

**KORUND ESASLI DÖKÜLEBİLİR
REFRAKTERLERİN BAĞLAYICI MATRİKS
SİSTEMİNİN OPTİMİZASYONU VE KIRILMA
TOKLUĞUNUN İNCELENMESİ**

Hatice Şule ÇOBAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. C. Betül ABİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül, 2011

Bu tez çalışması BAPK-09.MUH.10 numaralı proje ile AKÜ tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KORUND ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN BAĞLAYICI
MATRİKS SİSTEMİNİN OPTİMİZASYONU VE KIRILMA TOKLUĞUNUN
İNCELENMESİ

Hatice Şule ÇOBAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. C. Betül ABİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül, 2011

TEZ ONAY SAYFASI

Hatice Şule Çoban tarafından hazırlanan “Korund Esaslı Dökülebilir Refrakterlerin Bağlayıcı Matriks Sisteminin Optimizasyonu ve Kırılma Tokluğunun İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili madde uyarınca 15/09/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. C. Betül ABİ

Başkan : Prof. Dr. Ömer Faruk EMRULLAHOĞLU İmza
Mühendislik Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. C. Betül ABİ İmza
Mühendislik Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR İmza
Teknik Eğitim Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

15/09/2011

Hatice Şule ÇOBAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KORUND ESASLI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN BAĞLAYICI MATRİKS SİSTEMİNİN OPTİMİZASYONU VE KIRILMATOKLUĞUNUN İNCELENMESİ

Hatice Şule ÇOBAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. C. Betül ABİ

Demir-çelik, çimento, seramik v.d. sektörlerde fırın malzemelerinden kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin kullanımı artmıştır. Refrakterin ömrünü etkileyen en önemli iki faktör korozyon ve termal şok dayanımıdır. Bu iki faktörü de önemli derecede belirleyen bağlayıcı matrikstir. Çeşitli tane boyutu dağılımı, belirli özgül yüzey alanı, kristal boyutlarına sahip reaktif alüminalar bağlayıcı matriks sistemin önemli bileşenidir.

Yapılan çalışmalar iki aşamadan oluşmaktadır; birinci aşamada yerli hammadde gibsitten $[Al(OH)_3]$ reaktif alümina üretilmiştir. Bu üretilen reaktif alümina bağlayıcı matriks sistemi olarak yüksek alümina esaslı dökülebilir refrakterlerde kullanılmıştır ve matrisi geliştirmek için fiziksel özelliklere göre optimum şartlar belirlenmiştir. İkinci aşamada ise optimum şartlar elde edildikten sonra hazırlanan dökülebilir refrakterlerin reolojik davranışları, hacim ağırlığı, açık porozite gibi fiziksel özellikleri, termal şok dayanımı, üç nokta eğme mukavemeti, basma mukavemeti ve ASTM E-399 Standardı'na göre kırılma tokluğu belirlenmiştir. Sonuç olarak üretilen reaktif alümina ile hazırlanan refrakter numunelerde ticari firmadan alınan numunelere göre daha yüksek kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir.

2011, xi + 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Reaktif Alümina, Korund, Dökülebilir Refrakterler

ABSTRACT

M.Sc Thesis

OPTIMIZATION OF BINDER MATRIX SYSTEM AT SELF FLOWING CASTABLE REFRACTORIES AND DETERMINATION OF FRACTURE TOUGHNESS

Hatice Şule ÇOBAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. C. Betül ABİ

The use of the self-flowing castable refractories as kiln material in processes like iron-steel, cement and ceramic production is on the rise. Studies on the binding matrix in these monolithic ceramics have also been the focus of research because of the important effect of the matrix on the thermal shock and corrosion resistance of these materials. Reactive alumina with different particle size distribution, specific surface area and crystal size are the important constituents of the matrix system.

The studies that have been practiced, consist of two steps; in the first step reactive alumina was produced from local raw material gibbsite $[Al(OH)_3]$. This reactive alumina used as binder matrix system in high alumina based castable refractory and optimum conditions was evaluated according to their physical characteristics. In the second step, physical characteristics such as rheological behaviours, bulk density, open porosity and thermal shock resistance, bending and compressive strength and fracture toughness in accordance with ASTM E-399 standard were determined. Finally, K_{Ic} values of the refractory samples which was prepared from our reactive alumina were higher than that of commercially available samples.

2011, xi + 76 sayfa

Key Words: Reactive Alumina, Gibbsite, Castable Refractories

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, beni yönlendiren, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU' na ve tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. C. Betül ABİ Hocama teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin hazırlanmasında AKÜ BAPK-09.MUH.10 nolu proje ile destek veren Afyon Kocatepe Üniversitesine ve Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Deneylem sırasında laboratuvarlarını kullanmama olanak sağlayan AKÜ Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve AKÜ Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne,

Çalışmalarım sırasında her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her koşulda yanımda olan, benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok kıymetli babama, anneme, ablama ve kardeşime sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Hatice Şule ÇOBAN

AFYONKARAHİSAR, 2011

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
%	Yüzde
L	Litre
m	Metre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
gr	Gram
kg	Kilogram
MPa	Megapaskal
N	Newton
ppm	Parts per million

Kısaltmalar

AKÜ	Afyon Kocatepe Üniversitesi
XRD	X-ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
ASTM	American Society for Testing and Materials
CA	Kalsiyum Alüminat

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Özet	i
Abstract	ii
Teşekkür	iii
Simgeler ve Kısaltmalar Dizini	iv
Şekiller Dizini	viii
Resimler Dizini	ix
Çizelgeler Dizini.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	4
2.1 Refrakter Malzemeler.....	4
2.1.1 Önemli Refrakter Malzemeler.....	4
2.1.1.1 Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler(Tuğlalar ve Plakalar).....	4
2.1.1.2 Şekilsiz Refrakter Malzemeler (Monolitikler).....	5
2.2 Dökülebilir Refrakterler.....	6
2.2.1 Dökülebilir Refrakterlerin Sınıflandırılması.....	8
2.2.1.1. Geleneksel Dökülebilir Refrakterler.....	8
2.2.1.2 Düşük ve Çok Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterler.....	9
2.2.1.3 Çimentosuz Dökülebilir Refrakterler.....	10
2.2.2 Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterler(Self Flowing Castable).....	11
2.3 Korund Esaslı Dökülebilir Refrakterler.....	13
2.4 Refrakter Endüstrisinde Kullanılan Alüminalar.....	15
2.4.1 Alümina.....	15
2.4.1.1 Boksit.....	16
2.4.2 Bayer Hidrat, Metalurjik Alümina ve Stok Alümina.....	17
2.4.3 Tabular Alümina ve Diğer Korund Agregalar.....	20
2.4.3.1 Tabular Alümina.....	20
2.4.3.2 Diğer Korund Agregalar.....	22

2.4.4 Kalsine Alüminalar.....	23
2.4.5 Reaktif Alüminalar.....	24
2.4.6 Kalsiyum Alüminat Çimentosu.....	26
2.4.7 Katkılar ve Dağıtıcı Alüminalar.....	27
2.4.8 Hidrate Olabilir Alümina Bağlayıcılar.....	27
2.5 Matriks İçin Alümina Tozları.....	28
2.6 Refrakterlerin Termal, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	31
2.6.1 Termal Özellikler.....	31
2.6.1.1 Termal Genleşme.....	31
2.6.1.2 Termal Şok Direnci.....	32
2.6.1.3 Isı İletkenliği.....	33
2.6.2 Fiziksel Özellikler.....	33
2.6.2.1 Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluk.....	33
2.6.2.2 Soğukta Basma Mukavemeti.....	34
2.6.3 Kimyasal Özellikleri.....	35
2.7 Kırılma Tokluğu.....	35
2.7.1 Seramiklerde Kırılma Tokluğunu Belirleme Yöntemleri.....	36
2.7.1.1 ASTM E399 Standardı.....	37
3. MATERYAL VE METOT.....	38
3.1 Düşük Soda Reaktif Alümina Üretimi.....	38
3.1.1 Üretimde Kullanılan Malzemeler.....	40
3.1.1.1 Seydişehir Gibsiti.....	40
3.1.1.2 Borik Asit.....	40
3.1.2 Toz Hazırlama.....	41
3.2 Üretilen Reaktif Alüminanın Dökülebilir Refrakterde Kullanımı.....	42
3.2.1 Deney Programı.....	42
3.2.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	43
3.2.2.1 1B Malzemesi.....	43
3.2.2.2 AKÜ Reaktif Alümina.....	43
3.2.2.3 Dispersan Alüminalar.....	43
3.2.3 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	46

3.2.3.1 Refrakter Karışımların Kendiliğinden Akıcı Özelliklerinin Belirlenmesi.....	46
3.2.3.2 Dispersan Cinsinin ve Miktarının Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyler.....	46
3.2.3.3 Optimum Su Miktarını Belirlemek İçin Yapılan Deneyler.....	48
3.2.3.4 Optimize Edilen Şartlara Göre Yapılan Deneyler.....	49
3.2.4 Numunelere Uygulanan Testler.....	51
3.2.4.1 Refrakter Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	51
3.2.4.2 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı.....	51
3.2.4.3 Soğukta Basma Dayanımı.....	53
3.2.4.4 Termal Şok Dayanımı.....	53
3.3 Dökülebilir Refrakterin Kırılma Tokluğunun İncelenmesi.....	54
3.3.1 Deney Programı.....	54
3.3.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	55
3.3.2.1 Şekillendirme.....	55
3.3.2.2 Kurutma.....	56
3.3.2.3 Sinterleme.....	56
3.3.3 Kırılma Tokluğu Ölçümü.....	56
4. BULGULAR.....	58
4.1 Refrakter Karışımların Kendiliğinden Akıcı Özelliklerinin Belirleme Deney Sonuçları.....	58
4.2 Dispersan Cinsinin ve Miktarının Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deney Sonuçları.....	59
4.3 Optimum Su Miktarını Belirlemek İçin Yapılan Deney Sonuçları.....	59
4.4 Optimize Edilen Şartlara Göre Yapılan Deney Sonuçları.....	60
4.4.1 Su Emme Sonuçları.....	60
4.4.2 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı Sonuçları.....	62
4.4.3 Basma Dayanımı Deney Sonuçları.....	63
4.4.4 Termal Şok Dayanımı Deney Sonuçları.....	65
4.5 Kırılma Tokluğu Sonuçları.....	66
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	68
6. KAYNAKLAR.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Dökülebilir refrakterlerin (betonların) sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.2 Normal sodalı bayer hidratin kalsinasyonu.....	19
Şekil 2.3 Tabular ve ergimiş alümina tanesinin mikroyapıları.....	21
Şekil 2.4 Maksimum paketlenme yoğunluğu için sürekli tane boyut dağılımı (logaritmik).....	29
Şekil 2.5 Maksimum paketlenme yoğunluğu için sürekli tane boyut dağılımı (yarı-logaritmik).....	29
Şekil 2.6 Matriks için alümina tozların tane boyut dağılımları.....	31
Şekil 2.7 Bazı refrakter tuğlaların termal genleşmeleri.....	32
Şekil 2.8 ASTM Standardına göre numune şekli.....	37
Şekil 3.1 Seydişehir gibsitinin borik asit katkısıyla yıkanarak reaktif alümina üretimi.....	39
Şekil 3.2 %1,5 Borik asit katkılı numunenin XRD analizi.....	44
Şekil 3.3 %1,5 Borik asit katkılı numunenin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 3.4 Akıcı özelliklerin belirlenmesinde kullanılan koni.....	46
Şekil 3.5 Deney programı.....	49
Şekil 3.6 Numunelerin yönleri.....	54
Şekil 3.7 ASTM E399 Standardına göre hazırlanacak numunenin şekli.....	55
Şekil 4.1 Üç nokta eğme dayanımı sonuçlarının karşılaştırması.....	63
Şekil 4.2 Basma dayanımı sonuçlarının karşılaştırması.....	64
Şekil 4.3 Termal şok öncesi ve termal şok sonrası ortalama ultrases şiddetleri....	66
Şekil 4.4 Kırılma tokluğu değerlerinin karşılaştırması.....	67

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Döküm yöntemiyle şekillendirme.....	50
Resim 3.2 Kurutma ve sinterleme sonrası numunelerin görünüşü.....	51
Resim 3.3 Üç nokta eğme dayanımı cihazı.....	52
Resim 3.4 Basma dayanımı cihazı.....	53
Resim 3.5 Numunelerin sinterleme sonrası görünüşü.....	56
Resim 3.6 Numunelerin teste tabi tutulduğu andaki görünüşü.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Seydişehir gibsitinin kimyasal analizi ve analiz yöntemleri.....	40
Çizelge 3.2 Borik asitin kimyasal analizi.....	40
Çizelge 3.3 Katkı madde miktarı.....	41
Çizelge 3.4 Dispersan alüminaların reçete üzerindeki özellikleri.....	45
Çizelge 3.5 Deneyleerde kullanılan dispersan alüminaların bileşimleri.....	45
Çizelge 3.6 Deneyleerde kullanılan dispersan alüminaları.....	45
Çizelge 3.7 Dispersan miktarını ve cinsinin etkisini belirlemek için hazırlanan reçeteler.....	47
Çizelge 3.8 Basf firmasının ürettiği FS10 dispersanın kullanıldığı reçeteler.....	47
Çizelge 3.9 Dispersan miktarı optimizasyonu.....	48
Çizelge 3.10 Su miktarı optimizasyonu.....	48
Çizelge 3.11 Optimize edilen şartlar göre hazırlanan reçete.....	49
Çizelge 3.12 AKÜ reaktif alümina ile hazırlanan 1. reçete.....	54
Çizelge 3.13 AKÜ reaktif alümina ile hazırlanan 2. reçete.....	55
Çizelge 3.14 Ticari firmadan alınan reaktif alümina ile hazırlanan reçete.....	55
Çizelge 4.1 Kullanılan dispersanların akma değerleri.....	58
Çizelge 4.2 Su emme sonuçları.....	60
Çizelge 4.3 110°C'kurutulmuş numunelerin su emme sonuçları.....	61
Çizelge 4.4 1000°C'de pişirilmiş numunelerin su emme sonuçları.....	61
Çizelge 4.5 1500°C'de sinterlenmiş numunelerin su emme sonuçları.....	61
Çizelge 4.6 Bulk yoğunluğu sonuçları.....	61
Çizelge 4.7 110°C'de kurutulmuş numunelerin 3 nokta eğme dayanımı sonuçları.....	62
Çizelge 4.8 1000°C'de pişirilmiş numunelerin 3 nokta eğme dayanımı sonuçları.....	62
Çizelge 4.9 1500°C'de sinterlenmiş numunelerin 3 nokta eğme dayanımı sonuçları.....	62
Çizelge 4.10 110°C'de kurutulmuş numunelerin basma dayanımı sonuçları.....	63
Çizelge 4.11 1000°C'de pişirilmiş numunelerin basma dayanımı sonuçları.....	64
Çizelge 4.12 1500°C'de sinterlenmiş numunelerin basma dayanımı sonuçları.....	64

Çizelge 4.13 Termal şok öncesi ultrases sonuçları.....	65
Çizelge 4.14 Termal şok sonrası ultrases sonuçları.....	65
Çizelge 4.15 Kırılma tokluğu sonuçları.....	67

1.GİRİŞ

Refrakter malzemelerden olan şekilsiz (monolitik) refrakterin üretimi ve kullanımı dünyada her geçen gün artış göstermektedir. Monolitik refrakterler uygulama şekline göre; dövme harçları, döküm harçları, püskürtme harçları, sıvama ve örgü harçları olarak gruplandırılır. Bu grupta uygulama şekli harçların tane boyutu dağılımı, tane büyüklüğü ve bağlayıcı tipi ile bağıntılıdır. Bazı harçlar granüle olarak bağlayıcı konulmadan uygulanır ve yerinde sinterlenir. Monolitik refrakterlerden döküm yöntemi, özellikle kendiliğinden akıcı dökülebilirler (self flowing castables) son yıllarda çok başarılı olduğu için geniş kullanım alanı bulmuştur. Geleneksel refrakter dökülebilirler vibrasyon tekniğiyle örülürler ve tiksotropik özellikler gösterirler. Tiksotropik bünyenin sıvılaşması ve yoğunlaşması için pnömomatik veya elektriksel vibratörler gereklidir. Çünkü su ile karıştırdıktan sonra bünye yarı kuru veya akışkan değildir. Tiksotropik dökülebilirler fazla su verildiğinde (ki dar sütunlarda ve/veya karmaşık şekillerde fazla su gereklidir) iri ve ince taneler homojen olmayan dağılım gösterir, yani karışım bozulur. Fazla su ayrıca fiziksel değerleri ve mukavemeti düşürür. Bu tip monolitik refrakterler metalurjik agregalarda infiltrasyona ve korozyona karşı düşük dayanım gösterirler.

Şekilsiz olarak da adlandırılan monolitik refrakterlerden kendiliğinden akıcı dökülebilirler zor çalışabilen bölgelerde, ince kalınlıklarda, karmaşık yapılarda kullanılır. Kendiliğinden akıcı dökülebilirlerin uygulama alanı, özelliklerinden dolayı tiksotropik dökülebilirlerin kullanıldığı tüm yerlerdir. Yani, yüksek sıcaklık agregaların monolitik örüm ve tamirlerinde ve ayrıca vibrasyonsuz refrakter şekil-parçaların üretiminde kullanılır. Yüksek sıcaklık agregalar olarak tecrübelerle göre asidik/bazik refrakter ürünlerle örülen özellikle metalurjik potalar, işlem ve taşınım kapları, ergitme tesisleri, çimento/ kireç endüstrisinin yüksek sıcaklık tesisleri sayılabilir. Son yıllarda demir-çelik, çimento, metal endüstrilerinde ve çöp yakma tesislerinde monolitik refrakterin kullanım oranının arttığı dikkati çekmektedir. Daha ekonomik oluşu ve önceki eski refrakterin üzerinde kolay ve sağlam yapışması özelliğinden dolayı tamir harcı olarak da kullanıma elverişli olması diğer avantajlarıdır. Demir-çelik sektöründe refrakter malzeme, enerji ve personel masraflarını azaltmak ve iş korunması için yeni tip refrakterler ve yeni örme teknikleri geliştirilmiştir.

Gerek kolay uygulanışı ve gerekse daha uzun ömürlü, dolayısıyla ekonomik olduğu kadar termo mekanik özellikleri üstün kendiliğinden akıcı dökülebilirler geliştirilmiştir. Kendiliğinden akıcı dökülebilirlerin kolay kullanımı için belirli reolojik özelliklere ve akışkan davranışlara sahip olmaları gerekir. Bu özellikler ve davranışlarda tane boyutu dağılımı önemli rol oynar. Bu maddelerin tane boyutu dağılımlarının çalışabilirliğe önemli etkisi vardır. Kalsine alüminanın özgül yüzey alanı su gereksiniminde; tane yapısı, boyut dağılımı ve yüzey aktivitesi akışkanlıkta; tane boyutu matriksin yoğunluğunda; kristal büyüklüğü yüksek sıcaklıklardaki mukavemetlerde; çözülebilen alkalilerin miktarı su miktarında, serleşme süresinde ve yüksek sıcaklık özelliklerinde önemli derecede rolü vardır.

Kendiliğinden akıcı dökülebilirin avantajları vibrasyonun ortadan kalkması, karmaşık şekilli, ince ve zor ulaşılan bölgelerde kolayca kullanımı, düşük su miktarı, eski refrakterin üzerine hemen çok iyi yapışması (ki bu tamir malzemesi olarak da uygunluk sağlar), optimum donma süresi, üstün mukavemetleri ve uzun ömürlü olmasıdır. Hızlı ve kolay uygulanabilir ve yüksek değerli diğer refrakter betonların yanında daha ekonomik ve uzun ömürlüdür. Tamir için gerekli malzeme miktarı diğer geleneksel refrakter betonlara göre daha düşüktür, personel ihtiyacı oldukça azdır, çalışma şartları daha iyidir, tamir süresi daha kısadır. Üretime % 50 'ye kadar tasarruf sağlar.

Dökülebilirin gerekli koşulları sağlaması için onun reolojik davranışların tam bilinmesine bağlıdır. Kendiliğinden akıcı dökülebilirin akma davranışı kalsiyum alüminat çimentosunun tane boyutu ve morfolojisinden, dağıtıcı tipinden de önemli ölçüde etkilenir. Ünlversal sıvılaştırıcı olmadığından her sistem için optimum dağıtıcı maddesi deneysel olarak saptanır. Reolojik araştırmalarla minimum su kullanılarak optimum akışkanlık özelliğine sahip kendiliğinden akıcı dökülebilir üretilir. Refrakterlerde refrakter agregaların birbirleriyle çok iyi bağlanması malzemenin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Son yıllarda araştırmalar refrakter agregaların bağlanma sistemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü refrakter malzemedeki en zayıf yerler agregaların birleştiği yerlerdir. Özellikle cürufaların ve sıvıların korozyona uğrattığı ve termal şoktan dolayı çatlakların başladığı yerler buralardır. Önceleri bağlayıcı olarak daha çok tek bileşenli komponent kullanılıyordu, bugün ise çeşitli

reaktif ve kalsine alüminalar, amorf silikalar, kalsiyum alüminatlar vd. bağlayıcı matriks sistem olarak dikkati çekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, Seydişehir alüminası ve $Al(OH)_3$ 'den yapılan çalışmalarla optimize edilen şartlarda üretilecek reaktif alüminaların bağlayıcı matriks bileşeni olarak kullanılmasıyla geliştirilen alümina ve alüminatların bağlayıcı matriks olarak yüksek alüminalı korund esaslı dökülebilir refrakterlerde kullanımı ve malzeme özelliklerine etkilerinin belirlenmesidir. Optimum fiziksel özelliklere sahip bağlayıcı matriks sistemlerin refrakter malzemelerde optimum mekaniksel davranışlarının belirlenmesi ve endüstriye transferinin sağlanmasıdır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Refrakter Malzemeler

Geleneksel olarak; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplanmasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden ve fiziksel-kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemelere “Refrakter Malzemeler” denilmektedir. Ancak bu tanımlanan özelliklere sahip metal ve alaşımlar refrakter malzeme tanımının dışında kalmaktadırlar. Refrakter malzemelerde bünye; sac kaplı tuğlalarda olduğu gibi metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen metal ve alaşım olamaz. Bu yüzden bu malzemeler ISO tarafından şöyle tanımlanmaktadır: “Refrakter Malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500 °C olan malzeme ve mamullerdir ” (DPT 2001).

Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir (DPT 2001) :

- Elektriği iyi iletmezler,
- Yük altında kırılığandır,
- Erime noktaları yüksektir,
- Havada stabildir. Oksidasyona maruz kalmazlar,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir.

2.1.1 Önemli Refrakter Malzemeler

Refrakter; kullanım yerlerinin özelliklerine ve beklenen şartlara uyum sağlamak üzere iki şekilde üretilmektedir (DPT 2001).

1. Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler (tuğla ve plakalar)
2. Şekilsiz Refrakter Malzemeler (monolitikler)

2.1.1.1 Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler(Tuğlalar ve Plakalar)

Şekillendirme; belli reçetelere göre hazırlanan harmanlar kullanım yerinde kaplaması

düşünülen refrakter örgünün şekline uygun dizayn edilen standart kalıplar [ISO (International Standard Organization), VDZ (Vereinigte Deutsche Zement)] ve özel şekilli kalıplar kullanılarak preslenir. Tuğla tiplerine göre kurutularak kimyasal bağlı, pişirilerek pişmiş, temperlenerek ziftli veya reçineli karbon bağlı tuğlalar üretilir (DPT 2001).

2.1.1.2 Şekilsiz Refrakter Malzemeler (Monolitikler)

Değişik refrakter agregalarının (şamot, kalsine boksit, ergitilmiş alümina, tabular alumina, sinter magnezit, vb.) uygun tane boyutuna kırılıp, gerekirse uygun bağlayıcılarla karıştırılarak elde edilen ürüne Monolitik Refrakter malzeme denir.

Son zamanlarda monolitik refrakter malzemeler yerleştirme ve tamirlerinin daha kısa sürede ve daha az iş gücüyle olması, yekpare oluşu, düşük ısı geçirgenlikleri, yüksek ısı şok dayanımları, maliyetlerinin düşük olması ve kullanım yerinde duruşların asgariye indirilmesiyle üretim ve kapasite artışlarını sağlaması nedenleriyle tuğlaların yerini almaktadır (DPT 2001).

