2	0.2	3.40	0-15
KSKM GR	95	1.5	2.5	0.5	0.2	0.2	3.38	0-15
KSKM SP2	95	2	2	0.5	0.2	0.2	3.36	0-15
KSKM SD	92	1.2	2	4	0.2	0.2	3.40	0-15
KSKM D 1	87	1.2	6	5	0.2	0.2	3.40	0-15
KSKM D 2	84	3	6	5	0.2	0.2	3.38	0-15
KSKM Y	95	2.5	1.5	0.5	0.2	0.2	3.35	0-15
KSKM YK 1	94	3.5	1.5	0.5	0.2	0.2	3.34	0-15
KSKM YK2	93	4	2	0.5	0.2	0.2	3.34	0-15
KSKM ST 1	92	4.5	2	0.5	0.2	0.2	3.33	0-15
KSK ST 2	91	6	2.2	0.5	0.2	0.2	3.33	0-15
KSKM ST 3	90	6	2	0.5	0.2	0.2	3.33	0-15
KSKM TP	88	8	2.5	1	0.2	0.2	3.25	0-15
KSKM HB	88	9	1.5	0.5	0.2	0.2	3.25	0-15

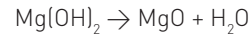
Deniz/göl suyundan magnezya agrega üretimi

Doğal kaynaklardan elde edilen manyezit içindeki empürütelerin uzaklaştırılmasının çok zor olması, başta refrakter sanayi ve diğer sanayi kollarının da yüksek derecede saf manyezite ihtiyaç duyması, deniz suyundan manyezit üretimine yönelmeyi sağlamıştır. Deniz veya göl sularından (MgCl₂, MgSO₄) manyezit elde edilmesinde "aşağıdan yukarı" yöntemle uygulanan metodun temelinde, deniz suyu ile kireç taşının reaksiyona tabi tutulması bulunmaktadır. Deniz suyunda klorür ve sülfatlar şeklinde yaklaşık 1,3 × 10⁻³ kg/L Mg²⁺ iyonu bulunur. Buradan MgO elde edilmek istenirse, teorik olarak ~2 × 10⁻³ kg/L MgO elde edilebilir.¹² Bu yöntemle, Japonya'daki "Ube Chemical Industries Co, Ltd" tarafından 470 litre deniz suyundan yaklaşık 1 ton MgO elde edilebildiği bildirilmektedir. Bu firmanın, yılda 450.000 ton deniz suyu magnezya, 100.000 ton magnezyum hidroksit, 50.000 ton magnezyum fused, 50.000 ton magnezyum oksit elde edildiği ve Japonya'da üretilen deniz suyu magnezyasının %70'inin Ube firması tarafından gerçekleştirildiği ifade edilmektedir. Bu yöntemle üretilen magnezyanın içeriğinde B₂O₃ miktarı, çok düşük seviyelere çekilebilmektedir. Üretimde kullanılan kireç taşının çok saf olması gerektiğinden, kireç taşı hammaddesi, dik fırında kalsine edildikten sonra yumuşak suyla söndürülmekte ve titreşimli öğütücüde iyice öğütülüp kireç sütü haline getirilmektedir.⁸

Deniz suyundan magnezya üretiminde işlem adımları kısaca şu şekildedir; Deniz tabanı yakınından pompalarla çekilen su çöktürme havuzlarına alınır. Deniz suyunun içerisindeki kum v.s. gibi yabancı maddeler çöktürülür. İçerisinde bulunan karbonik asit iyonu ve karbonat iyonu konsantrasyonunu azaltmak için deniz suyu, sülfürik asitle muamele edildikten sonra dekarbonizasyon kulesinden geçirilir. Böylece daha önce HCO₃²⁻ ve CO₃²⁻ iyonları konsantrasyonu 80 ppm'den 2 - 5 ppm'e düşürülür. Reaktörde ise 0.2 g/t Mg²⁺ iyonu içeren deniz suyu, kireç sütü ile karıştırılır. Daha sonra Mg²⁺ iyonlarının Mg(OH)₂ halinde çökmesi sağlanır. Bu çökelmeyi sağlayan kimyasal tepkime denklemi;



Havuzlarda çöktürülen Mg(OH)₂'in uzun dinlendirme sürecinin ardından dehidrasyon ısıl işlemi sonucu; deniz suyu "kalsine" ve yüksek sıcaklıkta sinterledikten sonra deniz suyu "sinter" magnezyası elde edilmektedir.



Deniz suyu magnezyasının ana safsızlıkları kireç, silika, bor oksit vb. kimyasal maddelerdir.

Dolomit cevherinden doloma agrega üretimi

Dolomit, kalsiyum ve magnezyumdan oluşan çift karbonattır. CaMg(CO₃)₂ veya CaCO₃.MgCO₃ kimyasal formülüyle tanınan dolomit cevheri, manyezite göre daha bol bulunan ve daha ucuz olan bir hammaddedir.²² CaO'nin bazikliği ve pişmiş hali 2800 °C ergime sıcaklığıyla yüksek refrakterlik göstermesine karşın, çok kolay ve hızla hidrate olması özelliği nedeniyle refrakter olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Hammaddesinin çok ucuz olması nedeniyle, ekonomik nedenlerden dolayı demir-çelik ergitme prosesinin zorlayıcı ve korozif olmayan kısımlarında yararlanılmaktadır. Refrakter amaçlı kullanım için; ağ.-%19-20MgO, %28-30 CaO, %2-5 SiO₂ ve %2-2,5 Al₂O₃ içeren dolomit kalitesi seçilmesi gerekir. Daha düşük kaliteli dolomit, tarımda sanayiinde gübreye birlikte toprak ıslahında kullanılmaktadır.¹³

Dolomit [CaMg(CO₃)₂], döner fırınlarda 900 °C'nin üzerinde parçalanır. Kalsinasyon sonucu gözenekli ve reaktif özellikli "kalsine dolomit (veya doloma)" olarak bilinir.



CaO varlığı ortamdaki nemi emer ve hidrasyona neden olur. Bunun önlemek için az miktarda silika karışıma katılmaktadır. Böy-

lece pişen dolomada oluşan sıvı fazın CaO yüzeyini kaplamasıyla hidrasyon etkisinin azaltılması amaçlanmaktadır. Silika kaynağı olarak serpentin (3MgO 2SiO₂ 2H₂O) kullanılabilir.¹³

Magnezya-krom ve krom-magnezya

Magnezya-Krom (MgO.Cr₂O₃), spinel kafes yapısına sahip bir başka refrakter özellikli malzemedir. Kromit (Cr₂O₃), esasen kimyasal karakteristiği nötr olan bir malzemedir; bazık magnezya ile birtikeliği sonucu bazık ortamlarda rahatlıkla kullanılmaktadır. Magnezya-Krom refrakter agregası, farklı tipteki manyezit ve kromit hammaddelerinden üretilebilmektedir. Kullanılan hammaddenin karakteristik özelliği, refrakter tuğlanın özelliğini belirlemede etkilidir. Hammaddeler hem manyezit hemde kromit açısından üretilecek ürüne göre farklılıklar gösterir. Örnek olarak, Tablo 2.7'de Konya Krom Manyezit Firması'na ait katalog verileri içinde kullanılan sinter manyezit hammadde özellikleri verilmiştir. Bu hammaddelerin kullanımıyla Magnezya-Krom ve/veya Krom-Magnezya agregası ve refrakter tuğlaları üretilmektedir.²¹

Kromit cevheri, 2180 °C ergime sıcaklığına sahip olan önemli bir refrakter hammaddesidir. Kromit, tuğlalara ısıl şok direnci ve elastisite kazandırmak için ilave edilmektedir. Kullanılacak kromit cevheri ve oranı ürüne göre farklı kalitelerde olmaktadır. Krom-Magnezya tuğlalarda örneğin Konya Krom Manyezit refrakter tuğla kaliteleri içinde yer alan ağı. % 5-8 Cr₂O₃ içeren "P151 YK" kodlu tuğlalar için konsantre kromit cevheri kullanılırken, artan kromit oranına ve ürün kalitesine göre parça kromit cevheri de kullanılabilir. Bazı ürünlerde "yeşil krom" olarak bilinen ve yüksek oranda kromit (99% Cr₂O₃) içeren hammaddeler de kullanılmaktadır. Kullanılan tipik bir kromit cevherinin kimyasal analizi Tablo 2.8'de verilmiştir. Genel olarak bir kromit cevherinde; krom-magnezya ve/veya magnezya-krom nihai refrakter kalitesi açısından SiO₂ ve Cr₂O₃+Al₂O₃ değerlerine dikkat edilmektedir.²¹

Tablo 2.8 Tipik Bir Kromit Cevherinin Kimyasal Özellikleri (ağı.%)²¹

Cr ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
50-55	1.2 -1.6	15-20	10-15	8-12	0.2-0.5

Ağırlıkça yüksek MgO içeriği olan ürünlere; magnezya-krom tersi durumda yani ağırlıkça yüksek Cr₂O₃ içeriği olan ürünlere ise; krom-magnezya adı verilmektedir. Çalışma sıcaklığı, çelik çalışma seviyelerine sınırdan ulaştığından, MgO ve Doloma kadar yüksek olmadığından, bazık çelik ergitme proseslerinde sabit astar olarak kullanılmaktadır. Yine bakır ergitme prosesi içinde bazık çalışan konvertisaj ve pota fırınlarında aşınma astarı olarak rahatlıkla kullanılabilir.

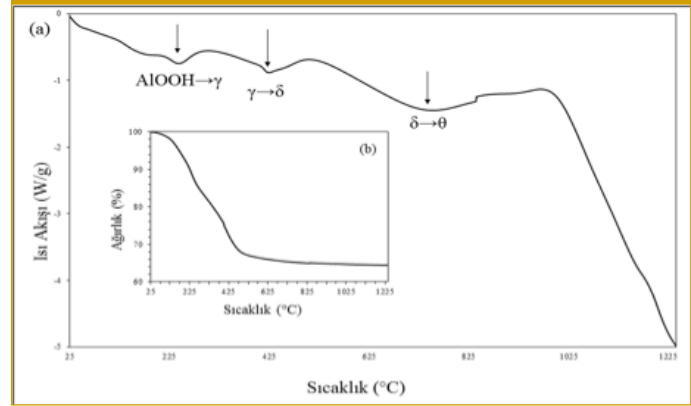
Nötr Refrakterler

Alümina

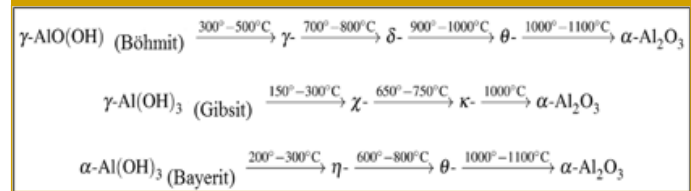
Bu grubun en önemli refrakter malzemesi alüminadır. Polimorf yapıya sahip olan alüminanın birçok modifikasyonu bulunmaktadır. Alüminyum hidroksitlerin artan sıcaklıkla dehidrasyonu sonucu sırasıyla; gama (γ), delta (δ), teta (θ) ve son olarak da alfa (α) alümina (Al₂O₃) fazlarına dönüşüm göstermektedir. Böhmitten γ-Al₂O₃ fazına dönüşüm 450-500 °C; γ-Al₂O₃ fazından δ-Al₂O₃ fazına dönüşüm 750-850 °C; δ-Al₂O₃ fazından θ-Al₂O₃ fazına dönüşüm 1000-1100 °C ve θ-Al₂O₃ fazından alüminanın tek kararlı kristal yapısı olan α-Al₂O₃ (korundum) fazına dönüşüm ise 1100-1300 °C sıcaklık değerlerinde gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmal-

rımızdan elde edilen reaksiyon geçişleri; Şekil 2.15a.'da DTA ve 2.15b.'de TGA analizinde görülmektedir.^{23,24} Şekil. 2.16 ise diğer alt formları da dahil oluşum ve geçiş sıcaklıkları detaylı gösterilmektedir.²⁵

Şekil 2.15. a-b. (a) Böhmüt (AlOOH) Tozunun DTA ve (b) TGA Sonucu.^{23,24}



Şekil 2.16. Alüminanın Polimorfları ve Geçiş Sıcaklıkları.²³

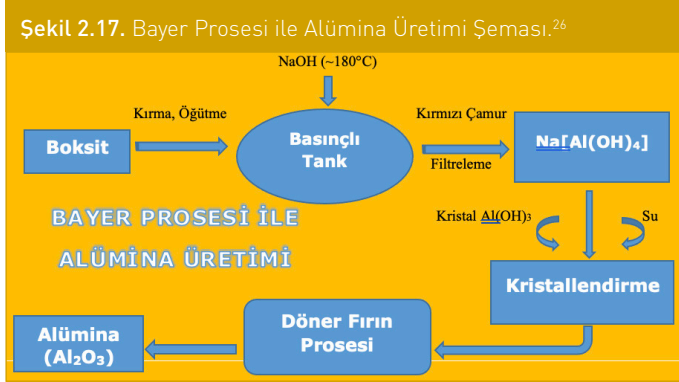


Alüminanın modifikasyonları içinde tek kararlı ve tersinir olmayan formu olan α-Al₂O₃'ünün mineralojik adı korundum (corundum) dur. Yapısında →%95 α-Al₂O₃ içeren yapılardır ve α-Al₂O₃ içeriği arttıkça ve saflaştıkça teknik ve ekonomik değeri artmaktadır. Zira saflaştırma işlemleri zor ve teknoloji gerektirmektedir. Asitlere ve bazlara karşı kimyasal kararlılığının yüksek olması, sert ve mukavemetli olmasının yanı sıra yaklaşık 2.050 °C ergime sıcaklığına sahip olması, çeşitli endüstri ve teknoloji alanları için alüminayı benzersiz ve değerli kılmaktadır. Alümina, yüksek teknoloji uygulamalarında aranan özelliklere sahip bir malzemedir. Mühendislik yapısal seramik uygulamalarda; yüksek sertlik, mukavemet, yüksek sıcaklık dayanımı ve kısmen ısıl şok dayanımı nedeniyle tercih edilmektedir. Optik uygulamalarda; lazer teknolojisinde, diş implantı teknolojisinde yararlanılmaktadır. Elektriksel iletiminin düşük olması ve yüksek dielektrik özelliği nedeniyle yüksek yük depolama olanağı sunan kapasitörlerde kullanılmaktadır... Alümina, çeşitli yollarla üretilebilmektedir. Kitlesel olarak doğal boksit cevherlerinden Bayer prosesine göre "yukarıdan-aşağı (top-down)" yöntemle üretilmektedir. "Aşağıdan-yukarı (down-top)" ise sol-jel yöntemiyle yüksek safiyetle, mikron altı hatta nano-böyüme kadar ince taneli alümina üretimi yapılmaktadır.

Bayer prosesiyle alümina tozu üretimi

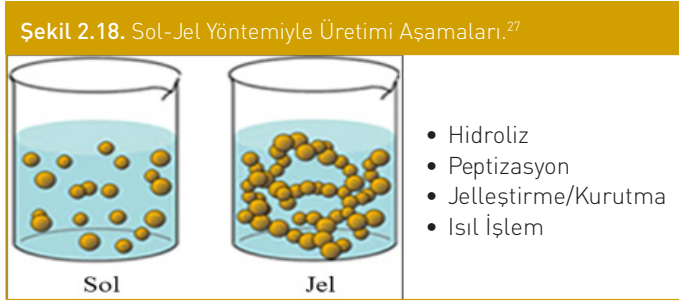
Bayer prosesi olarak bilinen süreçte (Şekil 2.17) boksit cevheri yıkandıktan sonra kırılıp öğütülür. Daha sonra ham pulp haline getirilmiş boksit, yüksek ısı ve basınçta NaOH çözeltisi ile reaksiyona sokulmak suretiyle, kimyasal yolla cevherdeki alümina (Al₂O₃) sodyum alüminat [NaAlO₂] çözeltisine alınır. Çözünmeyen bileşenler tankın dibine çökerek, oluşan atıklar, kırmızı çamur

olarak ayrılır. Başka bir tanka gönderilen istenilen temizlikteki sodyum alüminat (NaAlO_2) çözeltisi aşılanaarak tabanda alüminyum hidroksit (Böhmit, $\text{Al}(\text{OOH})$) kristali halinde çöktürülür. Elde edilen hidrat, akışkan yataklı veya döner fırınlarda 1.100-1.200C sıcaklıkta kimyasal bağlı suyu uçurmak amacıyla kalsine edilerek "kalsine alümina" kalitesinde alümina elde edilir.^{25,26}



Sol-jel prosesiyle alümina tozu üretimi

Sol-jel yöntemi ile ürün elde etme süreci, 4 aşamada (Şekil 2.18) tamamlanmakta olup²⁷, proses adımları sırasıyla; hidroliz à peptizasyon/kondenzasyon à jelleştirme/kurutma à ısıtma şeklinde uygulanmaktadır (Şekil 2.19 ve 2.20.a-b).



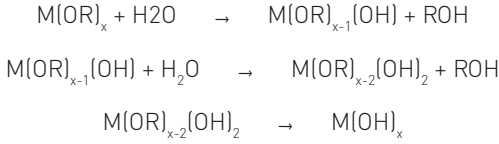
Hidroliz

"Su ile parçalama, su ile reaksiyona sokma" anlamı ile tanımlanan hidroliz işlemi, sol-jel prosesinin birinci basamağıdır. Elde edilmek istenen ürün dikkate alınarak seçilen başlangıç malzemesine ilk olarak hidroliz adımı uygulanmaktadır. Sol-jel metodu sınırlayan en önemli problemlerden biri, başlangıç malzemelerinin pahalılığı olup bu amaç için metal alkoksitlerden ve metalik tuzlardan faydalanılmaktadır. Ancak bu pahalılık durumu, sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünün sunduğu hizmet kalitesinin üstünlüğü karşısında tolare edilebilir boyutlarda olmaktadır. Örneğin; alüminanın boksit cevherlerinden üretimi için takip edilen cevher zenginleştirme (kırma-eleme-öğütme), çözümlendirme, filtrasyon ve diğer tüm işlemlerin maliyeti, sol-jel yolu ile alümina eldesi için kullanılan başlangıç malzemesinin maliyetine eşdeğer hatta ondan daha fazla bile olabilmektedir. Bu bakımdan kimi halde başlangıç malzemesi pahalılığı, sağlanacak üründen beklenen spesifik özellikler göz önüne alındığında kabul edilebilir düzeyde kalmaktadır. Ayrıca başlangıç malzemesinin son derece saf ve homojen oluşu, proses esnasında dışarıdan bu durumu bozacak bir müdahale olmadığı takdirde, ürün özelliklerine doğrudan saflık ve homojen moleküler dağılım olarak yansımaktadır.^{28,29}

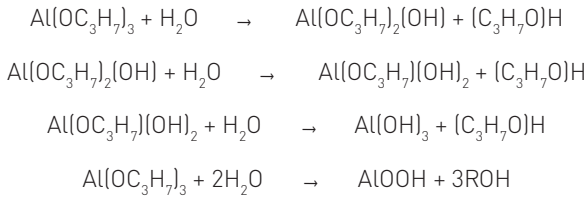
Sol-jel metodunda kullanılması hedeflenen başlangıç malzemelerinin çeşitli özellikler taşıması gerekmektedir. Başlangıç malzemeleri, organik çözücülerde (veya suda) çözünebilir ve hidrolize olabilmelidir. Ayrıca polimerleşebilir ya da polimerleşebilir bir yapıya dönüşebilecek nitelikte olmalıdır. Başlangıç malzemesi olarak 'organometalik bileşikler' şeklinde de tanımlanan 'alkoksitler', 'metalik tuzlar'a nazaran daha sık tercih edilmektedir. Metal alkoksitlerin genel formülü $\text{M}(\text{OR})_x$ şeklindedir. Formüldeki M, bir metali; R, bir alkol grubunu ve x, metalin bileşikteki değerliğini temsil etmektedir. Metalik tuzların genel formülü ise M_xN_y şeklinde ifade edilmektedir. Formüldeki M, bir metali; N, bir anyon grubunu; x, anyon grubunun bileşikteki değerliğini ve y, metalin bileşikteki değerliğini göstermektedir. Genellikle metal alkoksitleri kullanmanın mümkün olmadığı durumlarda metalik tuzlardan yararlanılmaktadır. Bu tuzlar arasında klorürler, sülfatlar, asetatlar ve nitratlar yer almakla birlikte klorür ile sülfat tuzlarının jel yapısında kalma ve jel özelliklerini etkileme ihtimalinden ötürü çoğunlukla asetat ve nitrat tuzları kullanım alanı bulmaktadır. Metalik tuzlar, organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin zayıf olması nedeniyle kurutma aşamasında çözücünün buharlaşması sonucu çökme yoluna gitmekte ve heterojenliğe sebebiyet vermektedir. Bu bakımdan tuzlar, yapı jel halindeyken yani esnek bir durumda iken sistemden buharlaşarak ayrılmasıdır. Aksi takdirde jel esnekliğini kaybederek katılaştıkça ve rijit bir hal aldıkça tuzların buharlaşarak uzaklaşması zorlaşmakta, hatta mümkün olmayarak tuz buharları yapıda olduğu gibi kalmakta ve oksit oluşumlarına, çatlaklara yol açmaktadır. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılması planlanan metalik tuzların iyi bir çözünürlüğe (kolay hidrolize olma) sahip olması ve jelleştirme aşamasında sorunsuzca buharlaşabilmesi istenmektedir.²⁸

Metal alkoksitler, uçucu olmaları sayesinde destilasyon (atmosferik basınç altında ya da vakum altında) veya süblimasyon yoluyla kolayca son derece saf bir hale getirilebilmekte ve böylece sol-jel prosesi için gerekli olan yüksek safiyetteki hammadde ihtiyacını karşılayabilmektedir. Bileşik formülü incelendiğinde yapısında bir metali ve alkol grubunun olduğu görülen metal alkoksitler, genellikle hızlı hidrolize olma özelliği sayesinde sol-jel proseslerinde başlangıç malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Silisyum ve fosfor alkoksitler, hidroliz reaksiyonları çok yavaş bir hızda gerçekleştiği için bu genelleme dışında kalmaktadır. Söz konusu bu alkoksitlerin üretimi için farklı hidroliz hızlarına sahip bileşenlerden oluşan sistemlerden faydalanılmaktadır. Alüminyum alkoksitler, hidroliz reaksiyonuna çok çabuk cevap veren başlangıç malzemeleri olup alüminyum izopropoksit (AlIP , $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$), alüminyum sekonder bütoksit (ASB , $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$), alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sol-jel yönteminde kullanılabilen hammadde örnekleridir.^{28,29}

Başlangıç malzemesinin sol içerisinde homojen bir dağılım sergileyebilmesi için kullanılan su miktarının başlangıç malzemesinden fazla olması gerekmektedir. Bu bakımdan (su/başlangıç malzemesi) molar oranı önem taşımaktadır. Literatür verilerine dayanılarak en ideal (saf su/başlangıç malzemesi) molar oranı (R), 100 olarak belirlenmiştir. (R) değerinin artması ile hidroliz reaksiyonlarının hızlandığı bilinmektedir. Bir metal alkoksit başlangıç malzemesi ($\text{M}(\text{OR})_x$) için hidroliz reaksiyonu serisi aşağıdaki gibi meydana gelmektedir:



Şekil 2.19 ve 2.20a ve b.'de gösterilen sentezleme çalışmamızda kullanılan başlangıç malzemesi olan alüminyum izopropoksitin (AIP) hidroliz reaksiyonu neticesinde 'Böhmit (AlOOH)' fazı elde edilmekte ve oluşan ROH'lar buharlaşma yoluyla sistemi terk etmektedir. ROH'ların yapıdan tamamen uzaklaşması için kesin bir sıcaklık belirlemek zordur; zira bu aktivite solden jele dönüşen yapının kurutulması aşamasında da devam edebilmektedir. Daha önce yapılmış olan literatür çalışmaları incelendiğinde; AIP'nin hidroliz reaksiyonu ancak 80 °C'nin üzerinde gerçekleştirildiğinde böhmit fazının elde edilebileceği, 80 °C'nin altında ise peptize edilmesi mümkün olmayan 'bayerit (Al(OH)₃)' fazının meydana geldiği ifade edilmektedir. Bayerit fazı, peptize edilemediği için sol üretimine elverişli değildir. AIP'nin 80 °C'nin altındaki sıcaklık değerlerinde oluşan hidroliz reaksiyonuna bağlı olarak bayerit eldesi eşitlik 2.4'te yer almaktadır. AIP'nin hidrolizi için 80 °C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde çalışıldığında; peptizasyon işlemi hızlı bir şekilde gelişmektedir ve üretimi hedeflenen böhmit fazı oluşmaktadır. Söz konusu bu reaksiyon ise aşağıda gösterilmiştir.^{27,28,30,31}



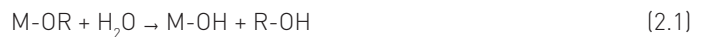
Peptizasyon (Peptitleştirme)/Kondenzasyon

Hidroliz reaksiyonu, dışarıdan herhangi bir ajan ilavesi yapılmadan kendi başına da gerçekleşebilmekte ancak asidik (H⁺ iyonu etkisi) veya bazik (OH⁻ iyonu etkisi) bir katalizör kullanıldığı takdirde çok daha kısa bir sürede meydana gelmektedir. Dolayısıyla sol-jel prosesinin ikinci adımında peptizleştirme yapılmaktadır. Peptizleştirme, sol içerisindeki katı partikülleri çökmelerine izin vermesinin homojen bir şekilde dağıtma işlemidir. Peptizasyon sırasında yeterli sıcaklık ile süre şartlarının sağlanması ve karıştırma desteğinin de temin edilmesi, işlemin verimini ve hızını arttırmaktadır. Peptizasyon sayesinde herhangi bir çökelti barındırmayan, görünüm açısından berrak solların hazırlanması mümkün olmaktadır. Sol bünyesindeki partiküller belirli bir elektriksel yüke sahip olduğu takdirde çökmeme, homojen dağılıma davranışı sergiledikleri için asit veya baz gibi bir elektrolit yardımıyla bu durum yerine getirilmektedir. Peptizleştirmede tercih edilen asit veya baz katalizörlerin cinsi ve konsantrasyonu, hidroliz işleminde etkili olan faktörlerdendir. Katalizör görevindeki asit veya baz, metal ile kompleks oluşturmamalı ve düşük konsantrasyonda kullanıldıklarında bile soldeki partiküllerin dağılımını sağlayacak kadar kuvvetli olmalıdır. Asit anyonlarının metal iyonları ile birleşmemesi gerekmektedir. Ayrıca asit katalizörün miktarı arttıkça düzensiz, uniform olmayan partiküllerin meydana geldiği; bu bakımdan katalizör miktarının partikül şekli ve boyutu üzerinde belirleyici bir rol oynadığı ifade edilmektedir. Sıkça kullanılan asit katalizörler arasında HNO₃, HCl, CH₃COOH yer almaktayken baz katalizörlerin en bilineni NH₃ yani amonyaktır. Seçilen asitin kuvvetlilik derecesi

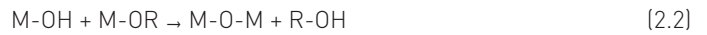
önemlidir; öyle ki zayıf asitlerle hidroliz reaksiyonlarının tamamlanması kuvvetli asitlere göre daha uzun sürmektedir. Dolayısıyla asitin veya bazın kuvveti azaldıkça aynı etkiyi göstermesi için sisteme eklenmesi gereken miktarı artmaktadır. Asit ile baz katalizörlerin kıyaslaması yapıldığında; aynı miktardaki asit katalizörlerin baz katalizörlere göre daha aktif olduğu belirtilmektedir.^{27,28,30,31,32,33}

Asitle baz katalizörlerin sol üzerindeki etkileri farklıdır. Asit katalizör kullanıldığında hidroliz reaksiyonları hızlı iken kondenzasyon reaksiyonları yavaştır ve baz katalizörler için bu durumun tam tersi geçerlidir. Asit katalizörler ile lineer (uzun, düz, rastgele dallanmış) polimer zincirlerinden oluşan bir yapı ve baz katalizörler ile çok daha fazla dallanmış (kümelenmiş, karışık) polimer zincirlerinden oluşan bir yapı elde edilmektedir. Zincirsel yapıya sahip moleküllerin hareket kabiliyeti-serbestliği, karışık-dallanmış bir yapıya sahip moleküllere göre çok daha fazladır ve bu durum da solden elyaf çekimi konusunda işlevsel bir rol oynamaktadır. Asit katalizörler, mikrogözenekli; baz katalizörler ise mezogözenekli (çapları 2-50 nm arasında değişen) ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Asit katalizör kullanılan ürünlerin polimerik şebekesinde zayıf bağlar; baz katalizör kullanılan ürünlerin polimerik şebekesinde ise kuvvetli bağlar bulunmaktadır. Bahsedilen bu polimerik yapıların gelişimine bağlı olarak viskozite yükselmekte ve jelleşme meydana gelmektedir. Böylece yapının kondenzasyonu (polimerizasyon veya yoğunlaşma) sağlanarak polimerik bir ağ şebekesinin (jel yapısının) oluşumu gerçekleştirilmektedir. Kondenzasyon adımı, alkol ve su kondenzasyonu olmak üzere farklı seviyelerde ilerlemektedir. Bir metal alkoksitin (M-OR) hidroliz reaksiyonu eşitlik 2.1'de, alkol kondenzasyonu tepkimesi eşitlik 2.2'de ve su kondenzasyonu tepkimesi ise eşitlik 2.3'te verilmiştir. Kondenzasyon reaksiyonlarının tamamen bittiği bir zaman dilimi saptamak hidroliz reaksiyonlarına göre daha zordur; her iki reaksiyon serisinin aynı anda tamamlanması mümkün olmamaktadır. Hidroliz reaksiyonları ile kondenzasyon reaksiyonlarının birbirleriyle dengede olacak şekilde yürümesi gerekmektedir. Bir olayın diğerinden daha hızlı ya da daha yavaş olması, prosesin olağan ilerleyişinde aksamalara ve olumsuz sonuçlara yol açmaktadır.^{27,28,32,33}

Bir metal alkoksitin (M-OR) hidroliz reaksiyonu:



Hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan (M-OH)'in başlangıç malzemesi metal alkoksit (M-OR) ile tekrar reaksiyona girmesi sonucu 'alkol kondenzasyonu' adımı gerçekleşmekte ve bu tepkimeye 'alkoksilasyon' adı verilmektedir:



Hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan (M-OH)'in daha önce meydana gelmiş bir başka (M-OH) ile reaksiyona girmesi sonucu 'su kondenzasyonu' adımı gerçekleşmekte ve bu tepkimeye 'oksolasyon' adı verilmektedir:



Bu çalışmada kullanılan başlangıç malzemesi olan alüminyum izopropoksitin (AIP) peptizasyonunda genellikle nitrik asit (HNO₃) ve hidroklorik asitten (HCl) yararlanılmaktadır. Tüm bu veriler-

den yola çıkılarak; AIP'nin hidroliz ve peptizleştirme işlemlerinin sıcaklık ve pH kontrollü olarak geliştiği belirtilebilmektedir. Asit veya baz katalizör miktarının ve cinsinin yanısıra sıcaklık, pH ve (saf su/başlangıç malzemesi) molar oranı (R) da hidroliz reaksiyonuna etki eden diğer parametrelerdir. Sıcaklık artışı ile hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızı da artmaktadır. Bu etkenlere ilaveten reaksiyon süresi, başlangıç malzemelerinin miktarı gibi hususlar da dikkate alınmaktadır. Sol-jel prosesinin avantajlarında ifade edildiği üzere sözü geçen bu parametrelerle ilgili değişiklikler yapılması halinde malzemenin özellikleri ve yapısı istenilen yönde farklılaştırılabilmektedir.²⁹

Jelleştirme/Kurutma

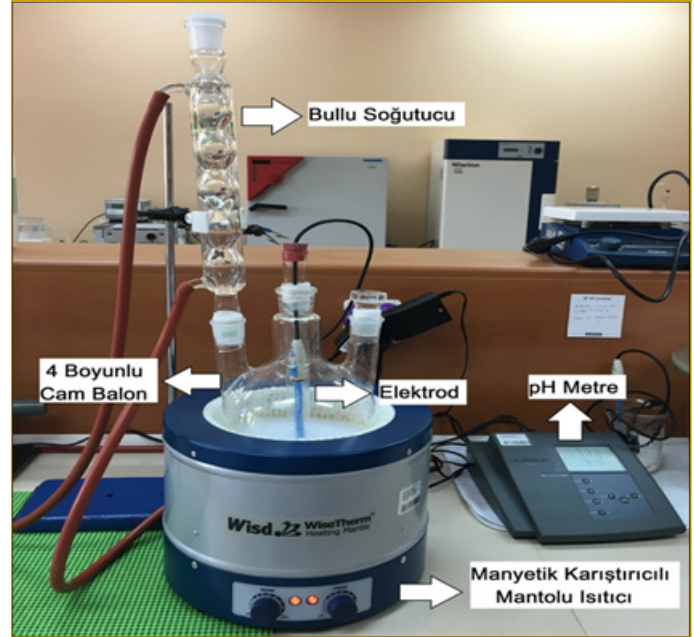
Kondenzasyon (polimerizasyon) reaksiyonları boyunca çözücü-yü/suyu katı bir iskelet şeklinde sararak hapseden polimerik ağ şebekesinin yani jelin kurutulmasıyla yapıda kalmış su buharı ile alkol uzaklaşmaktadır ve bu duruma bağlı olarak ağırlık kaybı, büzülme ile viskozite artışı meydana gelmektedir. Jelin katı ağ şebekesi içerisine sıkışmış sıvı fazdan ibaret bir ürün olduğu daha önce belirtilmişti. Bu bilgiden de anlaşıldığı gibi; jel yapısı, bünyesindeki sıvı içeriği nedeniyle esnek (elastik) bir vaziyettedir ve mekanik açıdan mukavemetli değildir. Ancak içerdiği sıvı fazı kaybettiği zaman rijit (sıkışmış) bir karakter ve mukavemet kazanmaktadır. Zamanla da bu rijit yapının yoğunluğu artmaktadır. Jeli kurutma esnasında sıvı ile buhar fazı arayüzünde ortaya çıkan kapiler etkinin sebep olduğu kapiler gerilimler ve bu gerilimlerin yarattığı kapiler basınç, jel yapısının çatlaksız bir şekilde yoğun forma dönüştürülmesini engellemektedir. Özellikle jeldeki, içleri çözücü/su dolu küçük gözenekler, buharlaşma hızının artışı ile desteklenen sıvı-gaz yüzey geriliminin ve kapiler basıncın en yüksek olduğu kilit noktalar. Bu bakımdan kurutmanın yavaş ve hassas bir şekilde yapılması, elde edilecek ürünün mekanik özelliklerine doğrudan tesir etmektedir. Ancak kapiler etkiye bağlı olarak gelişen gerilimler yok edilebildiği takdirde çatlaksız, yoğun, monolit formundaki ürünler sağlanabilmektedir. Kontrollü kurutma işlemi, çatlak oluşum dezavantajını kısıtlamak amacıyla sıkça tercih edilen bir yoldur. Polimerik ağ şebekesinden sıvının buharlaştırılması yolu ile kurutulan jellere 'xerojel'; süper kritik kurutma metodu ile kurutulan jellere ise 'aerojel' adı verilmektedir.^{28,29}

Isıl İşlem

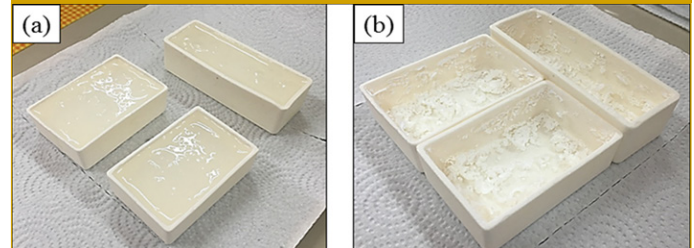
Kurutulmuş jelin yoğun bir yapı ve esas mukavemetini kazanabilmesi için kurutma sıcaklığından çok daha yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda; monolit, fiber, toz vb. olmak üzere çeşitli formlarda ürünler elde edilmektedir. Isıl işlem ile jel içerisinde kalmış olabilecek tüm su ve alkol grupları tamamen uzaklaştırılmaktadır. Jellere uygulanan bu ısıl işlemin klasik seramik sinterleme metodundan ayırıcı olan tarafı, partiküllerin birbirlerine yaklaşma prosedürlerinin farklılığıdır. Sol-jel yönteminde partiküllerin birbirlerine yaklaşması, jeli oluşturan

katı ağ şebekesinde boşluklara yerleşmiş olan suyun ya da çözücünün buharlaşarak uzaklaşmasıyla gelişmektedir. Oysaki seramik malzemelerin sinterlenme prosesinde, partiküller birbirle-

Şekil 2.19. Sol-Jel Yöntemiyle Böhmite Jel Sentezleme Ünitesi.^{24,34,35}



Şekil 2.20. (a-b). a. Isıl İşlemden Önce Alümina Pişirme Kaplarına Yerleştirilen Böhmite Jeli b. 1300 °C'de 1 Saat Boyunca Isıl İşlemden Sonra Elde Edilen α-Al₂O₃ Tozu.^{24,34,35}



rine aralarında boyun bağı oluşturmak suretiyle yaklaşmaktadır. Bu çalışmada, alüminyum izopropoksit (AIP) başlangıç malzemesinden yola çıkılarak üretilen böhmite jeli ele alındığında; jelle tatbik edilen ısıl işlem neticesinde, artan ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak yapının bazı allotropik dönüşümler geçirdiği ve bu şekilde nihai alümina (Al₂O₃) seramik malzemesine ulaşıldığı belirlenmiştir. Böhmite (Al(OH)₃), artan sıcaklık değeri ile birlikte sırasıyla gama (γ), delta (δ), teta (θ) ve son olarak da alfa (α) alümina (Al₂O₃) fazlarına dönüşüm göstermektedir.^{24,34,35}

3. Refrakterlerin Şekillendirme Yöntemine Göre Sınıflandırılması

Daha önce bahsedildiği gibi, şekillendirme yöntemlerine göre refrakter malzemeler, iki gruba ayrılmaktadır (Şekil 3.1).



Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklık yapı malzemesi olarak inşaat sektöründeki yapı malzemelerinin kullanım amacına benzeyen özdeş yapı malzemelerdir. Farkı, inşaat sektöründeki yapı malzemelerinin kullanımı için oda sıcaklıkları ve oda şartları söz konusuysen, refrakter malzemeler için yüksek sıcaklıklar söz konusudur ve ayrıca bu sıcaklıklardaki yıpratıcı erozif ve korozif şartlar dikkate alınmalıdır. Özüde ise yapı inşa etmeye yönelik temel benzerlik nedeniyle inşaat yapı malzemelerinde yaşanan tarihsel gelişmeye paralel refrakter malzemelerin de tarihsel gelişimi birbirine benzerdir. Yapı uygulama malzemelerindeki ilerlemelerin temelinde ise modern tekniklerin uygulanması sonucu geliştirilen sentetik toz malzemeler ve bunun uygulanmasını mümkün kılan teknoloji ve makine-teçhizat gelişimleridir. Sonuç olarak bugün giderek daha büyük, hızlı, kaliteli ve uygulama kolaylığına sahip yapılar, daha uzun ömürlü olarak imal edilebilmektedir. Yapı dünyasındaki tarihsel gelişme sürecinin refrakter dünyasındaki yansıması olarak; Tuğla tipi refrakterler "geleneksel refrakterler", Dökülebilir tip refrakterler ise "modern refrakterler" diye adlandırılmaktadır. Zira klasik tuğla tipi yapılarda astar duvarını oluşturacak "şekillendirilmiş refrakter tuğlaların" "bağlayıcı harç" yardımıyla tek tek örülmesi gerekmektedir. Oysa dökülebilir astarlı yapılarda "refrakter agrega", "bağlayıcı" ve "su" karışımından oluşan akışkan bir beton karışımının, insan eli değmeden, makine veya teçhizat yardımıyla şablon kalıplara dökülerek prefabrik, monolitik astar duvarın oluşturulmasının ardından, betonun priz alarak donması sağlanmaktadır (Şekil 3.2 a ve b).

Gerek tuğla tipi gerekse dökülebilir monolitik tip refrakterlerin avantajlı ve dezavantajlı yönleri bulunmaktadır. Tablo 3.1'de avantaj/dezavantajları özetlenmiştir. Refrakter malzemeler, geniş kitlelerin tükettiği bir sarf malzemesi değildir, asıl tüketiciler, profesyonel ve/veya mühendislerden oluşan uzmanlardır. Böyle olunca, tüm temel teknik detaylarla birlikte avantaj ve dezavantajların bir arada değerlendirilmesinin ardından profesyonelce nihai seçim yapılmaktadır. Bunun için elbette ileride detaylı anlatılacak olan standart refrakterlik özelliklerinin kimyasal, fiziksel, mekanik ve termo-mekanik açılarından test edilmesi ve refrakter malzemelerin kalitelerinin standartlara göre belirlenmesi oldukça önem taşımaktadır. Geleneksel "tuğla" tipi refrakterlerle ile modern "dökülebilir" monolitik refrakterle astarlanmanın avantaj/dezavantajları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Şekil 3.2 a-b. A. Tuğla Tipi Refrakter Astarlama ve B. Dökülebilir Refrakter Astarlama Örnekleri



Tablo 3.1. Tuğla ve Dökülebilir Tip Refrakterlerin Genel Avantajlarının Kıyaslanması

Hammadde kaynağı	Refrakter Tuğlalar (refractory bricks)	Dökülebilir Refrakterler (refractory castables)
	Çoğunlukla Doğal	Çoğunlukla Sentetik
Toz hammadde üretim maliyeti	+	+++
Hammadde tane boyutu inceliği	++	+++
Hammadde safiyeti	+	+++
Refrakter şekillendirme maliyeti	+++	+
Depolama ve/veya nakliye maliyeti	+++	+
Nakliyede bozunma riski	+++	+
Refrakter astar uygulama kolaylığı	+	+++
Refrakter astarın kampanya ömrü	++	+++
Refrakter astarın tamir kolaylığı	+	+++

+ : düşük, ++ : orta ve +++ : yüksek

Tabloda görüldüğü gibi, hammadde maliyeti dışında tüm konularda "dökülebilir" refrakterlerin, "tuğla" tipi refraktere karşı belirgin üstünlükleri bulunmaktadır. Ancak buna karşın, günümüzde tuğla tipi refrakterlerin hala yoğunlukla kullanılıyor olmasının temel nedeni başta gelen ekonomik nedenlerdir. Diğer neden ise, bazı refrakter türlerinin dökülebilir özelliklerinin düşük olmasıdır.

Tuğla tipi refrakterlerin üretiminde kullanılan toz hammaddeler, çoğunlukla doğal hammadde kaynaklarına dayalı üretilmektedir. Burada sağlanan ekonomik avantaj, diğer tüm aşamalarda yitirilse dahi tuğla tipi refrakterlerin yine de daha ekonomik elde edilebilmesi, tercih sebebi olmaktadır. Öte yandan özellikle magnezya (MgO) ve doloma (MgO.CaO) tozları, kimyasal olarak su ile karıştırıldığında kolay hidrate olması, dökülebilir refrakter olarak değerlendirilebilme konusunda temkinli olmayı gerektirmektedir. Görüldüğü gibi üretici ve tüketicilerin, yılda milyon tonlarca tüketilen refrakter malzemelerin seçiminde titizlikle takip etmeleri gereken kurallar ve etüt gerektiren profesyonel bakış açısına ihtiyaç bulunmaktadır.

Tuğla Tipi Refrakterler

Tuğla tipi refrakterlerin genel üretim yöntemi

Refrakter tuğlaların günümüzde halen tercih edilmesinin nedenlerinden en önemlisi, temel hammaddelerinin, Bölüm 2.1 içinde örneklerle açıklandığı gibi genellikle doğal cevherlerden görece daha ekonomik yollarla elde edilmesidir. Refrakter tuğla hammaddeleri doğal işlenmiş, sentetik ve doğal direk olarak gruplandırılabilir. Refrakter hammadde üretiminde kullanılan bu cevherler; cevher hazırlama (Kırma, eleme) ve cevher zenginleştirme gibi süreçlerden geçirdikten sonra saflaştırılarak ve/veya ısıl işlemlerle belirli kalitelerde seramik agrega haline getirilmektedir. Tuğla tipi refrakter malzemelerin yapısı, refrakter matris yapısını oluşturan çeşitli fraksiyonda (aynı ürünün farklı tane boylarına sahip dağılımları) refrakter agregası ile farklı tipteki bağlayıcıların karışımından oluşmaktadır. Bağ yapılarına ve üretim teknolojilerine göre tuğla tipi refrakterler, aşağıdaki gibi gruplandırılabilir;

- Kimyasal bağlı kurutulmuş tuğlalar,
- Sac kaplı kurutulmuş tuğlalar
- Reçine bağlı temperlenmiş tuğlalar,
- Karbon bağlı pişmiş tuğlalar,
- Direkt bağlı pişmiş tuğlalar,
- Seramik bağlı pişmiş tuğlalar,
- Kimyasal bağlı pişmiş tuğlalar

Refrakter tuğlaların üretiminde, tipik imalat süreci, genel olarak Şekil 3.3'teki işlem akış şemasında gösterildiği gibi gerçekleştirilmektedir.³⁶

Kırma – öğütme – eleme – silo depolama

Refrakter matris yapısını oluşturan yarı mamul hammaddeleri, önce farklı tiplerdeki kırıcılarda kırılır, öğütülür ve farklı eleme yöntemleri yardımıyla; "kalın – orta – ince – en ince" taneli olmak üzere genel olarak dört tipten oluşan fraksiyon elde edilerek, kullanılmak üzere silolarda depolanmaktadır.

