

**MULLİT REFRAKTERLERDE
BAĞLAYICI FAZIN OPTİMİZASYONU**

M. Serhat BAŞPINAR

**Doktora Tezi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2005**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

M. Serhat Başpınar'ın “**Mullit Refrakterlerde Bağlayıcı Fazın Optimizasyonu**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 18.07.2005 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı İmza

Üye (Tez Danışmanı) : **Prof.Dr. Ferhat KARA**

Üye : **Prof. Dr. Servet TURAN**

Üye : **Yrd.Doç.Dr. Ferdi ZENGİN**

Üye : **Doç.Dr. İ. Akın ALTUN**

Üye : **Yrd.Doç.Dr. Cemal AKSEL**

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Doktora Tezi

MULLİT REFRAKTERLERDE BAĞLAYICI FAZIN OPTİMİZASYONU

M. SERHAT BAŞPINAR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat Kara
2005, 202 sayfa

Bu doktora tezi kapsamında, mullit refrakterlerde bağlayıcı fazda yapılan optimizasyon çalışmasının refrakterlik özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Numune üretiminde farklı 2 tip taşıyıcı tane (sinter ve eriyik mullit) ve farklı 2 tip bağlayıcı matris (kuvars/alumina ve kaolin/alumina) kompozisyonu kullanılmıştır. Her iki bağlayıcı matris kompozisyonuna farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesi yapılarak 12 ayrı refrakter numune grubu üretilmiştir. Üretilen refrakter numunelerin mekanik, termal ve kimyasal zorlamalar karşısında gösterdiği davranışlar standart test yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Bağlayıcı matris için kullanılan hammaddeler arasında saflık, mineralojik yapı, reaksiyon yeteneği ve sinterlenme aktivitesi temelinde yapılan seçimler sonunda, bağlayıcı matrise yapılan $ZrSiO_4$ ilavesi ile mullit refrakterlerin mukavemet, sürünme ve korozyon davranışında önemli iyileşmeler, buna karşın termal şok dayanımında azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Bağlayıcı matrise yapılan $ZrSiO_4$ ilavesi ile refrakterlerin sinterlenme aktivitesinin arttığı ve buna bağlı olarak artan yoğunlaşma etkisinin refrakterlik özelliklerinde meydana gelen değişimlerde en önemli rolü üstlendiği sonucuna varılmıştır. Farklı tip taşıyıcı tane ve farklı tür bağlayıcı matris ile üretilmiş refrakter numunelerin özellikleri sunulacak, geniş bir aralıkta değişen özellikler refrakter kullanım açısından tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Refrakterler, mullit, bağlayıcı matris, optimizasyon, zirkon.

ABSTRACT

PhD. Thesis

OPTIMIZATION OF BINDER MATRIX IN MULLITE REFRACTORIES

M. SERHAT BAŞPINAR

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Ferhat KARA
2005, 202 pages**

In this thesis, effect of the binder phase optimization study on the refractory properties of the mullite refractories was investigated. Two different types of stage grain (sinter and fused mullite) and two different types of binder matrix composition (quartz/alumina and kaolin/alumina) were used to produce test samples. 12 different refractory sample compositions were prepared by adding different amount of $ZrSiO_4$ to the different binder matrixes. Behaviour of the samples against to thermal, mechanical and chemical loads was observed by applying standard test methods. After the selection of binder raw materials on the basis of purity, mineralogical structure, reaction capacity and sintering activity, $ZrSiO_4$ addition to binder matrix increased the strength, creep resistance and corrosion resistance. However, decrease in the thermal shock behavior was observed. It was concluded that increased sintering activity by $ZrSiO_4$ addition to the binder matrix plays an important role in the change of refractory properties. Properties of the samples prepared by different type of stage grains and binder matrix were presented. Properties that are changing in broad limits are discussed on the basis of refractory applications.

Keywords: Refractories, mullite, binder matrix, optimization, zircon.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca danışmanlığımı yürüten ve her türlü desteği veren sayın hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya çok teşekkür ediyorum. Bu tez çalışmasının bir kısmının Silikattechnik Institute Freiberg/Almanya'da gerçekleşmesinde, oradaki imkânların kullanılmasında ve çalışmanın her aşamasında tarafıma yapmış olduğu bilimsel destek nedeniyle sayın Prof. Dr. Wolfgang SCHULLE'ye çok teşekkür ediyorum. Bu tez çalışmasının Almanya'da gerçekleşen kısımlarında tarafıma burs imkânı sağlayan DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) kurumuna teşekkür ediyorum. Deneysel çalışmalarım boyunca bana değerli bilgiler ve fikirler vererek bana yol gösterici olan Prof. Dr. Servet TURAN ve Yrd. Doç. Dr. Ferdi GERÇEL hocalarıma teşekkür ediyorum.