Monolitik malzemeler aşağıdaki tiplere ayrılır:

Harçlar: Astar içinde tuğlaları birbirine yapıştırmak için kullanılan malzemelerdir.

Dökülebilirler: Hidrolik çimento veya kimyasal bağlayıcı ile hammaddelerin karışımı ile elde edilen refrakterlerdir. Bunlar su ile karıştırılarak, döküm metodu ile şekillendirilerek ocak astarlarında, fırınlarda ve benzeri yerlerde kullanılırlar.

Plastikler: Hammaddelerle plastik malzemelerin uygun oranda su ile karıştırılması ile elde edilerek kabaca şekillendirilen refrakterlerdir. Bazı durumlarda kimyasal ilaveler düşük sıcaklıkta karışımın sertleşmesi için yapılır.

Tabanca karışımları: Duvar ve yapıların yüzeylerinin üzerine tabanca yardımıyla püskürtülerek sıkılan refrakterlerdir. Soğuk ve sıcak tamir için kullanılmak üzere iki

çeşidi bulunur.

Dolgu karışımları: Isıtmadan sonra oluşan seramik bağların yardımıyla güçlendirilmiş granüler refrakterlerdir. Dolgu karışımları daha az plastikliğe sahiptir ve havalı tokmak yardımı ile yerleştirilirler.

Slinger karışımları: Slinger makinası ile yerleştirilen refrakterlerdir.

Yama malzemeleri/Kaplama malzemeleri: Kontrollü partikül boyutuna sahip ve refrakter harç malzemelerine benzer özellik gösteren refrakterlerdir. Bunların yama ve kaplama uygulamalarında kullanımı kolaydır.

Hafif ağırlıktaki dökülebilirler: Hidrolik çimento ve hafif ağırlığı olan gözenekli yapıya sahip hammaddelerin birbirleriyle karıştırılmasıyla elde edilen refrakterlerdir. Bunlar su ile karıştırılırlar ve döküm metodu ile şekillendirilirler. Ocak astarlarında, fırınlarda ve benzeri yerlerde kullanılırlar (Dombaycı 2007).

2.2 Dökülebilir Refrakterler

Monolitik refrakterler ailesinde dökülebilir refrakterler, 30 yıldır önemli bir şekilde gelişmekte ve büyümekte olan geniş bir materyal grubunu kapsar. Basit karışımların aksine bugün dökülebilir refrakterler kompleks ve teknik formasyonlar içerirken, yoğun uğraş gerektiren farklı varyasyonlarla bir çok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Bu zaman diliminde dökülebilir refrakterler pazar payı kazanmış, farklı örnekleri tuğla ve şekilli refrakterin yerini almış; uygulama kolaylığı ve yüksek performansı ile birçok uygulamanın refrakter tercihi haline gelmiştir (Schacht 2004).

Dökülebilir beton refrakterler, agregaların ve bağlayıcı faz veya matrisin bileşimi olarak tanımlanabilir. Genellikle dökülebilir beton refrakterlerin özelliklerinden birçoğunun (başta reoloji ve priz davranışı olmak üzere) matris tarafından sağlandığı kabul edilmektedir. Dökülebilir malzemeler ile matris özellikleri arasındaki bu korelasyon, aşağıdaki özelliklerin göz önüne alınması ile varsayılabilir:

- Dökülebilir malzeme içindeki agregalar, rijit bileşenlerdir ve akış süreci sırasında yalnızca matris (100 µm'den küçük partiküllerin oluşturduğu kısım) viskoz deformasyona maruz kalır. Bu nedenle dökülebilir malzemelerde reolojik davranış matrisin karakteristikleri ile belirlenir. (Matris miktarı ne kadar fazla ise akış sırasında agregaların çarpışması o derece önlenmiş olur.)
- Matrisi oluşturan partiküllerin yüzeyi, dökülebilir malzeme içinde katıların toplam yüzeyinin büyük bir kısmını oluşturur, bundan dolayı yüzey etkileşimlerinin önemli bir kısmı matris içinde gerçekleşmektedir.
- Dökülebilir malzemelerin en reaktif bileşenleri (kalsiyum alüminat çimentosu ve katkı maddeleri) matrisi oluşturan öğelerdir. Reolojik ve sertleşme karakteristiklerini etkileyen dökülebilir beton refrakterler içinde oluşması muhtemel kimyasal reaksiyonların önemli bir kısmı, bu yüzden matriste oluşmaktadır (Altun vd. 2007).

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 olduğu iskelet yapısıdır. Matris ve agrega refrakterin 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 önemli oranda etkilenmektedir.

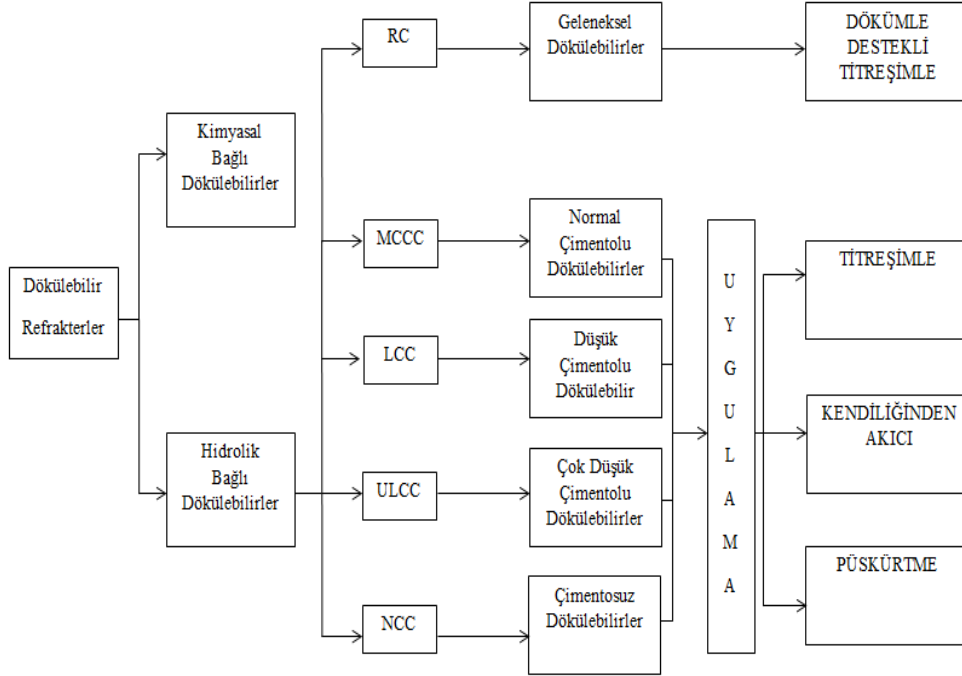
Tipik bir dökülebilir refrakter beton karışımında;

- Refrakter agrega (alümina, spinel, fused alümina, fused magnezya, vb.)
- Bağlayıcı (kalsiyum alüminat çimento)
- Akışkanlığı kolaylaştırıcı ve sinterlemeyi arttırıcı katkıları (reaktif alümina, mikro silika vb.)
- Karıştırıcı ortam olarak su ve diğer dispersan maddeler vb.

temel girdi malzemelerinden oluşmaktadır. %5 kadar su ile karıştırılan toz, akışkanlaştırılarak kalıpta şekillendirilmesiyle beton gibi dondurulmaktadır (Karakaş 2004).

2.2.1 Dökülebilir Refrakterlerin Sınıflandırılması

Dökülebilir refrakterlerin (betonların) sınıflandırılması Şekil 2.1 'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Dökülebilir refrakterlerin (betonların) sınıflandırılması (Schacht 2004)

2.2.1.1. Geleneksel Dökülebilir Refrakterler

Geleneksel dökülebilir refrakterler alüminalı çimentolarla bağlı refrakter agregalarından oluşmaktadır. Bu betonların özellikleri geniş olarak refrakter agreganın ve çimentonun seçimine bağlıdır. Geleneksel dökülebilir refrakterlerde % 15-30 kalsiyum alüminat çimentosu kullanılır.

Bu yüksek çimentolu dökülebilirlerin üç önemli dezavantajı vardır:

- İlk olarak, genellikle gözenekli ve açık yapıya sahiptirler çünkü yüksek çimento içeriğinden dolayı çok fazla suya ihtiyaç duyarlar ve bu da mukavemeti oldukça düşürür.
- İkinci olarak, geleneksel dökülebilirler orta sıcaklıklarda (çoğunlukla 538 °C ve 982 °C arası) çimentonun dehidrasyonu yüzünden mukavemette karakteristik bir düşüş gösterir. Mukavemetteki azalmanın olduğu sıcaklık aralığı tam olarak

belli değildir. Bu sıcaklık çeşitli faktörlere bağlıdır. Örnek olarak hidratların tipi ve oranı, tavlama sıcaklığı ve ısıtma rejimi gibi.

- Son olarak, geleneksel dökülebilir refrakterlerde mevcut kalsiyum oksit bulabildiği silika ve alüminyum oksit ile reaksiyona girer ve ergime sıcaklığı daha düşük bileşikler oluşturur. Oluşan sıvılar yüksek sıcaklıkta bağ mukavemetini ve korozyon direncini düşürür.

Pişirme sırasında su bünyeden uzaklaşır ve suyun yeri gözenek olarak boş kalır. Mukavemet, gözenek oranına bağlı olarak düşme gösterir. Su oranı belli bir değerin üzerinde ise basma dayanımı ile su oranı arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur. Su oranı belli bir oranın altında ise hidratasyon reaksiyonları tamamlanamadığından mukavemet düşer (Göğtaş 2004).

2.2.1.2 Düşük ve Çok Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterler

Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin gelişimi; çimentonun, silika ve reaktif alümina gibi ince (1-100 µm) partiküllerle yer değiştirmesiyle 1970'lerde 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 (Otroj *et al.* 2005).

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 (Otroj *et al.* 2005).

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 gerekenden daha fazla miktarda CaO içermektedirler (Esanu 2000).

Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (ULCC-ultra low cement castable) % 4'den daha az kalsiyum alüminat çimentosu ($\text{CaO} < \% 1,5$) ve bunların bağlayıcı sistemleri silika ve reaktif alümina gibi çoğunlukla ince partiküllerden oluşmaktadır. Bu tipteki bağlayıcı sistem ile düşük ergime noktalı fazların oluşumunun azaltılması ve yüksek sıcaklıktaki mukavemette artışların elde edilmesi sağlanmaktadır. Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler, çok iyi termal mekanik özelliklere sahiptirler, fakat düşük çimento içeriği nedeniyle ayarlama zamanının uzunluğu, ayarlama zamanını hızlandırıcıların kullanımı gerekli kılmaktadır. Bu dökülebilirlerin akışı bileşimin pH'ına ve mevcut olan empüritelerdeki küçük değişikliklere de çok duyarlıdır (Esanu 2000).

2.2.1.3 Çimentosuz Dökülebilir Refrakterler

Çimentosuz dökülebilir refrakterler (NCC - no cement castable), birçok sıvı pik demir ve sıvı çelikle temas uygulamalarında kullanılmaktadır. Dökülebilirin yapısındaki CaO kaynağının ortadan kaldırılmasıyla, yüksek sıcaklıklarda güvenle kullanılması artmıştır. Bunların fiziksel ve mekaniksel 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 cüruflara karşı daha iyi korozyon direnci göstermektedirler. Çimentosuz dökülebilir refrakterlerde çeşitli bağlayıcı sistemleri kullanılır. Bunlar; kil mineralleri, silika jeller, hidrate olabilen alüminalar ve fosfatlardır (Göğtaş 2004).

Çimentonun yerine, hidrate alümina kullanıldığında, yapıdaki mikro silikayla birleşerek müllit oluşumu sağlanır. Bu oluşum, yüksek sıcaklıklarda refrakterin mukavemetini geliştirmektedir. Fakat dökülebilirin yerleşme zamanını kontrol etmek için, kalsiyum alüminat çimentosunun küçük ilaveleri genellikle % 0,5 civarında hala gerekli

olmaktadır. Bunun nedeni, dökülebilir düşük hidrate alümina içeriğiyle yerleşmemektedir. Eğer hidrate alümina ilavesi arttırılırsa, yerleştirme başarısı artar. Bu durumda da iyi akışkanlık sadece aşırı su ile sağlanabilir ki, bu da gözenekliliği yükselterek, olumsuzluk yaratmaktadır (Göğtaş 2004).

Tüm bağlayıcı sistemlerinde olduğu gibi, hidrate alüminalarında kendine özgü problemleri ve dezavantajları vardır. Örnek olarak; nüfuz edilemeyen yapısından dolayı, düşük sıcaklıklarda, genellikle 200-300 °C civarında, patlayarak parçalanma riski bulunmaktadır. Bunun yanında α -alümina içerikli çimentosuz dökülebilirlerin sertleşmesi 18 °C yukarısındaki sıcaklıklarda başlatılmalıdır. Yoksa mukavemet tam olarak geliştirilememektedir. Son bir dezavantajı ise pahalı olmalarıdır (Göğtaş 2004).

2.2.2 Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterler (Self Flowing Castable)

Teorik olarak vibrasyon dökümde kullanılan refrakter malzemelerin birçoğu kendi kendine akabilen dökülebilirlerin üretimi için kullanılmaya uygundur. Fakat hafif ağırlıkta kendi kendine akabilen dökülebilirlerin (yığın yoğunluğu 1g/cm^3) hazırlanması genellikle zordur. Nedeni ise bu hammaddelerin özgül ağırlığı daha küçüktür ve hammadde içinde içi mikro tozlarla dolu olan birçok gözenek vardır (Dombaycı 2007).

Kendiliğinden akıcı dökülebilirlerin uygulama alanı, özelliklerinden dolayı tiksotropik dökülebilirlerin kullanıldığı tüm yerlerdir. Yani, yüksek sıcaklık agregaların monolitik örüm ve tamirlerinde ve ayrıca vibrasyonsuz refrakter şekil-parçaların üretiminde kullanılır. Yüksek sıcaklık agregalar olarak tecrübeler göre asidik/bazik refrakter ürünlerle örülen özellikle metalurjik potalar, işlem ve taşınım kapları, ergitme tesisleri, çimento/ kireç endüstrisinin yüksek sıcaklık tesisleri sayılabilir (Altun vd. 2007).

Kendiliğinden akıcı dökülebilirler, çimento endüstrisinde ansatz (kabuk) ile problemi olmayan bölgelerde, brülör memesinde, ham karışım hatlarında boksit, andaluzit veya tabular alümina esaslı olarak; ansatz oluşumuyla problemlili bölgelerde, dikey önısıtıcı, fırın kafası, ham karışım hatlarında, tavan kemerinin örümlerinde ve tamirlerinde SiC

esaslı kendiliğinden akıcı dökülebilirler ithal edilerek kullanılmaktadır. Mükemmel akıcı davranışlarından dolayı gerekli olan her türlü bölgelere dökülebilir ve istenen formu alır. Tüm çatlak ve boşluklar kapanır. Girilmez bölgelere ulaşılır ve fırın girişinin refrakter plakası ve çimento ham karışım hatlarındaki gibi oldukça zor şekilli bölgeler doldurulur. Vibrasyona gerek yoktur ve yalnızca şablona ihtiyaç vardır. Kendiliğinden akıcı özelliğinin yanında, eski astarın üzerine harika yapışır ve tamiri gerekli bölgenin kalınlığını en aza indirir. Hızlı ve kolay uygulanabilir ve yüksek değerli diğer refrakter betonların yanında daha ekonomik ve uzun ömürlüdür. Tamir için gerekli malzeme miktarı diğer geleneksel refrakter betonlara göre daha düşüktür, personel ihtiyacı oldukça azdır, çalışma şartları daha iyidir, tamir süresi daha kısadır. Üretime % 50'ye kadar tasarruf sağlar. Çimento ham karışımdaki alkaliler ve öncelikle kömür, kok, eski araba lastikleri ya da endüstriyel atıklarda bulunan K_2O ve Na_2O , SO_3 ve klor tarafından canlandırılır. Çimento klinkeri üretiminde refrakter astarlar öncelikle iki reaksiyona (ansatz oluşumu ve korozyon) uğrarlar. Birincisi, lepolrost ve dikey önısıtıcı gibi ön bölgelerde yoğunlaşma ve ansatz oluşumuyla erken bozunurlar. İkincisi, fırın kafası ve soğutucu gibi aşağı bölgelerde refrakterin içindeki yoğunlaşma sonucu büyüme etkisiyle duvarlarda parçalanmalar ve deformasyonlardır. Her iki bozunma mekanizmasına (ansatz oluşumu ve korozyon) karşı SiC ile zenginleştirilmiş yüksek yoğunlukta kendiliğinden akıcı dökülebilirler başarılı alternatiflerdir. Düşük porozite, alkalili tuzların refrakter betona sızmasını engeller. Aynı zamanda korozyon aşınması SiC kullanımıyla durdurulur. Böylece çok az ansatz oluşur ve havalı tüfeklerle zorlanmadan ayrıştırılır. Bu durumun pratikteki avantajı, üretime artık ara verilmemesi ve üretim tesisinin daha iyi kullanılmasıdır. Ayrıca soğutucu daha az korozyona uğrar ve daha uzun ömürlüdür (Gürel 2009).

Kendiliğinden akıcı dökülebilir refrakterlerin çok kullanıldığı diğer bir sektör demir-çelik sektörüdür. Bu sektörde mekanik, cüruf atakları, korozyon ve termal şok gibi zorlanmalarla karşılaşan kendiliğinden akıcı dökülebilirler yüksek fırın kanallarında, torpido pota dökümlerinde, döküm potalarında ve çelik potalarında kullanılır. Bu kullanım alanlarında % 15-50'ye kadar tasarruf mümkündür (Gürel 2009).

Kendiliğinden akıcı dökülebilirin avantajları vibrasyonun kalkması, karmaşık şekilli,

ince ve zor ulaşılan bölgelerde kolayca kullanımı, düşük su miktarı, eski refrakterin üzerine hemen çok iyi yapışması (tamir malzemesi olarak da uygundur), optimum donma süresi, üstün mukavemetleri ve uzun ömrüdür. Dökülebilirin gerekli koşulları sağlaması için onun reolojik davranışların tam bilinmesine bağlıdır. Kendiliğinden akıcı dökülebilirin akma davranışı kalsiyum alüminat çimentosunun tane boyutu ve morfolojisinden, dağıtıcı tipinden de önemli ölçüde etkilenir. Üniversal sıvılaştırıcı olmadığı için her sistem için optimum dağıtıcı maddesi deneysel olarak saptanır. Reolojik araştırmalarla minimum su kullanılarak optimum akışkanlık özelliğine sahip kendiliğinden akıcı dökülebilir üretilir. Refrakterlerde refrakter agregaların birbirleriyle çok iyi bağlanması malzemenin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Son yıllarda araştırmalar refrakter agregaların bağlanma sistemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü refrakter malzemede en zayıf yerler agregaların birleştiği yerlerdir. Özellikle cürufların ve sıvıların korozyona uğrattığı ve termal Şoktan dolayı çatlakların başladığı yerler buralardır. Önceleri bağlayıcı olarak daha çok tek bileşenli komponent kullanılıyordu, bugün ise çeşitli reaktif ve kalsine alüminalar, amorf silikalar, kalsiyum alüminatlar vd. bağlayıcı matriks sistem olarak dikkati çekmektedir (Altun vd. 2009).

2.3 Korund Esaslı Dökülebilir Refrakterler

Refrakter malzeme olarak alümina, yüksek sıcaklık mukavemeti, termal Şok dayanımı ve korozyon dayanımı gibi önemli refrakter özellikleri nedeniyle çok yaygın bir uygulama alanı bulmuştur. Yüksek alüminalı refrakterler, sentetik yüksek saflıkta alümina hammaddelerin üretilmesi ile daha fazla uygulama alanı bulmuş ve düşük nemli, az ve çok az çimentolu, vibrasyonlu ve kendi kendine yerleşebilen dökülebilirlerin gelişimine, matriks gelişimi için alümina tozların ve çimentoların gelişimine ve ilerlemesine büyük katkı sağlamıştır. Matriks geliştirildikçe, refrakter performansı üzerinde agregaların etkisi daha önemli hale gelmiş, bu da saf-korund agregaları gibi yüksek-kalite agregaların kullanımını sağlamıştır. Refrakter malzeme teknolojisinin ilerlemesine diğer bir örnek; korund esaslı refrakter tuğla ve dökülebilirlerin yüksek sıcaklık ve cüruf korozyon dayanımını arttırmak için yerinde (in-situ) spinel-oluşum formülasyonları, tozlar ve alüminaca zengin spinel agregaların artan kullanımınıdır (Madono 1999).

Refrakterler ve endüstriyel seramikler, seramik bilimi ve teknolojisinde ortak bilgi dağarcığını paylaşır. Reoloji ve kolloidal bilim iki endüstride de ince tozların dispersiyonunu kontrolde ve tane sistemlerinin reolojik davranışını anlamada da bize yardımcı olur. Bu seramiklerden farklı olarak, refrakter formülasyonları ortak olarak, belli farklı yüzey özelliklerine sahip olan alümina, kalsiyum-alüminat çimentosu, kil, mikrosilika, karbon, ince tabakalı grafit, silisyum karbür ve metal tozlar gibi farklı malzemelerin birlikte disperse olmalarını gerekli kılar (Madono 1999).

Aslında, birçok sentetik alümina hammaddeleri, örneğin, tabular alümina ve reaktif alüminalar, başlangıçta endüstriyel seramiklerin ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilmiş ve daha sonra refrakter endüstrisi tarafından da benimsenmiştir. Fakat halen, refrakterler ve endüstriyel seramikler arasında hammaddeler için özellik gereksinimlerini belirleyen belirgin farklılıklar mevcuttur (Madono 1999).

Endüstriyel seramiklerin genel amacı; gözenekleri yok etmek ve tamamen yoğun ve homojen, ince taneli mikroyapı elde etmektir. Pişme küçülmesi miktarı % 18 kadar büyük olabilir, fakat büyük oranda küçülme, kararlı olduğu ve üretilebilir olduğu sürece çözülemez bir problem değildir. Buna rağmen küçülme miktarı, refrakter tuğla ve monolitiklerin hazırlanmasında ve kullanımında azaltılmalıdır. Refrakterlerde gözenek sadece olumsuz rol oynamaz; aynı zamanda kurutma, termal şok hasarına dayanım veya ısı yalıtımı yönlerinden pek dikkati çekmeyen, olumlu bir rol oynar. Endüstriyel seramikler ve refrakterler arasındaki bu fark, alümina hammaddeleri üreticilerini refrakter uygulamalar için özel olarak tasarlanmış ürünler geliştirmeye yöneltmiştir (Madono 1999).

Refrakter tüketimini azaltmak için sürekli çaba, çevreye dost malzeme sistemlerine gereksinim, çelik ve alaşımlı çelik için sürekli döküm operasyonları ve temiz çelik teknolojisinin gelişmesi refrakter için paradigmayı köklü olarak değiştirmiştir. Refrakter endüstrisinde ve son kullanıcı pazarında bu değişimlere cevap olarak, sentetik alümina hammaddeleri çok geniş bir aralıkta geliştirilmiştir. Bu geniş aralığı; tabular alümina ve diğer korund agregaları, özellikli kalsine alümina ve reaktif alüminalar ve kalsiyum alüminat çimentoları oluşturur. Son 10 yılda bu esas ürünlere hidrate alümina

bağlayıcılar, dağıtıcı alüminalar ve multimodal reaktif alüminalar eklenmiştir. Ayrıca, yüksek seviyede cüruf korozyon dayanımını ve yüksek sıcaklıkta dayanımı sağlamak üzere korund-esaslı refrakterlerin kullanımına izin veren yüksek-safılıkta magnezyum-alüminat spinelleri bu gruba katılmıştır (Madono 1999).

2.4 Refrakter Endüstrisinde Kullanılan Alüminalar

2.4.1 Alümina

Alüminanın bilimsel keşfi geçen yüzyıla dayanmaktadır. Bununla birlikte ticari olarak kullanımı, 1907 yılında yüksek alümina seramik üretimine ait bir patentle başlamıştır. Geniş çapta ticari üretimi ve kullanımı ise 1920 yılının sonu ile 1930 yılının başlarına rastlamaktadır. Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkanların gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina, özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak ayrıca, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır. Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat bütün bu formlar, zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750-1200 °C arasında α -alüminaya dönüşür. 1600 °C'nin üzerinde yapılan ısıtma, bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın, α -fazına dönüşümü tersinir değildir (Geçkinli 1992).