Dozajlama-harmanlama-karıştırma

Matrisi oluşturan seramik refrakter agreganın fraksiyonundan (aynı ve/veya farklı tip agrega); kalın (3-6mm) – orta (1-3mm) –

ince (0-1mm) – en ince (– 63µm) olmak üzere 4 farklı tane boyunda agrega reçeteye uygun olarak karıştırma tankına şarj edilir. Bu harmana belirli oranlarda bağlayıcı eklenmesiyle birlikte Şekil 3.4a.'da görülen Yıldız Karıştırıcı Pan Tipi³⁶ vb. mekanik karıştırıcılarda karıştırılarak, homojen ve üretim tipine bağlı olarak Şekil 3.4b'de verilen hafif nemli bir yapı harman (masse, çamur) elde edilmesi sağlanmaktadır.

Karışımından beklenen, Şekil 3.5'te şematik olarak ifade edildiği gibi taneler arası boşlukların daha iyi doldurulması sağlanarak, sıkı paketli hale getirilmesi, aynı hacme daha fazla katı yerleşmesi sonucu optimum yoğunluk artışı sağlanması amaçlanmaktadır.³⁷ Buna "granülasyon efekti" adı verilmektedir.

Optimum granüler paketlenmenin sağlanması için çeşitli sıvı veya katı bağlayıcılar kullanılmaktadır. Bunlar; toz veya sıvı kalsiyum-lignosülfonat, novalak tip sıvı-katı reçineler ve fosfatlar gibi bazı kimyasal bağ güçlendiricilerdir. Bağlayıcı eklendiğinde, taneler birbirine yaklaşarak/yapışarak paketlenme hızla ve kolaylıkla sağlanır; böylece granülasyon etkisi daha güçlü hale getirilmiş olur. Bu olumlu etkinin, olumsuz etkileri de bulunmaktadır. Sadece kurutulmuş ön mukavemet (green strength) sağlanan reçine veya kimyasal bağlayıcı refrakter tuğlaların, bağlayıcı fazın düşük sıcaklıklarda er-

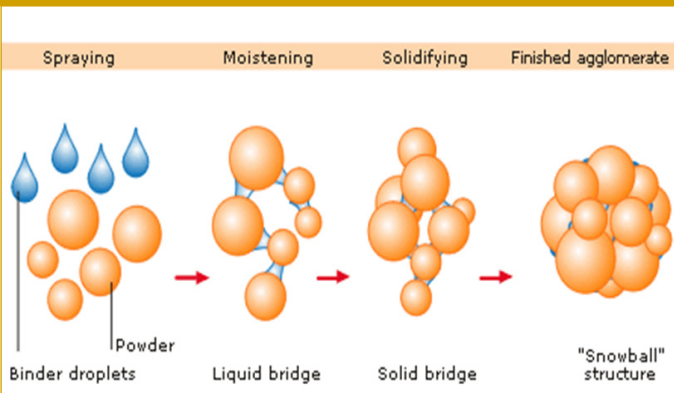
Şekil 3.3a-b. Refrakter Tuğla Üretim Prosesinin Aşamaları.³⁶



Şekil 3.4(a-b). a. Yıldız karıştırıcı pan tipi karıştırıcı ve b. Karışma ortamı ve nemli harman.³⁶



Şekil 3.5. Yaş Granülasyon ile Aglomerasyon Oluşumunun Şematik Görünümü.³⁷



gime/buharlaştırma sıcaklığına sahip olması sonucu, fırın astarına uygulandıktan sonra artan yüksek sıcaklıklarda yarattığı porozite sorununu unutmamak gerekir. Zira refrakter tuğlanın pişmesi sırasında bağlayıcının uçmasıyla kullanım miktarına bağlı olarak refrakter tuğla içinde boşluk oluşacak, bu da tuğladaki gözenek hacim miktarının artmasına yol açacaktır. Yüksek gözeneklilik, cüruf ataklarına ve penetrasyonuna karşı direncin azalmasına neden olacaktır. Ancak bir miktar artan gözeneklilik bazı durumlara göre istenen bir şey de olabilir. Elde edilen sonuçlara dayalı olarak irde-

leyelim; Refrakter tuğlada gözenek artışı yani porozite oluşumuyla, refrakterin ısı iletkenlik özellikleri beklendiği şekilde azaltacaktır. Isıl iletkenliğin düşmesi, enerji kayıplarının azaltılması açısından olumlu sayılabilir. Aşırı yoğun ve gözeneksiz tuğlalarda; agregadaki tanelerin çalışma sıcaklıklarında maruz kalacakları çekme veya genleşmeler sonrasında hareket boşluğu azalacağından taneler birbirini iterek, basma gerilmelerini artıracak bu da tuğlada çatlakların oluşmasına neden olabilecektir. Bunun sonucunda ısıl şoklara karşı dirençte azalma görülebilecektir.

Bağlayıcı olarak kullanılan novalak reçineler, zift (geçmişte daha çok kullanılan günümüzde daha az kullanılmakta) gibi karbon içeren organik bağlayıcılar, artan sıcaklıkta oksijen kısmi basıncının yüksek olduğu bölgelerde buharlaşırken, oksijen kısmi basıncının düşük olduğu tuğla içinde ~1.000 °C'de karbonize olarak karbona dönüşür. Karbonun, ileride detaylı anlatılacak olan ıslanmazlık özelliği sağlayarak sıvı cüruf tarafından refrakterin ıslanmasını azaltarak, korozyon direncini artırdığı bilinmektedir.

Görüldüğü gibi konu derinleştikçe bilgiye daha çok ihtiyaç duyulmakta ve bilgiye dayalı irdeleme, optimizasyon ve mühendislik yaklaşım gerekmektedir. Tartışmaya açtığım ve teknik açıdan farklı etkileri olan bu konu, tuğla tipi refrakterlerdeki çeşitliliğe yol açmıştır. Durum, tuğladan beklenen performansla alakalıdır. Duruma uygun en ekonomik çözüm aranmaktadır. Her durumun avantajı/dezavantajı bulunmaktadır, arz-talep dengesi içinde çeşitlilik oluşması sağlanmıştır.

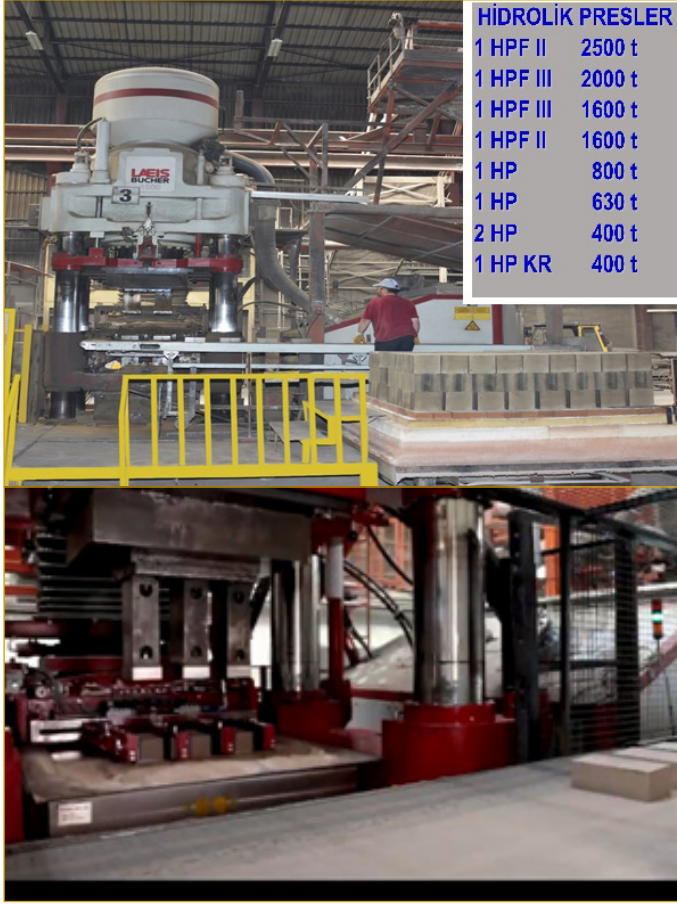
Preste şekillendirme

Tuğla tipi refrakterler, uygun tasarlanmış çelik kalıplar kullanılarak ve yüksek tonajlı dört sütunlu hidrolik preste izostatik preslenerek şekillendirilmektedir (Şekil 3.6a ve b). Uygun miktar ve ağırlıkta tartılan harman (masse), kalıp içine şarj edildikten sonra malzeme cinsine göre yaklaşık 60-180 MPa pres basıncı altında kalıbın şekli alması sağlanır. Sert şamot veya magnezya tuğlalar gibi düşük bağlayıcılı tuğlaların şekillendirilmesi sırasında daha iyi paketlenme ve yapışma sağlanması için basınçlı hava ile pres basıncı birlikte uygulanmaktadır.³⁸ Bazı durumlarda kalıp içindeki harmanın tam oturması ve kalıbı doldurabilmesi için vibrasyonlu (titreşimli) masalar ve ya vibrasyonsuz yatay hareketli sürgü sistemleri de kullanılabilir.³⁶

Kurutma

Bu aşamada refrakter tuğla üreticilerinin refrakter tuğla üretim planlaması ve çeşidine göre kurutma fırını veya odasına ihtiyaç bulunmaktadır. Şekillendirilmiş refrakter tuğlaların kurutulması, hassas ve tam kurutma yapılması gereken önemli bir safhadır. Bu aşama, bazen günler süren yavaş bir safhadır. Tuğla bünyesindeki yüzeyde tutunan suyun ve ortamdaki uçucu bazı maddelerin uzaklaştırılması bu aşamada sağlanmaktadır. Böylece ileride pişme sırasında çatlak oluşması ve büyümesi sonucu parçalanmalar meydana gelmesi önlenmektedir. Kurutma olayının hassasiyeti, ince ve kalın kesit içeren tuğlalar da daha önem kazanmaktadır. Zira kalın kesite sahip bölgeler uzun kurutma süresine ihtiyaç duyarken, ince kesitler daha hızlı kurumaktadır. Homojen olmayan bu durum, refrakter tuğlanın boyut hassasiyetini olumsuz etkileyebilmektedir. Cam fırını tabanı veya büyük plakalar gibi büyük ve ağır tuğlalar, bir haftayı bulan havada kurutmaya ihtiyaç duymaktadır ve bu süre zarfında kurutma ortamının zeminine yerleştirilmeli kesinlikle yerlerinden oynatılmamalıdır.³⁸

Şekil 3.6. a. Tuğla Şekillendirilmesinde Kullanılan Dört Sütünlü Hidrolik Pres, b. Tuğla Şekillendirme Tezgahı.³⁶



Preste şekillendirilmiş standart büyüklükteki tuğlaların kurutma süreleri daha kısadır. Bunlar kurutma kamerasında veya kurutma fırınlarında raflara veya vagonlara konular ve buraya sıcak hava üflenerek daha hızlı kurutulması sağlanır. Ekonomik olunması için genellikle, sıcak hava pişirme fırınından elde edilen sıcak hava, kanallar vasıtasıyla kurutma ortamına aktarılmaktadır. Kurutma safhasında sadece bünye suyunun uzaklaştırılması değil, yukarıda bahsi geçtiği gibi, bağlayıcıların aktifleşerek, sertleşmesi ile tuğlaya ham mukavemetinin (green strength) kazandırılması amaçlanmaktadır. Yüksek büyüklükteki üretimlerde tünel tipi kurutucular kullanılmakta ve ~300 °C'de; tonaja, tuğla şekline, tipine ve bağlayıcısına göre, 1 - 3 gün süreyle kurutulması sağlanmaktadır.

Pişirme

Tuğlaların pişirilmesi aşamasında, refrakter tuğla üreticilerinin refrakter tuğla üretim planlaması ve çeşidine göre pişirme fırınına ihtiyaç duyulmaktadır. Konu refrakter malzemeler olduğu için pişirme ve sinterleme işlemi için çeşidine göre 1.000 - 1.800 °C çalışma sıcaklıkları söz konusu olacaktır (Tablo 3.2). Pişirme aşamasında dikkat edilmesi gereken en önemli husus, kristal suyunu uzaklaştırma sıcaklıklarının, pişirme rejimi sırasında hızlıca geçilmesidir. Çünkü hidrolik bağların zayıflamasıyla, tuğlanın matris yapısı zayıflayacak ve sinterlenmenin başlayacağı sıcaklıklara kadar deformasyon ihtimali artacaktır. Klasik tünel fırınlarında (Şekil 3.8) yapılan birim kg refrakter tuğla pişirme işlemi için

harcanan enerji miktarı ise Tablo 3.3'te verilmiştir. Eğer kamara tipi fırın³⁹ (Şekil 3.7) kullanılacaksa aynı işlemler için harcanması gereken enerji 1,5 - 3 kat daha artmaktadır.³⁸ Elektrikli ya da doğalgazlı tipleri mevcuttur. Günümüzde ekonomik, çevre dostu ve kanuni çevre regülasyonu nedenleriyle doğalgazlı sistemler tercih edilmektedir.

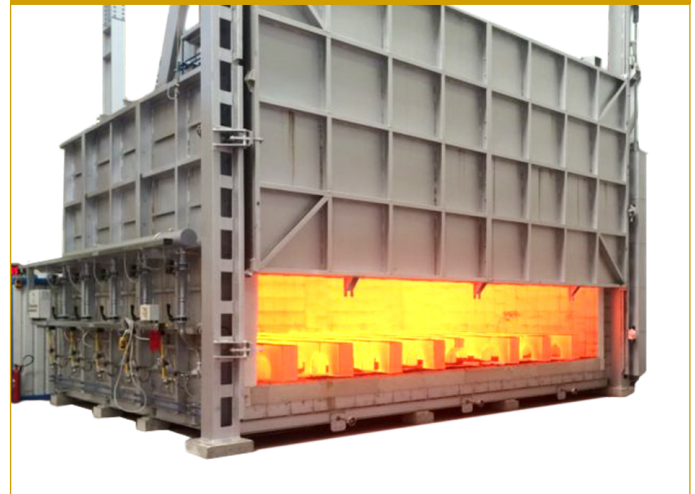
Tablo 3.2. Önemli Bazı Refrakter Tuğlaların Pişme Sıcaklıkları.³⁸

Refrakter tuğla cinsi	Pişme sıcaklığı (°C)
Şamot	1.250 - 1.500
Silika	1.450 - 1.500
Yüksek Alüminalı Silika	1.550 - 1.800
Magnezya	1.500 - 1.800

Tablo 3.3. Önemli Bazı Refrakter Tuğlaların Pişmesi için Gerekli Enerji Miktarı.³⁸

Refrakter tuğla cinsi	Tünel fırında pişirme için gereken Yaklaşık birim enerji miktarı [kcal/kg]
Şamot	500
Magnezya	1.200
Magnezya (yüksek sıcaklıkta pişen)	2.000
Alümina (yüksek sıcaklıkta pişen)	2.000

Şekil 3.7. Kamara Tipi Fırın.³⁹



Pişirme sırasında artan sıcaklıkla; kristal bağlı su, CO₂, SO₃ vb. gazlar uzaklaşmakta, daha sonra "yeniden kristalleşme", "faz dönüşümü" veya "eriyik camsı faz oluşumu" gibi olaylar yaşanmaktadır. Nihayet refrakter çeşidine göre; "sıvı faz sinterlenmesi" ve/veya "katı hal difüzyonu sinterlenmesi" vb. gibi çeşitli sinterlenme mekanizmaları sonucu refrakter tuğlalar mukavemet ve yoğunluk kazanmaktadır. Alüminasilikat refrakterlerin sinterlenme mekanizması; daha çok sıvı faz sinterlenme mekanizmasına uygunken, magnezya, alümina, zirkonya gibi refrakterler ise daha çok katı hal difüzyonu sinterlenme mekanizmasıyla sinterlenerek yoğunluk ve mukavemet kazanırlar.

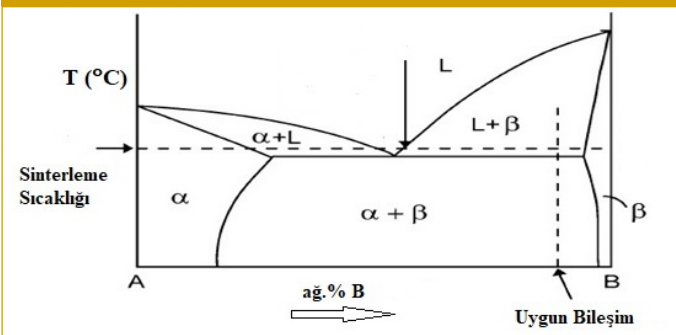
Şekil 3.8. Tünel Fırın ve Tuğlaların Paletlerle Fırına Yükleme Görüntüleri.³⁶



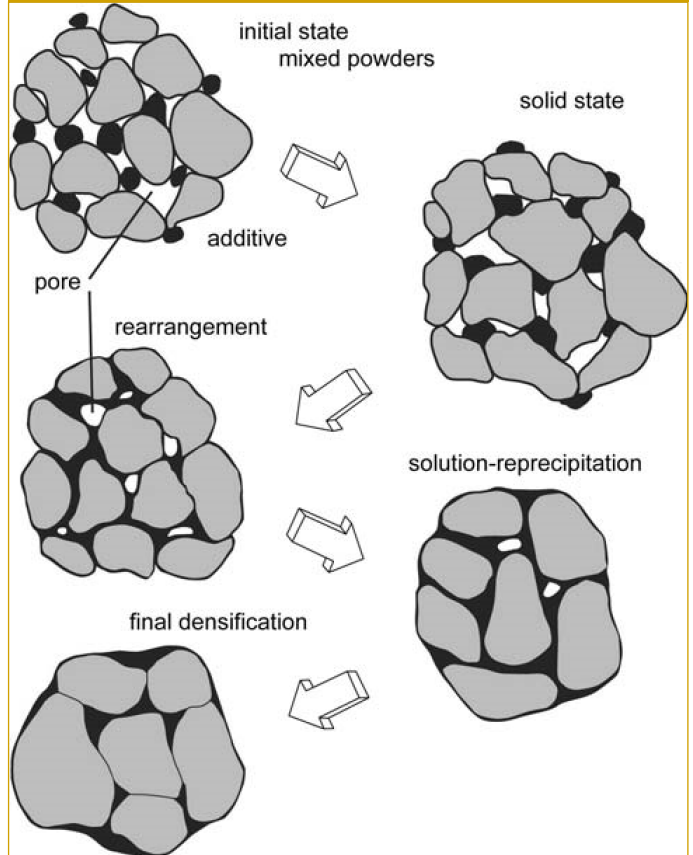
Sıvı Faz Sinterlenme Mekanizması

Şamot, silimanit, andalusit, mullit gibi alüminasilikat refrakterlerin sinterlenme mekanizması olan sıvı faz sinter mekanizmasının gerçekleşebilmesi için refrakter tuğla karışımında bulunan maddelerden en az birinin sinterleme yapılan sıcaklıkta erimesi ve eriyik fazı oluşturması gereklidir. Bu tür yapılar için ideal bileşim ve sinterlenme sıcaklığı Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Sıvı faz sinterlenmesinin aşamaları Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi ısıtma ile birlikte oluşan eriyik yayıldığında önce katı taneler birbirine yaklaşarak yeni bir düzen oluşturur. Eriyik fazdaki difüzyon, gözeneklerin azalmasını ve yoğunluğun artmasına neden olur. Oluşan bu eriyiğin yüzey enerjisi ile temas ettiği katı tanelerin

Şekil 3.9. Sıvı Faz Sinterlemesi İçin Uygun Sıcaklık ve Buna Uygun Bileşim Örneği.⁴⁰

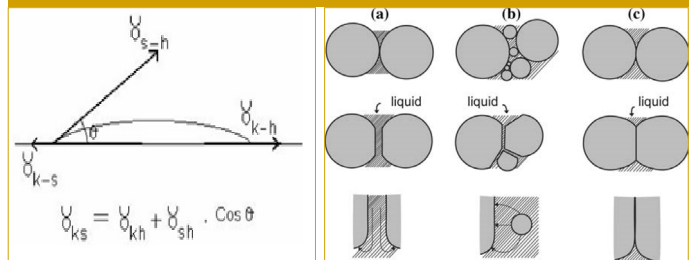


Şekil 3.10. Sıvı Faz Sinterlenmesinin Tanecikler Arasındaki Karışık Tozlar ve Gözenekler ile Başlayan Mikroyapı Değişikliklerinin Şematik Görünümü.⁴⁰



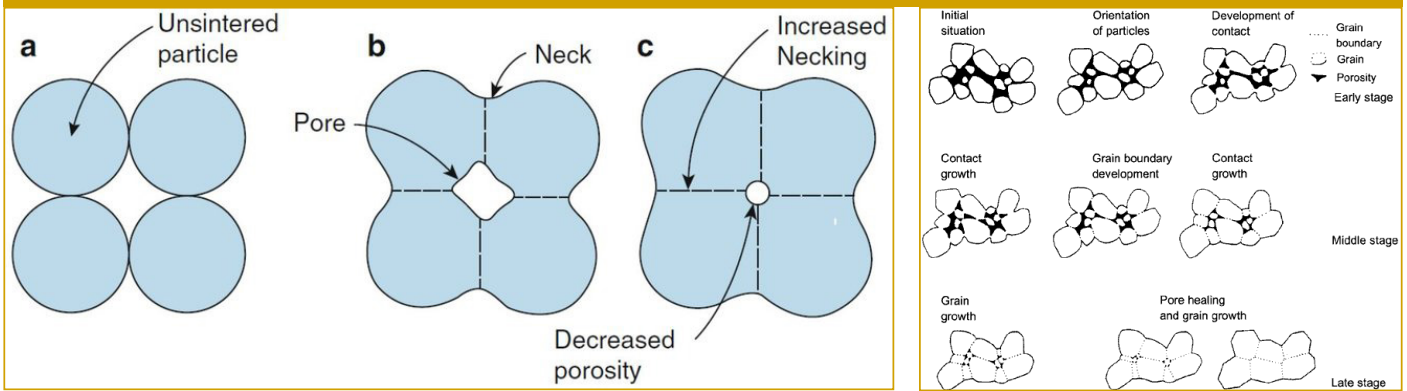
yüzey enerjileri arasında düşük temas açılı ıslanma yapması iyi bir sinterleme için yani gözeneklerin kaybolup, daha yüksek yoğunluğa ulaşılması için oldukça önemlidir (Şekil 3.11) .

Şekil 3.11.a. Sıvı Faz Sinterleme Mekanizmasında Yüksek Yoğunlaşma için Düşük ıslatma Açısının Oluşması, b. Yoğunlaşma Sırasında Boyun Büyümesi; i) Temas Düzleşmesi, ii) Küçük Tanelerin Çözünmesi ve iii) Katı Hal Bağlanması.⁴¹



Katı Hal Difüzyonu Sinterlenme Mekanizması

Şekil 3.12'de katı hal difüzyon mekanizmasının aşamaları şematik gösterilmiştir. Burada sıcaklık arttıkça ve sinterleme sıcaklığına gelindiğinde katı taneler, temas yüzey alanlarının büyümesiyle boyun oluşturur. Taneler arası difüzyonla oluşan bu boyun, giderek gelişirken katı taneler arasına sıkışmış hava ise dışa çıkar. Böylelikle boşlukların (gözenek, porozite) hacmi azalarak yerini tane büyümesine bırakır. Bu sırada sistemin toplam hacmi azalır,

Şekil 3.12. Katı Hal Difüzyon Sinterlenmesi Olayının Mekanizması.⁴¹


azalan bu hacme sığan katıdan dolayı yoğunluk artışı meydana gelir. Magnezya, alümina, magnezya-alümina-spinel, zirkonya gibi önemli refrakterlerin sinterlenme mekanizması katı hal difüzyon sistemidir.

Kalite kontrol ve ambalajlama

Tünel fırında pişirimi tamamlanan refrakter tuğlalardan rastgele seçilen tuğla örnekler, ileride Bölüm 5'te açıklanan standart refrakterlik testlerine veya bir kısmına tabi tutulduktan sonra sevkiyata uygun hale getirilir. Refrakter tuğlanın nakliye edilmesi özen gerektiren önemli hususlar içermektedir. Kara, deniz, tren yoluyla nakliyat yapılabilir. Bu sırada sarsıntılara karşı korunaklı taşınmalıdır. Aksi takdirde seramik gevrek yapılarından dolayı,

çatlama ve kırılmalar yaşanabilmektedir. Diğer yandan örneğin MgO bazlı ürünler, neme duyarlı yapılardır ve neme karşı korunmalıdır. Tuğlalar, paletler üzerine dizildikten sonra sıkıca şirink (shrink) kalıplama makinası ile kalın polimerik filmlerle kaplanarak ve/veya mukavva ile sıkıca paketlenmektedir (Şekil 3.13). Bu paketleme biçimi maliyet getirmesine karşın, dış ortam şartlarına karşı tuğlaları koruduğu gibi, tuğlaların hareket halinde birbirlerine sürtünerek abrasif aşınmalarının önüne geçmek için önemli ve gereklidir.

Asidik Tuğla Tipi Refrakterler

Silika Refrakter Tuğlalar

Silika refrakterler, yüksek oranda SiO_2 ve çok düşük oranda Al_2O_3 içeren refrakter tuğla cinsidir. Hammaddesi kuarsit mineralidir. Silika refrakterler, yüksek silika içeriğiyle yüksek asidik cüruf dayanımı ve korozyon direncine sahiptir. Ancak en büyük dezavantajı ilk ısıtmada yüksek ısıl genişleme ve buna bağlı olarak çatlak oluşturma potansiyelinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle olarak ısıl şok parametresi düşüktür. Yük altında yumuşama/refrakterlik sıcaklığı (1.650 - 1.680 °C) yüksek olmasına rağmen, yük altında refrakterlik açısından t_a (kritik çökme sıcaklığı) - t_c (katastrofik çökme sıcaklığı) sıcaklıkları aralığı geniş değil, dik olup, hızlı düşüş göstermesi bir diğer önemli ayrıntı ve dezavantajdır. Tablo 3.4'te genel özellikleri görülmektedir.

 Tablo 3.4. Silika Refrakter Tuğlaların Genel Özellikleri.³⁶

Kimyasal Özellikler	
SiO_2 (max. ağı.%)	94-96
Al_2O_3 (min. ağı.%)	1,0-1,5
Fe_2O_3 (min. ağı.%)	0,8-1,5
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
Açık gözeneklilik (%)	22-24
Bulk yoğunluk (g/cm^3)	2,34 - 2,35
Soğuk basma mukavemeti (MPa)	30-45
Yük altında refrakterlik (RUL, 0,2 MPa) kritik sıcaklık (ta)	1.650-1.680
Isıl genişleme (1000°C'de %)	1,25-1,30

Cam fırınları, kok fırınları ve dökümhanelerde yoğun kullanım alanı bulan silika tuğlalar; genel olarak kok ve tavlama fırınlarında, ergitme fırınlarının yüksek ısılı bölgelerinde fırının duvar astarlamasında kullanılmaktadır.

 Şekil 3.13. Refrakter Tuğlaların Paketlenmesi/Ambalajlı Halde Sevkiyata Hazır Hale Getirilmesi.³⁶


Şamot Refrakter Tuğlalar

Bu sistemin ~ağ. %9 Al₂O₃ içeren bileşiği, 1.587 °C ±10 °C'de ötektik noktasında göstermektedir. Bu noktanın sağına doğru alüminanın artan ağırlık oranıyla birlikte ergime sıcaklığı da artmaktadır. Bu bölge alüminyum silikat yapıların varlığını ifade etmektedir. Ağ.%15-45 Al₂O₃ içeren alümina silikatlar veya (~ağ.%15-25 Al₂O₃) Şamot refrakterler (ateş kili, fire clay) olarak tanımlanan bu grup refrakterlerin hammaddesi, doğada bol bulunan killerdir. Killerin dehidrasyonu sonucu kolaylıkla elde edilebilir oluşu ile şamotlar, hem bol bulunan hem de ekonomik sayılabilecek refrakterlerdir. Ayrıca şamotların ~1.670 – 1.770 °C ergime sıcaklığı aralığına sahip olmakla ~1.550 °C'deki çelik ergitme sıcaklığının dahi üzerinde oluşu, şamotların geniş alanda kullanılabileceğini gösteren önemli bir ölçüdür. Tablo 3.5'te şamotların genel olarak kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.³⁶

Tablo 3.5. Şamot (Ateş Kili) Refrakter Tuğlaların Genel Özellikleri.³⁶

Kimyasal Özellikler		
Al ₂ O ₃	max (%)	30-55
SiO ₂	min (%)	38-42
Fe ₂ O ₃	min (%)	2.5-2.0
TiO ₂	max (%)	2.9-3.5
CaO	max (%)	1.0-1.5
Fiziksel ve Mekanik Özellikler		
Refrakterlik	(°C)	1670-1770
Yük altında refrakterlik (0.2MPa)	(°C)	1250-1470
Açık gözeneklilik	(%)	20-26
Bulk yoğunluk	(g/cm ³)	1.9-2.35
Soğuk basma mukavemeti	(MPa)	20
Isıl genleşme	1000 °C'de (%)	0.4-0.8

Şamot refrakterler, düşük ısı iletkenlik özelliğiyle yüksek izolasyon performansı sergilerler. Uzun kampanya ömrüne sahiptir. Kolay işlenebilme özelliğiyle istenilen boyutlara kolayca şekillendirilebilirler. Doğal ve bol bulunan kil hammaddesine dayalı üretime sahip oluşu nedeniyle ekonomik ve yaygın kullanılan refrakter tipidir. Şamotlar; alüminyum endüstriyel kurutma fırınları, çimento endüstrisinin döner fırınları, cam fırınlarının ergitme havuzları, kok fırınları, yüksek fırınlar, tav fırınları, kireç fırınları ve endüstriyel bacalar vb. geniş kullanım alanı bulan yağın refrakter malzemelerdir.

Silimanit/Andaluzit Refrakter Tuğlalar

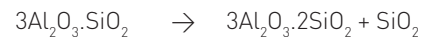
Silimanit, andaluzit ve disten ortosilikatlarıdır. Yani içinde serbest halde (SiO₄)⁻⁴ iyonları bulunur. Kimyasal formüllerinde bu durum görünmez fakat bu oksijen atomlarının da silisyum atomuyla bağlanması zorunlu değildir. Al-atomlarının yarısının koordinasyon sayısı silimanitte 4, Andaluzitte 5, Distende 6'dır. Üç mineralin kristal sistem yapılarındaki değişiklik ısı işlemlerde de farklılıklar yaratır.¹⁰

Tablo 3.6. Silimanit ve Andaluzit Refrakter Tuğla Özellikleri.^{36, 42}

a- Silimanit Kimyasal Özellikler	
Al ₂ O ₃ (ağ.%)	55-65
SiO ₂ (ağ.%)	33-43
Fe ₂ O ₃ (ağ.%)	1-1,5
a- Silimanit Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
Açık gözeneklilik (%)	17-19
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	2,45 – 2,55
Yük altında refrakterlik (0,2 MPa, °C)	1.500-1.790
Soğukta basma mukavemeti (MPa)	60-70
b- Andaluzit Kimyasal Özellikler	
Al ₂ O ₃ (ağ.%)	53 - 65
SiO ₂ (ağ.%)	33 - 45
Fe ₂ O ₃ (ağ.%)	0,8-1,0
K ₂ O-Na ₂ O	0,5
b- Andaluzit Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
Açık gözeneklilik (%)	18-20
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	2,35 – 2,40
Yük altında refrakterlik (0,2 MPa, °C)	1.400-1.600
Soğukta basma mukavemeti (MPa)	40 - 50

Al₂O₃ oranının ~ağ.%60'a ulaştığı alüminasilikat yapılardan olan Silimanit refrakterler, ~1.850°C'deki yüksek sıcaklıkta ergimesi ve 1.500 - 1.790 °C t_a-sıcaklığıyla (yük altında refrakterlik) özellikleriyle şamotlardan daha yüksek performansa sahiptir. Isıl şok dayanımı daha yüksektir.

Andaluzit, silimanit grubu minerallerdendir. Andaluzit refrakterler, silimanitle benzer olmakla birlikte, çok az farkla silimanite göre mukavemet özellikleri düşüktür. Silimanit grubu minerallerin hepsi mullit oluşturmaktadır. Yani ısı işleminde mullit ve kuvarsa dönüşürler. Andaluzitte parçalanma, 1380 - 1400 °C'de ve %5-6 hacimsel genleşme, silimanitte parçalanma 1545 °C'de ve % 5-6 hacimsel genleşme meydana getirmektedir.¹⁰



(Silimanit Grubu) (Mullit) (Kuvars)

Silimanit ve Andaluzit refrakterlerin genel kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri, Tablo 3.6 a-b'de özetlenmiştir. Silimanit refrakter tuğlalar; kok fırınlarında, kupol ergitme fırını bacaları, kireç fırını, cam ergitme fırınlarının drenaj kanallarının duvarlarında ve üst kapağında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Mullit Refrakter Tuğlalar

Mullit refrakterler⁴², silimanite göre daha yüksek alümina içeriğine ve dolayısıyla daha yüksek ergime sıcaklığına sahip bir diğer alümina silikatik refrakter cinsidir. Mikro yapısında camsı fazı sarran ince çubuksu veya iğne benzeri mullit kristallerinin oluşumuyla yüksek mukavemetli kompozit bir yapı oluşturmaktadır⁴³ (Şekil 3.14). Yüksek mukavemetli yapısıyla ağır hizmet uygulamalarında yüksek performans ve ısı şok dayanımı sunmaktadır. Mullit refrakter tuğlaların genel kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri, Tablo 3.7'de özetlenmiştir.⁴²

Şekil 3.14. Camsı Yapı İçinde Dağılmış İğnesel-Fibril Mullit Mikroyapısı.⁴³



Tablo 3.7. Mullit Refrakter Tuğla Özellikleri.⁴²

Kimyasal Özellikler	
Al ₂ O ₃ (ağ.%)	70-76
SiO ₂ (ağ.%)	24-30
ZrO ₂ (ağ.%)	0,5-0,8
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
Açık gözeneklilik (%)	13-22
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	2,60 – 3,15
Refrakterlik (°C)	1.790-1.810
Soğukta basma mukavemeti (MPa)	60-100

Yaygın kullanım alanlarına örnek olarak; cam fırınlarının uç bölümünde bulunan rejeneratör alanları, cam fırını üst yapıları ve cam elyaf fırınlarının ark bölümünde kullanımları örnek verilebilir.

Yüksek Alüminalı Refrakter Tuğlalar

Yüksek ısı kararlılık, yüksek refrakterlik ve yük altında refrakterlik, yüksek sürünme direnci gibi pek çok özelliğiyle ön plana çıkan yüksek alüminalı refrakter tuğlalar, erozyon direnci ve cürufa karşı korozyon dayanımı üstün tuğlalardır. İçeriğindeki düşük silikanın camsı faz oluşturarak sıvı faz sinter mekanizması sağlaması sonucu yüksek densifikasyon sağlanır. Fe₂O₃ içeriği düşük (%1,70-1,80) olması istenir (Tablo 3.8).³⁶

Tablo 3.8.Yüksek Alüminalı Refrakter Tuğla Özellikleri.³⁶

Kimyasal Özellikler	
Al ₂ O ₃	75-90
SiO ₂	10-20
Fe ₂ O ₃	1,70-1,80
TiO ₂	2,75-3,00
CaO	0,50-1,70

Tablo 3.8.Yüksek Alüminalı Refrakter Tuğla Özellikleri.³⁶ (devamı)

Fiziksel Özellikler	
Açık gözeneklilik (%)	20-22
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	2,4 – 2,6
Refrakterlik (°C)	1.790-1.850
Soğukta basma mukavemeti (MPa)	45-60
Yük altında refrakterlik (0,2 MPa, °C)	1470-1550

Yüksek alüminalı refrakter tuğlaların yaygın kullanım alanlarına; demir-çelikte kullanılan çeşitli fırınlar, demir-çelik ve demir dışı dökümhanelerinde kullanılan çeşitli fırınlar, cam fırınları, seramik tünel fırınları, çimento fırınları gibi yaygın örnekler verilebilir.

Zirkon (ZrSiO₂) Tuğlalar

Asidik özellikli refrakterler sınıfında bulunan alümina silikatik refrakterlerin dışında daha az kullanım alanına sahip olmakla birlikte oldukça spesifik özellikleri nedeniyle başta cam sanayi fırınları olmak üzere burada bahsedilmesi gereken asidik özelliğe sahip zirkon-silikat bazlı refrakter ürünler bulunmaktadır. Bunlardan biri, zirkon kumu olarak adlandırılan zirkon refrakterlerdir ve ZrSiO₂ genel formülüyle ifade edilmektedir. Zirkon refrakter tuğlalar, hammadde olarak doğal zirkon kumundan (ZrSiO₂) üretilmektedir. Tablo 3.9'da verildiği gibi, zirkon silikat tuğlalarda zirkonya [ZrO₂] içeriği ağ.%60 - 65'ten fazladır. 1600 °C'de sinterlenerek imal edilen zirkon tuğlalar, kompakt kristal yapıya, yüksek yoğunluğa ve yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Düşük ısıl genleşmeye ve dolayısıyla yüksek ısıl şok dayanımına sahiptir. Yüksek sıcaklıkta sürünmeye karşı dirençlidir. Isı iletkenlik özelliği, artan sıcaklıkla azalır. Yük altında refrakterlik sıcaklığı yüksektir. Aşınmaya ve cürufa karşı iyi erozyon-korozyon direncine sahiptir. Son derece yüksek kimyasal stabiliteye sahip olarak, alkali ortamlara karşı dahi yeterli dirence sahip olduğundan, düşük alkali içeren cam endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında örneğin; alkali içermeyen veya düşük alkali içeren camlar, soda-kalsit-silikat camı, boron-silikat cam, cam seramikler, kurşungeçirmez yüksek mukavemetli camlar (S-glass) ve diğer teknik cam eritme fırınlarının astarlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 3.9'da özellikleri verilmiştir.³⁶

Tablo 3.9. Zirkon Refrakter Tuğla Özellikleri.³⁶

Kimyasal Özellikler	
ZrO ₂ (ağ.%)	60-65
SiO ₂ (ağ.%)	30-35
Fe ₂ O ₃ (ağ.%)	0,3-0,5
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
Açık gözeneklilik (%)	<16
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	3,85
Yük altında refrakterlik (0,2 MPa, °C)	>1.700
Soğukta basma mukavemeti (MPa)	>100

AZS (Alümina-Zirkonya-Silikat) Tuğlalar

Bir diğer zirkonsilikat refrakter türü ise AZS (Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂) refrakterlerdir. AZS tuğlaları; yaklaşık ağ. %43 Al₂O₃ (alümina tozu) ve yaklaşık ağ. %37 ZrO₂ (zirkonya tozu) ve yaklaşık ağ. %20 SiO₂ (kuvars kumu) kimyasal bileşime sahiptir. Bağlayıcı olarak ağ.% 2 oranında kil ya da methocel (Methylcellulose) kullanılmaktadır.

Şekil 3.15'te AZS refrakterlere ait mikro yapı görüntüsü verilmiştir. Burada görüldüğü gibi hammadde olarak iri taneli silika kumu yerine, ince taneli silika fume kullanımının yanı sıra bağlayıcı kullanımı ve tuğlaların yüksek pres basıncıyla preslenmesiyle, mikro yapıda beklenen faz dönüşümlerini ve güçlü bağ oluşturabilmesini sağlamaktadır. Pişmiş ürün yapısında yaklaşık %35 Badeleyit, %18 camsız faz ve %47 α - Al_2O_3 bulunur.⁴⁴

Cam fırınlarında yaygın kullanım alanı bulan AZS refrakterler, günümüzde daha iyi özelliklere sahip olmasından dolayı tercihen fused cast yani elektrofüzyonla eritilip dökülerek üretilmektedir. AZS Fused Cast Refrakterleri, cam eritme fırınlarında, frit (sır yapımında kullanılan cam kırıkları) fırınlarında yaygın kullanılan malzemelerdir. Tablo 3.10'da özellikleri verilmiştir.³⁶

Tablo 3.10. Alümina-Zirkon-Silikat (AZS) Refrakter Tuğla Özellikleri.³⁶

Kimyasal Özellikler	
Al ₂ O ₃ (ağ.%)	43-50
ZrO ₂ (ağ.%)	30-37
SiO ₂ (ağ.%)	≤20
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	≤0.3
Fiziksel ve Mekanik Özellikler	
Isıl genişleme katsayısı (1000 °C, W/mC)	0,80
Açık gözeneklilik (%)	≤1.2
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	3,75
Soğukta basma mukavemeti (MPa)	>350
Eksudasyon sıcaklığı (°C)	1.400

AZS refrakter tuğlalar, ~1.400 °C gibi iyi eksudasyon sıcaklığına sahiptir. Elektrodökümle (cast fused) üretilen AZS refrakterlerin mikro yapısında kristalin ve cam fazlar mevcuttur. Eksüstasyon, refrakter yapısındaki camsız fazın dışa atılması, kusması ya da refrakterin terlemesi olayıdır. Eksüstasyon sıcaklığı ise olayın yaşanmaya başladığı sıcaklığı ifade eder. Camsız faz yüzeyden itibaren cam harmanına damlayarak kirletici etki yapabilmektedir. Yüksek eksüstasyon sıcaklığı, bu olayın düşük düzeyde yaşanması için önemlidir. AZS, düşük eksüstasyona yani yüksek eksüstasyon sıcaklığına sahiptir. Özellikle refrakter örüldükten sonra, fırın ilk devreye alındıktan hemen sonra gelişen eksüstasyon olayı, bir süre sonra düşük seviyeye geriler ve kararlı dengeye böylece ulaşılır.⁴⁵

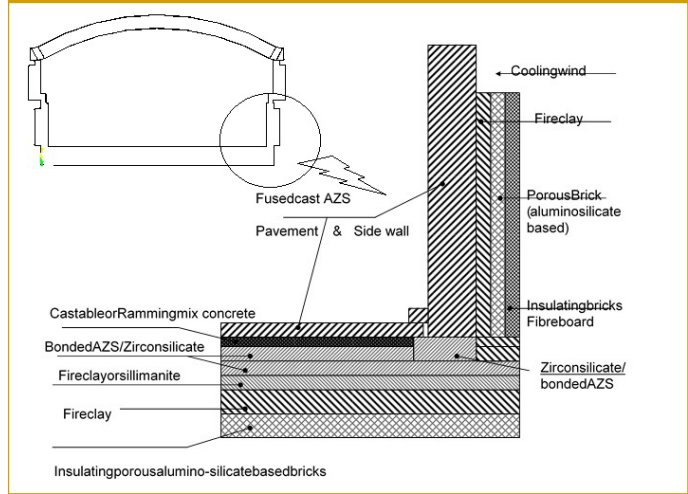
Şekil 3.15'te görüldüğü gibi⁴⁵, cam fırınlarının; küçük fırın üstü çalışma havuzu, besleme kanalı, cam olmayan temas bölgesi, havuz duvarı, yan duvarlarının aşınma astarı olarak AZS fused cast ürünler kullanılmaktadır.

Bazık Tuğla Tipi Refrakterler

Magnezya Tuğla Refrakterler

Magnezya (MgO) içeren refrakterlerin doğal hammadde kaynakları, açık galeri madenlerden kristalin ve/veya kriptokristalin manyezit (MgCO₃) ve dolomit (MgCO₃.CaCO₃) cevherleri ile çözülmüş magnezyumca zengin MgCl₂ içeren deniz tabanı altından veya kurumuş tuzlu su göl yataklarından [bischofite / carnallite gibi mineral yataklarından] özel işlemlerle çıkarılan deniz suyu manyeziti hammadde kaynaklarıdır.⁸ Deniz suyu sinter manyezit

Şekil 3.15. Cam Fırınının ve Refrakter Astarının Kesit Görünümü.⁴⁵



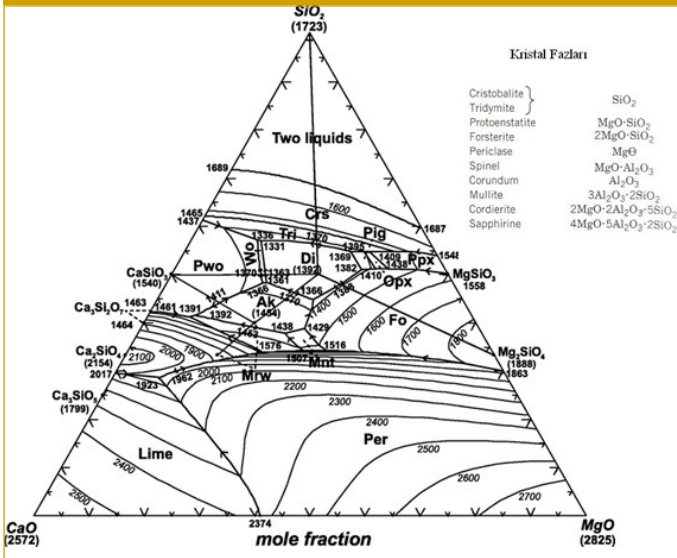
üretimi sırasında farklı aşamalarda farklı ürünler de elde edilebilmektedir. Bu farklı özelliklerdeki hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda işlenmesi sonucu; dolomit sinteri, dolomit sinteri (dolomit manyezit karışımı), kostik kalsine MgO, [CCM], sinter MgO (DBM), briket sinter manyezit (DBM) ve fused MgO (FM) üretilir. Dolomit sinteri, Sinter MgO, briket sinter manyezit ve fused MgO üretilmesinin ardından refrakter tuğla üretim prosesi gerçekleştirilmektedir. Bunun için farklı tane boylarına sahip MgO agregası, kalitelerine göre Bölüm 3.1'de bahsedilen refrakter tuğla üretim süreçlerinden geçirilerek çeşitli kalitelerdeki magnezya (MgO) tuğla refrakterler üretilmektedir.

