

**BAKIR ERGİTME FIRIN  
REFRAKTERLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Nafiz ÖZDEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ocak 2000

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nafiz ÖZDEMİR'in Bakır Ergitme Fırın Refrakterlerinin İyileştirilmesi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek lisans tezi 17.02.2000 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Nuran AY	
Üye	: Doç. Dr. H. Gürkan YERSEL	
Üye	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: .....	
Üye	: .....	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
23.02.2000.. tarih ve .....5/4..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
**Prof. Dr. Orhan ÖZER**  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
M ü d ü r ü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BAKIR ERGİTME FIRIN REFRAKTERLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

NAFİZ ÖZDEMİR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nuran AY

2000

Bakır konvertörlerinde kullanılan krom magnezit tuğlalarda direkt bağ özelliği, tuğla kullanım ömrünü önemli derecede artırır. Bu çalışmada tuğla yapısında direkt bağa ulaşmak için farklı kimyasal bileşimlerde ve tane boyutlarında, magnezit ve kromitler kullanılarak tuğla özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Hammaddelerin saflığının, tane boyutunun ve pişirme sıcaklığının tuğlaların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde ve direkt bağ oluşumunda önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonrası üretilen tuğlalar pişirme sıcaklığının fiziksel özelliklere etkisini belirlemek için üç değişik sıcaklıkta pişirilmiştir. 1700 °C'de pişirilen tuğlalar bir bakır işletmesi konverterinde denenmiş ve bu konverterde kullanılan silikat bağlı krom magnezit tuğlalara oranla % 50 daha iyi performans göstermişlerdir.

**Anahtar Kelimeler:** Manyezit, Kromit, Bakır Konverteri, Direkt Bağ, Krom  
Magnezit Tuğla

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****IMPROVMENT OF COPPER MELTING REFRACTORIES****NAFİZ ÖZDEMİR****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Ceramic Engineering Program****Supervisor: Associate Prof. Nuran AY****2000**

**Direct bonded chrome magnesite bricks have more service life in copper converters. In this study, magnesites and chromites with different chemical properties and grain sizes are used to have direct bond in the brick matrix and effects of these parameters on brick properties are investigated. It is found that purity and grain size of raw materials and firing temperature of bricks effect physical and chemical properties of bricks and direct bond. As a result of this study, investigated bricks were fired three different temperature. The direct bonded brick that has desired properties was used at a copper converter and has about 50 % more service life than silicate bonded chrome magnesite bricks at the same copper converter.**

**Keywords: Magnesite, Chromite, Copper Converters, Direct Bond, Chrome Magnesite Bricks**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sürecinde bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Nuran AY'a ,

Mühendislik disiplini ve bakış açısına sahip olabilmem için bana emeği geçen ve bu çalışmada SEM analizlerinde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN'e,

Bilgi ve tecrübe birikimini benden esirgemeyen Sayın Ali SESVER'e

Her türlü malzeme temini, laboratuvar imkanları ve işletme boyutu denemelerinde sonsuz yardımcı olan KÜMAŞ A. Ş. Yönetimi ve emeği geçen çalışanlarına,

Her anımda sonsuz desteğini yanımda bulduğum sevgili eşim Beyhan ÖZDEMİR'e,

Sayesinde bugünleri yaşadığım sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. HAM MADDELER.....	2
2.1. Sinter Manyezit.....	2
2.1.1. Manyezit cevheri.....	2
2.1.2. Manyezit cevheri üretim metodları hakkında genel bilgiler.....	3
2.1.3. Türkiye manyezit üreticileri, ürün tipleri ve kapasiteleri.....	4
2.1.4. Manyezit zenginleştirme teknolojisi.....	6
2.1.5. Manyezit cevherinde aranan özellikler.....	8
2.1.6. Manyezit cevherinde ısıl işlem.....	11
2.1.7. Manyezit cevherinin sinterlemesi.....	12
2.1.8. Manyezit cevheri ve sinter ürünlerin özellikleri.....	16
2.2. Kromit Cevheri.....	17
2.2.1. Refrakter hammaddesi olarak kullanılan kromitler.....	18
2.2.2. Türkiye refrakter üreticilerince kullanılan kromitin satın alma genel şartnamesi.....	19
2.2.3. Türkiye’de refrakter kromitten yapılan ürünler.....	20
3. DEMİR DIŞI METAL SANAYİİ İÇİN DİREKT BAĞLI VE OKSİKROM İLAVELİ MAGNEZİT KROM TUĞLALAR.....	25
3.1. Direkt Bağlı Tuğla.....	25
3.1.1. Genel tanımı .....	25
3.1.2. Direkt bağlı tuğlaların özellikleri.....	25
3.1.3. Üretim Parametreleri.....	27

4 – BAKIR KONVERTERİ .....	33
4.1 Dik Konverterler .....	33
4.2. Yatay Konverterler .....	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	37
5.1. Kullanılan Malzemeler .....	37
5.2. Kullanılan Cihazlar .....	38
5.3. Yapılan Deneyler.....	38
5.3.1. Kırma, öğütme.....	41
5.3.2. Tane boyutu ayırımı (Eleme).....	41
5.3.3. Harman Hazırlama.....	41
5.3.4. Karıştırma.....	43
5.3.5. Şekillendirme .....	43
5.3.6. Kurutma.....	44
5.3.7. Pişirme .....	44
5.3.8. Tuğla kontrol numunesi alma işlemi .....	46
5.3.9. Soğukta basınç mukavemeti tespiti .....	46
5.3.10. Isıl şok tespiti.....	46
5.3.11. Tuğlanın yük altında refrakterlik tespit işlemi.....	47
5.3.12. Dilatometre ile genleşme tayini .....	47
5.3.13. Malzemelerin porozite ve görünür katı yoğunluk tespiti .....	48
5.3.14. Sıcakta mukavemet ve elastik modülü tespiti.....	49
6. DENEY SONUÇLARI .....	50
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	60
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	62
9. EKLER.....	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

2.1.	Kostik kalsine manyezit, sinter manyezit ve fused manyezit oluşumunun aşamaları .....	14
3.1.	Bazik refrakterlerin pişirme sıcaklığı ve 1260 ve 1400 °C'deki kırılma Modülü grafiği.....	29
3.2.	1400 °C, 1550 °C ve 1700 °C'lerde % 40 kromit içeren pişirilen manyezit tuğlaların test sıcaklığı ve kırılma modülü grafiği.....	30
3.3.	1400 °C, 1550 °C ve 1700 °C'lerde % 55 kromit içeren pişirilen manyezit tuğlaların test sıcaklığı ve kırılma modülü grafiği.....	31
5.1.	Çalışmada izlenen süreç.....	39
5.2.	Krom magnezit tuğla üretim proses akım şeması.....	40
5.3.	Tünel fırın pişirme eğrileri.....	45
5.4.	Tuğlaların yük altında refrakterlik tespiti grafikleri.....	54
6.1.	P 352 / 3 tuğlası matrisi SEM fotoğrafı, pişirme sıcaklığı 1700 °C.....	56
6.2.	P 652 / 2 tuğlası matrisi SEM fotoğrafı, pişirme sıcaklığı 1700 °C.....	57
6.3.	P 652 / 3 tuğlası matrisi SEM fotoğrafı, pişirme sıcaklığı 1700 °C.....	59



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Türkiye’de manyezit üreten firmalar, kapasiteleri ve ürün tipleri.....	5
2.2. Dikey fırınların bölgeleri ve sıcaklık dağılımı .....	11
2.3. Ham manyezit, kostik kalsine manyezit, sinter manyezit, fused manyezit ve deniz suyu sinter manyezit’inin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	17
2.4. Yüksek alüminalı refrakter kromitler ve düşük alüminalı refrakter kromitlere ait kimyasal özellikler.....	20
2.5. Kromlu tuğlaların kimyasal özellikleri.....	22
2.6. Kromlu tuğlaların fiziksel özellikleri.....	23
4.1. Tipik konverter cüruf analizi.....	34
4.2. Konverterlerde kullanılan tuğlaların tipik özellikleri.....	36
5.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	37
5.2. Kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri.....	37
5.3. Kalsiyumlignosülfat’ın teknik özellikleri.....	38
5.4. % 35 kromit cevheri kullanılarak hazırlanan reçeteler.....	42
5.5. % 65 kromit cevheri kullanılarak hazırlanan reçeteler.....	42
5.6.1. P 352 kodlu tuğla denemeleri kimyasal analizleri.....	50
5.6.2. P 352 kodlu tuğla denemeleri fiziksel özellikleri.....	51
5.6.3. P 652 kodlu tuğla denemeleri kimyasal analizleri.....	52
5.6.4. P 652 kodlu tuğla denemeleri fiziksel özellikleri.....	53
5.6.5. P 352 / 3 tuğla matrisinden alınan EDX analiz sonuçları.....	56
5.6.6. P 652 / 1 tuğla matrisi EDX analiz sonuçları.....	58
5.6.7. P 652 / 2 tuğla matrisi EDX analiz sonuçları.....	59

## 1. GİRİŞ

Bakır sanayinde kullanılan başlıca refrakterlerden olan krom manyezit tuğlalar ayrıca demir çelik sanayii, çimento sanayii, kireç sanayii, cam sanayii ve demir dışı metal sanayiinde de kullanılmaktadır. Bu tuğlalar bazik esaslı olup çalışma ortamlarındaki cürufların kimyasal korozyon etkilerine karşı yüksek dirence sahiptir. Bakır üretim konverterlerinde kullanılan refrakterlerin düşük porozite ve yüksek ısıl şok dayanımı özelliğine sahip olması gereklidir.

Krom magnezit tuğlalarda direkt bağ; periklas ve krom tanelerinin arada herhangi bir sıvı faz olmadan birbiri ile bağlanması sonucu oluşur. Bakır konverterlerinde kullanılan krom manyezit tuğlaların direkt bağ özelliğinde olması silikat bağa sahip krom manyezit tuğlalara göre daha iyi performans göstermesini sağlar.

Bu çalışmada direkt bağlı krom manyezit tuğlaların üretimi farklı harmanlar hazırlanarak araştırılmıştır. Harmanlarda magnezit kaynağı olarak Çin fused magneziti ve Kümaş KM Ekstra sinter magneziti, kromit kaynağı olarak da kromit ve oksikrom kullanılmıştır.

## 2. HAM MADDELER

Bakır konverterlerinde kullanılan krom manyezit tuğlalarının hammaddeleri, sinter manyezit, fused manyezit, kromit, oksikrom ve bağlayıcılardır.

### 2.1 Sinter Manyezit

Sinter manyezit, manyezit cevherinin zenginleştirilmesinden sonra ısıl işlem sonucu sinterlenmesi ile elde edilir.

#### 2.1.1 Manyezit cevheri

Manyezit doğal magnezyum karbonattır. Manyezit metal üretim sektöründe, çimento sanayiinde ve cam sanayiinde bazik ortamda çalışan fırınlarda kullanılan refrakterlerin ana ham maddesidir. Manyezitin kimyasal formülü  $MgCO_3$  olup, teorik olarak bileşiminde %52,3  $CO_2$ , %47,7  $MgO$  ve çok az miktarda  $Fe_2O_3$  bulunan, sertliği 3,4-4,5 arasında, yoğunluğu  $2,9-3,1\text{gr/cm}^3$  olan bir mineraldir. Kimyasal olarak saf  $MgCO_3$   $3,0\text{ gr/cm}^3$  yoğunluğa sahiptir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir. Doğada Kriptokristalin (jel/amorf) ve Kristalen (iri kristalli) olmak üzere iki şekilde oluşur. Sert ve kompleks bir mineral olup, serpantin veya benzeri kayaçların alterasyon ürünüdür. Kolloidal karakterde olup (kriptokristalen tipi) opal veya kalsedon ihtiva eder. Kriptokristalen, genellikle saf olarak bulunmakla beraber, bir miktar demir, kireç, alümina ve pek az serbest silis karışmış olabilir. Cevherin kalitesi de içerdiği bileşiklerin miktarlarına göre artar yada azalır. Suda kısmen, asitte tamamen çözünür.

Kalsit ve dolomite olduğu gibi, manyezit ısıtılınca  $CO_2$  içeriğini kaybetmektedir.  $700^\circ\text{C}$  ile  $1000^\circ\text{C}$  arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezit,  $1450-1850^\circ\text{C}$  arasında yapılan ısıl işlemi ile %0,5  $CO_2$  ihtiva eden oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, %0,1'in altında Fe içeren saf manyezit elektrik fırınlarında  $1700^\circ\text{C}$ 'nin üstünde ısıl işleme tabi tutularak çakmaktaşına benzer yoğun bir

madde olan ergitilmiş magnezyum oksit (fused manyezit) elde edilir. Fused manyezit'in yoğunluğu  $3,65 \text{ gr/cm}^3$  olup çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir.

Magnezyum, gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir. En geniş magnezyum tüketimi, magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  vb.). Bütün bunların başında toplam dünya tüketiminin %80'ini kapsayan ve MAGNEZYA adı verilen  $\text{MgO}$  bulunmaktadır.  $\text{MgO}$  yüksek ergime sıcaklığına sahip refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır. Refrakter üretiminde kullanılan magnezyanın ve hatta diğer magnezyumlu bileşiklerin en önemli kaynağı MANYEZİT'tir.

Manyezit'e tabiatta, kullanım alanlarının gereklerine uygun özelliklerde rastlamak oldukça zordur. Çünkü herhangi bir yabancı elementin manyezit içerisinde %0,1 mertebesinde az veya çok bulunması, manyezitin bugünkü teknoloji ile ekonomik olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceğini belirleyebilmektedir. Ancak ülkemiz dünyanın en kaliteli manyezitlerini bünyesinde bulundurması yönünden oldukça şanslıdır [1,2].

### 2.1.2. Manyezit cevheri üretim metotları hakkında genel bilgiler

Bazı refrakter üretiminin ana hammaddesi olan manyezit cevheri iki yolla elde edilir. Birincisi doğal kaynak olan maden yataklarından, ikincisi ise suni olarak deniz suyundan.

Doğal kaynaklardan elde edilen manyezit cevheri üretimi; cevherleşmenin şekline, tipine, dağılımına ve yatağın boyutlarına göre değişir. Dünya manyezit madenciliğinde en yaygın kullanılan üretim yöntemi açık işletme metodu olmakla birlikte, K.Kore, Rusya, İspanya, ABD, Kanada ve Çek Cumhuriyeti ve Slovakya'nın dağlık bölgelerinde yeraltı işletme yöntemi, genellikle 60 m yüksekliğindeki odalarda, 80 tonluk elektrikli kepçeler ve yeraltı taşıma kamyonları kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Çin ve Avusturalya Dünya'nın en büyük sedimanter manyezit rezervine sahip ülkeler olup, bu rezervler çok büyük açık işletmeler ile üretilmektedir. Çin

özellikle 1990 yılından sonra batı ülkelerindeki yatırımcılara kapılarını açınca, bu ülkeye son derece gelişmiş üretim araçları girişi sağlanmış ve ayrıca bu yatırımcılar ham manyezit cevherini kostik, sinter ve fused manyezite dönüştürecek fırın ve ark ocakları yatırımı gerçekleştirmişlerdir. Çin, özellikle 1991 ve sonrasında dünya piyasalarında büyük fiyat düşüşleri ile rekabete girmiş ve piyasaya özellikle 2., 3. ve 4. kalitelerde hakim duruma gelmiştir.

Avusturalya ise özellikle 1994 yılından sonra dünya pazarlarında etkili olmaya başlamıştır. Avusturalya'da dekapaj oranı çok düşük, büyük sedimanter manyezit yatakları olduğu ve bunların açık işletme metotlarıyla işletildiği bilinmektedir. Avusturalya ve Çin manyezitleri kristalen tiptedir.

Dünya'nın belli başlı jel tipi manyezit yataklarına sahip ülkelerden Avusturya, Yunanistan ve Türkiye'de genellikle açık işletme metotları ve yüksek dekapaj oranları ile manyezit cevheri üretilmektedir. Ülkemizde 1980 öncesi Eskişehir ili Merkez ilçe Margı köyü civarında ve 1990 yılına kadar Bursa ili Harmancık ilçesi Küplü dağı ile Kütahya ili Tavşanlı ilçesinde yeraltı işletmesi ile manyezit üretimi yapılmıştır. Ancak 1989 yılında başlayan kriz nedeni ile, 1990 yılında bu ocaklar kapatılmıştır. Avusturalya'da ki rezervler bitmeye yüz tutmuş olup, bu tip cevherde en büyük rezerv Türkiye'dedir [1,2,3,4].

### **2.1.3. Türkiye manyezit üreticileri, ürün tipleri ve kapasiteleri**

Cevherin kalitesi ve niteliği oluşum şartlarına bağlıdır. Manyezit üretiminde, yüksek oranda SiO<sub>2</sub> ve CaO bulunuşu problem yaratmaktadır. Bu maddelerin yüksek oranda bulunması cevherin kalitesini düşürmektedir[1].

Türkiye manyezit yataklarının en önemlileri Eskişehir, Balıkesir, Bursa, Bilecik, Ayaş-Polatlı ve Kütahya çokgeni arasında kalan bölgede bulunmaktadır. Ayrıca Erzincan'ın kuzey batısında Fethiye, Göcek yakınında, Afyon'un doğusunda ve Konya'da zuhurlar mevcuttur. Çizelge 2.1'de ülkemizde manyezit cevheri üretimi yapan önemli kuruluşlar ile kapasiteleri ve ürün tipleri hakkında bilgi verilmektedir.

Çizelge 2.1. Türkiye’de Manyezit Üreten Firmalar, Kapasiteleri ve Ürün Tipleri [3, 4, 5]

FİRMA	Maden Ocağının Bulunduğu Şehir	Ortalama Cevher Üretim Miktarı (Ton/Yıl)	Sinter veya Kalsine Üretim Kapasitesi (Ton/Yıl)
KÜMAŞ - Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.	Kütahya - Eskişehir	300000	144000 Sinter Manyezit
MAŞ - Manyezit A.Ş.	Eskişehir	130000	60000 Sinter Manyezit
Konya Krom Manyezit	Konya - Eskişehir	90000	40000 Sinter Manyezit
COMAG - Continantal Madencilik	Eskişehir-Bursa-Kütahya	40000	40000 Kalsine Manyezit
Akdeniz Mineral Kaynakları	Eskişehir	40000	-----
Serhat Madencilik Ltd. Şti.	Eskişehir	30000	-----
Ahmet YILDIZ	Kütahya	30000	-----

Ülkemizdeki üreticilerden Kümaş ve Konya Krom Manyezit ürettiği manyezitten sinter manyezit ve refrakter malzeme üretimi yapabilecek entegre kuruluşlardır. MAŞ; ürettiği manyezit cevherini sinterleştirip ağırlıklı oranda ihraç eden ve Comag; ürettiği manyezit cevherinden kalsine manyezit üretilip yurt içi ve yurt dışına satan kuruluşlardır [6].

Manyezit sektörü ile ilgili genel olarak aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir;

Yunanistan’ın yıllardır piyasada aranılan ham ürünü, yerini Türkiye’nin en fazla %0,6 SiO<sub>2</sub> içeren ham manyezitine bırakmıştır. Bunun sebepleri Türk ham manyezitinden üretilen sinter manyezitin kalitece üstün olması ve Yunanlı üreticilerin hammadde temininde karşılaştıkları darboğazlardır. Türk ham manyezitinden üretilen sinter manyezit, dünya piyasalarındaki en iyi ürünler arasındadır. Bugün için Türkiye’nin en büyük rakipleri Yunanistan, Kuzey Kore, Avustralya ve Çin’dir.

#### 2.1.4. Manyezit zenginleştirme teknolojisi

Doğal kaynaklardan üretilen manyezit cevherinin refrakter malzeme üretiminde kullanılabilmesi için cevher içerisindeki safsızlıklar (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v.s) cevher zenginleştirme yöntemleri kullanılarak cevher içerisinden uzaklaştırılır. Manyezit teknolojisi madencilik ile başlar. Madencilik ise yatağın şekline, boyutlarına ve cevher dağılımına göre değişmekle birlikte, en çok ve en sıkça uygulanan yöntem açık ocak işletmeciliğidir. Madensel olarak elde edilen manyezit, genel olarak bir zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Kristalin manyezitin karakteristik gang mineralleri dolomit, biyotit, gröna, talk, biraz kuvars; jel manyezitin ise serpantin ve opal'dir.

Genel olarak manyezite uygulanan zenginleştirme yöntemleri; tavuklama ve triyaj, ağır ortam zenginleştirme, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, flatasyon ile zenginleştirme ve optik ayırmadır.

Tavuklama ve triyaj (el ile ayıklama) işlemi manyezit ile gang mineralleri arasındaki renk farkından yararlanılarak el işçiliği yardımıyla yapılan zenginleştirmedir. Uygulanan tane boyutu 25 mm'den daha büyük olması gerekmektedir. Çok yüksek kaliteli sinter üretebilmek için cevher üretiminde ön zenginleştirme olarak bu yöntemin kullanılması uygundur [7].