Korund olarak adlandırılan α -alümina, elmas ve elmas formundaki sentetik birkaç bileşikten sonra en sert yapıdadır. Bazı safsızlıklar ihtiva eden şekli “zımpara taşı” olarak bilinmektedir. Alümina doğada değişik kristal yapılarda bulunabilmesine rağmen, üstün mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı ticari kullanım alanına sahip olanı α -Al₂O₃'dir. (Terzier 2011)

Alüminanın en önemli oksiti Al₂O₃ formülü ile gösterilen alüminadır. Alüminyum, yerkabuğunda en yaygın olarak bulunan 3. element olup daha çok alümina silikat halinde bulunur. Doğada serbest oksit halinde çok az olarak bulunur. En fazla gibsit

(alüminyum trihidroksit), böhmit (alüminyum oksit hidroksit) ve diaspor (alüminyum oksit hidroksit) şeklinde bulunur ki bunlara genel olarak boksit adı verilmektedir (Şahin 2006).

2.4.1.1 Boksit

Sertliği 1-3, yoğunluğu 2,5-3,5 g/cm³ arasında değişen, alüminyum oksit ve hidroksitlerin bir karışımı olan boksit, alüminyum metali üretiminde kullanılan başlıca cevher olması bakımından dünya ticaretinde önemli bir yer almaktadır. Dünya boksit rezervi toplam 28 milyar ton civarındadır. Bunun 23 milyar tonu işletilebilir rezervdir. Avustralya, dünya rezervinin % 24'ü, Brezilya % 12'si ve Gine % 24'ü ile en büyük boksit rezervine sahip ülkeler durumundadırlar. Türkiye 'de ise 45 milyon tonu görünür olmak üzere, toplam 87,4 milyon ton birincil öncelikli boksit rezervi (% 55 Al₂O₃, 25,7 milyon ton alüminyum metal) mevcuttur ve bu rezervin 46 milyon tonu işletilebilir durumdadır. Görüldüğü gibi Türkiye, dünya boksit rezervinin çok küçük bir bölümüne (% 0,31) sahiptir (DPT 2007).

Boksit bir mineral değildir. AlOOH (veya Al₂O₃ H₂O) bileşimine sahip böhmit ve diaspor adlı kristal yapıları monohidratlar, Al(OH)₃ (veya Al₂O₃ 3H₂O) bileşimine sahip gibsit (hidrajillit), bayerit ve nordstrandit adlı kristal yapıları trihidratlar ile alüminojel (Al₂O₃ 3H₂O) ve pseudoböhmit adlı amorf yapıları minerallerden bazılarını içeren cevhere boksit cevheri denmektedir (Macketta and Cunningham 1977).

Dünya boksit tüketiminin 199 milyon ton/yıl seviyesinde seyrettiği düşünülürse, 23 milyar tonluk işletilebilir dünya boksit rezervinin, bugünkü üretim seviyeleri bazında 115 yıllık bir süre için yeterli olacağı ortaya çıkmaktadır. Bu haliyle görünür gelecekte herhangi bir sorun yoktur (Bray 2007). Alümina üretiminde önde gelen kuruluşlar; Alcan Aluminum Ltd. Alcoa (Aluminum Co. of America), Reynolds Metals Co., Kaiser Aluminum and Chemical Corp., Pechiney, Swiss Aluminum Ltd. (Alusuisse) 'dir (Gürel 2009).

2.4.2 Bayer Hidrat, Metalurjik Alümina ve Stok Alümina

Endüstride kullanılan alüminanın hemen hemen tamamına yakını Bayer prosesi ile üretilir. Bu proseste boksitte bulunan alüminyum bileşikleri, sodyum oksit ile reaksiyona sokularak sodyum alüminata dönüştürüldükten sonra bu bileşim alüminyum hidroksit (Bayer hidratı) şeklinde çöktürülmektedir. Bayer hidrat, boksitte bulunan gibsit, böhmit veya diaspor gibi alüminyum mineral tiplerine bağlı olmayıp daima gibsit formunda bulunur (Gitzen 1970, Hart 1990).

Çeşitli alümina kimyasalları üretmek için hidrat veya stok alümina olarak kullanılan uygulamalarının yanı sıra, Bayer hidratı, alümina üretmek için ayrıca ısıtılardan geçirilir. Alüminanın mevcut üretimi hidrat bir alümina temelinde dayanır ve tüm dünyada 50 milyon tondur. Bunun, % 90'ı veya 45 milyon tonu alüminyum metali üretiminde kullanılan ve metalurjik kalite alümina veya ergitme kalite alümina olarak adlandırılan kalsine alümina, geri kalan % 10'u yani 5 milyon tonu ise metalurjik amaçlı olmayan veya kimyasal amaçlar için kullanılan hidrate, aktif alümina ve kalsine alüminallerden ibarettir (Gitzen 1970, Hart 1990).

Alüminyum hidroksit ısıtıldığında, hidroksil iyonlarını kaybeder ve bir seri içinde geçiş alümina formlarına ve en sonunda da alüminyum oksidin termodinamik olarak kararlı tek formu olan α -alüminaya dönüşür. α -alümina kristalleri 927 °C (1200 K) civarında oluşmaya başlar. Alümina hidratları α -alüminaya dönüştüren ısıtılama kalsinasyon ve üretilen ürünlere de kalsine alüminaller denir. α -alüminaya tamamen dönüşme 1200 °C civarında meydana gelir. Şekil 2.2 termal dönüşümün daha sonraki aşamalarında α -alümina dönüşümü ve özgül yüzey alanı küçülmesini göstermektedir (Everts and MacZura 1983).

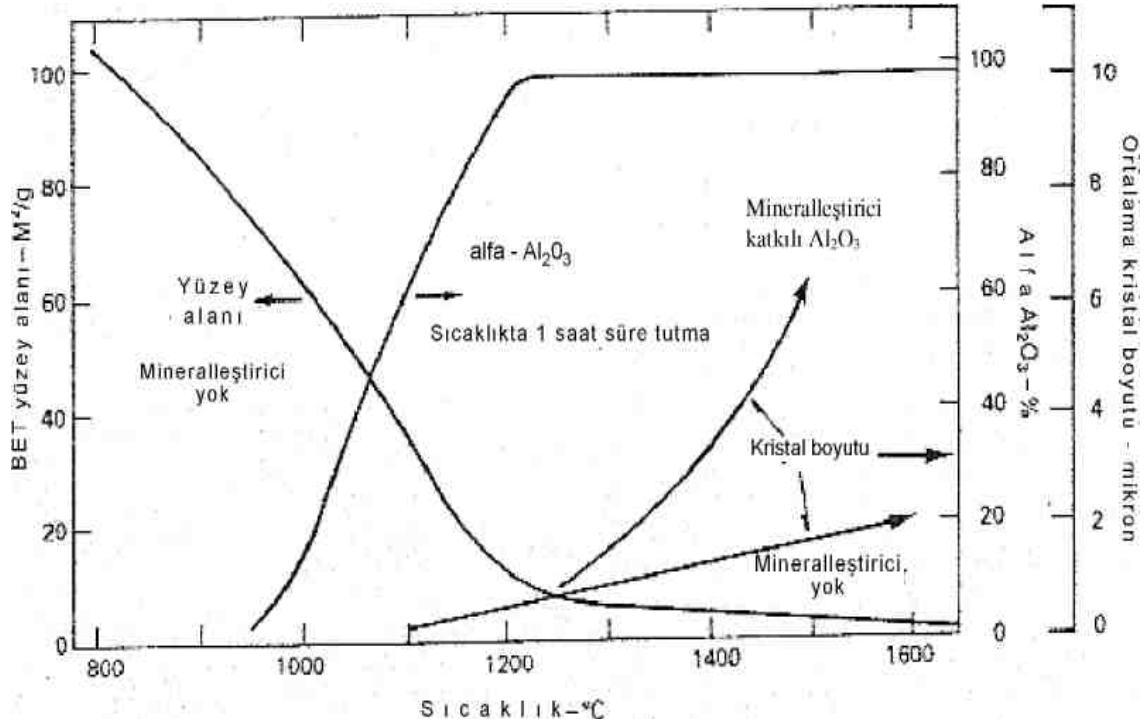
Metalurjik alümina genellikle akışkan yataklı kalsinatörlerde (flash fluid calciner) üretilir. Bu tip kalsinatör yüksek düzeyde enerji-verimli hareketsiz kalsinatör olup bir tanesinde günde 3000 ton kadar üretim yapabilir. Flaş kalsine metalurjik kalite alüminanın α -alümina içeriği % 20'ye kadar düşebilir, BET özgül yüzey alanı 50-80 m²/g arasındadır. Diğer bir ifade ile metalurjik kalite alümina hala geçiş alüminallerinin

büyük bir kısmını içerir ve zaman zaman bu grup “ γ -alümina” olarak adlandırılır. Metalurjik kalite alümina için spesifikasyonlar, metalurjik olmayan veya kimyasal alüminalar için olandan belirgin olarak farklıdır ve taşıma esnasında alümina tanelerinin aşınmaya karşı mukavemetli olması ve kriyolit banyoda hızlı çözünme gibi bazı özellikler alüminyum ergitme ünitesi tarafından istenir (Thompson 1981, Carbone 1990, Hart 1990).

Dökülebilir refrakterlerinin çeşitli işletme koşullarında performanslarının artırılması ve ömrünün uzatılması istenmektedir. Bu amaçla son yıllarda bağlayıcı matriksin geliştirilmesi üzerine araştırmalar artmıştır (Nagai 1989, Bier *et al.* 1997). Daha uzun ömürlü ve/veya daha yüksek sıcaklıklarda kullanabilmek için çok ince reaktif alüminalar bağlayıcı matriks sistemde kullanılmaktadır. Reaktif alüminalar düşük/çok düşük çimentolu dökülebilirde kullanılmaktadır. Reaktif alüminaların boyutları önemli bir kısmı 1 μm 'dan küçüktür. Çoğunluğu 0,1-0,5 μm arasında ve özgül yüzey alanları 3-6 m^2/g civarındadır. Su ile bayerit ve böhmit jeline dönüşür. Dökülebilir refrakterlerde 500-1000 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde suyun çıkmasıyla oluşan gözeneklerden dolayı mukavemet düşüşü korund ve amorf silika ile azaltılır. Optimum dökülebilir özelliklere ulaşabilmek için reaktif alüminalar gereklidir (Kazama 1989). Reaktif alüminalar boşlukları doldurur, aynı zamanda bağlayıcının bileşeni olarak hemen bağı iyileştir. Böylece seramik bağdan dolayı mukavemet iyileşir. Alüminaların reaksiyon kabiliyeti inceliğinden ve büyük yüzey alanlarından ileri gelir. Tabii ki aynı zamanda faz bileşenleri de önemli rol oynar. Gama fazının korund fazından daha fazla reaktif olduğu beklenmektedir. Reaktif alüminaların mikro yapısında düşük alkali içeren α -alüminalar izometrik tanecikler, alkaliler daha fazla ise plakacık şeklinde pseudo hegzagonal daha iri kristaller (>20 μm) gözlenmiştir. Gama formları ise gözenekli, daha ince ve düzensiz şekilde oluşurlar. Kalsinasyonla sıcaklık ve zamana bağlı olarak kristal boyutları büyür.

Şekil 2.2'de alüminyum hidroksitin sıcaklığa bağlı olarak değişimi ve sıcaklıkla oluşan yeni özellikler bu çalışmaya ışık tutmaktadır. Bu şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 950 $^{\circ}\text{C}$ 'de faz dönüşümü başlamakta ve sıcaklık arttıkça α -alüminaya dönüşüm miktarı da artmaktadır. Yaklaşık 1200 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde α -alüminaya dönüşüm tamamlanmaktadır (Madono 1999). Özgül yüzey alanı sıcaklık arttıkça azalmaktadır. 800 $^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşık

100 m²/g iken 1050 °C'de 44 m²/g 'ye, 1200 °C 'de ise yaklaşık 9 m²/g'a düşmektedir. Bu esnada kristal boyutu sıcaklığın artmasıyla (mineraleştirici içeriyorsa) 10 µm'a kadar büyür. (Gürel 2009)



Şekil 2.2 Normal sodalı bayer hidratın kalsinasyonu (Everts and Mac Zura 1983).

Döner Fırınlarda, metalurjik olmayan uygulamalarda kullanılan kalsine alümina üretimi için standart yöntemdir. Katkısız olarak 1200 °C veya daha düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş kalsine alümina içerisindeki α -alümina kristalleri $< 1 \mu\text{m}$ 'dur. Florür, borat, klorür ve floroborat 'lar gibi belli başlı kimyasalların küçük bir katkısı, daha düşük sıcaklıklarda alfa alüminaya dönüşümünün meydana gelmesine sağlar ve $10 \mu\text{m}$ ya da $10 \mu\text{m}$ 'dan daha büyük α -alümina kristallerinin büyümesini destekler. Bu kimyasallar mineraleştirici (mineralizer) olarak adlandırılır. Bunlar ayrıca α -alümina kristallerinin morfolojisini de etkiler. Katkısız olarak 1150 °C civarında kalsine edilen kalsine alüminalar, ağırlıkça % 80 civarında α -alümina içerir, α -alümina kristal boyutu $0,5 \mu\text{m}$ 'den küçük olur. Bunlar öğütülmemiş toz olarak satılır ve diğer alümina hammaddesi yapımı için ya da tabular alümina, sinter alümina, kalsiyum alüminat çimentosu, yüksek saflıkta magnezyum alüminat spineli, beta alümina, erimiş alümina, füzyon döküm refrakterleri (alümina, beta alümina, alümina-zirkonya, AZS) ve alümina fiberler gibi uç

ürünlerin yapımında kullanılır (MacZura *et al.* 1987, Wefers and Misra 1987).

Üretim prosesinin çok doğal sonucu olarak, Bayer prosesinden yapılan hidrat (gibsit); gibsit yapısında tutulan ağırlıkça % 0,5 oranında Na₂O içerir. Soda içeriği, hidrat çöktürme koşullarının değiştirilmesiyle, su ya da asit liçini içeren soda uzaklaştırma prosesinin eklenmesiyle, borik asit veya diğer kimyasallarla uçucu bileşimlerin oluşturulması ile ya da silika taneleriyle sodanın fiziksel ayrılması ve reaksiyonu ile azaltılabilir (Lindsay 1966, Gitzen 1970, Anderson 1995).

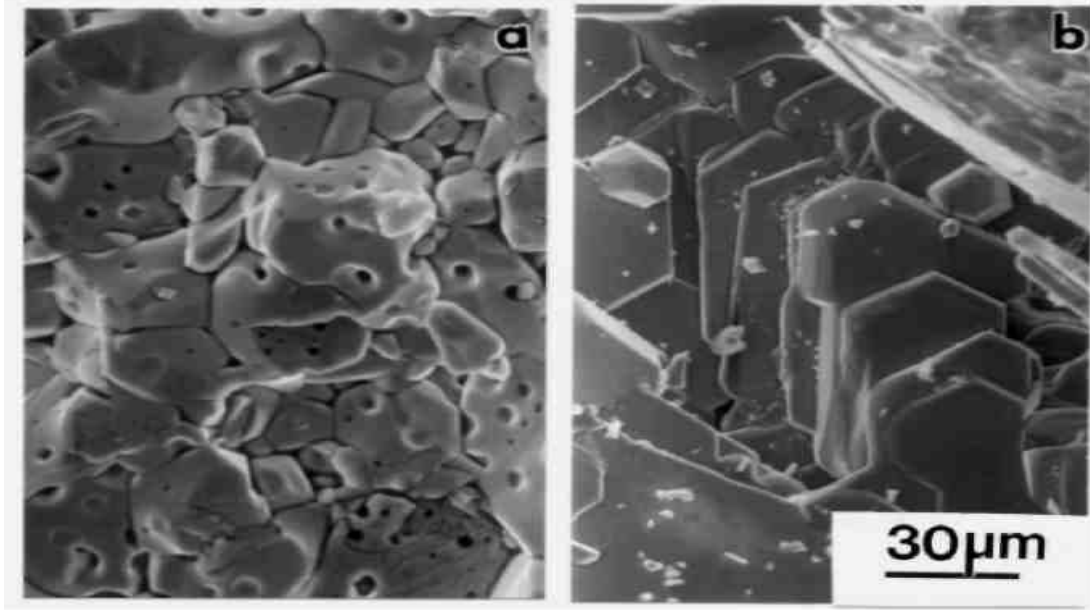
2.4.3 Tabular Alümina ve Diğer Korund Agregalar

2.4.3.1 Tabular Alümina

Tabular alümina; 1800 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta α -Al₂O₃'ün rekristalizasyonu ve sinterlenmesi aşamasında katkısız olarak tamamen yoğunlaşmış, yüksek saflıkta bir sentetik korund malzemedir. Tabular ismi; Şekil 2.3'de gösterildiği gibi çatlak yüzeylerinde görülebilen, çok iyi geliştirilmiş (40-400 µm), tablet şekilli iri α -Al₂O₃ (korund) kristallerini tanımlar. Tabular ismi bazen; mikroskop altında görülen korund veya gibsitin hegzagonal kristallerini belirtmek için de kullanılır. Literatürde, bazı korund agregalarında bulunan mikroskobik ölçüde düz tane büyümesini (stepped growth habits) ifade etmek için de kullanılır. Tabular kelimesinin bu gibi sosyal kullanımı tabular alüminanın karakteristiğine veya ismine bağlı değildir (MacZura *et al.* 1987, Kendall 1995, Keegan 1998).

Tabular alümina, kalsine alüminadan üretilir. Kalsine alümina öğütülür ve 25-30 mm çapında sıkı şekilde sıkıştırılmış bilye şeklinde şekillendirilir. Sonra, bilyeler kurutulur ve hava ile LPG veya doğal gazla çalışan, "konverter" adı verilen devamlı düşey fırında pişirilir. Konverterin dizaynı; optimum mikroyapının gelişimini sağlayan, 1800 °C 'yi geçen maksimum bir pişirme sıcaklığına ve hızlı pişirmeye uygundur. 3,5-3,7 g/cm³ arasında yoğunluğa sahip konverter ürünü bilyeler soğutulur, kırılır ve müşterinin ihtiyaçlarını karşılamak üzere geniş ve dar boyut aralığına sahip şekilde sınıflandırılmış iki farklı boyutta agregaları üretmek amacı ile elenir. Son üründe bulunabilecek demir

kirliliğini uzaklaştırmak amacı ile ürün magnetik ayırıcıdan geçirilir. Tabular alümina tozları; tabular alümina parçalarının seramik astar ve bilyeli değirmenlerde öğütülerek elde edilir (Blayden *et al.* 1973, Kendal 1995, Keegan 1998,).



Şekil 2.3 Tabular (a) ve ergimiş (b) alümina tanesinin mikroyapıları. (a) da görülen kapalı gözenek çatlak ilerlemesini durdurarak tokluğu artırmak içindir (Lee, 2000).

Korund yapısında olmasından dolayı, tabular alümina korundun tüm karakteristik özelliklerini gösterir (Madono 1999).

Bu özellikler;

- En büyük korund kristalinin yüksek sertliği (Mohs sertlik skalasında 9),
- Yüksek ergime sıcaklığı (2050 °C),
- Kimyasal inertlik, hidrate olmama; hidroflorik asit ve fosforik asit dışında mineral asitlere ve çoğu alkalilere dayanım, sonuncusu fosfat-bağlı korund refrakterlerde kullanılır ve
- Yüksek termal iletkenlik ve elektriksel direnç gösterir.

2.4.3.2 Diğer Korund Agregalar

Korund esaslı agrega malzemeler, tabular alüminadan başka, alüminadan yapılan sinter alümina ve beyaz ergimiş alümina ve ön-kalsine edilmiş boksitten yapılan kahverengi ergimiş alüminayı da kapsar (Kendal 1995, Keegan 1998).

Sinter alümina tabular alüminadan, sinter alüminadaki kristallerin daha ince (10-20 µm civarında) ve daha homojen olması ile ayrılır. Sinter alümina, döner fırında ve MgO gibi aşırı tane büyümesini engelleyen katkılı veya MgO katkısız olarak üretilir (Kendal 1995, Keegan 1998,).

Beyaz ergimiş alümina, karbon elektrotların kullanıldığı fırın yığnında veya yarı-fırın yığnında stok alüminanın eritilmesiyle yapılır. Ergimiş klinkerin soğuması esnasında, soda, (α -alümina şeklinde klinkerin orta bölümünün üstünde segrage olur) toplanır. Bir mekanik araç yardımı ile dikkatli bir şekilde ayrılmazsa bu sodaca zengin kısım, -48 mesh (-300 µm) veya -325 mesh (-45 µm) gibi 300 µm altındaki ince fraksiyonların soda içeriğini yükseltebilir. Büyük tek kristal yapıli ergimiş beyaz alümina taneleri, genellikle kırma sırasında oluşan ve tanelerin dayanımının düşmesine neden olan mikro çatlaklar içerir. Aynı sebepten, ergimiş alümina agregalı düzgün yüzeyler, elmas çark ile ötüldüğünde, parlatıldığında, muhtemelen çakıllı yüzeyler gösterir (Kendal 1995, Keegan 1998).

Ergimiş alüminanın toplam gözeneği tabular alümina ile hemen hemen aynıdır, fakat tabular alüminadan farklı olarak açık gözeneklere sahiptir. Daha az açık gözenek içeren yoğun ergimiş alümina, esasen metal ergitme fırını oluğu (blast furnace trough) için Japonya ve Çin'de geliştirilmiş ve kullanılmaktadır. Sinter alüminada olduğu gibi, termal şok direnci, beyaz ergimiş veya yoğun ergimiş alümina tanelerinin mikro yapısına dayandırılmaz (Kendal 1995, Keegan 1998).

Kahverengi ergimiş alümina, Al_2O_3 içeriği ağırlıkça % 95 olan ergimiş boksittir. Refrakter olarak kullanımı, beyaz ergimiş alüminadan daha yenidir. Ön-kalsine boksitin elektro füzyonu esnasında, Si ve Fe oksitleri kokla metale indirgenir ve ferrosilikon

olarak uzaklaştırılır. Demir kırpıntılar, ferrosilikon ayırımını kolaylaştırmak amacı ile katılır. Al_2O_3 'ün indirgenmesine benzer şekilde, TiO_2 'nin indirgenmesi için de yoğun indirgeme gerektiğinden titanya uzaklaştırılması zordur. Kalitesi iyileştirilmiş kahverengi ergimiş alümina gibi, ağırlıkça % 98 Al_2O_3 içerikli boksit esaslı beyaza yakın ergimiş alümina Çin'de geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bununla birlikte kullanımı refrakter tuğla ile sınırlanmış olarak gözükmektedir. Füzyon prosesi dikkatlice kontrol edilmezse, bu ürün, dökülebilir refrakterlerde su ile kolaylıkla reaksiyona giren ve metan oluşturan, artık alüminyum karbür içerebilir. Bu korund hammaddelerinin hepsi, malzeme karakteristiklerine ve maliyet performansına bağlı olarak uygun refrakter uygulamalar bulur (Kendal 1995, Keegan 1998).

2.4.4 Kalsine Alüminalar

Kalsine alümina, 2050 °C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip olması, kimyasal etkilere karşı iyi direnç göstermesi ve yüksek sıcaklıkta mükemmel refrakterlik özelliği gibi nedenlerle uygulamalarda geniş çapta kullanılan malzemelerden birisidir (Roy *et al.* bt). Bayer prosesi ile üretilen alüminyum hidroksit (gibsit) kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Hidrat uzaklaştırma ve kalsinasyon sırasında genellikle γ alümina olarak adlandırılan ara kristal fazlar (geçiş alüminalleri, χ , κ , γ , δ , η , θ) oluşur (Wefers ve Bell 1972). Bu ara fazların tamamının alüminanın kararlı şekli olan α - Al_2O_3 'e dönüşmesi için yüksek sıcaklık (>1250 °C) gereklidir. Yüksek oranda (% 75-90) α - Al_2O_3 içeren çok ince taneli alüminaya unumsu (floury) yapısı nedeni ile “floury” alümina denir (Thonstad, 1990). Çok daha büyük miktarda üretilen iri taneli kumumsu (sandy) tip alümina daha düşük sıcaklıkta kalsine edilir ve % 2-25 arasında α - Al_2O_3 içerir (Richards, 1990). Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nde sadece elektroliz işlemi için gerekli olan metalurjik kalitede kalsine alümina üretilmekte olup bu alümina iri taneli ve en az % 15 oranında α - Al_2O_3 içermektedir (ETİ Alüminyum 2007).