Dünya refrakter üretiminin ~%65'ini tüketen dominant tüketici konumundaki demir-çelik sanayiinde bazik çelik üretim süreçleri olan; BOF (bazik oksijen fırını) konverterleri, EAF (elektrik ark ocakları) Fırınları, Çelik potaları ve tandiş gibi sistemlerinin "aşınma (wear lining) ve/veya güvenlik (safety lining)" astarlarında MgO tuğla tipi refrakterlerin çeşitli kaliteleri tercihen kullanılmaktadır. Magnezya tuğlalar, Tablo 3.11'de görülen yüksek refrakterlik ve termo-mekanik özelliklerinin yanı sıra özellikle bazik cürüflara karşı yüksek korozyon dayanımı ile benzersiz özellikler sunmaktadır.

Tablo 3.11. Saf MgO'nun Tipik Fiziksel Özellikleri.⁶

Bulk yoğunluk (g/cm ³)	3,58
Ergime sıcaklığı (°C)	2.800
Isıl genişleme katsayısı (α , 1/°C) x 10 ⁻⁶	14
Isıl genişleme (% , 1.000 °C'de)	1,47
Isıl iletkenlik katsayısı (kxx, W/mK, 1.000 °C'de)	9
Spesifik ısı kapasitesi (cp, J/kgK, 1.000 °C'de)	1.436

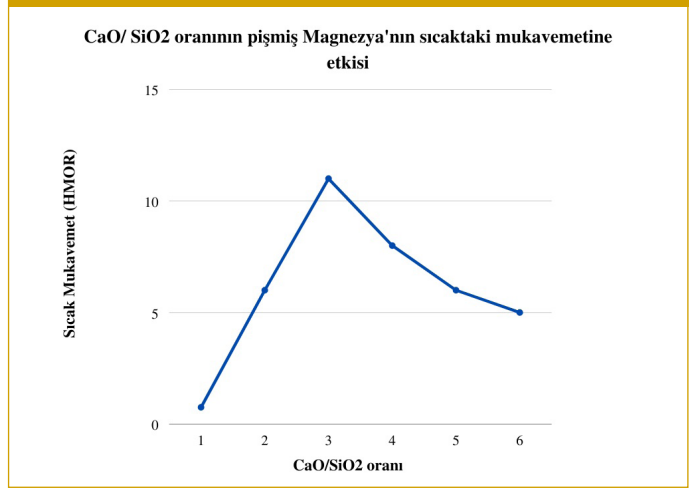
Şekil 3.16'da verilen CaO-SiO₂-MgO üçlü faz denge diyagramında görülebileceği gibi, yüksek sıcaklıklarda MgO alanı çevresinde CaO ve SiO₂ çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bu özelliği ve diğer yüksek sıcaklık performansı ile Magnezya (MgO) refrakterler, refrakterlik açısından benzersiz sayılmaktadır. Burada pişmiş refrakter bünyesinde CaO/SiO₂ (C/S) oranının, dikkat çekici sonuçları bulunmaktadır. C/S → 1,8 olduğunda SiO₂'nin yayılma olanağı iyice daraltılmış olmaktadır. Zira bu şartlarda periklas fazının yanı sıra dikalsiyum silikat [C₂S veya 2CaO.SiO₂], ikincil faz olarak oluş-

Şekil 3.16. CaO-SiO₂-MgO Üçlü Faz Denge Diyagramı.³


maktadır. Oluşan bu fazlar, MgO refrakterin yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve mekanik olarak dayanıklı olmasını sağlamaktadır. C/S'nin daha düşük oranlarında oluşan montisellit (CMS—CaMgSiO₄) fazı, MgO refrakterin yüksek sıcaklık mukavemet değerini düşürmektedir. MgO refrakterde Al₂O₃, Cr₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi oksitlerin varlığı, düşük ergime noktalı kalsiyum alüminat veya ferrit gibi bileşiklerin oluşmasına neden olmaktadır [6, 46-47]. Magnezya refrakterlerin yüksek sıcaklıklardaki mukavemetini etkileyen diğer faktörlerden bir diğeri; CaO'in yüksek sıcaklıklarda periklas içindeki düşük de olsa (<%1) çözünürlüğüdür. Bu özellik, ikincil fazlar içindeki etkin C/S oranının magnezyanın nihai kimyasal analizinden beklenen düzeyinden düşük olması sonucunu doğurur. Diğer deyişle magnezyanın SiO₂ içeriği düşürüldüğünde, yüksek sıcaklıklarda ikincil fazlardaki etkin C/S > 1,8 elde edilebilir için, nihai kompozisyonda daha yüksek C/S oranlarına ihtiyaç olmasıdır. Ancak optimum davranmak gerekmektedir. Zira bahsi geçen olayın yaşanmaması için CaO miktarını yüksek tutulması sonucu, bu defa da yüksek oranda serbest kireç oluşumu meydana gelebilir. Buna izin verilmemesi gerekir. Şekil 3.17'de sıcakta mukavemetin C/S oranıyla değişimi verilmektedir. C/S > 1,8 en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Deniz suyu magnezyasında rastlanan ve refrakterliğe olumsuz etkisi olan bor oksit (B₂O₃), deniz suyu sinteri üretimi aşamasında iyon değişimi işlemiyle uzaklaştırılabilmektedir, ancak düşük düzeyde de olsa empürite olarak kalan miktarı dikkatle kontrol edilmesi gerekir.⁶

Magnezya tuğla refrakterler, tuğla harmanı hazırlama ve şekillendirme işlemine kadar benzer üretim prosesine sahiptir. Ancak bu aşamadan sonra; temperlenmiş/kurutulmuş ve/veya pişmiş MgO Tuğlalar olmak üzere ayrışmaktadırlar. Bu farklılığın nedenleri Bölüm 3.1'de detaylı açıklanmıştır.

Temperlenerek veya kurutulularak sertleşebilen MgO tuğlalar, çeşitli doğal, organik veya sentetik kimyasal bağlayıcılar içeren tuğlalardır. Büyük işletmelerde kamara tipi, tünel tipi gibi kurutma fırınlarında 300 °C gibi sıcaklıkta günü aşan kurutma işlemi sonrası aynı zamanda kürlenerek ön mukavemet (green strength) kazanmış olarak elde edilmektedir. MgO tuğlaların temperlenmesinin ardından ön mukavemetlerinin yeterli düzeyde sağlanması,

 Şekil 3.17. C/S Oranın Magnezya Tuğlanın Sıcakta Eğme Mukavemetine Etkisi.⁶


zarar görmeden transportu ve nihayet örüldüğü fırın astarında yerinde pişirilebilmesi (sinterlenmesi) nedenleriyle ekonomik üretim/tüketim olanağı sunan ürünlerdir. Pişmiş tuğlalar, diğerlerinden ayrı olarak ayrıca tünel fırına girerek 1.600-1.800 °C de günü aşan sıcaklık rejimi sonucu sinterlenerek pişmiş mukavemet kazandırılmış tuğlalardır. Bağ yapısına göre temperlenmiş veya pişmiş tuğlaların çeşitleri;

- Zift bağlı MgO tuğlalar,
- Sac kaplı MgO tuğlalar,
- Kimyevi bağlı (fenol novalak reçine vb.) MgO tuğlalar
- Seramik bağlı tuğlalar,
- Direkt bağlı tuğlalar

Olarak sıralanabilir. Zift bağlı tuğlalar, giderek daha az tercih edilmeye başlamıştır. Ziftin artan sıcaklıklarda (~1.000 °C) karbonize olup, koklaşması, refraktere grafitin sağladığına benzer yüksek korozyon dayanımı sağlaması avantajıdır. Ancak ekolojik faktörler göz önünde bulundurulduğunda ziftin kanserojen etkisi fazla olan karbon salımı nedeniyle, zift türü bağlayıcılar zamanla yerini termoset özellikli polimerik fenol formaldehit grubu fenolik novalak tipi reçinelere bırakmışlardır.^{48,49} Dolomit tipi tuğlalar nemden etkilenerek çok hızlı hidrate olmaları sebebiyle yine de göreceli olarak uzun stok ömrü sağlaması sebepleriyle ziftli olarak üretilebilmektedir.

İzolasyon harici refrakter tuğlalarda porozitenin, düşük düzeyde ve optimum seviyede olması istenir. Yukarıda anlatılan bağlayıcı türleri, organik temellidir ve artan düşük sıcaklıklarda buharlaşır. Bir kısmı karbonize olarak kalsa da önemli oranda buharlaşma sonucu yapıda boşluk yani porozite oluşur. Bunun önüne geçilmesi için bağlayıcı çok az ya da hiç kullanılmaması istenmektedir. Bu durumda çözüm olarak; sac kaplı veya yüksek sıcaklıkta pişmiş, granüllerin direkt seramik bağlar kurarak sinterlendiği tuğla tipleri geliştirilmiştir. Düşük kalite çelik saclardan oluşan formlar içinde şekillendirilen sac kaplı tuğlalar, buna örnek olarak verilebilir. Bu tür tuğlalar da yerinde pişirilerek refrakter astar halinde örülebilmektedir. Ancak günümüzde hammadde hazırlama tekniklerinin gelişmesi, uygun harmanların hazırlanabilmesi sonucu ek süreç gerektiren sac kaplı tuğlaların kullanımı da zamanla azalmıştır. Direkt bağlı MgO refrakter tuğlalar ise çok düşük kim-

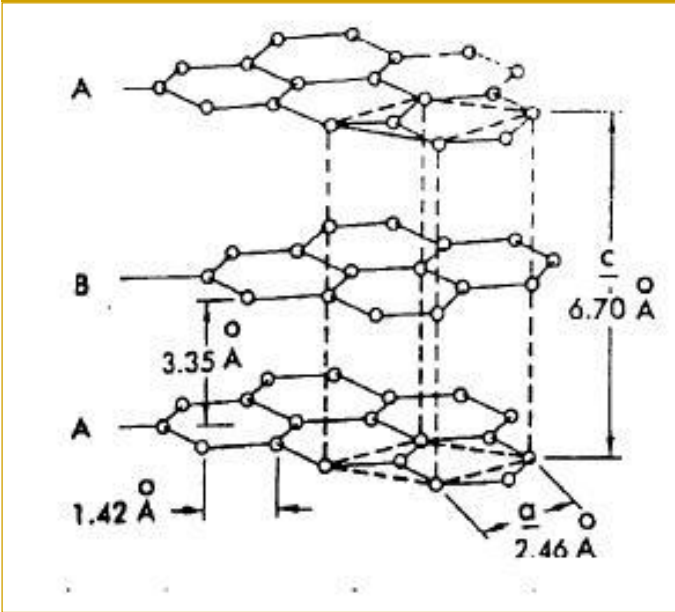
yasal bağlayıcı içeren sadece pişirilerek mukavemet kazandırılan tuğla örnekleridir.

Magnezya-Karbon (Mag-C) Tuğla Refrakterler

Magnezya tuğlalar, yukarıda ifade edilen ısı, termomekanik ve cüruf dayanımı gibi birçok refrakterlik özelliklerin yüksek olması nedeniyle özel önem taşıyan ürünler haline gelmiştir. Mag-C refrakterler üzerine birçok araştırma geliştirme çalışması yapılmış/yapılmaktadır. Bugün sanayinin çoktan benimsediği ve tercih ettiği önemli gelişmelerden biri, MgO refraktere grafit katkısı yapılarak kompozit refrakter yapılarının geliştirilmesi olmuştur. Bu amaçla MgO harmanlarına ağırlık %3-15 flake (pulsu, tabakalı) grafit tozları disperse edilerek Mag-C tuğlalar üretilmektedir.

Karbonun, allotroplarından biri olan grafit formunun yapısı Şekil 3.18'de gösterilmiştir. Hegzagonal grafit latiste her karbon atomu 4 değerlikli yüke sahiptir. Bunlardan üçü komşu atomlarla güçlü kovalent bağ oluşturmaktadır. Dördüncüsü ise daha gevşek bağlanır. Hegzagonal halkaların oluşturduğu tabakalar, daha zayıf olan van der Waals kuvvetleri ile bağlanmıştır. Tabakalardaki komşu atomlar (1,42 Å) birbirlerine tabakalar arası mesafeden (3,35 Å) daha yakındır. Bu durum ise kristal yapıda aşırı anizotropiye neden olmaktadır.⁵⁰

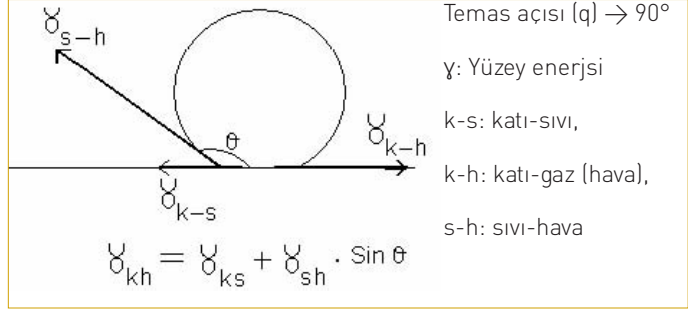
Şekil 3.18. Grafitin Kristal Yapısı.⁵⁰



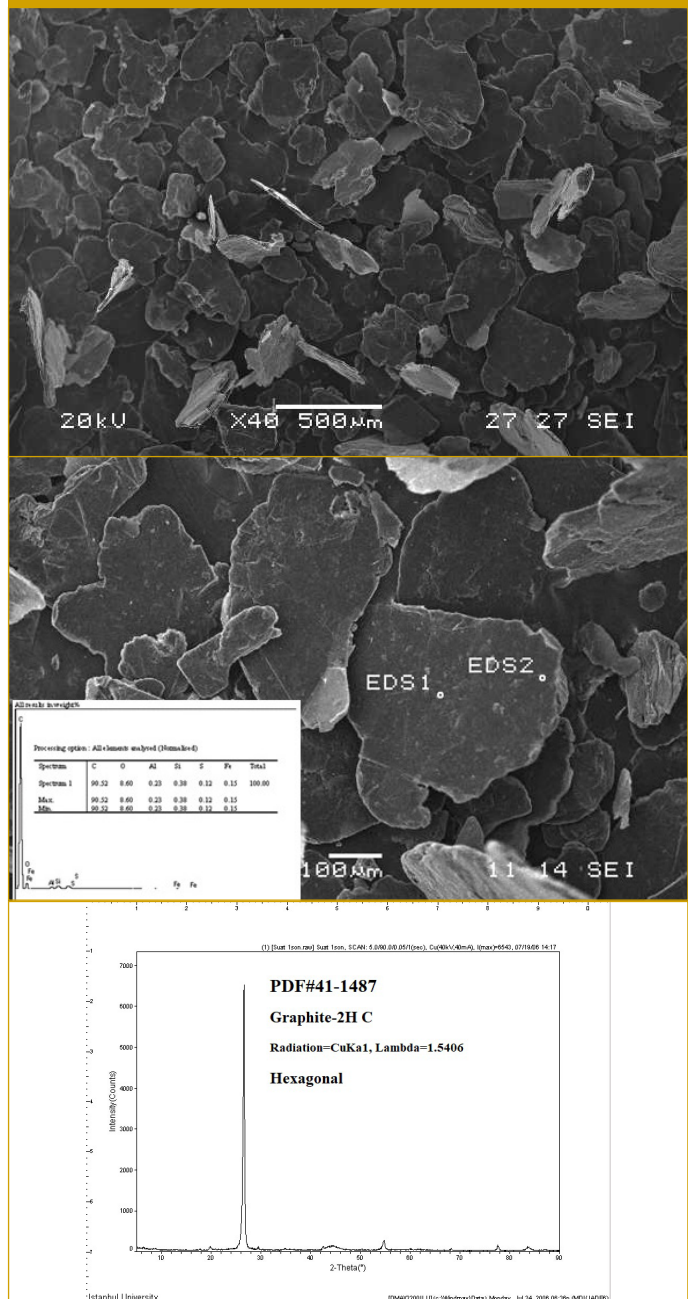
Anizotropi, kristal yapının özelliklerini ve üretilen grafiti önemli ölçüde etkiler. Örneğin, karbon düzlemlerine paralel yönde ısı ve elektrik iletkenliği yüksekken dik yönde düşüktür. Isıl genleşme ise karbon düzlemlerine paralel yönde düşük, dik yönde daha yüksektir.

Grafit, tabakalı bir yapıya sahiptir ve yüzey gerilim enerjisi düşük olduğu için ıslanmazlık (non-wettability) özelliği yüksek bir malzemedir (Şekil 3.19). Grafit, yüksek sıcaklıklarda sıvı metal ve sıvı cüruf tarafından refrakter yüzeyinin ıslatılmasını minimize ederek, iç yüzeye penetrasyonun zorlaşmasına ve böylece refrakterin korozyon dayanımının artmasını sağlamaktadır.

Şekil 3.19. Grafitin ıslanmazlık özelliğinin şematik gösterimi.^{51,52,54,54}



Şekil 3.20. Flake Bir Grafit Örneğinin SEM, EDS ve XRD Analizi Sonuçları.^{51,52,53}



Grafit, yaklaşık >1.200 °C'nin üzerinde ~ 4.000 °C'de eriyinceye kadar yüksek sıcaklıklara dayanıklı, kararlı ve oldukça iyi bir refrakter malzemedir. Ancak, yaklaşık $600 - 1200$ °C arasında oksitlenerek yanması, grafitin refrakter olarak kullanımını zorlaştırmakta ve buna tedbirler alınmasını gerekli kılmaktadır. Grafit katkılı refrakterlerde kullanılan tipik bir flake grafit malzemesi üzerine yapılmış SEM, EDS ve XRD deneysel çalışmalarımızın sonuçları, Şekil 3.20'de görüntülenmektedir. Burada; $200 - 300$ mm tabaka tane büyüklüğüne sahip grafit taneleri görülmektedir.

Şekil 3.21'de Grafit katkılı Alümina refrakterin, açık atmosferde pişmiş hali görülmektedir. Burada görüldüğü gibi atmosfere açık kenarlardan içeriye oksijen difüzyonuna bağlı azalarak ilerleyen okside olmuş grafitin oluşturduğu renk farkı gözlenmektedir. Bunun önlenmesi için birçok ar-ge çalışmaları yürütülmektedir.^{48,49,51,52,53,54,55,56,57}

Şekil 3.21. Grafit Katkılı Refrakter Yüzeyinden İtibaren Oksitlenmesi.^{51,52,53}



Bu çalışmalardan biri, indirgen atmosfer kullanılarak $600 - 1200$ °C arasını geçirmektir. İndirgen atmosfer sağlamanın yollarından olan, sistemdeki atmosferik hava hacminin inert gazla yer değiştirilmesi, yanma için gerekli oksijen kısmı basıncının düşürülmesidir. Bu yöntem küçük, teknik ve laboratuvar çapta uygun olsa da endüstriyel çözüm için pahalı bir yol olduğu için tercih edilmez. Diğer bir yöntem; refrakteri pişirirken indirgen atmosfer sağlayıcı madde içine gömmek olabilir. Örneğin yine grafit tozu içine gömülerek, atmosferdeki oksijenin tüketilmesiyle refrakter içindeki grafit korunmuş olmaktadır. Zorluklarına ve ek maliyetine karşın kolay olduğu için tercih edilebilen bir yöntemdir.

Bunların dışında daha teknik çalışmalar/araştırmalar da yapılmaktadır. refrakter harmanına antioksidan katılması bunlardan biridir. MgO-C tuğlalarda grafit oksidasyonunu azaltmak için Al, Si, Fe-Si, Mg gibi metalik katkıları ve SiC, B₄C gibi karbür toz katkıları kullanılmaktadır. Bu katılardan beklenen, grafitten önce oksitlenerek, ya da serbest karbon ile yeni yapılar oluşturarak oksidasyonu engellemesidir [49]. Ancak antioksidan katkıları, bazı ara bileşikler oluşturarak refrakter yapının kimyasal ve termomekanik özelliklerinde düşümlere sebep olabilmektedir [56]. TiO₂ katkısının, Al-antioksidanların olumsuz etkilerini önleyebileceğine ilişkin görüşler bulunmaktadır. Burada, karbon bağlı refrakterlere TiO₂ ve TiO₂/Al ilavesi sırasıyla titanyum karbo nitrür (TiCN) ve titanyum karbür (TiC) oluşumuna yol açmaktadır. Bu karbürler, bağlayıcı matrisin oksidasyon direncini, mekanik mukavemeti ve aşınma direncini artırmaktadır. İlave TiO₂, Al-antioksidanlı karbon bağlı refrakterler, ağırlıklı olarak kristalli [Al₄C₃, Al₂OC ve Al₄O₄C gibi] dambıl şekilli whiskerlerin oluşumuna katkıda bulunduğu

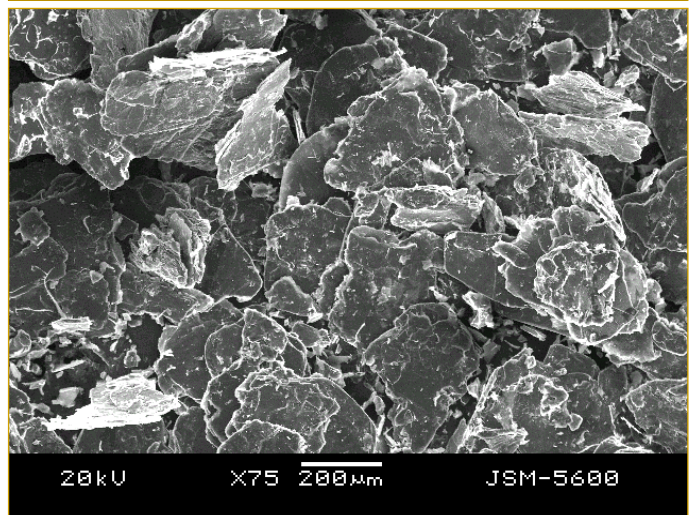
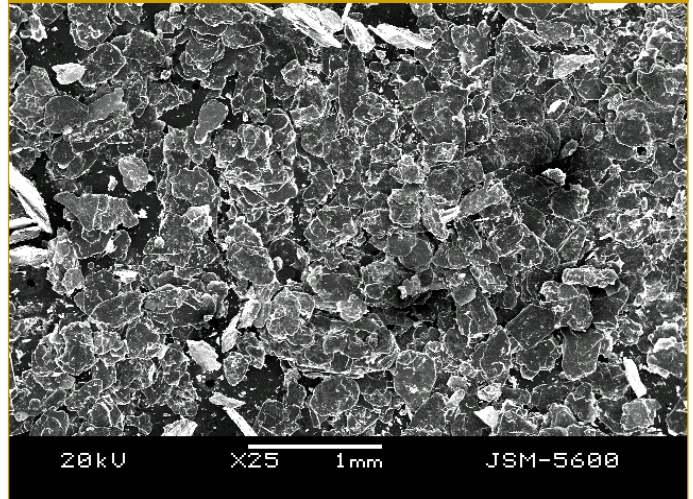
bildirilmiştir. Bu whiskerler, Al, C ve O içeren amorf diğer yapılara kıyasla daha yüksek oksidasyon direnci sunarak, bağlanma matrisindeki kenetlenme mekanizmaları nedeniyle ısı şok performansını arttırdığı şeklinde ifade edilmektedir.⁵⁷

Islanmaz özellikli grafitin ıslanabilirliğini artırarak, dökülebilir refrakterlerde de kullanılabilmesinin önünü açmak için, ıslanabilir özellikli alüminayla kaplanarak harmana katılması gibi fikirler geliştirilmiştir. Bu sayede alümina kaplanmış grafit flakeler üretilerek, grafitin oksidasyonun önlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sol-jel yöntemiyle grafit yüzeyleri, kaplanmıştır. Şekil 3.22'de alümina kaplanmış grafit örnekleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre; grafit anizotropisine uygun olarak, grafitin yüzey tabakalarına paralel yönlere düşük, ama dik yönlere yüksek kaplama sağlanabildiği görülmüştür. Yüze paralel bölgede pürüzlü bölgelerin de kaplanabilirliğe uygun olduğu görülmüştür.⁵¹

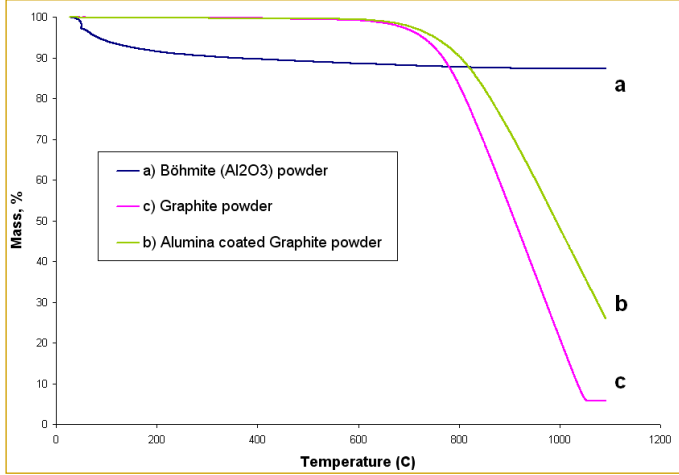
Alümina kaplanmış grafitin oksidasyon hızının belirlenebilmesi için yapılan termogravimetrik (TG) analiz sonuçları Şekil 3.23'te verilmiştir.

Şekil 3.23.'te ("a" eğrisi) görüldüğü gibi, grafitin 650 °C'den itibaren oksitlenme hızının arttığı görülmektedir. Kaplanmamış grafit

Şekil 3.22. Sol-Jel Yöntemiyle Alümina Kaplanmış Grafit Tozlarının Mikro Yapı Görüntüleri.^{51,52,53}

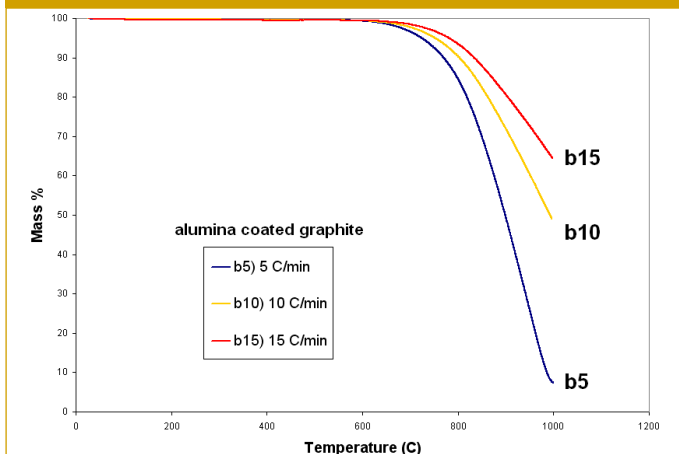


Şekil 3.23. Böhmit, Grafit ve Alümina Kaplanmış Grafit Tozlarının TG Sonuçları.^{51,52,53}



numunesi, 650 – 1050 °C arasında ağırlığı % 5,7'ye kadar düşmüş, ağırlık kaybı % 94,3 olmuştur. Grafit hammadresinin içeriğindeki inorganik safsızlıklar dışında tüm karbonun oksitlenerek buharlaştığı belirlenmiştir. Kaplanmış grafit numunesinde ("b" eğrisi) ise ağırlık, 650 – 1095 °C arasında % 25,2'ye kadar azalmış ve kayıp % 74,8 olmuştur. Aynı şartlar altında gerçekleştirilen deneylerin sonucunda kaplanmış grafit numunesinin oksidasyona karşı direncinin yetersiz de olsa artırılabilirdiği sezilmektedir. Şekil 3.23'te böhmit tozuna uygulanmış TG analizi de görülmektedir. İncelendiğinde; suyun uzaklaşması sonucu, önce 200 °C'ye kadar hızlı daha sonra, ~600 °C'ye kadar daha yavaş azalan ağırlığın, 1095 °C'ye kadar relatif olarak sabitleştiği görülmektedir. 1095 °C'de ağırlığın % 88'e gerilediği alüminanın ağırlık kaybının ~% 12 olduğu kaydedilmiştir. Kaplanmış grafit numunelerinde bunun etkisi de hesaba katıldığında, gerçekte grafitin biraz daha fazla oksitlendiği sonucuna varılmaktadır. Yapılan incelemede, bunun etkisinin ~%2 kadar olacağı belirlenmiştir. Böylece gerçekte kaplanmış grafit numunesinde meydana gelen %74,8'lik ağırlık kaybının içinde sadece karbonun yanması sonucu oluşan kısmının, % 75'lerin üzerine çıkacağı beklenmelidir. Ancak, herşeye rağmen kaplanmamış grafitin % 94,3'lük ağırlık kaybına göre daha iyi bir sonuç elde edildiği göz ardı edilemez. Şekil 3.24'te Görüldüğü gibi;

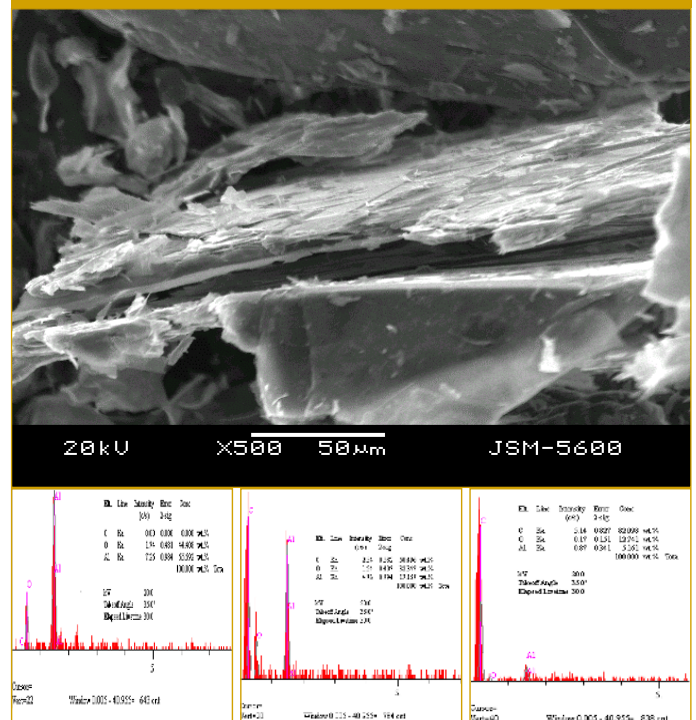
Şekil 3.24. Isıtma Hızına Bağlı Olarak Alümina Kaplı Grafit Tozlarının Oksidasyonu.^{51,52,53}



ısıtma hızı arttıkça, ağırlık kaybı azalmaktadır. 650 °C'den itibaren oksitlenmeye başladığı gözlenen numunelerden 5 °C/dak'lık en yavaş ısıtma hızı ile ısıtılan kaplanmış grafitin 1000°C'ye geldiğinde tamamı oksitlenirken, 10 °C/dak ısıtma hızında 1095 °C'de % 75'inin oksitlenerek ağırlık kaybına uğradığı, 15 °C/dak. ısıtma hızında ise 1095 °C'de % 52'sinin oksitlenerek ağırlık kaybının meydana geldiği belirlenmiştir. Buradan ısıtma hızı arttıkça kaplanmış grafitin oksitlenme miktarının azaldığı görülmektedir. 15 °C/dak ısıtma hızında grafitin yarısının oksitlenmeden kalması mümkün olmuştur. Isıtma hızı arttıkça olumlu etkinin artacağı fikri oluşmaktadır.^{51,52,53}

Grafitin beklentinin tersine yüksek oranda oksitlenmesinin nedeni, Şekil 3.25a-c'deki SEM/EDS sonuçlarında açıkça görülmektedir. Böhmitik solün grafitin yüzeylerini ıslatamaması sorunu nedeniyle, daha sonraki ısıl işlemler sonucu çökelen alümina taneciklerinin grafit tabakalarının yüzeylerine iyi tutunamamış olması bu sonucu doğurmaktadır. Grafitin tabakalara paralel pürüzsüz iyi yüzeylerine tutunamamış olduğu gözlenen alümina taneciklerinin tabakaların yüzeyindeki pürüzlü bölgelerde ve tabakalara dik katmanlar arasındaki tane sınırlarında ise çok iyi tutunduğu gözlenmektedir. Şekil 3.25a'da grafit tabakalarına dik tane sınırlarından alınmış EDS analizi sonucu %100 alümina varlığı tespit edilmiştir. Tane sınırından grafit yüzeyine doğru ilerlerken, alümina ve karbon oranlarının yarı yarıya olduğu görülmektedir (Şekil 3.25b). Grafit tabakalarının pürüzsüz sayılabilecek yüzey merkezlerinde alümina miktarının çok azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 3.25c). Alümina ile kısmen kaplanabilirdiği anlaşılan grafit tozlarının, tabakalara paralel yüzeylerindeki kaplanmamış açık yüzeyleri, oksitlenerek kayba neden olmakta olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 3.25a-d. b. Tabakalara Dik Tane Sınırındaki EDS Analizi. c. Tane Sınırına Yakın Bölgenin EDS Analizi. d. Tabaka Yüzeyinden Alınan EDS Analizi.^{51,52,53}



Doloma (MgO.CaO) Tuğla Refrakterler

Dolomit, kalsiyum ve magnezyumdan oluşan çift karbonattır [CaMg(CO₃)₂]. Mineral ilk olarak 1791'de Kont Dolomien tarafından tanımlanmış ve onu keşfeden kişi olarak adlandırılmıştır. Doğal bir mineral olan dolomit genellikle, silika, alümina ve demir oksit safsızlıklar içerir. Endüstriyel kullanım için, safsızlıkların oranı %7'nin üzerine çıkmamalıdır. Yüksek kirlilik içeren dolomit, sadece yol balastları, inşaat taşları, döşeme talaşları vb. için kullanılmaktadır. Düşük saflıktaki dolomit ayrıca demir cevherinin ergitilmesi sırasında yüksek fırına fluks (cüruflaştırıcı) malzemesi olarak şarj edilmektedir.¹³

Dolomit refrakterler, günümüze kadar çelik üretiminde bazik astarlarda yaygın olarak kullanılmıştır. 1980'lerden sonra, özellikle konverter astarında MgO-C (Mag-C) kullanımı arttıkça, bazik konverter astarlarında kullanımı azalmaya başlamıştır.¹³

Demir çelik endüstrisinde; ağırlıkça %60 CaO ve %40 MgO içeren kırmızı doloma refrakterler, argon oksijen dekarburizasyon -argon oxygen decarburisation-AOD- konverterlerde ve çelik rafinasyon potaları -ladle refining furnace (LRF)- için önemlidir. Vakum oksijen

jen dekarburizasyon -vacuum oxygen decarburisation (VOD)- konverterlerde ve diğer tüm ikincil çelik potalarında ağırlıkça %40 CaO ve %60 MgO reçine bağlı tipleri kullanılabilir. Ayrıca grafit içeren reçine bağlı doloma refrakterler; darbe pedleri, cüruf hatları ve diğer yüksek aşınma bölgeleri için kullanışlıdır.¹³

Çimento döner fırınlarının yakma bölgelerinde, alkalilere karşı yüksek direnç sağlamaktadır. Bu tuğlalarda az miktarda (~ağırlıkça %2) ZrO₂ ilavesi yapılarak, yüksek termal şok direnci sağlanmaktadır. Ayrıca, zirkonya yüksek refrakterlik ve klinker minerallerine karşı aşınmaya ve korozyona karşı oldukça dayanıklıdır.¹³

Krom-Magnezya (Cr₂O₃-MgO) Tuğla Refrakterler

Kullanım alanına uygun hammaddelerden, uygun karışım oranlarında hazırlanan harmanlar, istenilen pozda hidrolik prelerde preslenerek tuğla formuna getirildikten sonra tünel fırında pişirilerek, standart ateş tuğlası üretim tekniğine göre üretilmektedir. Sinterleme (pişirme) sıcaklıkları, kromit oranına göre 1550 – 1750 °C arasında değişmektedir. Üretilen ürünlerin tipik özellikleri, Konya Krom Manyezit AŞ.'nin üretim repertuarında yer alan ürün kataloğunda örnek olarak verilmiştir.

Tablo 3.12. Konya Krom Manyezit Kalitesi Pişmiş Magnezya-Krom ve Krom-Magnezya Tuğlaların Kimyasal ve Fiziksel özellikleri.²¹

ÜRÜN ADI	Kimyasal Özellikler [-ağırlıkça %]							Fiziksel Özellikler								
	MgO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Hacim ağırlığı (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)	SBM (kg/cm ³)	Yük altında Refrakter		Isıl İletkenlik (W/m°C)		Isıl Genleşme (1/°C)		
										ta°C	tc°C	500°C	1000°C	1000°C	1400°C	
Pişmiş Magnezya Krom Tuğla																
P151N	75	5	2	2	2.5	6.0	2.90	16-20	→400	1550	1600	2.0	1.85	1.2	1.7	
P151YK	78	5	2	2	2.5	4.0	2.90	16-20	→400	1550	1600	2.0	1.85	1.2	1.7	
P152Y	80	5	2	2	2.5	2.0	2.90	16-20	→450	1600	1750	2.5	2.4	1.1	1.6	
P201YK	72	7	3	3	2.0	4.0	2.90	16-20	→350	1550	1600	1.9	1.8	1.1	1.6	
P452YS	60	18	6	8	2.5	1.5	3.05	17-21	→400	1650	1750	1.85	1.75	1.1	1.6	
Pişmiş Krom Magnezya Tuğla																
P 602 Y	47	24	9	10	2	3	3.10	18-22	→300	1600	1700	2.0	1.8	1.0	1.4	
P602YOS	47	24	9	10	1.5	1.5	3.15	18-22	→350	1650	1750	2.0	1.8	1.0	1.4	
P 901 YK	22	37	13	15	2	4	3.10	20-24	→300	1550	1650	2.0	1.8	0.8	1.1	

Çalışma sıcaklığı, magnezya ve doloma tuğlalara göre biraz daha düşük olan magnezya-krom tuğlalar, çelik üretiminde bazik fırınların astarlarında, sabit ya da güvenlik (safety lining) astarı olarak kullanılabilir. Önceleri yoğun bir şekilde çimento döner fırınlarında, kireç fırınlarında kullanılan bu tür tuğlalar, proses şartlarının değişmesi sonucu yerini daha çok yeni geliştirilen alümina-spinel tuğla ve dökülebilir refrakter türlerine bırakmıştır.

Magnezya-krom tuğlalar, günümüzde yaygın olarak demir dışı metalurjisinde; bakır ve kurşun bazik fırınlarının çalışma astarlarında çalışma astarı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ferro nikel, ferro silis gibi üretime yapan fırınlarda da kullanılmaktadır. Yüksek krom içeren krom-magnezya tuğlalar, yüksek korozyon direncinin gerekli olduğu bölgelerde tercih edilmektedir.²¹

4. Dökülebilir Refrakterler

Dökülebilir refrakter betonlar; iri tanelerin ince viskoz bir faz sayesinde birbiri ile bağ yaptığı ve genellikle çimentonun hidrasyon reaksiyonları sonucu sertleşip taneler arasındaki bağ kuvvetinin oluştuğu iskelet yapısıdır. Matrisi oluşturan agreganın özelliğine bağlı olarak birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilir. Malzemenin akış özellikleri ve ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri; agrega, bağlayıcı tipi ve miktarı, dispersan özelliği ve oranı ile tane boyut dağılımından etkilenmektedir. Tipik bir dökülebilir refrakter karışımında karşılaşılabilecek yarı mamul toz hammaddeler ve çeşitli kaliteleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Buna göre dökülebilir refrakter massesi (çamuru);

- Dökülebilir refrakter agrega,
- Bağlayıcı (CA-çimento),
- Kaydırıcı (dispersan),
- Karıştırıcı sıvı (su)

Grubu malzemelerden oluşmaktadır. Burada yer alan yarı mamul toz malzemeler; özel üretim süreçlerinden geçirilmiş, saflığı, temizliği, tane boyutu, -dağılımı, -şekli vb. hassasiyetler gözetilerek yüksek teknoloji seramik tozlarının üretim mantığına benzer şekilde üretilen teknik seramik tozlarıdır. Yüksek üretim maliyeti nedeniyle, örneğin şamot vb. geleneksel tuğla gibi hammaddeleri-ne göre oldukça yüksek maliyete sahip olduğu söylenebilir.

Dökülebilir refrakter hammaddeleri, %5 kadar su içinde karıştırılarak viskoz akışkan çamur (masse) hazırlanmaktadır. Daha sonra bu masse uygun refrakter astar kalıplarına dökülerek prefabrik şekillendirilmektedir. Döküm sonrası kalıp içinde beton gibi dondularak astar şeklini almış hazır astar duvarı elde edilmektedir.^{58,59}

Dökülebilir Refrakter Agrega Çeşitleri

Agrega, bir refrakter bileşiminin ana-matris yapısını oluşturur. Refrakter ürünlere boyutsal stabilite sağlar. Granülasyon etkisinden yararlanmak için "kaba-orta-ince-daha ince" taneli fraksiyonu karışımı şeklinde kullanılarak, yüksek paketlenme elde edilmesi sağlanır. Kaba taneler, ısı şok ve korozyon direnci sağlarken, orta ve ince taneler, granülasyonu artırır, parçacık boyutu dağılımını optimize eder, sinterlemeyi kolaylaştırır ve ürünün refrakterlik özelliğini artırır.⁵⁸ Dökülebilir refrakter harmanı içinde çeşitli özelliklerde ve daha çok sentetik yollarla üretilmiş, yüksek safiyette teknik seramik tozlar kullanılmaktadır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. Dökülebilir Refrakter Harmanında Yaygın Kullanılan Temel Bileşenler

Dökülebilir Refrakter Temel Bileşenleri	Hammaddeler	Hammadde Kalite Cinsi (granül, toz)
Refrakter Agrega	Alümina (α-Al ₂ O ₃)	Tabular alümina
		Fused alümina
		Yüksek alümina
		Kalsine alümina
		Reaktif alümina
Magnezya-Alümina-Spinel (MgAl ₂ O ₄ -Spinel)	Magnezyumca zengin spinel (MR)	Alüminaca zengin spinel (AR)
		Fused (erimiş) magnezya
Magnezya (MgO)		

Tablo 4.1. Dökülebilir Refrakter Harmanında Yaygın Kullanılan Temel Bileşenler (devamı)

Dökülebilir Refrakter Temel Bileşenleri	Hammaddeler	Hammadde Kalite Cinsi (granül, toz)
Bağlayıcılar	Çimentolar	Kalsiyum-Alüminat (CA) Çimentolar Alfa Bond
Kaydırıcılar	Dispersan maddeler	SodyumHekzaMetaFosfat (SHMF) Amorf Sodyum polifosfat) vb. Disperse alümina
Karıştırıcı sıvı	Su (sertliği düşük)	Dökülebilir çamurun -ağ.%5 (3 - 7)

Tabular Alümina

Tabular alümina, ilk kez 1934 yılında Thomas S. Curtis tarafından Alcoa ile sözleşmesi kapsamında şaft fırını kullanılarak patentli olarak üretilmiştir. Bayer prosesinden elde edilen saflaştırılmış sentetik kalsine alüminanın öğütülmesi ve daha sonra bir granülasyon prosesinde aglomere edilmesinin ardından özel şekillendirme prosesinde, yaş bilyeler haline getirilmektedir. Su ve organik bağlayıcı dışında herhangi bir katkı maddesi kullanılmadan bu işlem yapılmaktadır. Bünyesindeki organik bağlayıcılar ve nem bir kurutma odasında giderildikten sonra, kurutulmuş ve ön mukavemet kazandırılmış bilyeler, 1800-1900 °C sıcaklıkları gibi yüksek sıcaklıklarda, doğal gaz ve hava karışımı yakıt kullanılarak dikey şaft fırınında tabular alümina olarak sinterlenmektedir.⁶⁰

Tabular alümina adı, ortalama 50-400 mm tane boyutuna sahip, şekilsel olarak düz-tablet veya pul benzeri sentetik α-Al₂O₃ (korundum) kristallerine istinaden türetilmiştir. Tabular alümina, dökülebilir refrakter agregası temel bileşenlerinden biri ve homojen sinterlenmiş, yüksek yoğunluğa sahip agrega ürünüdür. İçeriğinde empürite olarak Bayer prosesinden gelen Na₂O ve kırma-öğütme aşamalarından gelen metalik demir (Fe) bulunabilmektedir. Na₂O, sürekli sinterleme ortamında homojen dağılım göstererek, yüksek empürite sorunu oluşturmadan kalması sağlanmaktadır. Fe-partikülleri ise manyetik seperasyonla giderilmektedir. Bunun dışında yaş bilye olarak peletler hazırlanırken bağlayıcı organikler veya TiO₂ kullanılmaktadır. Bu tür empüriteler, sinterleme sırasında örneğin tabular kristal yapı oluşurken açık gözenekliliği arttırılabilmekte ve sıcak özelliklere olumsuz etkileri olabilmektedir. TiO₂ ile belki yüksek yoğunlaşma sağlanabilir ancak, Bayer alüminasında bulunan ağ. %0,4-0,5 Na₂O nedeniyle ~1300 °C'de zaten sıvı faz sinterlenmesi oluşmaktadır.⁶⁰

Tabular Alümina, 1800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterleme ajanı ve yardımcıları kullanılmadan, hızlı sinterlemeyle yüksek yoğunlaştırılmış saf alümina malzemesidir. Ortalama 200 µm'a ulaşan tane boyutuyla iri, altıgen tablet şekilli alümina kristallerine sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek hacimsel kararlılığa ve ısı şok özelliklerine sahiptir. Zira mikro yapısında düşük açık gözeneklilik ve hızlı sinterleme sırasında yeniden kristalleşme oluşurken hapsedilen kapalı küresel gözenekli büyük kristaller bulunmaktadır. Tabular alümina son derece yüksek refrakterliğe, yüksek mekanik mukavemete ve aşınma direncine, çok iyi kimyasal saflığa, mükemmel dielektrik özelliklere sahiptir. Asit ve alkallerin korozif etkilerine karşı yüksek dirence sahiptir. Tabular

Şekil 4.1. Almatis Kalite Tabular Alumina Tozları (T60/T64)⁵⁸

Alümina, yüksek performans aranan, tuğla ve dökülebilir refrakterlerde tercih edilen bir agregadır. Çelik, dökümhane, çimento, petrokimya, seramik ve atık yakma gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek dielektrik dayanımı, ısı iletkenlik veya aşınma direncinin istendiği epoksi veya reçine matrisli yapılarda dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır⁶⁰. Almatis firması tarafından üretilen T60/T64 kalite tabular alümina tozlarına ait kimyasal ve fiziksel özellikler Tablo 4.2’de, büyütülmüş ve tozların genel görüntüleri ise Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Almatis Kalite Tabular Alümina (T60/T64)’nın Özellikleri⁵⁸

Kimyasal Özellikler	Tabular Alümina (Almatis T60/T64)
Al ₂ O ₃ , ağı. %	99,5
Na ₂ O, ağı. %	0,40
SiO ₂ , ağı. %	0,09
Fe (parçacık), ağı. %	0,002

Tablo 4.2. Almatis Kalite Tabular Alümina (T60/T64)’nın Özellikleri⁵⁸ (devamı)

Kimyasal Özellikler	Tabular Alümina (Almatis T60/T64)
Fiziksel Özellikler	
Bulk yoğunluk, g/cm ³	>3,50
Açık gözeneklilik, %	<5,00
Su emme, %	<1,50

Ergimiş (Fused) Alumina

Bayer prosesinden elde edilmiş kalsine veya tabular alüminadan fused (ergimiş) alümina üretimi yapılmaktadır. Fused alümina üretiminde kullanılacak olan alüminaların 1-3 mm arasında tane iriliğine ve min. ağı. %99,5 α-Al₂O₃ saflığına sahip olması gereklidir. Alüminanın içerdiği empürite olan soda miktarı max. <ağı. %0,5 Na₂O yüksek olmamalıdır. Toz karışımı içine katkı maddesi olarak; ağı. %0,05 – 0,65 yüksek saflıkta TiO₂ veya ZrO₂ ve <ağı. %1 karbon tozları eklenmektedir. Daha sonra Bölüm 2.2.1.1’de anlatılan fused magnezya elde edilmesine benzer şekilde tercihen elektrik ark fırınında, indirgeyici karbon elektrotların dibine toz karışım şarj edilir. Karışımın içerdiği kimyasal oranlara göre değişen tek fazlı ark oluşturacak 120-170 kW Güç girişi ve ~72 kV faz voltajı kontrolü ile kısa süreli ark oluşturularak alüminanın ergime sıcaklığının üstüne yani 2.040 °C üzerine çıkılması sağlanmaktadır. Kısa süreli ark oluşturulduktan sonra ergimiş alümina, yavaş soğutulmuş iri korundum kristallerine sahip fused alümina yapısında elde edilmektedir.⁶⁰ Böylece elektrotlara en yakın alümina tozları en büyük kristal boyutuna sahip kristallerden oluşmak üzere geriye doğru azalan kristal tane boyulu fused alümina kaliteleri oluşmaktadır. Tipik kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 4.3’te özetlenen fused alümina, refrakter harmanında az miktarda kullanıldığında, astarın ısı şok direnci artırılabilir, böylece termal kopma/parçalanmalar (spalling) önenebilir. Ayrıca cüruf korozyon direncine önemli katkı sağlamaktadır. En yüksek kaliteli olanlarına “beyaz fused (white fused)” adı verilmektedir. Ardından “kahverengi fused (brown fused)” alümina kalitesi gelmektedir (Şekil 4.2a ve b).