Tez çalışmasının yurt içinde yapılan kısımlarında refrakter numunelerin hazırlanmasında ve numune temininde yardımcı olan Sörmaş, Kümaş ve Konya Krom Manyezit A.Ş. firmalarına teşekkür ediyorum.

Ayrıca tez çalışması süresince bana her bakımdan yardımcı olan eşim ve aileme çok teşekkür ediyorum.

M.Serhat Başpınar

Ağustos 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
1.1. Mullit ve Mullit Sentezi.....	8
1.1.1. Sinter mullit.....	10
1.1.1.1. Kaolin-Alumina karışımlarından mullit sentezi.....	11
1.1.1.2. SiO ₂ -Alumina karışımlarından mullit sentezi.....	14
1.1.1.3. Silimanit Grubu minerallerden (silimanit, andalusit, disten) mullit sentezi.....	17
1.1.2. Eriyik mullit.....	18
1.1.3. Kimyasal mullit.....	19
1.2. Mullitin Reaksiyon Sinterlemesi.....	20
1.3. Mullit/ZrO ₂ Kompozitleri.....	22
1.4. Refrakter Teknolojisi.....	24
1.4.1. Refrakterlerde bağlayıcı sistemler.....	25
1.4.2. Mekanik yükler ve refrakterlerin mekanik özellikleri.....	26
1.4.3. Termal yükler ve refrakterlerin termal özellikleri.....	27
1.4.4. Kimyasal yükler ve refrakterlerin korozyon özellikleri.....	28
1.4.5. Yüksek alüminalı refrakterlerin korozyon davranışları.....	31
1.4.6. Refrakter hammadde olarak mullit.....	32
1.4.7. Sentetik mullit tane kullanımının avantajları.....	35
1.4.8. Yüksek alüminalı refrakterlerin sınıflandırılması ve mullit refrakterlerin yeri.....	36
1.4.9. Mullit refrakterlerin kullanım alanları.....	39

1.4.9.1. Mullit refrakterlerin demir-çelik sanayinde kullanımı	40
1.4.9.2. Mullit refrakterlerin cam sanayinde kullanımı.....	43
1.4.9.3. Mullit refrakterlerin diğ er kullanım alanları.....	47
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
2.1. Deney Numunelerinin Üretimi Öncesi Hazırlık Çalışmaları.....	50
2.1.1. Sinter ve eriyik mullit hammaddelerinin tane boyut dağılımlarının eşitlenmesi.....	51
2.1.2. Numunelerin üretiminde kullanılacak tane boyut dağılımının seçimi.....	52
2.1.3. Bağlayıcı faz için kullanılacak hammaddelerin özelliklerinin belirlenmesi ve seçimi.....	54
2.2. Bağlayıcı Faz Hammaddelerinin Hazırlanması.....	56
2.3. Bağlayıcı Fazın Sinterlenme Davranışının İncelenmesi.....	58
2.4. Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	58
2.5. Refrakter Numunelerin Sinterleme Sıcaklığa Bağlı Mukavemet Gelişimlerinin İncelenmesi.....	61
2.6. Refrakter Numunelerin Oda Sıcaklığı Eğme Mukavemetlerinin Belirlenmesi.....	61
2.7. Yüksek Sıcaklık Eğme (HMOR) Mukavemeti.....	61
2.8. Termal Şok Davranışının Belirlenmesi.....	62
2.9. Sürünme Davranışının Belirlenmesi.....	63
2.10. Korozyon Davranışının İncelenmesi.....	64
3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	67
3.1. Taşıyıcı Tanelerde İri Tane Boyut Grubu Düzeltme Sonuçları.....	67
3.2. Paketlenme Testi Sonuçları.....	67
3.3. Bağlayıcı Faz İçin Kullanılacak Killerin Özellikleri.....	74
3.4. Bağlayıcı Faz Hammadde Karışımlarının Tane Boyut Özellikleri.....	77
3.5. Bağlayıcı fazın sinterlenme davranışı.....	77
3.6. Refrakter Numunelerin Sinterlenme Davranışları.....	90