Genelde, seramik ve refrakter uygulamalarında kullanılan kalsine alüminalar, mineralleştirici katkılı veya katkısız olarak, stok alüminalardan daha yüksek sıcaklıkta kalsine edilir. Bunlar, ağırlıkça >% 90 alfa fazı (çoğunlukla % 95'den fazla) ve ağırlıkça % 0,3'den az soda içeren ve > % 99,5 Al_2O_3 safliktadır. Seramik uygulamaları için,

kalsine alüminaları soda içeriğine ve primer kristal boyutuna göre sınıflandırmak alışkanlık haline gelmiştir. Soda, alümina seramiklerin katı hal sinterlemesini engelleyici etki yapar. Soda ayrıca, elektriksel ve elektronik alümina seramiklerin dielektrik özellikleri üzerinde kötü etkilere sahiptir. Diğer taraftan, bir kalsine alüminanın primer α -Al₂O₃ kristal büyüklüğü, sinterlenmiş bünyenin karakteristiği ve sinterlemede onun reaktivitesi ile ilişkili olduğu düşünülür. Bu iki parametrenin refrakter uygulamalarında önemli olmasına rağmen, eşit derecede veya daha önemli olan; tozun tane boyut dağılımı ve her bir tanenin aglomerasyonunun durumudur. Düşük sodanın; daha yüksek refrakterliğin istendiği korund tuğlada veya raf ömrü sodadan kötü bir şekilde etkilenen fosfat bağlı plastikler gibi bazı uygulamalarda gerekli olduğu düşünülür (Doerre and Huebner 1984, Misra 1986, Marra *et al.* 1999).

2.4.5 Reaktif Alüminalar

Bir reaktif alümina, büyük bir kısmı (% 90'dan fazlası) 1 μ m'dan küçük primer kristallerden oluşan tamamen öğütülmüş kalsine alüminadır. Bu işlem yapılırken, reaktif alümina, seramik astarlı ve seramik bilyeli değirmen içinde 24 saatten fazla bir süre yığın kuru öğütmede olduğu gibi yoğun öğütme gerektirir. Bu alüminanın reaktif olmasının anlamı; düşük reaktiviteye sahip tozların sinterlenmesi için gerekli sıcaklıktan 100-200 K daha düşük sıcaklıkta ve en yüksek ulaşılabilir yoğunlukta kolaylıkla sinterlenebilmesidir. Reaktif alüminalar, agrega ve matriksteki diğer maddelerle de kolaylıkla reaksiyona girer ve sinterlenir. Örneğin kilin müllitleşmesi sırasında açığa çıkan silika ile reaksiyona girerek müllit bağ oluşturabilir, kalsiyum alüminat çimentosuyla reaksiyona girerek CA₆ fazına geçiş yapabilir veya MgO ile yerinde (in-situ) spinel oluşumunu gerçekleştirebilir (Marra *et al.* 1999).

Sinterleme teorisine göre, birinci aşamada sinterleme oluşumu, yani kristaller arasında boyun oluşumu ve büyümesi, kristal boyutundan büyük ölçüde etkilenir. Kristal boyutunun 1/10 oranında orijinal boyuta (örneğin 5'den 0,5 μ m'a) indirilmesi sinterlemeyi 1000-10.000 kat kolaylaştırır. Bu durum reaktif alüminaların yüksek termal reaktivitesini açıklar (Chiang *et al.* 1997).

Tozlar, genelde tane boyut dağılımının (particle size distribution, PSD) şekline göre tek tip tane boyut dağılımı (monomodal PSD) ve çok tipli tane boyut dağılımı (multimodal PSD) olmak üzere iki farklı gruba ayrılabilir. Yatay ekseninde tane boyutu, dikey ekseninde % miktarının gösterildiği grafiklerde multimodal PSD tipi bir pikten fazlasına sahipken, monomodal PSD özel tane boyutu (d_{50} 'ye yakın fakat mutlaka eşit değil) etrafında yığılmanın olduğu tek bir pike sahiptir. Monomodal veya bimodal, geniş tane boyut dağılımı, genelde, daha yüksek paketlenme yoğunluğu veya yaş yoğunluk verir. Monomodal, dar aralıkta tane boyut dağılımı, en düşük paketlenmeyi verir (Fung and Dinger 1994).

Reaktif alüminalar da bu iki gruba ayrılır. Monomodal reaktif alüminalar, $<1\mu\text{m}$ 'dan küçük boyut aralığındaki tanelerin yüksek yüzde oranına ($> \% 80$) sahip olmasıyla karakterize edilir ki bu; onları yüksek derecede reaktif yapar. Bunların tane boyutu (~kristal boyutu) $0,3-0,5\mu\text{m}$ civarındadır. Ham yoğunlukları düşüktür, α -alüminanın ($3,98 \text{ g/cm}^3$) teorik yoğunluğunun tipik olarak $\%54-55$ 'i kadar, fakat pişmiş yoğunlukları $1770-1870 \text{ K}$ ($1500-1600 \text{ }^\circ\text{C}$)'de $\% 98$ ve daha yukarıya ulaşır. Reaktif alüminaların suda dispersiyonu, sodyum polifosfat gibi bir dağıtıcı kullanımı ile sağlanır. Multimodal reaktif alüminalar tipik olarak $\% 20-70$ aralığında değişen reaktif tane ($<1\mu\text{m}$) oranına sahiptir. Reaktif tanelerle ($<1\mu\text{m}$) daha büyük tanelerin ($>1\mu\text{m}$) miktarı arasındaki oran boşluk doldurma yetenekleri ve reaktiviteleri arasındaki dengeyi belirler. Multimodal reaktif alüminalar için, orta tane boyutu (d_{50}) sadece inceliklerini belirtir, performanslarını karakterize eden bir parametre değildir. Ham yoğunlukları tipik olarak teorik yoğunluğun $\% 62-68$ 'i arasında değişir ki bu; tek boyutlu (monosize) reaktif alüminalardan büyük ölçüde daha yüksektir (Madono 1999).

Pişmiş yoğunlukların yüksekliği reaktivitelerine bağlıdır. Tamamen yoğun monomodal reaktif alüminalar için gerekli olan sıcaklıktan $100-200 \text{ K}$ daha yüksek sinterleme sıcaklığına rağmen; yüksek reaktivitenin derecesiyle birlikte, bu gibi reaktif tozlar yalnız preslendiğinde ve sinterlendiğinde, teorik yoğunluğun $\% 94-96$ 'sına ulaşılabilir. Multimodal reaktif alüminalar, daha büyük tanelerle mikron altı tanelerin ayırım sayesinde suda kolaylıkla disperse olurlar (Madono 1999).

Multimodal reaktif alüminalar refrakter tuğla veya dökülebilir refrakter içerisindeki büyük tanelerin arasında kalan boşlukları doldurabilir. Bu durum dökülebilirler refrakterlerde, arzu edilen akış özelliğini sağlamak için gerekli su miktarında (ağırlıkça % 4-5 veya daha az) azalmayı sağlar. Dökülebilirin matriksindeki multimodal reaktif alüminalar, daha büyük taneler arasında yağlayıcı (su ile birlikte) olarak rol oynayarak dilatant olayını da minimize eder, böylece iri taneler; yüksek kayma karıştırımıyla ve pompalamayla karşılaşan yüksek kayma oranı altında bile birbirinden ayrılabilir (Madono 1999).

2.4.6 Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Kalsiyum alüminat çimentoları (CA-çimentoları); mineral yapısı, sonuç karakteristikler ve uygulamalar açısından Portland ve kalsiyum silikat çimentolarından farklıdır. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ denge faz diyagramına göre, CA-çimentoları, Portland çimentosuna göre daha yüksek Al_2O_3 , daha düşük CaO ve SiO_2 alanında meydana gelir ki bu, kalsiyum alüminat çimentolarının daha yüksek erime sıcaklıklarını ve refrakter bağlayıcı olarak kullanım nedenini açıklar. Portland çimentosu sadece sınırlı refrakter uygulamalarda ve nadiren 920 K'i aşan servis sıcaklığında kullanılır. CA-çimentolarında sertleşmeye başlama Portland çimentosundan daha fazla zaman alır (Kopanda ve MacZura bt). Fakat sertleşme başladığında hızlı bir şekilde ilerler ve kısa sürede dayanımın artmasına yol açar. Yüksek-alümina çimentolu dökülebilirler doğru kür edildiklerinde % 70-80 oranında dayanım değerine ulaşmaları için sadece 24 saat yeterlidir. Hâlbuki normal Portland çimentolu betonları için bu süre 28 gündür. Bu nedenle hava alanlarında pist onarımı gibi bazı refrakter olmayan uygulamalarda CA-çimentosunun bu özelliğinden yararlanılmaktadır (Madono 1999).

Halen satışa sunulan CA-çimentolarının Al_2O_3 içeriği % 40-90 arasında değişir. CA-çimentolarında çimento özelliklerini kötü şekilde etkileyen esas safsızlıklar demir ve silikadır. Kuzey Amerika pazarında mevcut CA-çimentoları; düşük demir ve silika anlamında yüksek saflık ve kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak, düşük (ağırlıkça % 39-50 Al_2O_3), orta (ağırlıkça % 55-66 Al_2O_3) ve yüksek saflık (ağırlıkça % 70-90

Al₂O₃) derecelerinde sınıflandırılır. CA-çimento sınıflandırması için esas, farklı ülkelerdeki endüstriyel standartlara bağlı olarak değişir (Madono 1999).

2.4.7 Katkılar ve Dağıtıcı Alüminalar

Çimento ve reaktif alüminaların uygun seçiminin yanı sıra, matriks unsurlarının tam dispersiyonu ve çalışılabilirliği ve donma süresinin kontrolü; düşük nemli, düşük/çok düşük çimento dökülebilirler için kritik bir teknoloji parçasıdır. Bu özelliklere genel olarak katkı ilavesi ile ulaşılır. CA çimento esaslı dökülebilirler için katkıların kapsamlı listesi literatürde ve firmalarda mevcuttur. Bunların karakteristikleri ve fonksiyonları da kapsamlı bir şekilde yeniden gözden geçirilmiştir. Henüz bir yüzde karışımın bir fraksiyonunu homojen bir şekilde karıştırmada güçlük, uygulamada tutarlı ve tekrarlanabilir akış ve katılaşmaya ulaşmada hala bir büyük bir sorun olarak durmaktadır. Sıcaklık ve nemde mevsimsel değişiklik ile katkıların birbirleri ve ince tozlarla etkileşimleri bu problemin çözümünü daha da zorlaştırmaktadır. Böyle işlemleri kolaylaştırmak için, dağıtıcı alümina denen kimyasal olarak modifiye edilmiş reaktif alüminaların yeni bir ailesi geliştirilmiştir. (silika içermeyen sistem için, Alcoa ADS 1, ADS 3 ve ADW 1 ve mikrosilika içeren reçeteler için M-ADS 1 ve M-ADW 1, ADS priz geciktirici, ve ADW priz hızlandırıcıdır (Madono 1999, Altun vd. 2006).

2.4.8 Hidrate Olabilir Alümina Bağlayıcılar

Mikrosilika içeren bazı monolitik reçeteler düşük sıcaklıkta eriyen, kalsiyum alüminyum silikat oluşum endişesi yaratan daha az CA çimentosu kullanımını gerektirir. Belirli metalurjik uygulamalarda silika ve kalsiyumun her ikisinin de ergimiş metal tarafından alınmasını engellemek için elimine edilmesi istenir. Bu tür uygulamalar için, kalsiya içermeyen, saf alümina bağlayıcılar geliştirilmiştir (örnek olarak Alcoa alpha bond 100, 200 ve 300 gibi). Bu bağlayıcıların bazılarında ortak olarak rho alümina (ρ -alümina) denmektedir. Bunlar yüksek yüzey alanına sahip geçiş alüminalarından yapılırlar ki bunların H₂O ile reaksiyonları, böhmüt oluşturur ve diğer taneleri bağlar. Hidrate alümina bağlayıcılar ile bağlanmış yoğun döküm bünyelerinin

kurutulması patlamaya sebep olmadan kurumunun gerçekleşebilmesi için büyük dikkat gerektirir (Vance and Moody 1995).

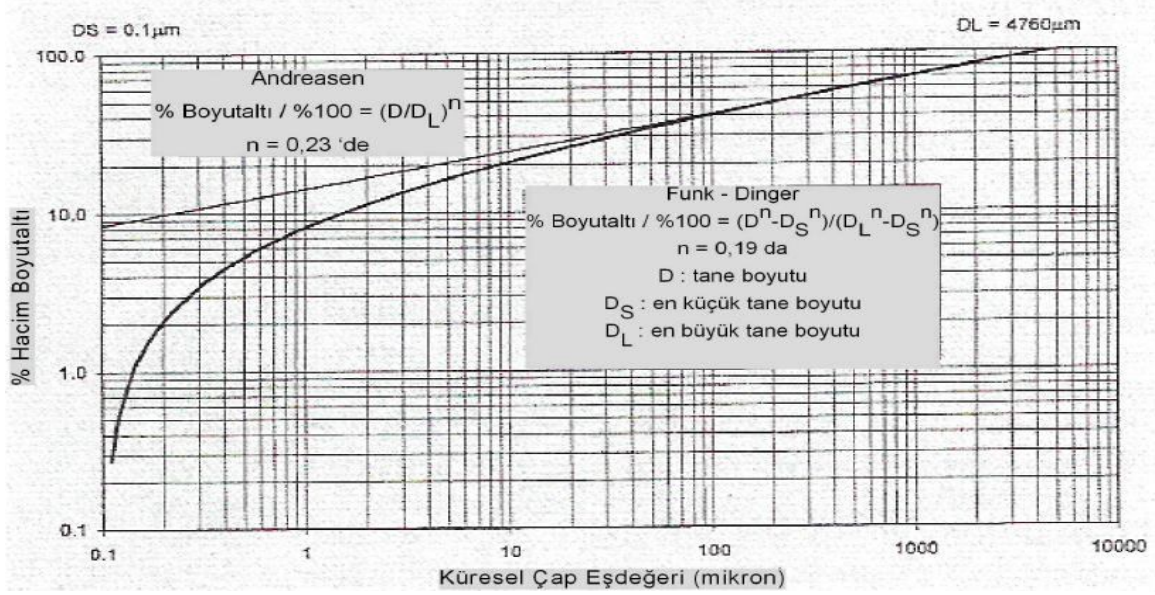
2.5 Matriks İçin Alümina Tozları

Refrakter karışımları; onların en büyükten en küçüğe kadar tüm tane boyut dağılımı, maksimum paketlenme yoğunluğu için, teorik veya ideal sürekli tane boyut dağılımına yaklaştığında yoğun paketlenme sağlanır (MacZura, Gnauck ve Rathenbuehler 1983, Fung *et al.* 1994). Fung vd. (1994) göstermiştir ki; ilk olarak denkleme en küçük tane boyutunu tanıtmayla, yoğun tane paketlenmesi için en yaygın olarak kullanılan tane boyut dağılımı olan Andreasen dağılımı, Furnas dağılımıyla aynı matematik formülle buluşur. Bu modifiye edilmiş Andreasen dağılımı (Funk-Dinger dağılımı) logaritmik ölçekte Şekil 2.4'de ve yarı-logaritmik ölçekte Şekil 2.5'de verilmiştir. Bu iki eğri, G. Mac Zura vd. (1983) tarafından muhtemel logaritmik ölçekte hesaplanan ve verilen Furnas eğrisi gibi aynı dağılımı temsil eder. Pratikte, teorik tane boyut dağılımı daha sonra karışımda kullanılacak toz ve agregalar kullanarak değiştirilir ve deneysel olarak doğrulanır. Üçüncü dereceden tane boyut diyagramı da kendi kendine akabilen karışımlara has akış davranışı için tane boyut oranlarını belirlemede kullanılmaktadır (Yamamura *et al.* 1994).

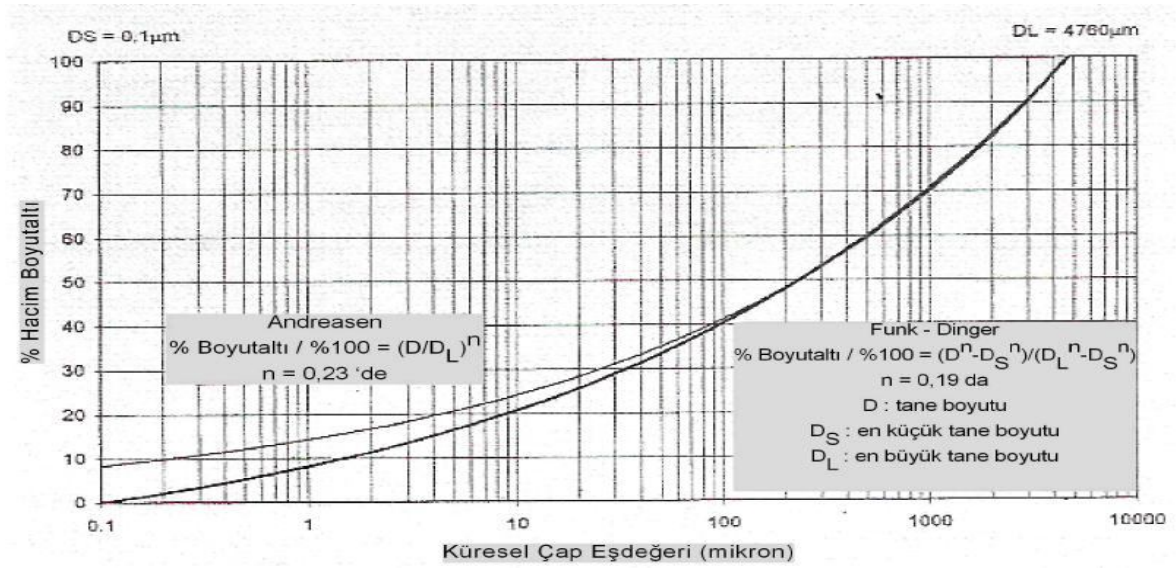
Özel uygulamalar için arzu edilen dökülebilirlerde sonuçların değerlendirilmesi sadece paketlenme yoğunluğu yönünden değil aynı zamanda karışımın akış davranışı ve final refrakter performansı yönünden de yapılıdır (Brachet, Avis, Clavaud, Lafarge ve Meunier 1991, Fung *et al.* 1994, Myhre 1994b). Kendiliğinden akıcı özellik gibi belirli bir akışkanlık davranışa ulaşmak için uygun bir tane boyut aralığı oluşturulabilir. Bazı elek fraksiyonlarının kullanımı ile, iri ve orta boyut oranı ($> 45 \mu\text{m}$) toplam hacmin % 65-75'i olarak kolayca belirlenebilir. Geriye kalan % 35-25'lik kısım ise $45 \mu\text{m}$ 'den küçük taneler tarafından doldurulacak matriks kısmıdır.

Matriks için elverişli olan ticari alüminalar aşağıda görüldüğü gibi 5 ana bölüme ayrılabilir. Bunların ikisi yukarıda tartışılan monomodal ve multimodal reaktif alüminalardır. Az sulu, LCC ve ULLC dökülebilirlerin gelişimini sağlayan, örnek

olarak Alcoa A17, CL370C gibi nispeten, birkaç bimodal reaktif alüminalar ve farklı cinsten multimodal reaktif alüminalar yavaş yavaş geliştirilmiştir (Kriechbaum *et al.* 1996, Laurich and Buhr 1999, Marra *et al.* 1999).



Şekil 2.4 Maksimum paketlenme yoğunluğu için sürekli tane boyut dağılımı (logaritmik) (Madono 1999).



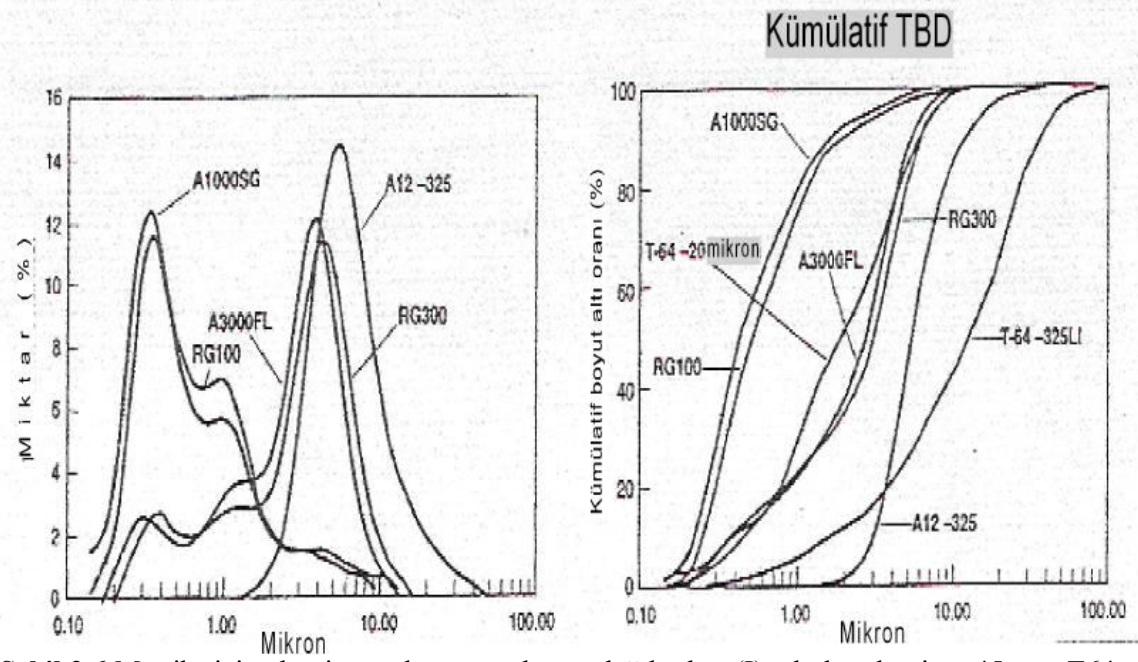
Şekil 2.5 Maksimum paketlenme yoğunluğu için sürekli tane boyut dağılımı (yarı-logaritmik) (Madono 1999).

- Tabular Alümina -325 mesh (-45/μm): Her iki korund ve yüksek alüminalı refrakterlerin matriksini güçlendirmek için kullanılan, birkaç kristalden oluşmuş yeniden kristallendirilmiş (recrystallized), tek kristal yapı (monocrystalline) korund taneleri minimum pışme küçülmesi, hacim kararlılığı, matriksin

iskeletini oluşturmak için 50 µm ‘den mikron altı inceliğe kadar geniş bir tane boyut dağılımı.

- Reaktif Olmayan Kalsine Alümina : Boşluk doldurma ve Al₂O₃ oranını artırmak için kullanılan, -45 µm‘a öğütülmüş % 100 α-alümina olan; kalıntı aglomeralar içeren; tipik olarak d₅₀=5 µm civarında ve dar tane boyut aralığında monomodal tipte; ~ %0 oranında -1 um boyuta sahip alüminadır. Tipik monomodal, -45 µm ‘e öğütülen reaktif olmayan kalsine alümina 5 µm civarında d₅₀‘ye sahiptir. Monomodal reaktif alüminalar gibi, bunun da ham yoğunluğu teorik yoğunluğun % 55‘i civarındadır, fakat sadece 1900 K civarında teorik yoğunluğun % 65‘ine ulaşır ki bu yoğunluk daha yüksek sıcaklıklara çıkılsa bile fazla yükselmez.
- Tabular Alümina -20 µm : Rekrystalize, birkaç kristalden oluşan monokristal korund taneleri; bimodal PSD; minimum büzülme; reaktif alüminalar ve daha iri tozlar arasında köprü.
- Reaktif Alümina, Multimodal
- Reaktif Alümina, Monomodal

Tüm bu tozlar kendi başına veya başka toz (veya tozlarla) kombinasyonları, farklı kategorilerde optimum performans elde etmek için kullanılabilir. Her bir kategorinin tipik ürün tane boyut dağılımı Şekil 2.6‘da gösterilmiştir. Ayrıca, 100 µm‘dan mikron altı inceliğe kadar değişen genel PSD ile birlikte, % 70-80 Al₂O₃ saflıkta, uygun şekilde öğütülmüş kalsiyum alüminat çimentoları, matriksin tane yapısında önemli bir rol oynar. Tane morfolojisi (reaktif alümina durumunda kristal morfolojisi) dökülebilirlerin paketlenme ve akış davranışını etkiler. Örneğin, yuvarlak taneler köşeli tanelerden daha iyi akar. Fakat dökülebilir refrakterleri elde etmeyle ilgili diğer birçok değişkenler onu zorlaştırır ve tane morfolojisinin etkileri hakkında genel açıklama yapar.