Ağır ortamla zenginleştirme işlemi manyezit ile gang mineralleri arasındaki yoğunluk farkından yararlanılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Ağır ortam kabı olarak koni tambur ve siklon kullanılmaktadır. Ağır ortam oluşturmak için 6,7-6,9 gr/cm<sup>3</sup> yoğunluklu atomize ferrosilikon kullanılmaktadır. Daha çok silikat kökenli minerallerin ayrılmasında başarılıdır. Ülkemizde Kümaş yakın yıllara kadar bu yöntemi uygulamıştır. Şu anda ise yüksek süreç maliyetinden dolayı bu yöntemi terk etmiştir [2].

Magnetik ayırma işlemi serpantin magnetik duyarlılığının manyezitten daha fazla olması nedeniyle uygun tane iriliklerinden yararlanarak yapılabilmektedir. Örneğin Yunanistan'da Scalistri'ye ait Kakovos yatağında ve Kümaş'ta -20+1mm tane boyunda manyezitin serpantinde ayrılmasında -3+1 mm, -5+3 mm, -8+5 mm ve -20+8 mm fraksiyonları olmak üzere toplam 15 ünite, çift modüllü Permoll Model magnetik ayırıcıları başarılı şekilde kullanılmaktadır.

Ancak serpantinin az altere olması gerekir [2, 8]. Ülkemizde Maş firması 38000 gauss yüksek alan şiddeti oluşturabilen süper iletken teknoloji bir magnetik ayırıcı (Descos) ile tüvenan cevheri zenginleştirmektedir. Kümaş ise yıllardan beri Permoll tipi 8000-12000 gauss'luk manyetik ayırıcıları kullanmakta; 1997 yılında ise tüvenan cevheri direkt besleyeceği ve yine Permoll tipi ayırıcı (22000 gauss) kullandığı tesisleri tamamlamıştır [2].

Elektrostatik ayırma işlemi manyezit ile gang mineralleri arasındaki bu dielektrik katsayı farkından yararlanılarak elektrostatik yöntemle manyezit ve gang mineralleri birbirinden ayrılabilir [2]. Ancak pratik uygulamada pahalı olduğu için nadiren uygulanır.

Flotasyon ile zenginleştirmede ise karbonatlar, silikatlar ve hidrate demiroksitlerden manyezitin ayrılmasında toplayıcı olarak genellikle yağ asitleri ve sabunlar kullanılır. Flotasyon hafif alkali ortamda yapılır. Su içinde erimiş bulunan kalsiyumu çöktürmek için soda, kalgon, sodyum silikat gibi maddeler kullanılmaktadır. Bastırılması istenen gangin cinsine göre sodyum sülfür, sodyum silikat ve tannik asit gibi bastırıcılar kullanılır. Yüzdürülen minerale yüzmesi istenmeyen mineral benzer kimyasal yapıda olduğundan bastırıcıların dikkatle seçilmesi ve miktarlarının iyi ayarlanması gerekir. Avusturya Radenthein tesislerinde manyezit cevheri kırma işleminden sonra iki tane boyuna ayrılır. -35 + 12 mm tane boyu ağır ortam ayırmasına gönderilir. -12 mm boyu için, öğütme işleminden sonra iki kademeli flotasyon yapılmaktadır. Birinci kademede silikatlar yüzdürülürken, ikinci kademede dolomit ve kalsit için bastırıcı olarak sodyum silikat, metafosfatlar ve toplayıcı olarak da yağ asidi ilave edilerek manyezit yüzdürülmektedir. Slovakya manyeziti ile yapılan flotasyon da 3200 gr/lt sodyum silikat, 800 gr/ton sodyum hegzameta fosfat ve toplayıcı olarak lipol (1300 gr/lt) kullanılarak manyezit yüzdürülmüştür. Yunanistan'da Fimisco firmasının bu yöntemi kullanarak zenginleştirme yaptığı bilinmektedir [2, 8].

Optik ayırma işlemi, 1990'lı yıllardan sonra uygulama alanı bulan bir yöntemdir. Yöntemin esası belli fraksiyondaki manyezit cevherinin bir band üzerinde hareket etmesi sırasında yan kayaçla arasındaki renk farkından yararlanılarak ayrılmasıdır [7]. Lazerli ayırıcılar ile ayırma işlemi belli fraksiyondaki manyezit cevheri ayıklama bandı üzerinde hareket ederken, aletin



kapasitesiyle orantılı olarak çok sık aralıklarla (örneğin milimetre kareye 100 kez) lazer ışını verilerek bu ışının yansımaları bilgisayarla tanımlanıp, ayırma işleminin gerçekleştirildiği sistemdir. Bu sistemde mekanizma hava üflemesi veya ayırma kolunun devreye girmesidir. Daha çok altın madeninde uygulanan bu yöntem, 1990'lı yıllarda manyezite uygulanmış ve çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Halen Yunanistan'da bu yöntem uygulanmaktadır. 1996 yılında Türkiye'de (Comag) bu yöntemi uygulanmaya başlamıştır; ancak sistem Yunanistan'da kullanılan sistem kadar gelişmiş değildir. Kamera ayırıcıları lazerli ayırıcılara alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu yöntemde ayırma bandı bir dizi kamera ile gözlenerek  $\text{mm}^2$  lere ayrılmakta ve her kare bilgisayarla tanımlanıp ayıklama işlemi gerçekleştirilmektedir. 1995 yılında Tübitak bu konuda bir çalışma başlatmıştır.

Diğer zenginleştirme yöntemleri laboratuvar çalışmalarıyla sınırlı kalmış olup henüz sanayide yaygın olarak uygulama alanı bulamamıştır. Bunlar; hidratasyon yoluyla ayırma, dereceli kalsinasyon yoluyla ayırma ve kalsinasyon ve gravite yoluyla ayırmadır [2].

### 2.1.5. Manyezit cevherinde aranan özellikler

Bazik refrakter malzeme üretiminin temel hammaddesi olan ve kullanım alanının en büyüğünü oluşturan manyezit cevherinin, refrakter malzeme üretiminde kullanılabilmesi için;

Jel manyezitte ortalama : en çok %1  $\text{SiO}_2$ , %1,5  $\text{CaO}$  ve %0,5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

Kristalen manyezitte : en çok %3  $\text{SiO}_2$ , %2,0  $\text{CaO}$  ve %6,0  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

bulunması istenmektedir. İstenen bu rakamlar cevher zenginleştirme tekniklerinin gelişmesiyle değişebilir. Bu oranların artması halinde cevher kullanılmaz hale gelir. Refrakter tuğla yapımında kullanılacak cevherin  $\text{CaO/SiO}_2$  oranının 2/1 olması istenir. Bu oranlarda, kalsiyum ve silisyum tuğla bünyesinde bağlayıcı görevi yapmaktadır [1].

Manyezitin en büyük kullanım alanı bazik refrakter malzeme (tuğla-harç vb.) üretimi olduğu için fiyatlandırmada, manyezit içinde bulunan safsızlıkların sinter manyezit ve refrakter malzemeye yaptığı etkiler göz önüne alınmaktadır.

Fiyatlandırmada “Yüksek kalite, yüksek fiyat” ilkesi genelde egemendir. Fiyatlandırmayı etkileyen faktörleri şu şekilde sıralayabiliriz .

Kimyasal bileşim; burada söz konusu olan manyezitin içerdiği % MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlarıdır. Ancak verilen değerler, hem jel manyezit ve hem kristalin manyezit için değişiktir. Jel manyezitlerde üst sınır SiO<sub>2</sub> oranı %3, CaO oranı %3 ve %1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak bilinmektedir. Görüldüğü gibi jel manyezitlere konulan sınırlar, gerçekleştirilmesi daha zor nitelik taşımaktadır. Yalnızca bu nedenle değil, jel manyezitlerden elde edilen ürünlerin daha kaliteli ve maliyetinin nispeten düşük olması nedeniyle, ham jel manyezitler ham kristalin manyezitlere göre daha iyi fiyatlandırılmaktadır [2].

Demir oksidin etkisi; iyi bir sinterleşme için manyezitin %4-8 oranında demir oksit içermesi yeterlidir. Bu oranın %2-3 olması halinde tuğlanın ateşe ve ani sıcaklık değişimlerine karşı mukavemeti artar. Oran %10 civarında ise tuğlanın erime noktası 2000°C’ye kadar düşer. Manyezitin sinterleşmesi demir oranı azaldıkça güçleşir.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refrakter tuğlada yumuşama noktasına çok az etki yapar, fakat CaO muhtevası yumuşama noktasını düşürür. Silis miktarının artması ise yine aynı etkiyi yapar ve tuğlanın erime noktasının düşmesine neden olur. Böylece sıcaklık değişimlerine karşı tuğlanın mukavemeti azalır. Bu açıdan özel kullanım alanları hariç SiO<sub>2</sub> manyezitte istenmez [2].

Kalsiyum oksidin etkisi; manyezit tuğla üretiminde manyezit cevherinin içerdiği kalsiyum oksidin serbest halde tuğlaya geçmemesi gerekmektedir. Kalsiyum oksit hava etkisine karşı tuğlanın mukavemetini azaltır [2]. CaO magnezya (MgO) ile hiçbir bileşik yapmaz. Bunu ortadan kaldırmak için kalsinasyon esnasında cevhere, özel olarak CaO’i etkisiz hale sokacak bir madde ilavesi gerekir. CaO, SiO<sub>2</sub> ile zararsız hale getirilirken dikalsiyum silikat (2CaO.SiO<sub>2</sub>) oluşur. Bu bileşim ise tuğlanın ufalanmasına neden olur; buna engel olmak için Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edilir; böylece CaO, daha kararlı bir bileşik olan CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halinde bağlanmış olur. Fazla MgO varlığında CaO, demir oksitle kararlı bir bileşik yapmaz ve 1300°C’nin altında yumuşamaya başlar; MgO, demir okside karşı CaO’dan daha aktif olduğundan serbest CaO ortaya çıkmasına sebep olur [9].

CaO/SiO<sub>2</sub> faktörü; bu oranın refrakterin davranışı üzerinde önemli etkisi olduğu gözlenmiştir. Yani CaO ve SiO<sub>2</sub> değişik oranlarda reaksiyona girerek bileşikler oluşmakta ve bu bileşiklerin özelliklerine bağlı olarak refrakter nitelikleri etkilenmektedir. Örneğin CaO/SiO<sub>2</sub> oranı genellikle 2,0 dolaylarında olması istenmektedir. Nedeni bu oranda oluşan 2 CaO.SiO<sub>2</sub> bileşiğinin 2130°C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip olmasıdır. Ayrıca özellikle ısıya dayanımı azaltan bor'un etkisini daha az göstermektedir. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1.86'nın altında olduğu zaman ortamdaki alümina ve demir oksit magnezya ile birleşerek spinel teşekkülüne neden olurlar. (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1,86'nın üstünde olduğunda dikalsiyum silikat ve trikalsiyum silikatlar, kalsiyum alüminat ve kalsiyum ferrit ile birleşerek daha kompleks bir yapı oluştururlar. Diğer yandan bu oranda oluşan Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bağlayıcılık görevi de yapmaktadır [2, 10].

Dökme özgül ağırlık; refrakter malzemenin fiziksel dayanıklılığı için önemli faktör olup, 3,39 gr/cm<sup>3</sup>'ün üzerinde olması tercih edilir [2].

Periklas kristal ebadı (kristalin); büyük kristal tane boyu MgO'in cürufa karşı reaktivitesini azaltmakta ve aşınma direncini arttırmaktadır. Bu nedenle özellikle refrakter amaçlı sinter manyezitlerde, kristallerin mümkün olduğu kadar büyük fakat düzensiz bir dağılım içinde bulunması istenir ve fiyatlandırmada kristalinite göz önüne alınır [2]. Ülkemiz yataklarından üretilen manyezitten elde edilen sinterde, Periklas taneleri 60-110 mikron arasında değişmektedir (11).

MgO oranı; refrakter olarak kullanılan sinter manyezitte ergime sıcaklığının çok yüksek olması nedeniyle (2800°C) kimyasal olarak MgO oranının mümkün olduğu kadar yüksek olması istenir. MgO oranı sinter manyezitte yapıda bulunan SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına bağlı olarak %92 ile %97 arasında değişmektedir [2, 9].

Bor oranı; doğal jel manyezit bor içermemektedir. Bor muhtevası problemi deniz suyundan üretilen sinter manyezit için geçerlidir. Refrakter malzeme üretiminde bu oran azami %0,1 olarak kabul edilmektedir.

### 2.1.6. Manyezit cevherinde ısıtma işlemi

Manyezit cevheri yatay ve dikey fırınlarda sinterleme işlemine tabii tutulurlar.

Dikey fırınlarda yatay eksende 150 – 200 °C ‘ye yakın sıcaklık farklılıkları görülür. Bundan dolayı homojen pişme sağlanamaz. Bu da tuğla yapımında kullanılacak manyezit için istenen bir durum değildir. Dikey fırında sinterlenen manyezitin taneleri genelde lifli bir yapı oluştururlar. Bu sinter manyezitler monolitik malzeme yapımında kullanıldığı zaman iyi sonuçlar verir.

Çizelge 2.2. Dikey fırınların bölgeleri ve sıcaklık dağılımı [12]

BÖLGELER VE SICAKLIKLAR	TABANDAN YÜKSEKLİK (m)
Ön Isıtma – (en çok 600 °C)	7-12
Kalsinasyon – (600 – 1200 °C)	4,5-7
Sinterleme – (1200 – 1650 °C)	3,5-4,5
Soğutma	3,5

Malzemenin aşınması döner fırınlara göre daha azdır. Manyezit cevherinin sinterleme sıcaklığı en az 1600 °C olmalıdır. Düşük sıcaklıklarda pişirilen manyezit su ile çok kolay reaksiyona girer ve bu sinterden yapılan ürünlerde daha fazla büzülme olur.

Dikey fırınların yatay fırınlara göre üstünlükleri;

- Düşük yakıt tüketimi
- Nihai üründe düşük miktarda ince malzeme
- Düşük refrakter maliyeti
- En az mekanik aşınma ve bakım
- Yüksek esneklik (ürün çeşitliliğinde hızlı değişim) [12].

Yatay fırınlar; malzemenin sinterleme işleminde çok yüksek sıcaklıklara çıkılabilen tip döner fırınlardır. Yaklaşık % 0,3 – 0,5 eğimle kurulmuşlardır. Döner fırınlarda alev sıcaklığı 1650 – 2100 °C arasında değişebilir. Tipik bir

örnek olarak Kütahya Manyezit İşletmelerindeki döner fırınlar 110 metre uzunluğunda ve 3,00 metre çapındadırlar. Fırınların ayrıca 40 metrelik soğutma kısımları vardır. Fırın devri 0,8 tur/dakikadır. Yakıt olarak 6. Kalite fuel oil kullanılmaktadır. 36 litre/dakika yakıt tüketimi vardır. Kapasitesi ürün kalitesine göre 210-290 ton/gün olarak değişmektedir. Fırın beslemesi sinter manyezitin 2,35 katıdır. Fırın girişinden beslenen malzeme ortalama 20 saatte fırından sinterleşmiş olarak çıkar. Fırın içerisindeki malzemelerin aşındırıcı etkisi bu tip fırınlar için çok önemlidir. Fırına 20-30 mm boyutundaki malzemeden daha büyük boyutta malzeme beslenmemelidir. Kostikleşme bölgesinde malzeme yüksek gaz çıkışı nedeni ile toz oluşturur. Oluşan bu tozlar bacadan dışarı atılır. Toz miktarı şarjın % 25'i kadar olabilir. Elektrofiltre, toz tutucu ve siklon gibi sistemler malzeme kaybını önlemek için kullanılabilir.

Yatay fırınlar dikey fırınlara göre daha homojen ve iyi sinterleme yapabilirler [13].

### 2.1.7. Manyezit cevherinin sinterlemesi

Bir kütleyi uygun sıcaklıkta ısıtarak daha yoğun bir kütle elde etme işlemi sinterleşme olarak tanımlanır. Katı bölgeciklerin iç bölgesindeki veya yüzeyindeki atomlar ya da boşluklar ısı etkisi ile temas noktalarında oluşan boyun bölgelerine taşınırlar. Bunun sonucunda katı taneciklerin hacimleri, ya yüzeyleri ya da merkezleri doğrultusunda birbirlerine yaklaşarak küçülür ve daha yoğun bir kütle oluşur. Sinterlemede amaç, hidrasyondan dolayı hacimde olabilecek değişimi önlemek ve kimyasal aktivitesini azaltmaktır.

Şekil 2.1.'de genel olarak kostik kalsine manyezit, sinter manyezit ve fused manyezit oluşumunun aşamaları görülmektedir.

Sinter manyezit, manyezit cevherinin 1450 °C'nin üzerinde ısıtılmasına tabi tutulması ile elde edilir. Yoğunluğu 3,2 gr/cm<sup>3</sup>'den büyüktür. Sinter manyezit sert, granüle, havada dengeli, yoğun, çakmaktaşı görünümünde olan Kübik Periklas yapısında bazik refrakter hammaddesidir. Mol ağırlığı 40,32 gramdır. Su içinde kısmen asit içinde ise tamamen çözünür. 2800 °C erime noktasına ve 1200 – 1300 °C yumuşama noktasına sahiptir. Saf kristalin yoğunluğu 3,53 gr/cm<sup>3</sup> ve Mohs

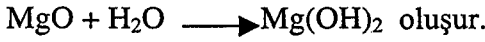
skalasında 6 – 6,5 sertliğe sahiptir. Saf MgO'nun refrakterlik indeksi 1,74'tür. Sinterleme ısısı manyezitin saflığı tarafından belirlenir. Yüksek demirli manyezit 1500 °C civarında çok saf manyezitler 1800 °C 'den yüksek sıcaklıkta sinterlenir.

MgCO<sub>3</sub> ısıtılma işlemine tabi tutulduğunda;



reaksiyonu gerçekleşir. Pişirme esnasında magnezya kristalleri büyür ve açıktaki yüzey alanı azalır. Malzeme büzüldükçe porlar kaybolur ve özgül ağırlık artar. Magnezyanın hızlı oluşumu 640 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Magnezyanın oluşum oranı; pişirme sıcaklığı, malzemenin yoğunluğu, yapısı ve safsızlıklarına bağlıdır.

Isıl işlem gören manyezitin su ile reaksiyonunda;

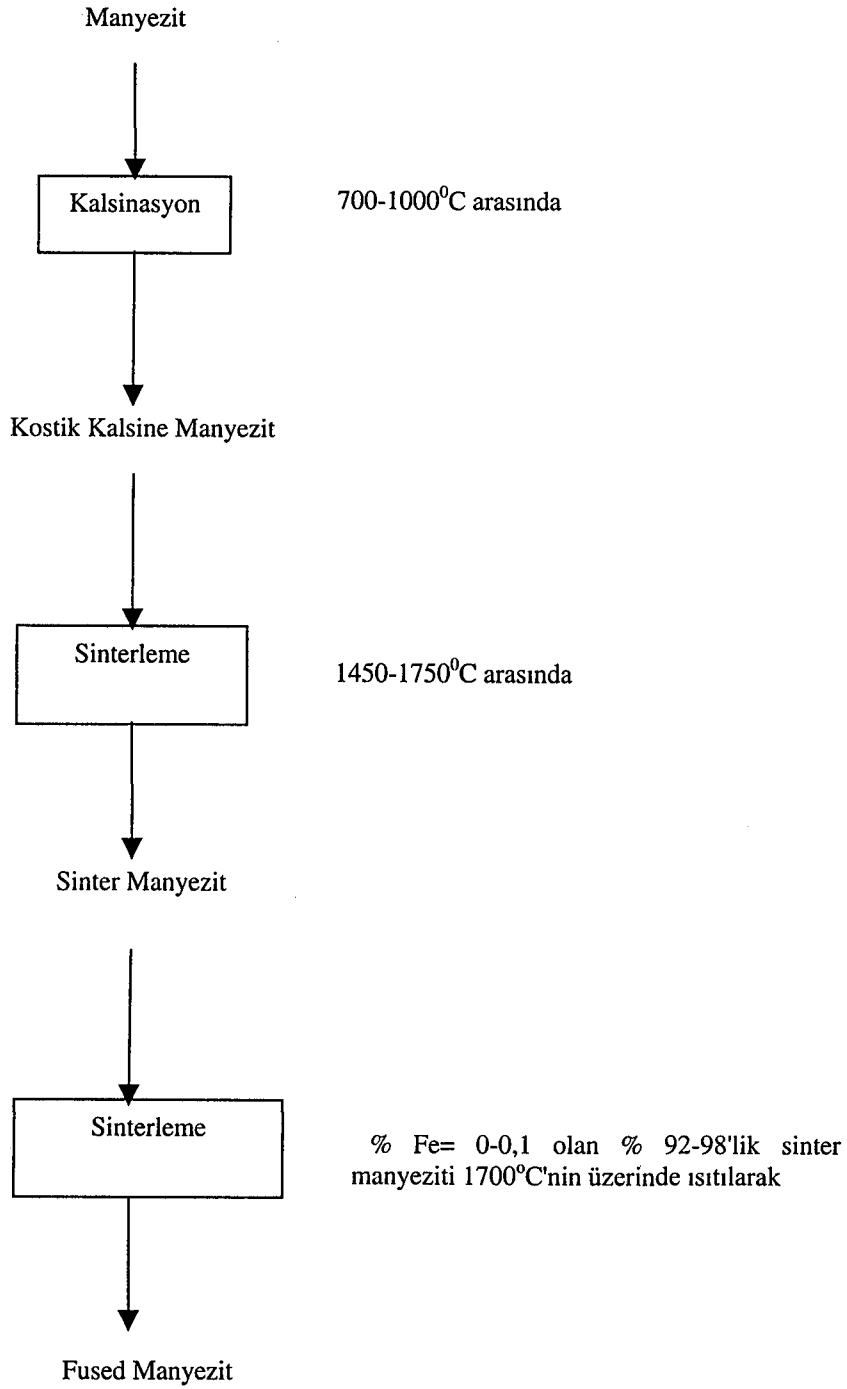


Saf magnezyanın su ile reaksiyonu sıcaklığın artırılması ile yavaşlar. Bu arada MgO kristalleri büyür ve yapı mükemmelleşir. Eğer saf olmayan magnezya yeterli sıcaklığa (> 1700 °C) maruz bırakılırsa, MgO kristalleri silikatlarla kaplanır ve böylece su ile olan reaksiyon engellenmiş olur. Bu şekilde oluşan katı hal sinterlenmesi "dead burnt" veya "sinter" olarak adlandırılır. Sinter manyezitler hidrasyon ve büzülmeye bağlı olan sorunlara neden olmadan, tuğla yapımında veya tamir amaçlı kullanılacak monolitik malzemelerin yapımında kullanılabilir derecede yüksek sıcaklıkta pişirilmiştir.

