

**İNDÜKSİYON OCAĞI ASTAR MALZEMESİNİN  
FARKLI KATKI MALZEMELERİ İLE  
KULLANIM PERFORMANSININ  
ARTTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Uğur CENGİZ**

**Eskişehir, 2017**

**İNDÜKSİYON OCAĞI ASTAR MALZEMESİNİN FARKLI KATKI  
MALZEMELERİ İLE KULLANIM PERFORMANSININ ARTTIRILMASI**

**Uğur CENGİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Semra KURAMA**

**Eskişehir**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Şubat, 2017**

*Bu tez çalışması BAP komisyonunca kabul edilen 1502F085 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Uğur CENGİZ'in "İndüksiyon Ocağı Astar Malzemesinin Farklı Katkı Malzemeleri ile Kullanım Performansının Arttırılması" başlıklı tezi 10/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Ünvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Semra KURAMA	.....
Üye	: Prof. Dr. Münevver ÇAKI	.....
Üye	: Doç. Dr. Ali İSSİ	.....

.....  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

### İNDÜKSİYON OCAĞI ASTAR MALZEMESİNİN FARKLI KATKI MALZEMELERİ İLE KULLANIM PERFORMANSININ ARTTIRILMASI

Uğur CENGİZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı  
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, 2017

Danışman: Prof. Dr. Semra KURAMA

Demir çelik üretiminde maliyet optimizasyonu çalışmaları gereği refrakter malzemelerin performanslarında sürekli iyileştirme faaliyetleri zorunlu olmaktadır. Aynı zamanda kendiliğinden dökülebilen, dövme harçları ve yapıştırıcı karışımlar gibi monolitik refrakterlerin demir & çelik üretiminde kullanımı artmıştır. İndüksiyon ocaklarında kullanılan monolitik refrakterlerin termomekanik özelliklerini, sinterleme parametrelerini ve bozunumunu bilmek, kullanım koşullarına uygunluğunu saptamak açısından önemlidir. Bu tez kapsamında, farklı oranlarda kalsine alümina ve tabular alümina ilavesi yapılarak indüksiyon ocağı astar malzemesi olarak kullanılacak olan spinel içerikli alümina bazlı monolitik nötr astar malzemesi üretilmiştir. Kalsine ve tabular alümina ilaveli numunelerin fiziksel ve termomekaniksel özellikleri, gözenek içeriği, asidik ve bazik cürüflara karşı direnci, spinel yapı oluşumu, çevrim sayısına bağlı ısıl şok direnci ve bulk yoğunluk - sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Monolitik Refrakter, İndüksiyon Ocağı, Spinel, Kalsine Alümina, Tabular Alümina

## ABSTRACT

### IMPROVING THE PERFORM OF LINING MATERIAL OF THE INDUCTION FURNACE BY ADDITION OF DIFFERENTS

Uğur CENGİZ

Department of Materials Science and Engineering  
Anadolu University, Graduate School of Sciences, February, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Semra KURAMA

Cost optimization requires continuous performance upgrade in refractory materials in iron & steel manufacturing industry. Also the use of the monolithic refractories such as self-flowing castables, ramming mixes and gunning mixes in processes likes' iron-steel production is on the rise. Understanding of thermomechanical properties, sintering parameters and degradation of monolithic refractories used in induction furnace lining is an important aspect to determine appropriate operating conditions. In this study spinel containing alumina based monolithic refractory applied on induction furnace was produced by adding different amount of calcsined alumina and tabular alumina. Next the physical and thermomechanical properties of the new product including porosity, bulk density, corrosion resistant against acidic and basic slag, the formation of spinel phases, thermal shock resistance depending number of quenching cycle and the relationship between bulk density and sintering temperature was investigated.

**Keywords:** Monolithic Refractory, Induction Furnace, Spinel, Calcined Alumina, Tabular Alumina

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca tez çalışmalarım sırasında verdiği destekten dolayı değerli hocam Prof. Dr. Semra KURAMA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım ve kariyerimin başlangıcı sırasında yol gösterici tavrı ve yardımları nedeni ile Sn. Genel Müdürüm Muammer BİLGİÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım bana verdikleri destekten ötürü KÜMAŞ, PİROMET ve ENTEKNO ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Bilecik Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş'de çalışma arkadaşlarım; Ayтуğ KARAMEŞE, Çağrı KARABULUT ve Orbay ERSEN'e, vardiya amirlerimiz Adem ÜNLÜ, Sadık ÖKSÜZOĞLU ve Mehmet KAYA'ya ve değerli Refrakter Hazırlama ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca verdikleri manevi destekten ötürü Halime TURAN ve Metin KIYMAÇ'a teşekkür ederim. Hayatımın her döneminde olduğu gibi bu çalışmam sırasında da bana verdikleri destek, gösterdikleri duyarlılık ve anlayış için aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Uğur CENGİZ

Şubat, 2017

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı” ile tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Uğur CENGİZ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI .....	i
BAŞLIK SAYFASI .....	ii
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	iii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
TABLolar DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
GÖRSELLER DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR .....	3
2.1. Refrakter Malzemeler ve Sınıflandırılması .....	3
2.1.1.Refrakterlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması .....	4
2.1.1.1. Şekli refrakterler.....	4
2.1.1.2. Şekilsiz refrakterler .....	4
2.1.1.3. Lifli malzemeler.....	5
2.1.2.Refrakterlerin kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması.....	5
2.1.2.1. Bazik karakterli astarlar .....	5
2.1.2.2. Asidik karakterli astarlar.....	6
2.1.2.3. Nötr karakterli astarlar .....	7
2.2. Dökülebilir (Monolitik) Refrakterler .....	10
2.2.1. Dökülebilir refrakterlerin üretim süreçleri .....	11



2.2.1.1. Stoklama .....	12
2.2.1.2. Kırma .....	12
2.2.1.3. Öğütme ve sınıflandırma .....	13
2.2.1.4. Karıştırma.....	13
2.2.1.5. Sinterleme .....	13
2.3. Alümina Refrakterler .....	15
2.3.1. Monolitik alümina refrakterler .....	16
2.3.2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO spinel refrakterler .....	17
2.3.2.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO spinel refrakterin kristal yapısı.....	18
2.3.2.2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO spinelin oluşum mekanizması.....	20
2.3.2. Tabular alümina .....	22
2.3.4. Kalsine alümina .....	23
2.3.5. Reaktif alümina .....	24
2.4. Magnezya .....	24
2.5. İndüksiyon Ocakları ve Refrakter Dizayını.....	25
2.5.1. İndüksiyon Ocaklarında Refrakter Uygulaması .....	29
2.6. Refrakter Malzemelerin Özellikleri .....	34
2.6.1. Fiziksel özellikler .....	34
2.6.2. Termal özellikler.....	34
2.6.3. Kimyasal özellikler .....	34
2.6.1.1. Yoğunluk ve gözeneklilik.....	35
2.6.1.2. Mukavemet .....	35
2.6.1.3. Aşınma direnci (ASTM C-704).....	36
2.6.1.4. Sürünme direnci ve aşırı süneklilik.....	36
2.6.1.5. Kırılma tokluğu .....	37
2.6.2.1. Termal genleşme .....	38

2.6.2.2. Termal şok direnci .....	38
2.6.2.3. Termal iletkenlik .....	39
2.6.2.4. Kalıcı lineer genleşme .....	39
2.6.3.1. Refrakterlerin korozyonu.....	40
2.6.3.2. Refrakter cüruf etkileşimi .....	41
2.6.3.3. Cüruf ergime sıcaklığı .....	45
2.6.3.4. Bazı önemli seramiklerde bozunma dayanımı .....	45
2.7. Karakterizasyon Çalışmaları .....	46
2.7.1. Yığın yoğunluk ve görünür gözeneklilik .....	46
2.7.2. X-Işını analizi (XRD).....	47
2.7.3. X-ışınları floresansı (XRF).....	49
2.7.4. Tarama Elektron Mikroskopuyla İnceleme.....	50
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	51
3.1. Kompozisyon Tasarımı .....	51
3.2 Söküm Ocak Astarı Faz Karakterizasyonları .....	53
3.3. Farklı Cüruf Türlerinin Kimyasal Analizi .....	54
3.4. Yoğunluk ve Su Emme Karakterizasyonu.....	54
4. DENEYSEL SONUÇLAR .....	56
4.1. Cüruf Kimyasal Analizi ve Sonuçları.....	56
4.1.1. Farklı analize sahip cürufların ergime noktası tayini.....	59
4.2. Katkısız alümina bazlı nötr söküm astarın karakterizasyon sonuçları.....	59
4.2.1. Kimyasal analiz.....	60
4.2.2. Faz analizi.....	63
4.2.3. Mikro yapı analizi.....	66
4.3. Katkılandırılmamış Alümina Bazlı Nötr Astarın Elek Analizi ve Farklı Tane Boyutlarında Kimyasal Analizi .....	69

<b>4.4. Katkılandırma Yapılmış Alümina Bazlı Nötr Söküm Astarın Analiz Sonuçları .....</b>	<b>69</b>
<b>4.4.1. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin hacimsel değişim sonuçları.....</b>	<b>69</b>
<b>4.4.2. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin kütlese değişim sonuçları .....</b>	<b>71</b>
<b>4.4.3. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin kalıcı lineer değişim sonuçları.....</b>	<b>72</b>
<b>4.4.4. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin yan kesit değişim sonuçları.....</b>	<b>73</b>
<b>4.4.5. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin % su emme sonuçları .....</b>	<b>74</b>
<b>5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKÇALAR .....</b>	<b>79</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>82</b>

## TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 2.1.</b> Refrakterlerin sınıflandırılması.....	4
<b>Tablo 2.2.</b> Yaygın olarak kullanılan refrakter dolgu ve modifiye ediciler.....	11
<b>Tablo 2.3.</b> Yüksek alümina döküm refrakter reçetesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonları .....	16
<b>Tablo 2.4.</b> Refrakterlerin 1500 <sup>0</sup> C FeO ve MnO içerisindeki çözünürlüğü .....	27
<b>Tablo 3.1.</b> Katkılandırma yapılan nötr astar kimyasal analizi .....	52
<b>Tablo 4.1.</b> BDC'den alınan 23 farklı cüruf numunesinin kimyasal analiz sonuçları .....	58
<b>Tablo 4.2.</b> Sinterleme işleminin numune üzerindeki etkisi.....	60
<b>Tablo 4.3.</b> Alümina bazlı monolitik astar numunesinin elek analizi ve farklı tane dağılımına ait kimyasal analiz sonuçları .....	69
<b>Tablo 5.1.</b> Katkılı ve katkısız astarların performansının döküm sayısına göre kıyaslanması.....	77
<b>Tablo 5.2.</b> Katkılı ve katkısız astarların performansının cüruf bazıklığına göre kıyaslanması.....	77
<b>Tablo 5.3.</b> Katkılı ve katkısız astarların performansının refrakter sarfiyatına göre kıyaslanması.....	78

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Dökülebilir refrakterlerin üretim akım şeması .....	13
Şekil 2.2. Sinterleme mekanizması.....	14
Şekil 2.3. Spinel kristal yapısı .....	19
Şekil 2.4. Magnezya – alümina faz diyagramı .....	20
Şekil 2.5. MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> spinel oluşum mekanizması.....	21
Şekil 2.6. İndüksiyon ocağı .....	26
Şekil 2.7. Alümina temelli spinel refrakterin mikroyapı görüntüsü .....	28
Şekil 2.8. Ocak astarın korozyon ve penetrasyon mekanizması.....	42
Şekil 2.9. CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üçlü faz diyagramı ve literatürde verilen cüruf- refrakter kompozisyonları .....	44
Şekil 2.10. X-ışını kırınımı .....	48
Şekil 3.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO spinel monolitik astar üretim akım şeması.....	52
Şekil 4.1. Farklı cüruflara ait B3 ve B4 oranı.....	56
Şekil 4.2. Farklı cüruflara ait ergime sıcaklıkları (°C) .....	59
Şekil 4.3. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin çalışma yan kesiti .....	61
Şekil 4.4. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % MgO değişimleri .....	61
Şekil 4.5. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> değişimleri .....	62
Şekil 4.6. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % SiO <sub>2</sub> değişimleri .....	62
Şekil 4.7. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> değişimleri .....	63
Şekil 4.8. A1 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi .....	63
Şekil 4.9. A2 bölgesinden alınan numunelerin XRD analizi.....	64
Şekil 4.10. A3 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi .....	65
Şekil 4.11. A4 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi .....	65
Şekil 4.12. A5 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi .....	66
Şekil 4.13. Alümina temelli spinel refrakterin fırınla temas eden sıcak bölgesinden alınan refrakterin mikro yapısı .....	67

<b>Şekil 4.14.</b>	BDC ocaklarından alınan sinterlenmiş refrakterin mikroyapı görüntüsü	67
<b>Şekil 4.15.</b>	Cüruf ve refrakter ilişkisi ve cürufun aşındırıcı etkisinin SEM görüntüsü .....	68
<b>Şekil 4.16.</b>	Farklı oranlarda <b>a)</b> kalsine alümina ve <b>b)</b> tabular alümina ilavesi ve hacimsel değişim .....	70
<b>Şekil 4.17.</b>	Farklı oranlarda <b>a)</b> kalsine alümina ve <b>b)</b> tabular alümina ilavesi ve kütle değişimi .....	71
<b>Şekil 4.18.</b>	Farklı oranlarda <b>a)</b> kalsine alümina ve <b>b)</b> tabular alümina ilavesi ve kalıcı lineer değişim.....	72
<b>Şekil 4.19.</b>	Farklı oranlarda <b>a)</b> kalsine alümina ve <b>b)</b> tabular alümina ilavesi ve yan kesit değişimi .....	73
<b>Şekil 4.20.</b>	Farklı oranlarda <b>a)</b> kalsine alümina ve <b>b)</b> tabular alümina ilavesi ve % su emme .....	74

## GÖRSELLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Görsel 2.1.</b> a) Ocak platformu ve b) ocak içinin temizleme işleminden sonraki görünüşleri .....	29
<b>Görsel 2.2.</b> Ocak yolluk bölgesi .....	29
<b>Görsel 2.3.</b> İndüksiyon ocağının duvarına yapıştırılan mikanit izolasyon malzemesi.....	30
<b>Görsel 2.4.</b> İndüksiyon ocağının tabanına yerleştirilen mikanit izolasyon malzemesi.....	30
<b>Görsel 2.5.</b> İndüksiyon ocağının tabanına yerleştirilmiş topraklama çubuğu .....	31
<b>Görsel 2.6.</b> İndüksiyon ocağının taban astarlaması.....	31
<b>Görsel 2.7.</b> İndüksiyon ocağının tamamlanan taban astarlaması sonrası şişlenen bölge .....	32
<b>Görsel 2.8.</b> İndüksiyon ocağının tam şablon yerleşimi ve merkezlemesi .....	32
<b>Görsel 2.9.</b> Şablon kenarlarının astar malzemesi ile doldurulduktan sonraki görüntüsü.....	33
<b>Görsel 2.10.</b> İndüksiyon ocağının yan duvar dövülmesi .....	33
<b>Görsel 2.11.</b> İndüksiyon ocağının a) yolluk yapımı, b) üretime hazır hali .....	34
<b>Görsel 3.1.</b> Preslenen astar numuneleri .....	53
<b>Görsel 3.2.</b> Söküm astarı için XRD numuneleri .....	54
<b>Görsel 3.3.</b> XRF yöntemi ile analizi yapılan farklı cüruf türleri .....	54

## 1. GİRİŞ

Demir & çelik üretimi yapan tesislerde prosesin her basamağında refrakter malzemelerin kullanımı gerekmekte olup bu malzemelerin sınırlı performanslarından dolayı geliştirilmesi zorunlu olmaktadır. İndüksiyonla ergitme yapan geri dönüşüm tesislerinde kendiliğinden dökülebilen şekilsiz (monolitik) refrakterler kullanılmaktadır. Her geçen gün kullanımı artan şekilsiz refrakterler, uygulama şekline göre dövme harçları, döküm harçları, püskürtme harçları, sıvama ve örgü harçları olarak sınıflandırılır. Bu grupta uygulama şekli harçların tane boyutu dağılımı, tane büyüklüğü ve bağlayıcı tipi ile doğrudan bağıntılıdır. İndüksiyon ocak astarlarında olduğu gibi bazı harçlar granüle olarak bağlayıcı konulmadan uygulanır ve yerinde sinterlenir. Monolitik refrakterlerden döküm yöntemi, özellikle kendiliğinden akışkan dökülebilirler son yıllarda çok başarılı olduğu için geniş kullanım alanı bulmuştur. Geleneksel dökülebilir refrakterler vibrasyon tekniğiyle örülürler ve sıkıştırılırlar.

Şekilsiz olarak da adlandırılan monolitik refrakterlerden kendiliğinden akışkan dökülebilirler zor çalışabilen bölgelerde, ince kalınlıklarda, kompleks konstrüksiyonlarda kullanılır. Daha ekonomik oluşu ve önceki eski refrakterin üzerinde kolay ve sağlam yapışması özelliğinden dolayı tamir harcı olarak da kullanıma elverişli olması diğer avantajlarıdır. Demir & çelik sektöründe refrakter malzeme, enerji ve personel masraflarını azaltmak ve iş korunması için yeni tip refrakterler ve yeni örme teknikleri geliştirilmiştir. Gerek kolay uygulanışı ve gerekse daha uzun ömürlü, dolayısıyla ekonomik olduğu kadar termomekanik özellikleri üstün kendiliğinden akıcı dökülebilirler geliştirilmiştir. Kendiliğinden akıcı dökülebilirlerin kolay çalışabilirliği için belirli reolojik özelliklere ve akışkan davranışlara sahip olmaları gerekir. Bu özellikler ve davranışlarda tane boyutu dağılımı önemli rol oynar. Bu maddelerin tane boyutu dağılımlarının çalışabilirliğe önemli etkisi vardır. Kalsine ve tabular alüminanın özgül yüzey alanı su gereksiniminde; tane yapısı, boyut dağılımı ve yüzey aktivitesi akışkanlıkta; tane boyutu matriksin yoğunluğunda; kristal büyüklüğü yüksek sıcaklıklardaki mukavemetlerde; çözülebilen alkalilerin miktarı su miktarında, sertleşme süresinde ve yüksek sıcaklık özelliklerinde önemli derecede rolü vardır.



Özellikle sinterleme işleminden sonra yapısında spinel faz oluşturan alümina bazlı nötr refrakterler, yüksek refrakterlik özelliklerine ilaveten termal gerilimlere olan yüksek direnci ve bunun sonucu olan cüruf penetrasyonuna direnç nedeni ile çok yaygın kullanım bulan bir refrakter bileşimidir.

Alümina bazlı nötr refrakter kullanılarak astarlaması yapılan indüksiyon ocaklarında astar sınırlı kullanıma sahiptir. Ergitilen metalin cinsi, oluşan cüruf kompozisyonu, termomekanik etkiler ve üretim parametreleri astarın kullanım performansını etkilemektedir. Kimyasal, fiziksel ve termal aşınmalara maruz kalan ocak astarında aşınma, kabuk atma ve çelik – cüruf penetrasyonu meydana gelmektedir. Bu nedenler belirli bir servis süresinden sonra astarın performansını düşürmektedir. Bu sorunu çözmek için belirli kompozisyona sahip nötr astara farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina ilavesi yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmada, yenilikçi ergitme sistemlerinden biri olan indüksiyon ocağı refrakteri üretimi amaçlanmıştır. Üretilen yeni ürünün piyasada bulunan diğer astarlara kıyasla performans artışı göstermesi ve uzun servis süresine sahip olması amaçlanmıştır. Monolitik refrakter araştırmalarına yeni bilgilerin kazandırılması ve istenilen özelliklerde ısıl genişmesi, hacimsel kararlılığı ve geliştirilmiş termomekanik özelliklerine sahip yeni bir malzeme keşfedilerek bilime ve teknolojiye katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

$Al_2O_3$  -  $MgO$  spinel nötr astar örneğinin katkılandırma yapılarak performans iyileştirilmesi amaçlanan bu projede % 81  $Al_2O_3$  ve % 16  $MgO$  kompozisyonuna sahip astara % 5, 10, 15, 20 oranlarında kalsine ve tabular alümina ilavesi yapılmıştır. Yapılan ilaveden sonra sinterlenen numunelerin boyutsal ve kütleli ölçümleri yapılmış, sinterleme öncesi ve sonrası meydana gelen değişimler kaydedilmiştir. Sinterlenen numunelere su emme testi uygulanmıştır. Bilecik Demir Çelik fabrikasından alınan 23 farklı cüruf numunesi örneği alınarak XRF yöntemi ile kimyasal analizleri yapılmıştır. Bu cürufların farklı oranlarda baziklik değeri hesaplanmış astarı aşındırma mekanizması incelenmiştir. İndüksiyon ocağından alınmış söküm astarının farklı bölgeleri XRD ve XRF yöntemi ile incelenmiştir. Cüruf penetrasyon derinliği ve refrakteri aşındırıcı etkisi SEM ile incelenmiştir.

## 2. LİTERATÜR

### 2.1. Refrakter Malzemeler ve Sınıflandırılması

Refrakter malzemelerin tanımı; ısıya dayanıklı olan ve farklı boyutlarda mekanik gerilme ve deformasyona, termal gerilmeye, katı, sıvı, gaz korozyon / erozyonuna, gaz difüzyonuna ve farklı sıcaklıklarda mekanik aşınmaya karşı dirençli olan malzemeler şeklindedir. Farklı özelliklere sahip refrakterler kullanım yerlerine uygunluğuna göre dizayn edilip üretilirler. Başka bir tanıma göre de, geleneksel olarak; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplanmasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden ve fiziksel-kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemelere refrakter malzemeler denilmektedir. ISO tarafından ise refrakter malzemeler şöyle tanımlanmaktadır: “*Refrakter Malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500 °C olan malzeme ve mamullerdir*” [1,2]. Refrakterler tekrarlı soğutma ve ısıtmalarda oluşan hızlı sıcaklık artışı ve azalışına direnç göstererek mekanik dayanımlarını belli oranda korurlar. Refrakterler iyi ısısal kararlılıklarından dolayı, fırınlarda, ocaklarda, su ısıtmalarında kullanılan ocak veya sobalarda, yakma fırınlarında, demir ve çelik endüstrisinde, demir dışı metallerde, çimento endüstrisinde ve diğer bazı yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılan alanlarda kullanılırlar [2].

Farklı kalitelerde, formlarda ve şekillerde refrakterlerin uygulamaları vardır. Kullanılacak yere göre en uygun refrakter veya refrakterler seçimi bir zorunluluktur. Bu seçimi yaparken kullanılacak hammadde, yakıtlar ve süreç koşulları üzerinde durulması gereken konulardır [3].

Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir:

- Elektriği iyi iletmezler.
- Yük altında kırılganlardır.
- Erime noktaları yüksektir.
- Havada stabildir ve oksidasyona maruz kalmazlar.
- Mikro ve makro yapıda heterojendir.

Refrakterler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılabilirler (*Tablo 2.1*). Bazı refrakterler temel olarak tek bir kimyasal bileşene sahip iken, çoğunluğu birden fazla bileşenin oluşturduğu bir kompozisyona sahiptir. Refrakterlerin pH ölçümlerinin yapılamamasına rağmen kimyasal bileşenlerine göre sınıflandırma yapıldığı takdirde genel olarak asidik, bazik ve nötral olarak gruplandırılabilir. RO<sub>2</sub> gibi bileşenden oluşan refrakterler (örnek olarak ; SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> ) asidik, RO (MgO, CaO) tipindeki bileşenden oluşanlar bazik ve R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tipindekiler ise nötral sınıfa girmektedirler [3].

**Tablo 2.1.** Refrakterlerin sınıflandırılması

<b>Refrakterlerin Sınıflandırılması</b>		
<b>Ergime Sıcaklıklarına Göre</b>	<b>Kimyasal Kompozisyonlarına Göre</b>	<b>Şekillerine Göre</b>
Refrakterler (T <sub>m</sub> : 1580 - 1780 <sup>0</sup> C)	Asidik Refrakterler (RO <sub>2</sub> )	Şekillendirilmiş Refrakterler
Yüksek Refrakterler (T <sub>m</sub> : 1780 - 1800 <sup>0</sup> C)	Bazik Refrakterler (RO)	Şekilsiz (Monolitik) Refrakterler
Refrakterler (T <sub>m</sub> >2000 <sup>0</sup> C)	Nötr Refrakterler (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	

**Kaynak:** *Refractories Handbook, 1994, s. 1-240.*

## 2.1.1. Refrakterlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması

### 2.1.1.1. Şekilli refrakterler

**Tuğlalar:** Belirli şekillere sahiptirler. Fırın hatlarında, cam tanklarında, yakma fırınlarında, çimento fırınlarında ve benzeri yerlerde kullanılırlar.

**İzole ateş tuğlası:** Düşük ısı iletkenliğe sahip ateş tuğlasıdır.

### 2.1.1.2. Şekilsiz refrakterler

**Harçlar:** Astar içinde tuğlaları birbirine yapıştırmak için kullanılan malzemelerdir.

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

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

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

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

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

**Hafif Ağırlıktaki Dökülebilirler:** Hidrolik çimento ve hafif ağırlığı olan gözenekli yapıya sahip hammaddelerin birbirleriyle karıştırılmasıyla elde edilen refrakterlerdir. Bunlar su ile karıştırılırlar ve döküm metodu ile şekillendirilirler. Ocak astarlarında, fırınlarda ve benzeri yerlerde kullanılırlar.

### **2.1.1.3. Lifli malzemeler**

**Seramik fiberler:** Yapay olarak hazırlanmış lifli refrakter malzemelerdir. Bunlar örtü, modül, vakum formu, ip, gevşek fiber ve benzeri malzemelerdir [3].

## **2.1.2. Refrakterlerin kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması**

### **2.1.2.1. Bazik karakterli astarlar**

İndüksiyon ocakları için en fazla kullanılan bazik astar malzemesi magnezyum oksit (MgO)'tir ve çoğunlukla magnezit olarak bilinir. Bazik bir magnezit astar normal olarak periklas, kil, krom oksit, silika, demir oksit ve kalsiyum oksit ile MgO'ın bileşimlerinden meydana gelir. Bağlayıcıların ilavesi daha sağlam sinterlemeyi sağlar. Magnezit astarın en büyük dezavantajı banyodan metal kapmasıdır. Çelik, ergitildiği zaman banyodan çatlaklara sızar ve bu sızıntılar daha sonraki ergitmelerde bir kısmı

banyoya geçerek ergitmenin yapısını bozabilir. Bazik magnezit astarlar, esas itibariyle yüksek sıcaklığa ve daha korozif cüruflara maruz kalacak çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunların demir dökümhanelerde kullanılmaları sınırlanmıştır. Demir dökümhanelerin çalışma sıcaklığında silikanın, gerçekte fazla bir genleşme veya çekmesi yoktur.

- Magnezit ( $MgO$  periklas kristali)
- Magnezit-Krom ( $MgO$  ve  $Cr_2O_3$ )
- Dolomit ( $MgCO_3.CaCO_3$ )
- Forsterit ( $2MgO.SiO_2$ )
- Krom-Magnezit ( $Cr_2O_3$  ve  $MgO$ )
- Kromit ( $Cr_2O_3$ )

#### **2.1.2.2. Asidik karakterli astarlar**

Silika ( $SiO_2$ ) esaslı refrakter malzemeler, dökme demir dökümhanelerinde kullanılan çekirdeksiz indüksiyon ocaklarında hemen hemen değişmez bir astar malzemesidir. Buna neden olarak ucuzluğu ve amaca uygunluğu gösterilebilir. En fazla kullanılan asit astar malzemesi ise doğal olarak bulunan kuvarstır. Silika,  $MgO$  gibi yüksek demir oksit ihtiva eden cüruflara karşı dayanıklı değildir. Silika astarın en büyük avantajı fiyatı olup bazik astara göre % 50 daha ucuzdur. Diğer bir avantajı da ergitme esnasında astar banyo içindeki elementlerle kirlenmemesi ve dolayısıyla çok değişik bileşimdeki ergitmeler arasında astarın temizlenmesi için başka bir yıkayıcı ergitmeye gerek olmamasıdır [4].