Tablo 4.3. Almatis Kalite Fused Alüminanın Tipik Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri⁵⁸

Kimyasal Özellikler	Fused Alümina
Al ₂ O ₃ , ağı. %	99,30
Na ₂ O, ağı. %	0,35
SiO ₂ , ağı. %	0,10
Fe ₂ O ₃ , ağı. %	0,04
Fiziksel Özellikler	
Bulk yoğunluk, g/cm ³	>3,90
Isıl genleşme (1/°C)	8.3×10-4

Refrakter amaçlı uygulamaların yanı sıra fused alüminalı ürünler; abrasif aşındırıcılar, taşlama ve kesme taşları, aşındırıcıların kaplanması, hassas döküm kabukları, laminatlar, püskürtmeli aşındırıcılar, alıştırma ve cilalama vb. pek çok uygulama ve alanlarda kullanılmaktadır.

Yüksek alümina

Yine Bayer prosesinden elde edilen, ağı. %95-97 α-Al₂O₃ içeriğiyle safiyeti düşük, yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş refrakter agrega ürünüdür.

Şekil 4.2a-b. a. Beyaz ergimiş (white fused) alümina. b.Kahverengi Ergimiş (brown fused) Alümina⁵⁸

 Şekil 4.3 Almatıs Kalite Yüksek Alümina Agrega⁵⁸


%1,2 TiO₂ karıştırılarak sinterlendiğinde kahverengi fused alümina (brown fused) yerine daha ekonomik bir alternatifi olarak kullanılabilir. İri-orta ve ince çeşitli tane boyu dağılımlarında üretilebilmektedir. Tablo 4.4'te tipik kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.⁵⁸

 Tablo 4.4. Almatıs Yüksek Alümina Agreganın Tipik Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri⁵⁸

Kimyasal özellikler	Miktarı
Al ₂ O ₃ (ağ.%)	95-97
TiO ₂	1,5-2
Na ₂ O (ağ.%)	0,3-0,4
MgO (ağ.%)	0,2-0,4
SiO ₂ (ağ.%)	0,5-1
Fe ₂ O ₃ (ağ.%)	0,15-0,3
Fe (manyetik)	0,02
Fiziksel özellikler	
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	3,5
Açık gözeneklilik (%)	4,5-6
Su emme (%)	0,70

Kalsine alümina

Kalsinasyon işleminin temel amacı; Bayer prosesinden elde edilen alüminyum hidratların (böhmit, gibsit vb.) yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemiyle dehidratasyon sonucu, kararlı kristal yapılı α-Al₂O₃'ya dönüşümün gerçekleştirilmesidir [61]. Bu süreçte içerdiği başta soda olmak üzere safsızlıklar süreç üzerinde etkilidir. 1.200-1.300 °C gibi yüksek sıcaklıklara varan ısıl işlemler sırasında sadece α-Al₂O₃ kristalleri oluşmaz, aglomerasyona uğramış yapıda aynı zamanda katı hal difüzyonuyla sinterleme sonucu tane büyümesi de meydana gelir. Kalsine alüminaların çoğu, öğütülmüş (<63µm) veya ince öğütülmüş (<45µm) olarak üretilir. Ancak güçlü bağlara sahip aglomerler, öğütmeyle tamamen parçalanmaz ve iri taneler halen gözlenir. Bu durum, daha fazla öğütülmüş reaktif alüminaya göre, kalsine alüminanın farkını oluşturmaktadır. Kalsine alüminalar soda içeriğine, tane boyutuna ve kalsinasyon derecesine göre sınıflandırılmaktadır. Öğütülmüş ve ince öğütülmüş kalsine alüminalar, agrega karışımı içinde paketlenmeyi artırmak için matris dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Böylece refrakter astarın sıcak yırtılma dayanımı ve aşınma direnci gibi refrakterlik ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine katkı sunar. Kalsine alüminaların su ihtiyacı, yüzey alanı ile belirlenir. Düşük yüzey alanına sahip kalsine alüminalar tuğla ve dökülebilir malzemelerde dolgu malzemesi olarak tercih edilirken, daha yüksek yüzey alanına sahip özel kalsine alüminalar, püskürtme ve dövme karışım harçlarında plastikleştirici olarak yararlanılan kilin yerine başarıyla kullanılabilir [63]. Tablo 4.5'te tipik kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

 Tablo 4.5. Almatıs Kalite Kalsine Alüminanın Tipik Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri⁶³

Kimyasal özellikler	
Al ₂ O ₃ (ağ.%)	99,50
Na ₂ O (ağ.%)	0,15
Fe ₂ O ₃ (ağ.%)	0,04
SiO ₂ (ağ.%)	0,03
Fiziksel özellikler	
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	0,70
Ortalama Tane boyut (>63mm, %)	1-3

Reaktif Alümina

Reaktif alüminalar, yüksek verimli öğütme işlemleriyle D50 değeri 0,6-3 mm çok ince öğütülmüş özel ürünlerdir. Kalsine alüminaya göre çok daha ince tane dağılımına ve yaklaşık 10 kat yüksek yüzey alanına sahiptir (Tablo 4.5 ve 4.6). Ortalama 20µm tane boyutuna sahip tabular alümina veya MA-spinel gibi agregayı oluşturan iri taneli matris bileşenlerinin arasındaki boşluklara yerleşerek refrakter agreganın tane dağılım kombinasyonuna uygun granülasyonu ve paketlenmesini desteklemekte, taneler arası temas yüzey alanını büyütür, sinterlenme sırasında katı hal difüzyonunun aktivasyonunu arttırmaktadır. Böylece dökülebilir refrakterin prozitesinin düşmesini ve yoğunluğun yükselmesini sağlamaktadır.⁶⁴

Tablo 4.6. Almatis Kalite Reaktif Alüminanın Tipik Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri⁶⁴

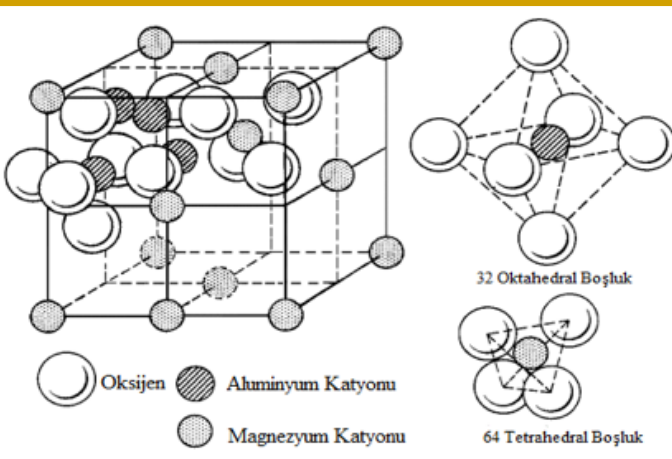
Kimyasal özellikler

Al ₂ O ₃ (ağ.%)	99,7
Na ₂ O (ağ.%)	0,12
Fe ₂ O ₃ (ağ.%)	0,03
SiO ₂ (ağ.%)	0,03
Diğer özellikler	
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	7,20
Ort. Tane boyutu (>63mm, %)	0,60

Magnezya-Alümina-Spinel (MgAl₂O₄)

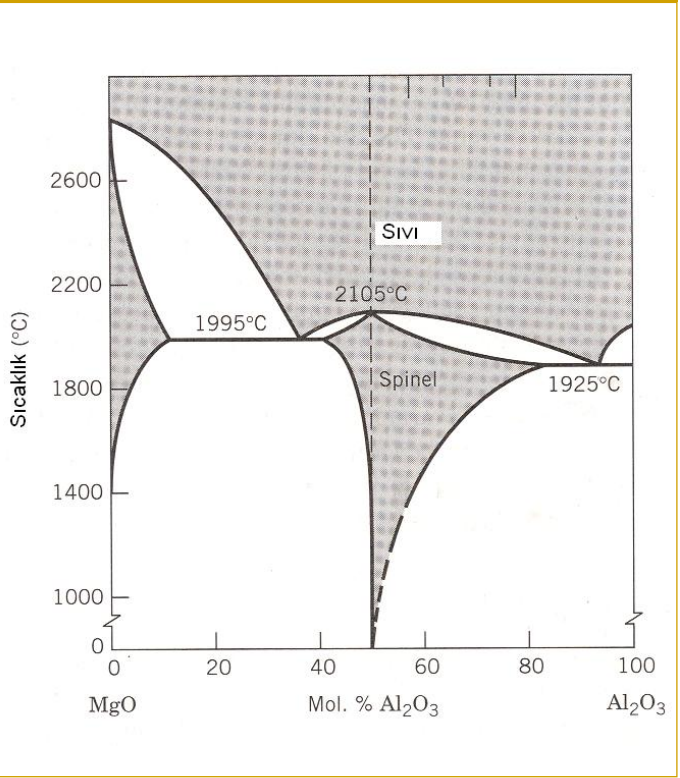
MgAl₂O₄ veya MgO.Al₂O₃ şeklinde ifade edilen spinel yapısı, Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, Mg²⁺ katyonu tetrahedral boşluklara ve Al³⁺ katyonları ise oktahedral boşluklara yerleşmiş olan seramik kristal bir yapıyı ifade etmektedir.

Şekil 4.4. MgAl₂O₄ Spinel Kristal Kafes Yapısı.⁶⁵



MgO.Al₂O₃-spinelinin oda koşullarındaki stokiometrik yapısında; yaklaşık ağ.%28,2 MgO ve ağ. %71,8 Al₂O₃ bulunur (Şekil 4.5). Ergime sıcaklığı, 2.135 °C'dir. Periklas (MgO) tarafındaki ötektik ağ.% 45 MgO, ağ.% 55 Al₂O₃ içerir ve ergime noktası 2050 °C'dir. Alümina tarafındaki ikinci ötektik ise ağırlıkça % 97 Al₂O₃, % 3 MgO içerir ve ergime noktası 1925 °C'dir. Bu bölgedeki ötektik nokta, ince taneli sinterlenmiş alumina üretimi için teknik öneme sahiptir.⁶⁶

Şekil 4.5. MgO-Al₂O₃ Faz Denge Diyagramı³



MA spinel, sentetik yollarla üretilmekte ve üretimi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar:

- Sinter spinel
- Fused spinel (ergimiş)
- *in-situ* spinel oluşumu
- Sol-Jel Yöntemiyle ince taneli spinel oluşturma gibi ifade edilebilir.

1990'ların başından itibaren günümüze artan hızda çelik potalarının yüksek dayanım gerektiren bölgeleri başta olmak üzere yaygın kullanım alanı bulan alümina-spinel dökülebilir malzemeler, cüruf bölgesi aşınma astarı, tahliye (slide gate, sürgü plaka veya mal alma deliği) tapaları ve taban blokları gibi yerlerde pre-cast olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda pota yan duvarları için kullanılan dökülebilir malzemeler, kademeli olarak "alümina-spinel" dökülebilirlerden "alümina-magnezya" tiplerine dönüşmüştür. Buradaki temel yaklaşım, *in-situ* spinel oluşumunun sağladığı faydadan yarar sağlamaktır.⁶⁶ Zira alümina-magnezya dökülebilir malzemelerdeki *in-situ* oluşmuş spinel tanelerinin, daha ince spinel kristal yapıya sahip olarak, önceden reaksiyona girmiş bir spinelden daha iyi korozyon ve cüruf penetrasyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Yanı sıra *in-situ* spinel oluşturan alümina ve magnezya gibi daha ucuz hammaddelerin önceden elde edilmiş spinel yerine kullanılması, spinel oluşturan dökülebilirlerin maliyetinin düşürülmesini sağlamaktadır. Yüksek ısı, termo-mekanik dayanım, yüksek erozyon direnci ve yüksek korozyon - cüruf penetrasyon direnci sağlayan MA-spinel dökülebilir refrakterler, son yılların en önemli sentetik refrakter ürün geliştirmesi olarak ifade edilebilir. Özellikle cüruf penetrasyonunu engelleyici ve korozyon direnci özelliği dikkat çekicidir. Spinel kafes yapısında yük dengesi korunacak şekilde yerleşmiş Al³⁺ ve

Mg²⁺ katyonlarının dışında boşluklar mevcuttur. Bu durum kafes içinde iyon hareketliliğini kolaylaştırmaktadır. Bu sayede cürufat kolayca yayılması yüksek ihtimal Fe²⁺ ve Fe³⁺ (FeO ve Fe₂O₃) iyonları, kafes içine katyon değişimiyle infiltre edilerek, orada hapsedilebilmekte ve refrakter astarın iç kesimlerine cürufatın penetrasyonu bu sayede engellenmektedir⁶⁶. Bu durum, katyon boşlukları içeren in-situ spinel oluşumuyla daha etkin sağlanabilmektedir. Aslında in-situ spinel oluşumu sırasında kafes parametresi değiştiğinden, meydana gelen genleşmeler poroziteyi artırmaktadır. Ancak buna rağmen yukarıda açıklanan mekanizma nedeniyle, refrakterin cürufa karşı dayanımı oldukça güçlüdür.^{46,68}

Belirtildiği gibi spinelin stokiometrik yapısında; ağı. %71,8 Al₂O₃ ve ağı.%28,2 MgO bulunmaktadır. Eğer spineldeki alümina oranı artarsa; "alümina zengin spinel", magnezya oranı artarsa; "magnezya zengin spinel" adı verilen yeni tip ürünler elde edilmektedir. Günümüzde ağı.%78 Al₂O₃ içeren (Almatis, AR78) ve ağı.%90 Al₂O₃ içeren (Almatis, AR90) alümina zengin spinel ile ağı.%66 Al₂O₃ içeren (Almatis, MR66) magnezya zengin dökülebilir sentetik agregaları, ticari olarak kullanılmaktadır (Tablo 4.7 - 4.8).⁵⁸

Tablo 4.7. MA-Spinel, MgO ve Al₂O₃'ün Bazı Fiziksel Özellikleri⁵⁸

Fiziksel özellikler	Spinel (MgAl ₂ O ₄)	Periklas (MgO)	Korundum (Al ₂ O ₃)
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	3,58	3,58	3,99
Isıl iletkenlik (W/m·K)	5,90	7,10	6,30
Isıl genleşme (K ⁻¹ ·10 ⁻⁶)	7,60	13,50	8,80

Tablo 4.8. MA-Spinel Çeşitleri, Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri⁵⁸

Kimyasal özellikler	Magnezya zengin spine ⁽¹⁾	Alümina zengin spine ⁽²⁾	Alümina zengin spine ⁽³⁾
Al ₂ O ₃	63	74	87
MgO	33	22,50	9,50
CaO	0,39	0,24	0,14
SiO ₂	0,09	0,10	0,06
Na ₂ O	0,03	0,09	0,15
Fe ₂ O ₃	0,20	0,15	0,06
Fe (manyetik)	0,005	0,005	0,005
Fiziksel özellikler			
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	3,30	3,30	3,40
Açık gözeneklilik (%)	1,80	1,80	2,00
Su emme (%)	0,50	0,50	0,60

1)Almatis MR66, 2)Almatis AR78 ve 3)Almatis AR90

Tablo 4.9'da ise spinel içeren çeşitli varyasyonlarda ve dökülebilir refrakter harçlarının (LCC, ULCC ve NCC) örnek reçeteleri verilmiştir. Burada dikkati çeken önemli husus çimento ya da çimentosuz, yeterli akışkanlık için kullanılan su miktarının %5 civarında tutulmuş olmasıdır. Çimento miktarı düştükçe (ULCC), aynı miktar su kullanılabilmesi, akışkanlığı kolaylaştırıcı ajan olarak mikrosilika kullanımıyla sağlanmaktadır. Çimentosuzda (NCC) ise ıslanabilirlik/bağlayıcılık artırıcı alfabond kullanımı sayesinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9. Spinel, in-situ Spinel vb. Varyasyonları İçeren Çeşitli Reçeteler⁵⁸

	SP	SF	SP-SF	SP-SF-NC
	Spinel	in-situ Spinel forming (oluşum)	Spinel + in-situ spinel oluşum	Spinel + in-situ spinel oluşum
Dökülebilir refrakter tipi	LCC	ULCC	ULCC	NCC
Bileşim [%]				
Tabular Alümina (T60/T64)				
Kalın taneli (0,5 - 6 mm)	50	60	50	55
Tabular Alümina (T60/T64)				
İnce taneli (<0,5 mm)	-	15	-	-
Spinel (AR 78)	25	-	20	10
Alümina	20	16,5	25	30
Sinter Magnezya (<90 µm)	-	5	1,95	2,5
Microsilika (Elkem 971U)	-	0,5	0,5	0,5
Çimento (CA-14 M)	5	3	2,5	-
Alphabond 300	-	-	-	3
Toplam MgO içeriği	5,5	5,0	6,3	4,5
H ₂ O (su)	5,0	5,5	5,0	5,3
Açık Porozite (%)				
110 °C'de kurutma sonrası	13,0	14,5	14,5	14,8
1000 °C'de pişirme sonrası	13,6	15,9	16,1	17,9
1500 °C'de pişirme sonrası	17,7	17,5	15,3	16,2

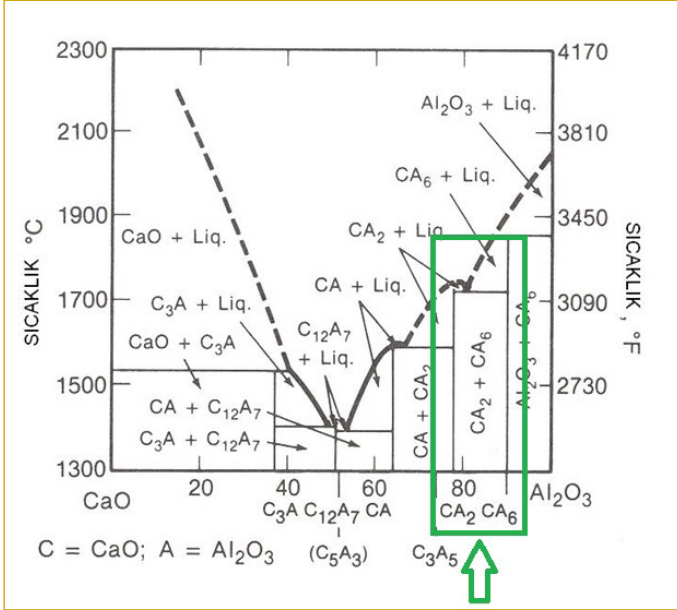
Bağlayıcılar

Refrakter malzemelerde, genelde düşük ergime sıcaklığı ve porozite oluşturmasının yarattığı sorunlar nedeniyle bağlayıcı kullanımı istenirse de dökülebilir refrakter massenin kolay akışkanlık sağlayabilmesi için çoğu zaman gerekmektedir. ASTM C 401-91 standardına göre, dökülebilir refrakterler; çimentolu, düşük çimentolu, çok düşük çimentolu ve çimentosuz olarak tanımlanmaktadır. Kullanılacak çimentoların belirli refrakterlik özelliği göstermesi gerektiğinden, yaygın kullanılan inşaat çimentolarından oldukça ayrılmaktadır. Bu nedenle özel yüksek alüminalı kalsiyum-alüminat tipi çimentolar kullanılmaktadır. Çimentoların görevi, dökülebilir agregasının iyi paketlenmesini sağlamanın yanı sıra yeterli akışkanlık sağlaması, dökme sonrası hızlı priz almasını yani iyi betonlaşmasını sağlaması bakımından önemlidir. Çimentoların bu rolü, vibrasyon (titreşim) uygulamasına ihtiyaç görmeden kalıba dolduran kendinden akmalı (self flow) dökülebilirlerde daha önem taşımaktadır. Kalsiyum alüminat çimentolar kendi içinde çeşitli kalitelere sahiptir ve alümina oranı arttıkça kalitesi de artmaktadır, zira alümina yükseldikçe çimentonun ergime sıcaklığı yükselmektedir [3]. Faz diyagramından görülebileceği gibi ağı.%70-80 Al₂O₃ içeren kalsiyum alüminat (CA2, CA3 vb.) yapılarının ergime sıcaklığı, çelik ergitme sıcaklıklarının üzerindedir. Yüksek kalite kalsiyum alüminat çimentolar; >ağı.% 70 - 80 Al₂O₃ ve <ağı.%20 - 30 CaO içeriğine sahiptir.

Kaydırıcılar (Dispersan maddeler)

Düşük çimentolu dökülebilir malzemeler; kalsiyum alüminat çimentosu, reaktif alümina ve silika füme gibi ince ve ultra ince

Şekil 4.6 CaO – Al₂O₃ Faz Denge Diyagramı ve Yüksek Ergime Sıcaklığına Sahip CA- Refrakter Çimentoları³



parçacıklar içermektedir. Parçacıkların tane boyutu dağılımından tam olarak yararlanmak, mümkün olan en düşük su oranıyla ıslatabilmek ve gerekli çamur reolojisini elde edebilmek için suyla karıştırma sırasında dökülebilir karışımındaki bu ince partiküllerin homojen bir şekilde dağıtılması gerekir. Dispersiyon sağlayıcı malzemeler, matrisin ince parçacıklarını dağıtmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum HeksaMetaFosfat (SHMP) gibi fosfatlar, geleneksel olarak iyi bilinen disperse malzemelerdir. SHMP, agreganın dökülebilir su talebini azaltmakta ve priz alma kontrolünü arttırmaktadır.

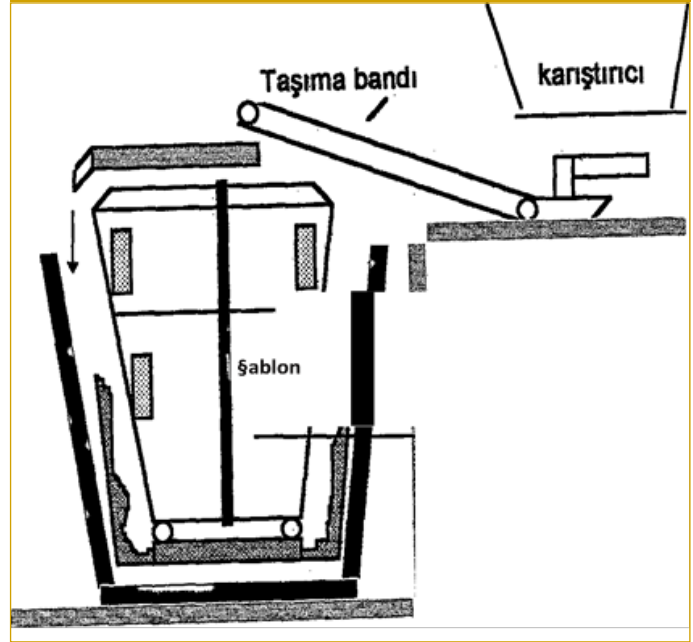
Disperse alümina ürünler ise fosfatlar gibi geleneksel disperse malzemelerle karşılaştırıldığında, daha gelişmiş mekanik özellikler ve daha iyi korozyon direnci sağlamanın yanı sıra dökülebilir harmanında kullanılacak su talebini önemli ölçüde azaltıcı etkiye sahip olması bakımından üstünlükleri olduğu için geliştirilmiştir.⁶⁹

Dökülebilir Refrakter Çeşitleri

Tipik dökülebilir refrakterlerin içeriğinde çoğunlukla Tablo 4.1'de verilen yarı mamul ve sentetik üretilmiş agrega ve tozlar, katı fazı oluşturmaktadır. Dökülebilir refrakterlerin akışkanlık ve kalıp doldurabilme gibi özelliklerinin yüksek olması beklenmektedir. Ancak çok akışkanlık sağlanmasının istenmesi durumunda; çimento, kaydırıcı vb. ikincil yardımcı maddelerin karışımındaki oranının yükselmesini gerekli olmaktadır. Burada mühendislik beklenti ve yaklaşımlarıyla uyumlu optimum olarak çeşitli uygulama yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlar;

- **Titreşimle (vibrasyonla) dökülebilirler;** bu tür dökülebilirlerin, kalıp içine akıcılığı, uygulandığı yerde kalıbın tam doldurulabilmesi ve refrakter astarın iyi paketlenebilmesi için titreşimli bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır. Vibrasyonla yerleşen dökülebilir harmanında akışkanlık yüksek olmayabilir, zira yer çekiminin dışında, titreşim etkisi bunu karşılayabilmektedir. Ancak bu tür dökülebilirler için titreşim sağlayıcı teçhizat gerekmektedir (Şekil 4.7).

Şekil 4.7. Vibrasyonla Dökülebilir Refrakter Uygulaması



- **Kendinden akmalı (self flowing) dökülebilirler;** titreşim vb. herhangi bir dış etkiye ihtiyaç duyulmadan, yerçekimi etkisinde kendi akışkanlığıyla kalıbı doldurabilen dökülebilir refrakterlerdir. Bu tür refrakter harmanının içeriğinde kullanılan ürünlerin bu akışkanlık değerine ulaşması gereklidir. Bölüm 5.1 içinde detaylı açıklanacak olan ASTM C 860 standardına göre self flow testiyle yeterli akışkanlık değeri standart olarak ölçülebilmektedir. Vibratör vb. teçhizat gerektirmemesi kolaylık sağlarken, yeterli akışkanlığa ulaşabilmesi için daha fazla ince faz, bağlayıcının yanında biraz daha fazla su vb (%6,5 - 7) ile karıştırılması gerekliliği dezavantaj olarak gösterilebilir.

Dökülebilir refrakterler, içerdikleri kireç (CaO) miktarına göre; ASTM C 401-91⁷¹ ve/veya TS EN ISO 1927-1⁷² standartlarına göre sınıflandırılmıştır (Tablo 4.10).

Tablo 4.10. ASTM C 401-91'e Göre Dökülebilir Refrakterlerin Sınıflandırılması⁷¹

Dökülebilir Refrakterlerin Sınıflandırılması (ASTM C 401-91, 2005)	İçerdiği CaO Miktarı (ağ. %)	Kısaltması
Çimentolu (Geleneksel) Dökülebilirler (Cement Castables)	2,5 < CaO	CC
Düşük Çimentolu Dökülebilirler (Low Cement Castables)	1 < CaO < 2,5	LCC
Çok Düşük Çimentolu Dökülebilirler (Ultra Low Cement Castables)	0,2 < CaO <	ULCC
Çimentosuz Dökülebilirler (No Cement Castables) veya (Zero Cement Castables)	CaO < 0,2	NCC veya ZCC

Bu sınıflandırmaya göre; bir miktar çimentonun varlığına rağmen (%1) yüksek alüminalı çimento (%80 Al₂O₃) ihtiva eden dökülebilirler son kategoriye yani çimentosuz dökülebilirler dâhil edilmektedir.^{73,74}

Geleneksel Çimentolu Dökülebilir Refrakterler

Geleneksel dökülebilir refrakterler, alüminalı çimentolarla bağlı refrakter agregasından oluşmaktadır. Bu betonların özellikleri geniş olarak refrakter agreganın ve çimentonun seçimine bağlıdır. Geleneksel dökülebilir refrakterlerde ağırlıkça % 15-30 kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmaktadır. Yüksek çimentolu dökülebilirlerin, bir takım önemli dezavantajları bulunmaktadır. Yüksek çimento bağlayıcı içeriğinden dolayı, suyla yoğrulduğunda karışımında çok fazla suya ihtiyaç duymaktadır. Daha sonra kuruma-pişirme sırasında buharlaşan suyun altında bıraktığı boşluklar porozite oluşturmaktadır, dolayısıyla bu da mukavemeti oldukça düşürmektedir. Yaklaşık 538 °C ve 982 °C arasında çimentonun dehidrasyonu yüzünden, geleneksel dökülebilir betonun mukavemetinde bir düşüş gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığı; hidratların tipi ve oranı, tavlama sıcaklığı ve ısıtma rejimi vb. çeşitli faktörlere göre değişkenlik göstermektedir. Geleneksel dökülebilir refrakterlerde mevcut görece yüksek kalsiyum oksit, beton karışımında ve ya cüruf gibi unsurlarda bulunan silika ve alümina vb. ile *in-situ* reaksiyona girerek, ergime sıcaklığını düşüren kalsiyum alüminat (C-A) ve/veya kalsiyum alümina silikat (C-A-S) tarzında bileşikler oluşturur. Oluşan eriyik fazlar, yüksek sıcaklıkta bağ mukavemetini ve korozyon direncini düşürmektedir.

Pişirme sırasında su bünyeden uzaklaşınca ve gözenekler oluşmaktadır. Refrakter astrar mukavemeti, gözenek oranına bağlı olarak düşmektedir. Yani su miktarı yüksekse porozite yüksek, mukavemet düşük olur. Su oranı belli bir oranın altında kalırsa bu defa hidratasyon reaksiyonları tamamlanamadığından mukavemet yine düşer. Optimum olarak ortalama bir oranının tutturulması gereklidir. Pratikte bu oran, dökülebilir karışımındaki katı faz miktarının yaklaşık ağırlıkça %5'i kadardır.^{73,74}

Düşük (LCC) ve Çok Düşük (ULCC) Çimentolu Dökülebilir Refrakterler

Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin gelişimi; çimentonun, silika ve reaktif alümina gibi ince (<100 mm) partiküllerle yer değiştirmesiyle başlamıştır. Bu dökülebilir refrakterlerin kurulum esnasındaki üstün özellikleri ve yüksek sıcaklık özellikleri, ince partiküllerin agregalar arasındaki boşlukları doldurabilme kabiliyetinden kaynaklanmakta ve yüksek paketleme yoğunluğunun elde edilmesini sağlamaktadır.^{73,74}

Çimento içeriğinin azaltılması ve yüksek paketleme yoğunluğu nedeniyle yüksek oranda alümina içeren dökülebilir refrakterlerdeki su ihtiyacı önemli ölçüde azalmıştır. Bu yüzden düşük ve çok düşük çimento içeren dökülebilir refrakterler geleneksel dökülebilir refrakterlerden daha iyi fiziksel özellikler ortaya koymaktadır. Ayrıca dökülebilir refrakter hammaddelerinin daha ince tane boyut dağılımına sahip olması, karışımın akışkanlığının geliştirilmesine önemli katkı sağlamaktadır.^{74,75,76}

Düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (LCC -low cement castable), % 4-8 kalsiyum alüminat çimento (%1,5 - 2,5 CaO) 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 gereken daha fazla miktarda CaO içermektedirler.⁷⁴

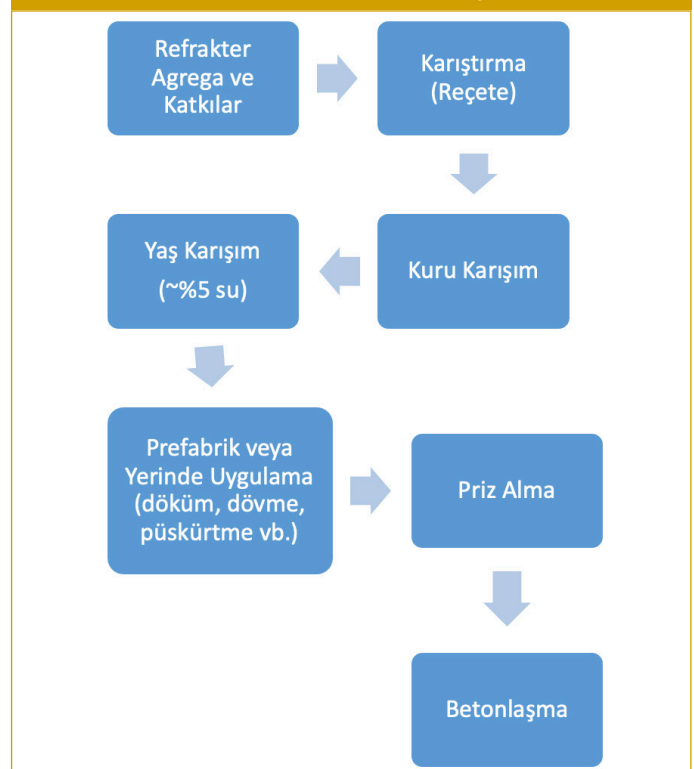
Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (ULCC -ultra low cement castable) % 4' den daha az kalsiyum alüminat çimentosu (CaO < % 1,5) ve bunların bağlayıcı sistemleri füme silika ve reaktif alümina gibi çoğunlukla ince partiküllerden oluşmaktadır. Bu tipteki bağlayıcı sistem ile düşük ergime noktalı fazların oluşumunun azaltılması ve yüksek sıcaklıktaki mukavemette artışların elde edilmesi sağlanmaktadır. Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler, çok iyi ısı ve mekanik özelliklere sahiptirler, fakat düşük çimento içeriği nedeniyle ayarlama zamanının uzunluğu, ayarlama zamanı için hızlandırıcıların kullanımını gerekli kılmaktadır. Bu dökülebilirlerin akışı bileşimin pH'ına ve mevcut olan empüritelere küçük değişikliklere de çok duyarlıdır.⁷⁵

Çimentosuz Dökülebilir Refrakterler (NCC veya ZCC)

Çimentosuz dökülebilir refrakterler (NCC/ZCC - no/zero cement castable), birçok sıvı pik demir ve sıvı çelikle temas uygulamalarında kullanılmaktadır. Dökülebilirin yapısındaki CaO kaynağının ortadan kaldırılmasıyla, yüksek sıcaklıklarda güvenle kullanımı 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, hidratlaşabilir alüminalar ve fosfatlardır.⁷⁴

Çimentonun yerine, hidratlaşabilir alümina kullanıldığında, yapıdaki mikro silikayla birleşerek mullit oluşumu sağlanır. Bu oluşum, yüksek sıcaklıklarda refrakterin mukavemetini geliştirmektedir. Fakat dökülebilir refrakterin yerleşme zamanını kontrol etmek için, kalsiyum alüminat çimentosunun küçük ilaveleri

Şekil 4.8. Dökülebilir Refrakterlerin Genel Uygulama Aşamaları³⁶



genellikle %0,5 civarında hala gerekli olmaktadır. Bunun nedeni, dökülebilir refrakterin düşük hidratlaşabilir alümina içeriğiyle kalıba tam yerleşememesidir. Eğer hidratlaşabilir alümina ilavesi arttırılırsa, yerleştirme başarısı artar. Bu durumda iyi akışkanlık sadece aşırı su ile sağlanabilir ki, bu da gözenekliliği yükselterek, olumsuzluk yaratmaktadır.⁷⁴

Tüm bağlayıcı sistemlerinde olduğu gibi, hidratlaşabilir alüminalarında kendine özgü problemleri ve dezavantajları vardır. Örnek olarak; nüfuz edilemeyen yapısından dolayı, düşük sıcaklıklarda, genellikle 200 – 300 °C civarında, patlayarak parçalanma riski bu-

lunmaktadır. Bunun yanında α -Al₂O₃ içerikli çimentosuz dökülebilirlerin sertleşmesi 18°C yukarısındaki sıcaklıklarda başlatılmaktadır. Yoksa mukavemet tam olarak geliştirilememektedir. Son bir dezavantajı ise pahaıdır.⁷⁴

Dökülebilir refrakterlerden, refrakter beton üretimine kadar işlem adımları Şekil 4.8'deki işlem akış şemasında verilmiştir.³⁶ Yerinde uygulama tekniklerine ilişkin bilgiler sonraki bölümde detaylı olarak anlatılmaktadır. Tablo 4.11'de ise çeşitli kimyasal yapıya sahip dökülebilir refrakterler, bunların özellikleri ve güncel uygulama örnekleri gösterilmektedir.

Tablo 4.11. Çeşitli Dökülebilir Ürünlerin Özellikleri ve Kullanım Alanlarına Örnekler³⁶

Refrakter Matris (Agrega)	Kimyasal Bileşim				1500 °C Pişme Sonrası Elde Edilen Test Sonuçları			Uygulama Alanları
	Al ₂ O ₃	MgO	SiC	H ₂ O	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Porozite (%)	SBM (CCS) (MPa)	
Alümina	98	-	-	5.5-6.5	3.03	19.8	110	Çelik Endüstrisi prefabrikler
Alümina Spinel	95	3	-	6.3-6.9	2.95	20.5	150	Çelik Endüstrisi
Alümina Spinel	92	6	-	5.7-6.5	3.00	20.1	170	Monolitik Pota Örumü
Alümina SiC/C	82	-	15	5.5-6.5	3.10	15.5	120	Yüksek fırın yollukları
Boksit	90	-	-	6.3-6.8	3.03	16.5	110	Çelik Endüstrisi (EAO Delta bölgesi)
Andaluzit	67	-	10	6.2-6.7	2.77	15.7	100	Tandış Astarları, prefabrik ürünler
Boksit/SiC	80	-	15	6.0-7.0	2.93	16.7	100	Bakır endüstrisi
Korund/SiC	48	-	50	6.2-6.8	2.85	16.2	100	Demir Dışı Metal Endüstrisi

Dökülebilir Refrakter Astar Uygulama Teknikleri (Aplikasyon)

Dökülebilir refrakter ürünlerin en önemli avantajı nedir dendiğinde ilk akla gelen unsur, refrakter astar uygulamasının kolay ve hızlı olmasıdır. Amacına göre çeşitli tip dökülebilir beton tanımlaması bulunmaktadır.⁷⁷ Bunlar;

- Plastik (Dövme) beton,
- Püskürtme beton,
- Dökülebilir (dökme) beton,
- İzole beton vb. olarak tanımlanmaktadır.

Plastik (Dövme) Beton Uygulaması

Aplikasyon için gerekli alet ve avadanlıklar; elde kullanılabilen 1.200 darbe/dak. ile pnömomatik olarak çalışan sıkıştırma (dövme) tabancası, dövme beton refrakter aplikasyonunun ana aletidir. Tabanca tercihen ¾'lük bir hava hortumuna bağlıdır. Bu hortumlar birden fazla tabancanın kullanıldığı yerlerde merkezi bir hava manifolduna bağlı olmalıdır. Dağıtım manifoldu birden fazla tabanca çalıştırmak için kullanılan merkezi bir dağıtım tablosudur. Tabanca bozulduğu veya hava hortumu patladığı zaman bağlı olduğu vana kapatılarak gereken tedbir alınabilir.

Dövme tabancaları için gereken hava ihtiyacı, 90 - 100 psi basınç ve 0,648 m³/dak. debi miktarıdır. 4 - 6 tabanca bir arada çalışacaksa gerekli hava miktarı ise 4 m³/dak olmalıdır. Tabancaya bağlı hava hortumunun boyu uzadıkça gerekli hava basıncının miktarı da artacaktır.⁷⁷

Yan Duvarlara Dövme Beton Uygulaması

Dövme malzemesi, ambalajından çıkartılarak katları ayrılır ve bu katlar yan yana kullanılacakları yere dizilirler. Dövme tabancası bu katlara daima 90° dik tutularak çalıştırılır. Sıkıştırma işlemi seri-

Şekil 4.9a-b. Yan Duvarların Plastik (Dövme) Uygulamaları⁷⁷



Şekil 4.10. Kalıp Kullanılarak Plastik (Dövme) Uygulaması⁷⁷



Şekil 4.11a-b. Tavan Yapılarında Plastik Dövme Uygulamasına Örnekler⁷⁷



len malzemenin iyice sıkıştığına kanaat getirilinceye kadar devam ettirilir. Plastik malzeme genellikle projede belirtilen duvar kalınlığından 1.5 - 2 cm daha fazla yapılarak, duvar yüzünün düzgün olmasını sağlamak amacıyla tıraşlama payı olarak kullanılır. Malzeme genellikle her iki ankraj sırası yüksekliğine kadar dövüldükten sonra tıraşlama işlemi yapılarak devam edilir (Şekil 4.9a-b.).⁷⁸

Kalıp Kullanılarak Dövme Beton Uygulaması

Şekil 4.10'daki gibi kalıp kullanılarak yapılacak dövme işleminde; Kemer, yanma hücresi, giriş ve çıkış kapıları, menhol v.s. gibi değişik şekilli yerlerde, yerin özelliğine göre hazırlanmış tahta veya sac kalıplar yerlerine yerleştirilir. Kalıpların iç yüzeylerinin malzemeye yapışmaması için yağlanmış olmaları gereklidir. Hatta aynı kalıp birden fazla kullanılacak ise kalıba sürülen yağın üzerine kalın bir yağlı kağıt tabakası sarılarak bunun da tekrar yağlanması gereklidir. Kalıpların sökülmesi arzuya bağlıdır. Fakat ısıtma kürüne geçilmeden önce ve malzeme şeklini bozmayacak şekilde nemini biraz kaybettikten sonra yerlerinden çıkarılmalıdır.⁷⁷

Tavan Yapılarında Dövme Beton Uygulaması

Tavanlarda plastik dövme işlemi (Şekil 4.11a-b), kalıp kullanılarak yapılır. Kalıp olarak alttan iyice desteklenmiş kalas veya panolar kullanılabilir. Çünkü dövme işleminde dikkat edilecek en önemli husus alan veya yükseklik ne olursa olsun malzemenin alttan yukarı doğru değil yandan sıkıştırılmasıdır. Aksi halde sarkma, kopma gibi neticeler verebilir. Kalıpların içine plastik katmanlar dikine olarak yerleştirilerek aynı duvar sistemi gibi dövme tabancası malzemeye 90° dik ve yere paralel tutularak dövme işlemi yapılır. Uygulanacak olan yüzeyin alanına göre kalıplar veya panolar sürekli yer değiştirilerek dövme işlemi devam ettirilir. Bu halde en az iki ankraj sırası dövme işlemi bitirilmeden önce kalıp sökülmez. Yine kalıpların iç yüzeyleri malzemenin yapışmaması amacıyla yağlanır.⁷⁷

Plastik (Dövme) Beton Uygulamasında Tıraşlama İşlemi

Plastik dövme işleminin ardından astarın istenilen kalınlık veya şekle getirilmesi için fazla kısımlarının alınması işlemine tıraşlama denir (Şekil 4.12). Bunun için kısa saplı kürek, mala veya bu iş için yapılmış el aletleri kullanılabilir. Malzemenin özelliği, henüz her türlü şekle girmeye elverişli olduğundan tıraşlama veya elle şekillendirme için büyük bir güç gerekmez. Tıraşlama işleminin sıkıştırma yapılan yönde aynı yönde yapılmasına dikkat edilmelidir. Tıraşlama veya şekillendirme esnasında parlak bir yüzey elde edilmemelidir. Aksi halde bünyedeki nem dışarıya çıkamaz ve malzemede daha sonraları kopmalar veya çatlamlar meydana gelebilir.⁷⁷

Plastik Dövme Beton Uygulamasında Genleşme Derzi Uygulaması

Refrakterlerin termal genleşmesi nedeniyle, plastik refrakter yapısının da termal genleşme göstereceği öngörüsüyle uygulama sırasında genleşme derzleri yapılır. Derzlerin yer ve kalınlıkları proje üzerinde belirtilmektedir. Genleşme derzi olarak strafor tabakalar veya cam yünü gibi malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelerin kullanım amacı, çalışma sırasında yanarak kaybolmaları veya büzülerek refrakterin genleşmesine boşluk sağlamasıdır. Plastikğin en önemli yapısal özelliklerinden birisi, kurutma sırasında meydana gelebilecek yüzeyel çatlaklardır. Bu çatlaklar 8 - 10 mm.'den kalın veya derin olmadıkları hallerde bir sorun teşkil etmezler ve bu çatlaklar, içlerine ince harç dökülerek ka-

Şekil 4.12. Plastik Dövme Uygulamasında Tıraşlama İşlemi⁷⁷

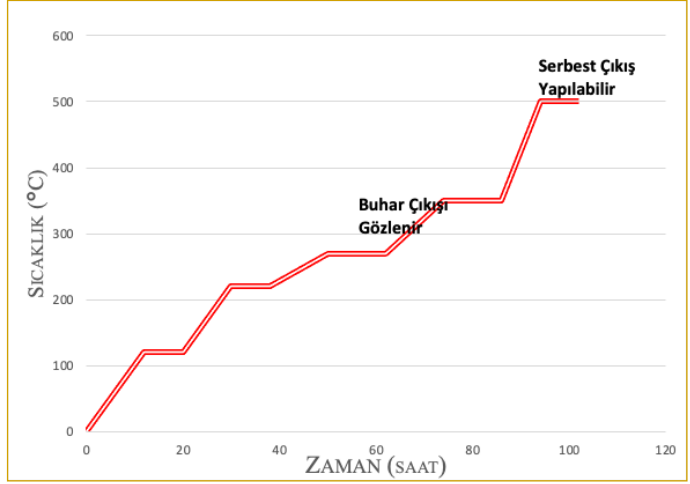
patırlar. Anormal geniş ve derin çatlaklar oluşması durumunda ise işlemler yeniden baştan yapılmalıdır. Bu çatlakların oluşması, malzemenin sıkıştırılmasının iyi yapılmaması veya ısıtma kürünün geciktirilmesi gibi sebeplerden oluşmaktadır.⁷⁷

Plastik Dövme Beton İşlemi Sonrası Isıtma Kürü Uygulanması

Her tip plastik dövme betonunun kendine has özellikleri olduğu gibi aynı zamanda kullanıldıkları yerlere, amaçlara ve yapılış şekillerine göre kurutulma ve pişirilme teknikleri vardır. Fiziksel karakteristiklerine göre ısıtma kürleri değişmektedir. İyi sıkıştırılan ve iyi kür yapılan bir plastik dövmenin ömrü, daha uzun olur ve fırının da kampanya ömrünü uzatır. Hava ile kuruyan plastik cinslerinde kür işlemine başlanmadan önce yüzeyde meydana gelen kuru tabaka ıslatılarak dökülmelerinin önüne geçmek gerekir. Kontrolsüz ve hızlı bir ısıtma kürü istenilmeyen sonuçlara yol açar. Şekil 4.13'te genel uygulanması gereken ısı kürü rejimi verilmiştir.⁷⁷

Püskürtme Beton Uygulaması

Püskürtme beton refrakterler, ambalajları bozulmadan max. 2 palet üst üste konmak şartıyla kuru ve rutubetsiz ortamda muhafaza edilmelidir. Püskürtme betonların uygulaması esnasında

Şekil 4.13. Plastik Dövme Uygulaması Sonrası Isıtma Kürü Rejimi⁷⁷

hava ve kullanılacak suyun sıcaklığı +5 / +30 °C arasında olmalıdır. Püskürtme metoduyla uygulama için bir püskürtme makinasına ihtiyaç vardır. Püskürtme betonları iki çeşit makina ile uygulanabilir;

1. Tip, Shotcrete makineleridir. Bu makinelerde betonlar önceden makinanın kendi içinde bulunan bir mikserde suyla karıştırılır ve hazır olan harç püskürtülür.
2. Tip püskürtme makinelerinde ise, su ve basınçlı hava ile kuru beton bir nozul vasıtasıyla direkt olarak püskürtülür.