Sinter manyezit, hammaddenin 1600 °C sıcaklığın üzerinde pişirilmesi ile elde edilir. Yüksek demirli manyezit 1500 °C civarında sinterlenebilirken, çok saf manyezitler 1800 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmelidir.

Manyezit sinterlenince, pişirme sıcaklığı ve süresine de bağlı olarak yeni kristalin fazların daha çok veya daha az tamamlanmış oluşumu gerçekleşir. Sinter manyezit; periklas kristalleri (MgO), montisellit (CaMgSiO<sub>4</sub>), spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve magnezya ferrit (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) içerir. Periklas ve magnezya ferritin toplam miktarı % 94'e ulaşır.

Periklas, pişmiş manyezitin en kararlı fazıdır. Sinter manyezitin kalitesi, periklas miktarı ve derecesi ile belirlenir. Çok az kalsine edilmiş manyezitin özgül ağırlığı 3,07 – 3,22 arasında değişirken, periklasın özgül ağırlığı 3,58 dir.



Şekil 2.1. Kostik kalsine manyezit, sinter manyezit ve fused manyezit oluşumunun aşamaları [1]

Sinterleme sonucunda manyezit cevherinde % 25'lere varan büzülme görülür. Sinter manyezitin özgül ağırlığı safsızlıklara bağlı olarak 3,36 – 3,65 arasında değişir. Özgül ağırlık pişme kalitesini belirleyen bir etken olarak değerlendirilmez.

Pişirme sırasında periklas taneleri büyürken malzemenin aktivitesi azalır. Silika hammaddedeki CaO safsızlıklarına ve bunların dağılımına bağlı olarak, farklı bileşimlerde silikat fazlar oluşturur. Bunlar arasında en sık meydana gelenler; forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ), montisellit ( $CaMgSiO_4$ ) ve dikalsiyum silikat ( $Ca_2SiO_4$ ) 'tır. Eğer pişirme sırasında oksitleyici ortam varsa, ilk önce 700–800 °C de ferrikoksit, daha sonra da ferritler oluşur. Ferritler genelde magnezya ferrit ( $MgFe_2O_4$ ) ve CaO miktarı fazla olduğunda dikalsiyum ferrit ( $Ca_2Fe_2O_4$ ) olarak oluşur. Eğer redükleyici ortam varsa periklasla katı çözelti oluşturan “ferrous” oksit oluşur. Pişirme sıcaklığı 1000 °C'nin üzerine çıktığında silikatlar görülmeye başlanır. İlk önce  $Ca_2SiO_4$  ve  $Mg_3SiO_4$  ve daha sonra ikili tipler olan montisellit ( $CaMgSiO_4$ ) veya mervinit  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$  oluşur.

Manyezit pişirildiğinde, malzemenin zayıf olduğu ve kolay aşındığı bir sıcaklık aralığı vardır. Bu sıcaklık kostik manyezit oluşum sıcaklığına denk gelir (600 – 1200 °C). Sıcaklık yükseldikçe sinterleme başlar ve manyezitin mukavemeti artar. Sinterleme sıcaklığı manyezitin kalitesine göre minimum 1550 – 1650 °C olmalıdır. Sıcaklık daha az olursa, manyezit su ile çok kolay reaksiyona girer ve ürünlerde büyük oranda büzülmelere neden olur. Sinter manyezitin aşınma direnci malzemenin kimyasal bileşimi ile direkt olarak ilgilidir.

Sinter manyezit; % 92 - 98 MgO ve  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , CaO gibi zararsız ve bağlayıcı olan safsızlıklar içerir. Sinterleme genellikle - 20 mm parçalara 1650 °C'nin üzerinde uygulanır. Sinterleme sıcaklığı ne kadar yüksek olursa; periklas kristallerin tane iriliği o kadar büyümekte ve dolayısı ile yoğunluğu artarak asitlere ve rutubete dayanıklı hale gelmektedir.

Sinterlemede oluşacak fazların belirlenmesi kullanım açısından büyük kolaylık sağlar. Kullanılan ürünlerin faz yapılarının bilinmesi refrakter malzemenin yapısında oluşacak fazların belirlenmesinde yardımcı olur.

Manyezit cevherinde bulunan bazı safsızlıkların, sinterlemeye olumlu ve olumsuz etkileri şu şekilde özetlenebilir.



$Fe_2O_3$  : Sinterleme sırasında yüksek sıcaklıkta, periklas tarafından katı eriyiğe alınan ve kristalleştirici rol oynayan magnezya ferriti ( $MgFe_2O_3$ ) oluşturur.

$Fe_2O_3 + CaO$  : Dikalsiyum ferrit ( $2 CaO \cdot Fe_2O_3$ ) oluşumu gözlenir. Bu ise periklas kristallerinin birbiriyle bağlanmalarını kolaylaştırır ve kimyasal bileşimdeki dengesizlikleri azaltır.

$SiO_2$  : İstenmeyen bir elementtir.  $CaO$  ile bir arada olması halinde ( $2 MgO \cdot SiO_2$ ) oluşturur. Bu camsı bir fazdır . Malzemenin yapısını zayıflatarak refrakterliğini azaltır.

$SiO_2 + CaO$  : Bu iki oksidin bir arada bulunmaları  $CaO/ SiO_2$  dengesine önem kazandırır.

$CaO/ SiO_2$  :  $> 1.86$  sinterlenmeyi güçlendirir ve soğuma esnasında parçalanma ve ufalanmaya neden olan dikalsiyum silikat ( $2CaO SiO_2$ ) oluşturur.

$CaO/ SiO_2$  :  $< 1.86$  ise düşük sıcaklıkta eriyen, sinterlenmiş malzemenin refrakterlik özelliğini azaltan Montisellit ( $CaO \cdot SiO_2 \cdot MgO$ ) ve Mervinit ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) oluşturur.

Fused manyezit; 2800 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta, kalsine veya sinter manyezitin elektrik ark fırınlarında eritilmesi ile üretilir. Fused manyezitin mukavemeti, aşınma direnci ve kimyasal stabilitesi sinter manyezitten çok üstündür. Fused manyezit; nükleer reaktörler, roket enjektörleri ve yüksek sıcaklık fırınlarının çok fazla aşınan bölgeleri gibi yüksek kalite refrakter malzeme kullanımı gerektiren yerlerde kullanılmak üzere yüksek kaliteli refrakterler üretiminde kullanılır [1].

### 2.1.8. Manyezit Cevheri ve Sinter Ürünlerin Özellikleri

Çizelge 2.3.'de ham manyezit, kostik kalsine manyezit, sinter manyezit, fused manyezit ve deniz suyu manyezitinden istenen özellikler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Deniz suyu ve Fused manyezit üretimi Türkiye'de olmadığından, Japonya, A.B.D., İngiltere, Almanya, Fransa gibi ülkelerin ortalama değerleri alınmıştır.

Çizelge 2.3. Ham Manyezit, Kostik Kalsine Manyezit, Sinter Manyezit, Fused Manyezit ve Deniz Suyu Sinter Manyezit'inin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri[1]

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	Ham Manyezit	Kostik Kalsine Manyezit 900-1000 °C	Sinter Manyezit > 1650 °C	Fused Manyezit > 2000 °C	Deniz Suyu Sinter Manyeziti > 1650 °C
% MgO	45,0 - 46,6	82,0 - 93,5	93,0 - 97,5	96,0 - 99,9	96,0 - 99,0
% CaO	0,40 - 1,20	2,00 - 2,50	1,50 - 3,50	0,05 - 1,50	0,70 - 2,30
% SiO <sub>2</sub>	0,40 - 4,00	2,50 - 9,00	0,50 - 2,50	0,05 - 0,50	0,10 - 0,70
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03 - 1,00	0,10 - 0,60	0,30 - 0,50	0,04 - 0,12	0,10 - 0,20
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20 - 1,00	0,10 - 0,50	0,10 - 0,50	< 0,10	0,10 - 0,30
% Ateş Zayıyatı	48,5 - 51,5	-----	-----	-----	-----
CaO / SiO <sub>2</sub>	0,30 - 1,00	0,30 - 0,80	1,00 - 2,00	1,00 - 3,00	1,00 - 7,00
Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	2,90 - 3,00	3,07 - 3,22	3,30 - 3,45	3,50 - 3,60	3,30 - 3,40

## 2.2. Kromit Cevheri

FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formülü ile tanımlanan ve oksit spinel grubu minerallerinden olan kromit; Fe, Mg, Al, Ca ve Si'un çeşitli bileşiklerinden oluşan safsızlıklarından dolayı karışık bir yapı göstermektedir.

Kromit; kübik kristal sisteminde, demir siyahı, koyu kahve renkli, yarı metal parlaklığında, yoğunluğu 4.16 gr/cm<sup>3</sup> ve sertliği 5.5 masif taneli kompakttır. Ergime sıcaklığı 2180 °C 'dir.

Doğada bulunan krom minerallerinden ekonomik olarak sadece kromitten krom cevheri üretilmektedir. Teorik olarak kromitte % 32 demir oksit ve % 68 krom oksit vardır.

Kromitin başlıca tüketim alanları :

- Metalurji sanayiinde (paslanmaz çelik üretiminde – krom ve hız çeliği üretiminde ferro krom olarak) % 75 - % 80. Metalurjik krom cevherinde % 50 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> baz alınmaktadır. Ferro krom üretiminde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (MgO/CaO) oranının 1 olması ve Cr/Fe oranının 3, SiO<sub>2</sub> oranının % 2'den az olması tercih edilmektedir.

- Refrakter ve Döküm sanayiinde ( manyezit krom tuğlalar, krom manyezit tuğlalar, harçlar ve döküm kumları) % 10 - % 15. Döküm kromitinde ortalama % 45  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  olmalıdır. İstenen kromitin özellikleri;

% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	:	44 min.
% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	:	26 max.
% $\text{SiO}_2$	:	4 max.
% CaO	:	0.5 max.
% Nem	:	0.2 max.

Kromit kırılmış, elenmiş, yıkanmış ve ağır ortam tekniği ile silika, serpantin, talk ve asbestten ayrılmış olmalıdır.

- Kimya Sanayiinde (renk verme, levha kaplama, sodyum bikromit, sodyum kromat, kromik asit ve krom oksit) % 10 - % 15. Kimyasal kromitte % 44 – 45  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  içeriğinin olması tercih edilir [14].

### 2.2.1. Refrakter hammaddesi olarak kullanılan kromitler

Refrakter malzemeler; 1500 °C'den daha yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda gaz, sıvı ve katı maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen metalik olmayan inorganik maddelere denir.

Kromit , doğrudan nötr refrakter olmasına karşılık, manyezitle birlikte değişen karışım oranlarına göre hazırlanan manyezit krom ve krom manyezit refrakterler bazik refrakter olarak kullanılmaktadır.

$\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (Pikrokromit) ve  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Spinel)'in atmosfer değişimlerine karşı duyarlılığı azdır. Alkalilere karşı daha dayanıklıdırlar. Hacim değişimi bakımından kararlıdırlar. Yüksek sıcaklıklarda buharlaşma eğilimi yoktur.

Refrakter kromitte  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  ve  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  içeriğinin fazla,  $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$  içeriğinin az olması istenir. Kullanım yerinde yüksek sıcaklıkta ve sıcaklık değişimi ile birlikte genleşme farklılıkları ile spinel grubu içindeki hacimsel değişimler önlenmiş veya minimuma indirilmiş olur [14].

Kromitin magnezit tuğlaya ilavesi tuğlanın hacim stabilitesini, kabuk atma direncini ve yüksek sıcaklıkta deformasyon direncini artırır [15]

Kromit cevheri tuğlanın termal şok direncini ve baziklikten hafif asitik duruma geçen cürüflara karşı olan direncini artırır [16].

Kromit refrakter endüstrisinde tuğla yapımında aşağıdaki formlarda kullanılır.

- a) Kromit magnezite tuğla yapımı sırasında direkt olarak ilave edilir.
- b) Sinter magnezit ve kromun tekrar sinterlenmesi ile elde edilen magnezit kromun (co-klinker) krom kaynağı olarak tuğla yapımında kullanılması.
- c) Fused magnezit kromun (oksikrom) tuğla yapımında krom kaynağı olarak kullanılması [15]

Krom magnezit tuğlalarda magnezit krom co-klinkeri ve oksikromun kullanılması aşağıdaki avantajları sağlar.

- a) Homojen spinel dağılımı elde edilir.
- b) Düşük silika içerikli hammaddeden yüksek kalite tuğla elde edilir.
- c) Spinel ve direkt bağ hammaddeden elde edilmiş olur.
- d) Düşük pişirme sıcaklığında spinel ve / veya direkt bağ elde edilebilir.
- e) Isıl farklılıktan dolayı hacimsel ve lineer büyümeyi ve gevrek yapıyı engeller [15].

### **2.2.2. Türkiye refrakter üreticilerince kullanılan kromitin genel satın alma şartnamesi**

Refrakter tuğla ve harç üretiminde iki tip kromit kullanılmaktadır. Bu kromitler kimyasal özellikleri bakımından birbirinden ayrılmışlardır. Yüksek alüminalı refrakter kromitler ve düşük alüminalı refrakter kromitlere ait kimyasal özellikler Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Bakır üretim konverterleri ve rafine fırınları için üretilecek tuğlalarda kullanılacak kromitlerin  $\text{SiO}_2$  içeriğinin %1,5' den küçük olması gerekmektedir. Buna bağlı olarak yüksek kromlu düşük alüminalı kromitlerden tuğla üretilmesi düşünüldüğünde, Türkiye refrakter üreticilerince kullanılan kromitin genel satın alma şartnamesi buna göre düzenlenmelidir [14].

Çizelge 2.4. Yüksek alüminalı kromitler ve düşük alüminalı refrakter ait kimyasal özellikler [14]

Kimyasal Özellikler		Yüksek alüminalı kromitler	Düşük alüminalı kromitler
% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	38 en az	48 en az
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	12 - 16	12 - 16
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	16 - 22	9 - 14
% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	≥ 58	≥ 58
% MgO	:	14 en az	14 en az
% SiO <sub>2</sub>	:	4 en çok	4 en çok
% CaO	:	1,0 en çok	1,0 en çok
% Ateş Zayıyatı	:	1,0 en çok	1,0 en çok

### 2.2.3. Türkiye’de refrakter kromitten yapılan ürünler

Refrakter kromit sinter manyezit ile birlikte kullanım yerinde istenen özelliklere uygun olarak reçetelere göre şekilli (tuğla) veya şekilsiz harç olarak bazik refrakter malzeme üretiminde kullanılır. Karışımda kullanılan sinter manyezit kalitesine göre de normal kalite ve yüksek kalite olarak sınıflandırılabilir.

Şekillendirme hazırlanan harmanın belli oranda bağlayıcı ile rutubetlendirilerek hidrolik preste, kullanım yerinde istenen örüm şekline uygun boyutta mevcut standartlara göre presleme ile elde edilir. Kimyasal bağlı tuğlalar kurutma sonrası herhangi bir pişirme işlemine tabii tutulmadan gerekli ambalaj yapılarak tüketiciye ulaştırılır.

Pişmiş tuğlalar ise iki ana grupta toplanabilir:

- Silikat bağlı pişmiş manyezit krom / krom manyezit tuğlalar
- Direkt bağlı pişmiş manyezit krom / krom manyezit tuğlalar

Silikat bağlı refrakterler, kromit ile sinter manyezit taneleri arasında veya forsterit, monticellit, dikalsiyum silikat gibi minerallerin de film gibi birbirine bağlanması ile karakterize edilir.

Direkt bağlı refrakterler ise, silikat filminin en aza edildiği veya tamamen yok edildiği, bitişik manyezit ve krom taneleri arasında doğrudan bağın büyük oranda mevcut olması ile tanımlanır.

Pişmiş manyezit krom tuğlalarda harmanın kimyasal bileşiminde;

$$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0 - 1.8 \text{ arasında olması arzu edilir [14].}$$

Kromlu tuğlalar, kromit içeriği bakımından 3 ana gruba ayrılırlar. Bunlar % 10-20 kromit içeren tuğlalar, % 30-50 kromit içeren tuğlalar ve % 60-70 kromit içeren tuğlalardır [16].

Ülkemiz refrakter üreticilerinden Kümaş'ın ürettiği kromlu tuğlaların özellikleri çizelge 2.5 ve çizelge 2.6'da görülmektedir.

Minerolojik olarak kromlu tuğlaları incelendiğinde periklas ve kromit ana fazlardır. Kromit tuğla içerisinde genel olarak üç ayrı formda bulunur. Birincisi krom kalıntılarıdır. Bunlar krom cevherinin pişme sırasında çözünmeyen kalıntılarıdır. İkincisi kromit cevherinden ilk ayrılan kromlardır.

Eriyikten soğuma sırasında oluşurlar ve periklas taneleri arasına yerleşirler. Üçüncüsü ve sonuncusu ise kromit cevherinden ikincil olarak ayrılan kromlardır. (Mg,Fe,Cr,Al)O katı fazından ergime sırasında oluşurlar. Ayrıca ana fazların dışında ortosilikatlar eriyiklerin oluşturduğu ikincil fazlar olarak bu tuğlaların içerisinde mevcuttur. Bu fazların oluşumu; tuğlanın CaO/SiO<sub>2</sub> oranına, dikalsiyum silikatlara (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), mervinitlere (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), montisellitlere (CaMgSiO<sub>4</sub>) ve forsteritlere (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) bağlıdır [17].

Kromlu tuğlaların en ilginç özellikleri; çalışma sırasındaki yüksek erozyon direnci ve mekanik ve ısıl yüklere dayanım özellikleridir. Yüksek erozyon direncini tuğlanın korozyon dayanımı, sıcakta mukavemete dayanımı ve porozitesi etkiler. Mekanik ve ısıl yüklere dayanım özelliği tuğlanın ısıl şoka dayanımı ile desteklenir. Bu tuğlalar değişik baziklikteki cürufların korozyonuna karşı yüksek aşınma direncine sahiptirler. Tuğlanın sıcakta mukavemete dayanım özelliği, tuğla içerisindeki silikat fazlar ve tuğlanın pişirme sıcaklığı tarafından belirlenir. Pişirme sıcaklığının yükseltilmesi ile silikat fazlar kromitler arasından uzaklaştırılır ve arada kapalı porlar oluşturulur. Bu olay direkt bağı etkiler. Yüksek sıcaklıklarda periklas ve krom taneleri birbirlerine kaynayarak tek bir yapı oluştururlar [16].