- Şamot
- Silika ( $SiO_2$ )
- Silimanit( $Al_2O_3.SiO_2$ )
- Mullit ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ )
- Zirkon ( $ZrO_2.SiO_2$ )
- Zirkonya ( $ZrO_2$ )

### 2.1.2.3. Nötr karakterli astarlar

Nötr refrakterler ne asidik ne de bazik karakterlidir. Nötr refrakterler, yüksek sıcaklıklarda asidik ve bazik malzemelere, cüruflara ve ergiticilere karşı dayanıklıdır. Nötr astar için kromit ( $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ ) kullanılmaktadır; fakat kromit banyo tarafından redüklenerek banyonun krom kaplamasına ve aşırı aşınmasına sebep olur. Zirkon ( $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ) nötr astarda yeterli bir bağ sağlamak çok zordur ve dolayısıyla astarın kullanılmasında farklılıklar mevcuttur. Alümina astarlar ise fazla yüksek sıcaklık şartları altında indüksiyon ocaklarında kullanılmaktadır. Korundum, nötr olarak kabul edilir ve çelik ergitme ocaklarında  $1700^\circ\text{C}$  civarında veya daha yüksek sıcaklıklar için kullanılır. FeO bakımından zengin cüruflara karşı nötr astarlar, magnezit astarlar kadar dayanıklı değildirler.

#### **Yukarıda belirtilen astar malzemesi çeşitlerinin seçiminde;**

Dökümhaneler için en uygun astar malzemesi asidik astar yani kuvarsit ( $\text{SiO}_2$ ), çelik veya kaliteli çeliklerde bazik ( $\text{MgO}$ ) ve nötr ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) astar malzemelerinin kullanılması uygundur. Dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, seçilen astar malzemesinin ergitilen metale uygun özelliklerde olmasıdır [5].

- Boksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
- Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  spinel
- Karbon (Karbon bileşenli refrakterler: zift, grafit, katran)
- Silisyum karbür ( $\text{SiC}$ )
- Kromit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

#### ❖ Oksit tuğlalar;

##### ➤ $\text{SiO}_2$

- (**Silika**): Yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemete, düşük özgül ağırlığı ve düşük genleşme katsayısına, düşük sıcaklıkta yüksek genleşme katsayısına sahiptir. Ergitilmiş silika; düşük ısıl genleşme katsayısına, yüksek ısıl şok direncine, düşük termal iletkenliğe, düşük özgül ağırlığa ve düşük özgül ısıya sahiptir.

- $Al_2O_3$ 
  - *Alümina( $Al_2O_3$ ) ve yüksek alümina( $Al_2O_3-SiO_2$ ):* Yüksek refrakterlik, yüksek mekanik mukavemet, yüksek cüruf direnci, yüksek özgül ağırlık ve göreceli olarak yüksek ısı iletkenliğe sahiptir.
- $SiO_2 - Al_2O_3$ 
  - *Roseki ve Şamot(Ateş kili):* Düşük ısı genleşme katsayısı, düşük ısı iletkenlik, düşük özgül ağırlık ve ısı, yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet ve düşük cüruf penetrasyonu özelliklerine sahiptir.
- $ZrO_2$ :
  - *Zirkon( $ZrO_2-SiO_2$ ):* Yüksek ısı şok direncine, yüksek cüruf direncine ve yüksek özgül ağırlığa sahiptir.
  - *Zirkonya( $ZrO_2-CaO$ ):* Yüksek ergime noktasına, ergimiş metaller karşısında düşük ısılatılmaya, düşük ısı iletkenliğe, yüksek korozyon direncine ve yüksek özgül ağırlığa sahiptirler.
- $CaO$ :
  - *Kireç:* Yüksek cüruf direncine ve düşük hidrasyon direncine sahiptir.
- $MgO$ :
  - *Magnezya:* Yüksek refrakterlik, göreceli olarak yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet, yüksek bazik cüruf direnci, düşük ısı şok direnci ve aşırı nemli ortamlarda düşük dayanım özelliklerine sahiptir.
- $Cr_2O_3$ :
  - *Krom( $Cr_2O_3-Fe_2O_3$ ):* Yüksek refrakterlik, yüksek sıcaklıkta düşük mukavemet ve düşük ısı şok direnci özelliklerine sahiptir.
- $MgO- Cr_2O_3$ :
  - *Magnezya-krom( $MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ ):* Yüksek refrakterlik, yük altında yüksek refrakterlik, yüksek bazik cüruf direnci, göreceli olarak iyi ısısızal

şok direnci (yüksek MgO tuğlalarında) ve yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet değerlerine sahiptir.

➤ (MgCO<sub>3</sub>.CaCO<sub>3</sub>):

- **Dolomit:** Yüksek refrakterlik, yük altında yüksek refrakterlik, yüksek bazik cüruf direnci, yüksek miktarda nemli ortamlarda düşük dayanıklılık ve yüksek ısıl genleşme katsayısı özelliklerine sahiptir.

➤ MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- **Spinel:** Yüksek ısıl şok direnci, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet ve yüksek cüruf direnci özelliklerine sahiptir [3].

❖ **Oksit Olmayan Tuğlalar;**

➤ C:

- **Karbon(C+SiC):** Yüksek refrakterlik, yüksek cüruf direnci ve düşük oksidasyon direncine sahiptir.

➤ SiC:

- **Silisyum Karbür:** Yüksek refrakterlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek ısıl şok direnci, yüksek sıcaklıkta düşük oksidasyon direnci ve yüksek cüruf direncine sahiptir.

➤ SiC-C:

- **Silisyum Karbür - Grafit:** Yüksek refrakterlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, yüksek ısıl iletkenlik ve yüksek ısıl şok direnci özelliklerine sahiptir.

➤ SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:

- **Silisyum Nitrür:** Yüksek mukavemet, yüksek ısıl şok direnci ve göreceli olarak yüksek oksidasyon direnci özelliklerini gösterir [3].



## ❖ Kompozitler;

### ➤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C:

- **Alümina-Karbon:** Yüksek refrakterlik, yüksek ısısal şok direnci ve yüksek korozyon direnci özelliklerini taşır.

### ➤ MgO-C:

- **Magnezya-Karbon:** Yüksek cüruf direnci ve yüksek ısısal şok direncine sahiptir.

### ➤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-SiC:

Yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet ve yüksek ısısal şok direnci gösterir [3].

## 2.2. Dökülebilir (Monolitik) Refrakterler

Dökülebilir refrakterler en yaygın monolitik malzeme tipidir. Dökülebilir refrakterler İkinci Dünya Savaşı sırasında Amerika Birleşik Devletleri'nde petrol rafinerilerinde ve kaynatma kazanlarında kullanılan özel şekilli tuğlaların yerine geçmesi için geliştirilmiştir. Savaştan sonra Japonya'da da lokal olarak üretilmeye başlanmış ve ilk olarak kullanılmaya başlandıktan sonra, dökülebilir refrakterlerin kullanım kolaylığı ve esnekliğinden dolayı çelik endüstrisinde daha geniş biçimde kullanım alanı bulmuştur. Kullanım metodları geleneksel olarak döküm, vibrasyonla döküm, pompalama, enjeksiyon, tabanca ile püskürtme ve mala ile sıvamadır [3]. Dökülebilir refrakterler, refrakter partiküllerinin, matrikslerinin, bileşenlerinin, bağlayıcı ajanların ve çeşitli ilavelerin ön bir karıştırılmaya tabi tutulmuş kombinasyonlardır. Dökülebilir refrakterlerde bağlayıcı ajan olarak genelde kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmasına rağmen son yıllarda diğer çeşit bağlayıcıların kullanılışında artış gözlemlenmektedir. Genel olarak tüm dökülebilirler içerdikleri bileşenler sayesinde 1850°C'ye kadar olan servis sıcaklıklarında kullanılabilirler. Dökülebilir refrakterler çok geniş malzeme gruplarıdır ve çeşitli yollarla veya karakteristik özelliklerinin kombinasyonlarına göre sınıflandırılabilirler. İlk bölme işlemi kimyasal özelliklerine dayanarak yapılandır. Bu bölme işlemi alümina ve

alümina-silikat temelli refrakterleri bazik olan dökülebilirlerden örnek olarak magnezit ve dolomit gibi bazik refrakter oksitlerden ayırır. Bazik dökülebilir refrakterlerin uygulama alanları, alümina ve alümina-silikat esaslı dökülebilirler göre daha azdır. Bazik esaslı dökülebilirlerin büyük çoğunluğu bazik cüruf ortamlarının bulunduğu örnek olarak çelik, bakır ve kurşun işlem potalarının kullanıldığı alanlarda kullanılmaktadır. Satılan bazik dökülebilirlerin tonajı, diğer çeşit dökülebilirler göre çok daha azdır ve üretilen tüm dökülebilirlerin % 20'sini oluşturmaktadır [5].

Dökülebilir refrakter harmanını tamamlayabilmek için, *Tablo 2.2*'de belirtildiği gibi çeşitli tipte ilaveler ve karışımlar kullanılır Bunlar dökülebilirin akış/reoloji özelliklerine, karakteristiklerine, priz alma süresine (geciktirme veya hızlandırma), döküm için gerekli olan su miktarını azaltmaya, çimentonun pH'nı kararlı hale getirmeye ve kontrol etmeye yardım etmektedir [5].

**Tablo 2.2.** Yaygın olarak kullanılan refrakter dolgu ve modifiye ediciler

Dolgular ve Modifiye Ediciler	Kimyasal Formül	Fonksiyon
İnce öğütülmüş agregalar	Çeşitli	Kimyasal/Mineralojik ayarları, bağ modifikasyonu gelişimi
Kalsine Alümina	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kimyasal ayarlama, bağ modifikasyonu/gelişimi
Reaktif	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Akış/reoloji kontrolü, bağ modifikasyon/gelişimi
Silika Kuartz Fume	SiO <sub>2</sub>	Büzülme kontrolü (800 °C) Akış/reoloji karakteristikleri, bağ modifikasyon/gelişimi
Kyanite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	Büzülme kontrolü (1325 - 1410°C) kimyasal/mineralojik ayarlamalar
Kil (ateş, ball, bentonite)	Hidratlanmış alümino-silikat	Doğru, akış/reoloji kontrolü
Zirkon	ZrSiO <sub>4</sub>	Metal, cüruf, alkali saldırılarını azaltmak

**Kaynak:** *Refractories Handbook, Schacht Consulting Services, 2014, s. 259-287.*

### 2.2.1. Dökülebilir refrakterlerin üretim süreçleri

Dökülebilir refrakterlerin üretimi, temel olarak çok geniş bir partikül boyutu dağılımında bulunan agrega ve matriks bileşenlerinin karışımını kapsamaktadır.

Agregaların ortalama partikül boyutları 75 µm'den 8 mm'ye kadar değişirken, matris bileşenlerinin ortalama partikül boyutları 0,1 µm'ye kadar düşebilir. Dökülebilir refrakterden servis şartlarında istenen özelliklerin elde edilmesi için bütün bileşenlerinin üniform bir şekilde karışmış olması çok önemlidir. Her seferinde iyi performans elde edebilmek için karışımındaki her partikül boyutunun oranları iyi bir şekilde belirlenerek kaydedilmelidir. Karışımındaki partikül boyutu dağılımı ve karışımın homojenliği, dökülebilir refrakterlerin kalitesi üzerinde etkili faktörlerdir [3].

#### **2.2.1.1. Stoklama**

Alınan hammaddeler ağırlık ve kalitelerine göre kontrol edilir. Dökülebilir üretiminde kullanılan hammaddeler yığın veya toz halinde işletmeye gelebilir. Yığın malzemeler fabrikanın içerisinde veya dışarısında depolanırken, toz numuneler daima işletme içerisinde depolanır. Dökülebilir üretiminde kullanılan ince partiküllü hammaddeler kolayca suyu absorbe edebilir. Bu nedenle nemli ortamda ve direkt olarak güneşli alan yerlerde stoklama yapılmamalıdır [3].

#### **2.2.1.2. Kırma**

Hammaddeleri istenilen partikül boyutlarına getirme işleminde, çok aşamalı kırma ve öğütme yaparken işleme en uygun kırma ve öğütme cihazı seçilmeli ve kullanılmalıdır.

Kullanılan hammaddeler kalın, orta ve ince olmak üzere partikül boyutlarına göre 3 kısma ayrılır.

Kırmanın ve öğütmenin ilk aşamasında, 10 cm'den büyük kütleler kaba ve ara boyut fraksiyonlarına kadar kırılır. İkinci aşamada ise kaba partiküllü agregalar ara boyuta indirgenir. Son aşamada ise ince partiküllü boyuta öğütme işlemi yapılır [3].

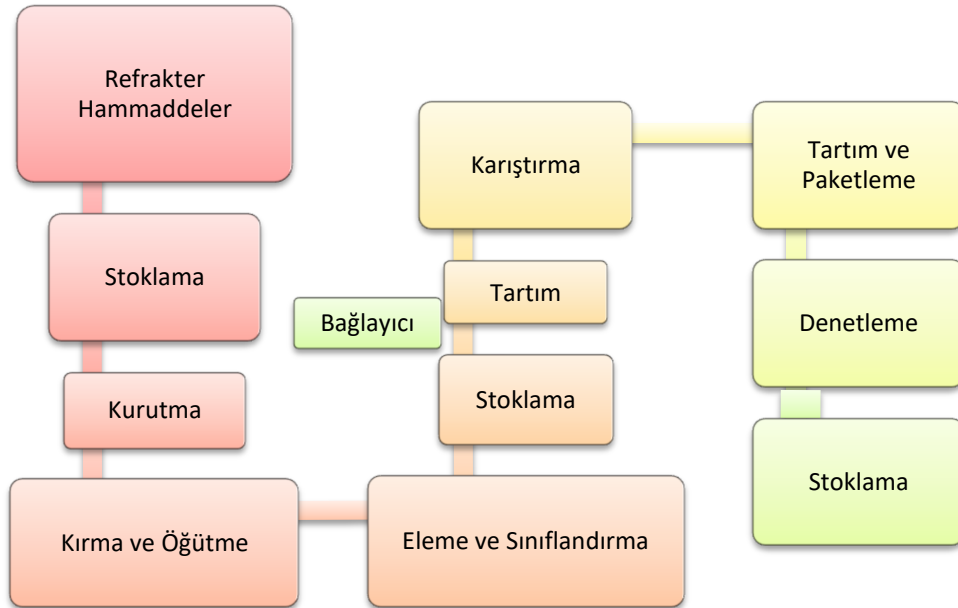
### 2.2.1.3. Öğütme ve sınıflandırma

Titreşimli elek kullanılarak istenilen partikül boyut aralıklarında hammaddelerin sınıflandırılması gerçekleştirilir [3].

### 2.2.1.4. Karıştırma

Dökülebilirler, çeşitli hammaddelerin belirli partikül boyut aralıklarında karıştırılmasıyla elde edilir. Şekil 2.1. 'de belirtildiği gibi seçilmiş olan hammaddeler tartılır ve üniform bir şekilde karıştırılır.

Titiz bir şekilde tartım, karıştırma ve dağılım, dökülebilirlerin üretiminde çok önemli konulardır. Özellikle düşük oranda çimentolu olup çok ince tozlar ve düşük miktarda ilaveler fiberler içeren dökülebilirlerin üretimi için kritik önem taşır [3].

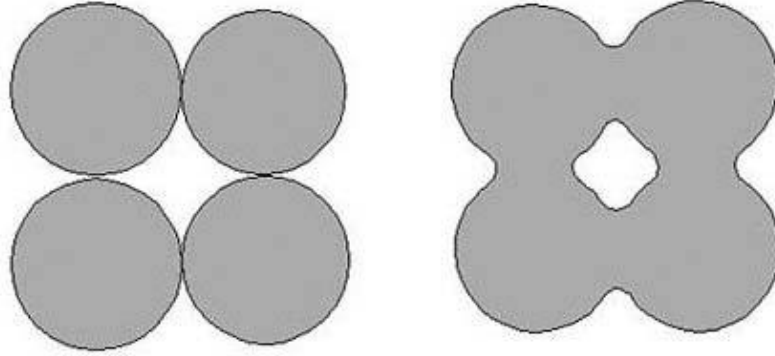


Şekil 2.2. Dökülebilir refrakterlerin üretim akım şeması

### 2.2.1.5. Sinterleme

Seramik tozları, şekillendirme esnasında sıkışır ve malzemedeki gözeneklilik miktarı biraz azalır. Kuruma ile de tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz kompakt hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur.

Seramik malzemenin cinsine, partikül boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak % 25-60 oranında gözeneklilik içerir. Mukavemet, saydamlık ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut gözenekliliğin elimine edilmesi gerekir. Pişme esnasında, difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Böylece gözeneklilik miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu esnada porların şekilleri de küreleşir. İdeal bir sinterleşme sonunda gözeneklilik tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kitle haline gelir. *Şekil 2.2*'de sinterleşme esnasında tozların birbirine kenetlenmesi ve gözeneklilik miktarı ile por morfolojisinin değişimi görülmektedir [6].



**Şekil 2.3.** Sinterleme mekanizması

**Kaynak:** *Seramik Bilimi ve Mühendisliği, Teknik yayınlar dizisi:69,2014, p. 243-425.*

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca olarak atomların yayınması (yüzeysel ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile densifikasyon değişik şekilde yapılabilir [6].

**Katı hal sinterleme;** yayınma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Boyun bölgesi, atom boşlukları için kaynak ve tozların yüzeyleri de göç bölgesidir [6].

**Sıvı-faz sinterlenmesi;** bu proseste sinterleme sıcaklığında, fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin

sinterlenmesinde görülür. Sıvı faz, katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasında ince kanallarda 1000 psi'ye varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır [6].

Sıvı-faz sinterlenmesinde, preslenen toz karışım sıvı fazın oluştuğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşması ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı partiküller sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı-faz sinterlenmesinde sıvı fazın miktarı minimum tutulur ve miktarı hiçbir zaman %20'yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup, bu proseste ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Sıvı-faz sinterlenmesinde, seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna karşılık, sıvı faz sinterlenmesi ile üretilmiş malzemeler, yüksek sıcaklıkta kullanılmaya elverişli değildir. Dolayısıyla refrakter özellik aranmayan yerlerde tercih edilir [6].

**Reaktif-Sıvı Sinterlenmesi;** sıvı faz sinterlenmesine benzerdir. Fakat, sıvı ya bileşimin değiştirir veya ayrışarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Bu proseste, sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç yaratır ve tozları birarada tutar [6].

### 2.3. Alümina Refrakterler

Alümina refrakterler, yüksek miktarda alümina ve az miktarlarda diğer malzemeleri içeren refrakterlerdir. Alümina malzemesi 2050°C ergime sıcaklığına sahiptir. Yüksek kimyasal kararlılığını yüksek sıcaklıklarda da koruyabilmektedir. Aynı zamanda mohs sertlik skalasındaki değeri 9 olan sert bir malzeme ve ısı şoklarına karşı yüksek direnç gösterebilen bir malzemedir.

Alümina hem asitlere, hem de bazlara karşı yüksek kimyasal direnç göstermektedir. Bu özellikleri ile refrakter malzemelerin ihtiyaçlarını karşılayan 1840° çalışma sıcaklığına kadar kullanılabilen malzeme türüdür [7,8]. Alümina refrakterlerin refrakterlik özellikleri, alümina miktarı arttıkça artmaktadır. Yüksek alümina içeren refrakterlerden müllit %72 alümina, 28 silika içeren refrakterlerdir, korund refrakterler %95 üzerinde alümina içeren refrakterlerdir [7]. Yüksek alümina içeren refrakterler

alümina-MgO, alümina-spinel ( $MgAl_2O_4$ ) gibi iyi özellikler gösteren kompozit refrakterler de olabilirler.

### 2.3.1. Monolitik alümina refrakterler

Monolitik refrakterlerde alümina hem matris tanecikleri hem de agregalar olarak kullanılmaktadır. Alümina monolitik refrakterlerin performansını geliştirmektedir. Refrakter tüketiminin yaklaşık olarak % 70 inin gerçekleştiği demir-çelik endüstrisindeki kaliteli refrakter ihtiyacı, sentetik alümina kullanımına olan ihtiyacı arttırmaktadır. Matris içerisinde alümina WFA (beyaz erimiş alümina), tabular alümina, BFA (kahverengi erimiş alümina) agregalar yada matris içerisinde kalsine alümina olarak ayrı ayrı veya bir reçete içerisinde kullanılabilir [9,10].

*Tablo 2.3'* de yüksek alümina içeren döküm bir refrakter reçetesinde kullanılan hammaddeler ve bu hammaddelerin kimyasal kompozisyonları verilmiştir.

*Tablo 2.3'* de görüldüğü gibi reçete oluşturulurken farklı sentetik alümina türleri ve alümina türlerinin tane boyutuna göre farklı fraksiyonları kullanılmıştır. Aynı zamanda yapı içerisinde MgO ve / veya sentetik spinel de kullanılmıştır [11].

**Tablo 2.3.** Yüksek alümina döküm refrakter reçetesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonları

Hammaddeler	Kimyasal kompozisyon (%kütle)					
	$Al_2O_3$	MgO	$SiO_2$	CaO	$Na_2O$	$Fe_2O_3$
Tabular alümina (d< 6 mm)	99.5	-	$\leq 0.02$	-	0.4	-
Tabular alümina (d< 0.2 mm)	99.5	-	$\leq 0.02$	-	0.4	-
Kalsine alümina CL 370	99.7	-	0.03	0.02	0.1	0.03
Dead - burnt MgO (d< 0.045 mm)	0.35	95.3	1.21	0.44		1.8
Sentetik spinel AR78 (d< 0.5 mm)	74.0	24.0	0.15	0.24	0.2	0.2
Kalsiyum alüminat çimento Secar 71	$\geq 68.5$	<0.5	<0.8	$\leq 31.0$	<0.5	<0.4
Mikrosilika 971 U	0.4	0.1	97.5	0.2	0.2	0.1

**Kaynak:** The Corrosion and Microstructure Relationship, for Cement-Bonded Spinel Refractory Castables, Ceramics International, 2012, p. 2177-2185

### 2.3.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO spinel refrakterler

Spinellerin genel formülü AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'dür. Endüstriyel olarak kullanılan spineller; alüminatlar (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ferritler (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve kromitlerdir (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Magnezyum alüminat spinel, yüksek sıcaklıktaki üstün mekanik, kimyasal ve termal özellikleri nedeniyle refrakter ürünler için mükemmel bir malzeme olduğu düşünülmektedir. Spinel yapay olarak üretilir. Çünkü doğada doğal olarak çok az oranda bulunur. Magnezyum alüminat spinelin (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ergime sıcaklığı 2135°C ve yoğunluğu 3,579 gcm<sup>-3</sup>'dür. Magnezyum alüminat spinel, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, veya kısaca spinel, magnezya ile beraber kullanıldığında termal genleşme uyumsuzluğuna sahiptir ve bileşimin termal genleşme katsayısını düşürmektedir. Dolayısıyla bu hammaddeyi içeren refrakter ürünlerin ısısal şok direnci gayet iyidir. Üstelik magnezya ile birlikte kullanıldığı durumlarda darbe direncinin iyileşmesine ve cüruf korozyon direncinin artmasına neden olmaktadır [12-15].

Ticari sinter magnezya-spinel refrakterler 3 kategoriye ayrılır. Bunlar, magnezyaca zengin, stokiyometrik ve alüminaca zengin magnezya-spinel refrakterlerdir [16].

Spinel içeren refrakterler bazı uygulamalarda istisnai özelliklerinden dolayı hızlı bir şekilde popüler olmaya başlamıştır. Genel olarak spinel refrakterler, alüminyum, cam, kireç, çimento proses kanallarında ve ayrıca çelik ergitme potalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca çimento dönel fırınlarında ve metalurjik ocaklarda da spinel refrakterlere talep olmaktadır.

#### ***Spinel içeren dökülebilirlerin üretimi iki ana boşlukta toplanabilir;***

- Alümina içeren dökülebilirler agregası olarak sentetik spinel ilavesi.
- Alümina içeren dökülebilirler magnezya ilavesi ile yerinde spinel oluşturmak.

Günümüze kadar dökülebilirler hakkında çok fazla çalışma yapılmamasına rağmen yüksek oranda alümina ve düşük oranda çimento içeren dökülebilirler magnezya ilavesi daha dirençli malzemeler üretmeye ve sentetik spinel agregası ilavesinden daha düşük maliyete yardımcı olmaktadır [12].

Diğer spinellere kıyaslandığında MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün tercih edilmesinin temel nedenleri; daha iyi bir termal şok direncine sahip ve alkali saldırılarına karşı daha dirençli olmasıdır. Ayrıca krom esaslı spinellerde bulunan ve kansere yol açabilen Cr<sup>(+6)</sup>



'nın zararlı etkilerinden kaçınmak için de magnezyum esaslı spinel tercih edilmektedir. Magnezya-spinel malzemeler magnezya-krom gibi diğer bazik refrakterlere göre 2-3 kat daha fazla kullanım süresine sahiptir.

Alüminaca zengin spineller, alumina temelli dökülebilir refrakterler içinde cüruf penetrasyonuna karşı olan direnci iyileştirmek için kullanılır. Kompozisyon içinde ağırlıkça % 85-90  $Al_2O_3$ , bu tip spineller için optimumdur. Yüksek oranda alümina miktarı spinel bağ oluşumunu ve mukavemeti artırır. Artan spinel bağlanma termal şok direncinde iyileşmeye yardımcı olur.

Alüminaca zengin magnezya-spinel, çelik endüstrisinde, alüminyum üretiminde petrokimyasal uygulamalarda ve cam ergitme ocaklarında kullanılır. Ayrıca alüminaca zengin spineller çelik üretiminde kullanılan refrakterlerde iyi performans göstermektedir. Spinel, dökülebilirlerde termomekanik gerilime karşı direnci geliştirirken aynı zamanda cüruf saldırılarına karşı oldukça başarılıdır [16,17].

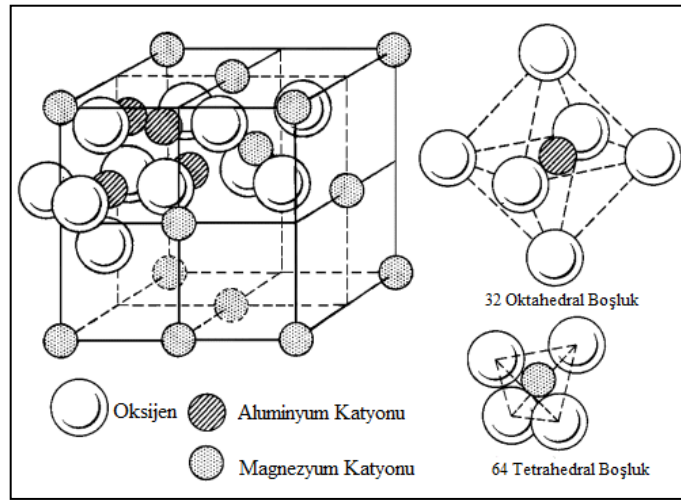
***Sinterlenmiş spinel, fused spinele göre bazı avantajlara sahiptir bunlar:***

- Yüzey morfolojisi daha iyi bağlanma reaksiyonunun oluşmasını sağlar.
- Cüruf penetrasyonuna karşı daha dirençlidir.
- Formülasyonda % 100 spinel kullanıldığı zaman, kırılmaya karşı direncinden veya yüksek tokluğundan ötürü refrakterler için yüksek soğuk basma mukavemeti ve kırılma modülü oluşturur.
- Fused spinellerden daha ucuzdur.
- Fused spinel genel olarak belli oranda soda içerir.
- Tabular alümina ile birlikte kullanıldığında fused spinele göre daha yüksek kopma modülüne sahiptir
- Fused spinele göre daha küçük boyutta kristallere sahip olduğu için daha az çatlama görülür [17].