3.7. Refrakter Numunelerin Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Mukavemet	
Gelişimleri.....	99
3.7.1. Oda sıcaklığı eğme mukavemeti.....	99
3.7.2. Yüksek sıcaklık eğme mukavemeti (HMOR).....	100
3.8. Termal Şok Davranışı.....	103
3.9. Sürünme Davranışı.....	114
3.10. Korozyon Davranışı.....	121
3.10.1. Refrakter numunelerin pota curufuna karşı korozyonu.....	121
3.10.2. Mullitin fazının curuf ve CaCO ₃ ile reaksiyonu.....	142
3.10.3. Yoğunlaşan bölgenin analizi.....	153
3.10.4. Refrakter numunelerin soda buharına karşı korozyonu.....	164
3.10.5. Korozyon davranışının alternatif refrakterlerle karşılaştırılması.....	178
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	187
KAYNAKLAR.....	192

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Refrakter tüketiminin sanayi sektörlerine göre dağılımı.....	2
1.2. Numunelere uygulanan karakterizasyon testleri.....	7
1.3. Aksay ve Pask'a göre SiO ₂ -Al ₂ O ₃ denge diyagramı.....	8
1.4. Birincil ve ikincil mullit kristal şekilleri.....	13
1.5. Kaolinit-alumina karışımının mullite dönüşüm şeması.....	13
1.6. Kuvars ve α-Al ₂ O ₃ karışımından mullit oluşumu.....	16
1.7. Refrakterlerde yüzey pürüzlülüğünün ıslatma davranışına olan etkisi..	29
1.8. Sentetik mullit tane kullanımının farklı sektörlerle göre dağılımı.....	33
1.9. Yüksek fırın ve mullit refrakterin kullanıldığı bölgeler.....	40
1.10. Yüksek fırın rejeneratör ve mullit kullanım bölgesi.....	40
1.11. Çelik taşıma potası ve mullit refrakterlerin kullanım bölgeleri.....	42
1.12. Mullitten yapılmış bazı özel refrakter formları.....	43
1.13. Cam ergitme tankı temel bölgeleri.....	44
1.14. Soda-kireç cam tankı ve rejeneratör refrakter çeşitleri.....	45
1.15. Cam elyafı ergitme fırını ve refrakterleri.....	46
1.16. Rejeneratörden fırına geçiş bölgesi –Portlar (Eriyik Mullit tuğla kullanımı).....	46
1.17. Rejeneratör tavanı (silimanit veya mullit tuğla).....	46
2.1. Paketlenme deneylerinde karıştırma için kullanılan karıştırıcı tipi.....	53
2.2. Paketlenme deneylerinin yapıldığı kabın şekli.....	54
2.3. Taşıyıcı tane ve bağlayıcı fazın karıştırıldığı Eirich tip karıştırıcı.....	59
2.4. Deney numunelerinin hazırlanması işlem basamakları.....	60
2.5. Ultrases yöntemi ile elastik modül değerlendirmesi yapılan test düzeneği.....	63
3.1. 1–3 mm tane grubunda sinter ve ergimiş mullitin tane boyut dağılımları.....	67
3.2. Sinter mullit taşıyıcı tane karışımlarında paketlenme yüksekliklerinin karşılaştırılması.....	68
3.3. Eriyik mullit taşıyıcı tane karışımlarında paketlenme yüksekliği karşılaştırılması.....	68

3.4. Sinter mullit taneler için %57-%43 bileşiminde tane boyut dağılımı...	69
3.5. Eriyik mullit taneler için %57-%43 bileşiminde tane boyut dağılımı...	69
3.6. Sinter mullit tanelerine bağlayıcı fazın ilavesinden sonra paketlenme yükseklikleri.....	71
3.7. Artan bağlayıcı faz miktarının paketlenme yüksekliğine etkisi.....	71
3.8. Artan bağlayıcı faz oranının tane boyut dağılımına etkisi.....	72
3.9. Andreasan dağılım eğrilerine göre, seçilen karışımların tane boyut dağılımları.....	73
3.10. Seçimi yapılan killerin EDX analizleri.....	74
3.11. Kil numunelerinin XRD analiz sonuçları.....	76
3.12. Farklı bağlayıcıların sıcaklığa bağlı yoğunluk gelişimleri.....	78
3.13. Farklı bağlayıcıların sıcaklığa bağlı gözeneklilik değişimleri.....	79
3.14. Bağlayıcı matrisin tek başına küçülme miktarları (1700 °C'deki sinterleme sonrası).....	80
3.15. 1700 °C'de sinterlenmiş QA tip bağlayıcıda serbest Al ₂ O ₃ taneleri ve 3 numaralı bölgenin EDX analizi.....	81
3.16. QA (a) ve QA16Z (b) kodlu bağlayıcı kompozisyonlarının faz yapıları (1700 °C'de sinterlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund, b: badeleyit, t: tetragonal ZrO ₂).....	82
3.17. KA (a) ve KA16Z (b) kodlu bağlayıcı kompozisyonlarının faz yapıları (1700 °C'de sinterlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund, b:badeleyit, t:tetragonal ZrO ₂).....	83
3.18. KA (a) ve QA (b) kodlu numunelerin 1700 °C' de sinterlenmiş iç yapıları.....	84
3.19. QA ve KA tip bağlayıcılarda gelişen farklı mullit yapıları (1700 °C sinterleme sıcaklığı).....	85
3.20. QA tip bağlayıcıda artan ZrO ₂ miktarına göre meydana gelen içyapı değişimi.....	86
3.21. KA tip bağlayıcıda artan ZrO ₂ miktarına göre meydana gelen içyapı değişimi.....	87
3.22. Farklı miktarda ZrO ₂ içeren bağlayıcı karışımların içyapıları.....	89