Rotor hacmi, 2 L. kadar olan püskürtme makinelerinde min. 6 - 7 bar basınç ve 4 - 5 m³/dakika debide kuru havaya ihtiyaç vardır; rotor hacmi daha yüksek olan makinelerde ise daha yüksek debide havaya ihtiyaç vardır. Özellikle 2. tip makinelerde kullanılan basınçlı hava kuru olmalıdır. Hava kuru olmaz ise, nemden dolayı beton erken priz alarak makina nozullarında veya hortumlarında tıkanmaya sebep olabilir.⁷⁷

Hava yeterli bar basınç ve debide olmaz ise, püskürtme betonlarında zayıflama (reboundloss) sebep olabilir. Püskürtülen betonların yüzeyi priz almadan şişer ve bir tahta mala yardımı ile düzeltilir. Priz alma sırasında mutlaka su ile ıslatılması (su kürü) gereklidir. Çünkü priz alma esnasında, betonlarda ekzotermik bir reaksiyon ile ısınma meydana gelir. Bunun önüne geçmek için betonlar priz anında, püskürtme makinasının su kanalında ıslatılırlar. Püskürtme betonları tercih olarak, 48 saat dinlenmeye bırakılır ve 48 saat sonunda bir ısıtma programı ile kurutma (dry out) işlemine tabi tutulur.⁷⁷

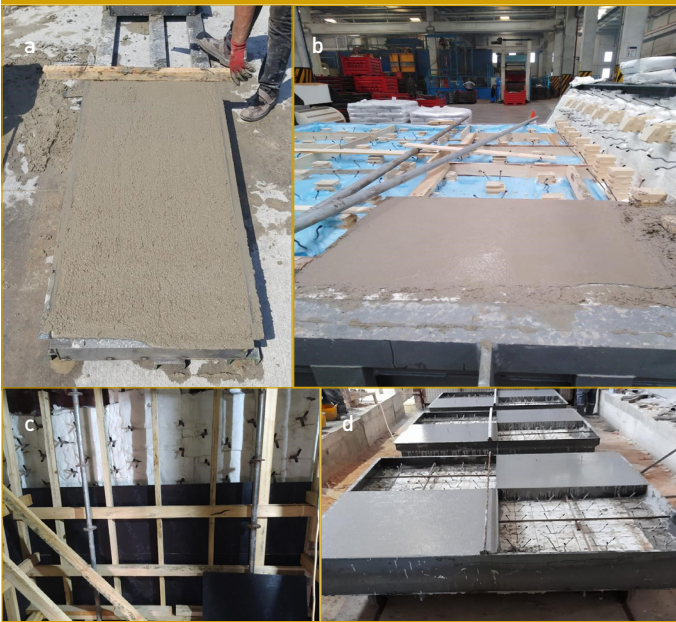
Dökülebilir (Dökme) Beton Uygulaması

Beton refrakter ambalaj paletleri, kuru ve rutubetsiz bir ortamda en fazla iki palet üst üste konularak muhafaza edilir. Harç karıştırmada kullanılacak bütün alet ve avadanlıkların temiz olması gerekir. Harcın karıştırılması ve uygulaması esnasında hava sıcaklığı ve kullanılan suyun sıcaklığı min. +5 °C max. +40 °C olmalıdır. Karıştırılacak harç miktarı, en fazla 30 dakika içinde kullanılmaya ayarlanmalıdır. Suyla karıştırıldıktan sonra fazla beklenmemelidir. 30 dak.'dan fazla kullanılmadan bekletilen harçlarda sertleşme başlayacağından, kullanıldıktan sonra mukavemet olumsuz yönde etkilenir.⁷⁷

Harç karıştırma işlemi için en ideal yöntem, harç karıştırma makinasıdır. Harç karıştırma makinası yoksa karıştırma işlemi, temiz bir tahta veya sac tekne içinde gelberi veya kürekle yapılabilir. Eğer tahta tekne kullanılacaksa tekne, harcın suyunu çekmemesi için önceden ıslatılmalıdır. Kuru harç karıştırılacağı yere konularak su katılmadan önce karışımda homojenlik sağlanması için ~1 dakika süreyle kuru olarak karıştırılır. Daha sonra miktarı, önceden belirlenen su, harcın içine yavaş yavaş katılarak ~3 dakika iyice karıştırılır. Harca su ilave edilirken topaklanmamasına dikkat edilmelidir.⁷⁷

Karıştırma işleminden sonra harç kullanılacağı yere dökülür. Aplikasyonun yapılacağı yerdeki kullanılan kalıpların iç yüzeylerinin önceden yağlanmış olmaları gerekmektedir. Yağlama, tahta kalıbın harcın suyunu emmemesine ve kalıba yapışmamasına yardımcı olur (Şekil 4.14a-d).

Şekil 4.14a-d. Çeşitli Dökülebilir Beton Uygulamasına Örnekler⁷⁷



Bünyesine su katılan harçta egzotermik bir reaksiyon başlar. Bu reaksiyon su katıldıktan 3 - 4 saat sonra kendisini ısınma sureti ile gösterir. Harcın bu şekilde ısınması, erken priz almasına yol açar. Bunun önüne geçmek için harç, döküldükten sonra elle kontrol edilir ve ısınma başladığı zaman harcın üzerine ıslak bir bez örtülür veya kalıp dışarıdan sulanır.⁷⁷

Bu işlem, harç soğuyuncaya kadar devam ettirilir. Harcın içine konulduğu kalıp 24 saat süreyle sökülmez. Kalıp söküldükten sonra malzeme 48 saat süreyle kendi halinde hava ile kurumaya bırakılır. Harcın dökülmesi sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır⁷⁷;

- Harç en fazla 1m yükseklikten dökülmelidir. Daha fazla yükseklikten dökülmesi gerekiyorsa oluk kullanılmalıdır. Aksi halde iri taneler alta, ince taneler üste gelerek harcın nihai mukavemetine olumsuz yönde etki yapar.
- Harcın kalıba iyice yerleştirilmesi amacıyla şişlenmesi veya kalıbın dışarıdan dövülmesi gereklidir. Eğer vibratör kullanılacaksa harç kısa sürelerle titreştirilmelidir.
- Dökümü biten harcın yüzeyi tahta mala ile düzeltilir. Çelik mala ile yapılan düzeltme, harcın yüzeyini parlaklaştırarak içindeki suyu ısıtma sırasında bünyesinden atmasına engel

olacağından kullanılmaz. Aksi halde bünyede çatlaklar meydana gelir ve yüzeysel kopmalar oluşur.

- Harç tatbikatı yapılan ünite, prefabrik olarak yerde yapılmış ve bilahare kaldırılacak bir ünite ise, 48 saatlik hava ile kurutma sonunda yerinden kaldırılır.
- Refrakter astar fırındaki yerine uygulandıktan sonra ısıtma rejimine titizlikle uyularak ısı kürü yapılmalıdır.

İzole Beton Uygulaması

İzole beton harcını karıştırmada kullanılacak bütün alet ve avadamlıkların temiz olmaları gerekir. Harcın karıştırılması ve aplikasyonu esnasında hava sıcaklığı ve kullanılan suyun sıcaklığı min. +5°C ve max. +40°C olmalıdır. Karıştırılacak harcın miktarı en fazla 30 dak. içerisinde kullanılacak şekilde ayarlanmalıdır. Kuru harç karıştırılacağı yere konularak su katılmadan önce karışımda homojenlik sağlanması için ~1 dakika süre ile kuru olarak karıştırılır. Harcın içine konulacak su miktarı, harcın karıştırılacağı makina veya tekneye önceden konulur. Karıştırılacak harç miktarı iki eşit parçaya ayrılır; önce ilk kısmı sonra ikinci kısmı bu suyun içine yavaşça dökülerek sürekli karıştırılır. Karıştırma işlemi, ~5 dak. süre devam ettirilir. Karıştırma işlemi bittikten sonra malzeme olduğu yerde 10 dak. süre ile dinlendirilmeye bırakılır. Daha sonra 2 dak. süreyle tekrar karıştırılır ve bundan sonra kalıba dökülür. Aplikasyonda kullanılan kalıpların iç yüzeylerinin yağlanması gerekmektedir. Bünyesine su katılan harçta egzotermik reaksiyon başlar. Bu reaksiyon su katıldıktan 3-4 saat sonra kendisini ısınma suretiyle gösterir. Harcın bu şekilde ısınması, erken priz almasına ve sonra da bünyesinde çatlaklar meydana gelmesine yol açar. Bunun önüne geçmek için harç döküldükten sonra elle kontrol edilir ve ısınma başladığı zaman harcın üzerine ıslak bir bez örtülür veya kalıp dışarıdan sulanır. • Bu işlem, harç soğuyuncaya kadar devam ettirilir. Harcın içine konulduğu kalıp 24 saat süreyle sökülmez. Kalıp söküldükten sonra malzeme 48 saat süreyle kendi halinde hava ile kurumaya bırakılır.⁷⁷

Refrakter Beton Astar Uygulamalarında Ankraj Kullanımı

Su ile plastikiyet kazandırılmış karışım beton harcının, kullanılacağı üniteye bağlamak amacıyla çeşitli cins ve şekillerde ankraj (çelik kancalar veya bağ tuğlaları) kullanılmaktadır. Plastik harcın duvara bağlanacağı yerler proje üzerinde belirtilmiştir. Önceden kanca veya tutucuların kaynak işlemleri yapılır ve bundan sonra dövme işlemi devam ederken bağlama tuğlaları da tutuculara yerleştirilir. Bu tuğlaların dişlerinin dövülen plastiğin içine girmelerini sağlamak için bir tahta veya lastik tokmak ile tuğlaların üzerine kırılmayacak şekilde vurmak gereklidir. Bir sıra bağ kancası yerleştirdikten sonra yeni dövme işlemine bağ tuğlalarının aralarının doldurulması ile başlanır ve işlem böylece devam eder. Çeşitli ankraj uygulama örnekleri Şekil 4.15'te gösterilmektedir.⁷⁷

Şekil 4.15a-b. Çeşitli Çelik Kancalar ve Bağ Tuğlaları Kullanılarak Uygulanan Ankraj Örnekleri⁷⁷



5. Refrakter Malzemelerin Özellikleri ve Test Yöntemleri

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklara karşı dayanımlarının yanı sıra, proses şartlarının gerektirdiği ısı, mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olmalıdırlar. Bu özellikler; refrakterlik, yük altında refrakterlik, ısı genleşme, ısı şok dayanımı, ısı iletkenlik, bulk yoğunluk, gözenek miktarı ve dağılımı, soğukta basma mukavemeti ve refrakterin cürufa karşı dayanımı şeklinde sıralanabilir.

Türk Standartları Enstitüsü, Avrupa Birliği Standartlarına uyumlu şekilde refrakter malzemelerle ilgili standartları belirlemiştir. Aşağıda her konu bu standartların tanıtımı yapılarak detaylı bilgiler sunulacaktır.

Şekillendirilmiş tuğla tipi refrakterlerin dışında kalan, ön şekillendirilmemiş, monolitik, dökülebilir refrakter beton ürünlerin standart testlerinin yapılabilmesi için uygun numune alınması konusunda TSE'nin belirlediği standart TS EN ISO 1927-2:2012 Tablo 5.1'de verilmiştir.⁷⁸

Tablo 5.1. Şekillendirilmemiş Monolitik Refrakterler: Deneyler İçin Numune Alma TSE Standartı⁷⁸

TS No:	TS EN ISO 1927-2:2012
Kabul Tarihi:	12.06.2013
Yürürlük Durumu:	U (Yürürlükteki Standard/Standard)
Başlık:	Refrakter ürünler - Şekillendirilmemiş - bölüm 2: Deneyler için numune alma
Başlık (İng):	Monolithic (unshaped) refractory products - Part 2: Sampling for testing
Yerini Aldığı:	TS EN 1402-2 :2005;
Yararlanılan Kaynak:	EN ISO 1927-2:2012
ICS Kodu:	81.080 Refrakterler

Refrakterlerin termal, fiziksel, mekanik ve termo-mekanik özellikleri

Refrakterlik (refractoriness) - Pirometrik Koni Eşdeğeri (pyrometric cone equivalent)

Refrakterin ve refrakteri oluşturan hammaddelerin ergime sıcaklığının ve davranışının bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Pirometrik Koni Eşdeğeri (Pyrometric Cone Equivalent-PCE) yöntemiyle malzemelerin sinterlenme, yumuşama ve ergime sıcaklıkları belirlenmeye çalışılmaktadır. Alman bilim insanı Dr. Hermann Seger tarafından 1886'da ilk olarak uygulandığı için "Seger Konileri Metodu" olarak bilinmektedir.

Bu yöntemde göre, Şekil 5.1a.c'de görüldüğü gibi; önceden bir kenarı dik, tabanı üçgen koni geometrisinde standart olarak hazırlanmış konilerle birlikte refrakterlik özelliği belirlenmek istenen yine aynı koni geometrisinde hazırlanmış "X" refrakter numunesi, altlık üzerine yan yana dizilerek, fırında yüksek sıcaklıklara kadar bulaşıldıktan sonra soğutulur. Dışarı alınan tabla üzerindeki koniler arasında, refrakterlik özelliği belirlenmeye çalışılan (X) numunesiyle yumuşama ve ergime davranışı, standart koniler arasında hangisi benzeşiyorsa, yeni X refrakterinin de yumuşama ve ergime sıcaklığı eş değeriyle aynı kabul edilmektedir. Burada refrakterin yumuşamaya başladığı sıcaklık, boyun verdiği sıcaklık olarak standart konilerle karşılaştırılması sonucu belirlenmektedir.^{22,38,80,81}

Günümüzde Tablo 5.2'de detayları verilen Türk Standartları Es-titümümüz (TSE) tarafından Avrupa Birliği'yle bütünleşmiş sistemi çerçevesinde TS 618 EN 993-12 koduyla standardize edilmiştir.

Tablo 5.2. Pirometrik Koni Eşdeğeri (PCE) Yöntemiyle Refrakterlik Tayini TSE Standartı⁸²

TS No:	TS 618 EN 993-12
Kabul Tarihi:	11.04.2000
Başlık:	Yoğun refrakter mamuller- Deney metotları- Bölüm 12: Pirometrik koni eşdeğeri (refrakterlik) tayini
Başlık (İng):	Methods of test for dense shapep refractory products- Part 12: Determination of pyrometric cone equivalent (refractoriness)
Kapsam:	Bu standard, şekilli ve şekilsiz refrakter malzemelerin pirometrik koni eşdeğerinin tayinine ait bir metodu kapsar.
Kapsam (İng):	This standard specifies a method for determining the pyrometric cone equivalent (refractoriness) for refractory materials including shaped and unshaped products
Yerini Aldığı:	TS 618 :1986;
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-12:1997
Uluslararası Karşılıklar:	ISO 528:1983--; EN 993-12: 1997 EQV--; BS EN 993-12--; NF B40-310 NF EN 993-12--; DIN EN 993-12--; EN 993-12: 1997 EQV--
Tercüme Edildiği STD:	EN 993-12: 1997 EQV
Atıf Yapılan STD:	TS 4722 EN 993-13 :1996; TS 1225 ISO 565 :2001;

Testinin uygulanmasıyla ilgili Görseller^{38, 80,81} PCE (Pyrometric Cone Equivelant) veya Seger konileri, uluslararası standartlara sahip konilerdir. Standart koni numaraları ve eşdeğer ergime sıcaklıklarının genel bir tasnifi⁷⁰, Tablo 5.3'te, detaylı tasnifi^{22,38,81} ise Tablo 5.4'te listelenmiştir.

Tablo 5.3. PCE veya Seger Konilerinin Uluslararası Standartlarda Genel Tasnifi⁷⁰

PCE / Seger Koni No	ISO Koni No	Ergime sıcaklığı(°C)	Refrakterlik Özelliği
< 17	<150	<1500	Düşük sıcaklık
17 - 36	150 - 180	1500 - 1800	Yüksek sıcaklık
>36	>180	>1800	Çok yüksek sıcaklık

Tablo 5.4. TS 618 EN 993-12 (DIN EN 993-12) Standardına Uygun Olarak PCE (Seger) Konileri^{22,38,81}

PCE veya Seger Koni No	Standart ISO No	Ergime Sıcaklığı (°C)
17	150	1500
18	152	1520
19	154	1540
20	156	1560
26	158	1580
27	160	1600
27,5	162	1620
28	164	1640
29	166	1660

Tablo 5.4. TS 618 EN 993-12 (DIN EN 993-12) Standardına Uygun Olarak PCE (Seger) Konileri^{22,38,81} (devamı)

PCE veya Seger Koni No	Standart ISO No	Ergime Sıcaklığı (°C)
30	168	1680
31	170	1700
32,5	172	1720
33,5	174	1740
34	176	1760
35	178	1780
36	180	1800
37	183	1830
38	186	1860
39	188	1880
40	190	1900
41	194	1940
42	198	1980

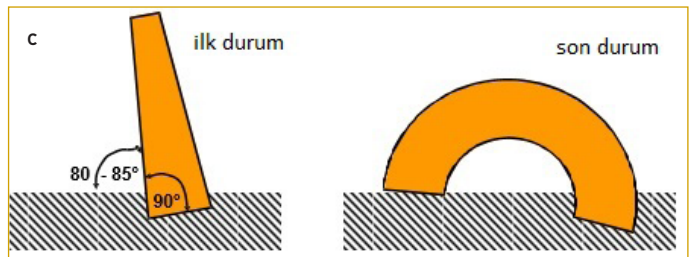
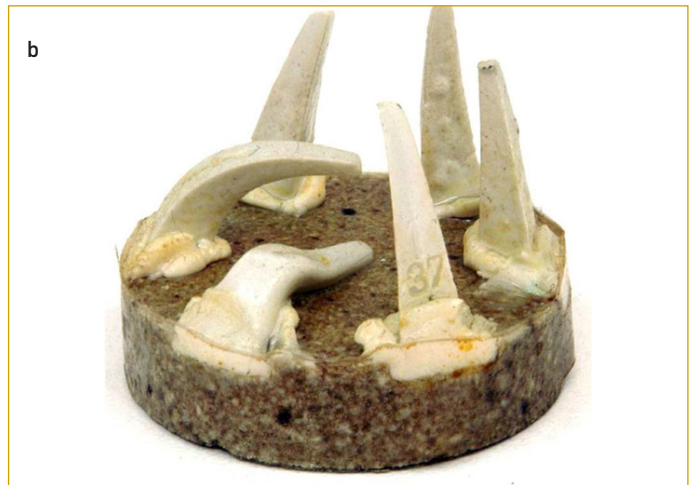
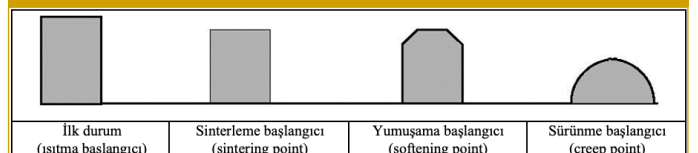
Seger konileri, Sıcaklık artış hızı: 2.5 °C/dakika (150 °C/saat)

Refrakterlik (refractoriness) -Yüksek Sıcaklık Mikroskobu ile Refrakterlik Tayini

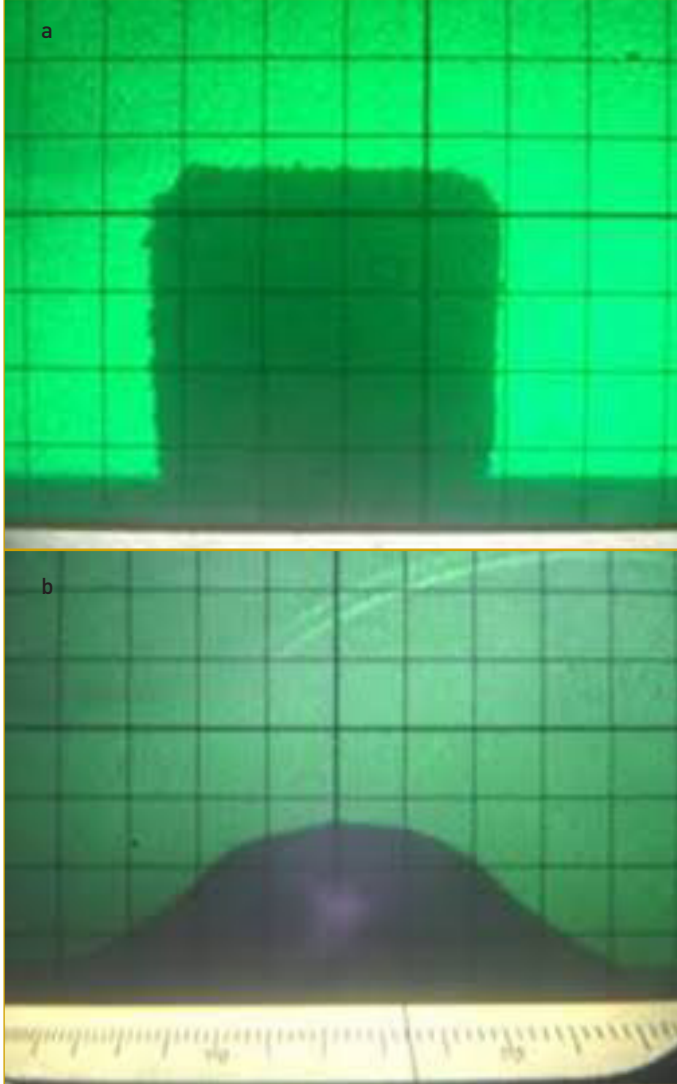
Diğer bir yöntem olan yüksek sıcaklık mikroskobu ile yapılan deneylerle belirlenen yöntemdir. Bu deney yöntemi; Şekil 5.2'de şematik, Şekil 5.3a-c'te ise deneysel uygulama olarak gösterilmektedir. Burada artan sıcaklık karşısında refrakterde meydana gelen değişimler, sürekli izlenmekte olup, refrakter numunesinin yumuşama davranışı takip edilmektedir. 2 numaralı durum; sinterlenme sıcaklığı, 3 numaralı durum; yumuşama sıcaklığı ve 4 numaralı yarım küre durumu ise; sürünme sıcaklığı sınırına geldiğini göstermektedir.⁷⁹

Yük Altında Refrakterlik Testi (ta-testi, Refractoriness Under Load)

Yukarıda açıklanan refrakterlik testleri, refrakter malzemelerin yumuşama davranışının belirlenmesinde tek başına yeterli bilgi vermemektedir. Zira pratikte refrakter malzemeler, yüksek sıcaklığın yanı sıra ayrıca mekanik etkilere de maruz kalmaktadır. Bu nedenle, kullanım sırasında gerçekte yük altında şekil değiştiren yumuşama eğilimi daha düşük sıcaklıklarda etkili olmaktadır. Kristal yapı fazın, plastik akma davranışı göstermesi, ancak yüksek sıcaklıkta ve basınç gerilmesi altında meydana gelmektedir. Artan sıcaklık karşısında özellikle bağlayıcı fazın eriyik fazı oluşturduğu gözlenmektedir. Refrakterlerdeki yumuşama davranışının başlangıcı, bu tür eriyik fazların oluşmasından sonra belirlenmektedir. Zira yumuşama, eriyik fazın oranının yapı içinde artışı ile birlikte viskozitesinin giderek azalması sonucu kendisini göstermektedir. Kristal fazın yapısının, yumuşama davranışı üzerine önemli etkisi bulunmaktadır. İğne şeklindeki kristallerden oluşmuş refrakterin yumuşamaya karşı direnci yüksek, buna karşılık yuvarlak yapıli kristallerden oluşmuş refrakterlerin direnci ise daha düşüktür. Refrakterin yumuşama eğilimi, gözeneklilik oranına da bağlıdır. Gözenekli refrakterler, yumuşamaya daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır. Refrakterin yumuşama davranışının belirlenmesi kadar önemli bir başka konu, refrakterin artan sıcaklık karşısındaki deformasyon eğiliminin gözlenmesidir. Özellikle ısı genleşmelere bağlı meydana gelen maksimum deformasyonların belirlenmesi, refrakter astar örümü sırasında malzeme seçimi gibi konulara ışık tutması açısından önem taşımaktadır.⁷⁹

Şekil 5.1a-c. Seger Konileri ve Refrakterlik

Şekil 5.2.Yüksek Sıcaklık Mikroskobu ile Yapılan Refrakterlik Ölçümünde Oluşumların Şematik Gösterimi⁷⁹


Şekil 5.3a-b. Yüksek Sıcaklık Mikroskobu ile Refrakterlik Test Süreci ve Sonuçları⁷⁰



Sabit basınç altında ve artan sıcaklık karşısında refrakterin yumuşama sıcaklığının ve meydana gelen deformasyonun belirlendiği Yük Altında Refrakterlik (RUL- refractoriness under load) standart testi, Tablo 5.5'te tanımlan, TS EN ISO 1893 standartına göre düzenlemiştir.^{79,80,81}

Tablo 5.5. Yük Altında Refrakterlik (RUL- refractoriness under load) Tayini TSE Standartı⁸⁴

TS No:	TS EN ISO 1893
Kabul Tarihi:	9.04.2009
Başlık :	Refrakter ürünler - Yük altında refrakterliğin tayini - Sıcaklık artışı diferansiyel yöntem
Başlık (İng) :	Refractory products - Determination of refractoriness under load - Differential method with rising temperature
Yerini Aldığı :	TS 1610 EN 993-8 :2000;
Yararlanılan Kaynak:	EN ISO 1893:2008, DIN 51 064
ICS Kodu :	81.080 Refrakterler
Cen/Cenelec :	CEN/ISO

Şekil 5.4 Yük Altında Refrakterlik Testi için Standart Numune ve Boyutları

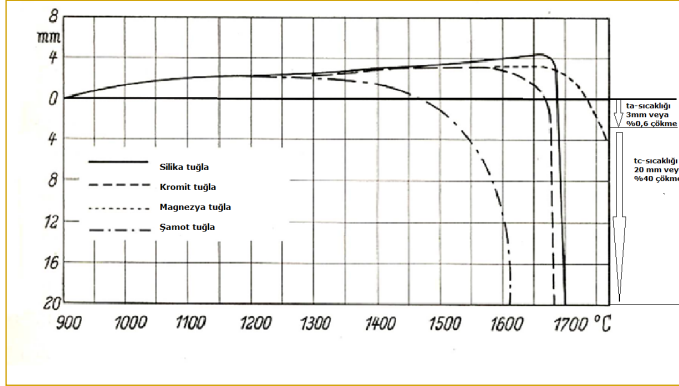
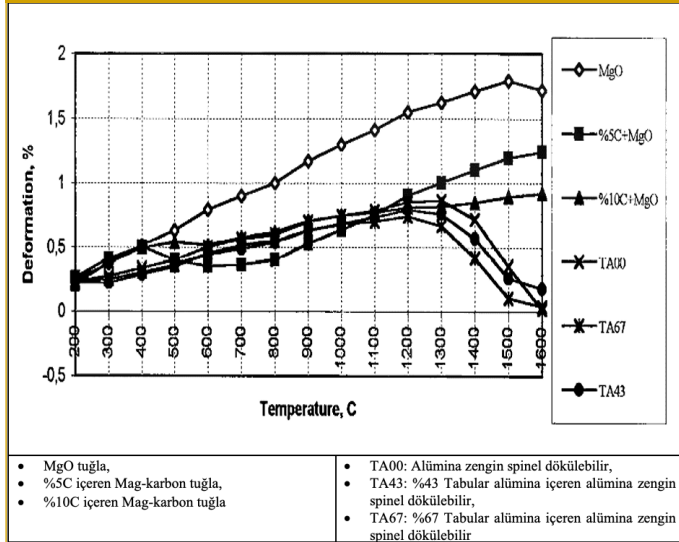


Deneyel test için özel düzenekli fırın ve numuneler hazırlanması gerekmektedir. Fırında ısıtma yapılırken refrakter numune yüzeyine ~0,20 MPa'lık basma gerilmesi uygulanmaktadır. Refrakter numuneler; Ø:50 mm. çap ve h:50 mm. yüksekliğinde silindirik olarak hazırlanabilir (Şekil 5.4). Hazırlanan refrakter numunelerin üste bakan yüzeyinin merkezinde, Ø:12.5 mm. çapında h:5 mm derinliğe sahip -metalik para boyutunda- bir çukur/delik açılır. Bu deliğe artan sıcaklığa karşı dayanıklı malzemeden ve ~0,20 MPa'lık basınç yapabilecek standart bir yük yerleştirilmektedir. Oda sıcaklığından itibaren sıcaklık artırıldıkça, genişleyen malzeme önce üzerindeki yüke rağmen genişler, ancak belirli bir yüksek sıcaklıkta genişmesi durur, daha sonra üst yüzeyine etkiyen basma gerilmesinin etkisiyle bu defa çökmeye başlar. Tüm bu olaylar, Şekil 5.5 ve 5.6'da çeşitli refrakter malzemeler için verilen grafiklerde görüldüğü gibi yazıcı tarafından grafiğe aktarılır.

Şekil 5.5'te görülebileceği gibi yük altında refrakterlik grafiği elde edildikten sonra elastik davranışın bitip, plastik şekil değiştirmenin başladığı sıcaklıklar belirlenmekte ve nihayet kritik çökme sıcaklıkları tespit edilmektedir. Buna göre;

- ~%0,6 yani 3 mm (h:50 x 0,6) çökmenin görüldüğü sıcaklık, *ta-sıcaklığı* ve
- ~%40 yani 20 mm (h:50 x 0,40) çökmenin görüldüğü sıcaklık ise *tc-sıcaklığı*

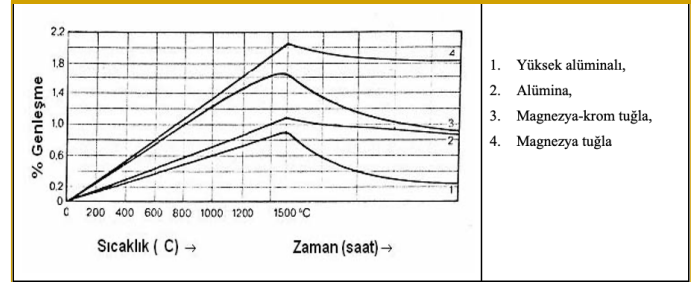
Olarak kaydedilmektedir. Elde edilen değerlere göre refrakter malzemelerin sağlıklı kullanılabileceği refrakterlik sıcaklığı t_a -sıcaklığını aşmamalıdır. Bu nedenle $t_a - t_c$ arası sıcaklık farkının dar olması tehlikelidir. Şekilde verilen örnekte silika tuğlalar buna örnek verilebilir. Oldukça yüksek sıcaklık dayanımı göstermesine rağmen, $t_a - t_c$ sıcaklık aralığı son derece dardır ve tehlike arz eder. Bunun yanı sıra şamotlar, düşük sıcaklık performansına sahip olmasına rağmen $t_a - t_c$ sıcaklık aralığı geniş olduğundan güvenilir kullanıma sahip olduğu düşünülebilir. Birçok refrakter malzemenin $t_a - t_c$ sıcaklıkları, Tablo 5.8'de verilmiştir.

Şekil 5.5. Çeşitli Tip Refrakterlerin Yük Altında Refrakterlik (RUL) Özellikleri ve Kritik Sıcaklıklar³⁸

 Şekil 5.6. Çeşitli tip refrakterlerin yük altında refrakterlik özellikleri⁷⁹

 Tablo 5.8. Çeşitli Refrakterlerin Yük Altında Refrakterlik (RUL) ta-Sıcaklıkları³⁸

Refrakter Türü	ta - noktası
Silika	>1.660°C
Kristobalit	>1700°C
Şamot	1300-1500°C
Mullit	>1660°C
Ergimiş (Fused) Mullit	1700°C
%65 Al ₂ O ₃	>1600°C
%87 Al ₂ O ₃	>1670°C
%97 Al ₂ O ₃	>1700°C
Zirkonyum Silikat	>1600°C
Magnezya	>1700°C
Magnezya zengin spinel	>1700°C
Doloma	>1700°C
Kroma	>1600°C
Krom magnezya	>1550°C
Silisyum karbür (%85-90 arası SiC)	>1650°C
Karbon	Ergime yok

Sürünme Tayini

Yük altında refrakterlik testinin devamında sıcaklık sabit tutulup, zamana bağlı deformasyon özelliğinin uzun süreli uygulaması, refrakterin sürünme direncini belirlemektedir. Buna ait esaslar DIN 51053 Bölüm 2'de verilmekte olup, deney metoduna ilişkin sonuçların sergilendiği Şekil 5.7'de çeşitli refrakterlerin zamana ve sıcaklığa bağlı sürünme davranışları gösterilmektedir³⁸.

 Şekil 5.7. Çeşitli Refrakterlerin 1500 °C'deki Sürünme Davranışı³⁸


Isıl Genleşme Tayini

Isıl genleşme davranışı, refrakter astar örümü için oldukça önemlidir. Gerekli genleşme payı dikkate alınmadan örülen refrakter astar sistemi, çalışma koşullarında çatlamalara ve parçalanmalara neden olmaktadır⁷⁹.

Şekil değiştirme oranı (genleşme) $\epsilon = \Delta l/l'$ dir. Isıl genleşme katsayısı (α) ise;

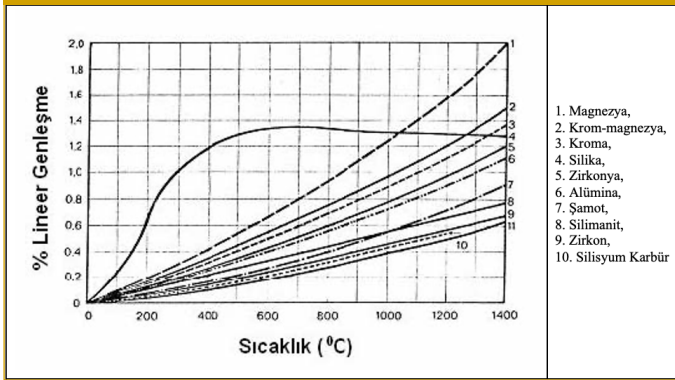
$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \left[\frac{Dl}{DT} \right]$$

Şeklinde tanımlanmaktadır. l_0 , refrakterin ilk boyunu, Dl , genleşme sonucu oluşan boydaki değişimi, DT , sıcaklıktaki değişimi ifade etmektedir. Dilatometre gibi ısı analiz cihazıyla ısı genleşme ölçülebilir ve ısı genleşme katsayısı hesaplanabilmektedir.⁸⁰ Refrakter malzemelerin ısı genleşme özelliğinin tayinine yönelik, Tablo 5.9'da detayları verilen TS EN 993-19 standart test yöntemi bulunmaktadır.

 Tablo 5.9. Refrakter Malzemelerde Fark Yöntemiyle Isıl Genleşme Tayini TSE Standartı⁸⁵

TS No:	TS EN 993-19
Kabul Tarihi:	31.03.2005
Başlık:	Yoğun şekillendirilmiş refrakter mamuller - Deney yöntemleri - Bölüm 19: Fark yöntemiyle ısı genleşme tayini
Başlık (İng):	Methods of test for dense shaped refractory products - Part 19: Determination of thermal expansion by a differential method
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-19:2004
ICS Kodu:	81.080 Refrakterler

Şekil 5.8' de bazı refrakterlere ait lineer ısı genleşme-sıcaklık davranışları sergilenmektedir. Bu davranışlar, malzemenin türüne göre oldukça farklılıklar gösterebilmektedir. Burada görüldüğü gibi, silika refrakter, 700 °C' ye kadar yüksek hızla genleşmektedir. Bu durum, silika refrakterin faz dönüşümü sırasında meydana gelen genleşmelerin bir sonucudur. Diğer refrakter türleri, 1400 °C' ye kadar % 0,5-2 arasında ısı genleşmelere uğramaktadır.^{38,80,81}

Şekil 5.8. Bazı Refrakter Tuğlaların Lineer Isıl Genleşmesi³⁸

Isıl Şok Direnci Tayini

Refrakterlerin, ani sıcaklık değişimlerine karşı mekanik direncini belirlediğinden, ısı şok direnci, önemli bir özelliği karakterize etmektedir. Periyodik olarak tekrarlanan çevrimlerle ısı şok altında refrakter tuğlaların kafes yapısı zedelenmekte, daha sonraki çevrimlerde yapıda çatlak oluşmakta veya parçalanmalar meydana gelmektedir. Isıl şok direnci, refrakter malzemenin kimyasal bileşiminden, içerdiği gözeneğe, gözenek şekline, ham madde tane boyutundan, kristal yapısına kadar birçok özelliğe bağlıdır.^{38,80,81}

Tablo 5.10'da tanımlanan TS EN 993-11 standartında ifade edildiği gibi, refrakter tuğlalara uygulanan ısı şok testine göre; yaklaşık 50x50x50 mm. boyutlarında hazırlanan numuneler, Şekil 5.9'daki gibi ön ısıtılarak 950 °C'de hazır tutulan fırına yerleştirilip, burada kısa bir müddet tüm refrakter kütlesi aynı sıcaklığa ulaşana kadar bekletilir. Sonra fırından aniden çıkarılıp havada ya da suya daldırılarak şok soğuklanır. Bu süreç, bir çevrim olarak tanımlanmaktadır. Tekraren aynı şekilde uygulamaya devam edilerek çevrimler sürdürülür. Her çevrim sonrası refrakter tuğla numunesinin içinde çatlak oluşumu ve ilerlemesi gözlenir. Bunun nedeni soğuktan sığağa girildiğinde numune yüzeyi sıcak, ısı genleşme eğiliminde ve sonucunda çekme gerilmeleri hakimiyetindedir; refrakter tuğlaların iç kısımları ise tam tersi büzölmüş ve basma gerilmeleri hakimiyetindedir. Farklı yönlerdeki gerilim konsantrasyonu sonucu malzeme içindeki çatlaklar aşırı duyarlı hale gelip, yüzey enerjileri yükselerek, çatlak ilerlemesi, çatlak birleşmesi gibi kırılmaya giden süreci tetiklemektedir. Aynı olay sıcaktan soğuşa çıkılınca tam tersi olarak yine yeniden gerçekleşir. Nihayet çatlaklar, yüzeye ulaşınca kadar çevrimlere devam edilir. Bu sürede kaç çevrim yapılabildiyse refrakterin ısı şok dayanımı kalitesi çevrim sayısı ile özdeş olarak belirlenmiş

Şekil 5.9 a-b Isıl Şok Testinde Fırını, Numune ve Test Düzeneği Görüntüleri⁷⁰

olur. Tablo 5.11'de çeşitli kalite refrakter tuğlaların çevrim sayıları verilmiştir.

Tablo 5.10. Refrakter Malzemelerde Isıl Şoka Dayanım Tayini TSE Standartı⁸⁶

TS No:	TS EN 993-11
Kabul Tarihi:	9.04.2009
Hazırlık Grubu:	Teknik Kurul
Başlık:	Yoğun, şekillendirilmiş refrakter ürünler için deney yöntemleri - Isıl şoka dayanımın tayini
Başlık (İng):	Methods of test for dense shaped refractory products - Part 11: Determination of resistance to thermal shock
Yerini Aldığı:	TSE CEN/TS 993-11 :2006;
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-11:2007, DIN 51 068, part 1/2
ICS Kodu:	81.080 Refrakterler

Tablo 5.11. Isıl Şok Testi Sonucu Refrakter Tuğla Kalitelerinin Çevrim Sayıları³⁸

Refrakter tuğla cinsi	Şamot	Mullit	Alümina	Silisyum Karbür	Magnezya (düşük demir)	Krom-Magnezya
Çevrim sayısı	>15	>25	>15	>25	>25	>25

Isıl İletkenlik Tayini

Yüksek sıcaklıkların, özellikle refrakter malzemeler açısından bir başka önemi, ısı iletimi ile ilgili konulardır. Refrakterlerin ısı iletim özelliği; kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi, bileşimin mineralojik yapısı, toplam gözenek, gözenek büyüklüğü, pişme sıcaklığı ve tane yapısına bağlıdır.^{37,79,80} Isıl iletkenlik katsayısı hesaplanmasında aşağıdaki formülden yararlanır;

$$Isıl\ iletkenlik\ katsayısı\ (k_{xx}) = \frac{Q}{A \cdot \Delta x} \cdot \Delta T \quad [W/mK]$$

Q : Isı akısı (W) A : Isının geçtiği kesit alanı (m²)

Δx : Isının ilerlediği mesafeyi (m) ΔT : Uçlar arası sıcaklık farkını (°K)

Isıl iletkenlik katsayısının SI metrik sistemde birimi, W/mK dir. Refrakter malzemelerin ısı iletkenlikleriyle ilgili standart test yöntemi, TS EN 993-15'te detaylandırılmıştır (Tablo 5.12). Çeşitli refrakter malzemelerin sıcaklığa bağlı değişen ısı iletkenlik katsayıları bilgisi Şekil 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.12. Refrakter Malzemelerde Kızgın Tel Metodu ile Termal İletkenlik Tayini TSE Standartı⁸⁷

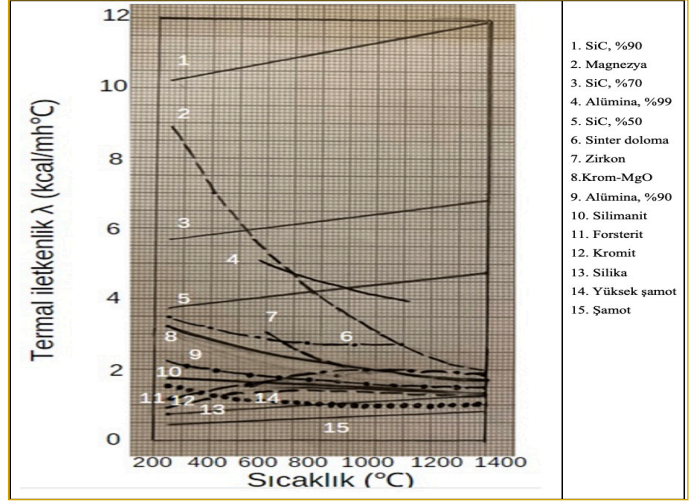
TS No:	TS EN 993-15
Kabul Tarihi:	9.03.2006
Yürürlük Durumu:	U (Yürürlükteki Standard/Standard)
Başlık:	Refrakter ürünler-Yoğun ve şekillendirilmiş-Deney metotları-Bölüm 15: Kızgın tel (paralel) metodu ile termal iletkenlik tayini

Tablo 5.12. Refrakter Malzemelerde Kızgın Tel Metodu ile Termal İletkenlik Tayini TSE Standartı⁸⁷ (devamı)

Başlık (İngl):	Methods of test for dense shaped refractory products - Determination of thermal conductivity by the hot-wire (parallel) method
TS No:	TS EN 993-15
Yerini Aldığı:	TS 4360-2 EN 993-15 :2000;
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-15:2005
ICS Kodu:	81.080 Refrakterler

Özgül ısı

Refrakterlerin özgül ısıları, 0,2-0,3 arasında değişen oldukça düşük değerlerdir. Örneğin, suyun özgül ısı 1'dir. Özgül ısı, bir maddenin 1 gramının sıcaklığını 1 °C, arttırmak için gerekli olan ısı enerjisi miktarıdır. Birimi; SI'da J/g°C, CGS'de ise Cal/g°C'dir. Öz ısı, maddenin bulunduğu fiziksel hâl, basınç ve sıcaklığa göre az da olsa değişkendir.^{38,81} Çeşitli refrakter malzemelerin özgül ısılarının sıcaklığa bağlı değişimi Tablo 5.13'te verimmiştir.