**2.3.2.1.  $Al_2O_3$  -  $MgO$  spinel refrakterin kristal yapısı**

Spineller kristallografik açıdan özel bir yapıyı temsil etmektedirler.  $Me(II)O.Me(III)_2O_3$  genel formülü ile temsil edilirler. Bazı oksitler ( $MgAl_2O_4$  gibi) spinel yapısında olup  $AB_2O_4$  genel formülüyle gösterilirler. Burada A, +2 değerlikli

metal iyonu, B ise +3 değerlikli metal iyonudur. Spinel yapı sekiz alt hücreden oluşan bir birim hücreye sahiptir. Spinel hücresinde alt hücrelerin her biri bir  $MgO \cdot Al_2O_3$  molekülünden ibarettir. Her bir alt birim, bir  $MgO \cdot Al_2O_3$  molekülü içerdiğinden ve bir molekülde yedi iyon bulunduğundan her birim hücrede  $7 \times 8 = 56$  iyon bulunacaktır [18]. Spinel yapıda oksijen iyonları yüzey merkezli kübik (YMK) kafesini oluştururlar. A ve B iyonları spinelin cinsine bağlı olarak dört yüzlü (tetrahedral) ve sekiz yüzlü (oktahedral) ara yerde bulunurlar. Bir YMK birim hücrede, dört sekizyüzlü ve dört dörtyüzlü ara yere eşdeğer boşluk vardır. Şekil 2.3’de belirtildiği gibi spinel yapıda sekizyüzlü yerlerinin sadece yarısı işgal edilir, dolayısıyla  $\frac{1}{2}$  (8 alt hücre x 4 yer/alt hücre) = 16 sekizyüzlü yeri işgal edilmiştir. Spinel yapıda  $8 \times 8$  ( alt hücre başına dörtyüzlü yer) = 64 yer/birim hücre vardır. Fakat spinel yapıda, 64 yerin sadece sekizde biri işgal edildiğinden, dörtyüzlü yerlerin sadece sekizi işgal edilmiş olmaktadır [18].



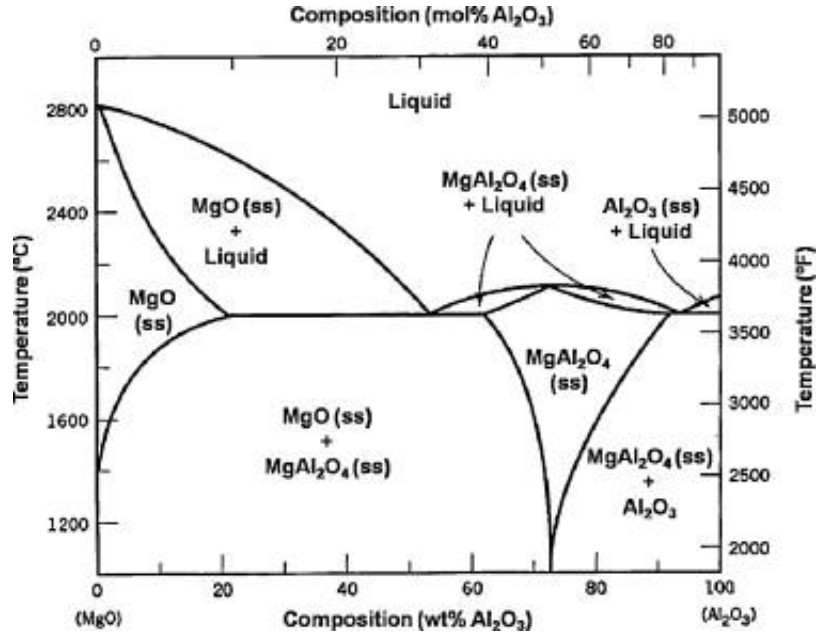
Şekil 2.4. Spinel kristal yapısı

**Kaynak:** *Spinel-containing alumina-base refractory castables M.A.L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V.C. Pandolfelli*

Temelinde oksijen iyonlarının yüzey merkezli kübik dizilimine sahip olan spinel yapısında 32 oksijen 16 alüminyum, 8 magnezyum atomu bulunmaktadır. Oksijen atomları arasında 96 boşluk oluşmaktadır ve bu boşlukların 64 tanesi tetrahedral, 32 tanesi ise oktahedral boşluklardır. Mg katyonları oktahedral boşlukların 16 tanesini doldurmaktadır [18].

### 2.3.2.2. $Al_2O_3$ -MgO spinelin oluşum mekanizması

$Al_2O_3$ -MgO ikili faz diyagramında bir adet normal ergiyen ara kimyasal bileşik gözlenmektedir.  $MgAl_2O_4$  spineli olarak bilinen bu malzemenin stokiyometrik bileşimi, ağırlıkça %28,2 MgO, %71,8  $Al_2O_3$  'tür. Ergime sıcaklığı ise  $2135^\circ C$ 'dir. Şekil 2.4'de  $Al_2O_3$ -MgO ikili faz diyagramı görülmektedir. Periklas (MgO) tarafındaki ötektik ağırlıkça % 45 manyezit, % 55 alümina içerir ve ergime noktası  $2050^\circ C$ 'dir. Alümina tarafındaki ikinci ötektik ise ağırlıkça % 97  $Al_2O_3$ , % 3 MgO içerir ve ergime noktası  $1925^\circ C$  'dir. Spinel yapı ikili faz sistemleri üzerinde yüksek alümina içerikli faz bölgelerinde sıcaklığa bağlı olarak oluşur.  $MgAl_2O_4$  katı çözeltileri olan MgO (periklas) ve  $Al_2O_3$  (korundum) bileşikleriyle oluşur. Yapıdaki elektrokimyasal yük dengesi metal-kasyon ve oksijen-anyon bölgelerindeki boşluklarla sağlanır. Ayrıca burada kafes boyutu neredeyse hiç değişim göstermez. Bu durum spinelin demir-çelik ergitme indüksiyon ocağı cürufuna karşı direncinde önemli bir rol oynar [18].

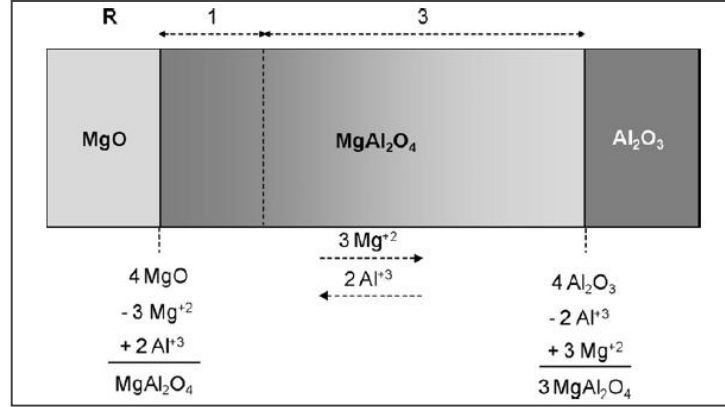


Şekil 2.5. Magnezya – alümina faz diyagramı

**Kaynak:** *Spinel-containing alumina-base refractory castables* M.A.L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V.C. Pandolfelli

Wagner'in spinel oluşum mekanizmasına göre MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ara yüzeylerinde Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> iyonlarının birbirlerine karşı hareketi ile oluşan

difüzyon ile gerçekleşmektedir. Şekil 2.5’de belirtildiği gibi spinel oluşumu sırasında elektro–nötralliği korumak için 3 Mg<sup>2+</sup> iyonuna karşı 2Al<sup>3+</sup> iyonu yapıya girmektedir. MgO–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sınırlarında 4MgO ve 2Al<sup>3+</sup> iyonu ile 1 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sınırlarında ise 4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve 2Mg<sup>2+</sup> iyonu ile 3MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formu oluşmasıyla yük dengesi sağlanmış olur.



Şekil 2.6. MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel oluşum mekanizması

**Kaynak:** *Effect of corundum/perclase sizes on expansion behavior during synthesis pf spinel, in: Proceedings of UNITECR, 1995*

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ara yüzeyinde meydana gelen yüksek çözünürlükten dolayı, teorik kesit oluşum hızı (R) alümina ve magnezya bölgelerinde molce 3:1 oranındadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakasında yüksek spinel formasyonu gözlemlenmektedir. Spinelde alümina katı çözeltilisi oluşumu ve MgO buhar taşınımı gibi parametreler R değerini arttırmaktadır [19].

1:1 molar orana veya 72 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:28 MgO kütle oranına göre hesaplanan yoğunluk aşağıdaki gibi belirtilmiştir [8].

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ wt}\%}{\rho \text{ Al}_2\text{O}_3} + \frac{\text{MgO wt}\%}{\rho \text{ MgO}} = \frac{0.72}{3.99} + \frac{0.28}{3.58} \rightarrow \rho = 3.87 \text{ g/cm}^3$$

Spinel yoğunluğu 3,58 g/cm<sup>3</sup> olup spinel oluşum stokiyometrik bileşim yoğunluğu ile oranlama yapıldığında % 8,1 hacimsel genleşme meydana gelmektedir [20].

$$\Delta V = \frac{3.87}{3.58} \sim 8.1\%$$

### 2.3.2. Tabular alümina

Tabular refrakter alümina tozu, düşük partikül gözeneklilik oranı, kontrollü partikül boyutu ve şekline sahip, aynı zamanda aşırı derecede saf bir malzemedir. Tabular alümina kristalleri ergime sıcaklığının çok az altındaki bir sıcaklıkta yani yaklaşık olarak 1925 °C üstü bir sıcaklığa 2 cm çapına sahip kalsine bayer alümina peletlerinin ısıtılmasıyla üretilirler. Bu ısıtma işlemi ince  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallerinin büyük hegzagonal ve uzatılmış tablet şekilli kristallere %100'e yakın bir oranda dönüşmesine kadar sürer. Alüminanın tekrar kristallendirilmesi önemli bir olaydır. Tabular alümina kristalleri serttir ve iyi ısı iletkenliğine sahiptir, yoğundur ve aynı zamanda yüksek basma mukavemetine sahiptir. Kırma ve öğütme işlemi ile geniş bir partikül boyut aralığına sahip (25 µm-6 mm) tabular alümina üretimi gerçekleşir [21].

Tabular alümina üretim süreçleri, seramik üretim süreçlerine benzer şekilde gerçekleşir ve benzer temel operasyon basamaklarına sahiptir. Bunlar hammadde öğütülmesi, şekillendirme, kurutma ve sinterlenme aşamalarıdır.

İyi kalite tabular alümina elde edilmesi  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'nın büyük kristal yapısına, yüksek miktarda kapalı gözeneklilik ve çok az miktarda açık gözeneklilik olmasına dolayısıyla buna bağlı olarak düşük su absorpsiyonuna bağlıdır.

Tabular alümina tamamiyle küçülmüş yoğun bir yapıya sahiptir. Büyük (50'den 400 µm üstüne kadar ) gelişmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalleri güçlü bir agrega yapısı oluşturur. Alüminanın ergime sıcaklığının çok az altındaki sinterlenme sıcaklığına hızlı ısıtılması esnasında oluşan kapalı porlar, tablet şekilli kristallerin yapısında oldukça fazla oranda bulunur. Tabular alümina aşağıdaki fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı refrakter endüstrisinde önemli bir hammaddedir.

- Yüksek kimyasal saflık-sinterlenme süreci sonrası %99,5'in üzerinde saflıkta tabular alümina üretilebilir.
- Nihai kristallerin aşırı derecede sert olması-Moh's skalasında 9; knoop sertliği 2000.
- Düşük görünür gözeneklilik.
- Yüksek ergime sıcaklığı-yaklaşık olarak ~2050 °C.
- Kimyasal etkileşimsizlik-hidroflorik ve fosforik asit haricinde birçok alkali ve asitlere karşı dayanıklılık.
- Göreceli olarak seramik malzemelere göre yüksek ısısal iletkenlik .

- İyi ısısız sok direnci.
- Yüksek elektrik dirençliliği-yüksek sıcaklıklarda ve çok yüksek frekanslarda mükemmel elektrik özellikler.
- Mükemmel hacim kararlılığı
- Seramik, kimyasal ve çimento bağlayıcılar için yüksek reaktif yüzey.
- Yüksek tane mukavemeti.
- İyi aşınma direnci.

Yukarıda bahsedilen özellikler tabular alüminanın refrakterler için mükemmel bir hammadde olduğunu gösterir [23].

Tabular alümina refrakterleri yüksek fırın astarlarında, demir çelik endüstrisinde, sürekli döküm hatlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### **2.3.4. Kalsine alümina**

Kalsine alümina içerdiği soda miktarına göre 3 ana grupta sınıflandırılabilir. Normal ve düşük sodalı ısısız olarak reaktif kalsine edilmiş alümina Bayer prosesi ile üretilirken yüksek saflıktaki alümina, alümina temelli tuzların ayrıştırılması ile elde edilir. Kalsine alüminaların ilki normal oranda sodalı kalsine alüminadır. Miktar olarak % 0,1 oranından daha fazla soda içerirken % 90-95 oranındada alümina içerir. İkincisi ise düşük sodalı kalsine alüminadır. % 99,7 oranında alümina içerirken % 0,1'in altındada soda içerir. 3.sınıf kalsine alümina ise yüksek oranda saflığa sahiptir(% 99,99) ve Bayer Prosesi ile değil alümina tuzlarının ayrıştırılması ile üretilir.

Refrakterler çeşitli agregaların ve bağlayıcıların birlikte karıştırılması ile oluşan sistemlerdir. Kalsine alümina refrakterlerin korozyon direncini, mukavemetini, yüksek sıcaklık sürünme direncini ve refrakterliğini iyileştiren bir bağlayıcıdır. Bu alüminalar hacim stabilitesini sağlamak için % 100'e yakın oranda alfa içerir. Fakat aynı zamanda sinterlenme esnasında yoğun bir matriks içerisinde agrega malzemeler ve diğer bağlayıcılarla birlikte etkileşime girer.

Özel refrakterler, optimum yoğunluk ve korozyon direnci elde etmek için daha ince kristallerden yani düşük sodalı alüminalardan daha az oranda faydalanılır.

Fazla miktarda kullanılması, çatlamaya neden olan refrakter ürünlerin büzülmesine neden olabilir. Düşük nemli, az çimentolu ince alümina dökülebilirlerinde faydalı olarak görülen daha düşük oranda su talebine ihtiyaç vardır. Ayrıca düşük sodalı kalsine alüminalar yüksek yaş yoğunluğuna sahiptir [22].

### **2.3.5. Reaktif alümina**

Reaktif alümina tozları, % 99,5 den daha fazla oranda alümina bünyenin içinde bulunduğu ortamlarda göreceli olarak düşük sinterlenme sıcaklıklarında(1550-1600 °C) yüksek sinterleşme yoğunluğunun oluşmasına yardımcı olurlar. Yüksek reaktivite için bayer alüminası saf, ince, küresel hale dönüşmeli ve ayrıca alfa fazından oluşmalıdır. Bununla beraber alümina tozları çok ince olursa, taşıma ve proses problemlerinden dolayı düşük yaş yoğunluğa ve zayıf sinterleşmeye yol açabilir.

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

- Partiküllerin paketlenmesini optimize ederek monolitik refrakterlerin su ihtiyaçlarını düşürürler.
- Kuvvetli seramik bağların oluşumunu sağlayarak dökülebilirlerin aşınma direncini ve mekanik mukavemetini artırır.
- Düşük refrakterliğe sahip diğer süper ince malzemelerle yer değiştirerek yüksek sıcaklıktaki mekanik performansı geliştirir [23].

### **2.4. Magnezya**

MgO'nun ergime noktası 2800°C olup refrakter oksitler arasında en bol bulunanlardandır. Magnezyanın refraktif indeksi 1,74'dür ve kristal yapısı ise diğer tuzlarda da olduğu gibi NaCl yapısına benzemektedir [24].

Alüminadan daha pahalıdır ve oksitleyici atmosferde alüminadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Magnezya yüksek sıcaklıklarda kolayca redüklenebilir ve 2300-2400°C sıcaklıklarda buharlaşır.

Magnezya çok iyi kalsine edilmediği zaman suda ve mineral asitlerinde yavaşça çözünür. Yüksek sıcaklıklarda yoğun magnezyanın mineral asitlerine, asit gazlara ve rutubete karşı direnci yüksektir.

Magnezyanın en önemli mineralleri manyezit, talk, aspest, dolomit, ve spineldir. Doğada periklas halinde az miktarda da bulunmaktadır.

Magnezya yakılmış (tamamen dehidre) halde, bazik open-hearth çelik fırınlarının tabanında çok miktarda kullanılmaktadır. Magnezyanın, pek çok metalle temasda, alüminadan daha az kararlı olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, magnezya potalarının Ni, Fe, Cu ve Pt ergitme için uygun olduğu tesbit edilmiştir.

Magnezya, silika gibi asidik oksitlerle cüruf yapar. Çok az miktardaki empüritelere, MgO'nun yüksek sıcaklıktaki mukavemetini önemli miktarda azaltmaktadır. Magnezya ürünler döküm, ekstrüzyon, presleme ile şekillendirilmektedir.

Refrakter olarak kompleks bir davranış gösterse de, magnezya diğer malzemeler arasında fırın yapımında kullanılan en temel ve en basit malzemedir. Yüksek ergime sıcaklığı, bazik cüruflara karşı direnci, kolay erişilebilirliği, maliyetinin yüksek olmaması nedeniyle magnezya, yüksek sıcaklığa karşı direncin gerekli olduğu genel olarak cam, çimento ve metal endüstrisindeki metalurjik süreçler içinde kullanılır [25].

## **2.5. İndüksiyon Ocakları ve Refrakter Dizayını**

İzabe teknolojisinin ilerlemesiyle elektromanyetik gücün çelik endüstrisinde kullanımı artmıştır. Elektromanyetik güç; EMF çelik yapımı sırasında ısı, karıştırma, akış hızının kontrolü ve eriyik metalin şekil kontrolünü sağlamaktadır ve indüksiyon ocaklarında ergimeyi sağlayan enerjiyi yaratmaktadır [26].

Otuz yılı aşkın bir süredir, indüksiyon ocakları benzerine çok fazla rastlanmayan çokça problem ile karşılaşılmasına sebep olmuştur. Bunun en temel sebeplerinden birisi indüksiyon ocaklarında kullanılan ergitme cihazlarının diğer yöntemlerde kullanılanlara göre farklı olması ve bunun doğrudan refrakter performansını etkilemesidir. Bu farklılıklardan en etkilisi elektriksel olarak yalıtkan olan refrakterlerden geçen elektriksel

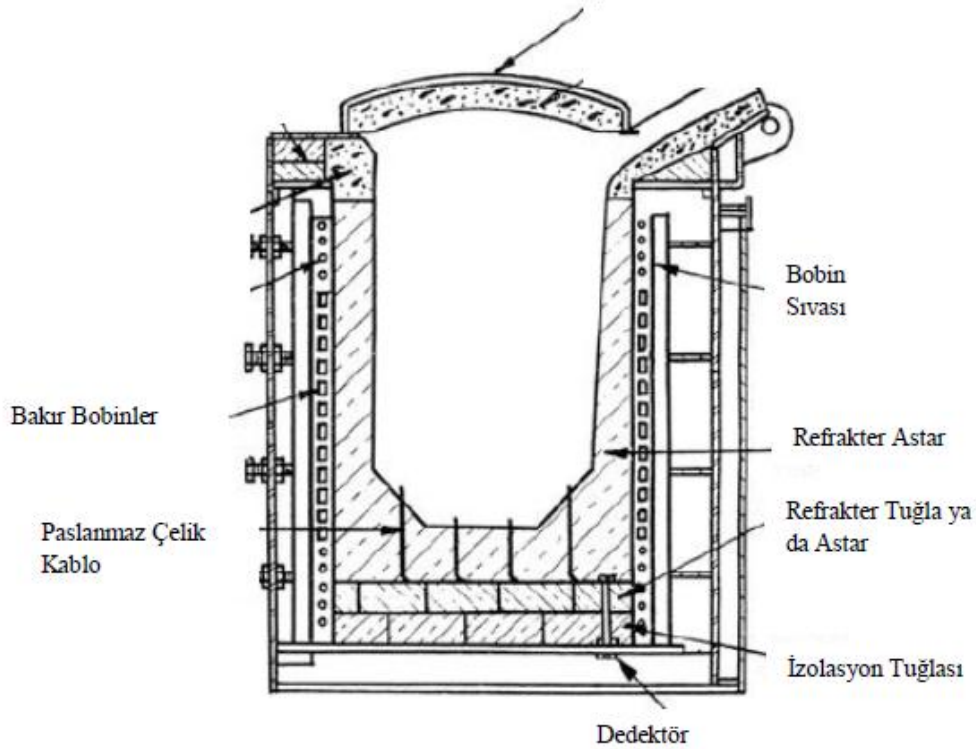


alandır. İndüksiyon ocakları bozunma sıcaklığına herhangi bir uyarı olmadan çok ani ulaşabilirler [27].

İndüksiyon ocakları ergitme için kullanılan cihazlar arasında en kullanışlı olanıdır. Bu tip ocaklar bilgisayar kontrolüne elverişli, elektriksel olarak verimli ve çevresel olarak düşünüldüğünde en çevre dostu olanlarıdır [27].

İndüksiyon ocaklarında ergitme, refrakter astarını çevreleyen bobinlerin üzerinden geçen elektrik akımı ile oluşan manyetik alanın içerisine giren iletkende ısıl gerilmeler oluşturmasıyla gerçekleşir. Bu sistemde hurda, pik demir ve ferro alaşımlar kolaylıkla ergitilebilir. İndüksiyon ocaklarının kullanımda şarj etme, başlatma, durdurma ve yeniden başlatma özelliklerinin kolaylığı bu sistemleri avantajlı kılmaktadır [28].

İndüksiyon ocaklarında Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, bobini koruyucu bobin sıvası olarak bilinen 2,5 - 3 cm kalınlığının sahip bobin koruyucu sıva yer almaktadır. İndüksiyon ocağının iç duvarını oluşturmaktadır ve sıcaklık ile genişleşip soğuyunca çekmektedir. Bobin sıvası olarak kullanılan malzemelerin 1800°C sıcaklığa yarım saat dayanması ve sızmaları engellemesi gerekmektedir [29].



Şekil 2.7. İndüksiyon ocağı

**Kaynak:** Refractory failure in induction furnaces can be limited, 2005

İndüksiyon ocaklarında ergimenin olduğu bölge (kroze) için genellikle 3 farklı astar malzemesi kullanılmaktadır (*Şekil 2.6*). Bunlar genellikle bazik astar olarak magnezya astarlar, asidik astar olarak silika astarlar, nötr olarak da alümina astarlar veya magnezyum alümina spinel astarlardır [29].

İndüksiyon ocaklarında kullanılan astar malzemelerinin başlıca gereklilikleri aşağıda belirtildiği gibidir [30].

- Çelik yapımında 1700°C sıcaklığa kadar demir eritmede 1500-1600°C sıcaklığa kadar refrakter yapısını koruyabilen,
- Eriyik metal ve eriyik cürufa karşı kimyasal kararlılığını koruyabilen,
- İyi ısıl şok ve yüksek sıcaklık dayanımı,
- İyi yalıtkanlık özelliği,
- Düşük maliyet ve düşük çevre kirliliği özelliklerini sağlayabilen malzemeler olmalıdır.

En çok kullanılan refrakter malzemeler yukarıda da belirtildiği gibi magnezyum alüminat spinel, silika ve magnezyadır. Magnezyum alüminat spinelin refrakterlik derecesi 1900°C, silikanın refrakterlik derecesi 1650°C çalışma sıcaklığı 1550°C dir. Silika refrakterler 1500°C sıcaklığın altında iyi ısıl şok gibi özellikler gösterirler ve uzun ömürlüdürler [31]. Ancak *Tablo 2.4*' de görüldüğü gibi SiO<sub>2</sub>'nin FeO ve MnO içerisindeki çözünürlüğünün fazla olması bu tip refrakterlerin tercihini azaltmaktadır. MgO'nun demir çelik endüstrisinde en çok karşılaşılan asidik cürufa karşı olan düşük direnci, alümina ve alümina türevi olan refrakterlere olan talebi arttırmıştır [31,32].

**Tablo 2.4.** Refrakterlerin 1500°C FeO ve MnO içerisindeki çözünürlüğü

FeO		MnO	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0
MgO	%5	MgO	%0
SiO <sub>2</sub>	%40	SiO <sub>2</sub>	%25

**Kaynak:** Katz. S., *Slags' Effects on Cast Iron Production*, 2004, p.5

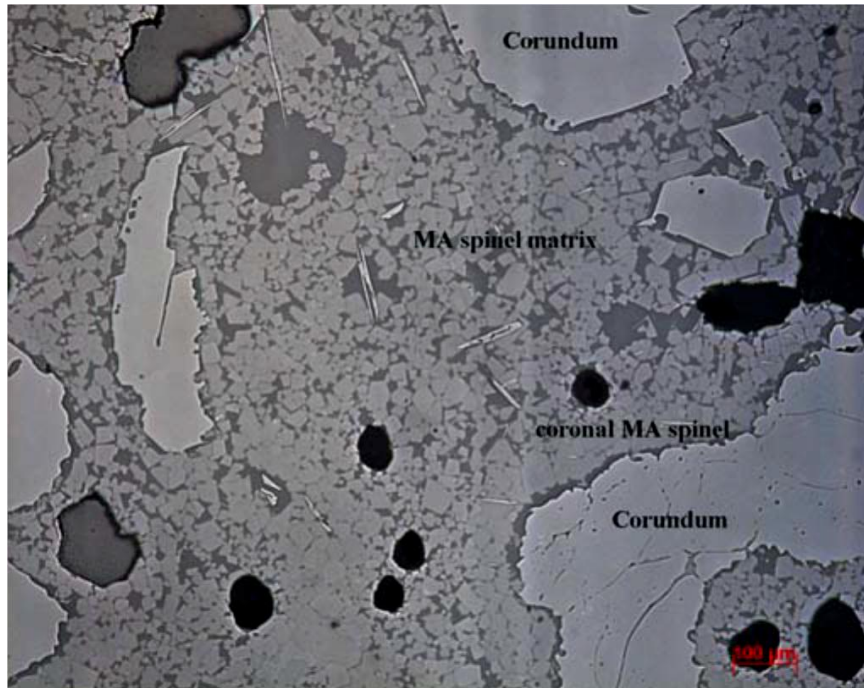
İndüksiyon ocaklarında kullanılan refrakterler uygulama yöntemlerine göre genellikle kuru sarsma harçlarıdır [31]. Demir çelik sektöründe indüksiyon ocaklarına olan yönelim, dökülebilir harçların pazarında da önemli bir genişlemeye sebep

olmuştur. Dökülebilir harçları indüksiyon ocaklarında kullanılan asidik, bazik ve nötr refrakter tiplerinden elde edilmektedir [32].

Demir çelikte sıkça kullanılan kuru harç tiplerinden alümina temelli magnezyum alümina spinel refrakter malzemelerin bileşenleri;

- Korundum (Beyaz ergimiş alümina, kahverengi ergimiş alümina, tabular alümina)
  - Magnezya (sinter magnezya, deniz suyu magnezyası, ergimiş magnezya)
  - Katkılar
  - Kimyasal bağlayıcılar [32].
- olarak ifade edilebilir.

Tane boyutu dağılımına göre sinterlenen alümina temelli spinel refrakterin fırınla temas eden sıcak bölgesinden alınan refrakterin incelenmesinden elde edilen mikroyapı Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Bu yapıya göre agregalar alümina olarak kalmış matris spinel yapısı haline dönüşmüştür [32].