Çizelge 2.5. Kromlu tuğlaların kimyasal özellikleri [11]

	% MgO	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub> (en çok)	% CaO (en çok)
<b>NORMAL KALİTE</b>						
% 15 Kromitli	75 – 85	5 – 8	2 – 4	2 – 4	4,0	2,5
% 20 Kromitli	72 – 80	7 – 10	3 – 6	3 – 6	4,0	2,5
% 35 Kromitli	61 – 64	13 – 17	5 – 8	5 – 8	4,0	2,5
% 45 Kromitli	55 – 64	18 – 22	6 – 9	6 – 8	4,0	2,5
% 75 Kromitli	31 – 42	31 – 35	11 – 15	10 – 13	4,0	2,0
% 90 Kromitli	22 – 25	37 – 40	12 – 16	12 – 15	4,0	2,0
<b>YÜKSEK KALİTE</b>						
% 15 Kromitli	80 – 85	5 – 8	2 – 4	2 – 4	2,5	2,5
% 20 Kromitli	75 – 80	7 – 10	3 – 6	3 – 6	2,5	2,5
% 35 Kromitli	66 – 70	13 – 17	5 – 8	5 – 8	2,5	2,5
% 45 Kromitli	55 – 62	18 – 22	7 – 10	6 – 8	3,0	2,5
% 60 Kromitli	47 – 51	24 – 27	9 – 12	8 – 10	3,5	2,0
% 75 Kromitli	35 – 40	31 – 35	11 – 15	10 – 13	4,0	2,0
% 90 Kromitli	27 – 30	38 – 42	12 – 16	10 – 14	4,0	2,5

Çizelge 2.6. Kromlu tuğlaların fiziksel özellikleri [11]

	Porozite (%)	Hacim Ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )	Sogukta Basınca Mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	Yüksek Sıc. Yük Altında Refrakterlik Ta -Tb °C	Isı Genleşmesi 1000-1400°C (%)	Termal Şok Direnci (950 °C /hava)
<b>NORMAL KALİTE</b>						
% 15 Kromitli	16 – 21	2,95–3,05	> 400	1550-1600	1,2-1,8	> 60
% 20 Kromitli	16 – 21	2,95–3,05	> 400	1550-1600	1,1-1,6	> 60
% 35 Kromitli	16 – 21	3,0 – 3,10	> 300	1550-1650	1,1-1,5	> 40
% 45 Kromitli	17 – 21	3,0 – 3,10	> 300	1550-1650	1,1-1,6	
% 75 Kromitli	18 – 21	3,10–3,20	> 250	1600-1700	1,1-1,6	
% 90 Kromitli	18 – 22	3,10–3,20	> 300	1550-1650	0,8-1,0	
<b>YÜKSEK KALİTE</b>						
% 15 Kromitli	17 – 21	3,0 – 3,1	> 450	1650-1700	1,1-1,6	> 80
% 20 Kromitli	15 – 19	3,0 – 3,1	> 400	1600-1700	1,1-1,6	> 60
% 35 Kromitli	16 – 21	3,0 – 3,1	> 300	1600-1700	1,1-1,6	> 40
% 45 Kromitli	15 – 22	3,0 – 3,1	> 300	1600-1700	1,1-1,6	
% 60 Kromitli	18 – 22	3,0 – 3,1	> 250	1600-1700	1,1-1,4	
% 75 Kromitli	18 – 22	3,1 – 3,2	> 250	1600-1700	0,8-1,1	
% 90 Kromitli	18 – 22	3,1 – 3,2	> 250	1600-1700	0,8-1,0	



Kromlu tuğlalar ısı şok ve düşük baziklikte cüruf dayanımı olmayan manyezit tuğlalar ve içerdiği karbondan dolayı ortamda kullanılması uygun olmayan manyezit karbon tuğlaların yerine kullanılır. Kullanıldığı başlıca alanlar;

- demir çelik endüstrisinde; pik demir mikserlerinde, yüksek fırınlarda, su soğutma panelsiz elektrik ark ocaklarında, AOD konverterlerinde, çelik döküm potalarında, ısı işlem potalarında ve çelik gazsızlaştırma ünitelerinde kullanılırlar.
- bakır, nikel, kurşun, çinko, kalay ve alüminyum metalleri enstitüsünde; cevher ergitme ocaklarında, PS ve TBR konverterlerinde ve döküm potalarında kullanılırlar.
- çimento döner fırını ve dikey kireç fırınlarında kullanılırlar.
- refrakter üretim fırınlarında ve cam ergitme fırınlarında kullanılırlar.

Kromit tuğlaların kullanımında çevreye verebileceği olası zararlar düşünülmelidir. Uygun çalışma şartlarında +6 değerlikli kromatlar oluşabilir ve bunlar su içinde çözünebilirler ve toksittirler. Kromatların +6 değerlikli hale gelebilmesi için ( $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+6}$ ) ortanda kısmi yüksek oksijen basıncı ve 1000 °C den yüksek sıcaklık ve alkali oksitlerin ortamda olması gerekir. Ayrıca serbest CaO kromla birleşerek  $Cr_2O_3$  kromatını oluşturur. Bu reaksiyonların olacağı ortam demir çelik endüstrisinde ve metalurjik eritme fırınlarında mevcut değildir. Bu reaksiyonlar için uygun ortam çimento, kireç, cam ve refrakter fırınlarında mevcuttur [16].

### 3. DEMİR DIŞI METAL SANAYİİ İÇİN DİREKT BAĞLI VE OKSİKROM İLAVELİ MAGNEZİT KROM TUĞLALAR

#### 3.1. Direkt Bağlı Tuğla:

##### 3.1.1.- Genel tanımı

Direkt bağlı krom manyezit tuğlada periklas ve krom taneleri arada herhangi bir sıvı faz olmadan birbirleri ile bağlanırlar. Eğer silika içeriği düşükse bütün bağlar içerisindeki direkt bağ yüzdesi de yüksektir. Bu durum optik mikroskopla belirlenebilir ama verimliliği düşük olduğu için SEM'in kullanılması daha uygundur. Manyezit krom tuğla içerisindeki direkt bağ; ikincil  $MgCr_2O_4$  fazı, periklas-periklas bağları ve periklas-kromit bağlarının oluşması ile oluşur [17].

##### 3.1.2. Direkt bağlı tuğlaların özellikleri

Direkt bağlı tuğlalar yüksek sıcaklıkta mukavemet dayanımına, yoğun bir yapıya, 1800 °C'ye kadar olan yüksek sıcaklıklarda boyutsal stabiliteye ve cürufa karşı yüksek infiltrasyon direccine sahiptirler. Son derece saf hammaddelerden üretilmeli ve bu hammaddelerin  $CaO$ ,  $SiO_2$  ve  $Fe_2O_3$  içeriği oldukça düşüktür [16, 18].

1000-1400 °C arasında manyezit krom tuğlalar sıcakta dayanım mukavemeti değeri ile maksimum dayanım gösterirler. Daha yüksek sıcaklıklardaki dayanım düşüşü eriyiklerin sonucudur. Bu sıcaklıklar altında veya üzerinde aşırı gerilmeler ve mikro çatlaklar sonucu dayanım düşer. Genellikle gerilme ve aşınma süreklidir. Tuğla yapısının korozyonu ve yabancı maddelerin yapıya sızmaları ile aşınma artar [18].

Yüksek sıcaklıklarda pişirilecek tuğlalar için oldukça saf malzemeler kullanılmalıdır. Sıcak dayanımı artırmak için  $CaO/SiO_2$  oranı ya 0.5'ten küçük yada 2'den büyük olmalıdır [15].

1500 - 1600 °C arasında krom tanelerinin çevresindeki silikatlar tuğla matrisi içerisine doğru göç ederler. Büyüyerek çoğalan silikat filmleri periklas ile

birleşir ve bir çok krom tanesi çevresinden aralıklarla ayrılır. Pişirme sıcaklığı 1700 °C ve üzerine ulaştığı zaman matris özelliğinin sonucu olarak periklas krom tanelerinin etrafını çevreler.

1700 °C'den itibaren yavaş soğuma ile sıvı silikatlar içerisindeki periklas ve ikincil spinellerin çökmesi sonucu direkt bağ oluşur. Soğuma sırasında son sıvılar 1300 - 1400 °C aralarında görünür. Periklas içerisindeki katı çözültiden dolayı oluşan spinel çöküntüleri 1500 °C'ye kadar görülmez. Yani, spinellerden oluşan doymuş sıvı silikatlar pişirme sırasında oluşur, ancak, periklas içerisindeki spinelin doyma dengesi pişirme şartlarında oluşmaz.

Başka bir deyişle, direkt bağ periklas ve krom tanelerinin direkt iç büyümelerinin sonucudur. Bunun nedeni ise;

- a) periklas- periklas arasındaki direkt iç büyümenin takviyesi ile periklas içerisindeki krom safsızlıklarının ıslatabilirliklerinin azalması sonucu direkt bağ oluşur( izole silikat porlarının oluşumu)
- b) periklas tanelerinin güçlü büyümeleri sonucu periklas sınır yüzeylerinin azalması sonucu oluşur.

Silikat bağ, tuğla bünyesinde sıvı faz sintrelemesi sonucu oluşur. Direkt bağlı krom manyezit tuğla yapısının silikat bağlı tuğlalara göre yapısal farkı;

- a) silikat bağlı krom magnezit tuğlalarda kromit ve periklas arası bağ ince bir silikat film ile oluşturulmuştur.
- b) Direkt bağlı magnezit krom tuğlarda periklas spinel ve periklas-periklas bağı aralarında bir film olmadan tanelerin bağlanması ile oluşturulmuştur.

Direkt bağlı tuğlalar yüksek cüruf direncine ve demir oksit sızmasına karşı yüksek dirence sahiptir. Direkt bağlı tuğlalardaki düşük porozite ve katı-katı bağların varlığı sıcak yüzeydeki sıvı difüzyonuna karşı dayanıklıdır. Aynı şartlardaki silikat bağlı tuğlalardaki silikatlar sıvıların difüzyonu için çok iyi bir yol oluştururlar [18].

### 3.1.3. Üretim Parametreleri

Magnezit taneleri arasında direkt bağıın oluşumunu kolaylaştırmak amacıyla atom numarası 22-26 arasında olan Ti,V,Cr,Mn,Fe elementleri çok az miktarda kullanılabilir [18].

Kimyasal aşınmaya karşı yüksek dirençli tuğla elde edebilmek için tuğlanın geliştirilmiş por yapısına sahip olması gereklidir. Yapılan çalışmalarda 20 mikron çapındaki porların cüruf infiltrasyonuna izin vermediği belirlenmiştir. Tuğla yapısındaki porların % 90'lık kısmının por çapının 20 mikron veya daha küçük olması tuğlada üstün kimyasal korozyon direnci sağlar [19].

Tuğla içerisinde küçük çaplı por dağılımını sağlamak için tuğla harmanında uygun tane dağılımında malzemeler kullanılmalıdır. Küçük tane dağılımında malzeme kullanılırsa bünyedeki por çapları düşer ama bu da açık por oranının artmasını sağlar. Sonuçta açık por oranını arttırmayacak şekilde uygun tane dağılımlı harmanlarla cüruf infiltrasyonuna karşı yüksek dirence sahip tuğlalar üretilebilir [20].

Houseman (1959)'a göre refrakter tuğlaların mekanik yüklere dayanım özelliği erişilen maksimum pişirme sıcaklığından geriye doğru soğutulurken elde edilir. Krom magnezit tuğlalarda sıvı fazların 1320 °C'nin üzerinde olduğu dikkate alınarak uygun bir soğutma grafiğinin belirlenmesi gerekir [18].

Direkt bağlı tuğlalarda silikatın önemli rolü vardır. Direkt bağ sıvı silikatların spinel halinde çökmesi ile oluştuğu için bir miktar silikat gereklidir.

Eğer magnezit krom ve krom magnezit tuğlalar 1550 °C'nin altında pişirilirse mikroyapı incelendiğinde kromit ve periklas tanelerinin ince bir silikat fazı (forsterit –  $2MgOSiO_2$ ) ile çevrelendiği görülür. Bu silikat fazın erime sıcaklığı 1200 °C civarındadır. Pişirme sırasında MgO ve kromit gibi malzemeler tipik olarak 1200 °C civarında ergirler ve kromit parçacıklarının yüzeyine doğru hareket ederler. Orada magnezit matrisi ile reaksiyona girerek forsteritten daha yüksek sıcaklıkta eriyebilen katı silikatları oluştururlar. 1500 °C'lerde pişirilirken küçük bir değişim olur. Bu sıcaklıkta magnezit tanelerinde bir değişim olmaz ama krom kristallerinin hafifce büyümesinin yanı sıra krom tanelerinin çevresinde silikat fazlar oluşur. 1500 °C'den 1600 °C sıcaklığa kadar ısıtırsak silikat fazları

krom tanelerinin sıkıştırması sonucu matrisin dışına doğru hareket eder ve krom tanecikleri arasındaki boşluklara dolar. Ayrıca bu arada bazı periklas rekristalizasyonu görülür. Eğer pişirme sıcaklığı 1700 °C ve üzerine çıkarılırsa, krom parçacıkları arasındaki mikro yapının ana özelliklerini belirler. 1550 °C'nin üzerinde yapılan pişirimler sonucu ikincil spinel kristallerine rastlanır. Bu yapılar sadece matriste ve krom parçacıklarının yüzeyinde oluşur. Periklas kristallerinde bu yapıya rastlanmaz. 1700 °C'de pişirilen tuğla yavaşça soğutulduğu zaman sıvı silikatlar içerisindeki periklas ve ikincil spinellerin çökmesi sonucu direkt bağları oluşturduğu gözlenir.

Hayhurst ve Laming yaptıkları çalışmada, ikincil periklas ve spinellerin orijinal pişirme sıcaklıklarının altında çözeltilerden sıvı silikat fazları içerisine çökmediğini ama periklaslar içerisindeki spinelin oluşturduğu katı çözeltilerin çökmediği belirlenmiştir [18].

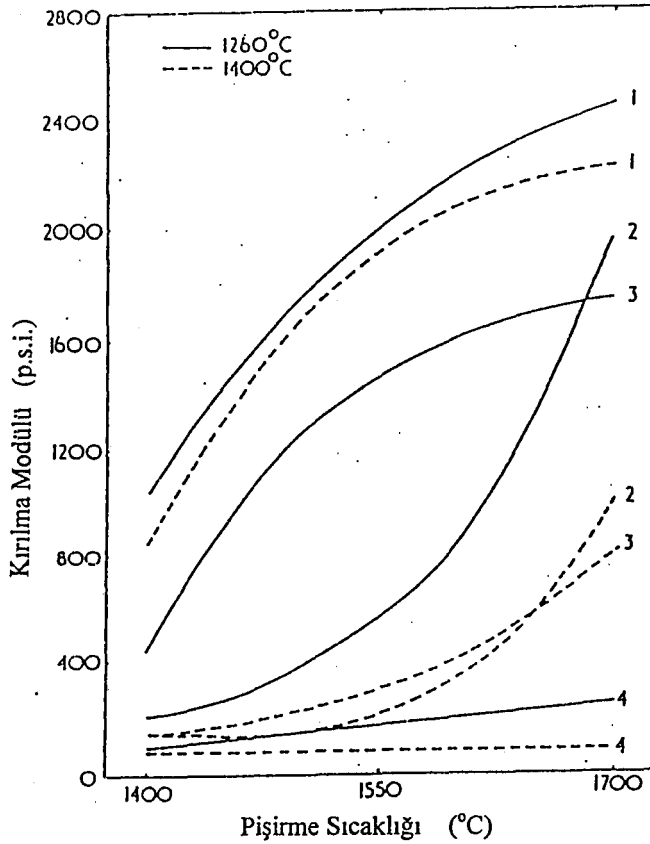
Pişmiş krom magnezit tuğlanın tekrar pişirme sıcaklığına kadar ısıtılması sonucu tuğlada hiçbir bağ kalmadığı görülür. Pişirme sıcaklığı altındaki sıcaklıklara kadar ısıtılırsa silikat fazına bağlı olarak bazı bağlar görülür ve bunlarda mekanik dayanım özelliği verir. Sonuç olarak pişirme sıcaklığı mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır [18].

Ford'a göre pişirme sıcaklığı sıcakta çekme testindeki deformasyon zamanını çok güçlü olarak etkilemektedir. Yüksek pişirme sıcaklığı deformasyon zamanını uzatmaktadır [18].

Ayrıca tuğlanın sıcakta mukavemet değeri pişirme sıcaklığına önemli derecede bağlıdır. Bu da Şekil 3.1'de görülmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda pişirilen tuğlaların sıcakta kırılma modülleri 1000-1200 °C arasında yükselmekte ve daha yüksek sıcaklıklarda düşmektedir. 1400°C'de pişen kimyasal bağlı krom magnezit tuğlanın kırılma mukavemeti 500°C'den sonra devamlı olarak düşmektedir. Şekil 3.2. yüksek pişirme sıcaklığının sıcakta kırılma mukavemetini nasıl etkilediği görülmektedir. Şekil 3.3 'de Şekil 3.2 'ye benzemekle beraber 1300 °C'lere kadar olan sıcaklıkta pişirme sıcaklığının yüksekliğine bakılmaksızın iyi dayanım gösterdiği görülmektedir. Eğer 1400°C'de iyi sıcakta kırılma mukavemetine sahip olunmak isteniyorsa krom magnezit tuğlayı 1700°C sıcaklıklarda pişirmek gereklidir. Sonuç olarak en

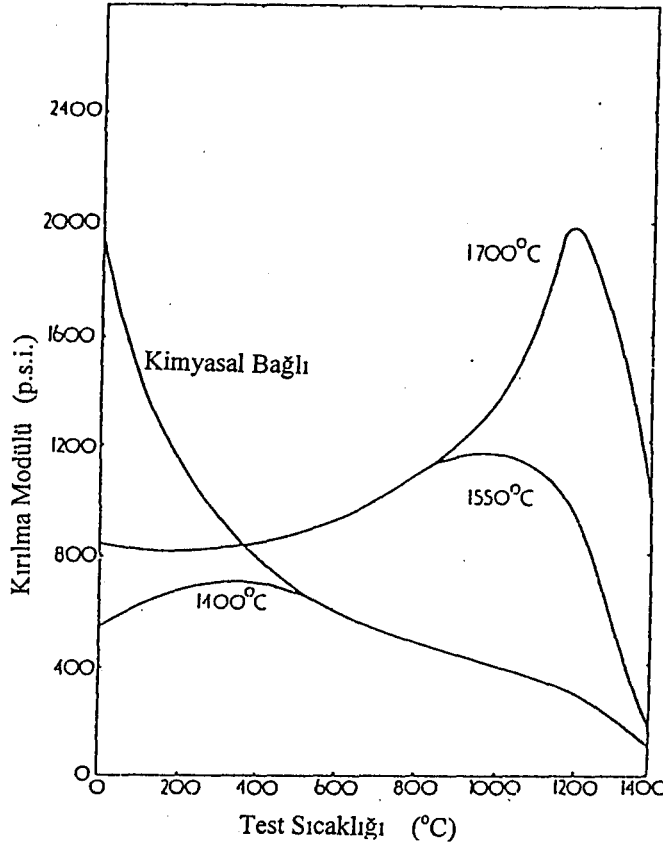
yüksek değerin altındaki sıcaklıklardaki kırılma mukavemetindeki düşüşün nedeni sıvı fazlar veya iç gerilmeler olarak açıklanabilir. Bu iç gerilmeler sıcakta kırılma mukavemetini azaltır. Tuğla soğutulurken farklı ısıl iletkenliklere sahip krom ve magnezitler arasında çatlama sebep olacak gerilmeler oluşabilir. 1350 °C ve üzerinde bu gerilmeler çatlama sebep olabilirler. 1350 °C'nin altında gerilmelerin azalması sonucu çatlama olasılığı azalacaktır.



Şekil 3.1. Bazik refrakterlerin pişirme sıcaklığı ve 1260 ve 1400 °C 'deki kırılma modülü grafiği [18]

- Tuğla 1. Doğal Yunan magnezitinden yapılmış tuğla
- Tuğla 2. % 40 Kromit içeren krom magnezit tuğla
- Tuğla 3. % 55 kromit içeren krom magnezit tuğla
- Tuğla 4. Deniz suyu magnezitinden yapılmış tuğla

% 40 kromit içeren krom magnezit tuğlanın kırılma modülü ve test sıcaklığı grafiği Şekil 3.2. da, % 55 kromit içeren krom magnezit tuğlanın kırılma modülü ve test sıcaklığı grafiği Şekil 3.3. da görülmektedir.

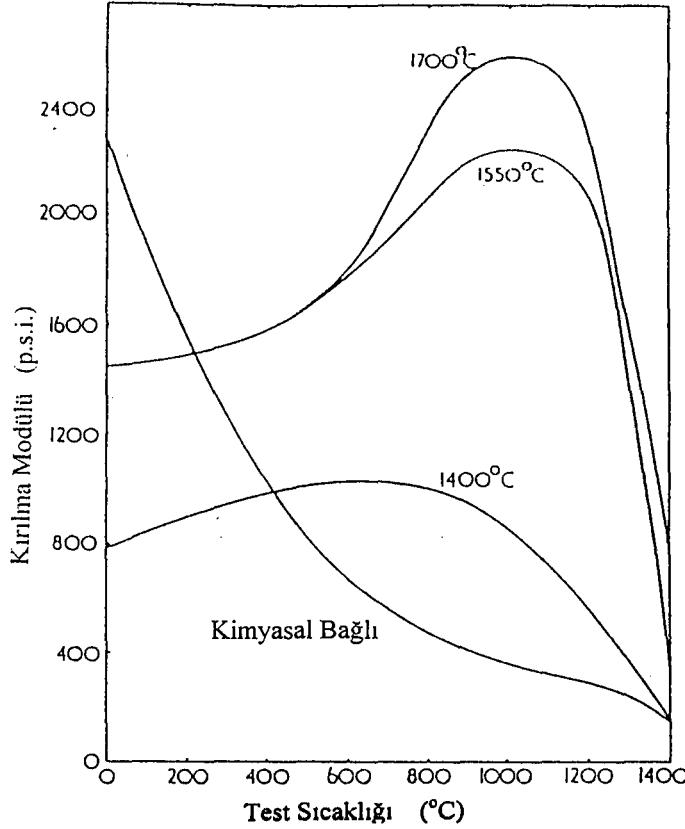


Şekil 3.2. 1400 °C, 1550 °C ve 1700 °C'lerde % 40 kromit içeren pişirilen krom manyezit tuğlaların test sıcaklığı ve kırılma modülü grafiği [18]

Direkt bağlı tuğlaları üretebilmek için yüksek pişirme sıcaklığı ve düşük SiO<sub>2</sub> içeriği gereklidir. Diğer yandan kromitin tipi, tane boyutu ve içeriği direkt bağı etkilemektedir.