3.23. Eriyik mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak gözeneklilik değişimi.....	91
3.24. Sinter mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak gözeneklilik değişimi.....	92
3.25. Eriyik mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluklarının değişimi.....	93
3.26. Sinter mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluklarının değişimi.....	94
3.27. Farklı tip taşıyıcı tane cinsine göre refrakter test numunelerinin küçülme miktarları.(1700°C sinterleme sıcaklığı).....	95
3.28. Farklı taşıyıcı tanenin aynı bağlayıcı matristeki ara yüzey ilişkisi.....	97
3.29. ZrSiO ₄ ilavesine bağlı olarak refrakter sistemde bulunan QA tip bağlayıcıda mullitin gelişimi.....	98
3.30. Eriyik mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı oda sıcaklığı 3 nokta eğme mukavemetleri.....	99
3.31. Sinter mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı oda sıcaklığı 3 nokta eğme mukavemetleri.....	100
3.32. Eriyik mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C' deki 3 nokta eğme mukavemetleri.....	101
3.33. Sinter mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C' deki 3 nokta eğme mukavemetleri.....	102
3.34. Refrakter numunelerin termal şok değerlendirme sonuçları.....	105
3.35. QA-F(a) ve QA-S(b) kodlu refrakter numunelerin faz yapıları (1700 °C' de sinterlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund).....	107
3.36. KA16Z-F(a) ve KA16Z-S(b) kodlu refrakter numunelerin faz yapıları (1700 °C' de sinterlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund, b:badeleyit, t:tetragonal ZrO ₂).....	108
3.37. QA tipi bağlayıcı faz kompozisyonuna sahip numunelerin termal genişleme davranışı.....	110
3.38. QA tipi bağlayıcı faz kompozisyonuna sahip numunelerin termal genişleme davranışı.....	111
3.39. QA16Z-F (a) ve QA16Z-S (b) numunelerinde tane-matris ilişkisi.....	113

3.40. Farklı tip refrakter numunelerin zamana bağlı deformasyon akış eğrileri.....	116
3.41. KA-F (a) ve KA16Z-S (b) kodlu numunelerde taneler arası faz yapıları.....	117
3.42. QA (a) ve KA (b) tip bağlayıcı fazdaki mullit kristal büyüklükleri karşılaştırması.....	119
3.43. Farklı tip refrakter numunelerin zamana bağlı deformasyon grafikleri.....	120
3.44. QA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde korozyon test numunelerinin kesitleri.....	122
3.45. KA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde korozyon test numunelerinin kesitleri.....	123
3.46. Curuf atağı testinde numunede meydana gelen bölgelerin şematik gösterimi.....	124
3.47. Pota curufu ve refrakter arasında meydana gelen bölgelerin optik mikroskop görüntüleri. (dağlanmamış). (a): I ve II numaralı bölge ara yüzeyi , (b): II ve III numaralı bölge ara yüzeyi, (c): III numaralı yoğunlaşmış bölge.....	125
3.48. QA grup numunelerde II Bölgeden elde edilen görüntüler. (Dağlama şartları: %7 HF, Oda sıcaklığı, 1 dakika).....	126
3.49. KA grup numunelerde II Bölgeden elde edilen görüntüler. (Dağlama şartları: %7 HF, Oda sıcaklığı, 1 dakika).....	127
3.50. İçyapı değişim bölgesi ve yoğunlaşan bölge arasında meydana gelen çatlakların içyapı görüntüsü.....	128
3.51. QA-Sinter numunenin II numaralı etkileşim bölgesinin SEM ve optik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması.....	129
3.52. KA-Eriyik numunesinin II numaralı etkileşim bölgesinin SEM ve optik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması.....	130
3.53. QA-F numunesinde II numaralı etkileşim bölgesindeki plaka şekilli fazın EDX analizi.....	131
3.54. II numaralı etkileşim bölgesindeki plaka şekilli yapı resmi.....	131