Şekil 2.8. Alümina temelli spinel refrakterin mikroyapı görüntüsü

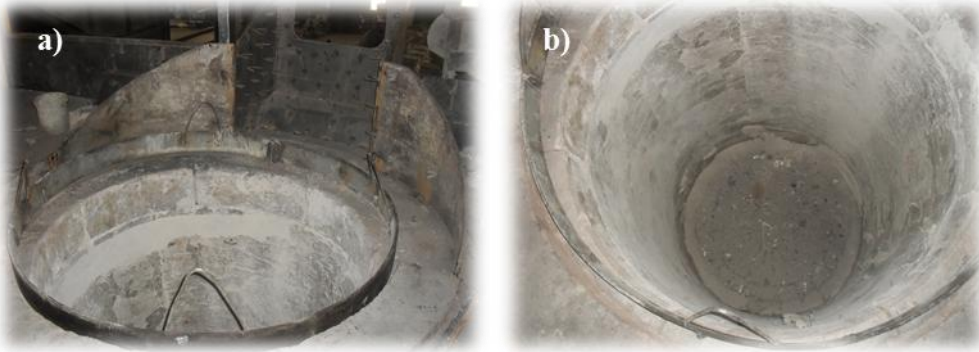
**Kaynak:** Krause.T., Rieke K., *Use of Spinel Forming Dry Vibrating Mixes in 20-40 t Crucible Induction Furnaces* Anonim

### 2.5.1. İndüksiyon Ocaklarında Refrakter Uygulaması

Bilecik Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş' de 25 tonluk indüksiyon ocaklarında uygulanan astarlama talimatı adım adım aşağıda anlatılmaktadır.

#### 1. Adım

- Astarlama işlemine başlamadan önce ocak platformunda hurda parçaları ve söküm astar kalıntıları vb. tüm kirlilikler titizlikle temizlenir. Temizleme işleminin yapılması astarlama performansını olumlu yönde etkilemektedir (Şekil 2.8).



Görsel 2.1. a) Ocak platformu ve b) ocak içinin temizleme işleminden sonraki görünümü

#### 2. Adım

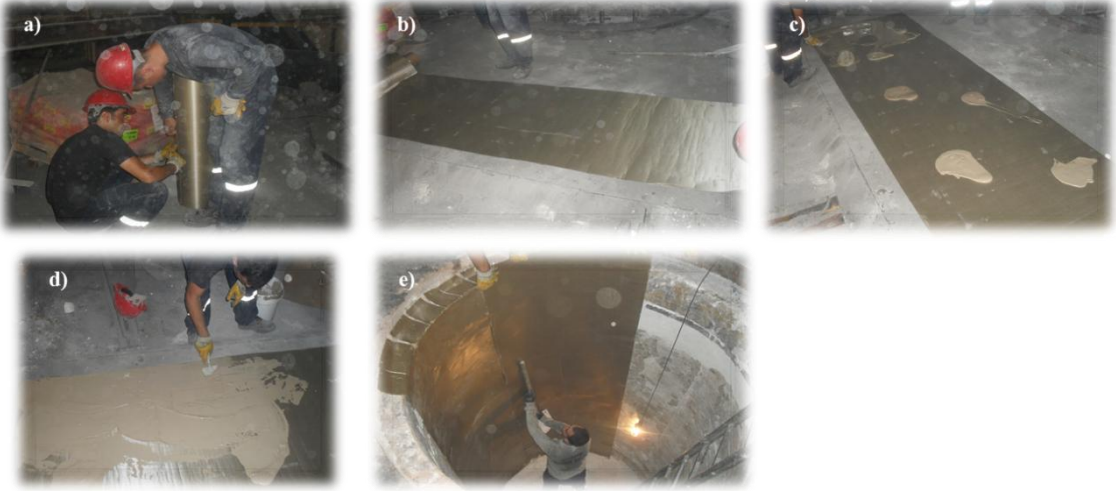
- Ocak yolluğu tasarımı, ergimiş metalin akışı için önemli olup, zamanla deformasyona uğramaktadır. Bu nedenle de ocak söküldükten sonra yolluk kontrol edilir ve deforme olan bölgeleri tamir edilir veya yenisiyle değiştirilir (Şekil 2.9).



Görsel 2.2. Ocak yolluk bölgesi

### 3. Adım

- Ocak duvarının yüzeyine ısı yalıtkanlığı olan ve bobin sıvası ile astar arasında kayma düzlemi oluşturan 310x100 cm boyutunda kesilen 6 adet çift mikanit plaka malzeme ile izolasyon için kaplanır (Şekil 2.10a ve Şekil 2.10b).
- Kaplama işlemi yapılırken mikanit plakanın bir yüzüne mala yardımıyla yapıştırıcı homojen bir şekilde sürülür (Şekil 2.10c ve Şekil 2.10d).
- Ocak duvarlarına sağlam yapışması için elle veya uzun bir tahta blok ile düzeltilir (Şekil 2.10e).



Görsel 2.3. İndüksiyon ocağının duvarına yapıştırılan mikanit izolasyon malzemesi

### 4. Adım

- Ocak tabanı 150x100 cm boyutunda kesilen 2 adet mika plaka ile kaplanır. Taban kaplaması için yapıştırıcı malzeme kullanılmaz (Şekil 2.11).



Görsel 2.4. İndüksiyon ocağının tabanına yerleştirilen mikanit izolasyon malzemesi



### 5. Adım

- Ocak taban merkezine taban anteni yani topraklama çubuğu yerleştirilir. Topraklama çubuğunun indüksiyon ocak altına elektrik bağlantısı yapılır (Şekil 2.12).



Görsel 2.5. İndüksiyon ocağının tabanına yerleştirilmiş topraklama çubuğu

### 6. Adım

- 25 kg'lık torbalarda bulunan taban astar malzemesi, ocak taban yüksekliğine bağlı olarak ocak içerisine boşaltılır (Şekil 2.13a).
- Kürek yardımı ile astar ocak tabanına dağıtılır. Taban astarlama işleminde, taban yüksekliği 30 cm olacak ise 15 cm'lik katmanlar halinde malzeme ile doldurulur (Şekil 2.13b).
- Her bir 15 cm'lik katman çatal ile sıkıştırılır ve dövülür (Şekil 2.13c ve Şekil 2.13d).



Görsel 2.6. İndüksiyon ocağının taban astarlaması

### 7. Adım

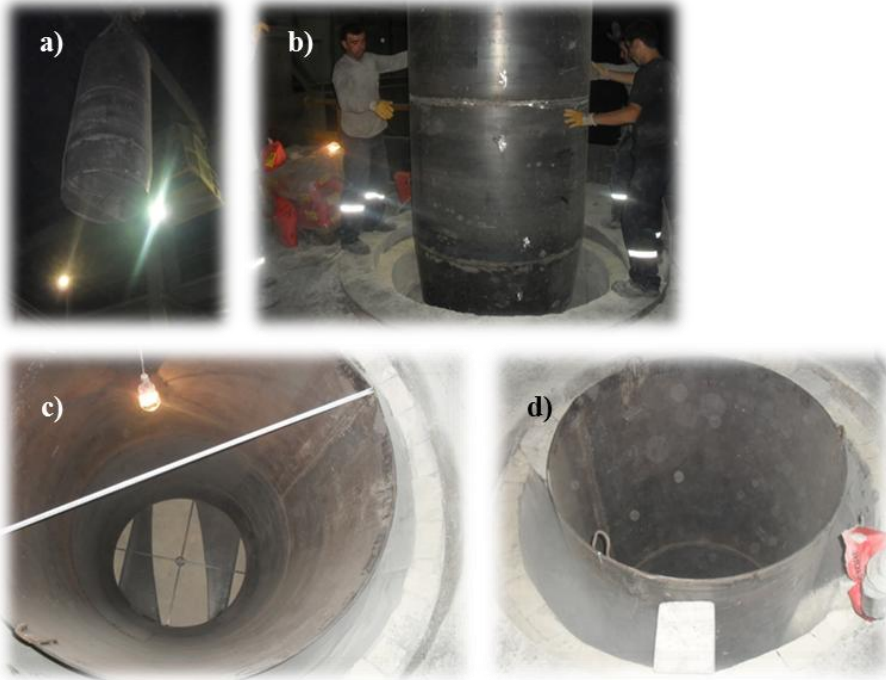
- Taban astarlama işleminde, taban yüksekliği 20cm olacak ise 10 cm'lik katmanlar halinde malzeme ile doldurulur. Tam şablon taban astarlama işlemi bittikten sonra, ocak duvarlarına yakın bölgeler çatal ile şişlenir (Şekil 2.14).



Görsel 2.7. İndüksiyon ocağının tamamlanan taban astarlaması sonrası şişlenen bölge

### 8. Adım

- Ocak şablonu 8 mm kesitinde gaz atma deliği olan, passız ve yağsız olmalı, gerektiğinde kullanmadan önce fırça ile silinip kurutulmalıdır (Şekil 2.15a ve Şekil 2.15b).
- Şablon ocak içerisine yerleştirildikten sonra taban ve ocak ağzından merkezlenmeli, merkezleme blokları ile şablon hareketi engellenmelidir (Şekil 2.15c ve Şekil 2.15d).



Görsel 2.8. İndüksiyon ocağının tam şablon yerleşimi ve merkezlemesi

### 9. Adım

- Ocak içerisine 25 kg'lık astar paketleri tek tek ve kontrollü olarak doldurulmaktadır (*Şekil 2.16*).



**Görsel 2.9.** Şablon kenarlarının astar malzemesi ile doldurulduktan sonraki görüntüsü

### 10. Adım

- Ocak şablon seviyesine kadar astar dolumu yapıldıktan sonra ocak kapasitesine göre değişim gösteren 3 pistonlu yan duvar dövme makinesi ile 5 cm/2 dk hız ile 6 bar'lık basınçla dövülür (*Şekil 2.17*).



**Görsel 2.10.** İndüksiyon ocağının yan duvar dövülmesi

### 11. Adım

- Ocak yolluğu ve üst halkası cam suyu ile karıştırılmış astar malzemesi ile yapılmaktadır. Cam suyunun bağlayıcılık özelliği sayesinde ocak ağzı ve üst halkasına şekil verilerek uygun yolluk ağzı yapılır (*Şekil 2.18*).





**Görsel 2.11.** İndüksiyon ocağının **a)** yolluk yapımı, **b)** üretime hazır hali

## 2.6. Refrakter Malzemelerin Özellikleri

Refrakterlerde önemli olan özellikler şunlardır.

### 2.6.1. Fiziksel özellikler

- Yoğunluk
- Gözeneklilik
- Mukavemet
- Kırılma tokluğu
- Aşınma
- Sürünme

### 2.6.2. Termal özellikler

- Termal genişleme
- Termal şok
- Termal iletkenlik
- Kalıcı lineer genişleme

### 2.6.3. Kimyasal özellikler

- Korozyon/erozyon

### **2.6.1.1. Yoğunluk ve gözeneklilik**

Spesifik amaçlar için üretilen refrakterlerde kullanılan standart test metodlarıyla yoğunluk ve gözeneklilik değerleri tespit edilir. Genel olarak yüksek yoğunluk düşük gözeneklilik ile sağlanır. Ayrıca gaz geçirgenliği, aşınma ve mukavemet gibi fiziksel özellikler doğrudan refrakterin gözeneklilik ve yoğunluğu ile alakalıdır.

Refrakterlerin gözenekliliği, curuf direnci, termal şok direnci gibi diğer özellikleri belirler. Bir refrakterin mekanik mukavemeti ve gözenekliliği üretim sürecinde kalite kontrol faktörlerini belirlemede sık sık kullanılır. Refrakterlerde çeşitli organik maddeler, talaş ve diğer yanabilir malzemelerin kullanılmasıyla porlar oluşturulabilir.

Gözenekliliği arttırmak genel olarak mukavemeti azaltır. Refrakterlerin yapısı; yoğunluk, gözeneklilik, görünür yoğunluk, porların yüzey alanı, porların dağılım ve boyutları tarafından belirlenir [5].

### **2.6.1.2. Mukavemet**

Soğuk ve sıcak mukavemet testleri refrakter sanayinde yaygın olarak yapılmaktadır. Soğuk mukavemet refrakterin taşınmasında ve yerleştirilmesinde önemli iken, sıcak mukavemet refrakterin yüksek sıcaklıklarda nasıl davranacağını belirler. İlk mukavemet gelişimi şekil verme sürecinde meydana gelir.

Şekilli refrakterlerde, malzemenin mukavemet gelişimi genel olarak fiziksel süreçlerde meydana gelir ve bazen refrakter pişirilerek mukavemetin geliştirilmesi sağlanır. Monolitik refrakterlerde, ilk mukavemet gelişimi malzemenin yerleştirilmesi sırasında veya şekil verme sürecinde (ön dökümlü şekiller) gelişirken nihai mukavemeti uygulama sırasında gelişir.

Refrakterler oda sıcaklığında değil, yüksek sıcaklıkta kullanıldığı için son yıllarda yüksek sıcaklık mukavemetine, soğuk mukavemetine kıyasla daha çok önem verilmektedir.

Soğuk basma mukavemeti, soğuk kopma modülü veya sıcak kopma modülü refrakter endüstrisinde ölçülmektedir. Sıcak kopma modülü bir refrakter malzemenin kullanım sırasında performansının en iyi göstergesidir.

**Soğuk basma mukavemeti (ASTM C-133):** Refrakter malzemenin soğuk basma mukavemeti, refrakterin kullanımının yapı içerisinde uygunluğunun bir göstergesidir. Refrakterin içindeki partiküllerin ve ayrıca bağlayıcı sistemin birleştirilmiş bir ölçümüdür.

**Soğuk kopma modülü (ASTM C-133):** Refrakter malzemenin eğilme mukavemetini gösterir ve yapı içerisinde refrakterin kullanımının uygunluğunun göstergesidir. Refrakter ürünün bağlayıcı sisteminin mukavemetini gösterir. Test oda sıcaklığında yapıldığı için, refrakter bir malzemenin yüksek sıcaklık uygulamalarında nasıl bir davranış göstereceğini bu test ile anlamak mümkün değildir [5,33].

### **2.6.1.3. Aşınma direnci (ASTM C-704)**

Refrakter bir malzemenin, yüksek hızdaki partiküllerin refrakter malzemenin yüzeyini aşındırmasına karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Aşınma direnci bağ ve parçacıkların mukavemetini ölçer. Ayrıca malzemenin yüzeyinde akan yüksek hızdaki parçacıklara karşı direnci gösterir. Petrokimya endüstrilerinde kullanılan refrakter malzemelerin, iyi aşınma direnci göstermesi gerektiği aşikardır. Çünkü petrokimya endüstrisinde kullanılan refrakter malzeme kısmen yüksek sıcaklıklarda, yüksek hızda yüzeyine çarpan ince parçacıklara maruz kalır. Dolayısıyla bu parçacıklara iyi bir dayanım göstermesi gerekmektedir. Son yapılan araştırmalarla aşınma direnci ile soğuk basma mukavemeti arasında doğrudan bir ilişki kurulmuştur. Böylece soğuk basma mukavemeti refrakter bir malzemenin aşınmaya karşı direncinin direkt olarak bir göstergesi olduğu kanıtlanmıştır. [5].

### **2.6.1.4. Sürünme direnci ve aşırı süneklilik**

Sürünme ve aşırı süneklilik birbirleriyle bağlantılı olgulardır. Seramik malzemelerde, her ikisi de genellikle  $0,5 T_e$ 'ye eşit veya bundan yüksek sıcaklıklara gereksinim gösterir ( $T_e$  ergime sıcaklığıdır).

Aşırı süneklilik ince taneli çok kristalli malzemelerde yüksek sıcaklıklarda görülen bir şekil değişimi biçimi olarak tanımlanır.

Sürünme malzemelerin sabit yükte belirli bir zaman aralığında süregiden şekil değişimidir. İki önemli sürünme biçiminden biri kafes süreçlerinden kaynaklananlar, diğeri de tane sınırlarından yararlananlardır. Tane sınırları ile ilgili süreçler Nabarro-Herring sürünmesi, Coble sürünmesi, sıvı evre içeren veya içermeyen tane sınırı kayması ve tane veya evre sınırları boyunca süreksizliklerin çekirdeklenmesi ve büyümesidir. Tek kristallerde tane sınırları bulunmaması bu yapılarda yüksek sürünme dayanımı sağlar [34].

#### **2.6.1.5. Kırılma tokluğu**

Darbe deneylerinden, nispeten basit numune ve makineyle, karşılaştırmalı, nitel ve faydalı veriler elde edilebilmektedir. Fakat bu deneyler, kesitlerinde çatlaklar ve kusurlar olan malzemelerin tasarımı için veri sağlayamaz. Bu tür verilerin elde edildiği yer, önceden oluşturulan çatlaklar veya kusurları olan yapı malzemelerinin kuramsal veya deneysel çözümlerinin yapıldığı kırılma mekaniği bilimidir.

Bir malzemenin kırılması, keskin bir çatlağın ucunda olduğu gibi gerilme yoğunluğunun en fazla olduğu noktada başlar.

Çatlağın ucundaki gerilmenin şiddeti hem uygulanan gerilmeye hem de çatlağın boyuna bağlıdır. Çatlak ucundaki ve boyundaki gerilmenin birlikte etkisini ifade etmek için gerilme şiddeti etmeni  $K_I$  kullanılmaktadır. Alt simge 1. çekme deneyinin çatlağın açılmasına yol açtığı 1. tarz deneyin uygulandığını göstermektedir. Bir kenar veya iç çatlağı bulunan, bir eksenli çekme gerilmesi uygulanan metal bir levhada deneysel olarak;

$$K_I = Y\sigma \sqrt{(\pi.a)} \text{ bağıntısı bulunmuştur.}$$

Bağıntıda;

$K_I$  = gerilme şiddet elemanı

$\sigma$  = uygulanan gerilme ( $N/mm^2$ )

$a$  = kenar çatlağı uzunluğu veya iç çatlak uzunluğunun yarısı (mm)

$Y = 1$  basamağında, boyutsuz bir sabittir.

Gerilme şiddeti etmeninin levhanın kırılmasına yol açan dönüşüm değeri, malzemenin  $K_{IC}$  = kırılma tokluğu diye adlandırılır. Bir kenar çatlağı için çatlak boyu  $a$  (veya iç çatlak boyunun yarısı) ve kırılma gerilmesi  $\sigma_f$  cinsinden;

$$K_{IC} = Y\sigma \sqrt{(\pi.a)} \text{ olacaktır.}$$

Kırılma tokluğu( $K_{IC}$ ) değerlerinin birimi SI cinsinden  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 'dir [34].

### **2.6.2.1. Termal genleşme**

Bir malzeme ısıtıldığında hacmi, genellikle sıcaklık artışına koşut biçimde artar. Kristal yapıları katıların açıklanmasında, kararlı konumları etrafında titreşen atomlardan oluşan üç boyutlu bir dizilim, oturmuş bir modeldir. Sıcaklık arttığında atom titreşim genliği, ortalama genlik  $a_0$  çevresinde artar. Ancak yakın konumdaki itme en uzaktaki çekmeden daha güçlü olduğundan, çoğu katı, bakışimsız bir potansiyel enerji içerir ve bu nedenle uyumsuz titreşimler sergiler. Bunun sonucunda çoğu katı, artan sıcaklıkla genişir ve artı değerli bir termal genleşme ( $\alpha$ ) sergiler [34].

### **2.6.2.2. Termal şok direnci**

Termal şok direnci, refrakter malzeme ani sıcaklık değişikliklerine maruz bırakıldığında malzemenin, çatlamadan, kırılmadan ve tabaka tabaka soyulmadan orijinal şeklini koruma kapasitesidir.

Refrakter bir malzeme aşağıdaki nedenlerin birinden veya birkaçının beraber oluşmasından dolayı parçalanabilir;

- Refrakter içindeki tabakalar arasındaki termal genleşme katsayısının farklı olması.
- Refrakter içerisindeki sıcaklık farkları.
- Hacim genişemesinden ötürü astar içinde basma gerilmelerinin oluşması.
- Strese yol açan diğer mekanizmaların varlığı.

Termal şok direnci malzemenin termal iletkenliğindeki ve mekanik mukavemetindeki artış ile artar. Ancak termal genişleme katsayısı artışı ve Young modülündeki artış ile ters orantılı olduğundan ötürü düşer.

Termal şok direncini belirlemek için çeşitli testler yapılabilir. Bunlardan en basiti; refrakter malzemenin 1000-1300°C'ye kadar ısıtılması daha sonra fırın içerisinden alınıp, soğuk su kovanın içerisine atılması ile gerçekleştirilir. Malzemenin bu teste kaç çevrim parçalanmadan dayanabildiği, refrakterin termal şok direnci hakkında kabaca bilgi verecektir

Bir cisim her tarafından soğutulduğunda yüzey boyunca çekme gerilimleri, merkezinde ise basma gerilimleri meydana getirir. Bu tip ısıl işlemler sırasında meydana gelen gerilmeler malzemenin dayanımını aşarsa çatlaklar veya kopmalar meydana getirerek malzemeyi tahrip eder [34].

#### **2.6.2.3. Termal iletkenlik**

Isıl iletkenlik ya da termal iletkenlik, malzemenin ısı iletim kabiliyetini anlatan bir özelliktir. *k* harfi ile ifade edilir. Refrakter malzemelerin ısıyı depolama veya iletme kapasiteleri, fırın astarlarının davranışlarında önemli bir etkiye sahiptir.

Termal iletkenlik birçok refrakter için sıcaklık artışı ile beraber artar. Bununla beraber yüksek kristalin için ürünler sıcaklık artışı ile termal iletkenlik azalır. Örnek olarak magnezya tuğlaları, silikon karbür, alümina verilebilir.

Termal iletkenli ayrıca malzemenin kimyasal ve minerolojik kompozisyonuna, yapısına ve özellikle gözenekliliğe bağlıdır. Gözeneklilik arttığında termal iletkenlik azalır ve ayrıca yüksek gözenekliliği olan refrakterler ısı-yalıtım malzemesi olarak kullanılır.

Grafit, magnezit ve silisyum karbür hariç, birçok refrakter malzeme düşük ısı iletkenliğine sahiptir. [34].

#### **2.6.2.4. Kalıcı lineer genişleme**

Malzemeler yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında yapılarında kalıcı olarak değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler allotropik form değişimlerinde,

kimyasal ve sinterleme reaksiyonlarında ve sıvı faz oluşumunda oluşmaktadır. Malzeme ısıtıldıktan sonra ilk sıcaklığına düşürüldüğünde meydana gelen lineer genleşme, kalıcı lineer genleşme olarak tanımlanmaktadır.

Bu değişim hesaplanırken hacimsel kararlılık ve malzemenin yüksek sıcaklıkta genleşme - büzülme özelliği dikkate alınmaktadır [36].

$$\text{Kalıcı lineer genleşme (\%)} = (\text{son} - \text{ilk uzunluk}) / \text{orjinal uzunluk} \times 100$$

$$\text{Kalıcı hacimsel genleşme (\%)} = (\text{son} - \text{ilk hacim}) / \text{orjinal hacim} \times 100$$

### **2.6.3.1. Refrakterlerin korozyonu**

Seramik malzemeler asit, baz, ergimiş metal, ergimiş ve çözülmüş tuzlar ve endüstriyel atık gazlarına dayanımları ile bilinir. Bununla birlikte her seramik bileşiğin farklı bir kimyasal yapısı vardır ve bu nedenle ancak belirli tür maddelere karşı bozunma dayanımları bulunur. Ayrıca seramikteki yabancı maddeler; bozunma biçimini de önemli bir şekilde etkiler.

Seramiklerin bozunma dayanımı birincil ve ikincil evrelerin kimyasal yapısı, yüzey dokusu, gözeneklilik, koruyucu tabakaların oluşup oluşmaması ve erozyon ya da aşınma gibi süreçler nedeniyle mekanik hasar oluşup oluşmadığı gibi birçok etkene bağlıdır. Belirli bir seramik evrenin bozunma dayanımı ise atomsal bağ dayanımı, yük yoğunluğu ve yüzey etkin bölgelere elektron taşınımı olasılığı gibi etkenlere bağlıdır. Belirli bir ortamda ana evre bozunmaya dirençli olabilir; fakat genellikle tane sınırlarında bulunan ikincil evreler veya yabancı evreler kolaylıkla bozunabilir. Bu yüzden bozunma, düşük direnç gösteren noktalardan başlayıp oyuk veya gözenek oluşumuna neden olabilir. Bunun sonucunda da mekanik dayanım düşer ve sonunda hasar veya kırılma görülür [34].

Katkı maddeleri ve yabancı maddelerde bozunma dayanımını düşürebilir. Örneğin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  birçok aside dayanıklı olmasına rağmen, içine pişirme katkısı olarak eklenen ve genellikle ağırlıkça %1'den daha düşük oranlarda kullanılan MgO asitli ortamlarda taneler arası bozunmaya neden olabilir.

Pürüzlü yüzeyler ve gözenekli bölgeler daha büyük yüzey alanı ve kolay sızma sağlanması nedeniyle genellikle bozunma dayanımı düşürür. Çatlaklar ve açık gözenekler yüksek sıcaklıklar da genelde bozunmayı hızlandırır. Ancak bu genel kuralı bozan önemli aykırılıklar bulunur. Bazı durumlarda yüksek sıcaklıklar sıvıyı

buharlaştırabilir ve eğer seramiğin buhar evresine karşı bozunma dayanımı daha yüksekse bu durumda bozunma dayanımı artabilir.

Çevresel etkenlerin en aza indirildiği vakum veya etkisiz atmosferlerdeki yorulma biçimleri arasında belirgin bir farklılık olduğu, yapılan karşılaştırmalar sonucu anlaşılmıştır. MgO-PSZ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün çevrimsel yorulma yaşamları boşlukta veya etkisiz atmosferlerde havadakinden önemli ölçüde düşük bulunmuştur. Bu sonuçlara göre bu fark havanın veya su buharının gerilme bozunması etkisinden kaynaklanmaktadır [34].

Seramiklerin bozunması veya özelliklerini yitirmesi aşınma veya erozyon altında hızlanır. Bu süreçler koruyucu katmanları hasara uğratabilir, bozunma için yeni yüzeyler oluşturabilir veya bozunma katkılı çatlak yürümesi ya da kırılmanın başladığı yüzey çatlakları oluşturabilir. Bu tür süreçler kaymalı sürtünme veya önemli ölçüde tane çarpması bulunan, yüksek sıcaklıktaki ve bozunduruca ortamlarda önem kazanır.

Malzemelerin atom ölçeğindeki yapısı da bozunmadaki etkenlerden biridir. Kristal yapı malzemelerin aynı bileşimdeki camsı yapılardan farklı bozunma özellikleri olduğu sıkça rastlanan bir olgudur [34].

### ***2.6.3.2. Refrakter cüruf etkileşimi***

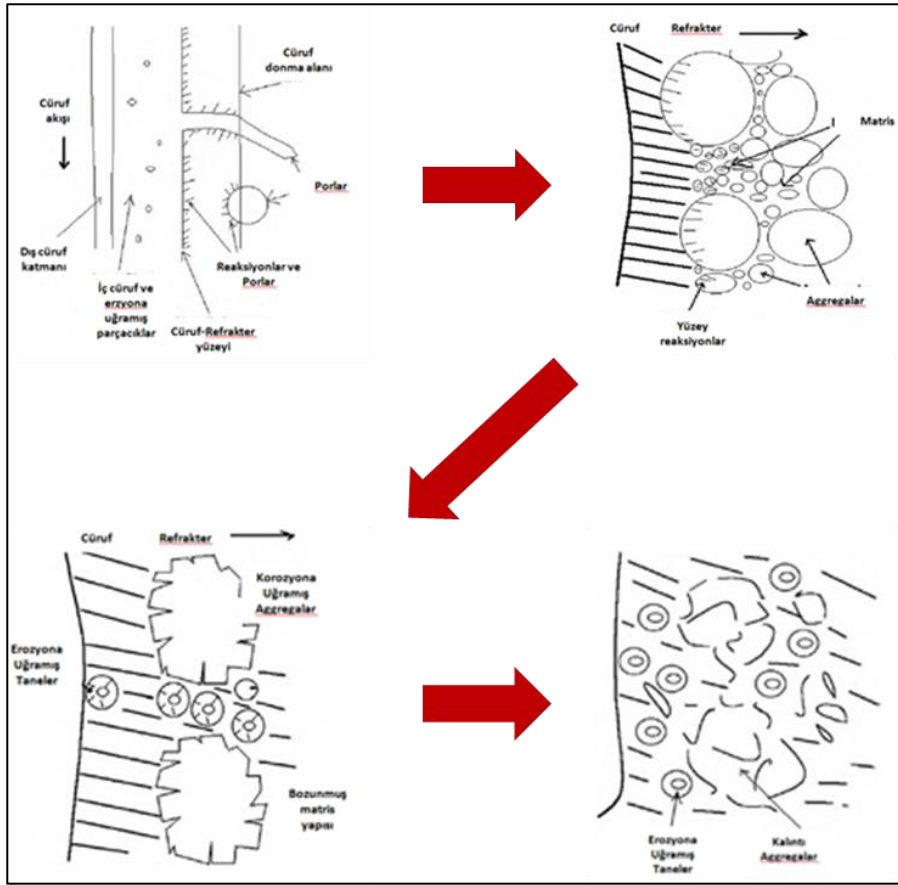
Kimyasal olarak bozunmanın cüruf refrakter etkileşimi ve eriyik metal refrakter etkileşimi olmak üzere iki temel sebebi vardır. Bu iki temel sebepten refrakteri en çok etkileyen refrakterin cüruf ile olan kimyasal etkileşimidir [36].