Şekil 5.10. Çeşitli Refrakter Malzemelerin Isıl İletkenliklerinin Sıcaklıkla Değişimi³⁷

Tablo 5.13. Çeşitli Refrakter Malzemelerin Özgül Isılarının Sıcaklığa Bağlı Değişimi³⁸

	Özgül ısı (kCal/kg°C)						
	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Silika Tuğla	0.218	0.235	0.249	0.262	0.271	0.279	0.285
Şamot Tuğla	0.209	0.226	0.241	0.254	0.265	0.276	0.295
Silimanit Tuğla	0.201	0.229	0.246	0.255	0.258	0.263	0.268
Zirkonyum Silikat Tuğla		0.179	0.163	0.170	0.178	0.185	0.193
Karbon Tuğla	0.226	0.280	0.317	0.342	0.362	0.377	0.386
Silisyum Karbür Tuğla	0.190	0.225	0.243	0.245	0.232	0.224	
Korund Tuğla	0.216	0.233	0.245	0.254	0.261	0.267	0.272
Magnezya Tuğla	0.233	0.250	0.260	0.269	0.278	0.287	
Forsferit Tuğla		0.250	0.255	0.259	0.264	0.268	
Kromit Tuğla	0.178	0.194	0.204	0.211	0.217	0.222	0.236

Görünür Gözeneklilik, Su Emme ve Bulk Yoğunluk Tayini

Refrakterlerde porozite ya da türkçesiyle gözeneklilik; kimyasal dayanım, mukavemet, ısı iletimi ve ısıl şok gibi özelliklere direkt ve önemli etkileri bakımından refrakter malzemelerin bilinmesi gereken özelliğidir. İzolasyon amacı dışında tüm refrakterlerde düşük tutulması istenen önemli bir parametresidir.^{37,78,79,80} Refrakter tuğlalardaki toplam gözenek (açık ve kapalı gözenekler dahil) teorik yoğunluk (d_t) ve bulk yoğunluğuna (d_b) bağlı olarak hesaplanmaktadır:

$$\% \text{Toplam gözenek (açık ve kapalı gözenekler dahil)} = \frac{[(d_t - d_b) / d_t] \times 100 (\%)}{}$$

Çoğu durumda refrakterlerin yalnızca açık gözeneklerinin oranının bilinmesi, önemli bilgiler sunmaktadır. Arşimet Prensibine dayalı olarak ve Tablo 5.14'te verilen TS EN 993-1 standartında esasları belirtildiği şekilde gerçekleştirilen yöntemde su içinde refrakter numuneler birlikte kaynatılmaktadır (Şekil 5.11a-b). Böylece suyun refrakterin açık gözeneklerinden içeriye kapılar basınç etkisiyle sızması sağlanmaktadır. Bu deney, daha teknik bir uygulama ile vakum altında basınçlı bir kapta (ör. vakum desikatör vb.), basınç değiştirilerek suyun refrakter gözenek hacimlerini yüksek basınçlı su ile doldurulması sağlanmaktadır (Şekil 5.12).

Arşimet deneyinin uygulanabilmesi için öncelikle refrakter tuğladan kesilen küçük parçalar, hassas terazide tartılarak kuru ağırlıkları not edilir. İçi saf su dolu kapta 2 saat boyunca kaynatılır. Böylece saf suyun gözeneklere dolması yani suya doyması sağlanır. Kaynama işlemi bitince sistemin soğuması beklenir ve soğuduktan sonra numuneler, nemli bir bez üzerine alınır. Numune yüzeyindeki su filminin uzaklaştırılması için nemli bezle yüzeyleri hafifçe temizlenir. Su emdirilmiş olan numuneler, Şekil 5.13.b'de görüleceği üzere hassas teraziye kurulan yoğunluk ölçüm kitinde askı ağırlığı ve doymuş ağırlık tartımları yapılarak bu değerlerde not edilir. Elde edilen değerler, aşağıda verilen denklemlerde kullanılarak % görünür (açık) porozite, % su emme ve bulk yoğunluk hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Görünür gözenek} = \frac{[(M_D - M_K) / (M_D - M_A)] \times 100 (\%)}{}$$

$$\% \text{ Su emme} = \frac{[(M_D - M_K) / (M_K)] \times 100 (\%)}{}$$

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

M_D : Su ile doymuş ağırlık (g)

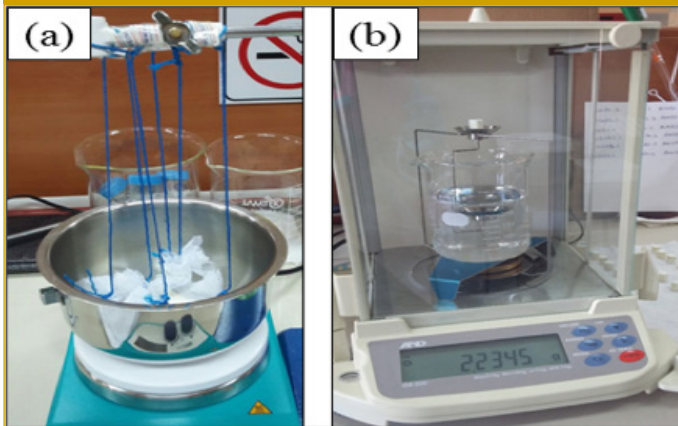
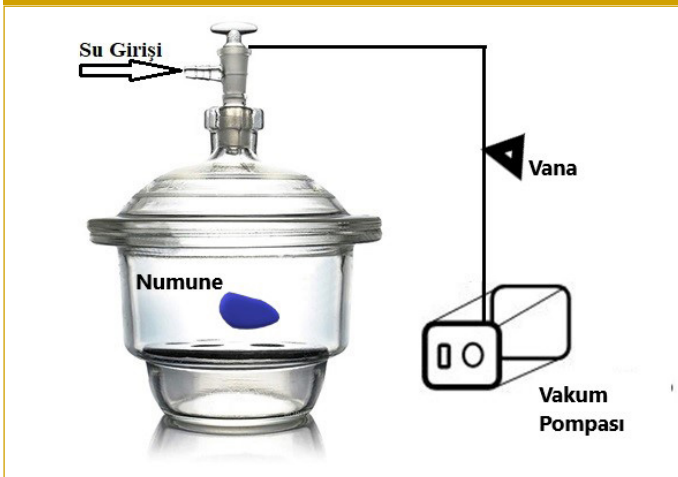
M_K : Kuru ağırlık (g)

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

ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (g/cm³)

Tablo 5.14. Bulk (Kaba) Yoğunluk ve Görünür Porozite Tayini TSE Standartı⁸⁸

TS No:	TS EN 993-1
Kabul Tarihi:	3.02.2020
Yürürlük Durumu:	U (Yürürlükteki Standard/Standard)
Başlık:	Yoğun refrakter mamuller için deney metotları-Kısım 1: Kaba yoğunluk, görünür porozite ve hakiki porozitenin tayini
Başlık (İng):	Methods of Test for Dense Shaped Refractory Products-Part 1: Determination of Bulk Density, Apparent Porosity and True Porosity
Kapsam:	Bu standard, yoğun refrakter malzemelerin kaba yoğunluk, görünüm ve hakiki porozitelerinin tayini metodumu kapsar.
Kapsam (İng):	This standard specifies for the determination of the bulk density, apparent porosity and true porosity of dense shaped refractory products.
Yerini Aldığı:	TS 4633 EN 993-1 :1996;
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-1:2018
ICS Kodu:	81.080 Refrakterler

Şekil 5.11a-b. a. Numunelerin Suda Kaynatılması ve b. Askı Ağırlığı ve Doymuş Ağırlık Tartım Düzeneği²³

Şekil 5.12 Vakum Kapta Görünür Porozite, %-Su Emme ve Bulk Yoğunluk Tayini Düzeneği


Vakumlu su yöntemi, Tablo 5.15'te detayları verilen TS EN 993-18 standardına göre; >2 mm iri taneli refrakter agrega, toz vb. taneli yapıların görünür gözeneklilik ve bulk yoğunluk tespitinde de kullanılmaktadır (Şekil 5.12).

Tablo 5.15. Taneli Malzemelerin Yiğın Yoğunluğunun Vakum Altında Su Metoduyla Tayini TSE Standartı⁸⁹

TS No:	TS EN 993-18
Kabul Tarihi:	20.04.2004
Başlık:	Refrakter ürünler - Yoğun, şekillendirilmiş - Deney metotları - bölüm 18: Taneli malzemelerin yiğın yoğunluğunun vakum altında su metoduyla tayini
Başlık (İng):	Methods of test for dense shaped refractory products - Part 18: Determination of bulk density of granular materials by the water method with vacuum
Kapsam:	Bu standard, tanecik boyutu 2 mm'den daha büyük olan taneli refrakter malzemelerin vakum altında su absorplama esasına göre, yiğın yoğunluğu (tane yiğın yoğunluğu) tayinini kapsar.
Kapsam (İng):	This standard specifies a method based on water absorption with vacuum for the determination of the bulk density of granular refractory materials (grain bulk density) having a grain size greater than 2 mm.
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-18:2002
Uluslararası Karşılıklar:	EN 993-18-EQV; DIN EN 993-18-EQV; BS EN 993-18--; NP B40-340--; SN EN 993-18--
Tercüme Edildiği STD:	EN 993-18

Soğukta Basma Mukavemeti, SBM (CCS-cold crushing strength) Tayini

Soğukta basma mukavemeti (SBM), refrakterin basma gerilmesine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olup, özellikle fırın tabanı ve tabana yakın bölgelerde kullanılan refrakter malzemelerde daha fazla önem kazanmaktadır. Soğukta basma mukavemetine bağlayıcıların önemli etkis bulunmaktadır. Zira bağlayıcı fazın sebep olduğu camlaşma sonucu soğukta basma mukavemeti ve ısı şok direnci olumsuz yönde etkilenmektedir. Refrakterlerin soğukta basma mukavemeti, Tablo 5.16'da verilen TS EN 993-5 standardına uygun olarak oda sıcaklığında aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmektedir (Şekil 5.13). Bazı refrakter ürünlerin basma mukavemeti değerleri, Tablo 5.17'de sergilenmektedir.

$$\sigma_{SBM} = P_{max} / A$$

σ_{SBM} : Soğukta basma mukavemeti (MPa)

P_{max} : Kırılma anındaki yük (N)

A : Numunenin yük uygulanan yüzeyinin alanı (mm²)

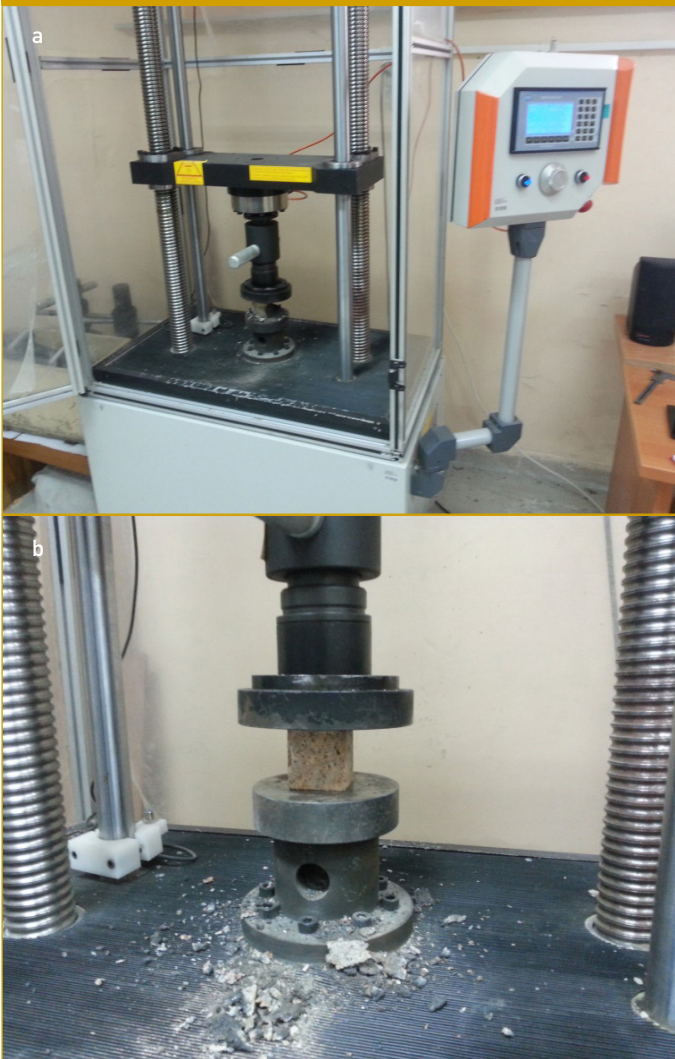
Tablo 5.16. Soğukta Basma Mukavemeti (SBM, CCS) Tayini TSE Standartı⁹⁰

TS No:	TS EN 993-5
Kabul Tarihi:	3.02.2020
Başlık:	Refrakter- Ürünler- Yoğun şekillendirilmiş- Deney metotları- Bölüm 5: Soğuk kırılma mukavemetinin tayini

Tablo 5.16. Soğukta Basma Mukavemeti (SBM, CCS) Tayini TSE Standartı⁹⁰ (devamı)

Başlık (İng):	Methods of test for dense shaped refractory products- Part 5: Determination of cold crushing strength
Kapsam (İng):	This document specifies a method of determination of the cold crushing strength of dense shaped refractory products.
Yerini Aldığı:	TS 4485 EN 993-5 :2000;
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-5:2018
Uluslararası Karşılıklar:	993-5-EQV

Şekil 5.13a,b. Soğukta Basma Mukavemeti Test Cihazı ve Testin Gerçekleştirilmesi⁹¹



Tablo 5.17. Bazı Refrakter Ürünlerin Soğukta Basma Mukavemeti Değerleri⁹⁸

Refrakter cinsi	Soğukta Basma Mukavemeti, SBM (Cold Crushing Strength, CCS) (MPa)
Silika	15 - 50
Ateş kili	12 - 70
Alümina	35 - 80
Magnezya	50 - 110
Magnezya-krom	30 - 70
Magnezya-spinel	→40
İzolasyon tuğlası	3 - 20

Ortam Sıcaklığında Eğme Mukavemeti Tayini (MOR-modulus & HMOR-hot modulus of rupture)

Tablo 5.18’de detayları verilen TS EN 993-6 standardına uygun olarak hazırlanan refrakter numunelere, Şekil 5.16’da görüldüğü gibi 3-nokta eğme testi, oda koşullarında uygulanır. Aynı düzeneğe, 4-noktalı olarak tertip edilirse 4-nokta eğme testi adını almaktadır. Oda koşullarında yapılan test sonucu MOR (modulus of rupture)-testi olarak bilinir. Refrakter malzemelerde sıklıkla ihtiyaç olduğu gibi eğer aynı test, yüksek sıcaklıkta yapılırsa testin fırın içinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Şekil 5.17). Bunun için TS EN 993-6 için özellikle “ortam koşullarında...” ibaresi konmuştur. Dolayısıyla aynı test için farklı sıcaklıklar ifade edilmektedir. Buna rağmen sıcakta kırılma mukavemetini ifade eden özel standart da mevcuttur (Tablo 5.19). Test tiplerinin uygulandığı ortama göre; oda koşullarında olanına soğukta eğme mukavemeti, (MOR)-testi ve yüksek sıcaklıklarda olanına sıcakta eğme mukavemeti ise (HMOR)-testi olarak tanımlanmaktadır. Şekil 5.14’de görülen test sonucunda kırma yükü belirlenerek aşağıda verilen formülün kullanılmasıyla eğme mukavemeti hesaplanmaktadır.

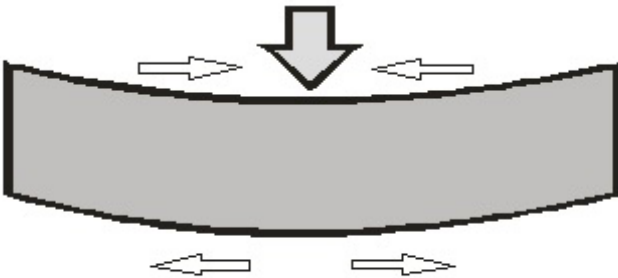
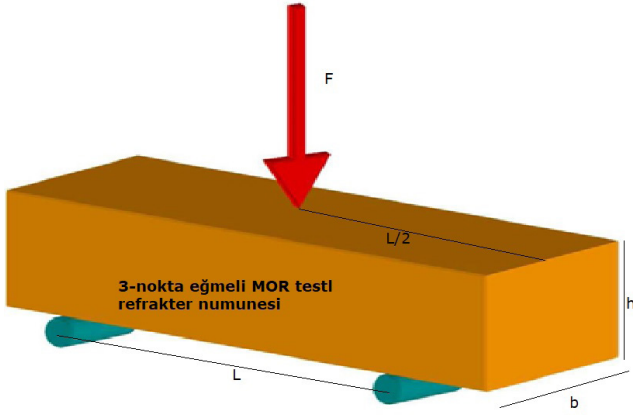
$$\sigma_{maks} = 3FL / 2b.h^2$$

- F : Kırılmada ölçülen yük (N) L : Destekler arası mesafe (mm)
 σ_{maks} : Eğme mukavemeti (MPa) b : Numune eni (mm)
 h : Numune yüksekliği (mm)

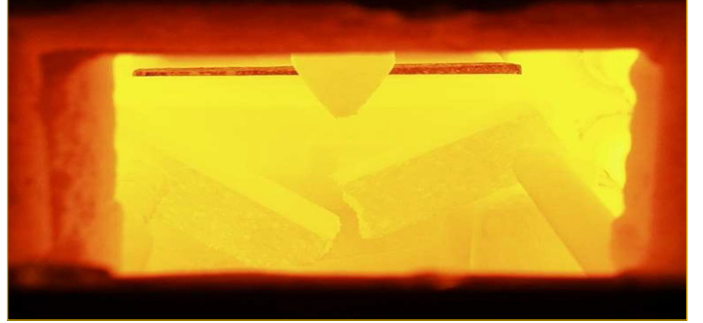
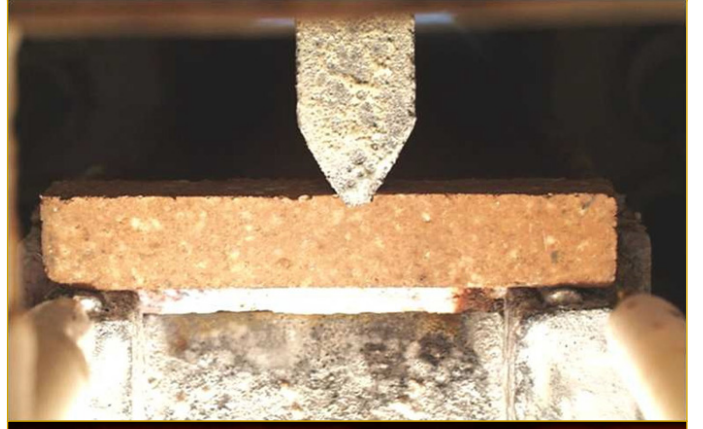
Tablo 5.18. Ortam Koşullarında Eğme/Kırılma Mukavemeti MOR-ve HMOR-testi TSE standartı⁹²

TS No:	TS EN 993-6
Kabul Tarihi:	28.01.2019
Başlık:	Yoğun şekilli refrakter mamuller için deney metotları-Kısım 6: Ortam sıcaklığında kırılma dayanımı tayini
Başlık (İng):	Methods of test for (dense) shaped refractory products - Part 6: Determination of modulus of rupture at ambient temperature
Kapsam (İng):	This document specifies a method for the determination of the modulus of rupture of dense and insulating shaped refractory products at ambient temperature, under conditions of a constant rate of increase of stress.
Yerini Aldığı:	TS EN 993-6 :1997;
Yararlanılan Kaynak:	EN 993-6:2018

Şekil 5.14. Soğukta Eğme Mukavemeti; MOR Testi ve 3-Nokta Eğme Testi Düzenegi, Test Numunesi ve Testin Şematik Gösterimi⁷⁰



Şekil 5.15. Sıcakta Eğme Mukavemeti; HMOR Testi ve Fırın İçinde 3-Nokta Eğme Testi⁷⁰



Tablo 5.19. Yüksek Sıcaklıklarda Kırılma Dayanımının Tayini (HMOR)-testi TSE Standartı⁹³

TS No:	TS 4975 EN 993-7
Kabul Tarihi:	22.11.2000
Yürürlük Durumu:	U (Yürürlükteki Standard/Standard)
Başlık:	Refrakter ürünler-Yoğun şekillendirilmiş-Deney metotları-Bölüm 7: Yüksek sıcaklıklarda kırılma dayanımının tayini
Başlık (İng):	Methods of test for dense shaped refractory-Part 7: Determination of modulus of rupture at elevated temperatures
Kapsam:	Bu standard, yüksek sıcaklıklarda sabit hızda artan yük uygulaması altında yoğun ve yalıtkan refrakter mamullerin kırılma dayanıklılığı tayinine dair bir metodu kapsar. Ortam metodu TS 993-6'da verilir.

Tablo 5.19. Yüksek Sıcaklıklarda Kırılma Dayanımının Tayini (HMOR)-testi TSE Standartı⁷³ (devamı)

Kapsam (İng):	This standard, specifies a method for the determination of the modulus of rupture of dense and insulating shaped refractory products of elevated temperatures under conditions of a constant rate of increase of stress. A method for determination of the same property at ambient temperature is given in EN 993-6.
Yerini Aldığı:	TS 4975 :1986;
Yararlanılan Kaynak:	EN 9937:1998
Uluslararası Karşılıklar:	ISO 5013:1985 NEQ--; EN 9937:1998 EQV--; ASTM C583--; NF B40-302--; DIN EN 993-7--; EN 9937:1998 EQV--
Tercüme Edildiği STD:	EN 9937:1998 EQV
Atıf Yapılan STD:	TS 4975 EN 993-7 :2000 [TS EN 993-3, TS EN 993-6, TS 5154 [EN 60584-1]

Dökülebilir Refrakter Serbest Akış (self flowing) Testi

Hazırlanan dökülebilir massenin (çamurun) akışkanlık değerlerini yakalaması önemli bir unsurdur, yeterli akışkanlık, en uygun katı-sıvı dengesi içinde kalıbın iyi doldurabilmesi için önemlidir. ASTM C1446-19 [Standard Test Method for Measuring Consistency of Self-Flowing Castable Refractories]⁷⁴ standardına göre; Ø100mm x Ø70mm x h:80mm boyutlarında "kesik koni" geometrisinde hazırlanmış paslanmaz çelik kalıp içine dökülebilir masse (çamur) doldurulmaktadır. Hemen sonra kalıp kaldırılmakta ve yaklaşık 120 saniye süreyle dökülebilir massenin serbest yayılması izlenmekte ve nihayet ölçülen değerler, aşağıdaki formüle uyarlanmaktadır.

$$F_0 = [(d_{m'} \text{ mm} - 100 \text{ mm}) / 100 \text{ mm}] \times 100$$

F_0 : Akış derecesi (kararlılık derecesi),

$d_{m'}$ mm : Serbest akıştan sonra massenin ulaştığı çap (kumpasla ölçülür),

100 mm : Konik kalıbın taban çapı

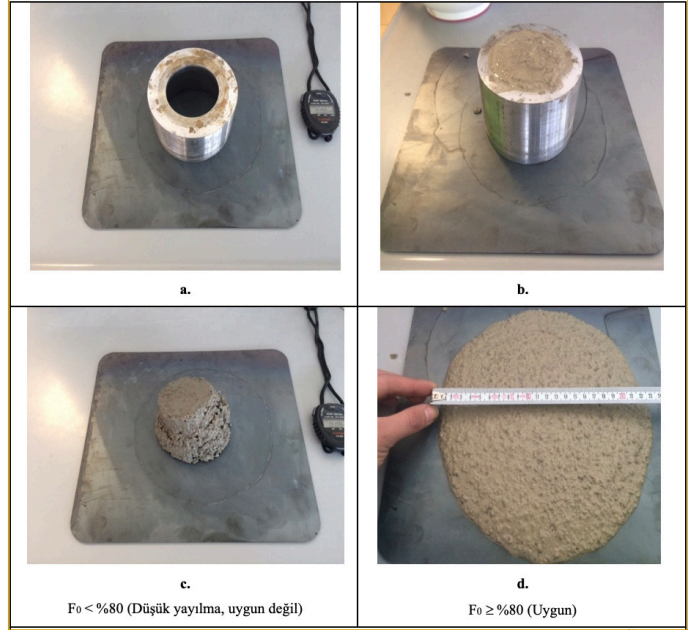
120 saniye beklendikten sonra ölçülen çamur yayılma sonucuna göre;

- $F_0 < \%80$ ölçülürse, refrakter betonun serbest akışkanlığı "uygun değildir",
- $F_0 > \%80$ ölçülürse, refrakter betonun serbest akışkanlığı "uygun"dur (Şekil 5.16).

Refrakterlerin Kimyasal (Cüruf-Refrakter Korozyon) özellikleri

Refrakter malzemelerin fırın ortamındayken gaz, cüruf ve sıvı metalle yaptıkları reaksiyonların iyi anlaşılması bunların etkisinin azaltılmasının ön koşuludur. Cüruf direnci, bir refrakter malzemenin, sıvı, gaz, buhar her türlü kimyasal etkileşime karşı mukavemetini belirlemektedir. Refrakter tuğla ile temas eden aşındırıcı bileşiklerin kimyasal bileşimleri çok farklı olup, buna bağlı olarak korozyon süreçleri de farklılık göstermektedir.⁷⁹

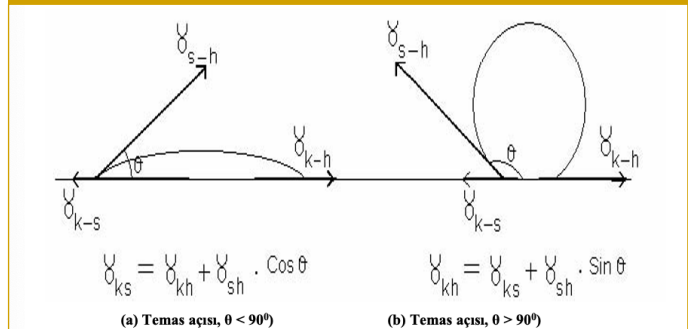
Refrakterlerin cüruf ile etkileşimi genel olarak şu parametrelere bağlıdır; "refrakter malzemenin bileşimi", "cürufun bileşimi", "sıvı

Şekil 5.16a-d. Dökülebilir Refrakter Betonların Kendinden Serbest Akış (self flow) Testinin Aşamaları⁷¹


cürufun viskozitesi" ve "ortam sıcaklığı". Ayrıca kimyasal karakter olarak ele alındığında, bazik karakterli refrakterlerin, bazik esaslı cüruflara ve asidik refrakterlerin ise asidik esaslı cüruflara daha dirençli oldukları bilinmektedir.⁷⁹ Refrakter astarın temasta olduğu sıvı cüruf tarafından korozyona uğratılması, üç safhadan geçerek meydana gelmektedir. Bunlar aşağıda açıklanmıştır.⁷⁹

⁷¹Refrakter Yüzeyinin Cüruf Tarafından Islatılması

Refrakterlerin cüruf ile etkileşiminde ilk aşama, refrakterin cüruf tarafından ıslatılabilme özelliğidir. Şekil 5.17'de görüldüğü üzere, yüzey geriliminin meydana getirdiği temas açısına (θ) bağlı olarak ıslatabilme olayında iki farklı durum söz konusudur.

Şekil 5.17 Sıvı Cüruf, Refrakter ve Hava Yüzey Gerilimleri Arasındaki Temas Açısının Şematik Gösterimi; a. Islanma ve b. Islanmazlık Durumunu Göstermektedir.⁷⁹


γ_{ks} = katı - sıvı arasındaki arayüzey enerjisi (N/m)
 γ_{kh} = katı - hava arasındaki arayüzey enerjisi (N/m)
 γ_{sh} = sıvı - hava arasındaki arayüzey enerjisi (N/m)

Temas açısının 90°'den küçük olduğu durumda, sıvı cüruf, refrakter yüzeyi üzerinde yayılma gösterir ve refrakteri daha iyi ıslatır. Cüruf korozyonunun gerçekleşmesi için önce bu ıslatmanın mey-

dana gelmesi gerekmektedir ki; genelde sıvı-katı sistemlerinde böyle bir durum gözlenmektedir. Eğer temas açısı 90° 'den büyükse; cüruf, refrakter yüzeyi üzerinde küresel geometriye zorlanacak ve damlalar şeklinde kalacağından ıslanma olayı zorlaşarak, refrakterin korozyon hızı daha düşük gerçekleşecektir.

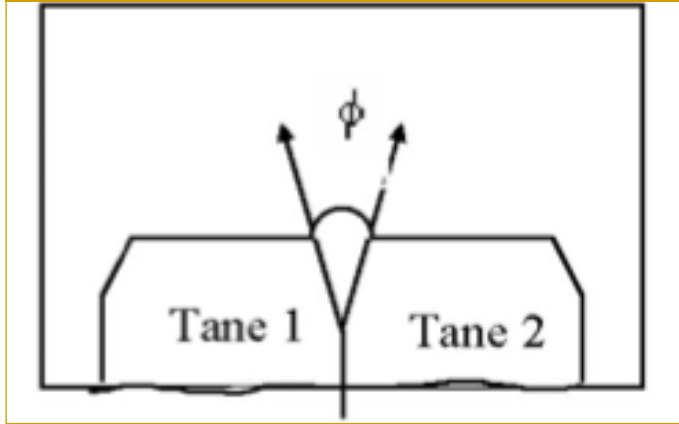
iii) Cürufun Gözeneklere Dolması

Cüruf – refrakter ara yüzeyinde ıslatma gerçekleştikten sonra, sıvı cüruf, refrakter yüzeyindeki açık gözeneklerden içeriye sızmaya başlar. Bu aşamada; refrakterin görünür gözenek oranı, boyutu, hacmi önemli rol oynar. Gözenek oranı ve boyutu düştükçe cürufa karşı direnç artar.

iiii) Cürufun Refrakter Taneleri Arası Korozyonu ve Ara Açısı (ϕ)

Refrakterin gözeneklerinden içeri sızan cürufun etkisinde, birbirlerine komşu iki refrakter tanesinin arasındaki aralığın açılma durumu belirleyici olmaktadır. Şekil 5.18'de görüldüğü gibi, ara açısı (ϕ) küçüldükçe tanelerin arasına giren cürufun teması artacaktır. Ara açısının çok küçülmesiyle sıvı cüruf, iki tane arasına ince bir tabaka halinde sızar ve tanelerin hızla birbirinden ayrılmasına neden olur.

Şekil 5.18. Cüruf - Refrakter Korozyonunda Ara Açısının (ϕ) Şematik Gösterimi⁷⁹



Refrakterlerin sıvı metal veya cüruf ile korozyonunu etkileyen parametrelerin başında sıcaklık gelmektedir. Sıcaklığın yükselmesi, cürufun viskozitesini düşürmesinin yanı sıra reaksiyonun aktivasyon enerjisini ve hızını artırarak etkileşimin hızlanmasına neden olmaktadır.⁷⁹

Cürufun kimyasal bileşiminin refrakter aşınmasında önemli bir yeri vardır. Aynı zamanda ergime sıcaklığını, ötektik noktaya doğru düşürecek bileşimler ve bünyede bulunan cüruf fazı etkisi yapan diğer oksitlerin miktarları da refrakter aşınmasını olumsuz yönde etkilemektedir.

Yüksek gözenekli tuğlalardan örülen bir aşınma astarının yüzeyine sıvı metal veya sıvı cüruf hızla nüfuz eder ve reaksiyon yüzeyi malzemenin derinliklerine ilerler. Buna cüruf penetrasyonu denir. Bu nedenle refrakter malzemenin üretiminde gözenekliliğin azaltılması için tane iriliği dağılımının ve granülasyonun iyi değerlendirilmesi gerekmektedir. Bunun için, Bölüm 3.1.3'te detaylı açıklandığı gibi, iri tanelerle ince tanelerin karıştırılarak granülasyon etkisiyle yüksek paketlenme sağlanmaya çalışılmaktadır.⁷⁹

Cüruf-Refrakter Korozyon Testi

Yüksek sıcaklık fırınlarının refrakter astar sistemi içinde cüruf bölgesi refrakterlerinin özenle seçilmesi, cürufun agrasif ve korozyon yapıcı etkisi nedeniyle önemli olduğu yukarıda açıklanmıştır. Özenle seçimi gerekir zira diğer astar henüz dayanıklı iken cüruf bölgesi erken evrede değişim gerektirebilmektedir. Fırın kampanya ömrünü uzatmak için cüruf bölgesi refrakterlerinin korozyona karşı mukavemetinin artırılarak diğer bölgelerdeki aşınma astarıyla eş dayanım sürelerine ulaştırılması gereklidir.

Bu konuda alınacak tedbirlerin belirlenmesi için günümüzde refrakter malzemeler üzerine ar-ge çalışmaları etkin şekilde yürütülmektedir. Üretilen refrakterlerin cürufa karşı korozyon dayanımını belirlemeye yarayan standart test yöntemleri bulunmaktadır. "CEN/TS 15418:2006 *Methods of test for dense refractory products - Guidelines for testing the corrosion of refractories caused by liquids (Yoğun refrakter ürünler için test yöntemleri - Sıvıların neden olduğu refrakterlerin korozyonunu test etme metotları)*" başlığıyla Tablo 5.20'de verilen günümüzde güncellenmiş standartta;

- Yöntem A: Pota yöntemiyle korozyon testi (crucible test),
- Yöntem B: Parmak daldırma yöntemiyle korozyon testi (finger-dip test),
- Yöntem C: Döner pota yöntemiyle korozyon testi (rotary slag test),
- Yöntem D: İndüksiyon pota yöntemiyle korozyon testi (induction crucible test)

Tablo 5.20. CEN/TS 15418:2006 Güncel Cüruf-Refrakter Korozyon Testi Standartı⁹⁵

Methods of test for dense refractory products - Guidelines for testing the corrosion of refractories caused by liquids

CEN/TS 15418:2006

These guidelines introduce the principles, testing and assessment of corrosion of refractories by liquids (molten metals, metallurgical slags, glasses, fluxes etc.) and describe four commonly used test methods.

- Method A: Corrosion testing by the crucible test (TS 6276 veya DIN 51069/2);

- Method B: Corrosion testing by the finger-dip test;

- Method C: Corrosion testing by the rotary slag test;

- Method D: Corrosion testing by the induction crucible test.

(CEN/TS 15418:2006 - Yoğun refrakter ürünler için test yöntemleri - Sıvıların neden olduğu refrakterlerin korozyonunu test etme yönergeleri)

Bu kılavuz ilkeler, refrakterlerin sıvılar (erimiş metaller, metalurjik cüruflar, camlar, eriticiler vb.) tarafından korozyonunun ilkelerini, test edilmesini ve değerlendirilmesini tanıtmakta ve yaygın olarak kullanılan dört test yöntemini açıklamaktadır.

- Yöntem A: Pota testi ile korozyon testi (TS 6276 veya DIN 51069/2);

- Yöntem B: Parmak daldırma testiyle korozyon testi;

- Yöntem C: Döner cüruf testi ile korozyon testi;

- Yöntem D: İndüksiyon pota testi ile korozyon testi.)

Alt başlıkları altında incelenmektedir. Bu güncel standart, aynı amaca yönelik cüruf-refrakter korozyon testi yöntemlerini bir araya getirmektedir. **TS 6276 (Tablo 5.21) ya da DIN 51069** gibi yürlükten kalkan test yöntemi, eskiden beri yaygın kullanılan "Yöntem A: Pota yöntemiyle korozyon testi (crucible test)" yöntemidir. Karşılaştırmalı bir test olan bu yöntemi esas alıp, konu derinlemesine açıklanarak, önemine dair her yöntem için genel ve ortak değerlendirmeler yapılmıştır.

Tablo 5.21. Pota Yöntemiyle Cüruf-Refrakter Korozyon Testi TSE standardı⁹⁶

TS No:	TS 6276
Kabul Tarihi:	27.12.1988
İptal Tarihi:	28.01.2019
Yürürlük Durumu:	H (İptal Edilmiş Standard/Withdrawn standard)
Başlık:	Refrakter tuğlalar-Yüksek sıcaklıkta cüruf atağına mukavemet karşılaştırması deneyi pota metodu
Başlık (İng):	Refractory Bricks Comparison Test to the Attack of Solids and Liquids at High temperatures-Crucible Method
Kapsam:	Bu standard, refrakter tuğlaların yüksek sıcaklıklardaki cüruf atıklarına mukavemetlerinin karşılaştırılması için pota usülü deney metodunu kapsar.
Kapsam (İng):	This standard covers the comparison test refractory bricks to the attack of solids and liquids at high temperatures by crucible method.
ICS Kodu:	81.080 Refrakterler
Atıf Yapılan STD:	TS 618 :1986;

Pota yöntemiyle cüruf-refrakter korozyon testi için küçük refrakter pota numuneleri hazırlanır (Şekil 5.19). Pota numunelerinin dökülebilmesi için örnek bir kalıp tasarımı, Şekil 5.20'de verilmiştir. Tuğlalardan sert kesici elmas testereyle boyutlara uygun kesilme işlemi ve üst ortadan karot testereyle kesim yapılarak refrakter test numunesi hazırlanmaktadır. Dökülebilir refrakterler için numuneler, daha kolay şekilde hazırlanmaktadır. Zira uygun şablon kalıplara döküm yapıldıktan sonra, priz alma ve betonlaşması sağlanarak aynı geometrik yapı elde edilmektedir.⁷⁹

Daha sonra hangi cürufuyla test yapılacaksa onun kimyasal analizi yapılır. Burada örnek bir çelikhane cürufu Tablo 5.20'de verilmiştir. Katı ve iri taneli cüruf malzemesi, ağıt havanda ½ saat süreyle öğütüldükten sonra 100µ'luk elekte elenerek, <100µ altı aktif cüruf tozu elde edilir. Böylece cürufun tane boyut dağılımı mikron seviyesine düşürülerek yüzeyleri aktifleştirilmiş ve temas etkinlik alanı artırılmış olarak, en yüksek korozyon kabiliyet kazandırılmış olmaktadır.⁷⁹

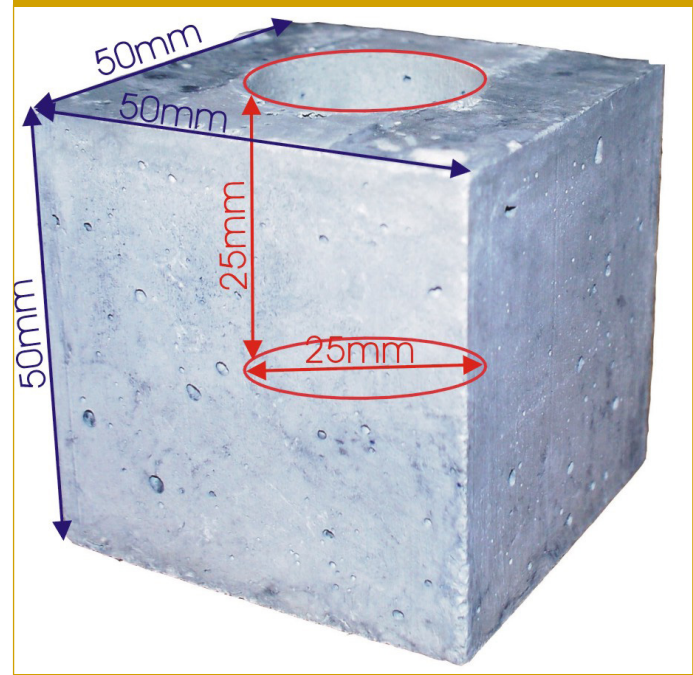
Tablo 5.22. Tipik Bir Çelikhane Cürufunun Kimyasal Yapısı (ağ. %) [C/S = 2.29]⁹¹

	Ağ. %		Ağ. %
Fe (çözünmüş)	17.66	P ₂ O ₅	0.617
SiO ₂	14.32	S	0.221
MnO	04.62	Na ₂ O	0.001
Al ₂ O ₃	14.02	K ₂ O	0.107
CaO	32.87	TiO ₂	0.483
MgO	07.01	Cr ₂ O ₃	0.114

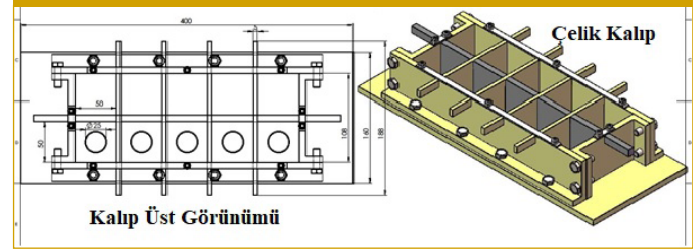
Öğütülmüş <100µ altı cüruf tozu, potalı refrakter numunelerin pota çukuruına şarj edilmesinin ardından elektronik kontrolü, direkt ısıtıcı, kamara tipi yüksek sıcaklık laboratuvar fırınına yerleştirilmiştir. Elektronik kumanda panelinden fırın, 10 °C/dakika ısıtma hızıyla çelik çalışma sıcaklıkları olan 1.600 °C'ye

çıkılarak burada 2 saat beklenmesi ve tekrar yaklaşık aynı hızla soğuması için ayarlanır. Böylelikle toplam yaklaşık 8 saat süren bir çalışmayla cüruf-refrakter korozyon testinin ısıtma işlem kısmı gerçekleştirilir. Şekil 5.23'de değişik açılardan pişirme sonrası görünüşleri verilmiştir.^{79,91}

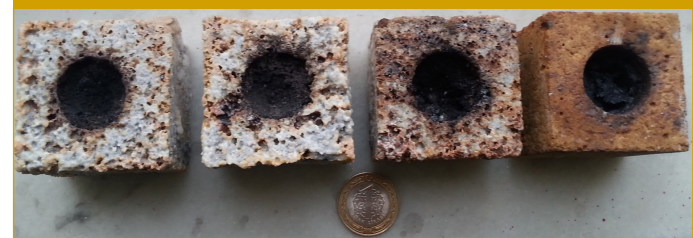
Şekil 5.19. Cüruf-Refrakter Korozyon Testi için Refrakter Pota Örneği⁹⁷



Şekil 5.20. Dökülebilir Refrakter Test Numunelerinin Şekillendirildiği Örnek Bir Çelik Kalıp^{91,98}



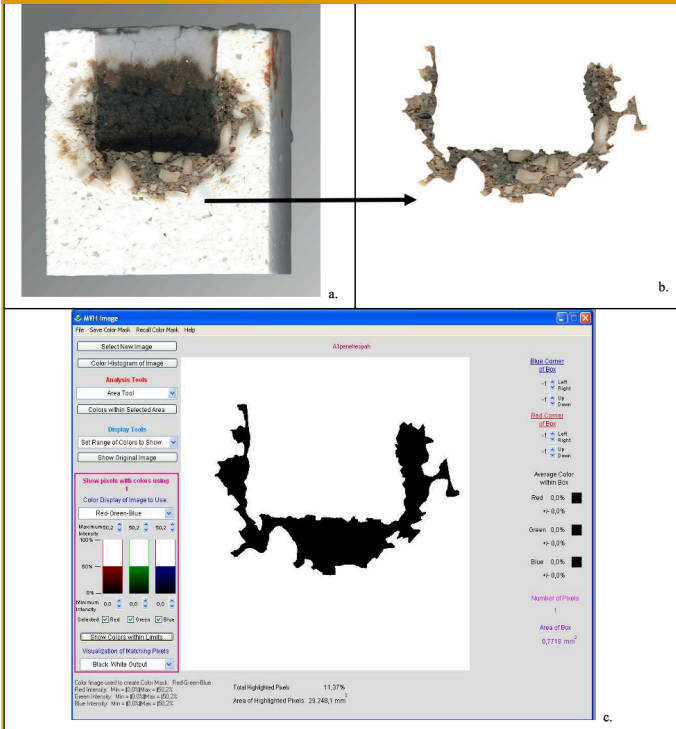
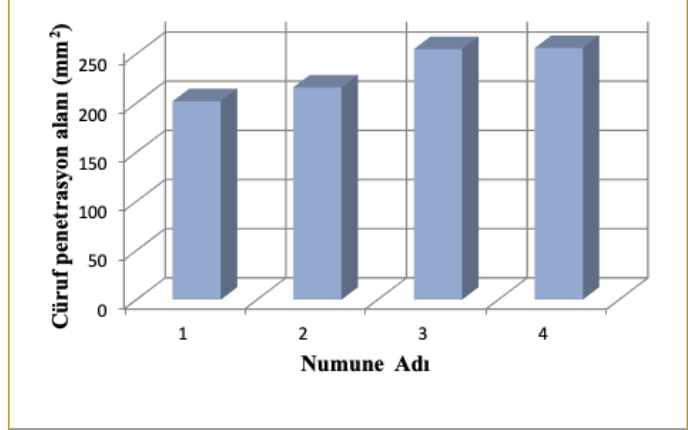
Şekil 5.21. 1.600 °C'de 2 Saat Cüruf-Refrakter Etkileşimi Sağlanmış Refrakter Potalar^{91,98}



Yukarıda ifade edilen pişirme işleminin ardından, sert elmas kesici yardımıyla aksel olarak kesilerek cüruf yayınma alanları (A-A kesit) ortaya çıkarılmıştır (Şekil 5.24).