Şekil 2.6 Matris için alümina tozların tane boyut dağılımları (I) tabular alümina -45 μm , T64 -325, (II) reaktif olmayan kalsine alümina A12, -325, (III) tabular alümina -20 μm , T64 -20 μm , (VI) reaktif alümina, multimodal A3000FL, RG300, (V) reaktif alümina, monomodal, A1000SG, RG100 (Madono 1999).

2.6 Refrakterlerin Termal, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklara karşı dayanımlarının yanı sıra, proses şartlarının gerektirdiği termal, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalıdırlar. Bu özellikler; refrakterlik, yük altında refrakterlik, termal genişleme, termal sok dayanımı, ısı iletkenlik, bulk yoğunluk, gözenek miktarı ve dağılımı, soğukta basma mukavemeti ve refrakterin cürufa karşı dayanımı şeklinde sıralanabilir (Yılmaz 2007).

2.6.1 Termal Özellikler

2.6.1.1 Termal Genleşme

Termal genişleme davranışı, özellikle refrakter astar örümü sırasında oldukça önemlidir. Gerekli genişleme payı dikkate alınmadan örülen refrakter astar sistemi, çalışma koşullarında çatlamalara ve parçalanmalara neden olmaktadır (Yılmaz 2007).

Termal genleşme katsayısı;

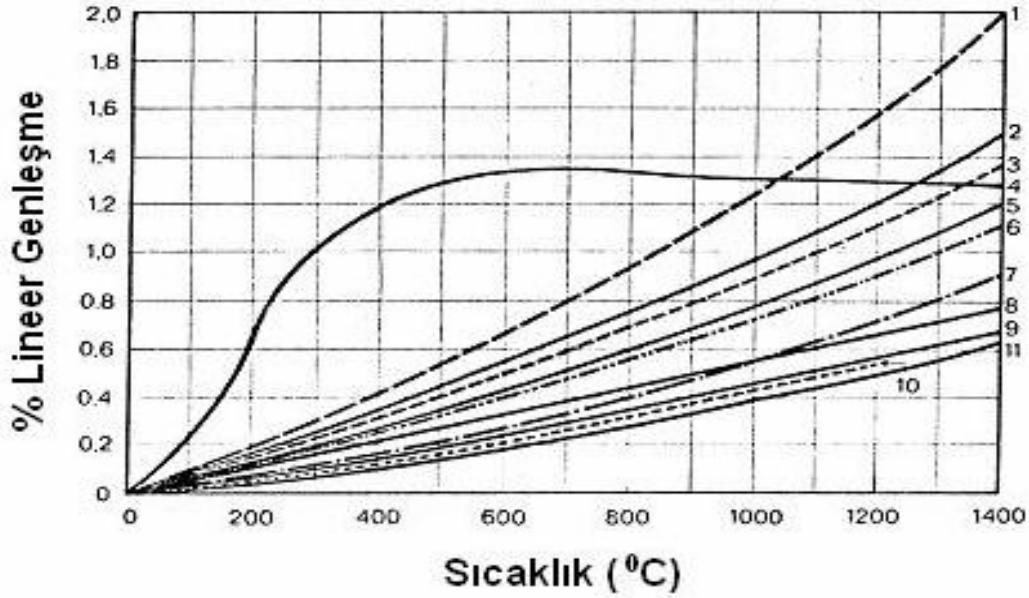
$\alpha = [(1/L_0) \cdot (dL/dT)]$ şeklinde tanımlanmaktadır.

L_0 : refrakterin ilk boyunu,

dL : genleşme sonucu oluşan boydaki değişimi,

dT : sıcaklıktaki değişimi ifade etmektedir (Yılmaz 2007)

Şekil 2.7’de bazı refrakterlere ait lineer termal genleşme-sıcaklık davranışları sergilenmektedir. Bu davranışlar, malzemenin türüne göre oldukça farklılıklar gösterebilmektedir. (Yılmaz 2007).



Şekil 2.7 Bazı refrakter tuğlaların termal genleşmeleri (1;magnezit, 2;krom-magnezit, 3;kromit, 4;silika, 5;zirkonyumoksit, 6 ve 7;korund, 8;şamot, 9;silimanit,10;zirkon, 11;silisyum karbür) (Yılmaz 2007)

2.6.1.2 Termal Şok Direnci

Refrakterlerin, ani sıcaklık değişimlerine karşı mekanik direncini belirlediğinden, termal şok direnci, önemli bir özelliği karakterize etmektedir. Periyodik olarak tekrarlanan çevrimlerle termal şok altında refrakter tuğlanın kafes yapısı zedelenmekte, daha sonraki çevrimlerde yapıda çatlak oluşmakta veya parçalanmalar meydana gelmektedir. Termal şok direnci, refrakter malzemenin kimyasal bileşiminden, içerdiği gözeneğe,

hammadde tane boyutundan, kristal yapısına kadar birçok özelliğe bağlıdır (Yılmaz 2007).

2.6.1.3 Isı İletkenliği

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 (Yılmaz 2007).

2.6.2 Fiziksel Özellikler

Refrakter malzemeler, oda sıcaklığında elastik davranış göstermektedirler. Elastisite sınırına ulaştıklarında maksimum temel çekme gerilmelerin doğrultusunda çatlaklar oluşmakta ve daha sonra kopma meydana gelmektedir. Aşağıda refrakter malzemelerin önemli fiziksel özellikleri ve bunlara uygulanan deney yöntemleri açıklanmaktadır (Yılmaz 2007).

2.6.2.1 Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluk

Gözenek, kimyasal dayanım, mukavemet, ısı iletimi ve termal şok gibi özelliklere etkileri bakımından refrakter malzemelerin belirlenmesi ve düşük tutulması istenen önemli bir parametresidir (Yılmaz 2007)

Refrakter tuğlalardaki toplam gözenek (açık ve kapalı gözenekler dahil) teorik yoğunluk (d) ve bulk yoğunluğuna (d_b) bağlı olarak hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Toplam gözenek} = [(d - d_b) / d] \times 100 \quad (2.1)$$

Çoğu durumda refrakterin yalnızca açık gözeneklerinin oranının bilinmesi önemli olmaktadır. DIN 51056' da esasları belirtildiği şekilde gerçekleştirilen yöntemde su ve

refrakter birlikte kaynatılmaktadır. Böylece suyun refrakterin açık gözeneklerinden içeriye sızması sağlanmaktadır

$$\% \text{ Açık gözenek} = [(M_D - M_K) / (M_D - M_A)] \times 100 \quad (2.2)$$

M_D : Su ile doymuş ağırlık (g)

M_K : Kuru ağırlık (g)

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

$$\% \text{ Su emme} = [(M_D - M_K) / (M_K)] \times 100 \quad (2.3)$$

Yine aynı veriler kullanılarak DIN 51065'e göre bulk yoğunluk tayini yapılmaktadır.

$$d_b = [(M_K) / (M_K - M_A)] \times \rho_{su} \quad (2.4)$$

d_b : Bulk yoğunluk (g/cm^3)

ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (g/cm^3)

2.6.2.2 Soğukta Basma Mukavemeti

Soğukta basma mukavemeti, refrakterin basınç gerilmesine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olup, özellikle fırın tabanı ve tabana yakın bölgelerde kullanılan refrakter malzemelerde daha fazla önem kazanmaktadır (Yılmaz 2007).

Soğukta basma mukavemetine etki eden bir başka etken ise bağlayıcılarıdır. Zira bağlayıcı fazın sebep olduğu camlaşma sonucu soğukta basma mukavemeti ve termal şok direnci olumsuz yönde etkilenmektedir (Yılmaz 2007).

Refrakterlerin soğukta basma mukavemeti DIN 51067' ye uygun olarak oda sıcaklığında aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmektedir.

$$\sigma_{SBM} = F / A \quad (2.5)$$

σ_{SBM} : Soğukta basma mukavemeti (MPa)

F: Kırılma anındaki yük (N)

A: Numunenin yük uygulanan yüzeyinin alanı (mm²)

2.6.3 Kimyasal Özellikleri

Refrakter malzemelerin fırın ortamındayken gaz, cüruf ve sıvı metalle yaptıkları reaksiyonların iyi anlaşılması bunların etkisinin azaltılmasının ön koşuludur. Cüruf direnci, bir refrakter malzemenin, gaz ve buhar fazı da dahil olmak üzere, 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 (Chesters 1973).

Refrakterlerin cüruf ile etkileşimi genel olarak su parametrelere bağlıdır: refrakter malzemenin bileşimi, cürufun bileşimi, sıvı cürufun viskozitesi ile 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 (Hoffmann 1980).

2.7 Kırılma Tokluğu

Herhangi bir malzemedan yapılmış olan bir parçanın belirli bölgelerinde üretimi sırasında veya kullanım süresi boyunca (özellikle ilk aşamalarda) kusurlar meydana gelir. Bunlar giderek büyür ve belirli bir zaman diliminde bu parçanın kırılmasına neden olur. Bu kusurlar; çatlak, delik, çentik, gözenek ve yabancı maddelerdir, bunların en yüksek gerilim konsantrasyonu katsayısına sahip olanı çatlaktır. Çatlaklar kırılmanın kaynağı olarak kabul edilmiştir ve malzemede mutlaka mikro ve makro boyutlu çatlakların bulunacağı göz önünde tutularak yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir (Said 2004).

Kırılma olayı iki kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar sünek kırılma ve gevrek kırılmadır. Sünek kırılma çatlakların oluşumu ve ilerlemesi esnasında plastik deformasyon ile birlikte meydana gelir. Gevrek kırılmada ise çatlakların oluşumu ve kırılması esnasında çok az bir mikro deformasyon meydana gelir (Abi 2009).

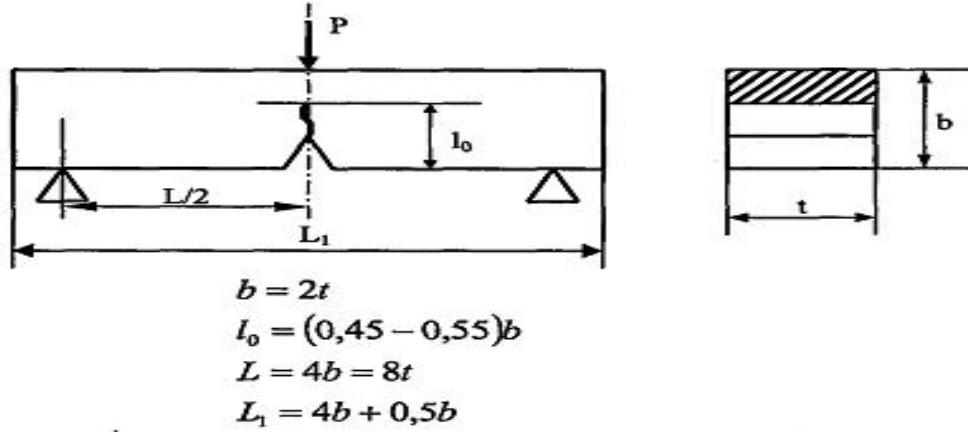
Seramik malzemeler gevrek kırılma davranışı sergiler ve bu nedenle çatlak ilerlemesine karşı dayanımları çok düşüktür. Gevrek kırılma uyarıksızın ani olarak meydana gelir bu nedenle çok tehlikelidir (Abi 2009).

2.7.1 Seramiklerde Kırılma Tokluğunu Belirleme Yöntemleri

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde en sık kullanılan teknik; ASTM E399 Standardı'na göre tek tarafı çatlaklı çubuk şeklindeki numunelerin üç nokta eğme dayanımı testine tabi tutularak kırılma tokluğunun belirlenmesidir (Abi 2009).

ASTM E399 Standardı'na göre yapılan kırılma tokluğu ölçümlerinde test için hazırlanacak numunenin boyutlarının standarda göre belli oranlarda olması gerekmektedir ve ayrıca numunenin tek tarafında çatlak oluşturulması gerekmektedir. Seramik malzemelerin sinterlenmesi sırasında boyut küçülmelerinin dikkate alınması, ayrıca numunenin tek tarafında çatlak oluşturulması için de çok hassas çalışmak gerekmektedir. Bu nedenlerle numune hazırlamak çok uzun süre almaktadır. Fakat bu yöntem bir parçanın içerisinde çatlak olması durumunda malzemenin çatlak ilerlemesine karşı göstereceği direncin belirlenmesinde çok daha kesin fikirler vermektedir (Abi 2009).

2.7.1.1 ASTM E399 Standardı



Şekil 2.8 ASTM Standardına göre numune şekli (ASTM 2003)

Kırılma tokluğunu hesaplamak için gerekli formüller:

$$K_Q = \frac{P_Q \cdot L}{t \sqrt{b^3}} \cdot Y_4 \quad (2.6)$$

$$Y_4 = 3,494 \left[1 - 3,396 \left(\frac{l_0}{b} \right) + 5,839 \left(\frac{l_0}{b} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

Burada;

Y - numunenin sınırlı boyutunu göz önünde tutan parametre

t - numune kalınlığı

b - numune genişliği

l_0 - çatlak uzunluğu

Y, parametresi çatlakın nispi uzunluğu ile bağlı olup polinom, grafik veya tablo şeklinde verilebilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

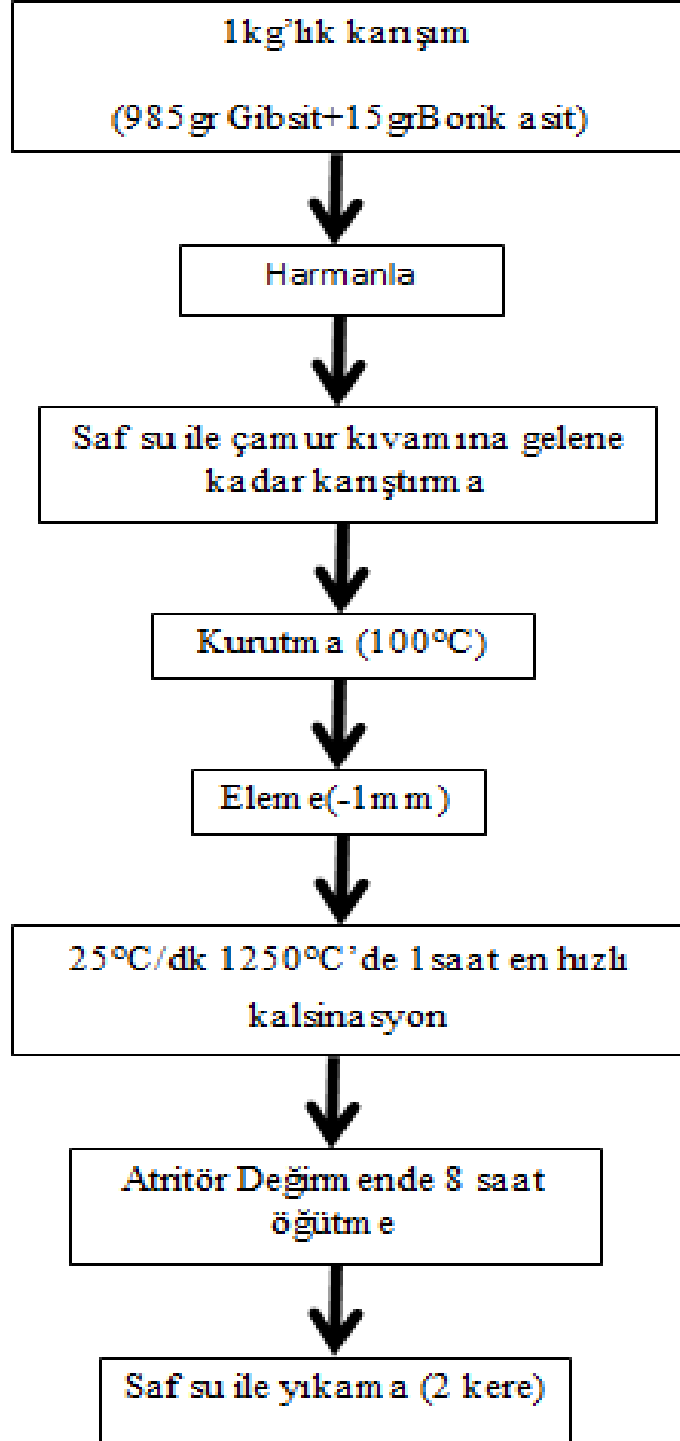
3.1 Düşük Sodalı Reaktif Alümina Üretimi

Bu çalışmanın amacı Seydişehir Gibsiti tozundan reaktif alümina üretmektir. Yapılan literatür araştırmalarında reaktif alümina üretiminde başlangıç noktasının Bayer gibsi olduğu, çöktürme şartlarından itibaren kalsinasyon işlemi sonuna kadar proses parametrelerinin kontrolünün önemli olduğu ve çeşitli katkı maddelerinin kalsinasyon öncesi eklendiği bildirilmektedir. Reaktif alümina üretimi için kalsinasyonla tozun tamamının alfa alüminaya dönüşmesi gerekmektedir. Bunun için literatürdeki bilgilere dayanılarak kalsinasyon öncesi Seydişehir gibsitinden borik asit katkısıyla soda uzaklaştırma işlemi yapılmıştır.

Gürel (2009) tarafından yapılan çalışmada soda uzaklaştırma işleminde ağırlıkça %2 borik asit katılmış Seydişehir gibsi, farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5, 7.5, 10, 15 ve 17 °C/dk) ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (1200 ve 1250 °C) ısıtılmış, bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Bu çalışmada elde edilen ürünlerin hepsinde korund fazı yanında alüminyum borat fazına da rastlanmıştır. Alüminyum borat fazının borik asit miktarı ile ilişkili olabileceği düşünülmüş ve borik asit miktarının optimizasyonuna gerek olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmaya dayanarak Terzier (2011) 'in yaptığı çalışmada ise (Ağırlıkça % 0,5, 1, 1,5) borik asit katılarak üç farklı karışım hazırlanmıştır. 1200 °C' de geçiş alüminaları daha çok görülmüş, bu nedenle 1250 °C'de kalsine edilmiştir. 1250 °C'de kalsine edilen numunelerde geçiş alümina miktarları azalmıştır. Farklı borik asit katkılı 1250 °C'de kalsine edilmiş gibsi numunelerinin faz analizleri incelendiğinde % 0,5 ve %1 borik asit katkılı numunelerinin tamamının alfa alüminaya dönüşmediği, bir miktar Al₂O₃'nin Na ile birleşerek sodyum borat bileşiğini (Na₂O.23Al₂O₃) oluşturduğu gözlenmiştir. %1,5 borik asit katkılı numunenin ise hemen hemen tamamının alfa alüminaya dönüştüğü fakat az miktarda alüminyum borat oluşumu (2 teta 16.5) görülmüştür. Literatürdeki bu bilgilere dayanarak bu çalışmada %1,5 borik asit katkısıyla 1250°C'de

25°C/dk ısıtma hızı ile reaktif alümina üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu prosese dayalı akım şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Seydişehir gibsitinin borik asit katkısıyla yıkanarak reaktif alümina üretimi

3.1.1 Üretimde Kullanılan Malzemeler

3.1.1.1.Seydişehir Gibsiti

Üretimde kullanılan Seydişehir gipsiti [Al(OH)₃] tozunun komple kimyasal analizi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Seydişehir gipsitinin kimyasal analizi ve analiz yöntemleri (Koroğlu ve diğer 1993)

Bileşen	Ağırlık(%)	Analiz Yöntemi
Al ₂ O ₃	65,10	Atomik Absorbsiyon (AAS)
Kızdırma kaybı (1100 °C)	34,60	Kantitatif analiz
Na ₂ O	0,32	AAS
Nem (110 °C)	10,38	Kantitatif analiz
Fe ₂ O ₃	0,01	AAS
TiO ₂	0,0047	AAS
V ₂ O ₅	0,0016	AAS

3.1.1.2 Borik Asit

Bu çalışmada kullanılan borik asit Etibank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından satın alınmıştır. Borik asitin bileşiminde % 56,3 bor oksit (B₂O₃) bulunmaktadır. Kullanılan borik asitin kimyasal analizi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Borik asitin kimyasal analizi (Gürel 2009)

Bileşen	%
B ₂ O ₃	56.25 (min)
SO ₄	3000 ppm (max)
Cl	50 ppm (max)
Fe	100 ppm (max)

3.1.2 Toz Hazırlama

Yapılan çalışmada, literatürde mevcut diğer çalışmalar göz önüne alınarak Seydişehir Alüminyum hidroksitine farklı miktarlarda H_3BO_3 katkı maddesi ilave edilerek Na oranı düşük reaktif alümina üretiminde davranışı incelenmiştir. Hazırlanan toz kompozisyonundaki katkı madde miktarı Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Katkı madde miktarı

Katkı Maddesi	Katkı Miktarı	[Al(OH) ₃]
Borik asit (H_3BO_3)	Ağ. % 0,5	1 kg

Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi toz karışımı hazırlanmıştır. Belirlenen katkı maddesinden karışıma ne kadar katılacağı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlıkça } \% 1.5 H_3BO_3, \quad 985 \text{ gr Al(OH)}_3 \text{ için } 15 \text{ gr H}_3\text{BO}_3$$

Bu malzemeler paslanmaz çelik tepsilerde önce kuru olarak karıştırılmaya çalışılmış daha sonra homojen bir karışım elde edebilmek için biraz saf su katılarak bulamaç haline getirildikten sonra yaklaşık yarım saat iyice karıştırılmıştır. Numunelerin suyunun buharlaştırılması amacı ile etüvde 110 °C’de yaklaşık 3 saat kurutulmuştur. Kurutma sonrası oluşan topaklar havanda ezilmiştir.

Hazırlanan numuneler 1250 °C’de 25 °C/dk. ısıtma hızında 1 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi için Protherm marka fırın kullanılmıştır.

3-4 mm çaplı alümina bilye kullanılan atritör değirmende yapılan öğütmede öğütme sıvısı olarak saf su kullanılmıştır. Öğütme işleminde 1 L iç hacimli atritör değirmen kullanılmıştır. Öğütme işlemde karıştırıcı dönüş hızı 600 d/dk. öğütme süresi de 8 saat olarak seçilmiştir. Saf su ile yıkanmış numuneler saf su içerisinde 8 saat süre ile öğütülmüştür. Öğütme sonrası alçı kalıpta suyu çektilmiştir. Bir kere daha saf su ile yıkanıp yine alçı kalıpta suyu çektilerek kalan kısım da etüvde kurutulmuştur (100°C).

Elde edilen reaktif alümina daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

3.2 Üretilen Reaktif Alüminanın Dökülebilir Refrakterde Kullanımı

3.2.1 Deney Programı

Seydişehir gibsitinden AKÜ’de üretilen reaktif alüminanın, piyasada mevcut reaktif alüminaların yerine kullanılıp kullanılmayacağını test etmek amacı ile ticari bir firma ile görüşülmüş ve firmadan piyasaya verdikleri hazır dökülebilir refrakter karışımının(1A) reaktif alümina katılmamış halinden(1B) bir miktar temin edilmiştir. Bu karışıma ağırlıkça %5 oranında Seydişehir gibsitinden üretilen reaktif alümina katılmıştır. Daha sonra değişik oranlarda dispersan alüminalar eklenerek standartlara uygun numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler kurutma ve sinterleme işlemlerinden sonra belirli testlere tabi tutulmuştur ve optimum değer belirlenmiştir. Optimum değeri bulmak için birinci basamakta, hazırlanan refrakter harcın kendiliğinden akıcı özellikleri belirlenmiş ve daha sonra 25x25x152 mm (genişlik x yükseklik x boy) boyutlarındaki kalıplarda şekillendirilmiştir. İkinci basamakta, 20 °C’de 24 saat bekletilen refrakter örnekler kalıptan çıkarılmış, 100 °C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulan örnekler 5 °C /dk. ısıtma hızı ile 1500 °C’de 4 saat süreyle sinterlenmiştir. Üçüncü basamakta ise sinterlenen örneklerin su emme deneyi, 3 nokta eğme dayanımı yapılmıştır.