Cüruf tanımı birçok kişi için bir anlam ifade etmese de metal endüstrisinde çok önemli bir kavramdır, cüruf refrakterler açısından tehlike arz etse de metal üretiminde önemli faydaları bulunmaktadır. Cürufun metal üretiminde sağladığı faydalar;

- Metal ile oksijen temasını keserek oksidasyonu engeller,
- Metal içerisindeki istenmeyen elementleri uzaklaştırılmasını sağlar,
- Metal yüzeyinden ısı kaybını ve skal oluşumunu engeller,
- Sürekli dökümde cüruf metal ile kalıp arasına girerek yağlayıcı gibi davranır ve ısı tahliyesini kontrol altında tutar [36,37].



Refrakterlerin kullanıldığı sıcaklıklar, genel olarak yüksek ve çalışma ortamları koroziftir. Bu korozif ortam genellikle sıvı faz içerir ve bu sıvı fazın refrakterlerle yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girmesi sonucunda aşınma veya refrakter tüketimine yol açan korozyonlar meydana gelir. Korozyonun meydana gelmesine neden olan temel unsur kimyasal olarak aktif cüruf fazıdır [39]. Refrakter korozyonu sırasında meydana gelen fiziksel değişimler de korozyonun ivmelenmesine sebep olan mekanizmalardır. Refrakterlerde korozyonun anlaşılması için iki ayrı yaklaşım vardır ilk yaklaşım faz diyagramları detaylı olarak ele alınmadan korozyonun fiziksel olarak açıklanması. İkinci yaklaşım ise korozyonun hem fiziksel hem de faz diyagramlarıyla ele alınmasıdır. Şekil 2.8’de refrakterin cüruf ile olan ilişkisi görsel olarak anlatılmıştır [39].



Şekil 2.8. Ocak astarın korozyon ve penetrasyon mekanizması

**Kaynak:** Brosnan, D.A., "Corrosion of Refractories", Refractories Handbook, Marcel Decker Inc., New York, ABD, 2004, p. 39-78

Şekil 2.19’de ilk olarak refrakterin cürufle olan ilişkisi gösterilmiştir. Refrakter cüruf ara yüzeyinde korozyona sebep olan kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Yapıda bulunan porlar cürufun refrakterin içine penetrasyonun kolaylaştırarak, korozyonun refrakter derinliklerine taşınmasına yol açmaktadır.

Korozyonun birinci aşamasında cüruf refrakter yapısında yer alan matris tanecikleri ve agregalar kimyasal olarak tepkimeye girerler, ikinci aşamada matris taneciklerinin kimyasal reaksiyonlar sonrasında tamamına yakını bozunur, agregaların ise yüzeyinde meydana gelen tepkimeler ilerlemiştir. Ancak agregalar halen yapılarını önemli derecede korumaktadırlar, korozyonun üçüncü aşamasında ise artık agregalar da kimyasal reaksiyonlar sonrasında bozunmuşlardır ve refrakterin korozyon sonrasında bozunması tamamlanmıştır [39].

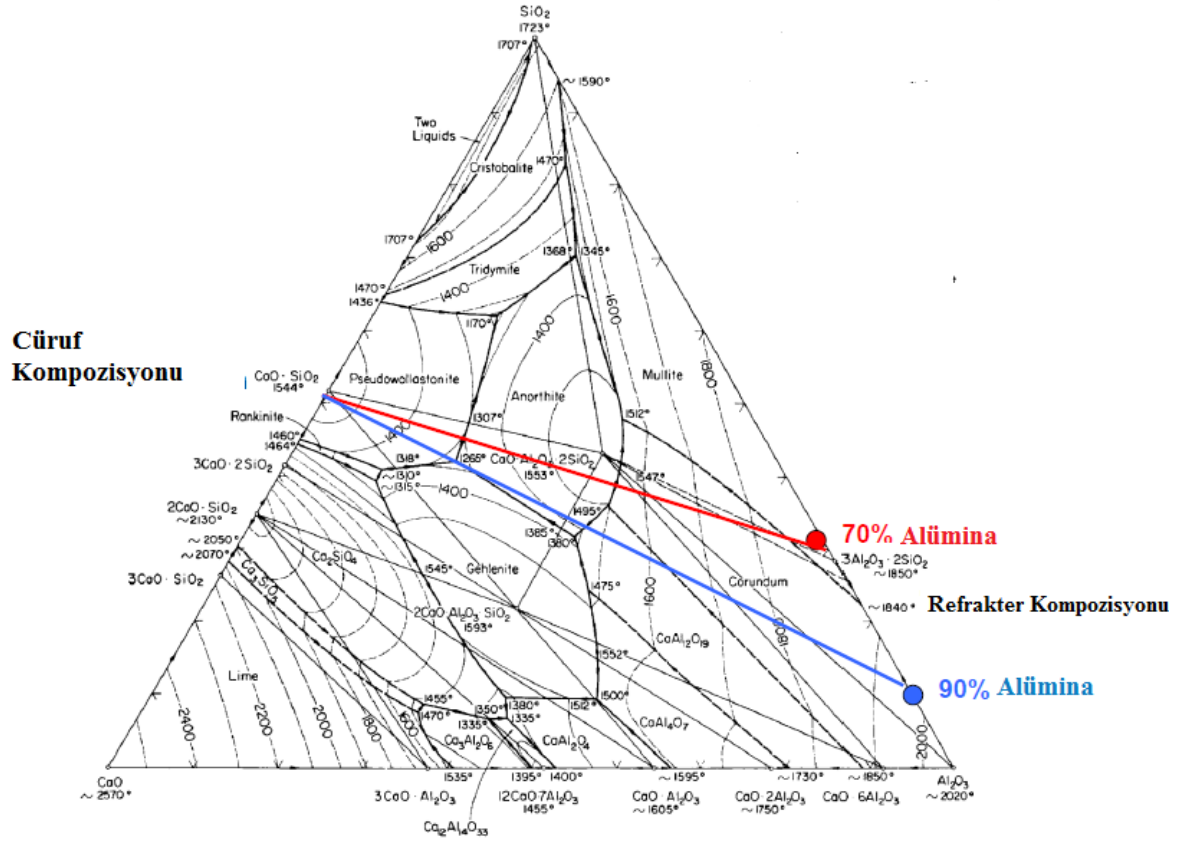
Korozyon, kimyasal olarak asidiklik ve baziklik ile açıklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda asidiklik ve baziklik kavramları malzeme içerisindeki SiO<sub>2</sub> ve CaO ile açıklanabilir. CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1 den büyükse yapı bazik, küçükse asidik olarak nitelendirilir. Asidik malzemeler asidik cüruflarla bazik malzemeler bazik cüruflarla uyum içerisinde çalışabilir. Ancak yüksek sıcaklıklarda çalışılan birçok durumda asidiklik ve bazikliği açıklamak için daha kompleks formülasyonlar gerekir [39].

Asidiklik baziklik kavramı ile ilgili olarak endüstride B<sub>3</sub> ve B<sub>4</sub> oranlarında kullanılmaktadır. B<sub>3</sub> ve B<sub>4</sub> oranlarının hesaplaması aşağıdaki eşitliklerle yapılır. B<sub>4</sub> oranı hesaplanırken FeO ve MnO % 5'in altında olduğu zamanlarda eşitlik içerisinde kullanılır [40].

$$B_3 \text{ oranı} = (\text{CaO } \%) / (\text{SiO}_2 \% + \text{Al}_2\text{O}_3 \% + \text{TiO}_2 \%)$$

$$B_4 \text{ oranı} = (\text{CaO } \% + \text{MgO } \%) / (\text{SiO}_2 \% + \text{Al}_2\text{O}_3 \% + \text{TiO}_2 \%)$$

Genellikle kimyasal korozyon davranışını anlayabilmek için faz diyagramları kullanılmaktadır. Faz diyagramının bir köşesine refrakter içerisinde baskın olarak bulunan faz yerleştirilir, diğer iki köşesine CaO ve SiO<sub>2</sub> konularak oluşacak reaksiyonlar belirlenir. Şekil 2.20'de verilen üçlü faz diyagramında gösterildiği gibi refrakter kompozisyonundan cüruf kompozisyonuna doğrusal bir çizgi çizilir ve sıcaklıklara göre oluşan fazlar belirlenir, bu fazların erime ve bozunma sıcaklıklarına göre refrakterin cürufla olan kimyasal ilişkisi açıklanır [39].



Şekil 2.9.  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  üçlü faz diyagramı ve literatürde verilen cüruf-refrakter kompozisyonları

**Kaynak:** Shaw, K., *Refractories and Their Uses*, Applied Science Publishers, Londra, İngiltere, 1972.

Cüruf refrakter ilişkisini anlayıp cürufa karşı önlemler alınabilmesi için cüruf kompozisyonun iyi anlaşılıp, refrakter malzemelerin kompozisyon dizaynının iyi yapılması gerekmektedir, aynı zamanda cüruf modifikasyonu da refrakterlerin korozyon direncini arttırmada izlenebilecek yollardan bir tanesidir [38,39].

Refrakterlerin korozyonunda cüruf çok önemlidir ancak yalnızca cüruf açısından korozyonu ele almak doğru değildir. Refrakterin demir çelik endüstrisinde eriyik metal ile olan ıslatma ve penetrasyon ilişkisi, cam endüstrisinde eriyik cam ile olan ilişkisini de değerlendirmek gerekmektedir. Ayrıca refrakterlerin çalıştığı ortamdaki gaz atmosferi ve gazlarla olan geçirgenlik ilişkisi de önemlidir [38].

### 2.6.3.3. Cüruf ergime sıcaklığı

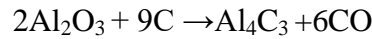
Cürufun ergime ve katılma noktası çalışılacak sıcaklıkları belirlemede önemlidir. Karmaşık çok bileşenli yapılarda cürufun ergime ( $T_{liq}$ ) sıcaklıklarını hesaplamak için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Karmaşık yapılarda hesaplamalar kolay olmayacağı için hesaplamalar deneysel olarak da desteklenebilir. Bazı özel cüruf türleri için  $T_{liq}$  kompozisyonlarına bağlı olarak aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi hesaplanabilir [38].

$$T_{liq(K)} = 1464 + 11.4\%SiO_2 - 11\%CaO + 4.2\%Al_2O_3 + 5.7\%MgO - 10.1\%Na_2O - 15.8\%K_2O \\ + 1.9\%Fe + 8.3\%Fe_2O_3 + 11.6\%MnO$$

### 2.6.3.4. Bazı önemli seramiklerde bozunma dayanımı

$Al_2O_3$ :  $Al_2O_3$  bozunma dayanımı nedeniyle en yaygın kullanımı olan seramiklerdendir. İnorganik ve organik asitlere, ergimiş ve çözülmüş tuzlara, zayıf alkali çözeltilere, susuz amonyak, hidrojen sülfür, hidrokarbonlar, organik ve inorganik sülfürler, ergimiş Sr, Ba, Na, Be, Fe, Co, P, As, Sb, ve Bi ve serbest molekül durumundaki hidrojen gibi maddelere karşı bozunma direnci yüksektir. Buna karşın hidroflorik asit, ergimiş veya kuvvetli sıcak alkaliler, ergimiş Al, Ti, Zr, Si, ve florürler ve bazı hidrürler  $Al_2O_3$ 'e hızlıca bozundurulabilir.

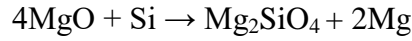
Alümina yüksek sıcaklıklarda su buharı, C ve Mg ile tepkimeye girer. Serbest C ile olan tepkime şöyledir,



Serbest C ile ve bu tepkimenin serbest tepkime enerjisi ile 443,8 cal/mol değerindedir. Yine bu tepkimede olduğu alümina,  $CaC_2$ , ZrC ve TiC ile indirgenebilir, fakat SiC ile (en az 1850°C'ye kadar sıcaklıklarda) indirgenemez. Alüminanın tane sınır bileşimi bozunma direncine önemli etkide bulunabilir. SEM incelemeleri asit ve kostik (yakıcı) soda çözeltisinin bozundurucu etkilerinin tane sınırlarında başladığını göstermiştir. Bileşimde  $SiO_2$  bulunması  $Al_2O_3$ 'ün korozyon direncini düşürür.  $SiO_2$

oranı önemlidir. SiO<sub>2</sub> oranında milyonda 100 ve milyonda 290 arasındaki küçük farklılık bile korozyonda ölçülebilir bir artışa yol açmıştır [34].

**MgO:** Magnezya (MgO) kısmen bazı baz özelliğindedir. Bu nedenle alkalilere ve alkali karbonatlara karşı kimyasal direnci yüksektir. Buna karşın çoğu asit magnezyaya karşı etkilidir. Fosforik, borik, hidroflorik, ve silisik asitler MgO ile tepkimeye girip suda çözünmeyen tuz katmanları oluşturur. Bu tür katmanlar, örneğin MgF<sub>2</sub> magnezyayı oda sıcaklığında daha fazla korozyona uğramasından korur. Yüksek sıcaklıklarda SiO<sub>2</sub> ve birçok asidik silikat MgO'yu etkiler. MgO, ergimiş Fe, Zn, Pb, Sn, Cu, Ni, Pt, U, Zr ve Th alkali metallerine dirençlidir. Öte yandan Si ile tepkimeye girer ve forsterit oluşturur,



Benzer olarak Mn ve MnO de MgO ile tepkimeye girer. MgO yüksek sıcaklıklarda ve grafit direnç kullanılan fırınlar gibi indirgeyici ortamlarda kolayca indirgenir. Yüksek aralıktaki MgO, ergimiş metaller ve alkali ve kurşun buharlarına yüksek direnci nedeniyle 2200 °C'ye kadar ergitme ve ısıl işlem uygulamaları için uygun bir malzemedir [34].

## 2.7. Karakterizasyon Çalışmaları

### 2.7.1. Yığın yoğunluk ve görünür gözeneklilik

Birçok seramik malzeme birden daha fazla kristalin fazla birlikte, genellikle kristal olmayan bir faz içerir. Bu fazların herbiri atomların bulunmasına ve atomların paket düzenine göre farklı yoğunluk değerlerine sahiptir. Ayrıca mikroyapılarda gözeneklilik bulunur. Kristalografik yoğunluğu, farklı çeşit fazlar içeren bir poroz malzemeyi karakterize etmek için kendi başına yeterli değildir. Bu durumda *yığın yoğunluğu*, *B*, kullanılır.

$$B = \text{kütle} / \text{yığın hacim}$$

$$B = \text{kütle} / (\text{katı hacmi} + \text{gözeneklilik hacmi})$$

Yığın yoğunluk çeşitli yöntemlerle ölçülebilir. En basit yöntem malzemenin boyutlarının ölçülerek, hacminin bulunması ve bulunan değer in kütle ye oranının bulunmasıdır. Bu yöntem basit şekilli (küp, silindir, vb.) malzemelerin yığın yoğunluğunun bulunmasında kullanılabilir.

Basit bir geometrik şekli olmayıp kompleks şekillere sahip malzemelerin yığın yoğunluğunu hesaplamada Arşimed prensibinden faydalanılır. Hacim, malzemenin kuru ağırlığından, su içindeki asılı haldeki tartılmış ağırlığının çıkarılmasıyla bulunur. Yüzeyinde gözeneklilik içermeyen malzemeler su içine daldırılır. Yüzey gözenekliliği içeren malzeme deneyde kullanılacaksa yüzeydeki poroz kısımları vaks ile kaplanmalıdır. Diğer bir teknik ise, yığın yoğunluğun, açık gözenekliliğin, su emiliminin ve görünür spesifik yerçekiminin bulunmasına imkân sağlar. Prosedür ilk olarak malzemenin kuru ağırlığının (D) ölçülmesi ile başlar. Daha sonra numune su içine konularak 5 saat boyunca kaynatılır ve ardından su içinde 24 saat boyunca soğutulur. Hava içindeki ıslak ağırlık W ve malzemenin su içindeki asılı ıslak ağırlığı S değerleri ölçülür. Aşağıdaki özellikler bu değerlerle hesaplanabilir [41].

$$\text{Dış hacim } V = W - S$$

$$\text{Yığın yoğunluk } B = D / V$$

$$\text{Görünür gözeneklilik } P = ( W - D ) / V$$

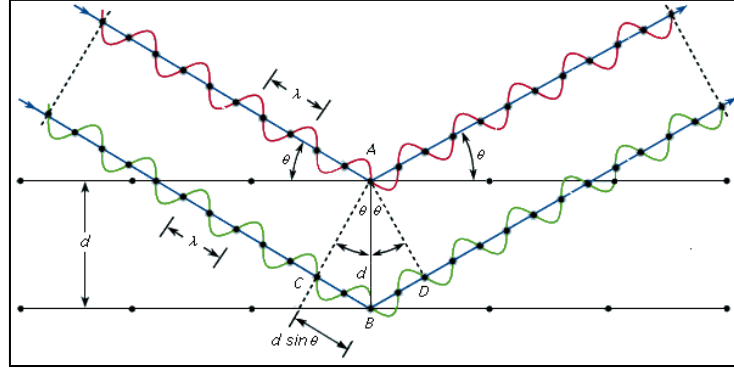
$$\text{Su geçirmez malzemenin hacmi} = D - S$$

$$\text{Görünür spesifik yerçekimi } T = D / ( D - S )$$

$$\text{Su emme } A = ( W - D ) / D$$

### 2.7.2. X-Işını analizi (XRD)

X-ışını kırınımı, koşut X-ışınlarının belirli kristal kafesler tarafından kırınım a uğratılmasına dayanan geleneksel bir bileşim inceleme yöntemidir (Şekil 2.10). Kırınım Bragg yasasına uyar.



Şekil 2.10. X-ışını kırınımı

**Kaynak:** *Seramik Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayın No:895, p. 243-425.*

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Burada  $n$  Bragg yansımasının düzeyini gösterir ve çoğu hesaplamada bire eşit alınır (birinci derece yansıma).  $\lambda$  kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu,  $d$  kafes düzlemleri arası uzaklığı ve  $\theta$ , X-ışın demetinin geliş açısını verir [34].

Kırınım iki yolla toplanabilir:

- kameralar
- kırınım ölçer

Belirli uygulamalar için çeşitli kameralar geliştirilmiştir. *Laue yöntemi* incelenecek bileşiğin veya alaşımın özenle oluşturulmuş tekil kristalini kullanır. Bragg denklemi X-ışını kullanılması ve böylece kesintisiz bir  $\lambda$  aralığının aynı anda uygulanması yoluyla geçerli kırınım. Kristal durağandır ve uygun sürede ışın uygulanması sonunda film üzerinde kırınım noktaları oluşur. Kırınım dokusundan kristal yapısı, birim kafes boyutları ve (kısmen ya da tamamen) uzay kümesi saptanabilir. Laue yönteminin esas uygulama alanı kristal yönelimi ve niteliğinin saptanmasıdır. İki tür Laue kamerası bulunur ve bunların ikisinin de yapımı kolaydır.

Geçirme kamerası bir koşutlayıcı bir tekil kristal örnek tutucu ve ışık sızdırmayan bir film tutucu kutudan oluşur. Beyaz ışınım örneğe vurduğunda bunun bir bölümü malzemeden geçer aynı zamanda kırınım gerçekleşir. Kırınan ışınlar film üzerine kristalden farklı uzaklıklarda düşer ve bu, farklı boylarda elips biçimli noktalar oluşmasına neden olur. Bu yöntemle iyi sonuçlar elde etmek için örnek ince olmalı ve soğurması az olmalıdır. Geri yansıtma kamerası geçirme kamerasına benzer ancak kutu

hem filmi hemde koşutlayıcıyı tutar. Bu yöntem öncekine göre daha uzun pozlama süreleri gerektirir. Geri yansıtma kamerasından elde edilen kırınım noktaları daha daireseldir. Geri yansıtılmalı Laue yöntemi; iki Laue yöntemi arasında daha çok kullanılmaktadır çünkü özel bir örnek aramayı gerektirmez ve örnek kalınlığı da önemli değildir [34].

Toz kamerası bir yanında bir koşutlayıcı bulunan silindirik yapılı bir kutu, zıt yönde bir ışın yakalayıcı ve silindirin iç tarafına sarılmış bir film şeridinden oluşur. Örnek genellikle ince tozların plastik veya ince bir cam tüp içine konmasıyla veya yapıştırıcı kullanarak silindirik biçiminde hazırlanır. Koşutlanmış tek renkli X-ışın demeti örnek üzerine düşer ve her biri minicik bir kristal olan tozların kırınım konumunda duran, Bragg yasasına göre ışını kırınıma uğratar. Kırınan ışınlar yarı açısı  $2\theta$  olan ve doruk noktası örnek olan bir koni oluşturur. Çeşitli kırınım konilerinin kesişimi çeşitli (h,k,l) Miller göstergesine karşılık gelen bakışlımlı eğrilerdir ve bunlardan d uzaklıkları hesaplanabilir. Şimdiye kadar incelenen çoğu kristal yapılı malzemenin X-ışını toz kırınım dokusu ile ilgili temel değişkenler bir dizi tanımlı kartında toplanmıştır ve JCPDS (Joint Comitee for Powder Diffraction Standarts) dizini adı verilir. Bu dizinde verilen d değerleri ile ölçülen d değerleri karşılaştırılarak bilinmeyen bir malzemenin ne olduğu saptanabilir [34].

### **2.7.3. X-ışınları floresansı (XRF)**

X ışınlarının bir örnekle etkileşimi, yeni X-ışınlarının yanısıra fotoelektronlar da açığa çıkarır. Gelen X-ışınları ile üretilen X-ışınlarının çözümlemesinde X-ışını algılayıcıları (EDİ ve DDİ) kullanılabilir. Düşük atom ağırlıklı öğeler (H, He, Li) XRF ile saptanamaz ama diğer tüm öğeler saptanabilir. Işın demetinin çapı göreceli olarak büyük olsa da (150  $\mu\text{m}$ -1 mm arası), bu yöntemin X-ışını salınım izleme ölçümüne göre üstünlüğü elektrik birikimi sorunlarının ortadan kalkmasıdır. Işın demeti, mikro ışın elde edilecek şekilde odaklandığında 10 $\mu\text{m}$  düzeyinde yanal çözünürlük de elde edilebilir. XRF, pişmemiş veya pişmiş parçaların hacimsel bileşim çözümlemesi için kullanışlı bir yöntemdir [34].



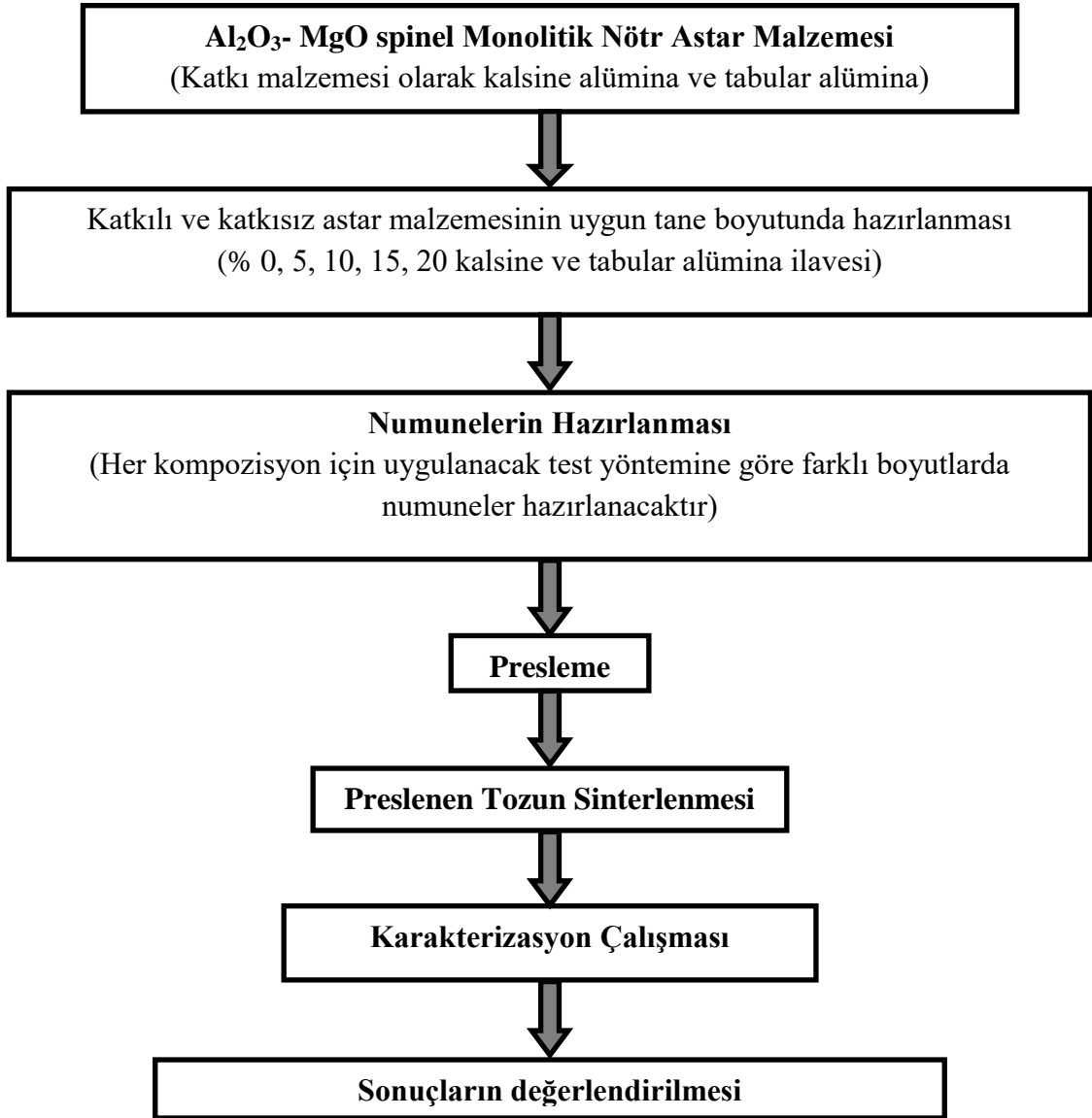
#### 2.7.4. Tarama Elektron Mikroskopuyla İnceleme

Tarama elektron mikroskobu (SEM) yüksek büyütmede mikroyapısal inceleme için çok elverişli ve çeşitli üstünlükleri olan bir araçtır. SEM yönteminde saç teli kalınlığında bir W tel, bir LaB<sub>6</sub> uç veya bir alan salım tabancası tarafından üretilen bir elektron ışını kullanılır. Elektronlar boşlukta yüksek gerilim alanı (1-50 kV) içinde hızlandırılır. Işın, örnek üzerine elektromanyetik mercekler kullanılarak 1-2 nm büyüklüğünde bir nokta oluşturacak şekilde odaklanır ve tarama sargıları ile incelenen örnek yüzeyinde taranır. İkincil elektronlarla 1-50 nm düzeyinde bir çözünürlük elde edilir. Elektron kaynağından gelen elektronlar ya esnek olarak saçılır ve geri saçılmış elektronlar üretir veya örnek ile etkileşir. Bu etkileşimler X-ışınları ve ikincil elektronlar adı verilen yeni elektronlar üretebilir. Tüm bu salımlar, algılayıcılar tarafından toplanır. Bu veriler işlenir ve malzeme hakkında çeşitli bilgiler elde edilebilir. Özellikle geri saçılmış elektronlar üç boyutlu biçimsel bilgi sağlar. Örneğin yüzey düzensizlikleri, tane sınırları, çatlaklar, gözenekler ve karma malzemelerde yüzeyden çekilip çıkarılmış lif veya iğnecikler optik mikroskopla gözlenebilenden çok üstün bir alan derinliği ile gözlenebilir [34].