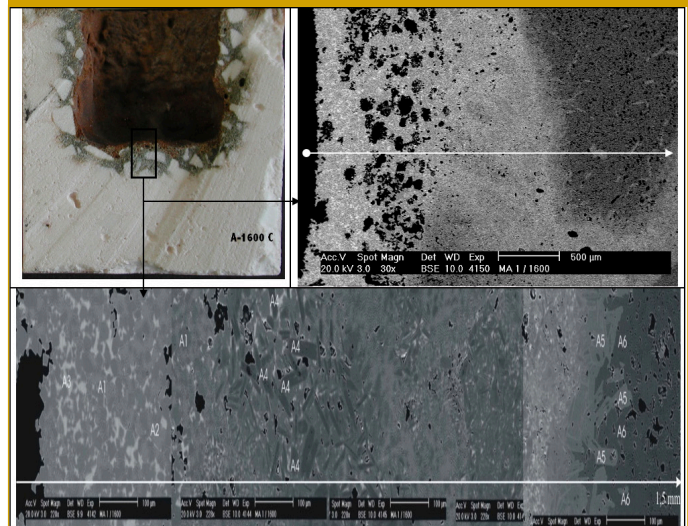
Şekil 5.22. Cüruf-Refrakter Etkileşimi Sağlanmış Refrakter Örneğinin A-A Kesit Görünümü⁹⁷


Makro düzeyde gözle ilk muayenenin ardından, cüruf yayınma alanının kantitatif analizi için cüruf – refrakter korozyon yüzey alanları hesaplanır. Hesaplama için kaba ve detaylı uygulanan metotlar bulunmaktadır. Kaba metoda göre; penetrasyon alanının topoğrafyası çıkarıldıktan sonra milimetrik kâğıt üzerindeki iz düşümüne denk gelen milimetrekareler toplanarak alan ölçüsü bulunur. Yeni bir teknik olan diğer yöntemde göre ise; bilgisayarda imaj analiz programı kullanılarak, hassas ölçümle cüruf yayınma alanı hesaplanabilmektedir (Şekil 5.23a-c. ve 5.26).

 Şekil 5.23a-c. İmaj Analizi Yazılımı Kullanılarak Cürufun Refrakter İçinde Yayınım Alanının Belirlenmesi ve Bilgisayar Modelinin Çıkarılması⁹⁷

 Şekil 5.24. Refrakterlerdeki Cüruf Yayınma Alanlarının Karşılaştırmalı Değerlendirilmesi⁹⁷


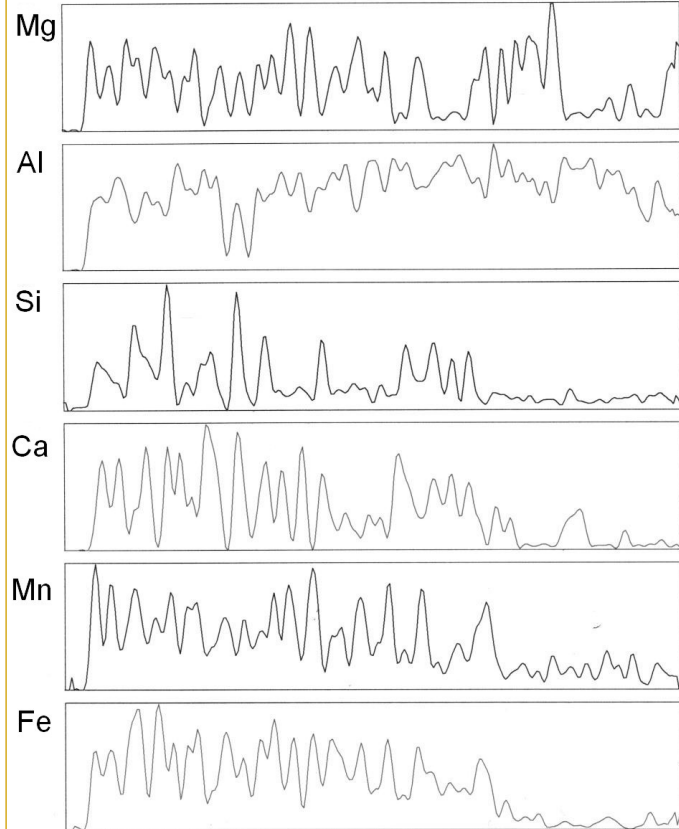
Yukarıda açıklanan karşılaştırmalı deneysel sonuçlara dayalı makroskobik analizin ardından, mikroskobik incelemeye geçilerek incelemeler derinleştirilebilir. Böylece cürufun refrakter yüzeyindeki korozyonuyla başlayan daha sonra refrakter astarın iç yüzeyine korozif iyon difüzyonu sonucu penetrasyonu devam eden aşındırma mekanizması anlaşılmalı çalışılır. Zira mekanizmanın anlaşılması, korozyonu önleme konusunda refrakter malzeme, astar tasarımı vb alınabilecek önlemler için öngörü olanağı vermektedir.

Cürufun, çelik çalışma sıcaklıklarında refraktere olan korozif davranışını irdelemek üzere numunelerin cüruf yayınma yüzeylerinin görsel/boyutsal mikroyapı incelemeleri gerekmektedir. Bunun için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, çeşitli kritik bölgelerdeki elementer dağılımı belirlemek amacıyla ise Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometre (EDX) analizleri yapılabilmektedir. Cüruf-refrakter korozyon testi sonrası etkileşim bölgesinde seçilmiş bir alanda; sıcak bölgeden (cürufa yakın bölge), soğuk bölgeye (refrakter astarın iç kesimi) uzanan cüruf yayınma alanı izlenmekte, buradaki kimyasal etkileşim ve cüruftan gelen korozif iyon difüzyonu olayları açığa çıkarılabilmektedir.^{46,98}

 Şekil 5.25. Cüruf-Refrakter Korozyonu ve Cüruf Penetrasyon Alanlarının Mikroyapı Analizi⁴⁶


Burada; Şekil 5.27a-c ve Tablo 5.22’de konunun açıklanması için örnek çalışmalardan derlenmiş bir özet sunulmaktadır.⁴⁶ EDX-nokta analizleri, SEM’de dikkati çeken faz bölgelerindeki elementer analizi vermektedir. EDX-çizgisel analiz ise sıcak - soğuk bölgeler arasındaki elementer dağılımı sergilemektedir.

Şekil 5.26. EDX-Çizgisel Elementer Analizleri (line scanning analysis)⁴⁶

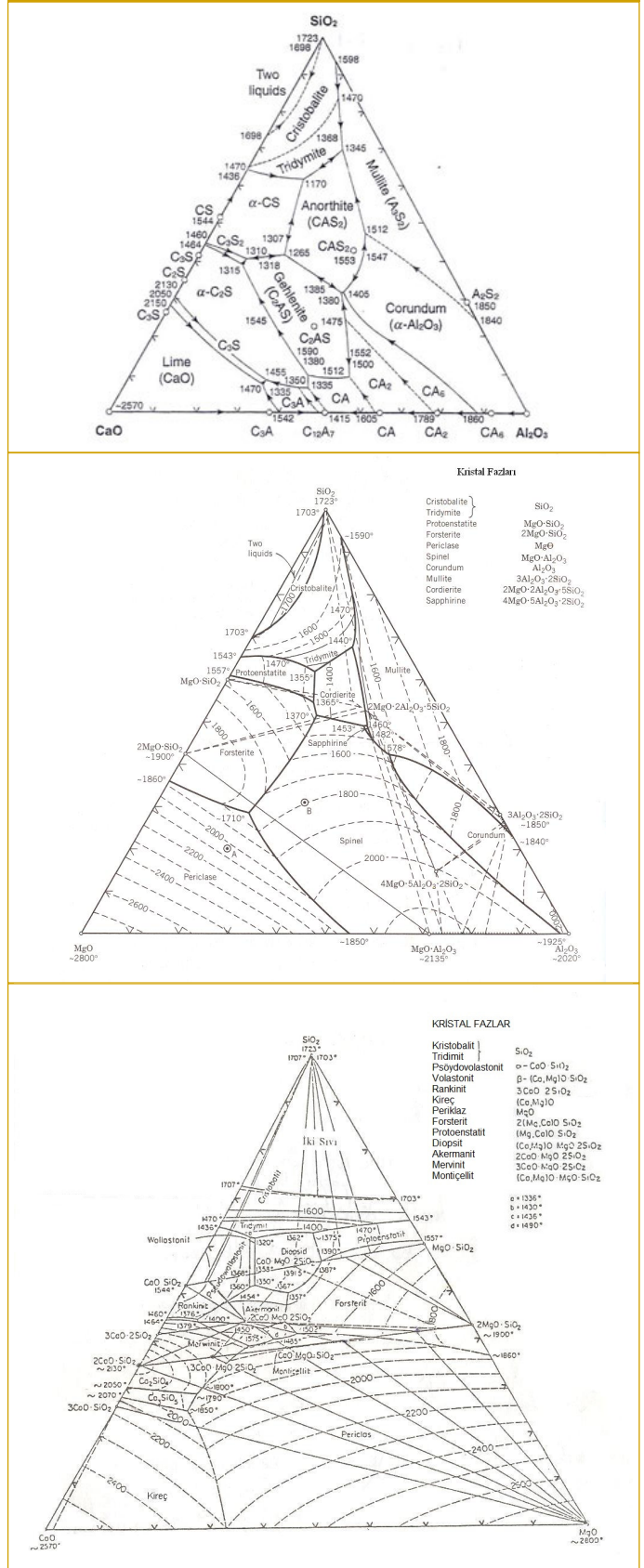


Tablo 5.22. EDX-Noktasal Elementer Analizleri (point scanning analysis)⁴⁶

[%]	Şekil 5.27 üzerinde işaretlenmiş noktaların EDX analizi					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
MgO	19.80	1.11	0.83	2.21	2.27	12.16
Al ₂ O ₃	63.13	74.89	35.55	86.91	87.79	83.59
Fe ₂ O ₃	13.22	3.43	2.61	1.51	0.56	0.84
MnO	2.82	0.22	0.28	0.36	0.21	0.44
TiO ₂	0.14	0.09	---	0.28	0.19	0.69
CaO	0.29	19.59	37.32	7.40	7.41	0.65

Elde edilen bu bilgiler, yarı kantitatif elementer analizi sonuçlarıdır. Bu elementlerin ya da daha doğrusu iyonların faz yapıları henüz bilinmemektedir. Faz yapılarının belirlenebilmesi için sıcak bölgeden ve soğuk bölgeye çeşitli numuneler alınarak XRD faz analizi yapılarak, gerçek faz yapıları aydınlatılabilmektedir. XRD sonuçlarının değerlendirilmesinde ve refrakter malzeme üzerine etkileriyle cüruf-refrakter korozyonunu daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 5.25a-c’de verilen çeşitli faz denge diyagramlarından yararlanılmaktadır. Denge diyagramlarından yararlanılarak XRD

Şekil 5.27a-c. Cüruf-Refrakter Etkileşimini İlgilendiren Bazı Faz Diyagramları³; a. CaO-Al₂O₃-SiO₂ Denge Diyagramı b. CaO-Al₂O₃-SiO₂ Denge Diyagramı c. CaO-MgO-SiO₂ Denge Diyagramı



sonucu elde edilen fazların ergime sıcaklıkları izoterm çizgilerine bakılarak tespit edilebilmektedir. Sıvı metal ergitme prosesi sırasında *in-situ* oluşan cüruf korozyonu ürünlerinin refrakter astarın ergime sıcaklığını düşürmesi/yükseltmesi söz konusudur. Bu durum, refrakter astar ömrünü etkileyen önemli bir süreçtir. Eğer örneğin oluşan yeni kimyasal yapının ergime sıcaklığı düşük ise; çalışma sıcaklığında cürufun viskozitesinin düşmesine ve agrasifliğinin artmasına yol açacağı için korozyon hızını arttıracak, böylece astar dayanımı ve ömrü kısılacaktır. Tam tersi durumda ise astar dayanımı ve ömrü artacaktır.

Tablo 5.23'te çelik cürufu refrakter etkileşimi örnek çalışmalarından derlenmiş çeşitli XRD sonuçlarıyla elde edilmiş bazı beklenen fazlar ve ergime sıcaklıkları verilmiştir. Bunlar içerisinde 1600 °C civarında ve altında kalan fazlar olumsuz etkiye sahip oldukları söylenebilir.

Denge diyagramlarına bakılarak ilgili sıcaklık izoterm eğrileriyle kesistirme yapılarak, Kalıdraç Kuralı uygulayarak, bileşimlerin bir biri içinde çözünürlükleri incelenebilmektedir.³

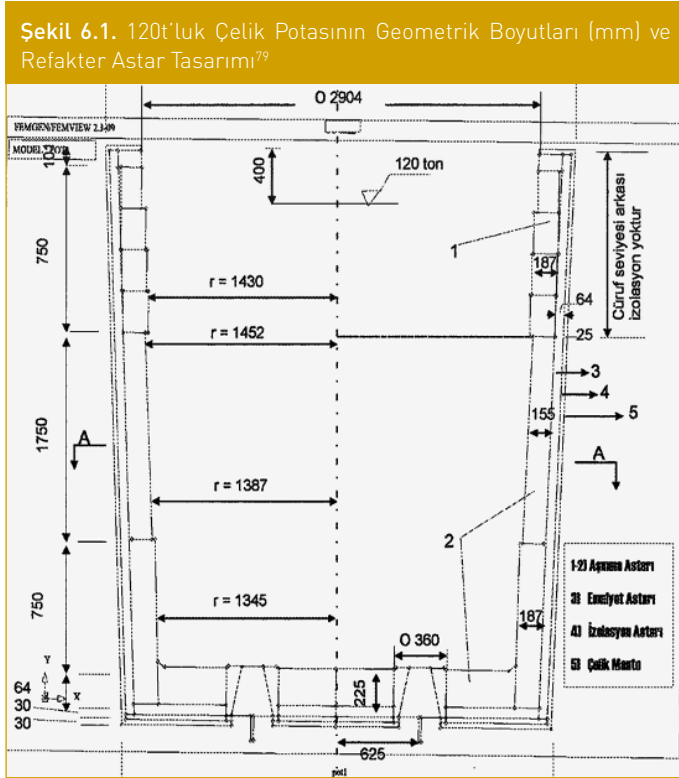
Tablo 5.23. Çelik Cürufu ile Bazı Bazlı Refrakterler Arasındaki Korozyon Bölgesinde Ortaya Çıkabilecek Çeşitli Fazlar ve Bunların Ergime Sıcaklıkları

Faz yapıları	TErg (°C)
Moissanite, SiC,	2.730
Korundum, Al ₂ O ₃	2.044
Periclase, syn, MgO	2.852
Quartz, SiO ₂	1.700
Magnesium Aluminum Oxide, MgAl ₂ O ₄	2.135
Magnesium Silicate, MgSiO ₃	1.558
Almandine, Al ₂ Fe ₃ (SiO ₄) ₃	1.250
Magnesioferrite, syn MgFe ₂ O ₄	1.713
Magnesium Iron Oxide (MgO)	2.200
Forsterite, Mg ₂ SiO ₄	1.888
Calcio-olivine, syn, Ca ₂ SiO ₄	2.154
Chromite, Cr ₂ O ₃	2.200
Magnetite, Fe ₃ O ₄	1.590
Calcium Aluminum Oxide, 3CaO.Al ₂ O ₃ [C3A]	1.540
Calcium Aluminum Oxide, 12CaO.7Al ₂ O ₃ [C12A7]	1.415
Calcium Aluminum Oxide, CaO.Al ₂ O ₃ [CA]	1.605
Calcium Aluminum Oxide, CaO.2Al ₂ O ₃ [CA2]	1.789
Calcium Aluminum Oxide, CaO.6Al ₂ O ₃ [CA6]	1.860
Gehlenite, 2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ [C2AS]	1.590
Anorthite, CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ [CAS2]	1.553
Calcium Silisium Oxide, CaO.SiO ₂ [CS]	1.540
Calcium Silisium Oxide, 3CaO.2SiO ₂ [C3S2]	1.460

6. Refrakter Astar Tasarımı

Genel

Yüksek sıcaklık fırınlarının refrakter astarları, ayrıntılar ve detaylar bir yana bırakıldığında Şekil 6.1'de çelik potalarındaki tipik bir refrakter astar tasarımı örneğinde görüldüğü gibi içten dışa doğru; "1. Aşınma astarı, 2. Güvenlik astarı, 3. İzolasyon astarı, 4. Çelik manto" astarlarından oluşur.



Refrakter astar dizaynı yapılırken dikkat edilen temel hususlar;

- Cüruf bölgesi aşınma astarının dizaynı için cüruf karakterine uygun yani asidik cürufa karşı asidik refrakter / bazik cürufa karşı bazik refrakter malzeme kullanılır.
- Cüruf korozyonun yüksek olduğu cüruf bölgesi aşınma astarında, cürufa karşı yüksek dayanıklı, mekanik, termo-mekanik özellikleri yüksek kaliteli refrakter malzeme seçilir.
- Cüruf bölgesi daha kalın astarlanmalıdır.
- Cüruf bölgesinde kullanılacak refrakterlerin ısı iletkenliği yüksek olması tercih edilir. Zira astarın hızlı soğuması sonucu, sıvı cürufun erken evrede viskozitesinin yükselmesi sağlanarak, korozif etkisinin azaltılması amaçlanır.
- Aynı amaca yönelik olarak cüruf bölgesinde izolasyon astarı kullanılmaması da önerilir.
- Çalışma bölgesi yan duvarların tasarımında sıvı metal hareketliliğine karşı mekanik, termo-mekanik özellikleriyle erozyon dayanımı yüksek ve yine cüruf karakterine uygun refrakter malzemeler tercih edilmelidir.
- Taban astarlanmasında ergitilecek hammadde şarjının çarpabileceği bölgeler başta olmak üzere; darbe dayanımı, termal

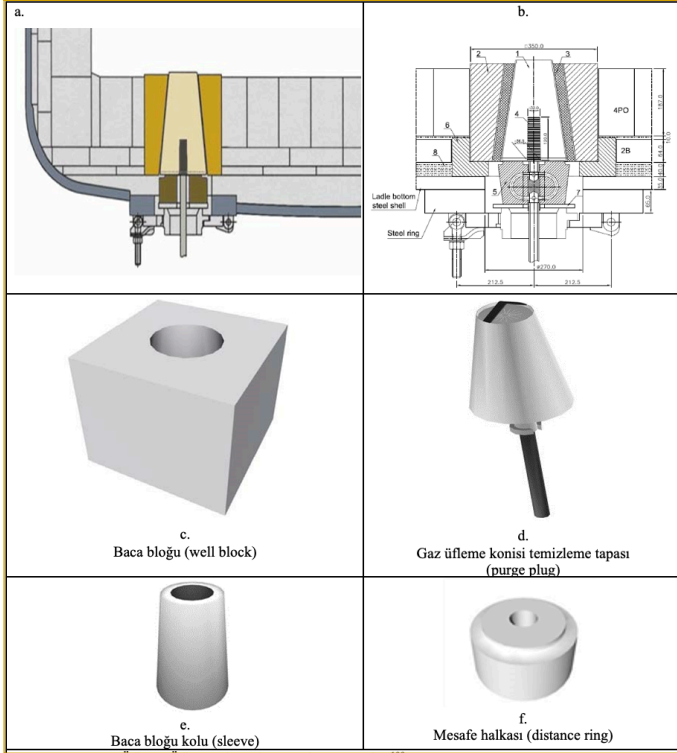
çok dayanımı mekanik, termo-mekanik özellikleri yüksek kaliteli, yan duvarla uyumlu refrakter malzemeler seçilmelidir.

- Aynı nedenle taban astar kalınlığı daha yüksek dizayn edilmelidir.
- Güvenlik astarı, fırın refrakter astarının herhangi nedenle zarar gördüğünde fırının tedbir ve tamire alınacağı güvenliği sağlamaktadır. Aşınma astarıyla aynı ya da ekonomik olması açısından benzer bir alt kalite refrakter malzemelerden seçilebilir.
- İzolasyon astarı kullanımında izolasyon tuğlaları kullanılabilir. Ancak tuğlalı dizayn, yerine yeni nesil izole refrakter battaniyeler tercih sebebi olmalıdır. Zira, tuğlaların örülmesi oldukça daha zordur. Refrakter battaniyeler, kolay kesilip, sarma gibi kolay şekil alabilme ve esnek dizayn edilebilme olanağı sunmaktadır. Bir diğer avantajı, tuğlaların kapladığı hacme göre çok daha düşük hacime yerleşerek, fırın iç hacminin genişlemesine olanak sunmasıdır. Ayrıca refrakter astar ile çelik manto arasında esnek yastık görevi görerek termal genleşmelere karşı, refrakter astar duvarının gerilmesini iyi kompanse ederler.
- Gaz üfleme konileri, termal şok başta olmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı refrakter malzemelerden seçilmelidir. Günümüzde MgO-Al₂O₃-spinel ve/veya yüksek alumina dökülebilir refrakterler tercih edilmektedir. Üfleme konileri, kullan/at prensibiyle fırın çalışırken, dışarıdan tak/çıkart şeklinde

Şekil 6.2a-b. Bir Çelik Potasının Örümü için Güncel Önerilen Refrakter Malzemeler^{17,19,36}



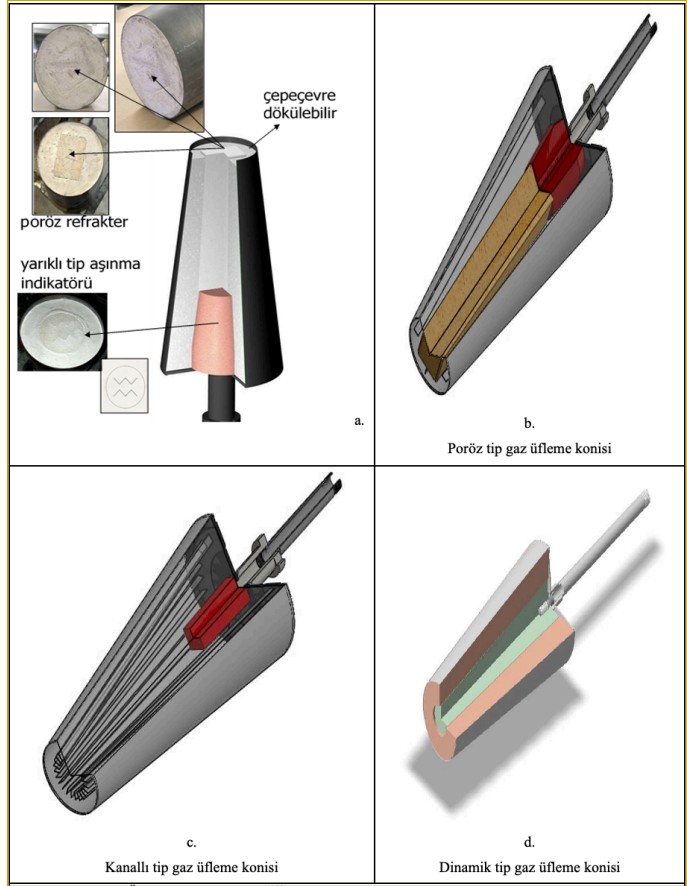
kolay değiştirilebilir sisteme sahip olması gereklidir. Farklı tiplerde gaz üfleme konileri geliştirilmiştir. Bunlar; Poröz-, kanallı- ve dinamik tipte gaz üfleme sistemleridir. Yeni geliştirilen dinamik tip örneğinde; dış kılıf ve iç koni yüksek sıcaklıkta pişirilmiş iki parçadan oluşmaktadır. Bu iki parça birbirine uyumlu olarak beraber hareket etmektedir. İç koni, dış kılıftan dışarı doğru çekildiğinde iki parça arasında bir boşluk oluşur. Argon/azot gazı bu boşluk içerisinden geçerek sıvı çelik banyosuna iletilmektedir (Şekil 6.3a-f).¹⁰⁰

 Şekil 6.3a-f. Gaz Üfleme Koni Sistemi ve Bağlantı Parçaları¹⁰⁰


- İşlem sonucu sıvı metalin tahliyesi için (mal alma deliği) sürgü plaka (slide gate) sistemi mevcuttur. Burada yüksek sıcaklığa, termal şoklara dayanıklı olduğu gibi sürgü plaka sisteminin yüzeyleri yüksek mekanik dayanıma ve abrasif aşınma direncine sahip olmalıdır. Kaydırıcı özelliklere sahip olması istenir.

Genel olarak sürgü plaka sistemi Şekil 6.5'te görüldüğü gibi, bir mekanizmaya bağlı iç nozul, iki adet sürgü plakası ve kollektör nozuldan oluşmaktadır. Potalarda sıvı çeliğin deşarjı sırasında plakalardan biri sabit, diğeri hareket halindedir ve uzun süre sıvı çelik akışına maruz kaldığı için performansı belirleyen birincil unsur plakaların malzeme ve üretim teknolojisine bağlı termo-mekanik özellikleridir. Günümüzde birbirinden değişik ve birçok sayıda sürgü plaka sistemleri mevcuttur ve bunların hepsinin çeşitli şekillerde yerleştirilmiş sabit ve sürgülü plakaları bulunmaktadır.

Sürgü plaka sisteminde oluşabilecek hasarlar, Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Sürgü plaka sisteminde meydana gelen hasarlar; eriyik çelik akışı esnasında hızlı ısınmadan dolayı termal gerilme çatlakları, eriyik çelik akışından dolayı delik çapının deformasyonu, kayma yüzeylerinde korozyon ve pürüzlenmenin oluşması, çatlaklardan hava

 Şekil 6.4a-d. Gaz Üfleme Konileri Tipleri¹⁰⁰

 Şekil 6.5a-c. Pota Sürgü Plaka (Slide Gate) Sistemi, Uygulaması ve Örnekler³⁶


girişi ile oksidasyon oluşması gibi nedenlerdir. Tablo 6.1'de sürgü plaka sisteminde aşınma mekanizmaları, faktörleri ve önlemek için seçilmesi gereken refrakter özellikleri özetlenmiştir.

Şekil 6.6. Sürgü-Plaka Sisteminde Meydana Gelebilecek Hasarlar³⁶

 Tablo 6.1. Sürgü-Plaka Sisteminde Aşınma Mekanizmaları, Faktörleri ve Önlemek için Seçilmesi Gereken Refrakter Özellikleri³⁶

Aşınma Mekanizması	Bağlı olduğu faktörler	Sürgü Plaka Özellikleri
Yüzey hasarı	<ul style="list-style-type: none"> Oksidasyon Sürtünme kuvveti Sıvı metal penetrasyonu 	<ul style="list-style-type: none"> Oksidasyon direnci Mukavemet (yüksek MOR ve HMOR dayanımı)
Çatlak	<ul style="list-style-type: none"> Termal gerilmeler Dış yükler ve yüzeye etkiyen gerilme 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük termal genleşme katsayısı Düşük elastisite modülü
Korozyon	<ul style="list-style-type: none"> Sıvı çelik bileşimi Sıvı cüruf bileşimi Sıcaklık FeO içeriği CaO içeriği 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük SiO₂ içeriği Alümina Karbon/SiC Zirkonya Karbon/SiC

6.2 Refrakter Astar Sisteminin Tasarımında Bilgisayar Destekli Modelleme Çalışmaları

Refrakter astar sistemi, çalışma şartlarında bir çok mekanik ve termo-mekanik yüklere ve gerilmelere maruz kalmaktadır. Bilgisayar destekli modelleme/analiz çalışmalarının, bu alana uyarlanması; proses kontrolü, refrakter kalitelerinin geliştirilmesi, astar örüm tekniği ya da astarın geometrik tasarımına yönelik önemli öngörü sağlama olanakları sunmaktadır.

Bilgisayar destekli mühendislik modelleme ve analiz (CAD/CAE) yazılımları; Sonlu Elemanlar Yöntemi, Sonlu Farklar Yöntemi vb. gibi ileri matematik yöntemlere dayalı algoritmalar kullanılarak geliştirilmiştir. Bu yöntemler, fiziksel gerçekliğin ve yüklem şartlarının bir arada, matris yapıları içinde matematik diliyle ifade edilerek, eşitlik ve denklemleri ortaya konduktan sonra, sayısal analiz teknikleri yaklaşımlarıyla, problemin yakınsak çözüme ulaştırmayı olanaklı kılan yöntemlerdir.^{101,102,103}

Sonlu elemanlar yöntemi, teorik temellere dayalı bir matematiksel çözüm tekniğidir. Bu yöntemde amaç, problemin türü tanımlandıktan sonra problemin çözümünde katı modelin sonlu elemanlara (finite elements) bölünmesi gerekmektedir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi; elemanlar, her elemanın sınırında bulunan düğümlerle (node) birbirine bağlı olmalıdır. Bu yöntemde düğüm noktalarının yer değiştirmesi (nodal displacement) problem çözümünde bilinmeyenleri oluşturmakta ve problemin cinsine göre; sıcaklık, gerilme, yer değiştirme vb gibi fiziksel büyüklükleri ifade etmektedirler. Düğüm noktalarının yer değiştirmesine bağlı olarak, elemanların yer değiştirmesini tanımlayabilecek olan şekil fonksiyonu belirlenerek problemin türüne uygun model oluşturu-

lması, bu yöntemle yapılacak çözümlerde uygulanması gereken işlem adımlarını oluşturmaktadır.

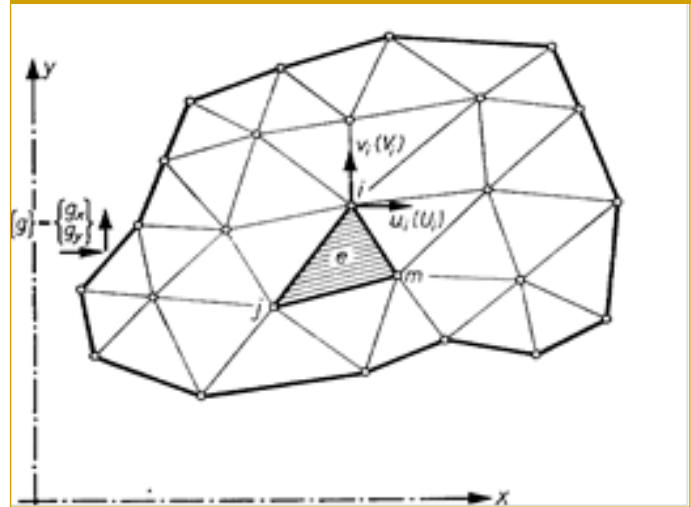
$$[K] \cdot \{a\} = \{f\}$$

Bu eşitlikte; [K], katılık (stiffness) matrisini, {a}, düğüm noktası bilinmeyenleri (sıcaklık, yer değiştirme, vb.) vektörlerini, {f} ise yük vektörünü ifade etmektedir.^{101,102}

Hesaplamalarda malzemenin yapısına, geometrisine ve yüklem durumunun gerektirdiği durumlara en uygun elemanın seçimi oldukça önemlidir. Bu seçim sırasında gerçeğe en yakın sonucu bulabilmek için, katı modeli en iyi tanımlayacak eleman türünün seçilmesi gereklidir. Örneğin problem 2D çözümü uygunsa 2D-elemanlar, 3D uygunsa 3D-elemanlar seçilmelidir. Ayrıca katı cismin geometrisi; tam dolu ise "solid eleman", kiriş ise; "beam eleman", boru ise; "pipe eleman", kabuk gibiyse; "shell eleman", temas yüzeyi ise "contact" elemanlardan oluşmalı ve bunların 2D veya 3D varyasyonu seçilmelidir (Şekil 6.8).¹⁰³

FE-modelleme tekniği içinde bazı önemli ayrıntılar ve kolaylıklar bulunmaktadır. Örneğin sistemde aksel simetrik "axisymmetrical" elemanlar bulunmaktadır. Bu elemanlar kullanılarak, aksel simetrik geometriye sahip katı modeller 3D yerine 2D in-

Şekil 6.7. Düzlem (2D) Gerilme/Yer Değiştirme Halindeki Bir Katı Cismin; Sonlu Elemanlar (FE-Elements) Modeli ve Düğümlerinin (Nodes) Şematik Gösterimi 101 Problemlerin çözümünde verilen veriler ışığında basite indirgenmiş aşağıdaki eşitlik sistemi kullanılmaktadır.


 Şekil 6.8. Çeşitli 2D ve 3D Katı Eleman Tipleri (solid elements)¹⁰³

PLANE Elements		SOLID Elements	
PLANE121 2-D 8-Node Electrostatic Solid 8 nodes 2-D space DOF: VOLT		SOLID226 3-D 20-Node Coupled Field Solid 20 nodes 3-D space DOF: UX, UY, UZ, TEMP, VOLT	
PLANE162 Eşitlik 2-D Structural Solid 4 nodes 2-D space DOF: UX, UY, VX, VY, AX, AY		SOLID227 3-D 10-Node Coupled Field Solid 10 nodes 3-D space DOF: UX, UY, UZ, TEMP, VOLT	
PLANE182 2-D 4-Node Structural Solid 4 nodes 2-D space DOF: UX, UY		SOLID231 3-D 20-Node Electric Solid 20 nodes 3-D space DOF: VOLT	
PLANE183 2-D 8-Node Structural Solid 8 nodes 2-D space DOF: UX, UY		SOLID232 3-D 10-Node Tetrahedral Electric Solid 10 nodes 3-D space DOF: VOLT	
PLANE223 2-D 8-Node Coupled Field Solid 8 nodes 2-D space DOF: UX, UY, TEMP, VOLT		SOLID236 3-D 20-Node Electromagnetic Solid 20 nodes 3-D space DOF: AZ, VOLT	
PLANE230 2-D 8-Node Electric Solid 8 nodes 2-D space DOF: VOLT		SOLID237 3-D 10-Node Electromagnetic Solid 10 nodes 3-D space DOF: AZ, VOLT	
PLANE233 2-D 8-Node Electromagnetic Solid 8 nodes 2-D space DOF: AZ, VOLT		SOLID272 4- to 48-Node General Axisymmetric Solid (KEYOPT(2) = 3) DOF: UX, UY, UZ	

celeme yapılarak, işlemler basitleştirilebilmektedir (Şekil 6.9 ve 6.10).^{101,102,103}

Son yıllarda; bir çok Sonlu Elemanlar (Finite Elements) yazılımları geliştirilmiştir. Nastran, Abaqus, Ansys, Autodesk Simulation, COMSOL Multiphysics, CosmosWorks, MatLab, LS-Dyna vb. gibi genel amaçlı yazılımların dışında sıvı metal döküm süreçlerine hakimiyetiyle bilinen MAGMA, Flow Cast ya da gaz/sıvı akışı CFD problemlerine özgü Fluent yazılımları bulunmaktadır. Bilimin sağladığı bu olanaklar, reel ekonomiye önemli katkılar sunmaktadır. Zira elde edilen sağlıklı öngörü ve bilgiler sayesinde; imalat kalitesi, zamanı ve verimi oldukça yükseltilmiştir. Başka bir avantajı ise; denenmesi olanaksız olayların benzetimi ile benzersiz ve hayati bilgiler elde edebilmek mümkün olmaktadır.

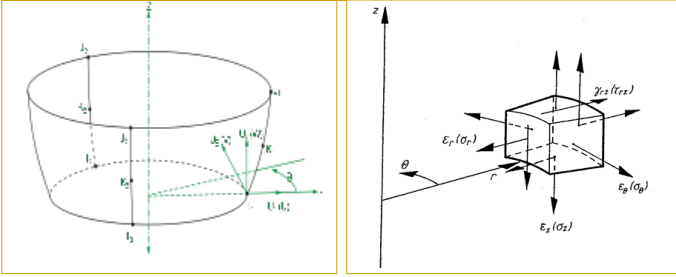
Sonlu Elemanlar Yöntemine dayalı yazılımlar arasında belki de en popüler olanı ANSYS'tir. Geçmiş daha eskiye dayandığı için po-

pularitesi ve tecrübesi bundan kaynaklanmaktadır. Genel olarak bir FE-analizi çalışması yürütülürken aşağıdaki işlem adımları yerine getirilmelidir.¹⁰³

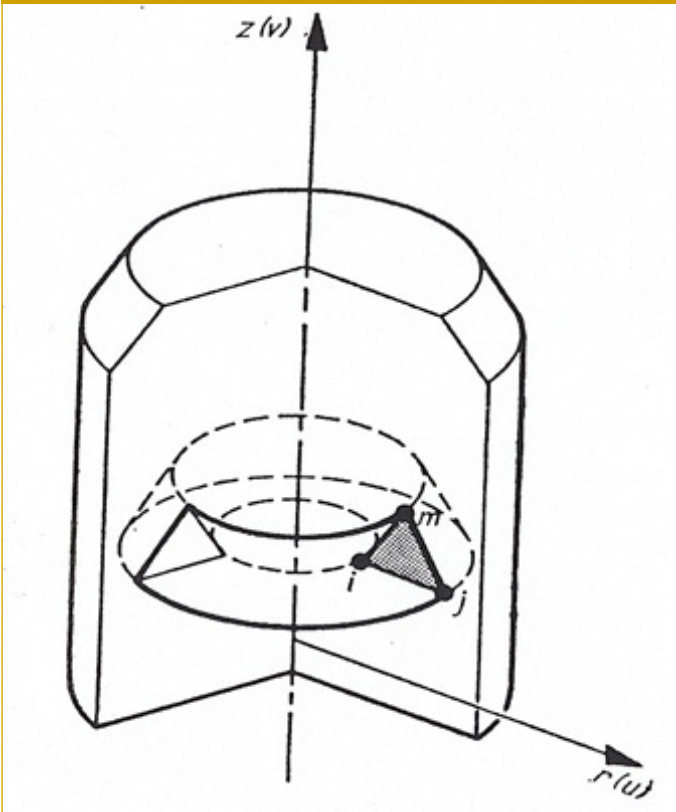
- Ön işlemler (pre-processing)
 - Geometrik Modelinin Oluşturulması (CAD, solid modeling),
 - Malzeme Modelinin Oluşturulması,
 - Sonlu Elemanlar Modelinin Oluşturulması (mesh generation),
 - Yükleme şartları ve çevre koşullarının tanımlanması (boundary conditions)
- Çözüm (solve)
- Son işlemler (post-processing)

Sonlu Elemanlar Analizi kullanılarak refrakter astar örümü ve proses modellemesine dönük önceki çalışmalarımızdan örneklerle devam ederek, somut örnekler verelim.

Şekil 6.9. Eksenel Simetrik FE-Analizinde Gerilme/Şekil Değişirme Durumu^{101,103}



Şekil 6.10. Eksenel Simetrik Bir Katı Modelde Kullanılan Eksenel Simetrik Eleman¹⁰¹

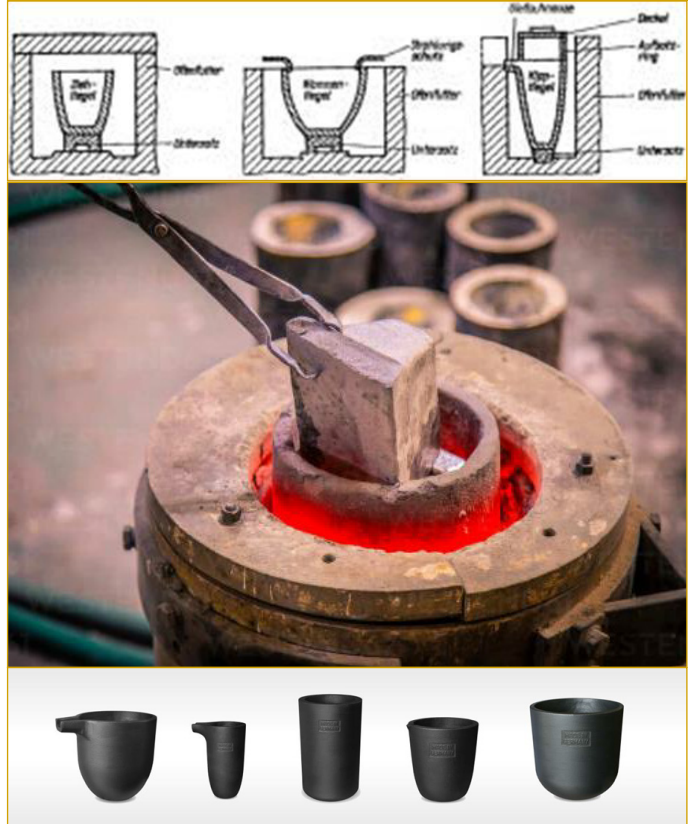


SiC-Grafit Esaslı Bir Demirdışı Ergitme Potasının Termomekanik Davranışının Sonlu Elemanlar (Finite Elements) Analizi

Alüminyum, bakır, altın, platin vb. demirdışı metal alaşımlarının ergitme ve döküm işlemleri için nispeten küçük üretimhanelerde (Şekil 6.11) Grafit, SiC/Grafit esaslı çeşitli potalar kullanılmaktadır.⁸¹

Bu çalışmada, Mammut-Wetro GmbH BM-CPC750 model XO tipi¹⁰⁴ ürünü olan bir SiC/Grafit potasının termomekanik modellemesi çalışılmıştır. Bu potalar, DIN 2.1293 CuCrZr¹⁰⁵ gibi demir dışı

Şekil 6.11a-c. Pota Ocaklarının Şematik Çalışma Prensibi ve Demirdışı Ergitme Pota Örnekleri^{81,104}



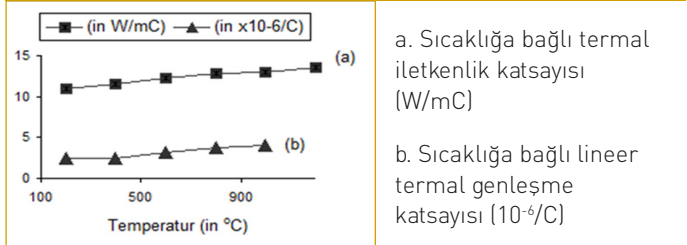
metal ergitme/döküm uygulamaları için endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Pota, yukarıda açıklandığı gibi bir eksenel simetrik geometriye sahiptir. Bu nedende pota, 2D modellenmiştir. Geometrik model (CAD), FE-Ağ oluşturma (mesh generation) ve FE-Analizi (hesaplamalar ve son işlemler) gibi modelleme aşamalarının tamamında ANSYS-FE yazılımı¹⁰³ kullanılmıştır.

Potanın kimyasal yapısı; ağ. -%33,50 SiC, -%33,45 Grafit, -%10 C bağlayıcı ve -%13-20 indirgeyici metal tozlarından ve cam yapıcı flux malzemelerinden oluşmaktadır. Analizde kullanılan malzeme özellikleri sıcaklığa bağlıdır. Isı transferinin hesaplanması

için ısı iletkenlik ve termo-mekanik hesaplama için ısı genleşme katsayısı, elastisite modülü ve Poisson oranı gibi malzeme parametreleri yazılıma girilerek, Malzeme Modeli oluşturulmaktadır. Pota malzemesine ait sıcaklığa bağlı önemli fiziksel verileri Şekil 6.12'de gösterilmektedir.

Potanın geometrik modeli ve boyutsal detayları Şekil 6.13a.'da gösterilmektedir. Şekil 6.13b.'de ise 2D-FE modeli, eleman tipini ve model istatistikleri verilmektedir. Modelde iki farklı eleman tipi kullanılmıştır. Durağan (steady-state) ısı transferi hesabı için; düğüm başına 1 bilinmeyişi olan 2D eksenel simetrik-4-köşe-8-düğümli "Plane 78" eleman tipi, bağlantılı termomekanik analiz (coupled field analysis) için; düğüm başına 2 bilinmeyeşeye sahip "plane 78" in aynı geometrisine ve düğüm sayısına sahip "Plane 83" eleman tipi kullanılmıştır.