Direkt bağa ulaşmak için tuğla 1700 °C ve üzerinde pişirilmelidir. Eğer pişirme esnasında sıcaklık ilk olarak 1550 °C ve üzerine çıkartılırsa pişirme sırasındaki bozunmalar sonucu istenmeyen atıklar oluşturulabilir. Bunu önlemek ve dolayısı ile matris temizliğini sağlamak için SiO<sub>2</sub> içeriği minimum düzeyde olmalıdır. Bunun için kaliteli magnezit ve düşük SiO<sub>2</sub> içerikli kromit kullanılmalıdır. Tuğla bünyesindeki SiO<sub>2</sub> < 1 olduğu zaman pişirme sıcaklığı

1800°C civarında olmalıdır. Ama bu çok yüksek bir maliyet getirmektedir. Genel olarak direkt bağlı tuğlalar 1600-1750 °C arasında pişirilmektedir.



Şekil 3.3. 1400 °C, 1550 °C ve 1700 °C'lerde pişirilen % 55 kromit içeren krom manyezit tuğlaların test sıcaklığı ve kırılma modülü grafiği [18]

Direkt bağ oluşumu için kromitin fiziksel özellikleri de önemlidir. Direkt bağ oluşumu, kromitin katı solusyonlarının periklas içerisinde veya sıvı silikatlarının içerisinde çökmesi ile oluşur. Direkt bağ için kromiti genel olarak kullanılan tane yapısından daha küçük tanelerde kullanmak gerekir. 0.5 mm veya daha küçük tane boyutlu kromit kullanımı, tuğladaki pişirme sırasında oluşabilecek fazla genleşmeyi önlemek için gereklidir.

Sıvı silikat fazları bulunan tuğla içerisinde periklas-periklas bağları  $Cr_2O_3$  tarafından güçlendirilirken,  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  tarafından zayıflatılır.  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  ergime sıcaklığını düşürürken,  $Cr_2O_3$  ergime sıcaklığını yükseltmektedir. Sonuç olarak yüksek  $Cr_2O_3$ 'lü kromitten üretilmiş krom magnezit tuğlalar, düşük  $Cr_2O_3$ 'lü kromitten üretilmiş krom magnezit tuğlalara göre yüksek sıcaklıklarda daha yüksek dayanım sağlamaktadırlar [18]



Direkt bağlı tuğlalarda ikincil spinellerin oranının yüksekliği tuğlanın çalışma performansına önemli katkı sağlar.  $Fe_2O_3$  yüksek sıcaklıkta magnezya wstit katı zelteleri oluşturur. Bunun yanı sıra 1600 °C'de  $Al_2O_3$  , MgO içerisinde % 1 oranında katı çözelti oluştururken, 1700°C'de % 3 katı çözelti oluşturur. Benzer olarak 1600 °C'de  $Cr_2O_3$  , MgO içerisinde % 11 oranında katı çözelti oluştururken, 1700 °C'de % 14 katı çözelti oluşturur. Bunlara ek olarak krom spinellerinin büyük bir kısmı bazik tuğlalar içerisindeki sıvı fazlarda, 1400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda çözülür ve 1600 °C'nin üzerinde ikincil spinellerin oluşumunu sağlar. Bunun için belirli bir miktar kromite ihtiyaç vardır. Dolayısı ile % 30'un üzerinde kromit içeren tuğlalarda direkt bağ oluşur [15, 18]

## 4. BAKIR KONVERTERİ

Bakır konverterleri; ergitilmiş bakır cevheri ve bakır hurdasının ısı işlem sonucunda işlenerek istenilen özelliklerde bakır elde edilen fırınlardır. Bakır konverterleri dik konverterleri ve yatay konverterler olarak ikiye ayrılırlar [21]

### 4.1 Dik Konverterler

Dik konvertörler, Great Falls tipi konverterler olarak bilinirler. Fırın kısa dikey silindirik bir gövde ve yükseldikçe daralan bir ağızdan meydana gelmektedir. Konverter iki silindirik dişli üzerine oturtulmuştur. Bu dişlilerden birinin ortası boş olup, buradan hava borusu geçer. Konverter bu dişliler yardımı ile yatay eksen etrafında 360 ° çevrilebilmektedir. Tuyere delikleri, konverterin arka tarafında ve yandadır. Tuyere delikleri; konverterin çelik astar ve tuğla astarı içinden geçen çelik borudan yapılmıştır. Her bir tuyere deliği arkasında bilyalı bir hava sızdırmazlık kafası vardır. Bu tuyere delikleri ana hava borusuna bağlanmıştır. Şarj yapılacağı veya cüruf alınacağı zaman, konverter öne eğilir ve böylece tuyere delikleri ergimiş banyo düzeyinin üstünde kalacağı için hava kesilir. Aynı şekilde konverter öne eğilmiş vaziyetten üfleme vaziyetine çevrilirken, tuyere delikleri ergimiş banyo ile kapanmadan biraz önce konvertere hava verilir ki, tuyere delikleri ergimiş banyo ile tıkanmasınlar. Dik konverterler değişik boyutlarda imal edilirler. Bunlardan en çok tercih edilen 3.0 metre çapında ve 3.9 metre boyunda olanlardır. Dik konverterlerin yegane sakıncası, tuyere deliklerinin, konverterin her vaziyetinde eşit şekilde banyoya batmasıdır. Bu da üflenilen havanın eşit şekilde banyo içine dağılmasına sebep olmaktadır [21].

### 4.2. Yatay Konverterler

Yatay konverterler, dik konverterlere nazaran daha çok kullanılırlar. Bu konverterlere Pierce Smith konverterleri de denmektedir. Bu tür konverterler çelik astar ve bu astar etrafına geçen iki dişli ringden meydana gelmektedir. Bu dişliler altta dişli tekerlekler üzerine oturtulmuşlardır. Böylece konverter yatay eksen

etrafında 360 ° çevrilebilmektedir. Hava konverterin bir tarafından esnek bir bağlantı ile tuyere deliklerine sevk edilir.

Pierce Smith tipi konverterler, dış çap ve boy ölçülerine göre tanınırlar. En çok kullanılan tipler 4 metre çapında, 9.20 metre boyunda olanlar ve 3 metre çapında, 8 metre boyunda olanlardır. Pierce Smith tipi konverterlerin en büyük avantajı, tuyere deliklerinin konverterin her vaziyetinde ergimiş banyoya eşit şekilde batmasındadır [21].

Bu konverterde refrakter bazında esas problem tüyer tuğlalarındadır. Bu bölge tuğlaları bakır penetrasyonundan, cüruf ataklarından, süreç sırası mekanik zorlamalardan ve ısıl şokdan etkilenirler. Genellikle tüyer tuğlalarına en çok zararı ısıl şok verir. İlk zamanlar pişmiş ve kimyasal bağlı magnezit krom tuğlalar kullanılırken son zamanlarda oksikromlu tuğlalar kullanılmaktadır.

Bu fırında tipik cüruf analizi çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Tipik konverter cüruf analizi [22]

	% Cu	% MgO	% CaO	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% Fe	% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	% S
İlk Cüruf	3	2	1	5	31	37	21	0
Son Cüruf	38	0	0	2	12	23	33	2

Konverterlerde ilk zamanlar başarısız olan oksikromlu tuğlalar, tuğla matrisinin iyi ayarlanması sonrasında en başarılı tuğlalar olmuştur. Bir büyük işletmede direkt bağlı magnezit-krom tüyer tuğlasının ortalama ömrü 320 üfleme ( 20000 ton blister bakır) iken tamamı oksikromlu magnezit krom tüyer tuğlası ile 400 üfleme ( 35000 ton blister bakır) elde edilmiştir. Karadeniz bakır işletmesinde ise silikat bağlı magnezit-krom tüyer tuğlası ile ömür 160 üfleme ve direkt bağlı magnezit-krom tüyer tuğlası ile ömür 242 üfleme iken pişmiş komple oksikrom tüyer tuğlası ile 260 üfleme elde edilmiştir.

Karadeniz bakır işletmesindeki konverterin fiçı bölgesinde ve yan duvarlarda kısmi ve komple oksikromlu tuğlalar halen başarı ile kullanılmaya devam etmektedir [22].

Genelde konverterlerin refrakter örümü şu şekildedir. İnce krom magnezit harcı ring üzerine ince olarak yayılır ve üzerine bir sıra muylu kısımlara gelecek

şekilde şamot izalasyon tuğlası örülür. Muylu kısımlarda bu tuğlalar üzerine, diğer kısımlarda harcın üzerine krom magnezit tuğlaların örümü yapılır. Tuğlalar arasında bağlantı maddesi olarak cam suyu ile karıştırılmış magnezit pudrası kullanılır. Konverter içine döşenen bu refrakter tuğlaların kalınlığı 25-75 cm arasında değişmektedir. Özellikle aşınmanın fazla olduğu bölgelerde tuğla kalınlığı fazladır. Yeni tuğla örülmüş bir konverter önce 1-2 gün havada kurutulur. Sonra içinde odun yakılmak suretiyle kurutma tamamlanır. Kurutma iki günde tamamlandıktan sonra kok veya akaryakıttan faydalanmak sureti ile yavaş yavaş konvertere mat alınıp üfleme sıcaklığına kadar ısıtılır. Önce düşük tenörlü sıvı mat alınıp, kuvars ilavesi yapılmaksızın üflenerek, demirin magnetite dönüşmesi ve bu magnetitin tuğlalar arasındaki ince boşluklara sızıp yerleşmesi sağlanır. Bu suretle konverterin iç yüzeyinde düzgün olarak magnetit tabakası ile sıvanmış olur [21]. Bakır sanayiinde konverterlerde kullanılan tuğlaların tipik özellikleri Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Bakır konverterlerinde kullanılacak krom magnezit tuğlalarda bulunması gereken özellikler ;

- a) kimyasal ataklara ve metal sızmalarına karşı yüksek direnç
- b) ısı şoklarına karşı yüksek direnç
- c) yüksek sıcak dayanımı
- d) mekanik yüklere karşı yüksek dayanımdır.

Bu çalışmada direkt bağlı ve geliştirilmiş fiziksel ve kimyasal özelliklerde krom magnezit tuğla üretimi amaçlanmıştır. Tuğlanın geliştirilmiş fiziksel ve kimyasal özellikleri çalışma ortamında tuğla performansını direkt olarak etkilenmektedir. Düşük porozite ve yoğun yapı tuğla bünyesine cüruf ve metal sızmasını engellemek için gerekmektedir. Soğukta ve sıcakta dayanıma mukavemetteki yüksek değerler tuğlaların çalışma esnasında burulma kuvvetleri ve fırına malzeme şarjı sırasında karşı karşıya kalacakları çarpma kuvvetlerine karşı dayanım için gereklidir. Yüksek ısı şok dayanımı tuğlaların işletme şartları dolayısı ile karşılaşılan duruşlardan en az derecede etkilenmesini sağlamaktadır. Tuğla üretimi sırasında direkt bağa ulaşmak için ekonomik olduğu ölçüde saf malzemeler kullanılacaktır. Tane boyutu dağılımı Kümaş firmasında daha önce yapılan çalışmalar ışığında düzenlenecektir.

Çizelge 4.2. Konverterlerde kullanılan tuğlaların tipik özellikleri (24)

	1	2	3	4	5	6
<b>Kimyasal analiz (%)</b>						
SiO <sub>2</sub>	3,0	2,4	2,1	2,1	1,4	1,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5	9,0	11,2	10,5	7,0	7,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5	9,0	6,5	9,0	11,7	11,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,0	14,0	13,8	14,9	19,0	19,0
CaO	1,1	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
MgO	49,9	64,4	65,4	62,8	59,0	59,0
<b>Fiziksel Özellikler</b>						
B.Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	3,00	3,02	3,07	3,11	3,14 <sup>(*)</sup>	3,25
A.Porozite (%)	22,0	20,0	17,5	16,2	19,0 <sup>(*)</sup>	14,3
Geçirgenlik (hava)(m <sup>4</sup> /Ns)*10 <sup>-8</sup>	15,0	12,0	5,0	4,0		14,3
Por Dağılımı (Ortalama) mikron	30	27	21	19		12
< 20 mikron	36	41	48	50		77
< 10 mikron	25	26	29	27		43
< 5 mikron	14	12	15	13		19
S.B.Mukavemiti (N/mm <sup>2</sup> )	35	35	38	42	15 <sup>(*)</sup>	65
Hacimsel Değişiklik (1800°C-5 hr)	-1,5	-1,0	-1,0	-1,2	-2,5 <sup>(*)</sup>	-1,0
Hot Mor ( N/mm <sup>2</sup> )						
1400 °C	5,5	6,0	6,5	7,5		10,5
1500 °C	1,0	2,0	3,0	3,5		6,0
1600 °C			1,5	1,5		3,5

(\*) 850 °C'de pişirildikten sonra

1. Pişmiş silikat bağlı krom magnezit tuğla
2. Pişmiş silikat bağlı magnezit krom tuğla
3. Pişmiş direkt bağlı magnezit krom tuğla
4. Pişmiş kısmi oksikrom katkılı magnezit krom tuğla
5. Kimyasal bağlı komple oksikrom katkılı magnezit krom tuğla
6. Pişmiş komple oksikrom katkılı magnezit krom tuğla

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Kullanılan Malzemeler

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.1 'de, fiziksel özellikleri ise Çizelge 5.2'de görülmektedir. Bu hammaddelerden elektrofused magnezit Çin'den, KM Extra magnezit sinteri Kümaş'dan, oksikrom İsrail'den ve kromit ise Dedeman firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

ÜRÜNLER	KİMYASAL ANALİZ ( % )						
	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kızdırma Zayıtı
Elektrofused Magnezit	98,5	0,40	0,60	0,30	0,10	-	0,10
KM Extra	96,5	< 1,00	1,70 – 2,00	0,40	0,10	-	0,20
Oksikrom	56-60	0,5-0,8	1,0-1,5	13-15	5-8	16-20	0,10
Kromit	15-17	1,5-2,5	1,0	15-17	12-14	49-54	0,50

Çizelge 5.2. Kullanılan hammaddelerin fiziksel özellikleri

ÜRÜNLER	YOĞUNLUK (gr/cm <sup>3</sup> )	KRİSTAL BOYUTU (µm)	TANE BOYUTU (mm)
Elektrofused Magnezit	3,46	600	0-4
KM Extra	3,41	60-80	0 - 15
Oksikrom	3,45	-	0-4
Kromit	-	-	0-30

Ana hammaddelere ilaveten bağlayıcı olarak kalsiyumlignosülfat kullanılmıştır. Totanin firmasından temin edilen bu malzemenin teknik özellikleri Çizelge 5.3'de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Kalsiyumlignosülfat'ın teknik özellikleri

Renk	Sarı
Fiziksel durum	Toz
Yığımsal yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	0,5
pH (50 gr/lt suda)	4-6
Saflık derecesi (%)	93-94

## 5.2. Kullanılan Cihazlar

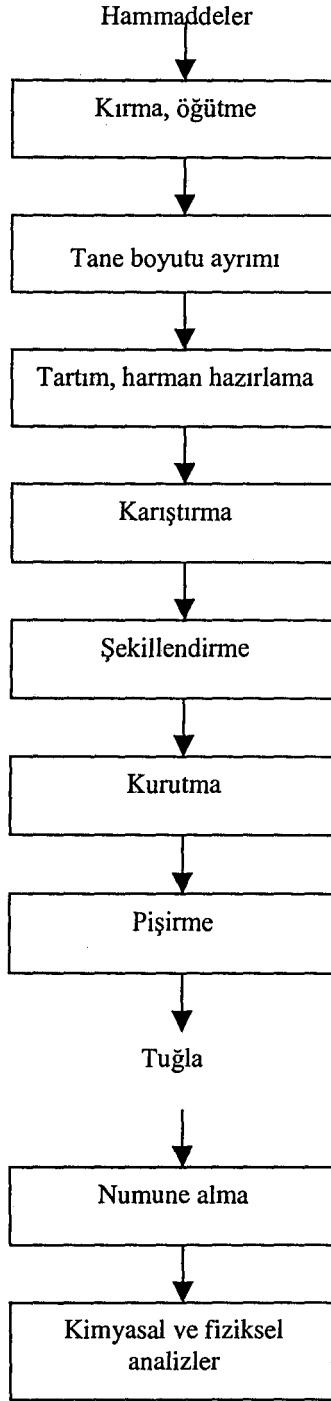
Hammaddeleri istenen tane boyutuna getirilmesi sırasında 5 ton/saat kapasiteli Swedala Albra konik kırıcı, bilyalı değirmen, tane boyutu kontrolunda elekler, reçetelere uygun harman hazırlanması sırasında 1200 kg kapasiteli Eirich RV 15 mikser, harmanların şekillendirilmesinde maksimum 310 bar pres basıncı uygulayabilen, 1200 tonluk Horn pres ve şekillenen tuğlaların pişirilmesinde tünel fırın kullanılmıştır.

Malzemelerin kristal boyutu Union 7722 optik mikroskop ile tespit edilmiştir.

Çalışmalarda ayrıca Nüve etüv, Meter MF 120 1000 °C'lik fırın, numune kesme makinası, Tonindustrie soğukta basma mukavemeti test cihazı, Netzsch dilatometre, Netzsch yük altında refrakterlik cihazı, Netzsch sıcakta mukavemet ve elatisite analiz cihazı ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır.

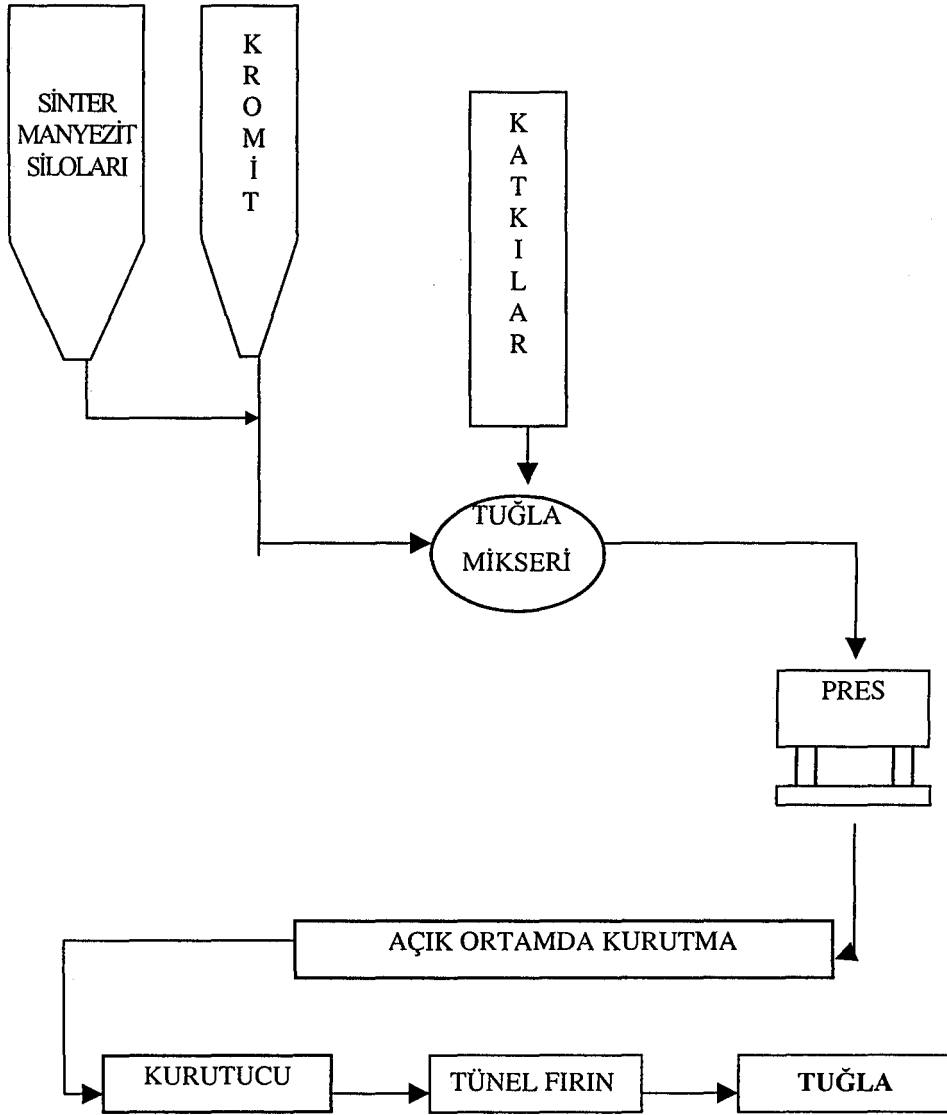
## 5.3. Yapılan Deneyler

Çalışmada izlenen akım şeması Şekil 5.1'de görülmektedir. Ayrıca krom magnezit tuğla üretim süreç akım şeması Şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Çalışmada izlenen süreç





Şekil 5.2. Krom Magnezit tuğla üretim proses akım şeması [24]

### 5.3.1. Kırma, öğütme

0-15 mm tane boyutundaki sinter magnezitler ve 0-30 mm boyutundaki kromit cevheri kalitelerine göre ayrı ayrı farklı tane boyutlarını elde etmek için konik kırıcıda kırılmıştır.