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

#### **3.1. Kompozisyon Tasarımı**

Farklı numunelerin oluşturulduğu nötr astar kompozisyonları *Şekil 3.1*'de belirtilen akım şemasına göre hazırlanmıştır. Her bir basamakta hazırlanan karışım dışarıdan kirlilik yaratacak etkilerden korunmuştur. Oluşturulan numunelerin boyutları, basılan malzeme miktarı ve uygulanan basınç miktarı parametrelerine dikkat edilmiştir. Kalsine ve tabular alümina ilavesi yapılan numunelere K ve T kodlaması yapılarak, farklı % ilavelerinde bu kodlar K1/T1, K2/T2, K3/T3, K4/T4 numuneler belirlenmiştir.



Şekil 3.1.  $Al_2O_3$  -  $MgO$  spinel monolitik astar üretim akım şeması

% 81  $Al_2O_3$ , %16  $MgO$  içerikli BDÇ'de ocak astarlaması için kullanılan Piromet marka nötr astarın ayrıntılı kimyasal bileşimi *Tablo 3.1*'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.1.** Katkılandırma yapılan nötr astar kimyasal analizi

<i>Piromet Nötr Astar Kütlece % Bileşimi</i>								
$Na_2O$	$MgO$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$CaO$	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$	A.Z.
0,26	16	81,92	0,92	0,03	0,42	0,04	0,33	0,09

Bu çalışmada literatürde de mevcut olan  $Al_2O_3$  - MgO spinel monolitik astara kalsine ve tabular alümina ilavesi ile farklı kompozisyonlarda numuneler hazırlanmıştır. Oluşturulan numuneler preslenmeden önce karıştırılmış daha sonrada 100 bar basınçta preslenmiştir.



**Görsel 3.1.** Preslenen astar numuneleri

Presleme işlemi yapılırken numune içerisinde boşluk kalmamasına dikkat edilmiştir. Hazırlanan numuneler katkı oranlarına göre kodlanmıştır (*Şekil 3.2*). Sonrasında sinterleme işlemi için  $10^{\circ}C/dk$  hızla  $120^{\circ}C$  ye çıkılıp 30 dk bekleme yapılmıştır. Sonrasında  $7^{\circ}C/dk$  hızla  $1600^{\circ}C$ 'ye çıkılarak 45 dk bekletilmiştir. Bekleme işleminden sonra fırın kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır.

### **3.2. Söküm Ocak Astarı Faz Karakterizasyonları**

Söküm ocak astarının faz karakterizasyonu yapılırken alınan 5 farklı bölge numunesi havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Kristalizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra oluşan fazları belirleyebilmek için X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.



**Görsel 3.2.** Söküm astarı için XRD numuneleri

Şekil 3.3'deki astar kesiti resminde belirtilen 5 farklı noktadan alınan numunelerin XRD ve XRF yöntemi ile kimyasal ve faz analizi yapılmıştır.

### 3.3. Farklı Cüruf Türlerinin Kimyasal Analizi

BDÇ'de ergitilen hurda kompozisyonu sonucu indüksiyon ocaklarında oluşan cüruf numunelerinin astar aşındırma etkisini incelemek için baziklik değerleri hesaplanmıştır (Şekil 3.4).



**Görsel 3.3.** XRF yöntemi ile analizi yapılan farklı cüruf türleri

### 3.4. Yoğunluk ve Su Emme Karakterizasyonu

Sinterleme işleminden sonra numunelerin ağırlığı sabit kalıncaya kadar etüvde kurutulmuş olup hassas terazide tartımları yapılmıştır ( $W_K$ ). Daha sonra numuneler kaynayan su içerisine atılmıştır. 4 saat süresince kaynatma işlemi devam etmiş,

sonrasında oda sıcaklığına indirilmiştir. Daha sonra numuneler sudan çıkarılıp, yüzeyindeki su kağıt havlu yardımıyla silinmiştir ve hızlı bir şekilde terazide tartımları yapılmıştır ( $W_D$ ). Elde ettiğiniz bu verileri kullanarak su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Su emme (\%)} = (W_D - W_K) / W_K \times 100$$

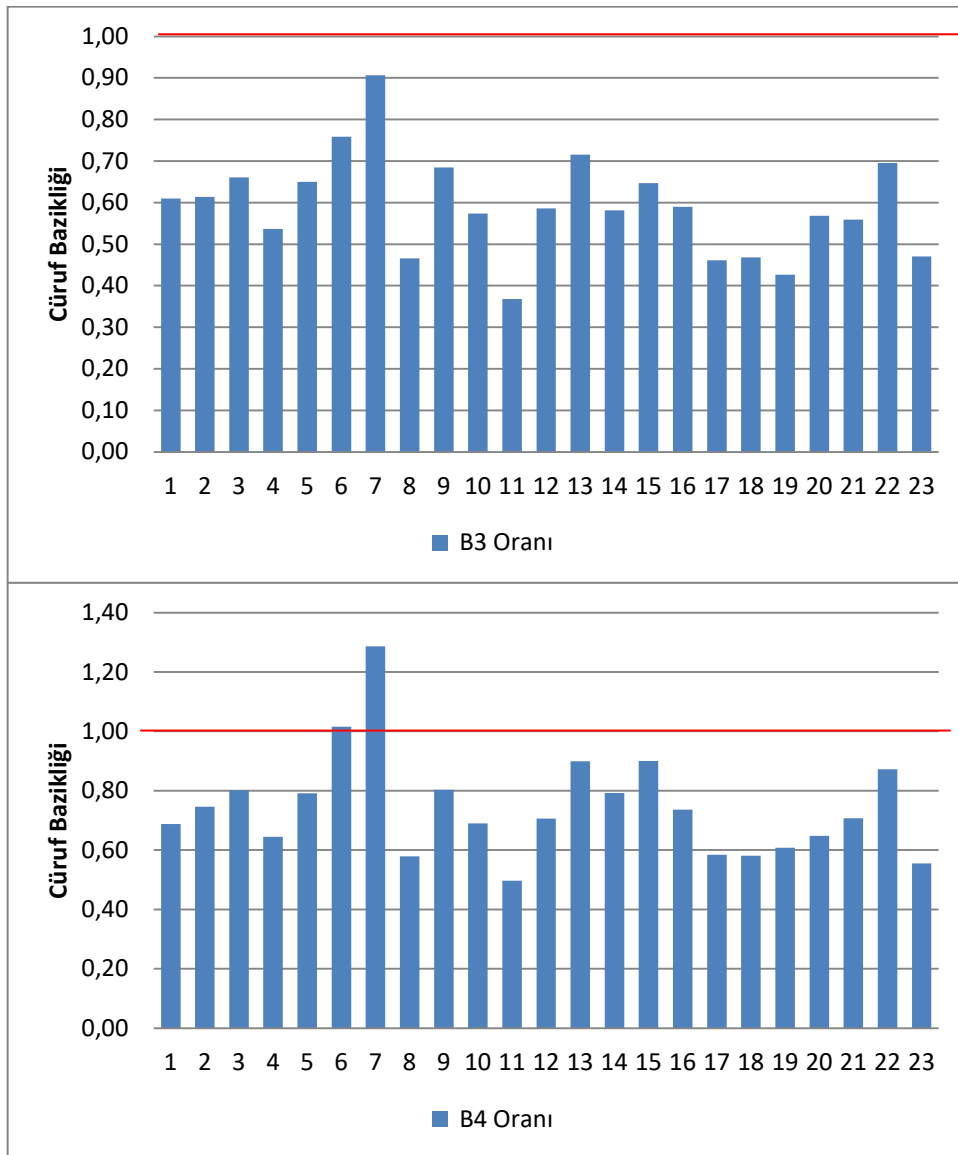
$W_K$  = Kuru numunenin havadaki ağırlığı (g)

$W_D$  = Su emdirilmiş (doymuş) numunenin havadaki ağırlığı (g)

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. Cüruf Kimyasal Analizi ve Sonuçları

Bilecik Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş 'de indüksiyon ocağı ile hurda ergitmesi yapılırken farklı kompozisyonlara sahip hurdalardan farklı kimyasal kompozisyona sahip cüruf lar oluşur. Bu nedenle cüruf bazikliğini hesaplayabilmek 23 farklı cüruf örneklerinin analizi yapılmıştır (Tablo 4.1).



Şekil 4.1. Farklı cüruflara ait B3 ve B4 oranı

*Tablo 4.1*'de gösterilen kimyasal analizler XRF yöntemi ile hesaplanmış olup *Şekil 4.1*'de gösterilen  $B_3$  ve  $B_4$  oranları BDÇ'den alınan 23 farklı cürufa göre hesaplanmış oranlardır.



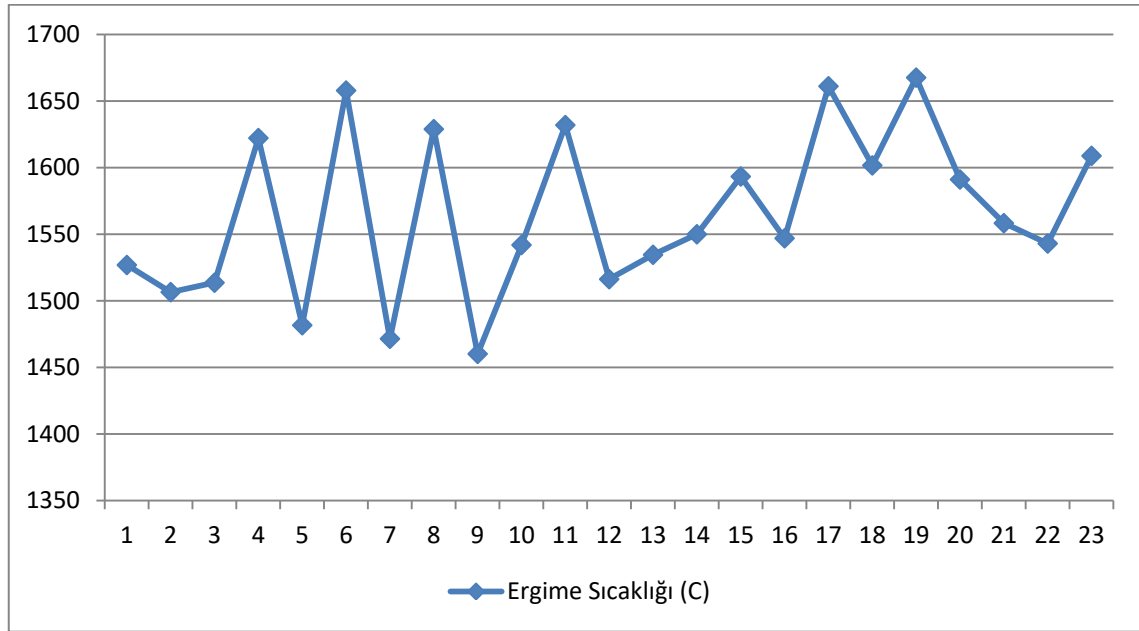
**Tablo 4.1.** BDC'den alınan 23 farklı cüruf numunesinin kimyasal analiz sonuçları

Numune No	CÜRUF KİMYASAL ANALİZİ									Cüruf Bazıklığı	
	%MnO	%TiO <sub>2</sub>	%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CaO	%MgO	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Toplam(%)	B <sub>3</sub> Oranı	B <sub>4</sub> Oranı
1.	10,25	1,54	1,66	27,62	3,49	10,98	31,4	12,33	99,27	0,61	0,69
2.	10,72	2,14	1,69	27,2	5,87	7,67	30	12,2	97,49	0,61	0,75
3.	11,6	1,8	2,27	26,82	5,69	12,1	26	12,8	99,08	0,66	0,8
4.	10	1,06	2,41	21,71	4,37	20,9	26,4	13	99,85	0,54	0,64
5.	8,7	1,6	1,3	29	6,31	9,9	29,14	13,9	99,85	0,65	0,79
6.	7,6	0,51	1	17	5,76	42	12,81	9,09	95,77	0,76	1,02
7.	9,7	1,12	1,13	27,3	11,45	20	16	13	99,7	0,91	1,29
8.	10,8	1,45	1,24	22,2	5,41	11,23	33,12	13,13	98,58	0,47	0,58
9.	9,18	1,6	1,9	27,05	4,68	11,6	24,73	13,17	93,91	0,68	0,8
10.	10,08	1,6	1,9	25,47	5,13	12,19	28,33	14,46	99,16	0,57	0,69
11.	5,7	1,48	1,07	21	7,37	7,17	37,6	18	99,39	0,37	0,5
12.	6,76	1,93	0,96	21,04	4,33	16,62	24	10	85,64	0,59	0,71
13.	10,1	1,04	2,08	26,86	6,9	15,9	27,39	9,11	99,38	0,72	0,9
14.	10,26	4	1,25	22,5	8,16	15	23,7	11	95,87	0,58	0,79
15.	8,05	1,1	0,99	22	8,6	23	24	8,9	96,64	0,65	0,9
16.	10,46	0,6	1,48	20,6	5,1	12,7	25,36	8,95	85,25	0,59	0,74
17.	11,55	0,65	1,63	21,06	5,6	14,02	32	13	99,51	0,46	0,58
18.	8,18	1,11	2,36	23,28	5,6	10,7	34,3	14,3	99,83	0,47	0,58
19.	11	0,9	2	20	8,5	10,8	33	13	99,2	0,43	0,61
20.	11	0,9	2,23	25	3,5	13	33,12	10	98,75	0,57	0,65
21.	9,33	0,6	2,21	25	6,6	10,6	31	13,1	98,44	0,56	0,71
22.	12,7	0,3	2	26	6,6	12,3	27,1	10	97	0,7	0,87
23.	11,3	1,05	2,3	23	4,11	10,2	32,04	15,8	99,8	0,47	0,55
<b>Ort.</b>	<b>9,78</b>	<b>1,31</b>	<b>1,70</b>	<b>23,86</b>	<b>6,05</b>	<b>14,37</b>	<b>27,94</b>	<b>12,27</b>	<b>97,28</b>	<b>0,59</b>	<b>0,75</b>

Şekiller üzerinde gösterilen kırmızı çizgi baziklik sınırını belirtmektedir ve bu grafiklerde cürufun genel olarak asidik karakteristiğe sahip olduğu ve farklı cüruflarda farklılıklar gösterdiği görülmektedir.

#### 4.1.1. Farklı analize sahip cürufların ergime noktası tayini

Şekil 4.2’de BDÇ ocaklarından alınan 23 farklı kompozisyonu belli cüruf numunesinin Bölüm 2.6.3.2’de belirtilen formulasyona göre hesaplanmış ergime sıcaklıkları görülmektedir. 1460<sup>0</sup>C ve 1660<sup>0</sup>C aralığında ergime sıcaklığına sahip bu cürufların, cüruf kimyasal analizlerinde Na<sub>2</sub>O gibi sıcaklığı düşüren bazı oksitlerin ölçümlerde belirlenememesinden dolayı yapılan hesaplamaların daha düşük sıcaklık değerlerinde olacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.2. Farklı cüruflara ait ergime sıcaklıkları (°C)

#### 4.2. Katkısız alümina bazlı nötr sökülüm astarın karakterizasyon sonuçları

BDÇ'den 25 tonluk indüksiyon ocağı sökülüm astarından alınan numunenin karakterizasyonu yapılmıştır. Alınan kesit astar numunesinin çalışma bölgesinden iç kesime doğru 5 farklı bölgesinin XRF yöntemi ile kimyasal analizi yapılmıştır. Aynı

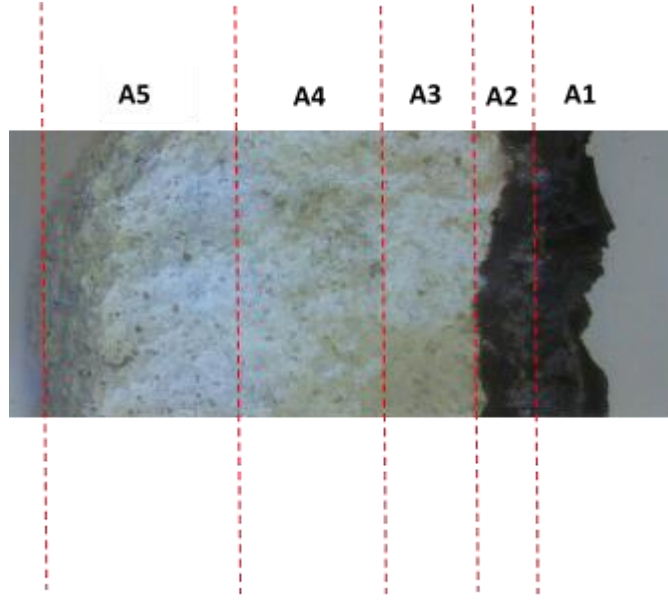
bölgelerin XRD yöntemi ile faz analizi yapılarak cürufun astar aşınmasına etkisi ve spinel fazın bölgesel yoğunlu yorumlanmıştır. Katkılandırma yapılmasının temel nedeni cürufun aşındırıcı etkisini düşürmek ve tam sinter olarak belirtilen bölge kalınlığını arttırarak kararlı bir refrakter yapısı oluşturmaktır. Spinel oluşumu sırasında meydana gelen hacimsel değişim ısı şoklarının etkisi ile birleşince çatlak oluşumu hızlanmaktadır. Bu nedenle kararlı refrakter kalınlığının yanında ocak astarında çatlak oluşmaması için hacimsel kararlılık önemli bir parametredir. Spinel oluşumu sırasında meydana gelen % 8,1 hacim artışının minimum düzeyde olması gerekmektedir (Tablo 4.2).

**Tablo 4.2.** Sinterleme işleminin numune üzerindeki etkisi

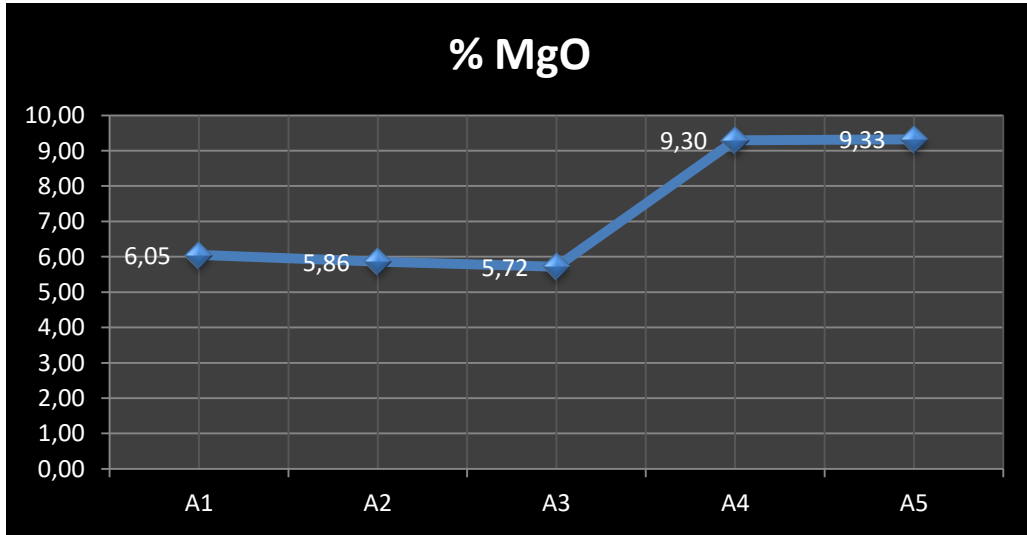
	Kalsine Alümina İlavesi (%)				Tabular Alümina İlavesi (%)			
	5	10	15	20	5	10	15	20
	K1	K2	K3	K4	T1	T2	T3	T4
<b>Kütlece % Değişim</b>	2,48	2,52	2,46	3,07	2,42	2,11	2,52	3,1
<b>Kalıncı Lineer Değişim</b>	4,07	3,74	2,57	4,86	1,81	1,61	1,43	1,87
<b>Yan Kesit % Değişim</b>	8,57	7,83	5,58	9,16	1,22	1,35	1,29	1,38
<b>% Su Emme</b>	14,01	13,7	12,35	15,21	14,04	13,92	13,63	14,64
<b>Hacimsel % Değişim</b>	17,6	16,05	11,08	20,02	23,41	24,22	22,55	28,12

#### 4.2.1. Kimyasal analiz

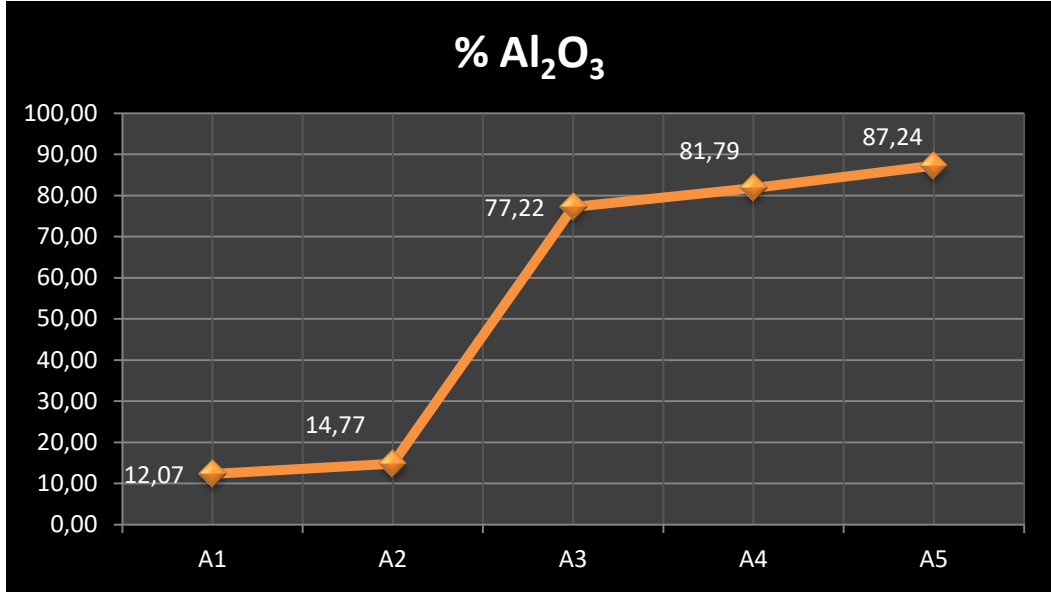
Şekil 4.3’de belirtilen ocak çalışma yüzeyi A1 bölgesinden toz bölge olarak tanımlanan A5 bölgesine doğru cüruf etkisi incelenmiştir. A1 bölgesinde bulunan cüruf tabakası BDC'den alınan 23 cüruf numunesinin ortalama MgO analiz değeri ile aynıdır. A4 ve A5 bölgesinde cüruf penetrasyonu meydana gelmediği için % MgO değeri yükselme göstermektedir (Şekil 4.4). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinde MgO gibi iç bölgelere doğru artış göstermektedir (Şekil 4.5). Ağırlıkça % SiO<sub>2</sub> ve % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerinin cüruf içerisinde astara kıyasla yüksek değere sahip olması Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de belirtilmiştir. Penetrasyon yoğunluğu yüksek olan A2 ve A3 bölgesinde % SiO<sub>2</sub> 25,78'den 8,07'ye düşmüştür. Yine, aynı bölgeler arasında % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,63'den 2,53'e düşmüştür.



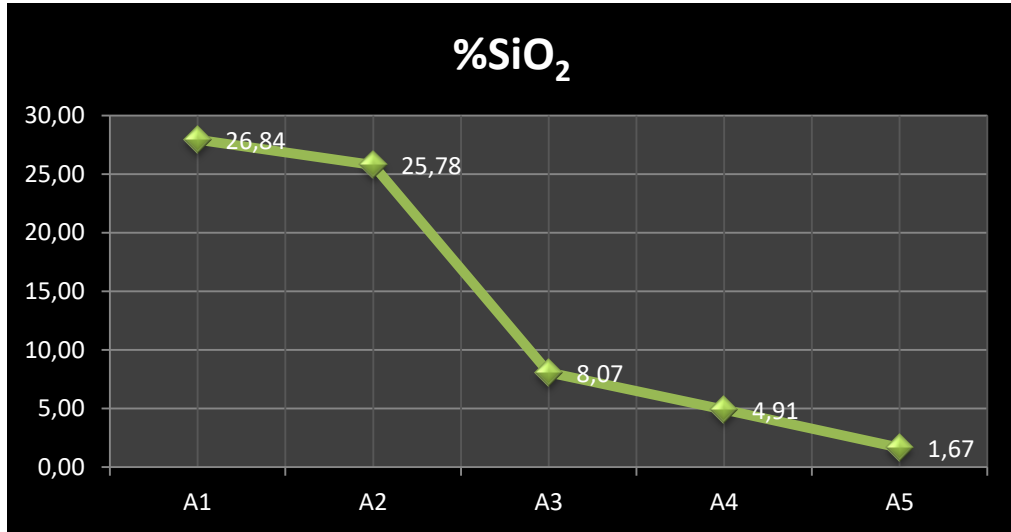
Şekil 4.3. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin çalışma yan kesiti



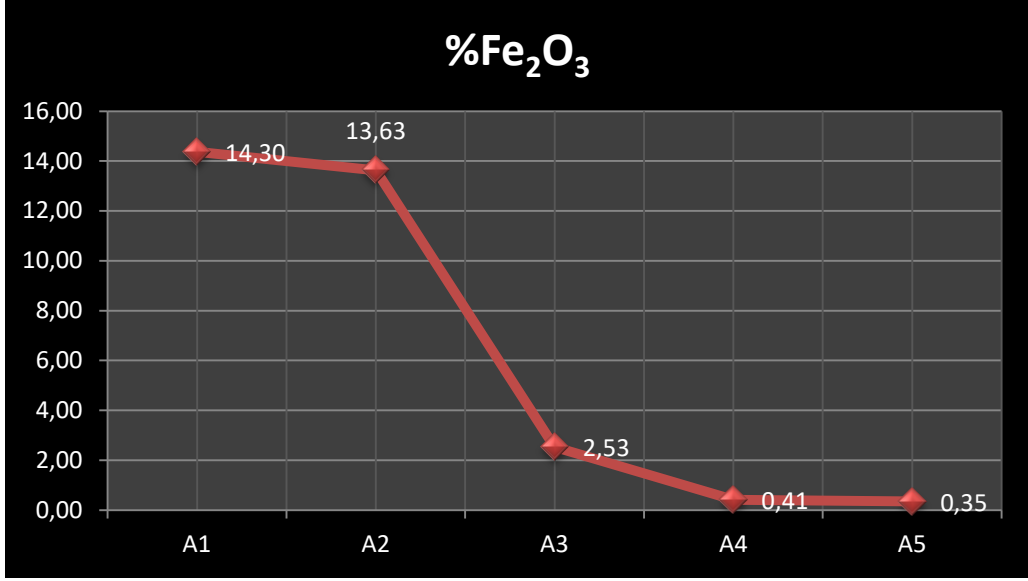
Şekil 4.4. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % MgO değişimleri



Şekil 4.5. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değişimleri



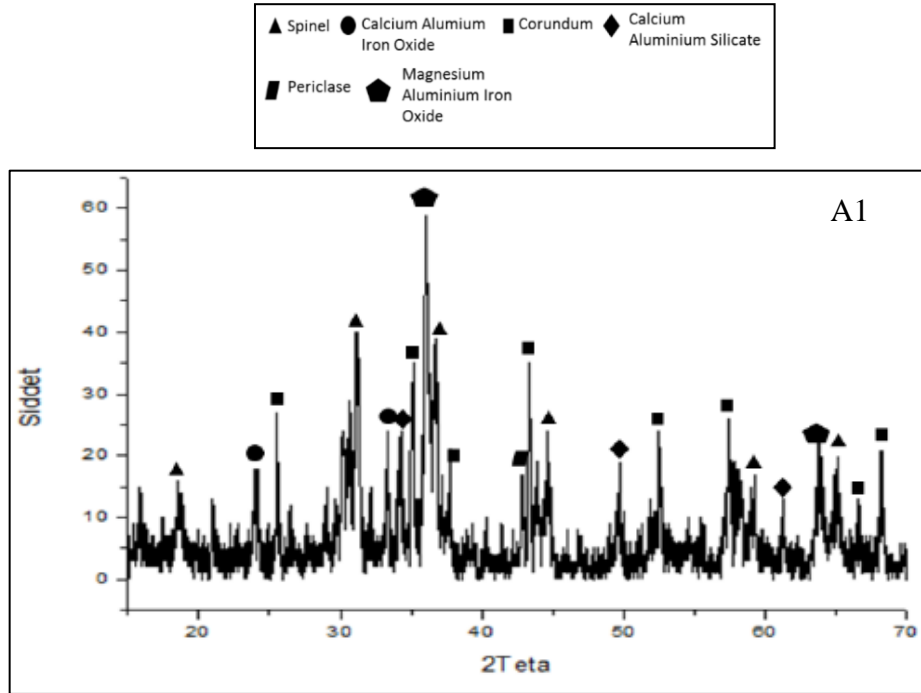
Şekil 4.6. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % SiO<sub>2</sub> değişimleri



Şekil 4.7. İndüksiyon ocağı söküm astarından alınan numunenin farklı bölgelerin % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değişimleri

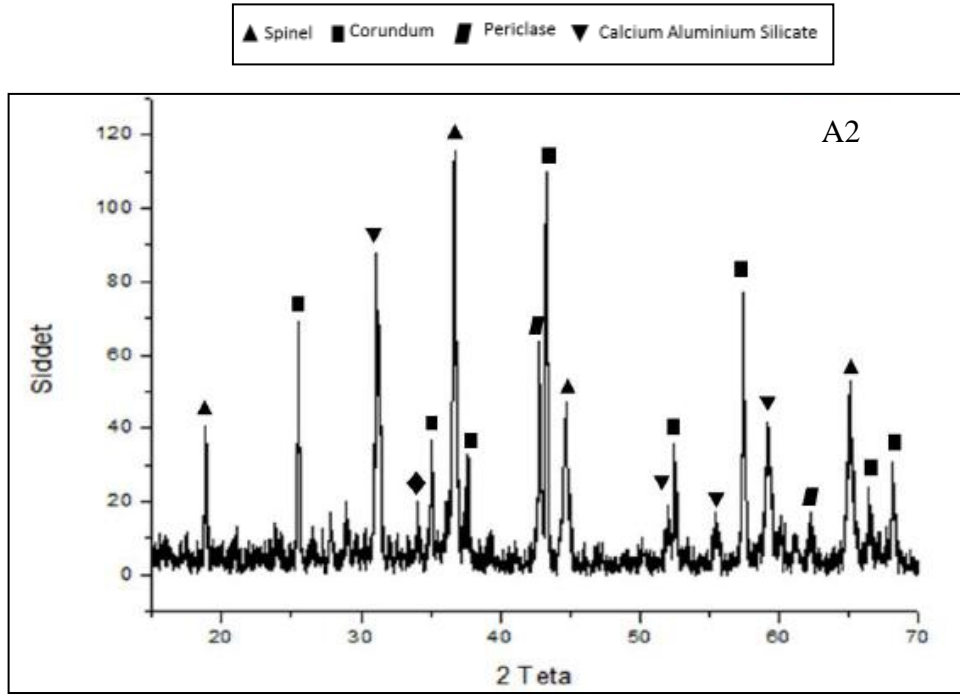
#### 4.2.2. Faz analizi

Katkılandırılmamış alümina bazlı nötr astar kesitinden alınan 5 farklı bölgede oluşan fazlar farklıdır. Cürufun temas ettiği ve penetrasyonun meydana geldiği bölgede oluşan farklı fazlar ve sinterleşme yoğunluğu değişen diğer bölgelerdeki fazlar astarın refrakterlik özelliğininide etkilemektedir.