Yapılan bu deneylere göre optimum şartlar bulunmuştur ve bu şartlara uygun esas numuneler hazırlanmıştır. Reçete döküm yöntemiyle 30 adet numune şekillendirildikten sonra 100 °C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra 6 adet numune ham olarak teste tabi tutulmuştur. Ham numunelerin 4 tanesine önce su emme daha sonra 3 nokta eğme ve basma dayanımı; diğer 2 tanesine de doğrudan 3 nokta eğme ve basma dayanımı testleri uygulanmıştır. Kalan 24 adet numune önce 3 °C/dk. hızla 1000 °C’de sinterlenmiştir. 1000 °C’de sinterlenen numunelerin 8 tanesi teste tabi tutulmuştur. Bu numunelerin 4 tanesine önce su emme daha sonra 3 nokta eğme ve basma dayanımı testleri; diğer 4 tanesine ise su emme testi uygulanmadan

doğrudan 3 nokta eğme ve basma dayanımı testleri yapılmıştır. Kalan 16 numune 1500 °C'de 5 saat süre sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra 4 numune termal şok testine tabi tutulmuş, kalan 12 numunenin 6 tanesine önce su emme, daha sonra 3 nokta eğme ve basma dayanımı; 6 tanesine ise doğrudan 3 nokta eğme ve basma dayanımı testleri uygulanmıştır.

3.2.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.2.2.1 1B Malzemesi

Bu karışım sentetik sinter alümina (0-6 mm) esaslı, yüksek alüminalı, düşük çimentolu dökülebilir karışımıdır. Tabular alümina, kalsine alümina, mikro silika, kalsiyum alüminat çimentosu ve dağıtıcı katkısından oluşmaktadır. Yoğun dökülebilir uygulamalarında vibrasyonlu şekillendirmede (4-5L/100 kg su) başarılıdır. Malzemenin akışkanlık ve doldurma özelliği % 5 sulu karışımla vibrasyon altında gözlemlenebilir. Vibrasyonsuz akışkanlık kontrolü için su miktarı yükseltilmelidir. (% 6-8)

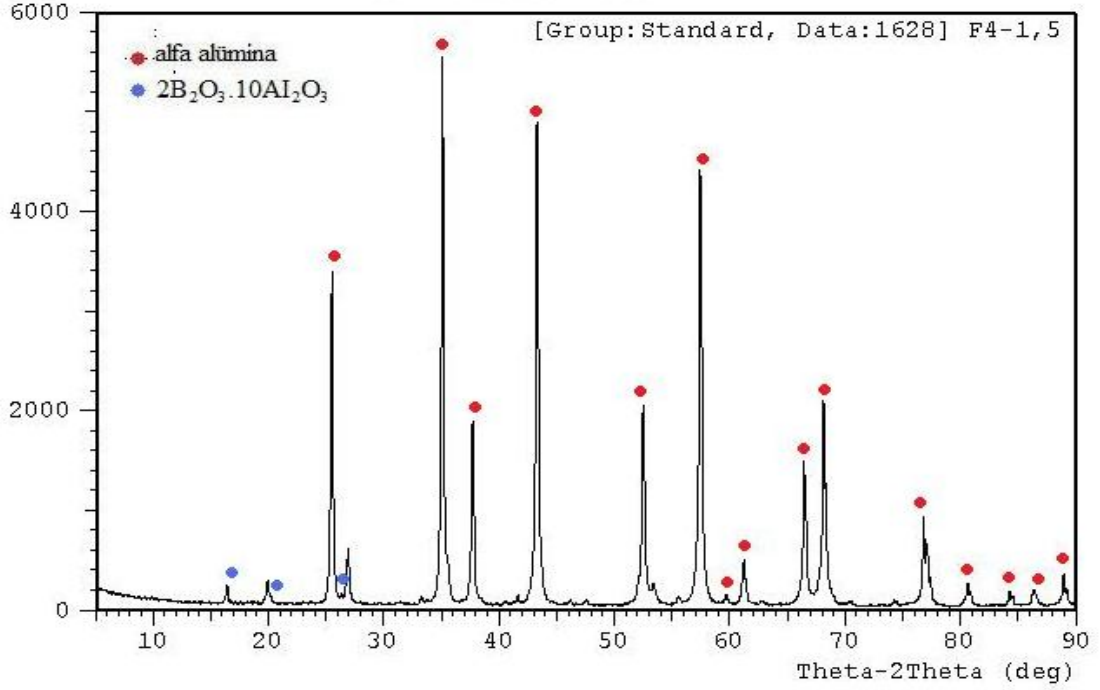
3.2.2.2 AKÜ Reaktif Alümina

Terzier (2011) 'in yaptığı çalışmalardan elde edilen tozların XRD sonuçları incelendiğinde %1.5 borik asit katkılı gipsit numunesinde 1250 °C'de α -alüminaya dönüşüm başarılmıştır. Buna bağlı olarak bu çalışmada da yapılan reaktif alümina Feyza Terzier'in yaptığıının aynısıdır. Üretilen reaktif alüminanın XRD paternleri ve SEM görüntüleri Şekil 3.2 ve 3.3'de sunulmuştur.

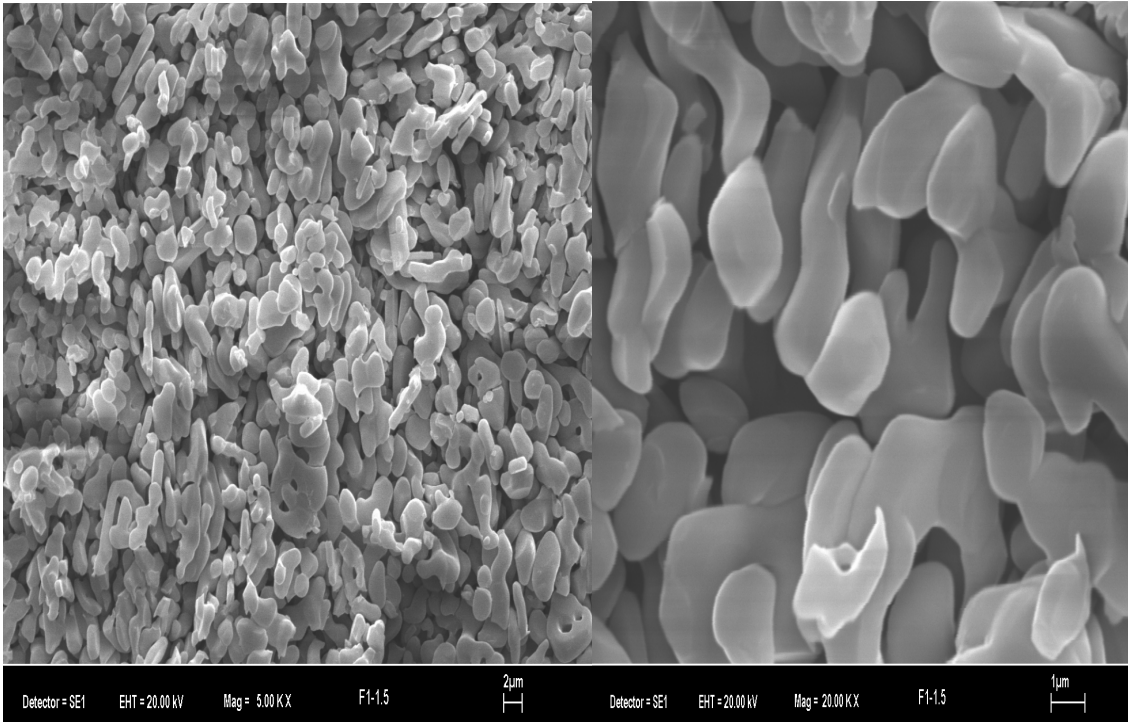
3.2.2.3 Dispersan Alüminalar

Dökülebilir refrakter karışımlarında tanelerin zeta potansiyelini yükselterek disperse olmalarını ve bu sayede akışkanlığının artmasını sağlamak amacı ile Almatıs firması üretimi olan ADS-1, ADS-3, ADW-1, M-ADS1 dispersan alüminaları kullanılmıştır. Bunun yanı sıra karşılaştırmak amacıyla Basf firmasının üretimi olan FS10'da

denenmiştir. Kullanılan dispersan alüminaların fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 3.4-3.6 'da verilmiştir.



Şekil 3.2 %1,5 Borik asit katkılı numunenin XRD analizi.(α -alümina oluşumları burada görülmektedir.) (Terzier 2011)



Şekil 3.3 %1,5 Borik asit katkılı numunenin SEM görüntüsü (5.000-20.000KX) (Terzier 2011)

Çizelge 3.4 Dispersan alüminaların reçete üzerindeki özellikleri (Almatis)

Dispersan	Özellikler
ADS 1	Disperse edici ve geciktirici alümina
ADS 3	Disperse edici ve güçlü geciktirici alümina
ADW 1	Disperse edici ve hızlandırıcı alümina
M-ADS 1	Disperse edici ve geciktirici alümina
FS10	Refrakter malzemeler için mikrosilikasız disperse edici

Çizelge 3.5 Deneylerde kullanılan dispersan alüminaların bileşimleri (Almatis)

Kimyasal Bileşimi(%)	ADS 1	ADS 3	ADW 1	M-ADS 1
Al ₂ O ₃	80	76	80	91
Na ₂ O	0,10	0,10	0,10	1,40
B ₂ O ₃	0,80	2,80	0,03	1,30
CaO	1,80	1,80	1,80	0,02
1050°C’de Kızdırma Kaybı	18,0	20,0	18,0	7,0
Fiziksel Özellikleri				
D ₅₀ µm	2,6	2,6	2,6	2,6
D ₉₀ µm	9,0	9,0	9,0	9,0

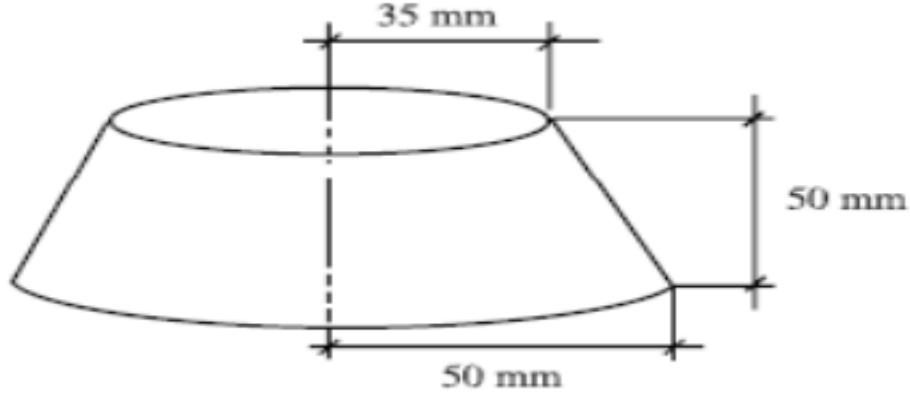
Çizelge 3.6 Deneylerde kullanılan dispersan alüminaları (BASF)

Castament FS10 (BASF)	
Kimyasal Özellikleri: Polietilenglikol'e dayalı polimerizasyon ürünün spray kurutmaya üretilen serbest akışkan tozudur.	
Uygulama Alanları <ul style="list-style-type: none">Dökülebilir refrakterler (örneğin) MCC LCC ULCCPüskürtülebilir refrakter karışımlarÇakma karışımlarıPlastik karışımlarRefrakter harçları	
Teknik Veriler	
Görünüm	Toz
Renk	Sarımsı
Bulk yoğunluğu(g/100cm ³)	30 ile 50
Kızdırma kaybı(M.%)	Max 2,0
pH değeri (20°C) %20 çözelti	6,5-8,5

3.2.3 Deney Numunelerinin Hazırlanması

3.2.3.1 Refrakter Karışımların Kendiliğinden Akıcı Özelliklerinin Belirlenmesi

Refrakter karışımların kendiliğinden akıcı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ağırlıkça % 6,5 su ile 8 dakika boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılan refrakter harç karışımları, alt çapı 100 mm, üst çapı 70 mm ve yüksekliği 50 mm olan koni şeklindeki kalıba doldurulduktan sonra yukarı kaldırmak suretiyle harcın yayılması sağlanmıştır. Kullanılan koni Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Akıcı özelliklerin belirlenmesinde kullanılan koni

3.2.3.2 Dispersan Cinsinin ve Miktarının Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyler

Bu deneyler dispersan cinsinin ve miktarının etkisini belirlemek için yapılmıştır. Deneylerde dispersan cinsi ve miktarı ile su miktarları değiştirilerek en iyi sonuçları verecek deney şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

Gürel (2009) 'in yaptığı çalışmada Almatıs firmasından temin edilen dispersanlar (ADW-1 ve ADS-3) kullanılmıştır. İlk 2 deneyde aynı dispersanlar kullanılmıştır. Fakat firma kataloğu incelendiğinde bu dispersanların mikrosilika içermeyen reçeteler için

tavsiye edildiği görülmüştür. Ticari firmadan temin edilen 1B karışımında mikrosilika olduğu için yanlış dispersan kullanıldığı düşünülerek 3. ve 4. deneylerde M-ADS1'i yani mikrosilika içeren reçeteler için üretilen dispersan kullanılmıştır. Kullanılan reçeteler Çizelge 3.7 'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Dispersan miktarı ve cinsinin etkisini belirlemek için hazırlanan reçeteler

Deney No	Karışım	AKÜ Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-3	ADS-1	FS-10	M-ADS1	Su
1	950gr	50gr	1.5gr	0.7gr	–	–	–	63 gr
2	950gr	50gr	1.1gr	0.5gr	–	–	–	67 gr
3	950gr	50gr	–	–	–	–	3gr	67gr
4	950gr	50gr	–	–	–	–	4gr	67gr

Literatür incelemelerinde Almatıs firmasının ürettiği dispersanlara Basf firmasında alternatif olabileceği görülmüştür. Buna göre 5. ve 6. deneylerde Basf firmasının ürettiği dispersan olan FS10 kullanılmıştır. Reçeteler Çizelge 3.8' de verilmiştir.

Çizelge 3.8 Basf firmasının ürettiği FS10 dispersanın kullanıldığı reçeteler

Deney No	Karışım	AKÜ Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-3	ADS-1	FS 10	M-ADS1	Su
5	950gr	50gr	–	–	–	1gr	–	67 gr
6	950gr	50gr	–	–	–	2gr	–	67 gr

Gürel (2009) 'in kullandığı dispersanlardan ADS-3'ün güçlü geciktirici ADW-1'in de hızlandırıcı olması nedeniyle bir zıtlık oluşturduğu düşünülmüştür. Buna göre sadece ADS-1 yani geciktirici dispersan tek başına kullanılarak reçeteler hazırlanmıştır. Reçeteler Çizelge 3.9 'da sunulmuştur.

Çizelge 3.9 Dispersan miktarı optimizasyonu

Deneý No	Karışım	AKÜ Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-3	ADS-1	FS 10	M-ADS1	Su
7	950gr	50gr	–	–	1gr	–	–	67 gr
8	950gr	50gr	–	–	2gr	–	–	61.6 gr
9	950gr	50gr	–	–	3gr	–	–	67 gr
10	950gr	50gr	–	–	2gr	–	–	67 gr

3.2.3.3 Optimum Su Miktarını Belirlemek İçin Yapılan Deneyler

Refrakter malzemelerde su miktarı mukavemet açısından önemli rol oynar. Bu nedenle dispersan miktarı belirlendikten sonra su miktarının da optimizasyon sağlanmıştır. Reçeteler Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.10 Su miktarı optimizasyonu

Deneý No	Karışım	AKÜ Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-3	ADS-1	FS 10	M-ADS1	Su
11	950gr	50gr	–	–	3gr	–	–	67 gr
12	950gr	50gr	–	–	3gr	–	–	64 gr
13	950gr	50gr	–	–	3gr	–	–	60 gr
14	950gr	50gr	–	–	3gr	–	–	55 gr

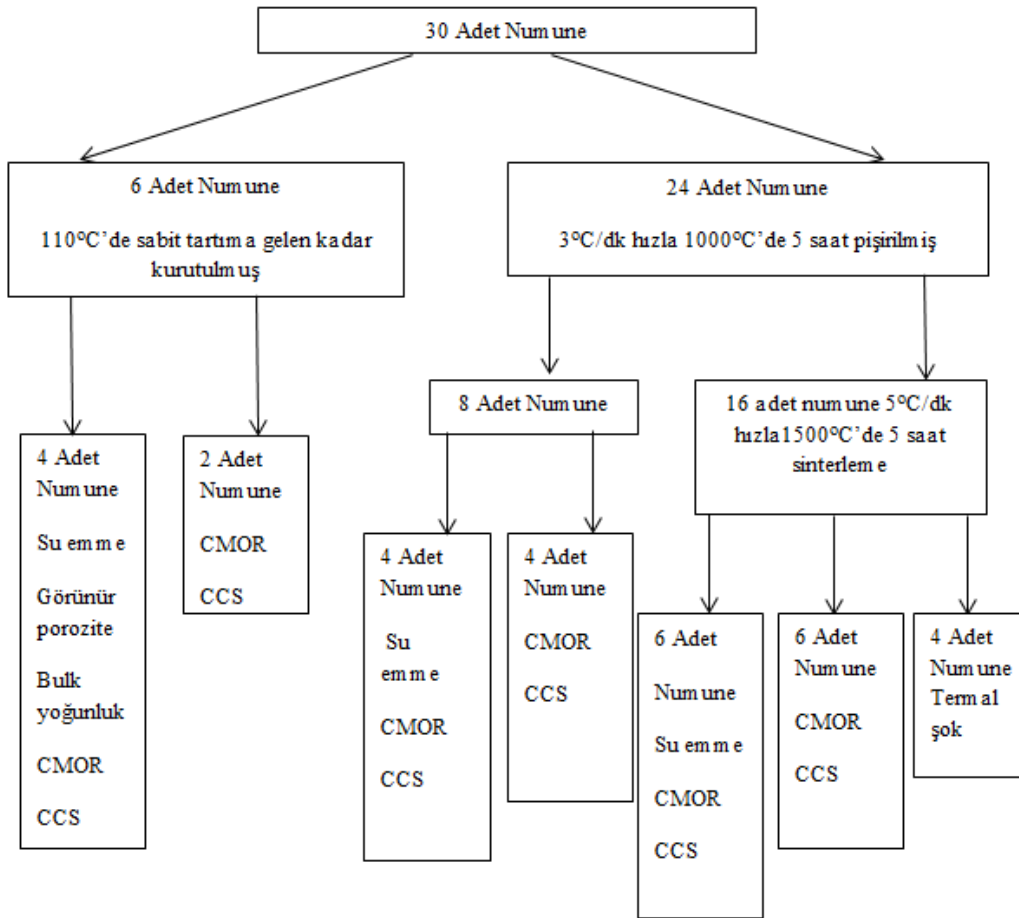
3.2.3.4 Optimize Edilen Şartlara Göre Yapılan Deneyler

a) DeneY Programı

Gerekli optimize çalışmalar yapıldıktan sonra bulunan değerlere göre esas numuneler hazırlanmıştır. Tek başına ADS-1 kullanıldığında sertleşmesi uzun süre aldığı için ADW-1'de eklenmiştir. 30 adet numune şekillendirilmiştir. Bu reçeteler Çizelge 3.11'de verilmiştir. DeneY programı da Şekil 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.11 Optimize edilen şartlara göre hazırlanan reçete

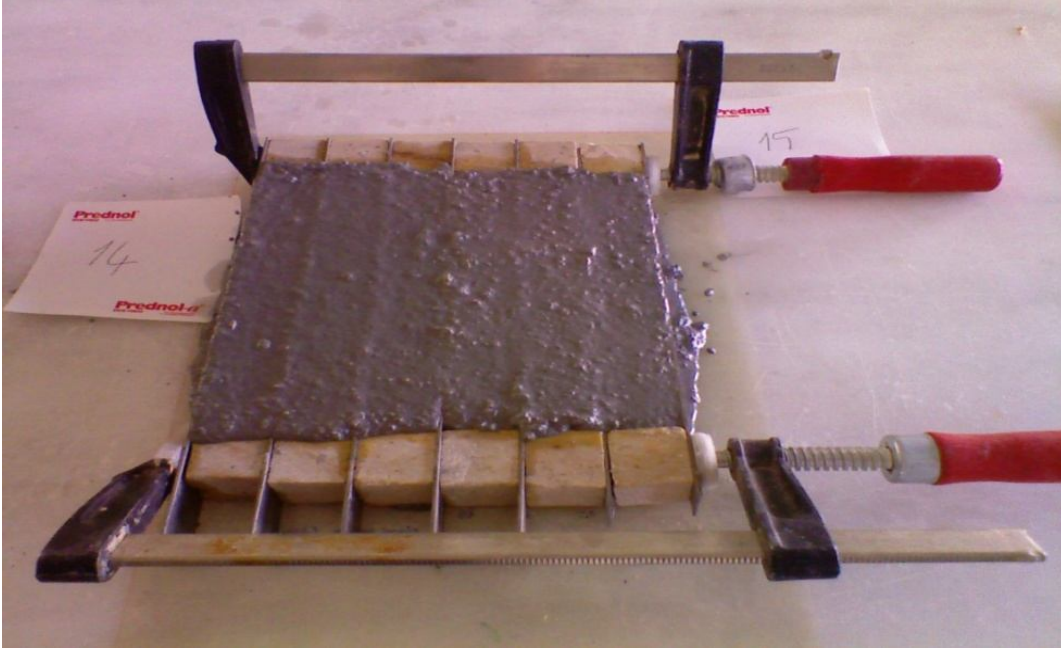
Karışım	AKÜ Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-1	Su
950gr	50gr	1,5gr	1,5gr	55gr



Şekil 3.5 DeneY programı

b) Şekillendirme

ASTM C 862-02 'e göre hazırlanan refrakter harç 25x25x152 mm (genişlik x yükseklik x boy) ölçülerinde kalıplara dökülerek şekillendirilmiştir. Döküm yöntemiyle şekillendirilen numuneler Resim 3.1 'de gösterilmiştir.



Resim 3.1 Döküm yöntemiyle şekillendirme

c) Kurutma ve Sinterleme

Oda sıcaklığında 24 saat bekletilen refrakter örnekler kalıptan çıkarıldıktan sonra, 10°C/saat hızla 100 °C'ye çıkılarak bu sıcaklıkta sabit tartıma gelen kadar kurutulmuştur. Dispersan cinsini, miktarını ve su miktarını belirlemek için kullanılan numuneler kurutulduktan sonra 5 °C /dk. ısıtma hızı ile 1500 °C'de 4 saat süreyle sinterlenmiştir. Optimum değerler sağlandıktan sonra hazırlanan numuneler ise 1000°C'de ve 1500°C'de 5 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işlemlerinde Protherm marka SiC ısıtıcı elemanlı elektrikli fırın kullanılmıştır. Kurutma ve sinterleme sonrası numunelerin bir görünüşü Resim 3.2'de gösterilmiştir.



Resim 3.2 Kurutma ve sinterleme sonrası numunelerin görünüşü

3.2.4 Numunelere Uygulanan Testler

Refrakter harç karışımların kendiliğinden akıcı özellikleri test edildikten sonra, pişmiş şekilli refrakterlerin birincil özellikleri; görünür porozite, su emme, görünür yoğunluk ve hacim ağırlığıdır. Bu özellikler ürün kalitesini kıyaslamada ve değerlendirmede yaygın olarak kullanılır ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda refrakter ürünlerin kullanımı ve seçiminde bir kriterdir.

Hazırlanmış refrakter numunelerin mukavemet gelişimi oda sıcaklığında üç nokta eğme mukavemetleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Bununla birlikte soğukta basma mukavemetlerine de bakılmıştır. Refrakterler yüksek sıcaklıkta kullanılan malzemeler olduğu için yüksek sıcaklık dayanımları çok önemlidir. Bu nedenle termal şok dayanımları test edilmiştir.