Pudra yapılması gereken Oksikrom, KM Extra sinter magnezit ve kromit cevheri 2 ton/saat kapasiteli bilyalı değirmende kuru öğütme ile hazırlanmıştır.

### 5.3.2. Tane boyutu ayrımı (Eleme)

Konik kırıcıda kırılan sinter magnezit  $-4+1$  mm ve  $-1+0$  mm boyutlarına, kromit cevheri ise  $-4+2$  mm ve  $-2+0$  mm tane boyutlarına ayrılmış ve harmanda kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

Ayrıca harmanlarda kullanılan elektrofused magnezit ve oksikrom reçetelerde kullanılan tane boyutlarına uygun olarak firmalardan temin edilmiştir.

### 5.3.3. Harman Hazırlama

Bakır konverterlerinde kullanılan refrakter tuğlalar Türkiye genelinde P 352 olarak isimlendirilen ve % 35 kromit cevheri içeren magnezit krom tuğlalar ve P 652 olarak isimlendirilen krom magnezit tuğlalardır. Her iki tuğla için de 3'er tane ayrı reçete hazırlanmıştır. % 35 kromit cevheri kullanılarak hazırlanan 3 ayrı reçete Çizelge 5.4' de verilmiştir. % 65 kromit cevheri içeren reçeteler ise çizelge 5.5'de verilmiştir. Reçetelerde pudra olarak belirtilen malzemeler % 95'i  $-63$   $\mu$ m olan toz malzemelerdir.

Bu reçetelere uygun olarak malzemeler 1 tonluk harman oluşturacak şekilde tartılıp karıştırma işlemi için mikserlere beslemeye hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 5.4. % 35 kromit cevheri kullanılarak hazırlanan reçeteler

REÇETELER	P 352 /1 (%)	P 352 /2 (%)	P 352 /3 (%)
-4+1 mm KM-Extra Magnezit	50	-	45
-1+0 mm KM-Extra Magnezit	15	-	10
-4+1 mm Çin Fused Magnezit	-	50	-
-1+0 mm Çin Fused magnezit	-	15	-
-4+1 mm Oksikrom	-	-	7.5
-1+0 mm Oksikrom	-	-	7.5
-2+0 Kromit	5	5	-
Pudra KM- Extra Magnezit	-	-	5
Pudra Kromit	30	30	25

Çizelge 5.5. % 65 kromit cevheri kullanılarak hazırlanan reçeteler

REÇETE	P 652 /1 (%)	P 652 /2 (%)	P 652 /3 (%)
-4+1 mm Çin Fused Magnezit	25	10	15
-1+0 mm Çin Fused Magnezit	10	9	5
-4+1 mm KM-Extra Magnezit	-	-	10
-1+0 mm KM-Extra Magnezit	-	-	5
-4+1 mm Oksikrom	-	10	-
-1+0 mm Oksikrom	-	4	-
-4+2 Kromit	17	22	17
-2+0 Kromit	8	5	8
Pudra Oksikrom	-	12	-
Pudra Kromit	40	28	40

### 5.3.4. Karıştırma

Reçeteler uygun olarak hazırlanan harmanların öncelikle iri tane boyutundaki malzemeler ( -4+1mm , -1+0 mm , -4+2 mm ve -2+0 mm) mikserin içerisine beslenir. İri tane beslemesinden sonra önceden su ile karıştırılarak hazırlanan 38 bomelik kalsiyum lignosülfat çözeltisi % 1,25 oranında mikser içerisine beslenir ve 5 dakika karıştırılır. 5 dakikalık ön karıştırmadan sonra pudra malzeme, % 1,25 oranında 38 bomelik kalsiyum ligno sülfat çözeltisi ile mikser içerisine beslenir ve 10 dakikalık karıştırma sonrasında pres silosuna beslemeye hazır hale getirilir.

Karıştırmada kullanılan mikser tambur ve karıştırıcı yıldız ve tambur sıyırma bıçağından oluşan karıştırma kolu olmak üzere 2 önemli parçadan oluşmaktadır. Karıştırma sırasında tambur ve karıştırıcı kol ayrı yönlerde dönmektedir. Tamburun dönme hızı 16 devir/dakika, karıştırıcı kolun dönme hızı ise 110 devir/dakikadır.

### 5.3.5. Şekillendirme

Pres silosuna beslenen harman otomatik pres arabası vasıtası ile kalıp içerisine doldurulur. Burada kalıp içerisine doldurulan malzemenin miktarı tuğla pozuna göre otomatik olarak pres tarafından kontrollüdür. Kalıp içerisindeki harmana 4+1 darbeleri baskı uygulanarak tuğlalar şekillendirilmiştir. 4+1 baskı süresince pres tarafından tuğlaya 1, baskıda 30 bar, 2, baskıda 120 bar, 3, baskıda 180 bar, 4, baskıda 240 bar ve son baskıda ise 300 bar baskı uygulanmıştır. Tuğlalara  $\text{cm}^2$ 'ye 1500 kg yük olacak şekilde basınç uygulanmıştır. Tuğlalar ÇP 8 pozunda şekillendirilmiş olup ölçüleri 128 / 120 x 76 x 250 mm' dir

Basınç miktarı ve boyut toleransı bilgisayar kontrollü olup her hangi bir sapma olduğu zaman ışıklı ikazı vardır.

Şekillendirilen tuğlalar pres işçisi tarafından çelik paletlere istiflenmiş ve tünel fırın arabalarına yüklemeye hazır hale getirilmişlerdir.

### 5.3.6. Kurutma

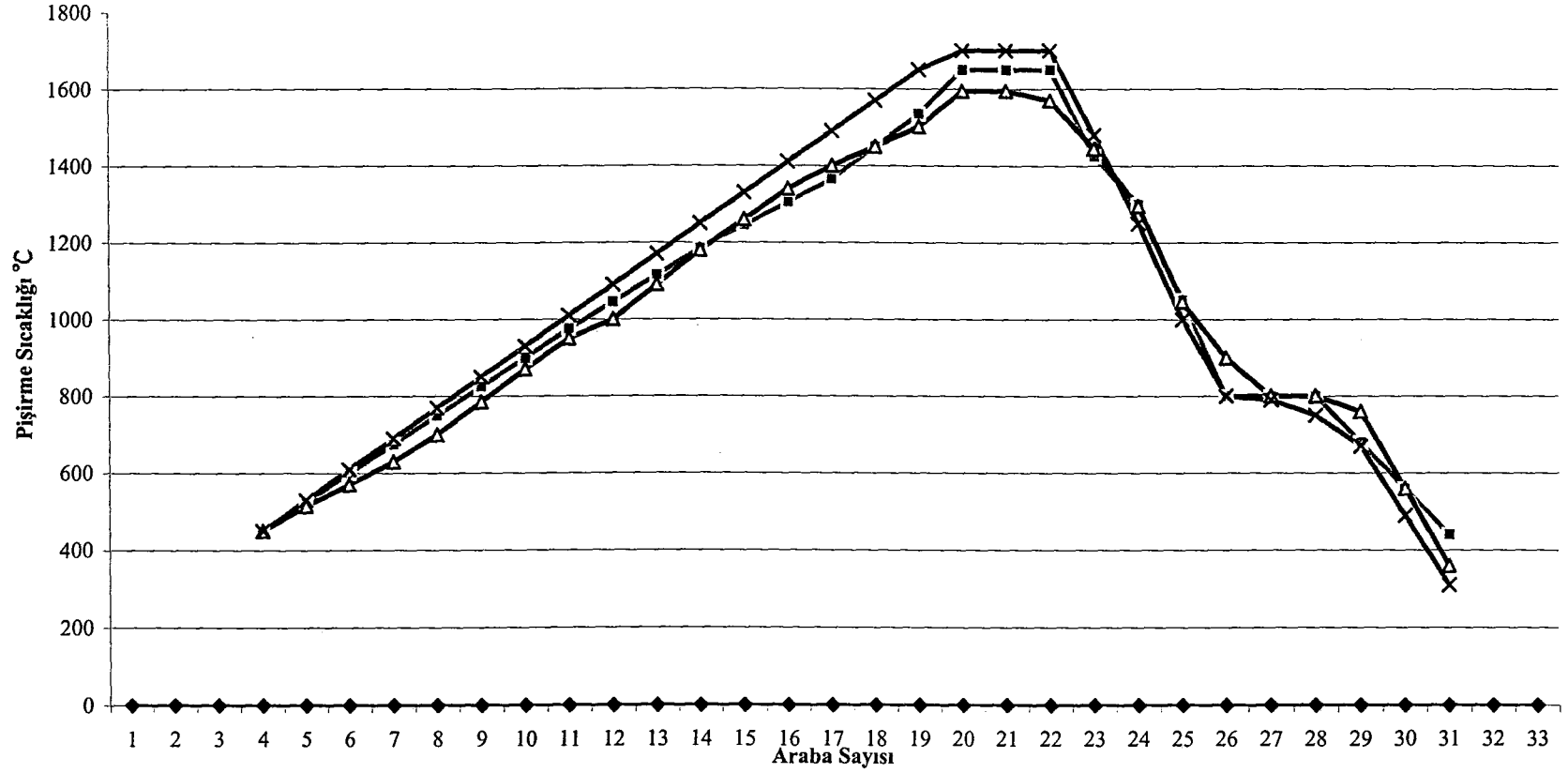
Kurutma işlemi iki ayrı evrede gerçekleşmiştir. Birincisi oda sıcaklığında açık ortamda 3 gün süre ile bekletilerek yapılmıştır. İkincisi ise 96 °C çıkış sıcaklığına sahip tünel fırının kurutma kısmında yapılmıştır. Bu kısım 29 metre uzunluğunda olup 11 araba kapasitelidir. Araba kapasitesi 3300 kg'dır. Kurutma kısmında ısı kaynağı olarak fırının soğutma bölgesinden aktarılan sıcak hava kullanılmaktadır. Tünel fırın kurutma girişi hava sıcaklığı 130 °C'dir. Bu kısım 29 metre uzunluğunda olup 11 araba kapasitelidir.

### 5.3.7. Pişirme

Tuğlaların pişirilmesi tünel fırında yapılmaktadır. Tünel fırın 86 metre uzunluğunda ve 33 araba kapasitelidir. Girişte ortam sıcaklığının 40-50 °C olduğu 1 arabalık bekleme odası vardır. İlk giriş yerinde ki sıcaklık 400 °C civarındadır. Pişirme bölgesi 2-3 arabalık olup 1750 °C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir. Fırın içerisinde bir arabalık mesafe 2 saatte kat edilmektedir. Fırında toplam 6 bölge ve 40 brölür vardır. Yakıt olarak LPG kullanılmaktadır. Tuğla kalitesine bağlı kalmadan 1 kg tuğlayı pişirmek için 0.27 kcal gerekmektedir. Tünel fırın çıkış sıcaklığı 300 °C civarındadır.

Tuğlaların pişirilmesi 1595, 1650 ve 1700 °C olmak üzere 3 ayrı sıcaklıkta pişirilmiştir. Tünel fırın pişirme eğrileri Şekil 5.3'de verilmiştir.

### TÜNEL FIRIN PIŞİRME EĞRİLERİ



Şekil 5.3. Tünel Fırın Pişirme Eğrileri

### 5.3.8. Tuğla kontrol numunesi alma işlemi

Numune alma işlemi kalite kontrolü yapılmamış fırın arabası üzerinde yapılmıştır. Fırın arabası üzerinden arabanın üst sağ köşesindeki tuğla numune olarak alınır. Eğer alınan numunelerde tuğlayı zayıf sınıfa sokan kusur varsa üst sağ köşe sırasını takip ederek yeni numune alınır.

### 5.3.9. Soğukta basınç mukavemeti tespiti

Numune hazırlama işlemi analizi yapılacak numunenin 60 +/- 0.5 mm.'lik küp şeklinde tuğla parçası kesilerek yapılır.

Deneyin yapılması; numuneyi cihazın basınç merkezine koyarken altına ve üzerine 0.5 mm.'lik karton koyulur. Baskı yönünün basınç yönüyle aynı olmasına dikkat edilir. Önce basınç aparatını tuğla üzerine indirilir ve basınç uygulanır. Numune kırıldığı an basınç göstergeden okunur ve kayıt edilir. Göstergede okunan basınç, uygulanan yüzey alanına bölünerek soğukta basınca mukavemet  $\text{kg/cm}^2$  cinsinden elde edilir.

### 5.3.10. Isıl şok tespiti

Numunenin hazırlanması; 114 x 64 x 64 ± 1 mm. boyutlarındaki standart numune yardımıyla kesici üzerinde hassas numune ölçüsünü ayarlanarak tuğla numunesi kesilir. Islak kesim sonucu ıslanan numuneler 110 ± 5 C'li etüvde sabit tartıma gelecek şekilde kurutulur.

Deneyin yapılması; numune fırın içine yerleştir ve fırın sıcaklığı 950±50°C fırın sıcaklığında numune 45 dakika fırında tutulur. Fırından çıkarılan numunenin orijinal yüzeyine 5 dakika ve 2 atmosfer basınçla hava verilir. Daha sonra numune destekler üzerine konularak 2  $\text{kg/cm}^2$  şeklinde kuvvet uygulanır ve bu işlem 1 ısı şok direnci değeri olarak kayıt edilir. Kırılan numunede kayıt edilen en son değer tuğlanın ısı şoka dayanım değerini verir.

### 5.3.11. Tuğlanın yük altında refrakterlik tespit işlemi

Numune hazırlama; tuğla üzerinden orjinal yüzey sabit kalmak şartıyla  $50 \pm 1$  mm dış çap,  $10 \pm 1$  mm iç çap ve  $50 \pm 1$  mm boyunda ıslak numune kesilir ve numune  $110 \pm 5$  °C'lik etüvde nemini atıncaya kadar kurutulur.

Deneyin yapılışı; numune cihaz içerisine yerleştirilerek üzerine  $1 \text{ cm}^2$ 'ye 2 kg yük düşecek şekilde yük uygulanır. Daha sonra cihaz çalıştırılarak numunenin bulunduğu ortamın sıcaklığı yükseltilir. Bu işlem sonrasında cihazdan genleşme – sıcaklık grafiği elde edilir. Grafik üzerinde öncelikle genleşme başlama noktasından dik bir çizgi çizilir. Cetvelle her 200 C'de bir bazen ara sıcaklıklarda olmak kaydıyla genleşme çizgisi üzerinde işaretlenir. İşaretlenen bu noktalarla dik çizilen çizgi arasındaki sapmalar "mm" cinsinden ölçerek kayıt edilir. Bu değerler 0.16 ile çarpılıp,  $\Delta L$  değeriyle toplanarak, yüzde değeri bulunur. Elde edilen bu yüzde değerleri grafik kağıdı üzerine yazılır. Dönüm noktalarından aşağı doğru 2.5 cm, 3 cm,, 5 cm, ve 10 cm işaretlenir ve bu noktaların eğriyle kesiştiği değerler belirlenir.

$T_0$	= Dönüm noktası
$T_{0.5}$	= 2.5 mm aşağıdan
$T_a$	= 3 cm aşağıdan
$T_1$	= 5 cm aşağıdan
$T_2$	= 10 cm aşağıdan

Değerleri belirlenerek numunenin yük altında refrakterlik testi tamamlanır.

### 5.3.12. Dilatometre ile genleşme tayini

Numune hazırlama; tuğla numunesinden  $10 \pm 1$  mm çapında  $50 \pm 1$  mm boyunda numune yaş olarak kesilir ve 105-110 °C'de etüvde nemini atıncaya kadar kurutulur.

Deneyin yapılışı; numune dilatometre cihazının numune kabineye yerleştirilir ve genleşme çubuğu numuneye degecek şekilde ayarlanır. Fırın kapatılarak sabitlenir ve cihaz çalıştırılır. Test sonrasında cihazdan alınan grafik çıktısı alınır ve sıcaklık eğrisinin 100 °C'yi kestiği noktadan paralel bir doğru



çizilir. Paralel doğrunun genişleme eğrisini kestiği noktayı bulunarak noktadan dik bir çizgi çizilir. Her 100 °C’de bir paralel doğru çizilerek bu doğruların genişleme eğrisini kestiği noktalar işaretlenir. Bu noktaların dik çizgiye olan uzaklıklarını “mm” cinsinden ölçülerek kayıt edilir ve genişleme yüzdesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır.

$$\% \text{ Genleşme} = \frac{(\text{Numunenin genleşmesi} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ çubuğunun genleşmesi})}{50.000} \times 100$$

### 5.3.13. Malzemelerde porozite, hacim ağırlık, görünür katı yoğunluk tespiti

Tuğlanın değişik köşelerinden minimum 150 gramlık iki numune alınır. Numuneler sıra ile tartılarak değerleri T1 olarak kayıt edilir. Numuneleri desikatöre yerleştirilir ve vakum pompası çalıştırılır. Manometredeki basınç göstergesi eşitlendikten sonra pompa 10 dakika daha çalıştırılır. Desikatöre dışarıdan hava almayacak ve numuneler tamamen su altında kalacak şekilde su ilave edilir ve pompanın 10 dakika daha çalıştırdıktan sonra pompa kapatılır. Desikatörün hava vanasını yavaşça açılır ve hava çıkışı bittikten sonra desikatör tamamen açılır. Numuneler içi su dolu bir kaba alınır ve su içinde askılı tartımla tartılarak ve T 2 değeri olarak kayıt edilir. Daha sonra numuneler kuru bir bezin üstüne alınır ve kurularak tekrar tartılır ve elde edilen değer T 3 olarak kayıt edilir.

Bu tartım değerleri kullanılarak numunenin Görünür Porozite ve Hacim Ağırlık, değerleri aşağıdaki formüller yardımı ile hesaplanır.

$$\text{Görünür Porozite (\%)} = \frac{T3 - T1}{T3 - T2}$$

$$\text{Yoğunluk (gr/cm}^3\text{)} = \frac{T1}{T3 - T2}$$

### 5.3.14. Sıcakta mukavemet ve elastik modülü tespiti

Her tuğla kenarından içeri doğru  $145 \times 25 \times 25 \pm 1$  mm boyutlarında numune kesilerek hazırlanır ve  $110 \pm 5$  °C'lik etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur.

Numuneler kumpasla ölçülür ve ölçüleri, Sıcakta Mukavemet ve Elastisite Modülü Testleri Değerlendirme tablosuna kaydedilir. Numuneler test için cihaza yerleştirilir ve cihazın  $1400$  °C sabit sıcaklığa gelmesi beklenir. Daha sonra numuneler üzerine yük uygulanır ve cihaz üzerindeki yük skalasında kırılma yükü okunur. Kırılma yükünü Sıcakta Mukavemet ve Elastisite Modülü testleri değerlendirme tablosuna kaydedilir. Milimetrik kağıttaki grafiğin başlangıç noktası ile kırılma noktası arasındaki mesafeyi ölçülerek, eğilme miktarı olarak Sıcakta Mukavemet ve Elastisite Modülü testleri değerlendirme tablosuna kaydedilir. Bu tablo üzerindeki değerler kullanılarak; Sıcakta Mukavemet (kgf /

$$R = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times d^2} \quad \text{formülü kullanılarak,}$$

cm<sup>2</sup>) değeri;

Elastisite Modülü (kgf / cm<sup>2</sup>) değeri ise

$$E = \frac{F \times L^3}{4 \times (f / 25) \times b^3 \times d} \quad \text{formülü kullanılarak hesaplanır. Burada}$$

F = kırılma kuvveti (kgf)

L = numunenin boyu (cm)

b = numunenin eni (cm)

d = numunenin yüksekliği (cm)

f = eğilme miktarı (cm)

## 6. DENEY SONUÇLARI

P 352 kodlu tuğlaların yaş analiz ile belirlenen kimyasal analizleri çizelge 6.1’de, fiziksel özellikleri ise çizelge 6.2’de görülmektedir. P 652 kodlu tuğlaların kimyasal analizleri çizelge 6.3’de, fiziksel özellikleri ise çizelge 6.4’de görülmektedir.

Çizelge 6.1. P 352 kodlu tuğla denemeleri kimyasal analizleri

	P 352 /1	P 352 /2	P 352 /3
KİMYASAL ANALİZ			
% MgO	67,56	69,35	66,33
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,43	5,30	5,73
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,81	5,78	6,80
% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,40	18,12	18,63
% CaO	1,62	0,74	1,03
% SiO <sub>2</sub>	1,18	0,81	1,48

Tuğlalara yapılan yük altında refrakterlik testi grafikleri Şekil 5.4’de, yük altında refrakterlik testi sonuçları tabloları Ek 3’de, termal genleşme testi sonuçları tabloları Ek 4’ de ve sıcakta mukavemet ve elastik modülü testleri değerlendirme tablosu Ek 5’de sunulmuştur.