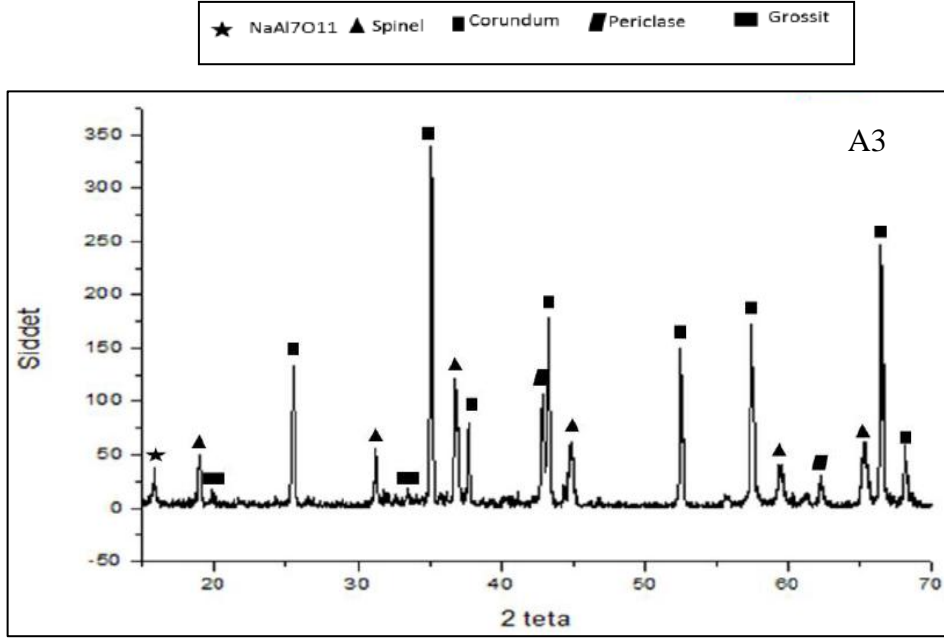
Şekil 4.8. A1 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi

A1 bölgesinin XRD analiz sonucuna göre yapıda kısmen amorflik olduğu gözlemlenmektedir, bu amorflik refrakter yüzeyine yapışan kristallenmemiş cüruf tabakasından kaynaklanmaktadır. Oluşan fazlar incelendiğinde bu bölgede, refrakter yapısında olmayan refrakter ile cürufun etkileşimi sonrasında, Magnezyum Alüminyum Demir Oksit ( $MgFeAlO_4$ ), Kalsiyum Alüminyum Silikat ( $Ca_4Al_2SiO_{11}$ ), Kalsiyum Alüminyum Demir Oksit ( $CaAl_4Fe_8O_{19}$ ) fazları oluşmuştur. Bu fazlar refrakterlikleri düşük fazlardır ve refrakter özellikleri olumsuz etkilemektedir.



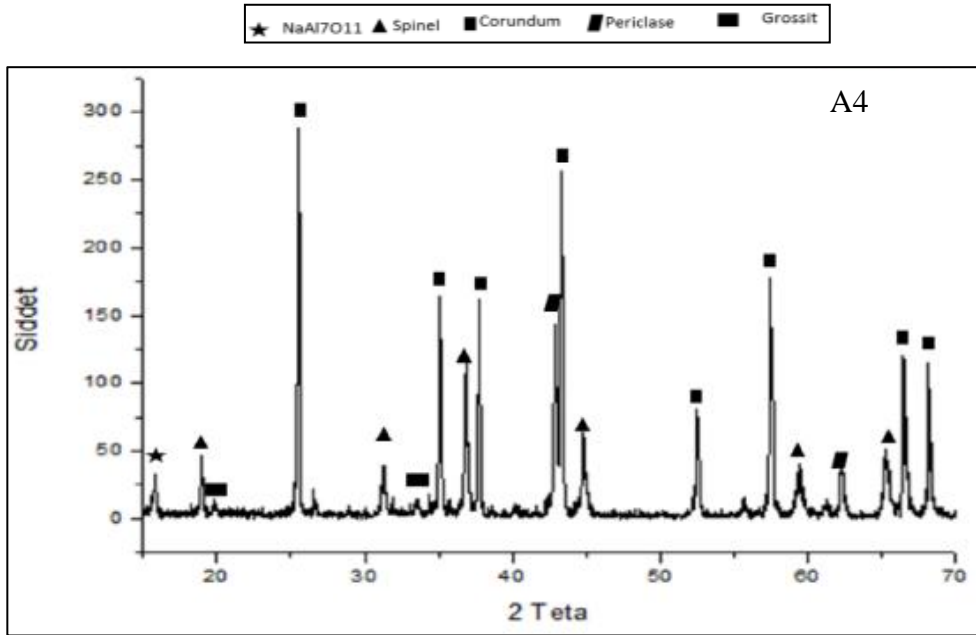
Şekil 4.9. A2 bölgesinden alınan numunelerin XRD analizi

A2 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bu XRD paternine göre bu bölgede spinel oluşumunun yüksek oranda olduğu, yapı içerisinde Alümina ve MgO piklerinin de şiddetli olduğu ve astar malzemesinin bileşenleri ve cürufun etkileşimi sonrasında oluşan Kalsiyum Alüminyum Silikat gibi fazların bulunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10. A3 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi

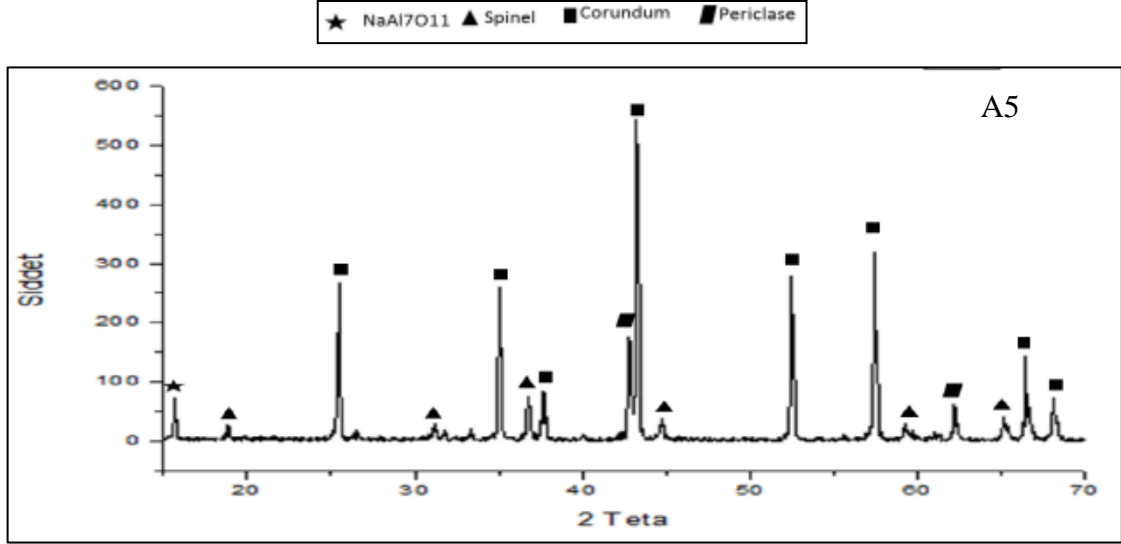
A3 bölgesinden alınan numunenin XRD paterni Şekil 4.10'da gösterilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre bu bölgede oluşan fazlar tamamen astar malzemesinin bileşenleri tarafından oluşturulan fazlardır. Cüruf ile etkileşim sonrasında oluşan fazlar bu bölgede bulunmamaktadır. Bu bölgede spinelleşme A2 bölgesine göre daha düşük ve orta düzeylerde dir.



Şekil 4.11. A4 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi



A4 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi *Şekil 4.11*'de gösterilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre bu bölgede de üçüncü bölgede olduğu gibi oluşan fazlar tamamen astar malzemesinin bileşenleri tarafından oluşturulan fazlardır. Cüruf ile etkileşim sonrasında oluşan fazlar bu bölgede de bulunmamaktadır. Bu bölgede spinelleşme A3 bölgesine göre daha düşük düzeydedir.



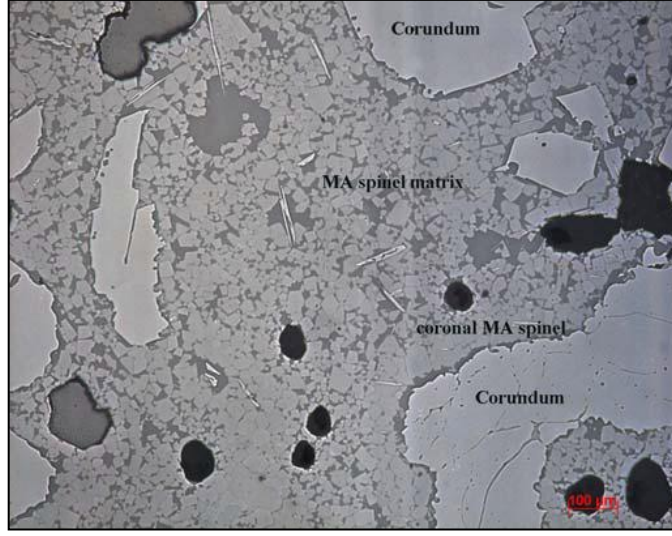
*Şekil 4.12. A5 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi*

A5 bölgesinden alınan numunenin XRD analizi *Şekil 4.12*'de gösterilmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre bu bölgedeki fazlar Alümina ve MgO fazlarıdır. Düşük miktarda spinel fazının bu bölgede de oluştuğu gözlemlenmiştir. Cüruf ile etkileşim sonrasında oluşan fazlar bu bölgede de bulunmamaktadır.

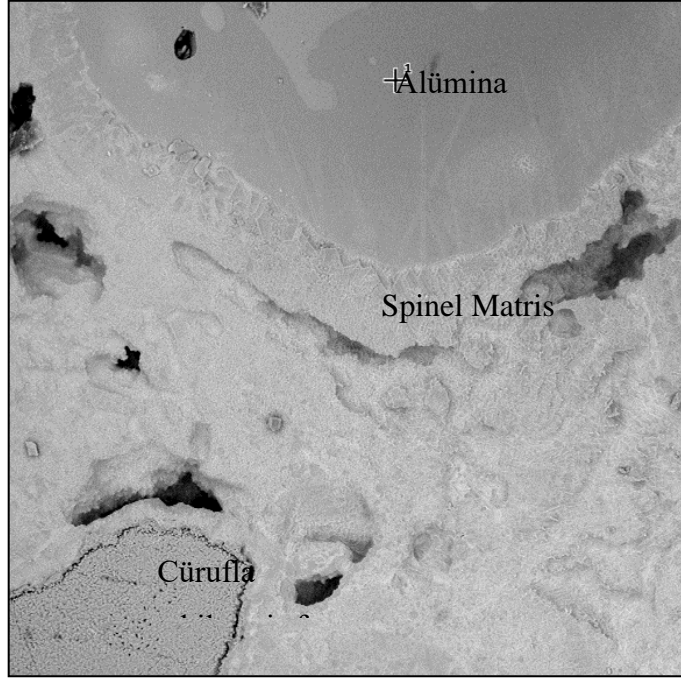
### 4.2.3. Mikro yapı analizi

BDÇ fabrikası ocak sökümünden alınan refrakter parçasının cüruf korozyonu ile mikroyapı değişimi literatürde verilen bilgiler ile karşılaştırılmıştır.

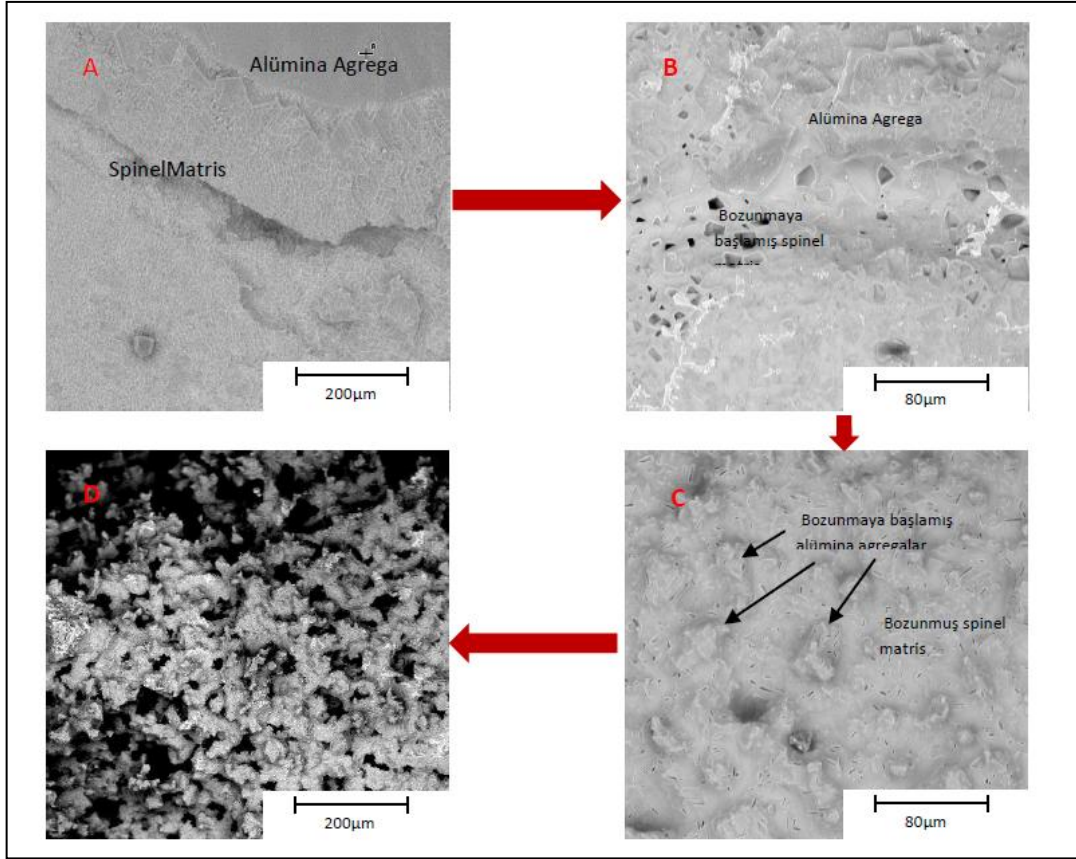
Sinterlenen alümina temelli spinel refrakterin çelik ile temas eden sıcak bölgeden alınan refrakterin incelenmesinden elde edilen mikroyapı *Şekil 4.13*'de gösterilmektedir. Bu yapıya göre agregalar alümina olarak kalmış matris spinel yapısı haline dönüşmüştür [13].



Şekil 4.13. Alümina temelli spinel refrakterin fırınla temas eden sıcak bölgesinden alınan refrakterin mikro yapısı



Şekil 4.14. BDC ocaklarından alınan sinterlenmiş refrakterin mikroyapı görüntüsü



Şekil 4.15. Cüruf ve refrakter ilişkisi ve cürufun aşındırıcı etkisinin SEM görüntüsü

Şekil 4.15’de BDC fabrikası ocak sökümünden alınan refrakter parçasının korozyon ile olan mikroyapı değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.15’de A resminde cürufu hiç ilişkiye girmemiş sinterlenmiş refrakter bölgesi, B görüntüsünde cürufu etkileşmeye başlamamış yavaş yavaş matris yapısının bozulduğu refrakter bölgesi, C görüntüsünde ise çoğunluğu bozulmuş birkaç iri tanenin yapısını koruduğu refrakter bölgesi, D resminde ise cüruf ile etkileşimi sonrasında tamamen bozulmuş refrakter bölgesi gösterilmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri teorik olarak gösterilen bozunmanın pratikte de gerçekleştiğini göstermektedir.

### 4.3. Katkılandırılmamış Alümina Bazlı Nötr Astarın Elek Analizi ve Farklı Tane Boyutlarında Kimyasal Analizi

Katkılandırma yapılmamış  $Al_2O_3$  - MgO spinel monolitik nötr astar malzemesi elenerek farklı elek açıklığında kalan malzemelerin önce % tane dağılımı daha sonrada o aralıkta kimyasal analizleri incelenmiştir (Tablo 4.3).

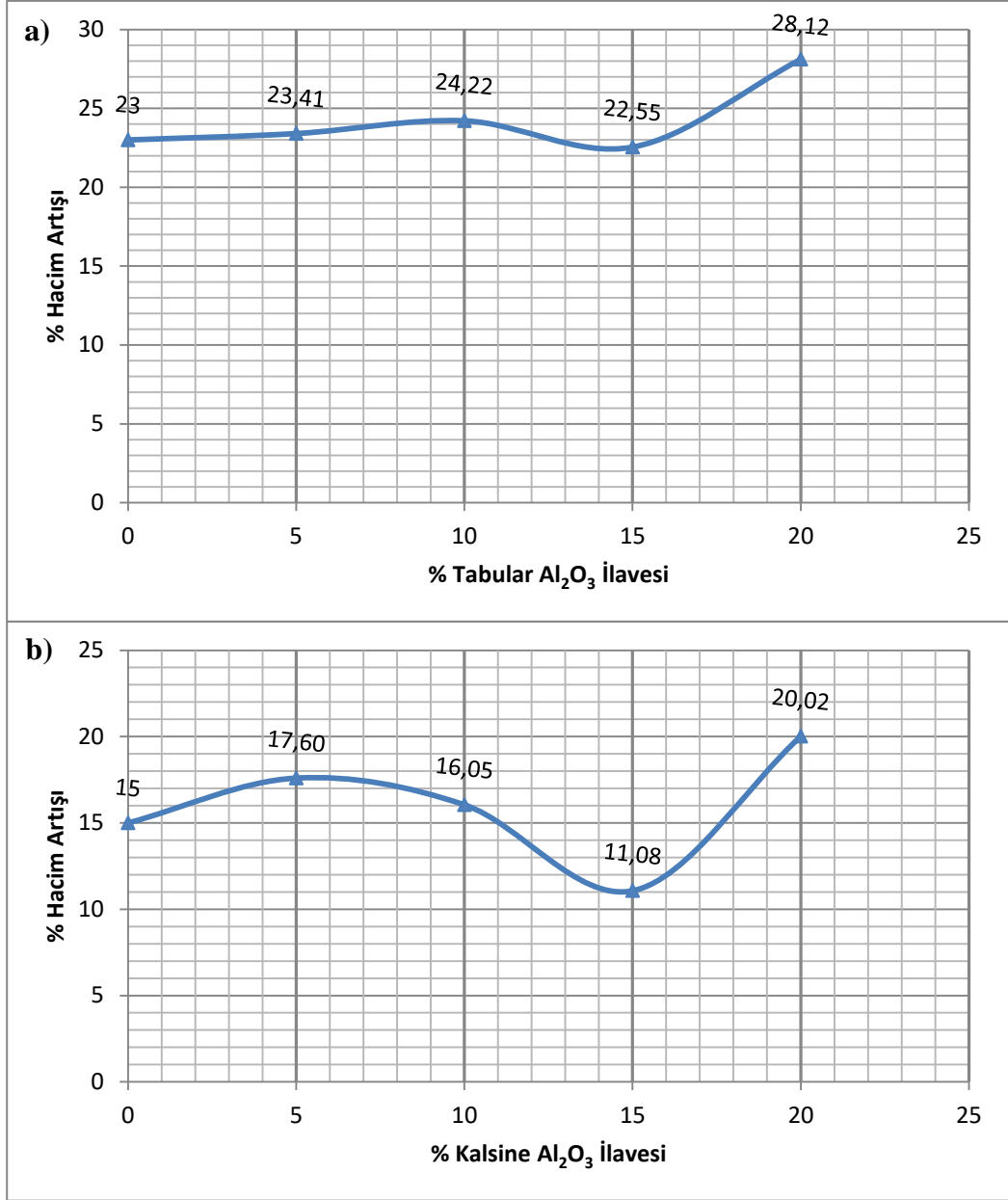
**Tablo 4.3.** Alümina bazlı monolitik astar numunesinin elek analizi ve farklı tane dağılımına ait kimyasal analiz sonuçları

Elek Analizi		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A.Z.	Toplam	
Elek Açıklığı	% Tane Dağılımı	0,26	16	81,92	0,92	0,03	0,42	0,04	0,32	0,09	100	
4,75	4,7	0,15	0,009	99,1	0,66	0	0,01	0,002	0,03	0,004	99,97	
-4,75	4	2,3	0,22	0,01	99,02	0,56	0,09	0,01	0,001	0,031	0,003	99,95
-4	2,8	7,1	0	0,009	99,5	0,34	0	0,01	0	0,04	0,004	99,9
-2,8	2	8,12	0	0,009	98,45	0,35	0	0,01	0	0,03	0,012	98,86
-2	1	16,12	0	2,1	96,6	0,26	0	0,04	0	0,05	0,004	99,06
-1	0,5	13,13	0	30,4	68,1	0,43	0	0,41	0	0,22	0,015	99,58
-0,5	100	24,4	0	25,65	72,78	0,19	0	0,22	0	0,19	0,004	99,03
-100,00mm	24,1	0	13,7	85,42	0,04	0	0,19	0	0,21	0,02	99,58	

### 4.4. Katkılandırma Yapılmış Alümina Bazlı Nötr Söküm Astarın Analiz Sonuçları

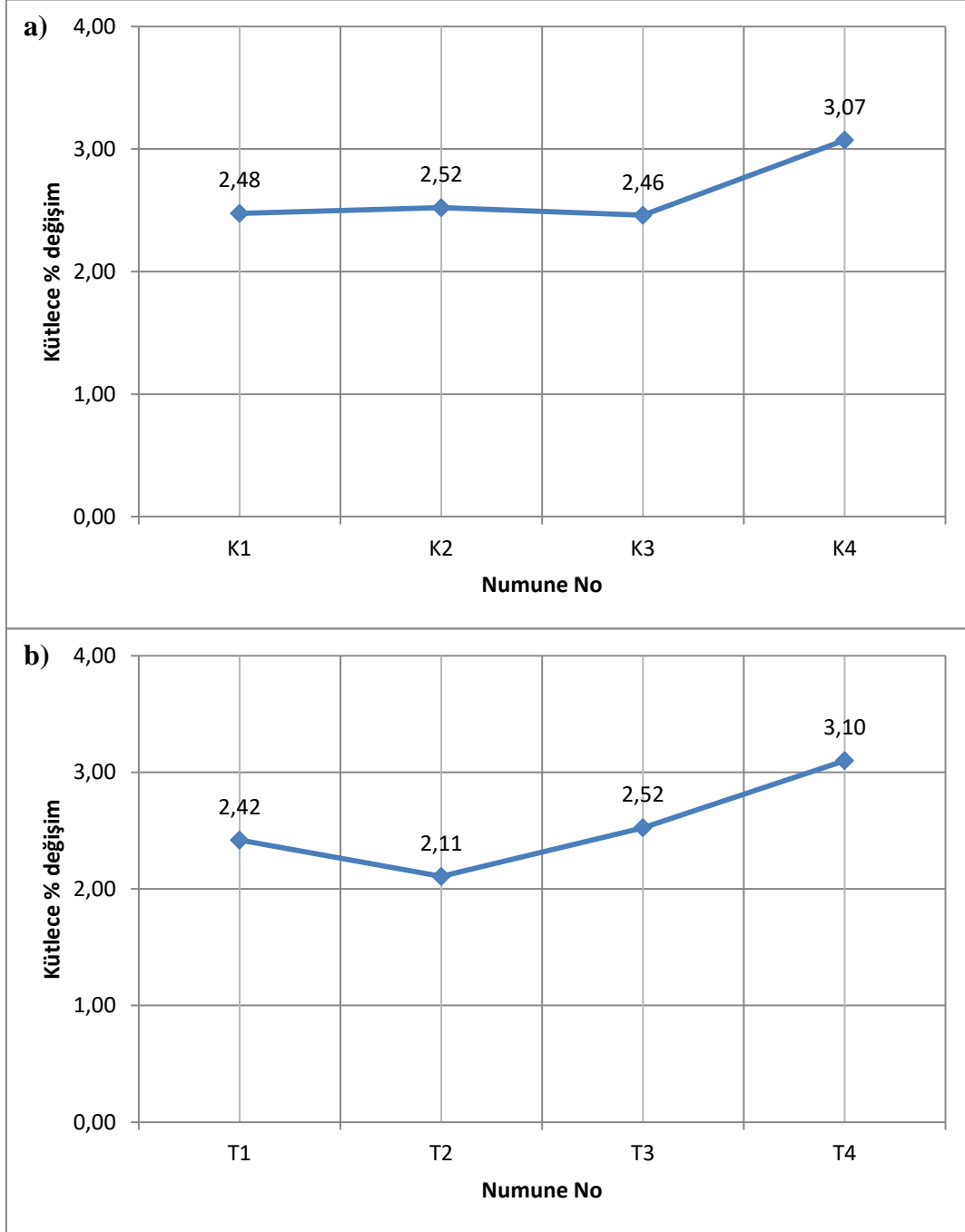
#### 4.4.1. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin hacimsel değişim sonuçları

Sinterleme işleminden önce ve sonra numunelerde meydana gelen % hacimsel değişimi gösteren Şekil 4.16. farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina ilavesi ile değişim göstermektedir. %15 kalsine ve tabular alümina ilavesi ile minimum hacimsel değişim meydana gelmiştir.