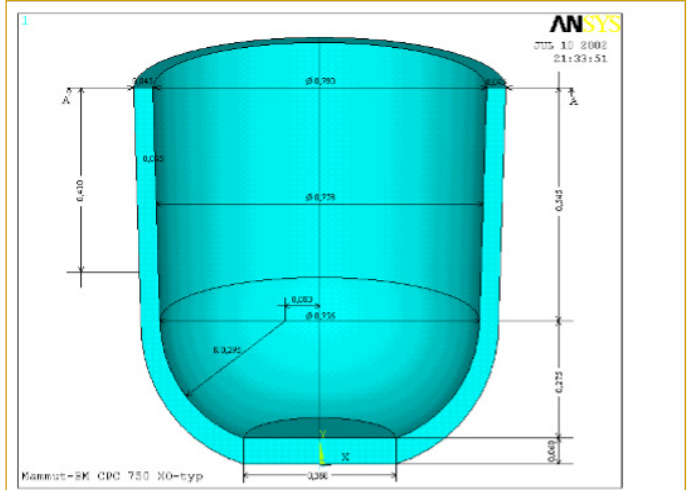
Şekil 6.12. SiC/Grafit Potanın Sıcaklığa Bağlı Fiziksel Özellikleri^{106,107}



Steady-state Isı Transferi Analizi

İlk olarak steady-state ısı transferi hesaplaması yapılmıştır. Hesaplamaya başlamadan önce sınır koşullarının tanımlanması (boundary conditions) ve belirtilmesi gerekir. Ortam çalışma şartını yerine getirmesi için sınır koşullarından ilki; pota duvarının dış ve iç yüzeylerine etkiyen sıcaklıklardır. Bu tür pota ocaklarında dış yüzeye etkiyen alt-yanda doğalgaz ısıtım bir tüyer bulunmaktadır. Bu nedenle dış yüzeyde alt taraftan yukarıya doğru azalan sıcaklık aralığı ~1350°C à 1250 °C arasındadır ve iç yüzeyde ~1150 °C'lik alaşımın ergime sıcaklığı elde edilmektedir. Bu şartlara uygun olarak gerçekleştirilen steady-state FE-ısı transferi analizi gerçekleştirilmiş ve sonucu Şekil 6.14'te sergilenmiştir. Burada pota duvarında çalışma şartlarında meydana gelen sıcaklık dağılımları görülmektedir.

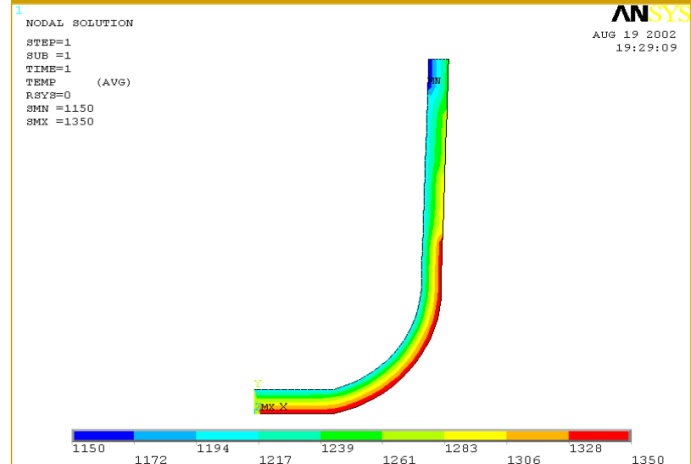
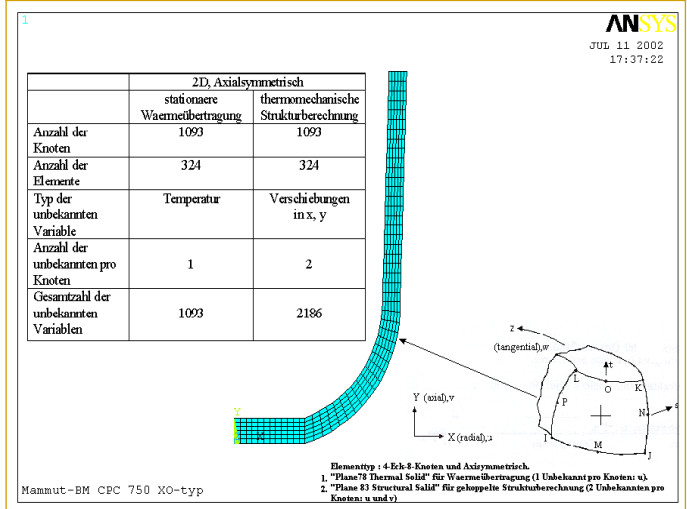
Şekil 6.13a-b. SiC/Grafit Potanın; a. Geometrik Modeli (m) ve b. FE-modeli^{106,107}



Bağlantılı termal/yapısal analiz (coupled field thermal/structural analysis)

Steady-state ısı transferi analizinin ardından elde edilen sonuçlar, termomekanik bağlantılı yapısal analiz (coupled field thermal/structural analysis) için yükleme şartı (boundary conditions) olarak kullanılmaktadır. Termomekanik analizde hesaplama için aynı geometrik model kullanılmıştır. Ancak bu defa "plane 78" termal elemanların yerine aynı özelliklerde 2-değişkenli "Plane 83" yapısal eleman tipine çevrim (switch işlemi) yapılmıştır.

Şekil 6.14. Çalışma Sıcaklığında SiC/Grafit Pota Astarında Oluşan Sıcaklık Dağılımı^{106,107}



İlk olarak termal gerilme ve yer değiştirmeler için termomekanik yapısal analiz hesaplanmıştır. Şekil 6.15.a, nodal termal gerilmeleri ve dağılımını ve Şekil 6.15.b ise termal deformasyon sonucu oluşan düğüm noktası yer değiştirmeleri (nodal displacements) ve dağılımını göstermektedir. Şekil 6.15. b'de görüldüğü gibi üstte pota ağız bölgesinde maksimum yer değiştirmeler meydana gelmekte ve burada astar dışa doğru kıvrılmaktadır.¹⁰⁶

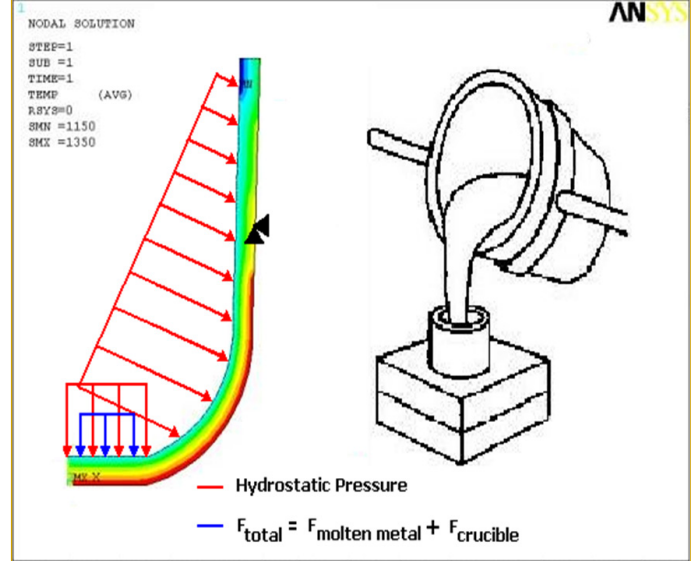
Potadaki sıvı bakır alaşımı, pota duvarında düşük de olsa doğal olarak bir hidrostatik gerilme oluşturur. Ergitme işlemi bitiminde, potanın dış orta duvarlarından vinç/kanca ile kaldırılarak döküm yapılırken, hidrostatik etki ve beraberinde total gerilmeler artar. Şekil 6.16'da görüldüğü gibi, vinçle kaldırılan pota üzerine etkiyen ek kuvvetler, sıvı metalin hidrostatik basıncı, potanın kendi ağırlığı ve sıvı metalin ağırlığıdır. Tüm bu yüklemelerin etkisi, analiz içinde eksenel simetrik koşullar altında yüklenme Şartları uygulanır. Daha önce ısı transferi analizinden elde edilerek sıcaklık dağılımı bilgilerinin içerecek Şekilde depolanmış olan, ".rth" dosyası, yeni analizde sıcaklık sınır koşulu olarak kullanılarak, bağlantılı yapısal analiz gerçekteştirilir. Pota duvarındaki düğüm noktalarının yer değiştirmelerinin (nodal displacements) dağılımı Şekil 6.17'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, vinçin potayı sardığı bölgede gerileme/genleşmeler, termal genleşmenin yönüne ters olup, termal gerilme/genleşmeyi az bir miktar azaltmaktadır. Maksimum total yer değiştirmeler ve

deformasyonlar, dikey olarak duran kaldırılmış potanın alt kısmında gerçekteştiği hesaplanmıştır.¹⁰⁷

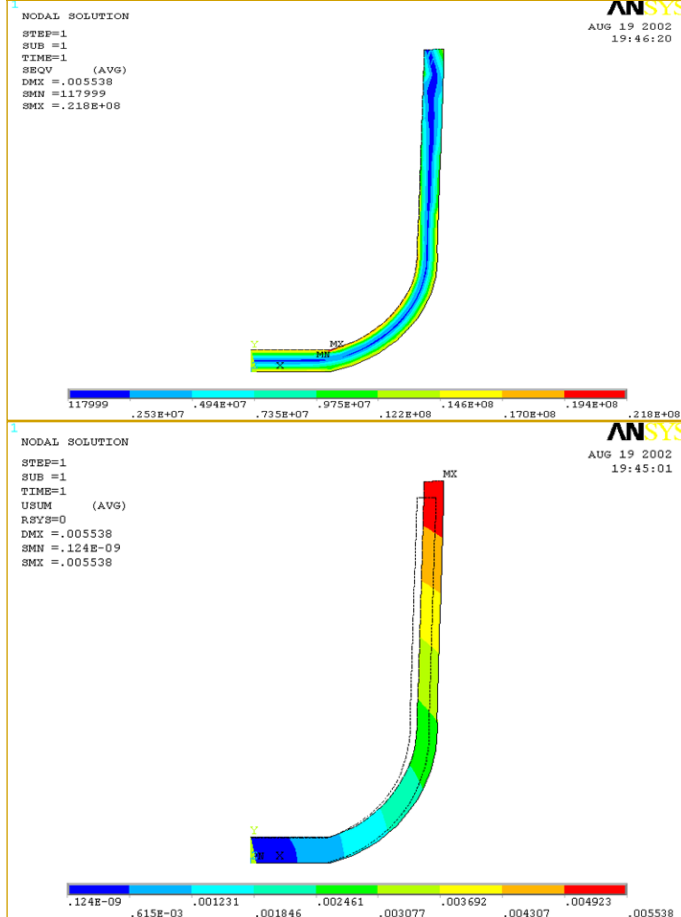
SE-Analizle Bir Cam Ergitme Fırını Refrakter Astarının Isı Transferi Hesaplamaları ve Sıvı Cam Akışının Refrakter Astar Üzerine Etkisinin

Şekil 6.18'de görülen bir cam fırınında cam harmanının ergitilmesi sırasında; sıvı cama etkiyen ısıyla oluşan konveksiyonlar, cam eriyiğinin türbülansına ve akış hareketlerine neden olmaktadır. Bu hareketler neticesinde, refrakter astar duvarında -özellikle sıvı cam seviyesinde- erozyona bağlı aşınma erken aşamada meydana gelmektedir. Bu çalışmada meydana gelen bu olay temelinde genel cam fırını refrakter astarın SE-analizi sonuçlarına bağlı olarak irdelemeler yapılmaktadır. Çalışmada kullanılan geometrik modeller, tipik bir cam fırınının ergitme havuzu bölümünde yer alan;

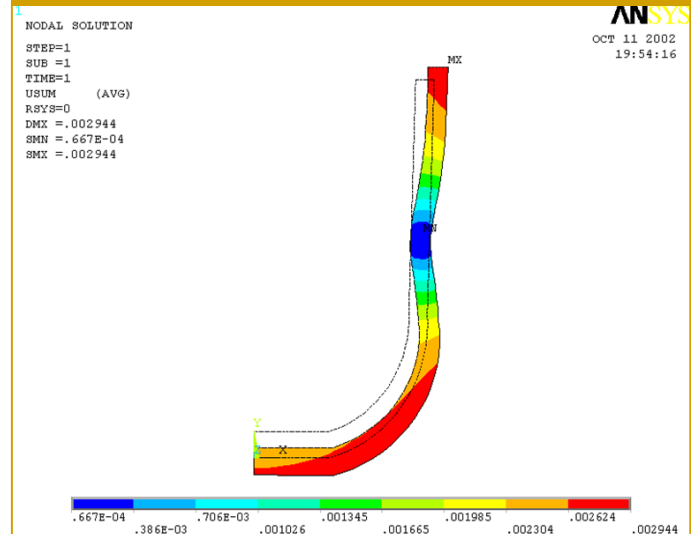
Şekil 6.16. SiC/Grafit Potanın Vinçle Kaldırıldığı Durumda Oluşan Hidrostatik Gerilmeler¹⁰⁷



Şekil 6.15a-b. a. SiC/Grafit Pota Duvarındaki Nodal Gerilme Dağılımı (N/m²) b. Nodal Yer Değiştirme Dağılımı (nodal displacements, m)¹⁰⁶



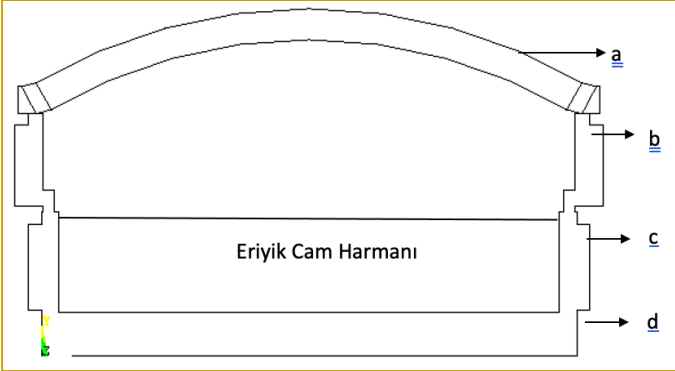
Şekil 6.17. SiC/Grafit Potanın Termal Gerilme Altında Vinçle Kaldırıldığı Sırada Toplam Gerilme ve Yer Değiştirmelerin Daęılımı¹⁰⁷



- Kemer,
- Üst yan,
- Camla temas yan ve
- Taban

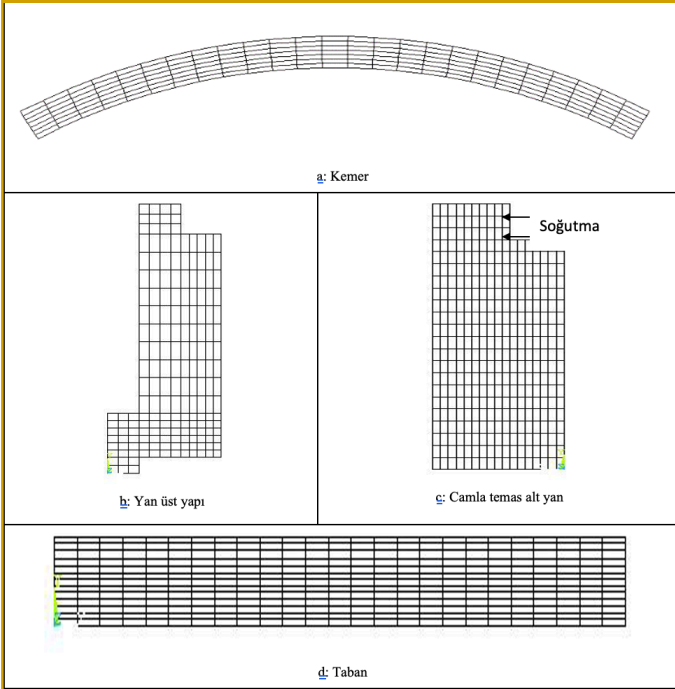
Kısımlarından oluşan refrakter astarlardır (Şekil 6.19.a). Ayrıca cam fırını ergitme havuzu içerisindeki eriyik cam harmanıdır (Şekil 6.19.b).

Şekil 6.18. Tipik Bir Cam Fırını Refrakter Astar Bölge ve Eriyik Cam Bölgesi¹⁰⁸



Sonlu elemanlar yazılımı olan Ansys kullanılarak gerçekleştirilen çalışma iki kısımdan oluşmaktadır:

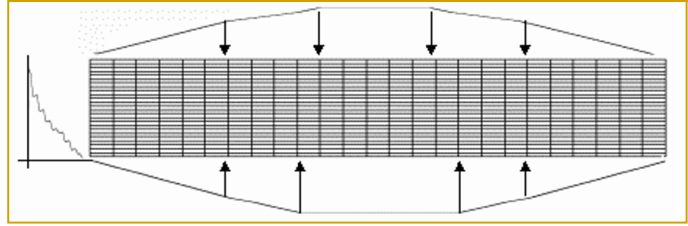
Şekil 6.19a-d. Cam Fırını Refrakter Astar Bölge ve Eriyik Cam Bölgesi¹⁰⁸



- İlk olarak cam fırınının değişik bölgelerindeki refrakter astarlarda meydana gelen ısı transferi hesaplamaları için steady-state termal analiz gerçekleştirilmiştir,
- İkinci kısımda ise sıvı cam içindeki akış hareketini modellemek için Ansys CFD flotran modülü kullanılmıştır.

Bu çalışmanın birinci kısmında fırın içi refrakter astar bölgeleri ayrı ele alınarak Şekil Şekil 6.19'da görüldüğü gibi her birinin sonlu elemanlar modeli hazırlanmıştır. Modeller oluşturulurken b, c, d bölgelerinde 2 boyutlu ve 4 düğüm noktalı elemanlar, a bölgesinde ise eğimli olması ve şeklin geometrik sınırlarının daha iyi tanımlanabilmesi için bu sefer 2D-8 nodlu elemanlar kullanılmıştır. Eriyik cam içindeki akışın modellenmesi esnasında ise oluşturulan ve Şekil 6.20'de görülen sonlu elemanlar modelinde ise 2D-4 nodlu sıvı elemanlar (fluid elements) kullanılmıştır.¹⁰⁸

Şekil 6.20. Sıvı Camın SE-Modeli ve Eriyik Cama Etkiyen Isıl Yük Şiddetleri Şematik Görünümü¹⁰⁸



Steady-state Isı Transferi Analizi

Sonlu elemanlar modelleri hazırlanan bu refrakter yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri ortaya konmuştur. Daha sonra, yükleme sınır şartı olan sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik özellikleri ve fırın iç ve dış yüzey sıcaklıkları belirlenmiştir. Fırın içinde kullanılan refrakterlerin buldukları bölge adı ve fırın iç yüzeyinden dışa doğru sıralanış numaralarına göre Tablo 6.2'de yer almaktadır. Literatürden⁴⁵ bu refrakterlere ait ısı iletkenlik bilgileri alınmıştır. Şekil 6.19-c'de görülen eriyik camla temas bölgesi refrakter astarın üst kısmı, -ok işaretleri ile belirtilen bölge ~ 30 °C hava ile soğutulmaktadır.

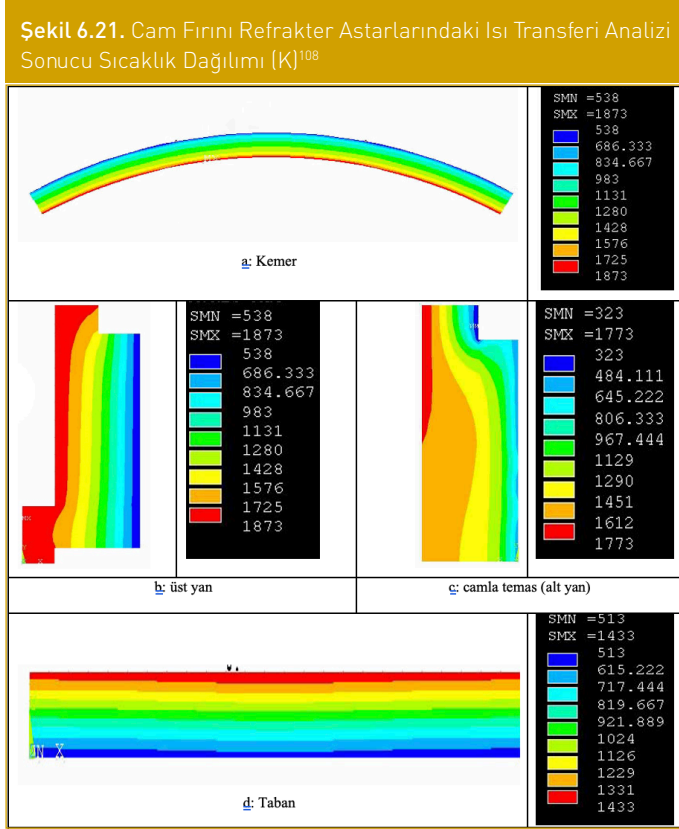
Tablo 6.2. Cam Fırını Refrakterleri ve Fırın İçi Astar Yerleşimi⁴⁵

Astarlama Bölgesi	Refrakterler (refrakterler içten dışa doğru sıralanmıştır)
a. bölgesi	Silika
	Silika izole
	Silika izole
b. bölgesi	AZS
	Şamot izole
	Silimanit izole
c. bölgesi	AZS
	Şamot
	Şamot izole
d. bölgesi	AZS
	AZS Harç
	Zirkon
	Şamot izole
	Şamot izole
	Şamot izole

Malzeme özellikleri ile fırın içindeki refrakter iç ve dış yüzey sıcaklıklarından oluşan sınır şartlarının ANSYS yazılımına yüklenmesi aşamasından sonra çözüm gerçekleştirilerek, cam fırını refrakter astarlarındaki, ısı reansferi ve sıcaklık dağılımı modellenerek Şe-

kil 6.21'de gösterilmiştir:

Steady-state Sıvı Akışı (fluid analysis) Analizi



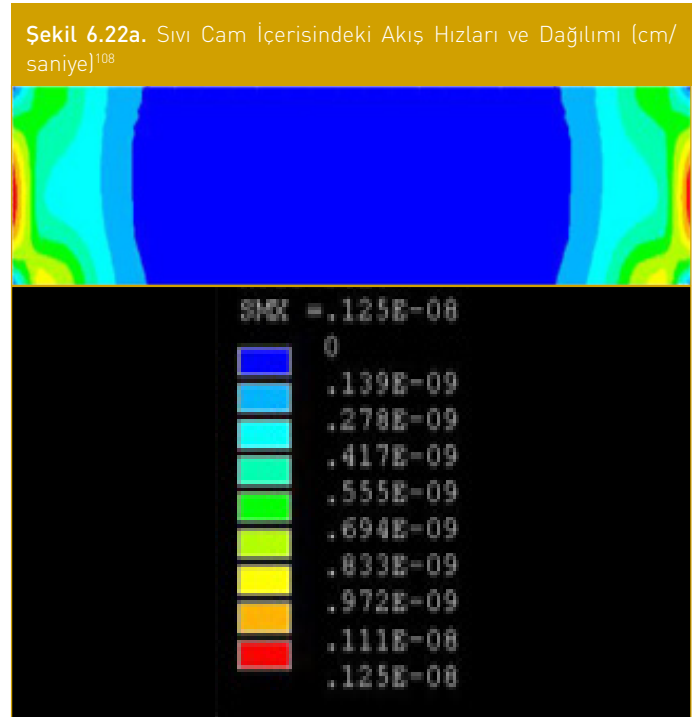
Sıvı camın temasta bulunduğu refrakter yüzeyine temas eden eriyik cam akışının x- ve y-doğrultusundaki akış hızı verileri; n_x ve n_y 'dir. Eriyik cam - refrakter astar duvarı temas yüzeyinde refrakter duvarına dik ve yatay durumda $n_x = 0$ cm/saniye, $n_y = 0$ cm/saniye olarak kabul edilmiştir. Sıvı camın sıcaklığa bağlı diğer verileri ise aşağıda verilen ampirik denklemlerle hesaplanmış ve malzeme bilgisi olarak yazılımda kullanılmıştır.⁴⁵ Bunlar;

- Isıl iletkenliğin sıcaklığa bağlı denklemi (W/cm-K)
 $5,566 - (0,0087 \cdot T) + (0,36 \cdot 10^{-5} \cdot T^2)$
- Eriyik camın viskozitesinin sıcaklığa bağlı denklemi (g/cm-saniye)
 $-1,58 + (0,4332 \cdot 10^4 T) + (0,248 \cdot 10^3 \cdot T^2)$
- Özgül ısı : 1300 J/g-K
- Yoğunluk (1400 °C 'de) : $0,235 \cdot 10^{-2}$ g/cm³

Yapılan cam akış analizi çalışması sonuçları, Şekil 6.22a ve b 'de sergilenmektedir. Bu sonuçlarla, ergimiş camın total akış hızları (n_{SUM}) ve dağılımı, sıvı camdaki akışın yönü (hız vektörleri) ve dağılımı bilgileri elde edilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, eriyik camla temas yüzeyine sahip refrakter yapısı yakınlarında, türbulans oluşturan konvektif sıvı cam akışlarının, $\sim 0,128 \times 10^{-8}$ cm/saniye hıza ulaştığı gözlenmektedir. Bu hız değeri elbette oldukça düşüktür. Bunun sebebi olarak, örnek verilen 2D-modelde sıvı camın çekiş hızlarının bu modelde kullanılmamasını sebep olarak

verebiliriz. Sıvı camın cam havuzunun eğimli bölgesine, mal alma deliğine doğru çekim hızlarının dahil edilmesiyle, analizin zamandan bağımsız (steady-state) değil, bilakis transient (zamana bağlı) dinamik CFD analizinin uygulanmasını gerekli kılmakta olduğunu bildirmek isterim. Bu örnek çalışmanın temel amacı, basitçe cam eriyiğinin, ergitme fırını içinde uğradığı türbulansın görüntülenmesi ve sıvı cam akışının refrakter duvarının hangi bölgesine atak ettiğini ve dolayısıyla maksimum refrakter erozyonunun nedeni olduğunun belirlenmesidir.

Şekil 6.22a.'da cam eriyik banyosunu üst orta bölgelerinden, c-bölgesine; sol duvara doğru saat yönüne ters, sağ duvara ise saat yönünde gelişen türbulans benzeri eriyik camın akış yönleri dikkat çekici bir sonuçtur. Nitekim cam fırını refrakter astarları arasında en hızlı aşınmalar, burada gözlenen erozyona bağlı aşınmalar olduğu pratikte bilinmektedir. Yapılan simülasyon, bu olgunun modellenebilmesini olanaklı kılmaktadır. Isı dağılımı sonuçlarında bu konuya ilişkin en dikkat çekici olan, c-bölgesinin dış üst kısımdan uygulanan soğutmanın etkisidir. Şekil 6.21'de görüldüğü gibi, c-bölgesindeki refrakter astarın hızlı soğuması istenmektedir. Nitekim eriyik cam seviyesine tekabül eden aşınma astarı bölgesinde soğutma sonucu sıcaklık, ~ 300 C daha düşük noktaya çekilebilmektedir. Böylece, eriyik cam viskozitesi arttırılarak erozif etkisinin azaltılması amaçlanmaktadır şeklinde yorumlanabilir.



Son olarak Şekil 6.23'te eriyik sıvı cam içerisindeki steady-state ısı transferi sonucu sıcaklık dağılımı verilmektedir. Doğal bir sonuç olarak ergimiş camın üst bölgelerinin maksimum sıcaklıklara ulaştığı görülmektedir.



Kaynaklar

1. Y. Erez, Refrakter Sanayisinin Genel Değerlendirmesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi*, 2010; 155: 20-25.
2. DPT. 2551 – ÖİK. 567, *Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakte)*, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001
3. Z. E. Erkmen, *Metalurji ve Malzeme Mühendisleri İçin Faz Diyagramları*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayınları; 2015.
4. U. Malayoğlu & A. Akar, *Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi*, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Köse ve Kızıl (ed.) İzmir, 21-22 Nisan 1995: 127-133.
5. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA) – Refrakter Killer: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/refrakter-killer-siferten> (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
6. M. Bilgiç, Magnezyum'un ve Çelik Yapım Refrakterlerinin Geleceğine Kısa Bir Bakış, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi*. 2002;127: 43-48.
7. Industrial Minerals Staff, Magnesite and Magnesia in Turkey, Industrial Minerals, Monday, 25 January 2016, No. 580, ISSN 0019-8544.
8. A. Yılmaz & M. Kuşcu, Manyezit Yataklarının Oluşumu, Sınıflandırılması, Kullanım Alanları ve Kalite Sınıflandırılması, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 2021;28 (1): 65-72.
9. R. Yıldız & N. Erdoğan, Manyezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi, Kütahya, 1995
10. ERDEMİR A.Ş., Erdem Kumas Manyezit İçin Satın Alma Anlaşmasını İmzaladı. <https://www.erdemir.com.tr/kurumsal/medya/basin-bultenleri/erdemir-kumas-manyezit-icin-satin-alma-anlasmasini-imzaladi/> (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
11. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA) – Manyezit, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/manyezit> (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
12. G. Turanlı, *Kütahya Manyezit Cevherlerinin Kalsinasyon Davranışı*. [Yüksek Lisans Tezi] İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü; Haziran 2001.
13. Sarkar, R. (2023). *Refractory Technology: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). CRC Press. [Crossref]
14. Roberto Trombetta, Sugar Factory [Fotoğraf] Flickr. https://www.flickr.com/photos/massimo_riserbo/50205374602 (Görüntüleme Tarihi: 13.11.2023)
15. L. B. Rangel, *Process Design and Simulation of Propylene and Methanol Production through Direct and Indirect Biomass Gasification*. [Yüksek Lisans Tezi] Alabama: Auburn University Chemical Engineering. 2016
16. A. Bilge, C. Yaman & N. Sarıoğlu, *Turkey's Magnesite for Production of Fused Magnesia, Properties and uses in refractory applications*, 60th Int. Colloquium on Refractories 2017 – Refractories for Metallurgy. Ekim. 2017. Aachen, Almanya: Eurogress.
17. G. Qi, F. Shan, Q. Li & J. Yu, *Energy Saving by Applying 3000kVA Electric Arc Furnace in Fused Magnesia Production*, Mat. Sci. Forum. 2013;749: 299-302. [Crossref]
18. Fused Manyezit (Ergitilmiş Manyezit). KÜMAŞ A.Ş., http://www.kumasref.com/fused-manyezit-ergitilmismanyezit,KT_398.html (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
19. Kalsine Manyezit (CM). KÜMAŞ A.Ş., http://www.kumasref.com/kalsine-manyezit-ccm,KT_399.html (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
20. Sinter Manyezit (DBM). KÜMAŞ A.Ş., http://www.kumasref.com/sinter-manyezit-dbm-,KT_397.html (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
21. Sinter Manyezit (DBM). Konya Krom Manyezit A.Ş., https://www.konyakrom.com/sinter_manyezit.html (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
22. T. Gömeçli, Erdemir A.Ş. Tuğla Örme Müdürlüğü İç Hizmet Yayını, Temmuz 1991
23. B. Orbay, *Sol-Jel Yöntemiyle Üretilmiş Alüminanın Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi*, [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul: İÜC Fen Bilimleri Enstitüsü; 2017
24. A. Yelten, B. Orbay & S. Yılmaz, Seeding effect: impact and consequences on the characteristics of sol-gel derived α -Al₂O₃, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2021;52(10): 1364-1374. [Crossref]
25. TMMOB, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Alüminyum Komisyonu. *Alüminyum Raporu* (EK-16). Ankara; 2006. 24. Dönem Çalışma Raporu
26. Bayer Process. https://en.wikipedia.org/wiki/Bayer_process (Görüntüleme Tarihi: 28.05.2022)
27. B.E. Yoldas, Alumina sol preparation from alkoxides, *American Ceramic Society Bulletin*. 1975;54(3): 289-290.
28. Kaşgöz, Bazı Metal Oksit-Silisyum Dioksit (MxOy-SiO₂) Sistemlerinin Sol-Gel Metodu ile Oluşumunun ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. [Doktora Tezi] İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1992.
29. Wright JD & Sommerdijk NAJM. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications* (1st ed.). CRC Press; 2011.
30. Yelten, *Üç Boyutlu Yazıcılar için Biyoseramik Kompozit Tozu Üretimi ve Karakterizasyonu*, [Doktora Tezi] İstanbul: İÜC Fen Bilimleri Enstitüsü; 2010
31. S.T. Sevinçtaş, *Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi*, [Yüksek Lisans Tezi] İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü; 1993.
32. X. Huang, G. Meng, Z. Huang & J. Geng, Preparation of Unsupported Alumina Membrane by Sol-Gel Techniques, *J of Membrane Sci*. 1997;133(2):145-150. [Crossref]
33. A. E. Geçkinli, *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul: TÜ Matbaası; 1992
34. A. Yelten, *Sol-jel Yöntemi ile Üretilmiş Alümina / Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin Özellikleri ve Karakterizasyonu*. [Yüksek Lisans Tezi]. İÜC Fen Bilimleri Enstitüsü; 2010
35. A. Yelten, S. Yılmaz & FN. Oktar, "Sol-Gel Derived Alumina-Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate Porous Composite Powders", *Ceramics International*. 2012;38:2659-2665. [Crossref]
36. SÖRMAŞ Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş (SÖRMAŞ), <https://www.sormas.com.tr/> (Görüntüleme Tarihi: 04.06.2022)
37. Encapsulation. CJTech. <http://www.cjtech.co.kr/Process%20Principles%20Encapsulation.htm> Görüntüleme Tarihi: 04.06.2022)
38. Didier-Werke. *Feurefest Technik, Feuerfeste Baustoffe und Eigenschaften*. Didier Werke AG Wiesbaden; 1974.
39. Ferrous Kamara Tipi. Sistem Teknik A.Ş., <https://www.sistemteknik.com/ferrous/kamara-tipi/> (Görüntüleme Tarihi: 04.06.2022)
40. R.M. German, P. Suri, & S.J. Park, Review: liquid phase sintering. *J Materials Science*. 2009;44:1-39. [Crossref]
41. S. Tanaka, Solid State Reactions and Sintering, J. Hojo (eds) *Materials Chemistry of Ceramics*, Springer. 2019: 45-74. [Crossref]
42. Mullit Refrakter Tuğlalar. Ateş Tuğla Ltd. Şti., <http://www.ates-tugla.com.tr/mullit-refrakter-tuglalar.html>, (Görüntüleme Tarihi: 04.06.2022)
43. S. Yılmaz & Z.E. Erkmen, Creep of hard porcelain during firing, *American Ceramic Society Bulletin*, 2007;86(8): 9301-9306.
44. A. M. Guzmán, P. Rodríguez, E. Sereno & A. Zojomo, Development of AZS Refractories for the Glass Industry. 2006:2.
45. ŞİŞECAM A.Ş., <https://www.sisecam.com.tr/tr> (Görüntüleme Tarihi: 04.06.2022)
46. S. Yılmaz, Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag, *Ironmaking & Steelmaking*. 2006;33(2):151-156. [Crossref]
47. E. Yılmaz & S. Yılmaz, Investigation of properties of boehmitic sol coated graphite added alumina-low cement castables. *J of Ceramic Processing Research*. 2013;11(1): 56-60.
48. O. Uylas, G. Yanık, B. Özdemir & M. Timuçin, *Reçine Grafitezasyonu ile Üstün Özelliklere Sahip, Reçine Bağlı, Düşük Karbonlu MgO-C Tuğlalarının Geliştirilmesi*, EFRS 6th Iron and Steel Symposium, May 25, 2017
49. A.S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen & S. Aydın, The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks, *Ceramics Int.*, 2008;34(2): 323-330. [Crossref]

50. I.E. Campbell, E.M. Sherwood, *High-Temperature Materials and Technology*, John Wiley and Sons, Inc. 1967.
51. Kalpaklı Y, Kahraman C, Kaşgöz A, Erzi E & Durmuş Ç., Sol-Jel Yöntemiyle Oksit Seramik Kaplanmış Grafit Katkılı Alumina-Spinel Dökülebilir Refrakter Üretimi ve Geliştirilmesi, Suat Yılmaz, Yürütücü, 106M318 Tübitak Projesi: 2006 - 2008
52. E. Yılmaz, *Sol-jel Yöntemi Kullanılarak Oksit Seramikle Kaplanmış Grafit Katkılı Yüksek Alüminalı Spinel Refrakterlerin Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. [Yüksek Lisans Tezi] İstanbul: İÜC Fen Bilimleri Enstitüsü; 2007
53. S. Yılmaz, Y.K. Kalpaklı & E. Yılmaz, Synthesis and characterization of boehmitic alumina coated graphite by sol-gel method, *Ceramics Int.*,2009;35 (5): 2029-2034. [Crossref]
54. O. Yazıcı, *Sol-jel ile Üretilmiş Spinel Katkılı Düşük Çimentolu Alüminalı Dökülebilir Refrakterlerin İncelenmesi*. [Yüksek Lisans Tezi] İstanbul: İÜC Fen Bilimleri Enstitüsü; 2008
55. H.E. Huiqing, *Optimization of Antioxidant Additives in Carbon - Containing Castables*. [Ph.D. Thesis]. Universite De Montreal; 2002
56. S. Zhang & W.E. Lee, Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories, *Journal of the European Ceramic Society* 2001; 21(13): 2393-2405. [Crossref]
57. C. G. Aneziris, J. Hubalkova & R. Barabás, Microstructure Evaluation of MgO-C Refractories with TiO₂-and Al-additions, *J of the European Ceramic Society*,2007; 27(1):73-78. [Crossref]
58. Tabular Other Aggregates. Almatıs, <https://www.almatis.com/market-en/refractories/tabular-otheraggregates/> [Görüntüleme Tarihi: 04.06.2022]
59. U. Karakaş, Kalsiyum Alüminatın Spinel Esaslı Dökülebilir Refrakterlerde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü; 2004
60. G. Büchel, X. Liu, A. Buhr & J. Dutton, Review of tabular alumina as high-performance refractories material, *Interceram Refractories Manual*. 2007: 6-12.
61. European Patent Application EP 0 109 741, European Patent Office: Process for producing fused alumina products, 30.05.1984 [EP0109741]
62. M. N. Sarıdede & B. Birol, Özel Alüminalar-1; Kalsine Alüminalar, TMMOB, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi*. 2005;141:25-30.
63. Calcined Aluminas. Almatıs, <https://www.almatis.com/market-en/refractories/calcined-aluminas/> [Görüntüleme Tarihi: 08.06.2022]
64. Reactive Aluminas. Almatıs, <https://www.almatis.com/market-en/refractories/reactive-aluminas/> [Görüntüleme Tarihi: 08.06.2022]
65. W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons; 1976
66. F.Ryshkewitch & D. Richerson, *Oxide ceramics*. Academic Press; 1985
67. M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch, Spinel: In situ versus Preformed- Clearing the Myth, *Refractories Worldforum*. 2010;2 (2): 89-93.
68. E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, E. Zinngrebe, S.R. van der Laan & V.C. Pandolfelli, Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al₂O₃ MgO refractory castables, *Ceramics Inter.*, 2012;38(3): 2243-2252. [Crossref]
69. Dispersing Aluminas. Almatıs, <https://www.almatis.com/market-en/refractories/dispersing-aluminas/> [Görüntüleme Tarihi: 08.06.2022]
70. Wissen wächst. Durch Teilen. RefraAcademy, <https://www.refra-academy.com/de/> [Görüntüleme Tarihi: 04.06.2022]
71. Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories ASTM C401-91, ANSI Webstore. 2005 <https://webstore.ansi.org/standards/astm/astmc401912005>
72. TS EN ISO 1927-1. Refrakter ürünler - Şekillendirilmemiş - Bölüm 1: Genel bilgiler ve sınıflandırma, Türk Standartları Enstitüsü: 2013
73. W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K.G. Ahari, H. Sarpoolaky & C. Parr, Castable refractory concretes, *International Materials Reviews*. 2001;46(3): 145-167. [Crossref]
74. C. Göğtaş, *Kendi Kendine Yayılabilen Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterlerin Karakterizasyonu*, [Yüksek Lisans Tezi] İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü; 2004
75. S. Otraj, M.A. Bahrevar, F. Mostarzadeh & M.R. Nilforoshan, The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in Al₂O₃-SiC-C System, *Ceramics International*, 31 647-653, 2005 [Crossref]
76. F.Esanu. *Self flowing refractory castables: study of the hydraulic bond and ceramic matrix formation*. [Ph.D. Thesis] The University of British Columbia; 2000
77. Ateş Refrakter Ltd. Şti., <http://www.atesrefrakter.com/> [Görüntüleme Tarihi: 12.06.2022]
78. TS EN ISO 1927-2:2012, Refrakter ürünler - Şekillendirilmemiş - bölüm 2: Deneyler için numune alma Türk Standartları Enstitüsü: 2013
79. S. Yılmaz, *Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Çelik Potası Refrakter Astarının İncelenmesi ve Geliştirilmesi*. [Doktora Tezi] İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü; 1998
80. H. Salmang & H. Scholze, *Keramik, Teil: 2*, Springer Verlag1; 1982. [Crossref]
81. W. Schulle, *Feuerfeste Werkstoffe*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
82. TS 618 EN 993-12. Yoğun refrakter mamuller- Deney metotları- Bölüm 12: Pirometrik koni eşdeğeri (refraktelik) tayini, Türk Standartları Enstitüsü. 2000.
83. G. Karhut, Monolithische Pfannenzustellung bei VOEST- Alpine Stahl Linz GmbH Betriebserfahrungen und metallurgische Ergebnisse, *Veitsch-Radex Rundschau*, Heft:1-2, 494-511, 1994
84. TS EN ISO 1893, Refrakter ürünler - Yük altında refrakterliğin tayini - Sıcaklık artışı diferansiyel yöntem, Türk Standartları Enstitüsü: 2009
85. TS EN 993-19. Yoğun şekillendirilmiş refrakter mamuller - Deney yöntemleri - Bölüm 19: Fark yöntemiyle ısıl genleşme tayini, Türk Standartları Enstitüsü: 2005
86. TS EN 993-11.Yoğun, şekillendirilmiş refrakter ürünler için deney yöntemleri- Isıl şoka dayanımın tayini, Türk Standartları Enstitüsü: 2009
87. TS EN 993-1. Refrakter ürünler-Yoğun ve şekillendirilmiş-Deney metotları-Bölüm-15: Kızgın tel (paralel) metodu ile termal iletkenlik tayini. Türk Standartları Enstitüsü.
88. TS EN 993-1, Yoğun refrakter mamuller için deney metotları-Kısım 1: Kaba yoğunluk, görünür porozite ve hakiki porozitenin tayini. Türk Standartları Enstitüsü.
89. TS EN 993-18, Refrakter ürünler - Yoğun, şekillendirilmiş - Deney metotları - Bölüm-18: Taneli malzemelerin yığın yoğunluğunun vakum altında su metoduyla tayini, Türk Standartları Enstitüsü: 2004
90. TS EN 993-5, Refrater- Ürünler- Yoğun şekillendirilmiş- Deney metotları- Bölüm 5: Soğuk kırılma mukavemetinin tayini. Türk Standartları Enstitüsü: 2020
91. B. Alpdoğan, *Magnezya Esaslı Kendinden Akmalı Dökülebilir Refrakterlerin Özelliklerinin İncelenmesi*, [Yüksek Lisans Tezi] İstanbul: İÜC Fen Bilimleri Enstitüsü; 2020
92. TS EN 993-6, Yoğun şekilli refrakter mamuller için deney metotları-Kısım 6: Ortam sıcaklığında kırılma dayanımı tayini. Türk Standartları Enstitüsü: 2019
93. TS 4975 EN 993-7, Refrakter ürünler-Yoğun şekillendirilmiş-Deney metodu-Bölüm: 7 Yüksek sıcaklıklarda kırılma dayanımının tayini. Türk Standartları Enstitüsü: 2000
94. ASTM C1446-19, Standard Test Method for Measuring Consistency of Self-Flowing Castable Refractories, last updated. iTeh Standards: 2019
95. CEN/TS 15418:2006 Methods of test for dense refractory products - Guidelines for testing the corrosion of refractories caused by liquids, iTeh Standards: 2009
96. TS 6276, Refrakter tuğlalar-Yüksek sıcaklıkta curuf atağına mukavemet karşılaştırması deneyi pota metodu, yürürlükten kalktı. Türk Standartları Enstitüsü: 2019

97. C.E. Kurban, E. Erzi & S. Yılmaz, A novel approach for quantitative measurement of the slag penetration area in refractories by using computer aided image analysis, *Materials Testing*, 2011;53(10): 629-633, 2011 [Crossref]
98. Alpdoğan, B. & Yılmaz, S., [2023]. Self-flow, physical, mechanical and slag corrosion properties of Magnesia-based castable refractories containing tabular Alumina. *J Of The Faculty Of Engineering And Architecture Of Gazi University*, 2023;38(4) 2477-2486. [Crossref]
99. S. Yılmaz, Vergleich zwischen MgO-C-steinen und MgO-Al₂O₃-spinnell gießmassen als verschleißfutter für stahlgießpfannen, *Keramische Zeitschrift*, 1999;51(8): 636-638.
100. Gaz Üfleme Tuğlaları. Metamin A.Ş., <http://www.metamin.com.tr/gaz-ufleme-tuglaları/> (Görüntüleme Tarihi: 08.06.2022)
101. O.C. Zienkiewicz, *Methoden der Finiten-Elemente*, Carl Hanser Verlag, München; 1975
102. K.-J. Bathe, *Finite-Elemente-Methoden*. Berlin. Springer Verlag; 1986
103. Learning Resources. ANSYS. <https://www.ansys.com/academic/learning-resources> (Görüntüleme Tarihi: 08.06.2022)
104. Mammut Wetro AG, <https://www.mammut-wetro.de/Home> (Görüntüleme Tarihi: 08.06.2022)
105. ASM Handbook: Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International: 1992.
106. S. Yılmaz, FEM-Untersuchung des thermomechanischen Verhaltens eines Siliciumcarbid-Graphit-Schmelzriegels. *Metall*. 2003;57:382-385, 2003
107. E. Erzi, & S. Yılmaz, Investigation of thermomechanical behavior of a SiC/Graphite crucible by fea while lifted by a crane, *Key Engineering Materials*, 2004;264-268:1009-1012, Trans Tech Publications. [Crossref]
108. S. Yılmaz, H.B. Özler & S. Özgen, Bir Cam Ergitme Fırınında Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Isı Geçişinin ve Cam Akışının Modellenmesi, V. Uluslararası Seramik Kongresi. Türkiye, 1 - 04 Eylül 2001: 242-247