Çizelge 6.2. P 352 kodlu tuğla denemeleri fiziksel özellikleri

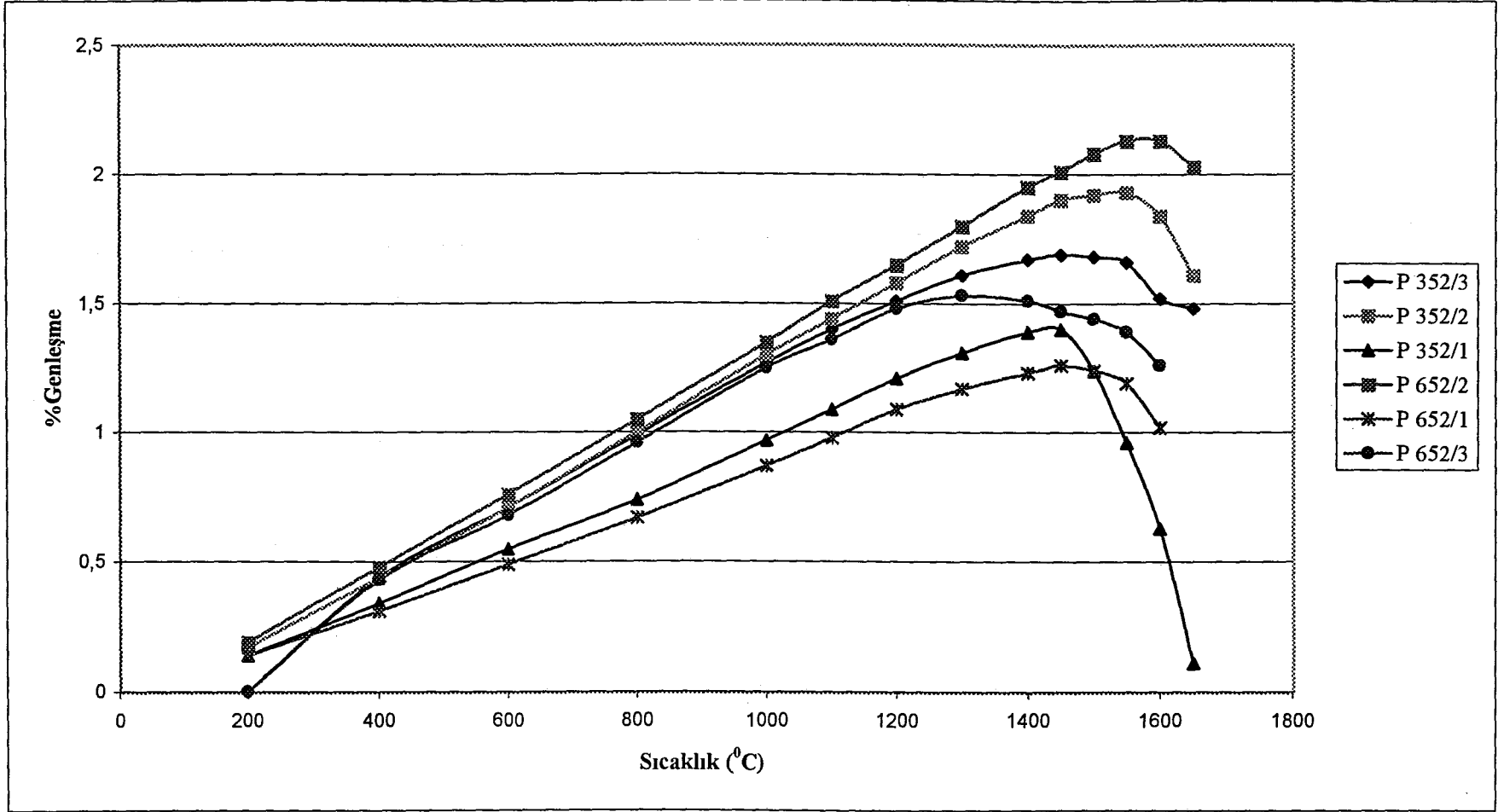
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	Birim	P 352 /1	P 352 /2	P 352 /3
Piştirme Sıcaklığı	°C	1595	1595	1595
Görünür Porozite	%	18,12 18,21	19,03 18,20	18,03 17,88
Yoğunluk	gr/cm <sup>3</sup>	3,08 3,09	3,10 3,10	3,11 3,12
Soğukta Basınca Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	412/426	386/398	444/428
Piştirme Sıcaklığı	°C	1650	1650	1650
Görünür Porozite	%	17,82 17,13	18,01 17,88	17,12 17,53
Yoğunluk	gr/cm <sup>3</sup>	3,10 3,12	3,11 3,13	3,14 3,15
Soğukta Basınca Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	482/411	466/458	496/502
Piştirme Sıcaklığı	°C	1700	1700	1700
Görünür Porozite	%	17,91/17,01	16,11/15,88	15,62/15,90
Yoğunluk	gr/cm <sup>3</sup>	3,14 3,15	3,15 3,15	3,18 3,19
Soğukta Basınca Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	452/475	488/512	530/544
Yük Altında Refrakterlik	°C	1570	> 1650	> 1650
Isıl Lineer Genleşme				
1000 °C'de	%	1,01	1,06	1,03
1400 °C'de		1,58	1,64	1,60
Sıcakta Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	45	62	90
Elastik Modülü	kg/cm <sup>2</sup>	5645	6260	6477
Isıl Şok	950 °C/ hava	32	38	51

Çizelge 6.3. P 652 kodlu tuğla denemeleri kimyasal analizleri

	P 652 /1	P 652 /2	P 652 /3
KİMYASAL ANALİZ			
% MgO	45,05	45,32	44,91
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,16	8,16	8,21
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,69	10,48	10,80
% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,18	34,01	33,89
% CaO	0,70	0,92	0,89
% SiO <sub>2</sub>	1,22	1,11	1,30

Çizelge 6.4. P 652 kodlu tuğla denemeleri fiziksel özellikleri

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	Birim	P 652 /1	P 652 /2	P 652 /3
Pişirme Sıcaklığı	°C	1595	1595	1595
Görünür Porozite	%	18,41	17,93	18,17
		18,12	17,88	17,91
Yoğunluk	gr/cm <sup>3</sup>	3,21	3,26	3,20
		3,22	3,23	3,17
Soğukta Basınca Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	412//488	586/646	420/380
Pişirme Sıcaklığı	°C	1650	1650	1650
Görünür Porozite	%	17,13	17,11	16,83
		17,81	16,50	17,15
Yoğunluk	gr/cm <sup>3</sup>	3,24	3,26	3,23
		3,24	3,27	3,22
Soğukta Basınca Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	428/456	653/696	402/352
Pişirme Sıcaklığı	°C	1700	1700	1700
Görünür Porozite	%	16,15	15,18	16,98
		16,78	14,89	17,12
Yoğunluk	gr/cm <sup>3</sup>	3,27	3,30	3,21
		3,28	3,32	3,20
Soğukta Basınca Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	456/420	712/700	386/340
Yük Altında Refrakterlik	°C	> 1600	> 1650	> 1600
Isıl Lineer Genleşme				
1000 °C'de	%	0,87	0,78	0,80
1400°C'de		1,40	1,28	1,29
Sıcakta Mukavemet	kg/cm <sup>2</sup>	88	102	42
Elastik Modülü	kg/cm <sup>2</sup>	6099	7961	7931
Isıl Şok	950 °C /hava	38	40	26

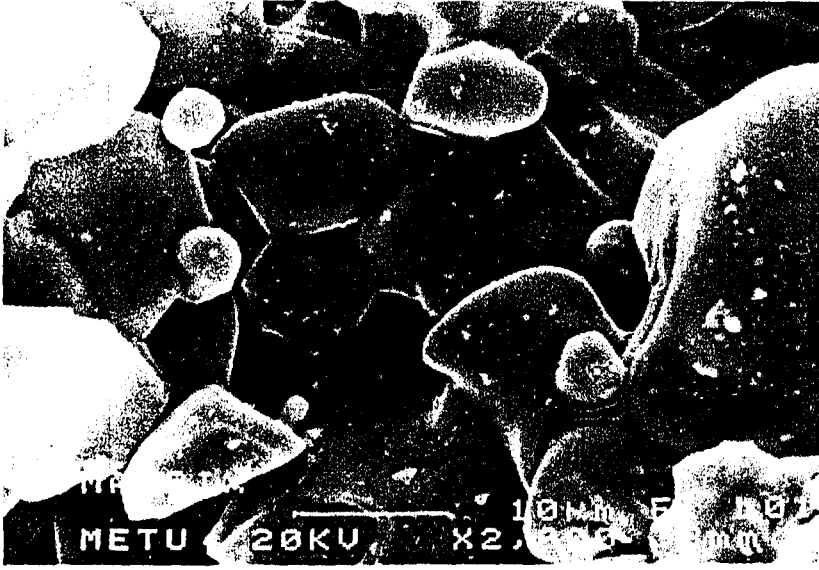


Şekil 5.4. Tuğlaların yük altında refrakterlik tespiti grafikleri

% 35 kromit içeren tuğla üretmek için hazırlanan 3 ayrı reçeteden P 352/1 ve P 352/2 reçetelerinde aynı tane dağılımında farklı magnezit kaynakları kullanılmıştır. P 352/3 reçetesinde ise kromit kaynağı daha saf hale getirilerek % 15 oksikrom kullanılmış ve kromit içeriği % 35'den % 25'e indirilmiştir. Bu üç tuğla da 1595, 1650 ve 1700 °C'lerde pişirilerek fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Pişirme sıcaklığının artması porozitenin düşmesine ve yoğunluk ile soğukta basınca mukavemetin artmasına neden olmuştur. Direkt bağ için gerekli olan yüksek sıcaklıkta pişirim dikkate alınarak 1700 °C'de pişirilen tuğlalara, ilave olarak yük altında refrakterlik, ısı lincer genleşme, sıcakta mukavemet, elastik modülü ve ısıl şok tespiti yapılmıştır. Bu tuğlalardan P 352/3 tuğlası düşük porozite ve yüksek yoğunluk, soğukta basınca mukavemet, yük altında refrakterlik, sıcakta mukavemet ve ısıl şok değerleri ile diğer tuğlalardan daha iyi fiziksel özelliklere sahiptir. Bunun ana nedeni, bu tuğlada kromit kaynağı olarak yüksek saflıkta bir miktar oksikrom kullanılmasıdır. Bu tuğla matrisinin safsızlıklar bakımından temizliğine yol açmıştır. P 352/3 tuğlasında direkt bağ özelliğinin tespiti için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır.

% 65 kromit içeren tuğla üretmek için hazırlanan 3 ayrı reçeteden P 652/1 ve P 652/2 reçetelerinde magnezit kaynağı olarak Çin fused magneziti kullanılmıştır. P 652/2 reçetesinde P 652 /1 reçetesinden farklı olarak kromit % 65'den % 55'e düşürülmüş ve % 14 oksikrom kullanılmıştır. Böylece tuğla bünyesinde daha saf krom kaynağı kullanılmıştır. P 652/3 reçetesi ise P 652/1 reçetesi ile çok benzerdir ve maliyeti azaltmak için magnezit kaynağı olarak kullanılan Çin fused magneziti yerine bir miktar yerli Kümaş KM Ekstra magneziti kullanılmıştır. Bu üç tuğlada da pişirme sıcaklığının artmasının porozitenin düşmesine ve yoğunluk ile soğukta basınca mukavemetin artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. 1700 °C'de pişirilen tuğlalara da ilave fiziksel özelliklerinin tespiti için bütün testler uygulanmıştır. P 652/2 tuğlası düşük porozite ve yüksek yoğunluk, soğukta basınca mukavemet, yük altında refrakterlik, sıcakta mukavemet ve ısıl şok değeri ile kullanım yerine uygun özelliklere sahiptir. Bununla beraber P 652/1 tuğlası da bu tuğlanın sahip olduğu fiziksel özelliklerine yakın değerlere sahip olması ile dikkati çekmektedir. Bu iki tuğlada ki direkt bağ tespiti için bu tuğlalara SEM analizi uygulanmıştır.





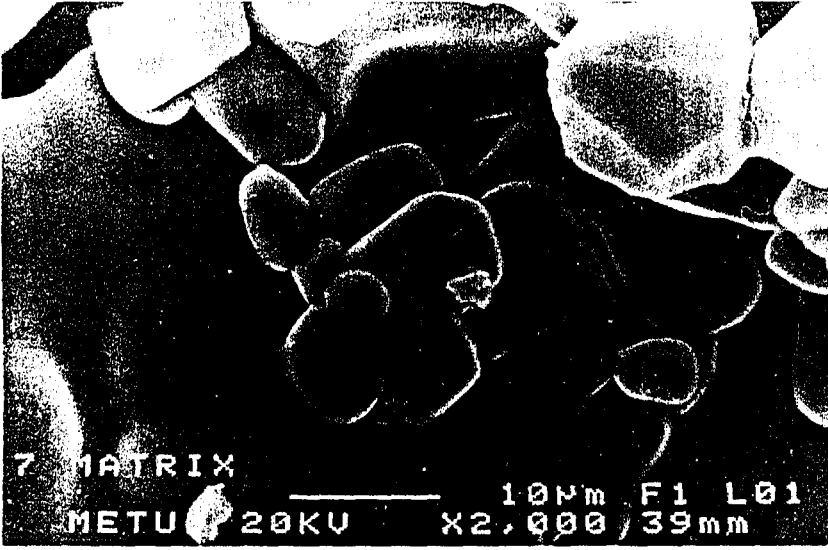
Şekil 6.1. P 352 / 3 tuğlası matrisi SEM fotoğrafı, pişirme sıcaklığı 1700 °C

P 352/3 tuğlasının pişirme sıcaklığı 1700 °C'dir. Tuğlanın mikro yapısı kırık yüzeyde incelenerek Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. Tuğlanın matrisindeki gözenek yapısı belirgin bir şekilde artarak P 652 / 3 nolu tuğlaya benzemekle birlikte bağ yapısı bu tuğladan daha güçlüdür. Matrisin krom tanecikleri arasındaki direkt bağlar daha güçlü bir şekilde oluşmuş ve taneler birbiri ile iyi bağlanmıştır.

Tuğla matrisinden alınan EDX analizleri Çizelge 6.5.'de verilmiştir. Matrisde pudra magnezit ve pudra kromitin oluşturduğu yapı sonucunda oksikroma benzer bileşimde kromit taneciği oluşmuştur.

Çizelge 6.5.' P 352 / 3 tuğlası matrisinden alınan EDX analiz sonucu

	% MgO	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% SiO <sub>2</sub>
Matris Kromit Taneciği	5,61	1,88	69,81	21,94	0,27	0,49
Matris Kromit Taneciği	21,94	15,17	42,98	17,92	0,23	1,75
Silikatlı Faz	30,42	1,31	4,50	1,77	27,86	34,14



Şekil 6.2. P 652 / 2 tuğlası matrisi SEM fotoğrafı pişirme sıcaklığı 1700 °C

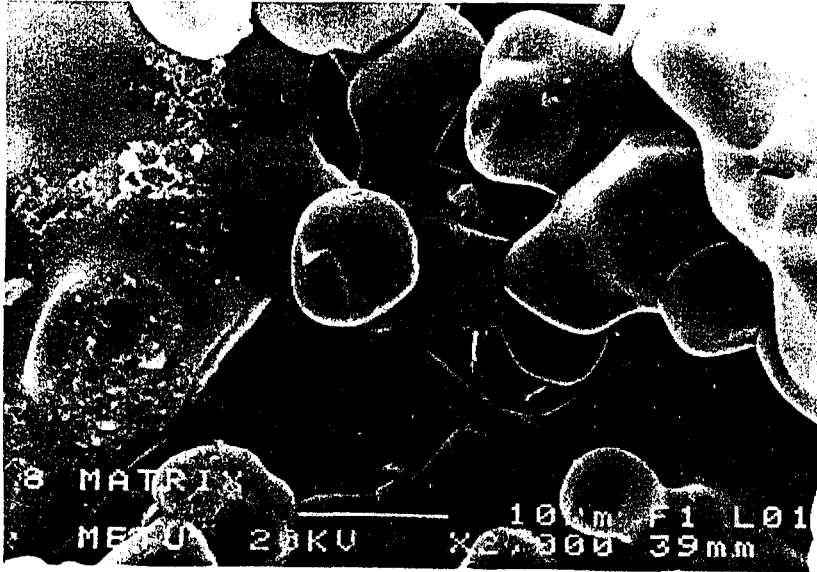
1700 °C’de pişirilen P 652/2 tuğlanın matrisi pudra kromit ve oksikromdan oluşmuştur. İri fraksiyonda ise kromit, Çin fused magneziti ve oksikrom vardır. SEM incelemesi, tuğlanın pişirilme sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucunda, matrisin önemli ölçüde yapısal değişime uğradığını göstermiştir. Pişirilmiş tuğlanın matrisinde pudra kromitin sinterlendiği, sinterlenme olayında kromit cevherindeki silikatların eriyerek sıvı bir faz meydana getirdikleri ve ince kromit taneciklerinin bu sıvıda kısmen çözünerek kromca zengin tanecikler haline dönüştükleri ve nihayet sinterlenmiş yapıda sekonder spinel tarzında yeni kromit tanelerinin kristallendikleri belirlenmiştir. Tuğlanın matrisinde kırılarak hazırlanan numuneden 2000 büyütmede çekilen mikroyapı fotoğrafı Şekil 6.2.’de verilmektedir. Matris taneciklerinin boyutları 10-50 µm aralığındadır. Pişirme sırasındaki krom buharlaşması ve kısmi erimeler sebebiyle kromit taneciklerinin hatları yumuşamış ve taneler yuvarlak bir şekil almıştır. Yukarıda da değinildiği gibi bu taneciklerin kimyasal bileşimi pudra kromitin orijinal kimyasal bileşiminden oldukça farklıdır.

Çizelge 6.6.’da tuğlanın matrisinde varlığı gözlemlenen çeşitli unsurların EDX analizleri verilmiştir.

Çizelge 6.6.P 652/2 tuğla matrisi EDX analizler sonucu

	% MgO	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% SiO <sub>2</sub>
Matris	27,50	10,72	42,57	15,31	1,42	2,48
İri Spinel Kristalleri	23,07	19,40	43,46	12,33	0,19	1,57
Yüksek kromlu tanecikler	1,94	1,01	81,16	14,88	0,63	0,38
Sıvı silikat fazı	27,43	0,00	1,45	0,56	33,78	36,79
Geçiş Sıvı fazı	24,45	2,95	12,62	2,96	28,54	28,48

Matrisin genel analizi olarak elde edilen değerler Çizelge 5.1’de belirtilmiş olan pudra kromit ve oksikrom bileşiminin karakteristiklerini yansıtmaktadır. Şekil 6.2.de sağ üst köşede görülen düzgün piramit şeklindeki oluşumlar sekonder spinel görünümünde kristallenmiş olan kromit taneleridir. Şekil 6.2.’nin ortasındaki küçük kromit tanecikleri üzerinden alınan EDX analizleri bu taneciklerin krom bakımından çok zengin olduklarını göstermiştir. Çizelge 6.6.’daki sıvı silikat fazı olarak tanımlanan faz harmandaki pudra kromit içinde bulunan silikatlı gangın erimesi sonucunda oluşan ve muhtemelen iri kromit tanelerindeki gang minarellerinin de katıldıkları bir sıvıdır. Pudra kromitin bu sıvı silikat fazı içinde çözünmesi ve zengin kromlu tanecikler haline dönüşümü sırasında, tuğlanın bünyesinde, “Geçiş Sıvı Fazı” olarak isimlendirdiğimiz geçici nitelikte ikinci bir sıvı faz meydana gelmektedir. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tipi oksitlerin ve özellikle krom oksitin geçiş fazındaki yüksek oranları dikkate alınırca bu fazın, muhtemelen direkt bağlı refrakter literatüründe sekonder spinel çökmesinde etkili olduğu ifade edilen “R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bakımından doygun silikat fazı” olduğu yorumu yapılabilir. Yüksek kromlu tanecikler olarak tanımladığımız taneciklerin oluşumu, pudra kromitteki magnezyum ve alüminyumun sinterleme sırasında yer alan difüzyon olayı sonucunda geçici sıvı faza aktarılmasına bağlanabilir.



Şekil 6.3. P 652 / 3 tuğlası matrisi SEM fotoğrafı, pişirme sıcaklığı 1700 °C

1700 °C’de pişirilen P 652/3 tuğla matrisinden kırılarak hazırlanan numuneden alınan fotoğraf Şekil 6.3.’de verilmiştir. P 652/2 tuğlası matrisine kıyasla bu tuğlanın matrisindeki gözenek yapısı belirgin bir şekilde artmıştır. Matrisin krom tanecikleri arasındaki sinter bağları zayıflamıştır. Bunun başlıca sebebinin yüksek sıcaklıktaki krom buharlaşması olduğu tahmin edilmektedir. Buharlaşma neticesinde kromit tanelerinin boyutları küçülmüş, taneler arasındaki sinter bağlarında açılmalar meydana gelmiş ve bağ yapısının gücü azalmıştır. Şekil 6.3.’de de tespit edildiği gibi, matrisdeki kromit tanelerinin etrafını çevreleyen bir sıvı faz meydana gelmiştir. Bu faz kromit tanelerinin matrisde direkt bağ oluşturma kabiliyetlerini azaltmaktadır.