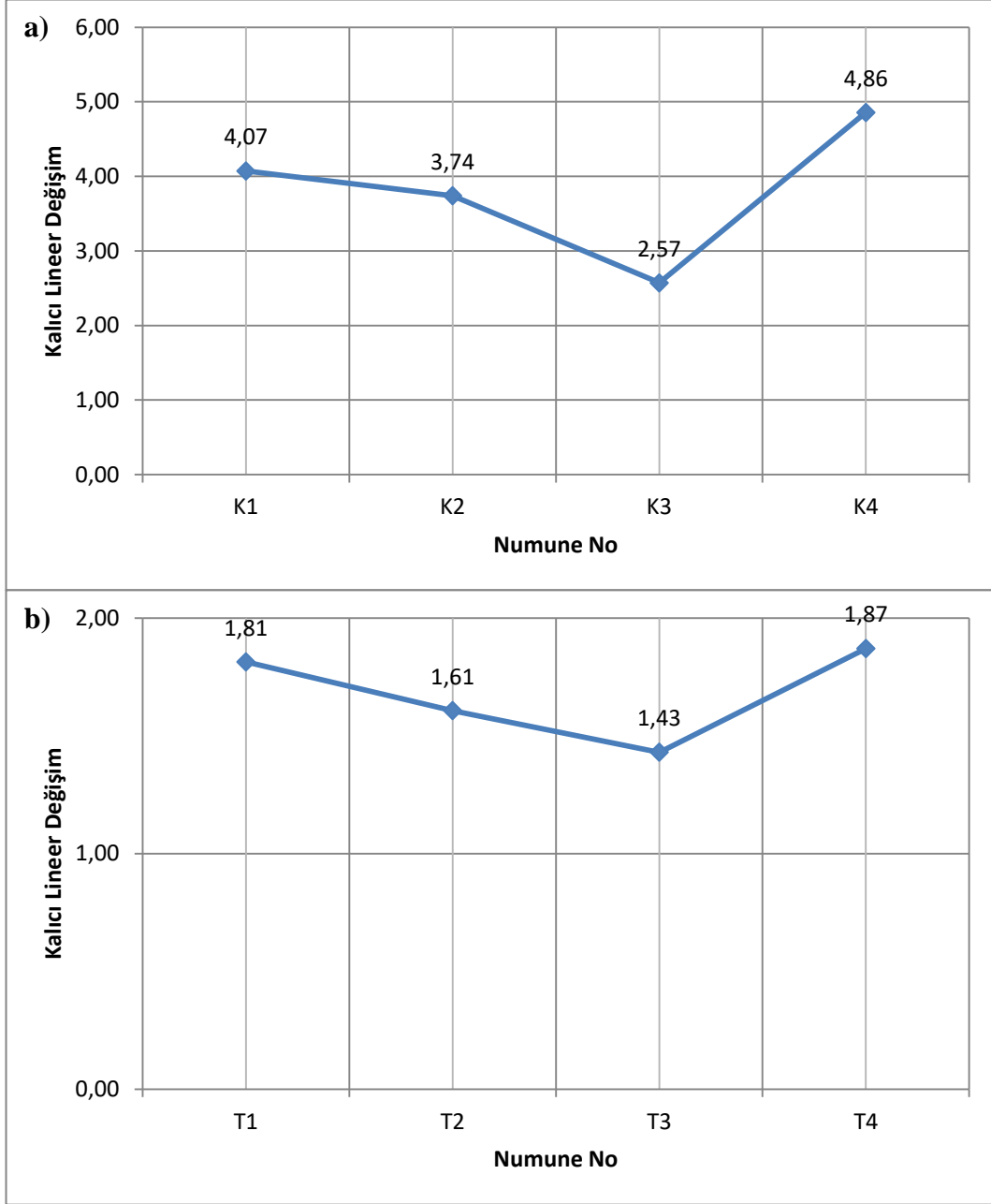
Şekil 4.16. Farklı oranlarda a) kalsine alümina ve b) tabular alümina ilavesi ve hacimsel değişim

#### 4.4.2. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin kütleli değişim sonuçları



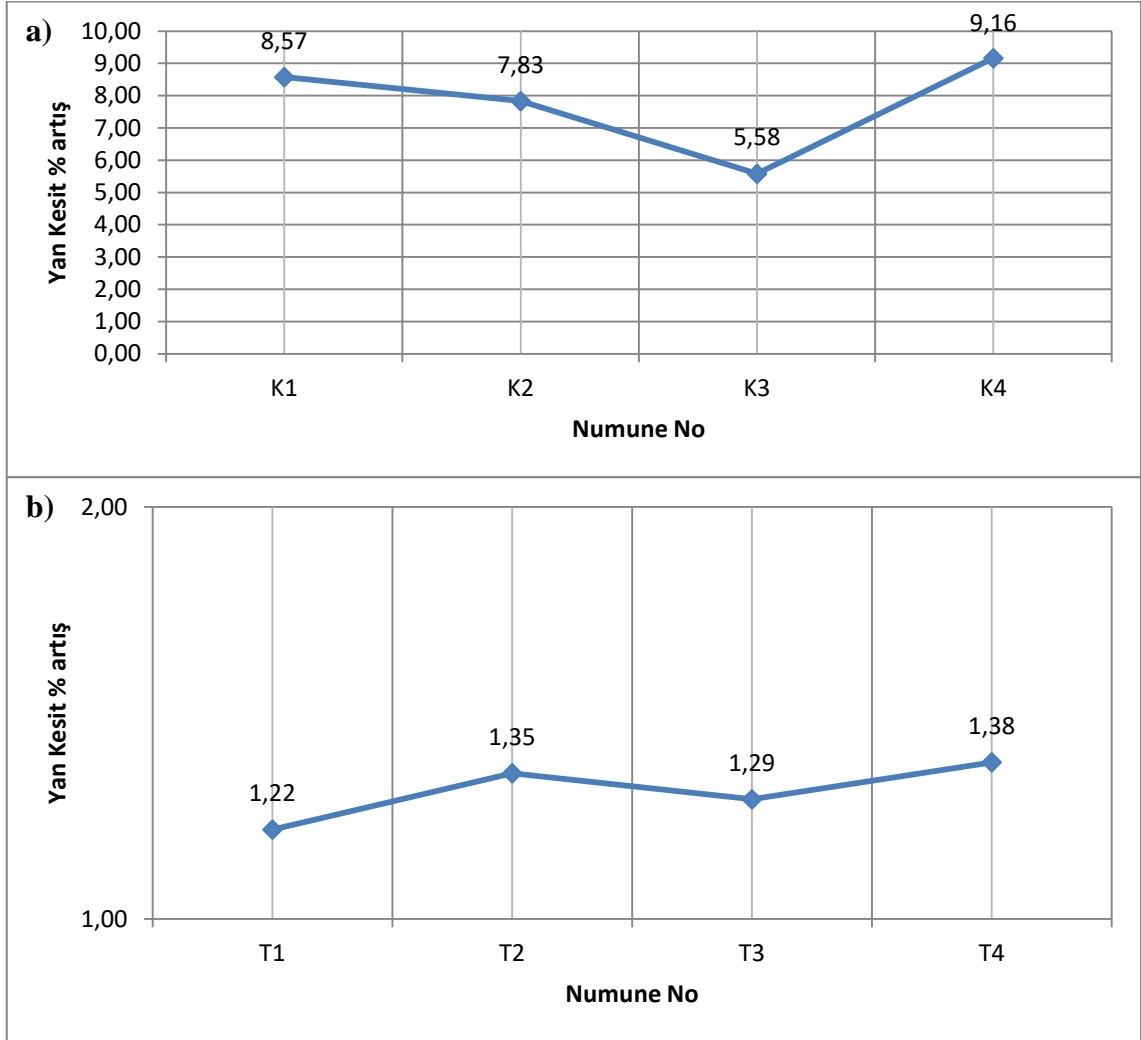
Şekil 4.17. Farklı oranlarda a) kalsine alümina ve b) tabular alümina ilavesi ve kütle değişimi

#### 4.4.3. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin kalıcı lineer değişim sonuçları



Şekil 4.18. Farklı oranlarda a) kalsine alümina ve b) tabular alümina ilavesi ve kalıcı lineer değişim

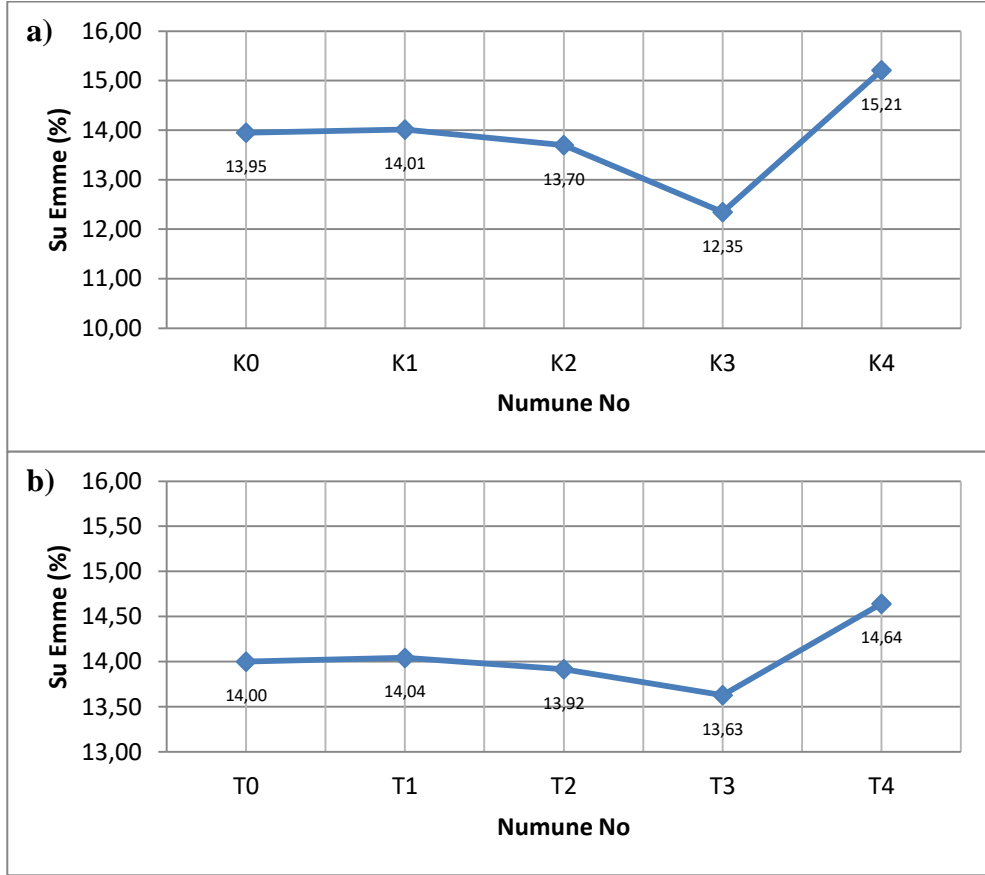
#### 4.4.4. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin yan kesit değişim sonuçları



Şekil 4.19. Farklı oranlarda a) kalsine alümina ve b) tabular alümina ilavesi ve yan kesit değişimi



**4.4.5. Farklı oranlarda kalsine ve tabular alümina katkılandırılmış numunelerin % su emme sonuçları**



Şekil 4.20. Farklı oranlarda a) kalsine alümina ve b) tabular alümina ilavesi ve %su emme

## 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Genel olarak değerlendirme yapıldığında, indüksiyon ocağı astarının cüruf ile temas ettiği bölgede belirli bir derinliğe kadar cüruf ile etkileşim neticesinde düşük refrakterlik özellikleri gösteren yapıların ve spinel yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle yüzeyden başlayan aşınma ile refrakterlik özelliğinin kaybolmaya başladığı tespit edilmiştir. Cüruf ile etkileşim sonucu oluşan yeni fazlar hem kimyasal hem de termomekanik açıdan refrakter özelliklerini olumsuz etkilediği gözlemlenmiş olup refrakterin daha derin bölgelerine gidildikçe yapıda cüruf ile etkileşimin kademeli olarak kaybolduğu ve spinel faz oluşumunun azaldığı görülmektedir. Çalışma yüzeyinden iç bölgelere gidildikçe spinel faz miktarının azalmasının sebebi, refrakterin bu bölgede spinel oluşum sıcaklığına maruz kalmamasıdır. Bu bölgelerde astar, cüruf temas bölgesinden uzaklaştıkça ana refrakter bileşiminin hakim yapıyı oluşturduğu görülmektedir.

Alümina temelli spinel refrakterin çalışma yüzeyi ile temas eden sıcak bölgesinden alınan numunenin mikro yapısı incelenmiştir. Literatür bilgileri kıyaslanarak oluşan fazların SEM görüntüleri kıyaslanmıştır.

Çalışma bölgesinden alınan söküm astar kesiti 5 farklı bölgeye ayrılmış olup, cüruf ile teması olan çalışma bölgesi yapılan incelemelerde yapının büyük çoğunluğunun cüruf ile etkileşime girip yeni fazlar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Matris yapısı yeni oluşan fazlara dönüşerek tamamen bozunmuş haldeyken, agregaların hala yapısını belirli ölçülerde koruduğu ancak onların da tepkimeye girdikleri ve tepkimelerin hala devam ettiği gözlemlenmiştir. A1 bölgesinden A5 bölgesine gidildikçe yapının orjinal karakterine yaklaştığı, buna bağlı olarak da refrakterlik özelliğini koruduğu söylenebilir.

23 farklı dökümden alınan cüruf numunelerine yapılan kimyasal analiz sonucunda, indüksiyon ocağı cürufunun ( $B_3$  ve  $B_4$  oranları referans alınarak hesaplanmıştır) asidik karakterde olduğu tespit edilmiştir. Hurda ergitmesi yapıldığı için, farklı karakterde olan hurda tiplerine bağlı olarak cüruf içeriği de dökümden döküme değişim göstermektedir.

Kalsine ve tabular alüminaların ince taneli yapısı, tanelerin paketlenme özelliğini geliştirmektedir. Porozite miktarı düşmekte, hacim ağırlığı artmaktadır. İnce taneler yapı içindeki boşlukları doldurmaktadır [42].

Kütlece farklı yüzdelerde kalsine ve tabular alümina katkılandırma yapılarak hazırlanan numunelerin hacimsel ve boyutsal değişimleri, su emme testi ile paralel sonuçlar yakalamıştır. K3 numunesinin % su emme değişimi yapılan deneyler ile % 12,35 olarak hesaplanmışken T3 numunesi için bu değer % 13,63 olarak hesaplanmıştır.

Katkılandırma yapılmasının temel nedeni cürufun aşındırıcı etkisini düşürmek ve tam sinter olarak belirtilen bölge kalınlığını arttırarak kararlı bir refrakter yapısı oluşturmaktır.

Düşük termal genleşme, yüksek termal şok direnci, cüruf korozyonuna karşı yüksek dayanım, ve kimyasal kararlılık alümina temelli spinel refrakterin karakteristikleridir [43].

Alümina temelli spinel refrakterin, kompozisyon içinde ağırlıkça %85-90  $Al_2O_3$  bu tip spineller için optimumdur. Yüksek oranda alümina miktarı spinel bağ oluşumunu ve mukavemeti arttırır. Artan spinel faz termal şok direncinde iyileşmeye yardımcı olur. Çünkü MgO ile  $Al_2O_3$  yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek yerinde spinel oluşturmaktadır. Oluşan spinel fazı cürufun refrakter içine penetrasyonunu etkileyerek refrakterin ömrünü önemli oranda arttırmaktadır. Bunun nedeni ise, alüminaca zengin spineller büyük konsantrasyonda katyon boşluklarına sahiptirler ve bu boşluklara cüruf içindeki FeO,  $Fe_2O_3$  ve MnO yerleşmektedir. Dolayısıyla cürufun refrakter içinde ilerlemesi engellenmiş olur[44].

Spinel oluşumu sırasında meydana gelen hacimsel değişim ısıl şokların etkisi ile birleşince çatlak oluşumu hızlanmaktadır. Bu nedenle kararlı refrakter kalınlığının yanında ocak astarında çatlak oluşmaması için hacimsel kararlılık önemli bir parametredir. Spinel oluşumu sırasında meydana gelen % 8,1 hacim artışının minimum düzeyde olması gerekmektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi ocak astarı aşınmasını minimum düzeyde tutmak için hacimsel kararlılığı en uygun K3 (%15 kalsine alümina ilaveli) ve T3 (%15 tabular alümina ilaveli) numuneleridir.

K3 numunesinin hacimsel % değişimi yapılan deneyler ile % 11,08 olarak hesaplanmışken T3 numunesi için bu değer % 22,55 olarak hesaplanmıştır. K3 numunesi X firmasına ürettirilerek direkt olarak indüksiyon ocağına uygulanmış olup katkılandırma yapılan astarın performansı, katkılandırılmamış astar ile kıyaslanmıştır.

**Tablo 5.1.** Katkılı ve katkısız astarların performansının döküm sayısına göre kıyaslanması

Ocak Astarları	X		X + ilaveli	
	BDÇ/A1	BDÇ/A1	BDÇ/A2	BDÇ/A1
Ocağın ait olduğu Firma/ Ocak no				
Tamire Kadar Olan Döküm Sayısı	31	32	50	55
Tamire Kadar Olan Servis Süresi ( saat)	73,58	64,36	109	109,5
Ort. Döküm Devirme Süresi (dk)	142,41	120,68	130,80	119,45
Ort. Tonaj	21,464	21,178	20,775	23,147
Kullanılan hurda kompozisyonu	Talaş Ağırlıklı Hurda (%20 - 25 Skal, elekaltı hurda)	Talaş Ağırlıklı Hurda (%20 - 25 Skal, elekaltı hurda)	Talaş Ağırlıklı Hurda (%10 - 15 Skal, elekaltı hurda)	Talaş Ağırlıklı Hurda (%5 Skal)

Katkılı ve katkısız astarların performansını kıyasladığımızda döküm sayısı % 66,61 oranında ve astar servis süresi % 59,85 oranında artmıştır (*Tablo 5.1*). Hurda içeriğinin değişkenliği ortalama döküm devirme süresinde en büyük etkidir.

**Tablo 5.2.** Katkılı ve katkısız astarların performansının cüruf bazıklığına göre kıyaslanması

Cüruf B3 ve B4 Oranları	0,58	0,56	0,60	0,71
	0,73	0,70	0,72	0,86
%MnO	8,93	7,16	6,14	12,70
%TiO <sub>2</sub>	1,58	2,33	2,25	0,37
%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,67	1,79	1,17	2,00
%CaO	22,94	23,75	26,12	26,71
%MgO	6,19	6,27	6,12	5,55
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,21	18,14	16,33	12,30
%SiO <sub>2</sub>	25,69	26,03	26,85	27,10
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,71	14,35	14,77	10,00
<b>Toplam(%)</b>	93,92	99,82	99,75	96,73
B3 ratio = (CaO%) / (SiO <sub>2</sub> % + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % + TiO <sub>2</sub> %)				
B4 ratio = (CaO% + MgO%) / (SiO <sub>2</sub> % + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % + TiO <sub>2</sub> %)				

Alınan numunelerine göre asidik karakter gösteren indüksiyon ocağı cürufunda oksit % oranları birbirine yakındır (*Tablo 5.2*).

**Tablo 5.3.** Katkılı ve katkısız astarların performansının refrakter sarfiyatına göre kıyaslanması

Şablon Tamiri Sayısı	2. Şablon Tamiri	1. Şablon Tamiri	2. Şablon Tamiri	1. Şablon Tamiri
Kullanılan şablon çapı (cm)	135 - 130	135 - 130	135 - 130	135 - 130
Toplam üretim (ton)	665,379	677,687	1.038,738	1.273,098
Refrakter Sarfı (Kg)	6650	10000	5250	10000
RefrakterSarfı (Kg/ Ton)	9,99	14,76	5,05	7,85
Döküm öncesi maksimum sıcaklıklar ( Ortalama) °C	1635	1640	1631	1640
<b>Ton Çelik/Saat</b>	<b>9,04</b>	<b>10,53</b>	<b>9,53</b>	<b>11,63</b>
<b>Dövme pratiği</b>				
-Taban Dövme Süresi (dk)		30 dk	-	30 dk
-Yan duvar dövme süresi (dk)	56	56	56	112 dk
<b>Sinterleme pratiği</b>				
- Sıcaklık °C	1705	1715	1730	1720
- Kurutma Süresi (dk)	95	132	135	170
- Sıvı Sinterleme Süresi (dk)	58	50	45	60

Maliyet - performans parametreleri değerlendirmeye alındığında 63 döküm için toplamda 16650 kg astar kullanılırken bu değer 105 döküm için 15250 kg'lara kadar gerilemiştir (Tablo 5.3). Üretilen ton çelik başına astar tüketimi buna paralel olarak ortalama 12,37 kg'dan 6,45 kg'a düşerek maliyet optimizasyonu sağlanmıştır.

## KAYNAKÇA

- [1] Banarjee, S. (2011). *Properties of refractories*, Answer Technology Inc., Wheaton, Illinois, U.S.A., 1-10.
- [2] Devlet Planlama Teşkilatı (2001). *Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu(Refrakter)*, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara
- [3] Refractories Handbook, June (1994). *The Technical Association of Refractories*, Japan, 1-240.
- [5] Charles, A. (2004). Refractories Handbook, *Schacht Consulting Services*, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A., 259-287.
- [4] Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı - Ankara (1995).
- [6] Bengisu M. (2006). *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, Nobel Yayın No:895 Teknik yayınlar dizisi: 69, 243-425.
- [7] Shaw, K. (1972). *Refractories and Their Uses*, Applied Science Publishers, Londra, İngiltere.
- [8] Bahatia, A. (2012). *Overview of Refractory Materials*, www.PDHonline.org
- [9] Büchel, G., Liu, X., Buhr, A., Dutton, J., (2007). *Review of Tabular Alumina as High Performance Refractory Materials*, Refractories Manual, 6-12,.
- [10] Buhr, A., Laurich, J.O. (2000). *Synthetic Alumina Raw Materials-Key Elements for Innovative Refractories*, MPT International, 3, 62-73.
- [11] Sako, E.Y., Braulio, M.A.L. and Pandolfelli, V.C. (2012). *The Corrosion and Microstructure Relationship, for Cement-Bonded Spinel Refractory Castables*, Ceramics International, 38, 2177-2185.
- [12] Guitierrez-Campos, D., Diaz J. I. and Rodriguez R. M. (1999). *Evolution of an alumina-magnesia/self-forming spinel castable. Part I: Microstructural features*, Ceramica, Sao Paulo, 45, 292-293.
- [13] Aksel, C. (1998). *Thermal Shock Behaviour and Mechanical Properties of magnesia-spinel composites*, Doctor of Philosophy, The University of Leeds, 1-18.
- [14] Tripathi H. S., Mukherjee B., Das S., Haldar M.K., Das S. K. and Ghosh A. (2003). *Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity*, Ceramics International, 29, 915-918.

- [15] Sarkar R., Ghosh A., Das S. K. (2003). *Reaction sintered magnesia rich magnesium aluminate spinel: effect of alumina reactivity*, *Ceramics International*, 29, 407-411.
- [16] Aksel C., Warren P.D. and Riley F. L. (2003). *Magnesia-spinel microcomposites*, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3119-3128.
- [17] Keegan N. (1998). *Raw Materials for the Refractories Industry 4th Edition*, IM Raw Materials Survey. 50-87.
- [18] Braulio M., Rigaud A., Buhr C., Parr V.C. (2004). *Spinel-containing alumina-base refractory castables M.A.L.*
- [19] Nakagawa Z., Enomoto N., Yi I.S., Asano K. (1995). *Effect of corundum/perclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel*, in: *Proceedings of UNITECR '95*, Kyoto, Japan
- [20] Sako E.Y., Braulio M.A.L., Zinngrebe E., Van Der Laan S.R., Pandolfelli V.C. (2004). *Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castables*
- [21] Lee W. E. and Mark Rainforth W. (1994). *Ceramic Microstructures and Property control by processing*, Chapman & Hall, London, England, 255-380.
- [22] Hart L. D. (1990). *Alumina Chemicals Science and Technology Handbook*, American Ceramic Society, U.S.A. 10-200.
- [23] Almatris Global Product Data (2007). *Reactive and Calcined Aluminas for Refractories*, <http://www.almatis.com/data-sheets>.
- [24] Chesters J. H. (1974). *Refractories production and properties*, *The Metals Society*, London, 118-160.
- [25] Schacht A. (2004). *Refractories Handbook*, Schacht Consulting Services, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A., 259-287.
- [26] Lil, X.C., Wang, T.X., Zhu B.Q. (2011). *Effect of Electromagnetic Field on the Slag Resistance of MgO-C Refractories*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 18.
- [27] Stark, R. A. (1994). *Optimizing Induction Furnace Refractories*, *Modern Casting*.
- [28] Sabtendra, R., Nugroho, S., Umardani, Y. (2003). *Physical characterization of Alumina Based Refractory Applied on Induction Furnace Lining*.

- [29] Refractory failure in induction furnaces can be limited.  
<http://www.thefreelibrary.com/Refractory+failure+in+induction+furnaces+can+be+limited.-a010913837>
- [30] Reference of Furnace Lining, Anonim.
- [31] Katz. S. (2004). *Slags' Effects on Cast Iron Production*, AFS Transactions 04-132
- [32] Krause.T., Rieke K. (2002). *Use of Spinel Forming Dry Vibrating Mixes in 20-40 t Crucible Induction Furnaces Anonim*
- [33] Shaw K. (1972). *Refractories and their Uses*, Applied Science Publishers Ltd., London. 150-151.
- [34] Bengisu M. (2006). *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, Nobel Yayın No:895 Teknik yayınlar dizisi:69, 243-425.
- [35] Gupta O.P. (2000). *Fuels, Furnace and refractory*
- [36] Pretorious E. *Steelmaking Slag Fundamentals, What is Slag? Basic Steel Making for Electric Arc Furnaces.*
- [37] Mills. K. (2011). *"The Estimation of Slag Properties"* Course Material, Southern African Pyrometallurgy.
- [38] Shaw, K. (1972). *Refractories and Their Uses*, Applied Science Publishers, Londra, İngiltere.
- [39] Brosnan, D.A. (2004). *"Corrosion of Refractories"*, Refractories Handbook - Marcel Decker Inc., New York, ABD, 39-78.
- [40] Pretorious E. *Steelmaking Slag Fundamentals, What is Slag ? Basic Steel Making for Electric Arc Furnaces.*
- [41] David W. (1992). *Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design*, New York: M. Dekker, 126-128.
- [42] Banerjee, S. (1998). *Monolithic Refractories: World Scientific Publishing.*
- [43] Zelik, W. and Studencka, B. (1999). *Sialon bonded corundum bodies*, 8. *International Metalurgical Conference*, Poland, 217-224.