3.2.4.1 Refrakter Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Gözeneklilik, refrakter sanayinde kullanılan en önemli parametrelerden bir tanesidir. Genel olarak refrakter sanayinde gözenekliliğin düşük oranda olması istenmesine rağmen izolasyon amaçlı kullanılan tuğlalarda gözenekliliğin yüksek olması istenir. Hazırlanan refrakter numunelerin ilk olarak kuru ağırlıkları alınmış ASTM C 20-00'a uygun olarak su içerisinde 4 saat süreyle kaynatılmıştır. Kaynatma sonrası 12 saat su

içerisinde bekletildikten sonra, su emmiş ve su içerisindeki ağırlıklarından hareketle görünür porozite, su emme, görünür yoğunluk ve hacim ağırlıkları hesaplanmıştır. Deneylede her numune tipinden üç ve daha fazla örnekle çalışılmış ve ortalama değerler dikkate alınmıştır.

3.2.4.2 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı

Refrakter numunelerin oda sıcaklığında üç nokta eğme dayanımları (CMOR), Shimadzu marka mekanik test cihazında ASTM C 133-97'e uygun olarak ölçülmüştür. 25x25x152 mm boyutlarındaki prizmatik numuneler test edilmiştir. Üç nokta eğme dayanımları AKÜ Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nde bulunan üç nokta eğme cihazında yapılmıştır. Testin yapıldığı cihaz Resim 3.3'de sunulmuştur.



Resim 3.3 Üç nokta eğme dayanımı cihazı

3.2.4.3 Soğukta Basma Dayanımı

Eğilme deneyleri sonucunda kırılan numunelerden oluşan parçaların üzerinde basınç deneyleri AKÜ Yapı Laboratuvarında yapılmıştır. Refrakter numunelerin soğukta basma dayanımları (CCS), soğukta basma dayanım ölçüm cihazında ASTM C 133-97 'e uygun olarak ölçülmüştür. 25x25x152 mm boyutlarındaki refrakter numuneleri 12 MPa/dk yükleme hızında test edilmiştir. Testin yapıldığı cihaz Resim 3.4'de sunulmuştur.



Resim 3.4 Basma dayanımı cihazı

3.2.4.4 Termal Şok Dayanımı

Bu test, refrakter malzemenin ani sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan strese karşı koyma kabiliyetini gösterir. Çevrim testinde fırın sıcaklığı 1200 °C olduğu için refrakter malzemenin daha düşük veya daha yüksek sıcaklıklarda yapılan çevrimlere karşı koyma kabiliyetini belirlemeyebilir, ancak refrakter malzemeleri kıyaslamada olduğu kadar araştırma ve geliştirme için gerekli bir testtir. Bu testte, termal çevrim yapılmış prizma şeklindeki numunelerin sürekliliğindeki azalma belirlenir. Yapısal sürekliliğindeki

azalma, termal çevrim öncesi ve sonrasındaki ultrases şiddeti arasındaki farktan tahmin edilir.

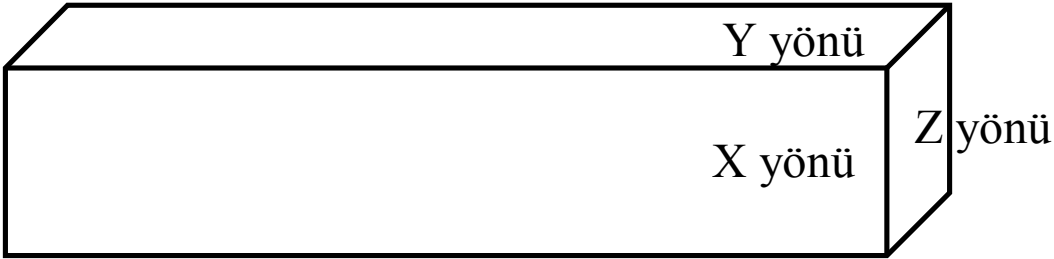
Prizmatik numunelerin X,Y ve Z yönlerinin termal şok öncesinde ve sonrasında ultrases değerleri ölçülmüştür. Formül 3.1’de değerler yerine koyularak hesaplamalar yapılmıştır. Numunelerin yönleri de Şekil 3.6’da gösterilmiştir.

$$V = L / t \dots\dots\dots(3.1)$$

L : Numune boyu (kilometre)

t : Ölçülen ses geçiş zamanı (saniye)

V : Ultrases şiddeti (km/s)



Şekil 3.6 Numunelerin yönleri

3.3 Dökülebilir Refrakterin Kırılma Tokluğunun İncelenmesi

3.3.1 Deney Programı

Üretilen reaktif alüminanın dökülebilir refrakterde kırılma tokluğuna etkisini belirlemek için bu deney yapılmıştır. AKÜ reaktif alümina ve ticari bir firmadan alınan reaktif alümina ile hazırlanan reçetelere göre şekillendirilen numuneler karşılaştırılmıştır. Hazırlanan reçeteler Çizelge 3.12 - 3.14’te verilmiştir.

Çizelge 3.12 AKÜ reaktif alümina ile hazırlanan 1. reçete

Karışım	AKÜ Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-1	Su
950gr	50gr	1,5gr	1,5gr	55gr

Çizelge 3.13 AKÜ reaktif alümina ile hazırlanan 2. reçete

Karışım	AKÜ Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-1	Su
950gr	50gr	1,5gr	1,5gr	60gr

Çizelge 3.14 Ticari firmadan alınan reaktif alümina ile hazırlanan reçete

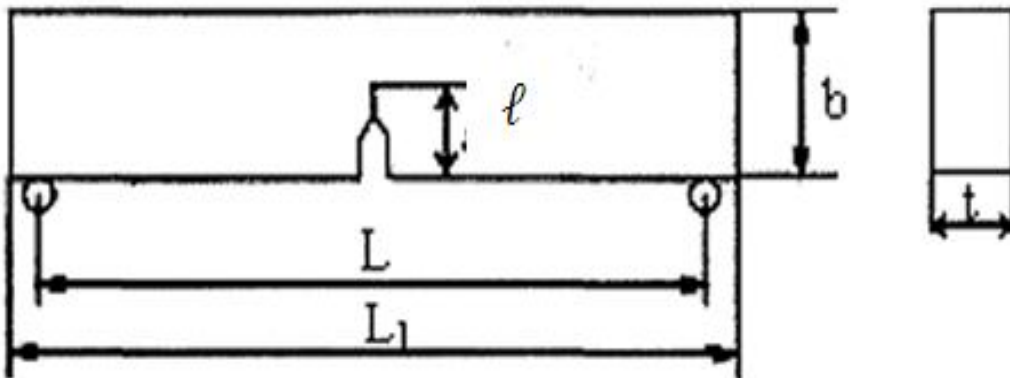
Karışım	Ticari Firmadan Alınan Reaktif Alümina	ADW-1	ADS-1	Su
950gr	50gr	1,5gr	1,5gr	60gr

Verilen reçetelere göre hazırlanan refrakter harç döküm yöntemiyle şekillendirilmiştir. Bütün reçetelerden 3'er numune hazırlanmıştır. Kurutma ve sinterleme işlemlerinden sonra kırılma tokluğu değerleri tespit edilmiştir.

3.3.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması

3.3.2.1 Şekillendirme

Döküm tekniği ile şekillendirmede, döküm yapmak için kullanılan metal plakalara önceden açılmış kanallara jilet yerleştirilmiş kalıplar kullanılarak bir tarafı çatlak içeren dikdörtgen prizma şeklinde numuneler şekillendirilmiştir. Şekillendirme ASTM E399 standartlarına göre yapılmıştır ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 ASTM E399 Standardına göre hazırlanacak numunenin şekli (ASTM 2003)

$$0,45.b \leq l \leq 0,55.b; L = 4.b; L_1 = 4.b + 0,5.b; t = \frac{b}{2} \quad (3.2)$$

Numune boyutlarının birbirine olan oranları yukarıda verildiği gibi hazırlanmıştır.

3.3.2.2 Kurutma

Şekillendirilen numunelerin yavaş kuruması için kalıptan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir. Daha sonra etüvde 10°C/saat hızla 100°C'ye çıkılarak bu sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

3.3.2.3 Sinterleme

Kurutulan numuneler 5°C/dk hızla 1500°C'de 5 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi Protherm marka SiC ısıtıcı elemanlı elektrikli fırın kullanılmıştır. Numunelerin sinterleme sonrası görünüşü Resim 3.5'de gösterilmiştir.



Resim3.5 Numunelerin sinterleme sonrası görünüşü

3.3.3 Kırılma Tokluğu Ölçümü

Sinterlenen numunelerin üç nokta eğme dayanımı testinden hareketle ASTM E399 standardına göre aşağıda verilen formülle kırılma tokluğu hesaplanmıştır.

$$K_Q = \frac{P_Q \cdot L}{t \cdot \sqrt{b^3}} Y_4 = \frac{2 \cdot P_Q \cdot L}{b^2 \cdot \sqrt{b}} Y_4$$

$$Y_4 = 3,494 \cdot \left[1 - 3,396 \cdot \left(\frac{\ell}{b} \right) + 5,839 \cdot \left(\frac{\ell}{b} \right)^2 \right]$$

$$0,45 \cdot b \leq \ell \leq 0,55 \cdot b; L = 4 \cdot b; L_1 = 4 \cdot b + 0,5 \cdot b; t = \frac{b}{2}$$

K_Q = Şartlı K_{IC} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) b = Numune yüksekliği (mm)

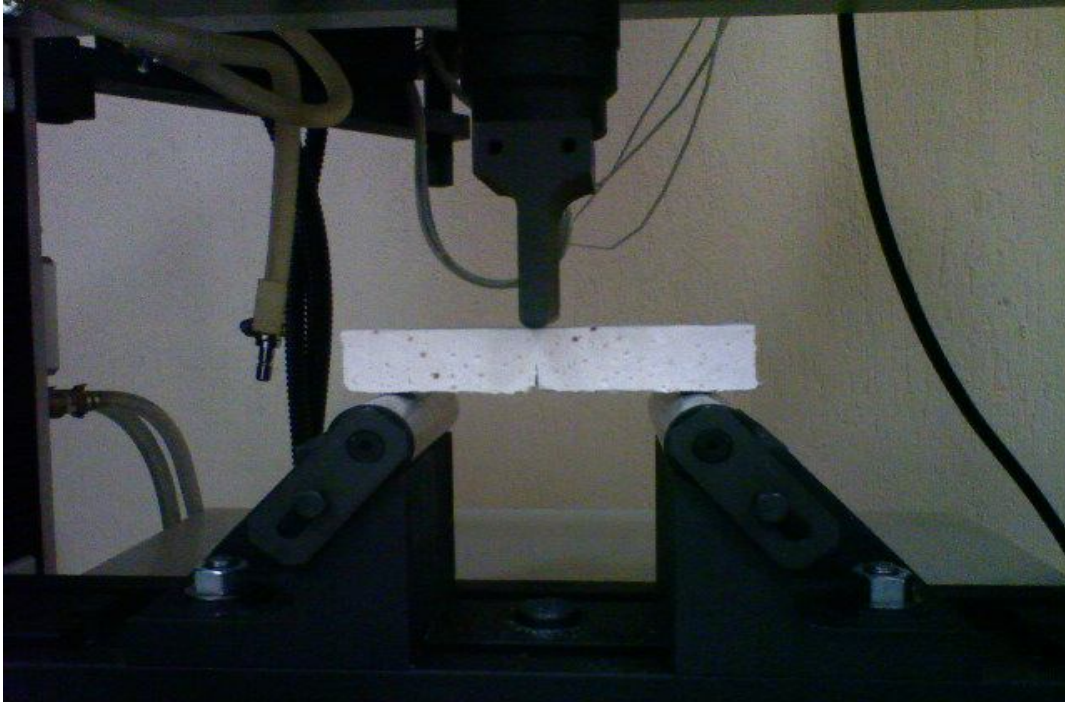
P_Q = Uygulanan yük (N) t = Numune kalınlığı (mm)

L = Mesnetler arası mesafe (mm) ℓ = Çatlak boyu (mm)

L_1 = Numune uzunluğu (mm)

Y_4 = Numunenin sınırlı boyutunu göz önünde tutan parametre

Kırılma tokluğu ölçümü AKÜ Metalik Malzemeler Laboratuvarı'ndaki Autograph marka cihazla yapılmıştır. Numunelerin teste tabi tutulduğu andaki görünüşü Resim 3.6'da gösterilmiştir.



Resim 3.6 Numunelerin teste tabi tutulduğu andaki görünüşü

4. BULGULAR

4.1 Refrakter Karışımların Kendiliğinden Akıcı Özelliklerinin Belirleme Deney Sonuçları

Refrakter karışımların kendiliğinden akıcı özellikleri eklenen dispersan miktarına göre farklılık göstermiştir. İlk reçetede dispersan kullanmadan karışımın akma özelliğine bakılmıştır, floküle olduğu görülmüştür ve dispersana ihtiyaç anlaşılmıştır.

Literatürdeki bilgilere dayanarak ilk olarak ADW1(1,5gr) ve ADS3(0,7gr) denenmiştir. Fakat tam dispersiyon sağlanamamıştır. Daha sonra reçetede silika varlığından dolayı M-ADS1 denenmiştir ama yine flokülasyona rastlanmıştır.

Almatis firmasına alternatif olarak piyasada yer alan Basf firmasının FS10 dispersanının denenmesi sonucunda da tam istenen sonuçlar alınamamıştır.

Denemeler sonucunda en iyi akma 25cm 3gr ADS1’de alınmıştır. Optimum dispersan miktarı 3gr olarak belirlenmiştir. Kullanılan dispersanların akma değerleri Çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1 Kullanılan dispersanların akma değerleri

Deney No	ADW1	ADS3	ADS1	FS10	M-ADS1	Yayılma Çapı
1	-	-	-	-	-	17cm
2	1.5gr	0.7gr	-	-	-	21cm
3	1.1gr	0.5gr	-	-	-	20cm
4	-	-	-	-	3gr	19cm
5	-	-	-	-	4gr	19cm
6	-	-	-	1gr	-	21cm
7	-	-	-	2gr	-	16cm
8	-	-	1gr	-	-	22cm
9	-	-	2gr	-	-	19cm
10	-	-	3gr	-	-	25cm
11	-	-	2gr	-	-	20cm

Yapılan analizlerde, hazırlanan alümina süspansiyonlarına dispersan eklenerek viskozitelerinin düşürülmesi sağlanmıştır. Eklenen dispersanlar alümina tanelerinin yüzeylerindeki yüklerini değiştirerek tanelerin birbirinden uzaklaşmasını sağlar ve bu şekilde viskozite düşer akma değeri artar. Ancak aşırı dispersan eklendiğinde alümina taneleri tekrar birbirine yaklaşarak aglomerasyon oluştururlar ve çökme gerçekleşir. Bu durumda viskozite artar. Ayrıca tane boyutunun da akışkanlığa etkisi vardır. Tane boyutunun azalmasıyla viskozite de azalmaktadır. Ufak taneler iri tanelere göre daha kolay hareket edeceğinden bunların birbirinden ayrılması daha kolay olur. Dolayısıyla küçük tanelerin çökmesi daha zor olacağından viskoziteleri daha düşük olur.

4.2 Dispersan Cinsinin ve Miktarının Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deney Sonuçları

Dispersan cinsini belirlerken firmanın belirttiği dispersan özellikleri ve fiziksel özellikleri göz önüne alınmıştır. Hızlandırıcı ADW1 ve güçlü geciktirici ADS3'ün literatüre göre beraber kullanımından yola çıkarak birkaç deneyde de beraber kullanılmıştır fakat istenilen sonuca ulaşamamıştır. Bu yüzden disperse edici ve geciktirici ADS1 kullanılmıştır. ADS1 de tek başına geciktirici olması sebebiyle dökümle şekillendirilen reçetenin geç priz aldığı görülmüştür. Bu nedenle bir miktarda ADW1 ile karıştırılarak kullanılmıştır. Fiziksel özelliklerine göre de en iyi sonuç ADS1'den alınmıştır. Fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

Dispersan miktarını belirlemek için Çizelge 4.1'de sunulan yayılma çapları ve fiziksel özellikleri göz önüne alınmıştır. Çizelge 4.1'e göre en iyi akma davranışı olan 25cm 3gr ADS1 kullanımında gerçekleşmiştir. Fiziksel özellikleri ile karşılaştırıldığında da ADS1'in kullanılması uygun görülmüştür.

4.3 Optimum Su Miktarını Belirlemek İçin Yapılan Deney Sonuçları

Kullanılan su miktarı; dökülebilir refrakterlerin performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri olduğundan dikkat edilmesi gereken bir husustur. Gereğinden fazla miktarda su kullanılması dökülebilir refrakterlerin prizlenme ve sertleşme süresini

uzatmaktadır. Ayrıca kurutma pişirme sırasında aşırı çatlaklar meydana getirerek porozitesinin yüksek, mukavemetinin düşük olmasına neden olmaktadır. Az su kullanılması durumunda ise homojen bir karıştırma sağlanamayacağı gibi erken sertleşme başlamaktadır. Her iki durumda refrakterin kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Optimize edilen dispersan cinsi ve miktarından sonra refrakter numunelerde daha fazla mukavemet sağlamak için su miktarı da optimize edilmiştir. Refrakter numunelerde az su daha çok mukavemet vermektedir. Fiziksel özellik değerleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2 Su emme sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı °C	Deney No	Görünür Gözenek %	Görünür Yoğ. Gr/cm ³	Kütle Yoğ. Gr/cm ³	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su Emme (%)
1500	1	15,32	3,49	2,96	3,95	19,28	5,17
	2	14,69	3,46	2,96	4,67	19,36	4,96
	3	14,71	3,49	2,97	4,25	18,96	4,95
	4	16,42	3,62	3,03	1,10	17,52	5,43
	5	19,93	3,60	2,89	1,42	21,35	6,90
	6	14,50	3,45	2,95	5,11	19,61	4,91
	7	16,10	3,44	2,88	5,33	21,43	5,59
	8	15,31	3,46	2,93	4,90	20,21	5,23
	9	16,59	3,46	2,88	4,84	21,43	5,75
	10	15,30	3,46	2,93	4,87	20,17	5,22
	11	17,54	3,43	2,83	5,42	22,95	6,20
	12	15,63	3,47	2,93	4,57	20,20	5,34
	13	18,78	3,63	2,95	0,79	19,57	6,36
	14	17,07	3,64	3,02	0,70	17,77	5,66

Tabloda görüldüğü üzere en az su kullanılan (55gr) 14. deney en iyi kütle yoğunluğunu vermiştir. Bu yüzden optimum su miktarı 55gr olarak tayin edilmiş ve bu miktar kullanılmıştır.

4.4 Optimize Edilen Şartlara Göre Yapılan Deney Sonuçları

4.4.1 Su Emme Sonuçları

110 °C’de 24 saat kurutulmuş, 1000 °C’de ve 1500 °C’de sinterlenmiş numunelerin görünür gözenek, görünür yoğunluk, kütle yoğunluğu, kapalı gözenek, toplam gözenek

ve su emme sonuçları Çizelge 4.3- 4.5’de gösterilmiştir. Bulk yoğunluk su emme deneyinden önce tartılan kuru ağırlık ortalamalarının, numune hacmine bölünmesiyle elde edilmiştir. Bulk yoğunluk sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.3 110 °C’de kurutulmuş numunelerin su emme sonuçları

Kurutma Sıcaklığı °C	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğ. Gr/cm ³	Kütle Yoğ. Gr/cm ³	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su Emme (%)
110	12,65	3,38	2,95	6,88	19,53	4,28

Çizelge 4.4 1000 °C’de sinterlenmiş numunelerin su emme sonuçları

Piştirme Sıcaklığı °C	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğ. Gr/cm ³	Kütle Yoğ. Gr/cm ³	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su Emme (%)
1000	19,46	3,63	2,92	0,87	20,33	6,66

Çizelge 4.5 1500 °C’de sinterlenmiş numunelerin su emme sonuçları

Sinterleme Sıcaklığı °C	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğ. Gr/cm ³	Kütle Yoğ. Gr/cm ³	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su Emme (%)
1500	16,88	3,64	3,02	0,79	17,67	5,59

Su emme sonuçlarında sinterlemeye bağlı olarak kapalı gözenek miktarının azaldığı, görünür yoğunluğun ise arttığı görülmektedir.

Su emme değerlerini hesaplamak için alınan kuru ağırlıkların numune hacmine bölünmesiyle bulk yoğunluk hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6 Bulk yoğunluk sonuçları

Sıcaklık °C	Bulk Yoğunluğu (gr/cm ³)
110 °C	3,41
1000 °C	3,21
1500 °C	3,25

Sinterlemeye bağı olarak ağırlığın azalmasıyla bulk yoğunluğu sonuçları da azalmıştır. Bulk yoğunluk sonuçları literatüre göre daha yüksek çıkmıştır.

4.4.2 Oda Sıcaklığında Üç Nokta Eğme Dayanımı Sonuçları

Su emme uygulanmadan önce ve su emme uygulandıktan sonra kullanılmış; 110 °C’de kurutulmuş, 1000 °C’de ve 1500 °C’de sinterlenmiş numunelerin üç nokta eğme dayanımı sonuçları Çizelge 4.7-4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 110 °C’de kurutulmuş numunelerin üç nokta eğme dayanımı sonuçları

110 °C	Üç nokta eğme dayanımları (MPa)
Su emme uygulanmamış	3,60
Su emme uygulanmış	7,09

Çizelge 4.8 1000 °C’de sinterlenmiş numunelerin üç nokta eğme dayanımı sonuçları

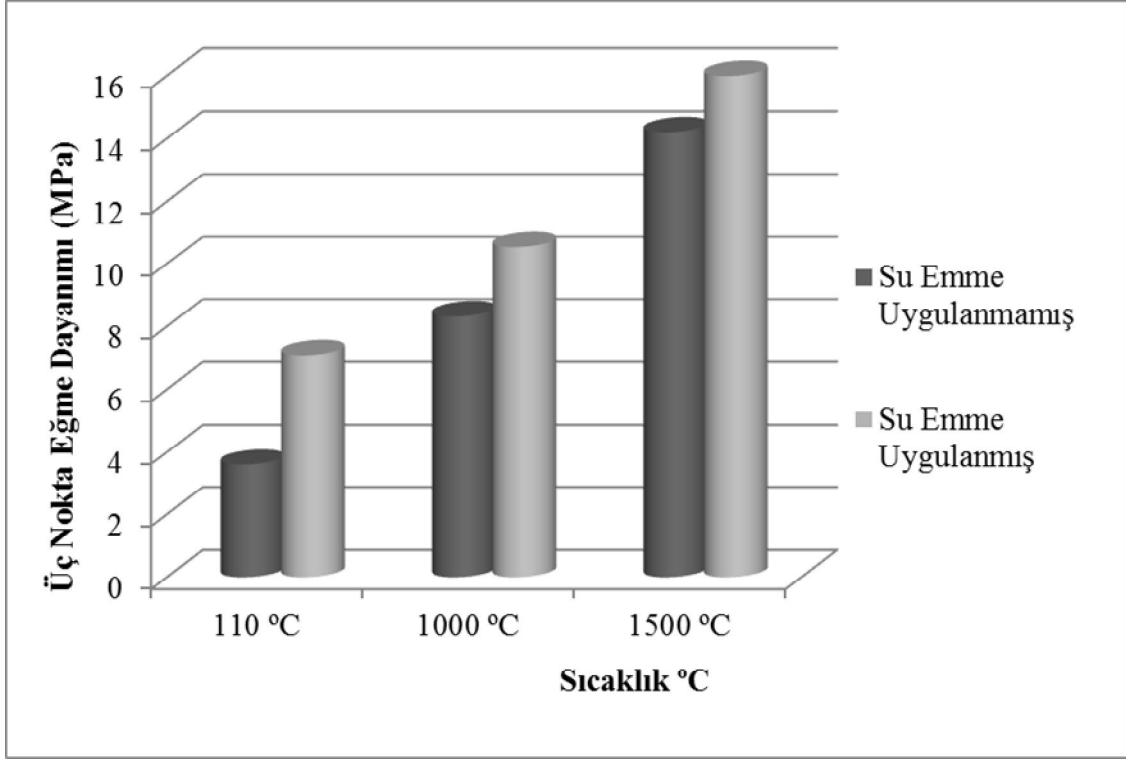
1000 °C	Üç nokta eğme dayanımları (MPa)
Su emme uygulanmamış	8,32
Su emme uygulanmış	10,54

Çizelge 4.9 1500 °C’de sinterlenmiş numunelerin üç nokta eğme dayanımı sonuçları

1500 °C	Üç nokta eğme dayanımları (MPa)
Su emme uygulanmamış	14,20
Su emme uygulanmış	15,99

Su emme uygulandıktan sonra oda sıcaklığında üç nokta eğme dayanımı yapılan numunelerin deney sonuçları, su emme uygulanmayanlara göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeninin hammadde içerisinde az miktarda bulunan reaksiyona girmemiş CA çimentosunun hidratasyonu olabileceği düşünülmektedir.