Matrisde kromit taneciği ile sıvı faz üzerinden alınan EDX analizleri Çizelde 6.7.’de verilmiştir. Sıvı silikatlı fazın, temelde magnezyum-kalsiyum silikat niteliği taşımakla birlikte, bünyesinde başta  $Cr_2O_3$  olmak üzere önemli miktarda  $R_2O_3$  tipi oksitleri çözüldüğü anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.7. P 652 / 1 tuğlası matrisi EDX analizler sonucu

	% MgO	% $Al_2O_3$	% $Cr_2O_3$	% $Fe_2O_3$	% CaO	% $SiO_2$
Matris	23,67	19,93	40,50	14,34	0,25	1,30
Silikatlı Faz	18,48	3,22	25,91	7,91	24,25	20,23

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hedeflenen özelliklerde tuğla elde etmek amacıyla % 35 kromitli üç ve % 65 kromitli üç reçete kullanılarak altı ayrı harman hazırlanmış ve şekillendirilmiştir. Bu tuğlalar üç ayrı sıcaklıkta pişirilerek, pişirme sıcaklığının fiziksel özelliklere etkisi tespit edilmiştir.

% 35 kromitli krom magnezit tuğlalarda pişirme sıcaklığı arttıkça görünür porozitenin azaldığı ve hacim ağırlığın arttığı gözlenmiştir. Direkt bağ elde etmek için yüksek sıcaklıkta pişirim zorunluluğu dikkate alınarak 1700 °C'de pişirilen tuğlaların; yük altında refrakterlik, sıcakta mukavemet, elastisite, termal lineer genişleme ve ısıl şok tespitleri yapılmıştır. Çizelge 6.2'deki 1700 °C'de pişirilen tuğlaların fiziksel özellikleri incelenerek en uygun sonuçlara P 352/3 tuğlasının sahip olduğu belirlenmiştir. Düşük porozitesi ve yüksek hacim ağırlığı ile bu tuğlanın kimyasal ataklara ve metal sızmalarına karşı yüksek direnç göstereceği dikkate alınarak Taramalı Elektron Mikroskobunda mikro yapısı incelenmiştir. SEM analizinde güçlü bir bağ yapısı tespit edilmiştir. Matrisin krom tanecikleri arasındaki direkt bağlar daha güçlü bir şekilde oluşmuş ve taneler birbiri ile iyi bağlanmıştır.

% 65 kromit içerikli P 652 tuğlaları fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendiğinde 1700 °C'de pişirilen P 652/2 tuğlasının kullanım yerine uygun özellikleri dikkati çekmektedir. Bu özellikler düşük porozite, yüksek hacim ağırlık, sıcakta ve soğukta kırılma mukavemeti, yük altında refrakterlik ve termal şok dayanımıdır. Bu tuğlanın matrisi pudra kromit ve oksikromdan oluşmuştur. İri fraksiyonda ise kromit, Çin fused magneziti ve oksikrom vardır. SEM incelemesi sonucunda tuğla yapısında direkt bağ oluşumları gözlenmiştir. P 652/2 tuğlası reçetesi kullanılarak KÜMAŞ tarafından üretilen direkt bağlı krom magnezit tuğlaları Karadeniz Bakır İşletmelerinde konverterde tuyere tuğlası olarak denenmek üzere gönderilmiştir. Bu işletmedeki konverterde kullanılan silikat bağlı krom magnezit tuğlaları 160 döküm ömür almaktaydı. Direkt bağlı bu tuğlaların kullanımı ile 242 döküm ömür alınmış ve yaklaşık % 50 performans artışı sağlanmıştır. Bu performans artışı ile yaklaşık 3-4 ay süren konverterin

## 8. KAYNAKLAR DİZİNİ

1. YILDIZ, R. and ERDOĞAN, N., Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi, Lale ofset, 11-46 , 1995
2. DPT., Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri (Cilt 2), DPT Yayın ve Temsil Daire Başkanlığı Yayın ve Basın Şube Müdürlüğü, 41, 120, 1995
3. KÜMAŞ A.Ş., Pazarlama Müdürlüğü Araştırma Dosyaları (Magnezya Dünyası), 1 - 6., 1997., (yayımlanmamış).
4. KÜMAŞ A.Ş., İşletme Müdürlüğü Araştırmalar Dosyaları (Magnezya Dünyası), 2-36., 1996., (yayımlanmamış).
5. JARIUS, D., Industrial Minerals, 51-57., March 1997
6. KÜMAŞ A.Ş., Manyezit Sahaları Dosyası, 2 - 17., 1997.,(yayımlanmamış).
7. KÖSE, H., Manyezitin Yantaşlarından Ayrılmasında Optik Yöntemler ve KÜMAŞ'a Uygulanabilirliği, 15 - 49., 1994.,(yayımlanmamış).
8. KÜMAŞ A.Ş., İşletme Müdürlüğü Günlük Faaliyet Raporları., 1997., (yayımlanmamış).
9. KÜMAŞ A.Ş., İşletme Müdürlüğü Araştırma Dosyaları (Didier Tekniği), 3-19. (Demir Çelik Endüstrisinde Refrakter Kullanımı), 2, - 16., 1996., (yayımlanmamış).
10. İ.L.O., Safety and Health in Open Cost Mines (An İ.L.O Code of Practice), İ.L.O, Geneve, 12, 13., 1991., (yeni basım).
11. KÜMAŞ A.Ş., Ürün Katoloğu, 1999.

12. KÜMAŞ A. Ş., Dikey fırın araştırma dosyası, 1990
13. KÜMAŞ A. Ş., Döner Fırımlar İşletme Talimatı, İş Talimatları, 1997
14. İÇA, M., Türk Refrakter Sanayiinde Kromit, 1 - 11., 1994
15. CARSWELL, G.P., PEATFIELD M. , SPENCER D. R. F., Chromite usage in refractory brick production, The Institution of Mining and Metallurgy, 1980)
16. ESSEN, V.-V., Refractory Materials., 152-163., 1997
17. KITSHI, G. And WILLIAM, E. L., The "Direct Bond" in magnesia chromite and magnesia spinel refractories, J. of Am. Ceram. Soc.,Vol. 78 No: 7.,1995
18. LAMING, J., Recent Developments of direct bonded bricks.
19. SINGH D. K., GHOSH B., PAL P. G., SARKAR. Dey, GHOSH B. N., Development of Direct Bonded Magnesia-Chrome Bricks for Copper Industries, Tata Refractories., 41. International Colloquium on Refractories
20. SUTO M., NOMURA O., SAITO K. And Dr. OGATA M. Development of Direct Bonded Magnesia-Chrome Bricks for Copper Industries. Shinagawa Refractories., 41. International Colloquium on Refractories.
21. CANKUT, S., Ekstraktif Metalürji uygulaması BAKIR, 105., 1973.
22. ÖZDEMİR, N., Karadeniz Bakır İşletmeleri Gezi Raporu, 1999 (yayınlanmamış)
23. SESVER, A., Direkt Bağlı Tuğla Araştırma Raporu, 1998. (yayınlanmamış)
24. KÜMAŞ A. Ş., Tuğla İşletme Proses Akım Şeması, Kalite El Kitabı, 1997

## 9. EKLER

Ek 1. Dünya Refrakter kromitinde önemli yer işgal eden refrakter kromitlere ait seçilmiş örneklerin kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler	TÜRKİYE		GÜNEY AFRIKA		YUNANİSTAN	FİLİPİNLER	AVUSTURALYA	RUSYA
	Yüksek Aluminalı	Düşük Aluminalı	Parça	Konsantre	Fimisco	Pauling		
% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38 min.	48 min.	45.2	49 – 51	39	28 – 34	30 – 40	45 min.
% SiO <sub>2</sub>	4 max.	4 max.	2.1	1.6 – 1.9	4.5	2 – 8	2.2 – 3	10 max.
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 – 22	9 – 14	15.4	12 – 14	18 – 20	7	25 – 32	-
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 – 16	12 – 16	26.6	21 – 23	15	15	< 15	16 max



Ek 2. Refrakter kromit üreticilerinden bazılarına ait kromitlerin kimyasal kompozisyonları ve oranlar

Üreticiler	% MgO	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% Ateş Zayıyatı	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3}$
ETİBANK										
Etibank I	14.5 – 16.5	46.9 – 49.4	16.0 – 19.5	14.8 – 16.9	1.2 – 2.0	0.5 – 0.8	0.6 – 1.3	> 3	64 min.	> 1.40
Elazığ	14.5 – 20.4	42.5 – 48.9	14.0 – 18.7	14.2 – 16.8	2.0 – 4.4	0.5 – 0.8	0.8 – 1.5	> 2.6	60 min	> 1.35
BİLFER										
Parça	17 - 22	38.5 – 42.0	17.7 – 25.0	12.6 – 16.0	3.2 – 4.6	0.5 – 0.8	0.8 – 1.5	> 2.6	59 min	> 1.10
Konsantre AI	14.4	53.0	14.4	15.8	2.0	0.3	0.2	3.3	67	1.73
Konsantre AII	16.2	52.3	10.5	16.4	3.0	0.3	0.7	3.2	63	1.94
Konsantre BI	16.1	44.5	21.2	15.8	1.5	0.8	-	2.8	66	1.20
Konsantre BII	17.7	41.5	20.8	15.0	3.5	0.6	0.8	2.8	62	1.16
İSMETOĞLU										
Parça I	15.4 – 17.8	44.0 – 45.5	19.7 – 20.6	15.0 – 15.5	1.5 – 2.0	0.6	0.6	> 2.8	63 min.	> 1.25
Parça II	16..1 – 18.6	42 – 46	15.6 – 20.6	13.8 – 16.7	2.4 – 4.4	0.5 – 1.1	0.5 – 1.5	> 2.8	59 min	> 1.30

Ek 2. Refrakter kromit üreticilerinden bazılarının ait kromitlerin kimyasal kompozisyonları ve oranlar (Devam)

Üreticiler	% MgO	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% CaO	% Ateş Zayıyatı	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$
DEDEMAN										
Konsantre	13.7 – 16.0	54.1 – 56.6	11.4 – 13.0	14.9 – 16.2	0.8 – 1.5	-	-	> 3.4	66 min.	> 1.80
Jig Ürünü	17.4 – 20.0	48.1 – 50.0	9.5 – 12.0	13.8 – 14.9	4.0 – 6.0	1.5 – 1.8	1.5 – 1.8	> 3.3	58 min.	> 1.85
Parça	15.3 – 17.9	51.0 – 53.7	11.5 – 13.4	14.2 – 15.1	2.4 – 4.0	0.2 – 0.6	0.2 – 0.6	> 3.4	62 min.	> 1.85
HAYRİ ÖGELMAN										
Parça I	14.0 – 15.6	55.6 – 57.9	10.0 – 11.7	14.5 – 15.3	1.2 – 1.6	0.4 – 0.8	0.4 – 0.8	> 3.7	67 min.	> 2.1
Parça II	15.1	56.5	10.2	12.2	3.3	2.2	2.2	> 4.6	66 min.	> 2.5
Konsantre	14.6	57.6	13.0	12.6	0.9	0.8	0.8	> 4.5	70 min.	> 2.2

## Ek 3

Yük altında refrakterlik testi raporu-P 352 / 1

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L/L_0)+Al_2O_3$	%
200	2	1.26	0.14
400	4.5	2.681	0.34
600	6.5	4.420	0.55
800	7	6.266	0.74
1000	9.5	8.181	0.97
1100	11	9.153	1.09
1200	12	10.133	1.21
1300	12.5	11.117	1.31
1400	11.5	12.107	1.39
1450	8.5	12.605	1.40
1500	-4	13.090	1.24
1550	-25	13.566	0.96
1600	-48.5	14.035	0.63
1650	-83.5	14.498	0.11
1700		14.953	
1750		15.401	
1800		15.839	

 $\Delta_{max}$  : 1450 °CT<sub>05</sub> : 1555 °CT<sub>a</sub> : 1570 °CT<sub>i</sub> : 1620 °C

## Yük altında refrakterlik testi raporu-P 352 / 2

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L/L_0)+Al_2O_3$	%
200	-	1.26	-
400	11	2.681	0.44
600	17	4.420	0.71
800	23	6.266	0.99
1000	28	8.181	1.27
1100	30	9.153	1.40
1200	31	10.133	1.51
1300	31	11.117	1.61
1400	29	12.107	1.67
1450	27	12.605	1.69
1500	23	13.090	1.68
1550	19	13.566	1.66
1600	7	14.035	1.52
1650	2	14.498	1.48
1700		14.953	
1750		15.401	
1800		15.839	

$\Delta_{max}$  : 1450 °C

T<sub>05</sub> : >1650 °C

T<sub>a</sub> : >1650 °C

T<sub>1</sub> : >1650 °C

## Yük altında refrakterlik testi raporu-P 352 / 3

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L/L_0)+Al_2O_3$	%
200	3.5	1.26	0.17
400	10.5	2.681	0.44
600	16.5	4.420	0.71
800	23.5	6.266	1.00
1000	30.0	8.181	1.30
1100	33.0	9.153	1.44
1200	35.5	10.133	1.58
1300	38.0	11.117	1.72
1400	39.5	12.107	1.84
1450	40.0	12.605	1.90
1500	38.5	13.090	1.92
1550	36.0	13.566	1.93
1600	27.0	14.035	1.84
1650	10.0	14.498	1.61
1700		14.953	
1750		15.401	
1800		15.839	

$\Delta_{max}$  : 1550 °C

T<sub>05</sub> : >1650 °C

T<sub>a</sub> : >1650 °C

T<sub>1</sub> : >1650 °C

## Yük altında refrakterlik testi raporu-P 652 / 1

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L/L_0)+Al_2O_3$	%
200	2.0	1.26	0.14
400	2.8	2.681	0.31
600	3.0	4.420	0.49
800	2.8	6.266	0.67
1000	3.0	8.181	0.87
1100	4.0	9.153	0.98
1200	4.5	10.133	1.09
1300	3.5	11.117	1.17
1400	1.5	12.107	1.23
1450	0.0	12.605	1.26
1500	-4.0	13.090	1.24
1550	-10.5	13.566	1.19
1600	-24.0	14.035	1.02
1650		14.498	
1700		14.953	
1750		15.401	
1800		15.839	

$\Delta_{max}$  : 1500 °C

T05 : >1600 °C

Ta : >1600 °C

T<sub>1</sub> : >1600 °C

## Yük altında refrakterlik testi raporu-P 652 / 2

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L/L_0)+Al_2O_3$	%
200	5.0	1.26	0.19
400	13.0	2.681	0.48
600	20.0	4.420	0.76
800	26.5	6.266	1.05
1000	33.5	8.181	1.35
1100	37.0	9.153	1.51
1200	40.0	10.133	1.65
1300	43.0	11.117	1.80
1400	46.5	12.107	1.95
1450	47.0	12.605	2.01
1500	48.0	13.090	2.08
1550	48.5	13.566	2.13
1600	45.5	14.035	2.13
1650	36.0	14.498	2.03
1700		14.953	
1750		15.401	
1800		15.839	

$\Delta_{max}$  : 1600 °C

T<sub>05</sub> : >1650 °C

T<sub>a</sub> : >1650 °C

T<sub>1</sub> : >1650 °C

## Yük altında refrakterlik testi raporu-P 652 / 3

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L/L_0)+Al_2O_3$	%
200	0.0	1.26	0.0
400	10.0	2.681	0.43
600	15.0	4.420	0.68
800	21.0	6.266	0.96
1000	27.0	8.181	1.25
1100	28.0	9.153	1.36
1200	29.0	10.133	0.48
1300	26.0	11.117	1.53
1400	19.0	12.107	1.51
1450	13.0	12.605	1.47
1500	8.0	13.090	1.44
1550	2.0	13.566	1.39
1600	-9.0	14.035	1.26
1650		14.498	
1700		14.953	
1750		15.401	
1800		15.839	

$\Delta_{max}$  : 1300 °C

T05 : >1600 °C

Ta : >1600 °C

T<sub>1</sub> : >1600 °C



## Ek 4

Termal genleşme testi raporu-P 352 / 1

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)		$(\Delta L) Al_2O_3$ (mm)	$(\Delta L + \Delta L_{Al_2O_3})/500$ %Genleşme
100	-		0.00	0.00
200	14	13	29.80	0.09
300	31	30	61.70	0.19
400	47	46	98.60	0.29
500	62	64	137.70	0.40
600	80	82	178.00	0.52
700	95	96	219.60	0.63
800	116	114	263.30	0.76
900	135	135	307.85	0.89
1000	153	155	352.05	1.01
1100	180	181	397.70	1.16
1200	213	211	442.65	1.31
1300	231	231	488.85	1.44
1400	255	258	536.35	1.58

## Termal genişleme testi raporu-P 352 / 2

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L) Al_2O_3$ (mm)	$(\Delta L + \Delta L_{Al_2O_3})/500$ %Genleşme
100	0	0.00	0.00
200	13	29.80	0.10
300	30	61.70	0.21
400	46	98.60	0.32
500	64	137.70	0.44
600	82	178.00	0.56
700	96	219.60	0.67
800	114	263.30	0.80
900	135	307.85	0.93
1000	155	352.05	1.06
1100	181	397.70	1.21
1200	211	442.65	1.36
1300	231	488.85	1.50
1400	258	536.35	1.64

## Termal genişleme testi raporu-P 352 / 3

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L) Al_2O_3$ (mm)	$(\Delta L + \Delta L_{Al_2O_3})/500$ %Genleşme
100	0	0.00	0.00
200	6	29.80	0.08
300	17	61.70	0.17
400	30	98.60	0.26
500	48	137.70	0.38
600	67	178.00	0.50
700	86	219.60	0.62
800	106	263.30	0.75
900	127	307.85	0.88
1000	153	352.05	1.03
1100	174	397.70	1.17
1200	199	442.65	1.31
1300	227	488.85	1.46
1400	251	536.35	1.60

## Termal genleşme testi raporu-P 652 / 1

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	( $\Delta L$ ) $Al_2O_3$ (mm)	( $\Delta L + \Delta L_{Al_2O_3}$ )/500 %Genleşme
100	0	0.00	0.00
200	5	29.80	0.07
300	14	61.70	0.15
400	20	98.60	0.24
500	26	137.70	0.33
600	31	178.00	0.42
700	38	219.60	0.52
800	44	263.30	0.61
900	51	307.85	0.72
1000	62	352.05	0.87
1100	80	397.70	0.96
1200	103	442.65	1.09
1300	132	488.85	1.24
1400	162	536.35	1.40

## Termal genleşme testi raporu-P 652 / 2

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L) Al_2O_3$ (mm)	$(\Delta L + \Delta L_{Al_2O_3})/500$ %Genleşme
100	0	0.00	0.00
200	7	29.80	0.07
300	10	61.70	0.14
400	14	98.60	0.23
500	24	137.70	0.32
600	25	178.00	0.41
700	28	219.60	0.50
800	32	263.30	0.59
900	36	307.85	0.72
1000	41	352.05	0.78
1100	49	397.70	0.89
1200	69	442.65	1.02
1300	89	488.85	1.16
1400	105	536.35	1.28

## Termal genişleme testi raporu-P 652 / 3

SICAKLIK (°C)	$\Delta L$ (mm)	$(\Delta L) Al_2O_3$ (mm)	$(\Delta L + \Delta L_{Al_2O_3})/500$ %Genleşme
100	0	0.00	0.00
200	5	29.80	0.07
300	11	61.70	0.15
400	15	98.60	0.23
500	20	137.70	0.32
600	22	178.00	0.40
700	24	219.60	0.49
800	27	263.30	0.58
900	31	307.85	0.68
1000	39	352.05	0.78
1100	51	397.70	0.80
1200	69	442.65	1.02
1300	88	488.85	1.07
1400	107	536.35	1.29

## Ek 5

**SICAKTA MUKAVEMET ve ELASTİSİTE MODÜLÜ TESTLERİ  
DEĞERLENDİRME TABLOSU**

T : 1400.....°C

Boy (L) : 12,5 cm

N. No	Kalite	En (b) cm	Yüksek. (d) cm	K. Kuvv. F/kg	Eğilme Miktarı mm	M.O.R kg/cm <sup>2</sup>	E. Modülü kg/cm <sup>2</sup>	Ortalama H. Mor/Elast.
1	P 352/1	2,50	2,54	40	20	47	6152	45
1	1700 °C	2,49	2,54	36	23	42	4873	5645
1		2,50	2,58	41	21	46	5912	
2	P 352/2	2,50	2,54	52	24	60	6664	62
2	1700 °C	2,52	2,54	59	29	68	6110	6260
2		2,54	2,58	52	25	58	6006	
3	P 352/3	2,40	2,50	79	46	99	6066	90
3	1700 °C	2,52	2,54	77	29	89	7974	6477
3		2,50	2,50	69	40	83	5391	
4	P 652/1	2,48	2,28	79	32	115	8666	88
4	1700 °C	2,50	2,50	64	40	77	5000	6099
4		2,40	2,50	59	45	74	4631	
5	P 652/2	2,44	2,50	92	42	113	7363	102
5	1700 °C	2,44	2,50	80	31	98	8674	7961
5		2,50	2,52	81	32	96	7847	
6	P 652/3	2,50	2,50	30	13	36	7212	42
6	1700 °C	2,50	2,50	43	15	52	8958	7931
6		2,52	2,54	33	13	38	7623	