Yukarıda verilen tablolardaki basma sonuçlarının grafik halinde karşılaştırılması Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Üç nokta eğme dayanımı sonuçlarının karşılaştırması

4.4.3 Basma Dayanımı Deney Sonuçları

Su emme uygulanmadan önce ve su emme uygulandıktan sonra olmak üzere gruplandırılan 110°C’de kurutulmuş, 1000 °C’de ve 1500 °C’de sinterlenmiş numunelerin basma dayanımı sonuçları Çizelge 4.10-4.12’de gösterilmiştir. Numuneler üç nokta eğme dayanımlarından sonra iki parçaya ayrılmış olduğundan parçalara ayrı ayrı basma dayanımı uygulanıp ortalama değerler alınmıştır.

Çizelge 4.10 110 °C’de kurutulmuş numunelerin basma dayanımı sonuçları

110°C	Basma dayanımları (MPa)
Su emme uygulanmamış	82,65
Su emme uygulanmış	138,15

Çizelge 4.11 1000 °C’de pişirilmiş numunelerin basma dayanımı sonuçları

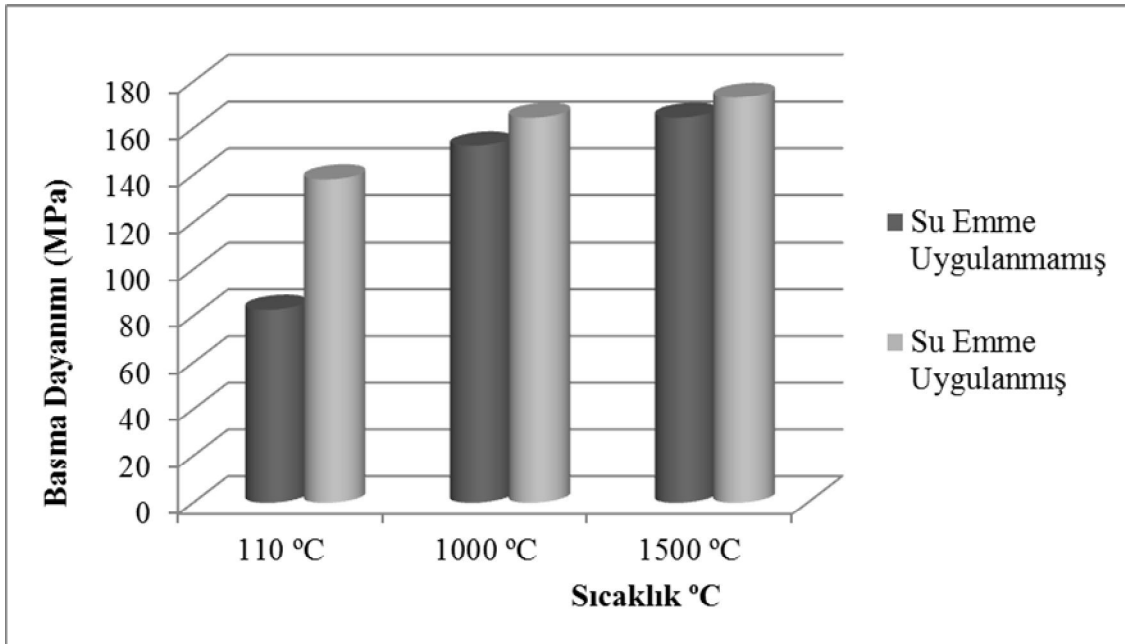
1000 °C	Basma Dayanımları (MPa)
Su emme uygulanmamış	152,33
Su emme uygulanmış	164,45

Çizelge 4.12 1500 °C’de sinterlenmiş numunelerin basma dayanımı sonuçları

1500 °C	Basma Dayanımları (MPa)
Su emme uygulanmamış	165,08
Su emme uygulanmış	173,13

Su emme uygulandıktan sonra basma dayanımı yapılan numunelerin deney sonuçları, su emme uygulanmayanlara göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeninin hammadde içerisinde az miktarda bulunan reaksiyona girmemiş CA çimentosunun hidratasyonu olabileceği düşünülmektedir.

Yukarıda verilen tablolardaki basma sonuçlarının grafik halinde karşılaştırılması Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Basma dayanımı sonuçlarının karşılaştırması

4.4.4 Termal Şok Dayanımı Deney Sonuçları

1500 °C’de sinterlenmiş refrakter örneklerinden ayrılan 4 numune için termal şok öncesi ve sonrası ölçülen ultrases değerleri Çizelge 4.13 ve 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 Termal şok öncesi ultrases sonuçları

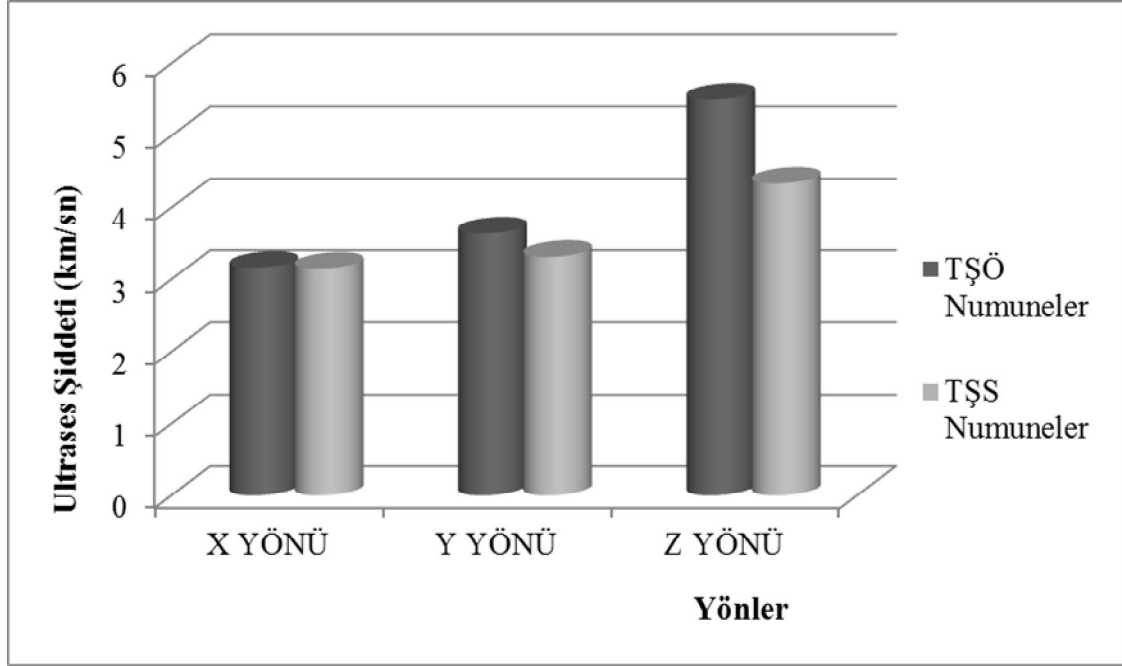
Numune No	X yönü	Y yönü	Z yönü
T-1	2,9585	3,4545	5,3333
T-2	3,5971	3,5425	5,6528
T-3	2,9285	4,0544	5,8313
T-4	3,125	3,4968	5,1881
ORT	3,152	3,637	5,502

Çizelge 4.14 Termal şok sonrası ultrases sonuçları

Numune No	X yönü	Y yönü	Z yönü
T-1	3,0674	3,3529	3,8952
T-2	3,1645	3,1511	4,4716
T-3	3,075	3,3672	4,7813
T-4	3,3557	3,3902	4,2181
ORT	3,165	3,315	4,342

Termal şok uygulanan numunelerde her çevrim sonucunda yapılan gözle muayenede herhangi bir çatlak ya da hasar görülmemiştir. Fakat bunun yeterli bir değerlendirme olmadığı düşünülerek termal şok öncesi ve termal şok sonrası sonrası numunelerin çatlak miktarı ultrases tekniğiyle değerlendirilmiştir. Ultrases şiddeti gözenek ve mikro çatlak miktarı arttıkça azalmaktadır. Termal şok sonrası mikro çatlakların çoğalmasına bağlı olarak termal şok sonrası numunelerin ultrases şiddetleri azalmıştır. X yönünde %0,412 azalma, Y yönünde %8,85 azalma, Z yönünde ise %21,08 azalma meydana gelmiştir. Ultrases şiddeti kaybı ortalama %10.11’dir.

Termal şok öncesi ve sonrası ortalama ultrases değerlerinin grafik halinde karşılaştırılması Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3 Termal şok öncesi ve termal şok sonrası ortalama ultrases şiddetleri karşılaştırması

4.5 Kırılma Tokluğu Sonuçları

AKÜ reaktif alüminanın kullanıldığı 1. reçetede 55gr su, 2. reçetede 60gr su kullanılmıştır. Kırılma tokluğunu ölçme testinde numunenin düzgün yüzeyinin olması önem arz eder. 60gr su kullanılan numunelerde daha düzgün yüzey elde edildiği için ticari firmadan alınan reaktif alüminanın kullanıldığı 3. reçetede de 60 gr su kullanılmıştır.

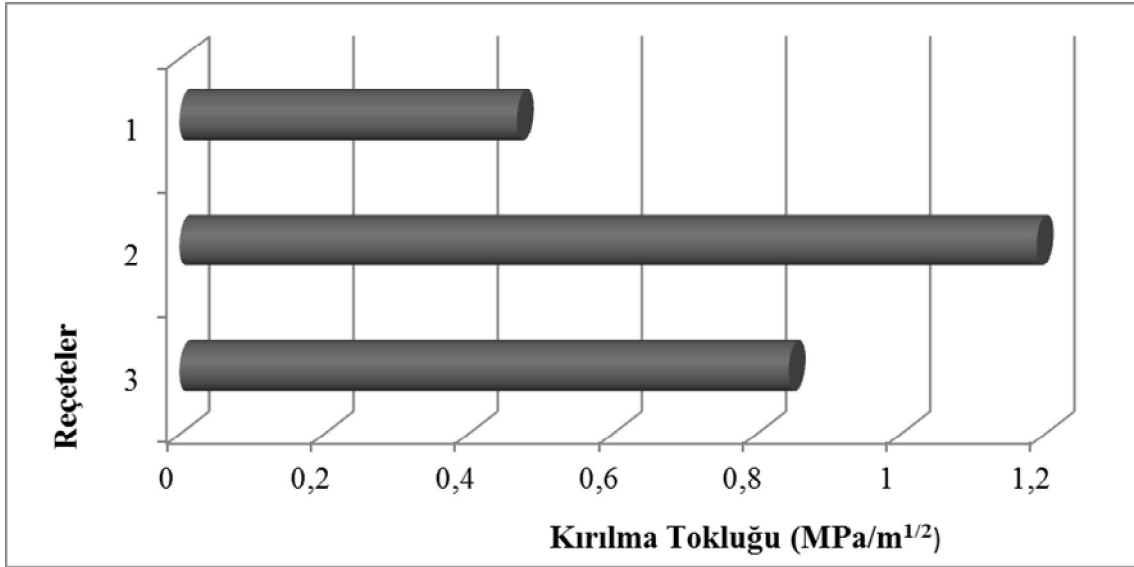
Kırılma tokluğu değerini hesaplamak için hazırlanan numunelerin önce çatlak boyu, yüksekliği ve genişliği ölçülmüştür. Daha sonra AKÜ Metalik malzemeler laboratuvarındaki Shimadzu AG-IS model 100 kN kapasiteli mekanik test cihazında kırılma yükleri ölçülmüştür. Numunelere çatlağın tam ortasına gelecek şekilde 0,05 mm/dk hız ile yükleme yapılmıştır.

Bu değerler formülde yerine konularak kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır. 1500 °C’de sinterlenen numunelerin kırılma tokluğu sonuçları Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15 Kırılma tokluğu sonuçları

Reçeteler	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
1	0,468
2	1,189
3	0,845

2. reçetede ki numunelere kırılma sırasında uygulanan yük ortalaması 572,09, 3. reçetede ki numunelere kırılma sırasında uygulanan yük ortalaması ise 307,47'dir. Uygulanan yük ortalamalarına göre, kırılma tokluğu değerleri arasındaki fark az çıkmıştır. Çünkü sinterleme sonrası 3. reçete numunelerinin fazla genişmesiyle çatlak boyları artmıştır. Formülde değerler yerine konulduğunda kırılma tokluğu değerleri birbirine yakın çıkmıştır.



Şekil 4.4 Kırılma tokluğu değerlerinin karşılaştırması

AKÜ reaktif alümina kullanılarak üretilen dökülebilir refrakterlerin (2. reçete) kırılma tokluğu sonuçları, ticari firmadan alınan reaktif alüminanın kullanıldığı dökülebilir refrakterlerin (3. reçete) kırılma tokluğu sonuçlarına göre daha yüksek çıkmıştır. Bu da AKÜ reaktif alümina ile üretilen dökülebilir refrakterlerin daha tok bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda;

Dispersan miktarını belirlemek için yapılan akma davranışı deneyinde en iyi sonuç % 0,3gr kullanıldığında alınmıştır. Dispersan miktarı buna bağlı olarak % 0,3gr olarak kullanılmıştır.

Dispersan cinsini belirlemek yapılan deneylerde tek başına ADS1 dispersanı kullanıldığında numunelerin geç priz aldığı görülmüştür. Priz hızlandırıcı olarak ADW1 eklenmiştir.

Karışımın su miktarını belirlemek için yapılan deney sonuçlarında en iyi yerleşme %5,5gr su ile sağlanmıştır. Fiziksel özelliklerine bakıldığında da en yüksek kütle yoğunluğu yine %5,5gr su miktarında görülmüştür.

Optimize edilen şartlara göre ayrılan 110 °C' kurutulmuş, 1000 °C'de ve 1500 °C'de sinterlenmiş numunelerin su emme sonuçlarında sıcaklık artışıyla görünür yoğunluk artmıştır. Gözenek miktarı sinterlemeye bağlı olarak en düşük 1500 °C'de sinterlenen numunelerde görülmüştür.

Su emme uygulanmış ve su emme uygulanmamış numunelere ayrı ayrı uygulanan üç nokta eğme dayanımı sonuçlarında su emme uygulanmış numunelerin daha yüksek dayanım gösterdiği görülmüştür. Bunun nedeni kullanılan hammaddenin içerisinde az miktarda bulunan reaksiyona girmemiş kalsiyum alüminat çimentosunun hidratasyonu olabileceği düşünülmektedir.

Basma dayanımı test sonuçları 110 °C' kurutulmuş, 1000 °C'de ve 1500 °C'de sinterlenmiş numunelerin hepsinde su emme uygulanan numunelerde daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni kullanılan hammaddenin içinde az miktarda bulunan reaksiyona girmemiş kalsiyum alüminat çimentosunun hidratasyonu olabileceği düşünülmektedir.

Termal Şok uygulanan numunelerde her çevrim sonucunda yapılan gözle muayenede herhangi bir çatlak ya da hasar görülmemiştir. Fakat bunun yeterli bir değerlendirme olmadığı düşünülerek termal Şok ncesi ve termal Şok sonrası numunelerin çatlak miktarı ultrases tekniğiyle değerlendirilmiştir. Ultrases Şiddeti gözenek ve mikro çatlak miktarı arttıķa azalmaktadır. Termal Şok sonrası mikro çatlakların çoğalmasına bağlı olarak termal Şok sonrası numunelerin ultrases Şiddetleri azalmıştır. Ultrases Şiddeti kaybı ortalama %10.11'dir.

Kırılma tokluğu sonuçlarına göre AK reaktif alüminanın kullanıldığı numunelerin kırılma tokluğu değerleri, ticari firmadan alınan reaktif alüminanın kullanıldığı numunelerin kırılma tokluğundan daha yüksek çıkmıştır. Bu da AK reaktif alümina ile daha tok bir yapı elde edildiğini göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abi, C.B. (2009). Geleneksel ve Teknik Seramiklerin Kırılma Tokluğunun İncelenmesi. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Altun, A., Gürel, B., Önay, B., Çiçek, T., Önel, K., Akpınar, S.,(2007). Alümina Esaslı Bağlayıcı Matriks Sistemin Eldesi, Karakterizasyonu ve Kendiliğinden Dökülebilir Refrakterlerde Uygulamaları. TÜBİTAK Proje No: 105M064, İzmir.
- Anderson, E. M. (1995). Developments in powder processing methods, *Ceramic Industry*, January, 33-35.
- ASTM E399-90, (2003). “Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials”, *Annual Book of ASTM Standards, Metals Test Method and Analytical Procedures*, Vol. 3-(1), pp. 451-482.
- Bier, T. A., Parr, C., Reveals, C. and Namba, A. (1998). The Roles of fine silica and reactive alumina and their interactions with calcium aluminates in refractory castables, *Technical Paper, presented at the TARJ*, Tokyo, Japan.
- Blayden, L. C., Brondyke, K. J. and Spear, R. E. (1973). *US Pat. 3737303*
- Bray, L. (2007). Aluminum, *US Geological Survey Mineral Yearbook*, 5.1-17
- Carbone, T.J. (1990). Production, processing, properties and applications for calcined and high purity alumina, *ibid*, 99-108.
- Chesters, J.H. (1973). Refractories: Production and Properties, The Iron and Steel Institute

- Chiang, Y. M., Birnie, D. P. and Kingery, W. D. (1997). *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc, 403.
- Doerre, E. and Huebner, H. (1984). *Alumina*, Springer Verlag.
- Dombaycı A. (2007). Alümina-Spinel-Zirkonya ile Çimentosuz Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakter Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- DPT. (2001). Devlet Planlama Teşkilatı, Boksit, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Raporu ÖİK 636, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenleri Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu, Ankara.
- DPT. (2007). Devlet Planlama Teşkilatı, Dokuzuncu Kalkınma Planı, DPT 2793, ÖİK 690, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Ankara.
- Esanu F. (2000). Self Flowing Refractory Castables: Study of The Hydraulic Bond and Ceramic Matrix Formation, *Ph.D. Thesis*, The University of British Columbia.
- Etibank Alüminyum Tesisleri Grup Başkanlığı (2007). Etibank Alüminyum Tesisleri Alümina Fabrikası Teknoloji Tanıtımı, Seydişehir.
- Everts, J. A. and Mac Zura, G. (1983). High purity aluminas for the refractory industry, *Industrials Minerals Refractory Supplement*, April.
- Fung, J. E. and Dinger, D. R. (1994). Predictive process control of crowded particulate suspensions - *Applied to Ceramic Manufacturing*, Kluwer Academic Publisher.
- Geçkinli, E. (1992). İleri Teknoloji Malzemeleri İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası
- Gitzen, W. H. (1970). Alumina as a ceramic materials, *The American Ceramic Society, Inc.* Columbus, , Ohio Special Publ.No.4.

- Göğtaş C. (2004). Kendi Kendine Yayılabilen Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürel S. B. (2009). Alümina Esaslı Matriks Sisteminin Geliştirilmesi ve Dökülebilir Refrakterlerde Kullanımı. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Hart, L. D. (1990). Alumina chemicals, Science and Technology Handbook, *The American Ceramic Society, Inc.*
- Hoffmann, D.H. (1980). Slag Attack on Refractories, *Interceram*, 484-486
- Karakaş U. (2004). Kalsiyum Alüminatın Spinel Esaslı Dökülebilir Refrakterlerde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Keegan, N. (1998). (Ed.) Raw materials for the refractories industry, 4th Edition, Tabular & Calcined Aluminas-Positive Performance , *IM Raw Materials Survey*, 51-60.
- Kendall, T. (1995). Calcined & tabular alumina-cast iron performance, *Industrial Minerals*, April, 21-45.
- Kriechbaum, G. W., Gnauck, V., Laurich, J. O., Stinnesen, I., Rautschka, G. and Heijden, J. (1996). The matrix advantage system, a new approach to low moisture LC self leveling alumina and alumina-spinel castables, *Stahl und Eisen Special XXXIX International Colloquium on Refractories*, 211-218.
- Laurich, J. O. and Buhr, A. (1999). Synthetic alumina raw materials –*Key Elements for Refractory Innovations* , Presented at Unitecr'99, Berlin.

- Lee, W. E. (2000). *Refractories comprehensive composite materials, Volume 4*, 363-385.
- Lindsay, J. D. (1966). *US. Pat.*, 326754.
- Macketta, J. J. and Cunningham, W. A. (1977). *Encyclopedia of chemical processing and design*, Vol. 3 , New York.
- MacZura, G., Goodboy, K. P., and Koenig, J. J. (1987). Aluminum compounds (aluminum oxides), *Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 2 Third Edition, John Wiley & Sonc, Inc.
- Madona, M. (1999). Alumina Raw Materials for the Refractory Industry. *CN-Refractories*, vol. 6, No. 3, pp. 54-63.
- Marra, R. A., McConnell, R. W., and Racher, R. P. (1999). Use of reactive aluminas, in designing low moisture, ultra high purity monolithic refractories, *Proceedings of the 35th Annual Symposium on Refractories*, St. Louis.
- Misra, C. (1986). Industrial alumina chemicals, *American Ceramic society*.
- Nagai, B., (1989). Recent advances in castable refractories in Japan, *Taikabutsu Overseas* Vol. 9 No. 1, 2-9.
- Otroj S., Bahrevar M. A. and Nilforoshan M. R. (2005). The effect of deflocculants on the self flow characteristics of ultra low-cement castables in Al₂O₃-SiC-C system, *Ceramics International*, V. 31 (5), 647-653
- Özgen S. (1992). Metalurji Fırınlarında Refrakter Korozyonu, I. Ulusal Endüstriyel Fırınlar Konferansı Bildiriler Kitabı, Yıldız Teknik Üniversitesi

- Richards, N. E. (1990). Alumina in smelting, *The 9th International Course on Process Metallurgy of Aluminium*, Trondheim May 28-June 1
- Roy, J. M. and Hughes, K. (b.t.). The effect of reactive alumina on reduced cement castables properties. *Alcan Chemicals Limited*.
- Said G. (2004). “Kırılma Mekaniği Doktora Ders Notları”, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Öğretmenliği Bölümü, Afyonkarahisar.
- Schacht, C. A. (2004). Refractories Handbook, Schacht Consulting Services, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A.
- Şahin G. (2006). Homojen Çöktürme Yöntemi ile Alümina Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Terzier F. (2011). Yerli Kaynaklardan Reaktif Alümina Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Thompson, R. (1981). Specially inorganic chemicals, *Proceeding of a Symposium in University of Salford*, September 10-12, The Royal Society of Chemistry, Burling House, London.
- Vance, V. M. and Moody, K. J. (1995). Use of hydratable alumina binders in refractory compositions and reletad applications, *Proceedings of the 97th American Ceramic Society Annual Meeting and Exposition*, Cincinnati.
- Wefers, K. and Misra, C. (1987). Oxides and hydroxides of aluminum, *Alcoa Technical Report No: 19 Revised*.

Yamamura, T., Koneshige, T., Miyawaki, T. and Nanba, M. (1994). Development of self-flow type alumina-spinel castable refractories. *Shinagawa Technical Repor* 37, 39-54.

Yılmaz E. (2007). Grafit Katkılı Yüksek Alüminalı Dökülebilir Refrakterlerin Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

1-http://www.almatis.com/download/data-sheets/GP-RCP_019_Dispersing_Aluminas_1207.pdf, 04.02.2011

2- http://www.neuchem.it/download/Castament_FS10_e.pdf, 20.02.2011

3- <http://tez2.yok.gov.tr/> 01.10.2010-30.05.2011

4- <http://www.sciencedirect.com/> 30.09.2010

5-<http://www.ulakbim.gov.tr/cabim/vt/uvt/proje/> 19.03.2011

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice Şule ÇOBAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Çankırı 20/10/1986
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim : h.sulecoban@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Batıkent Lisesi/Ankara, 2004
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Malzeme Bilimi ve
Mühendisliği, 2009