3.55. II numaralı etkileşim bölgesindeki fazda haritalama incelemesi.....	132
3.56. II numaralı etkileşim bölgesindeki fazda çizgi analizi incelemesi.....	133
3.57. Mullit yapısının curuf atağının etkisiyle değişmesinin şematik gösterimi.....	134
3.58. II numaralı bölge içindeki plaka yapıların EDX analizleri.....	135
3.59. II numaralı bölge içinde hegzagonal şekle sahip kristal gelişimi.....	136
3.60. II ve III numaralı etkileşim bölgesinin (yoğunlaşma bölgesi) görüntüsü.....	136
3.61. Yoğunlaşan bölgenin EDX analizi (1 işaretli bölge).....	137
3.62. Şekil 3.60'daki 2 ile işaretli bölgenin EDX analizi.....	138
3.63. Curuf ile temas eden bölgeye yakın camsı fazda EDX analizi.....	138
3.64. II numaralı etkileşim bölgesinde farklı koyuluktaki bölgelerin EDX analizleri.....	139
3.65. KA16Z-F numunesinde II numaralı etkileşim bölgesindeki camsı fazın EDX analizi.....	140
3.66. Farklı reaksiyon bölgelerinin XRD analizleri.....	142
3.67. Mullit-Curuf reaksiyon çiftinde oluşan bölgeler (1.Orijinal yapı 2. Yoğunlaşan bölge, 3.İçyapı değişim bölgesi, 4. Curuf).....	143
3.68. Mullit-CaCO ₃ reaksiyon çiftinde oluşan bölgeler.(1. Orijinal yapı 2. İçyapı değişim bölgesi 3. CaO bölgesinin başlangıcı).....	144
3.69. Mullit-Curuf reaksiyon çiftinde yoğunlaşan bölgenin EDX analizi.....	145
3.70. Mullit-Curuf reaksiyonu sonucu oluşan bölgeler.....	146
3.71. Mullit-CaCO ₃ reaksiyonu sonucu oluşan bölgeler.....	146
3.72. Curuf atağı sonucu oluşan bölgelerde EDX analizleri (curuf-mullit)...	147
3.73. Mullit-CaCO ₃ reaksiyon çiftlerinde oluşan Aluminaca zengin bölgenin EDX analizleri.....	148
3.74. Mullit-Pota Curufu reaksiyon çiftlerinde oluşan Aluminaca zengin bölgenin EDX analizleri.....	149
3.75. Mullite yakın bölgede aluminaca zengin bölge yapısı (koyu renkli bölge).....	150
3.76. Curufa yakın bölgede aluminaca zengin bölge (koyu renkli bölge) yapısı.....	150

3.77. Mullit-CaCO ₃ reaksiyon çiftlerinde oluşan camsı fazın EDX analizleri.....	151
3.78. Mullit-Pota Curufu reaksiyon çiftlerinde oluşan camsı fazın EDX analizleri.....	152
3.79. Termal dağlama sonrasında yoğunlaşan bölgenin yapısı.....	154
3.80. Yoğunlaşan bölgedeki koyu renkli alanların EDX analizi.....	154
3.81. Yoğunlaşan bölgedeki açık renkli alanların EDX analizi.....	155
3.82. Yoğunlaşan bölge içerisindeki taşıyıcı mullit tane kalıntıları ve EDX analizi.....	156
3.83. Yoğunlaşan bölge içinde curufun etkisi ile taşıyıcı tanenin çevresindeki alanda EDX analizi.....	157
3.84. Yoğunlaşan bölgede curufun sızdığı bölgelerin EDX analizi.....	158
3.85. Farklı tip mullit taşıyıcı tanelerin curuf ile etkileşim şekilleri.....	159
3.86. Eriyik mullit tanesinin pota curufu ile etkileşimi.....	160
3.87. Sinter mullitin pota curufu ile etkileşimi.....	161
3.88. Sinter tane içerisinde merkezden yüze Ca elementinin dağılımı.....	161
3.89. Refrakter-Curuf temas bölgesinde ZrO ₂ tanelerinin dağılımı.....	162
3.90. Temas bölgesinde ZrO ₂ tane yapıları.....	163
3.91. Alkali buharına karşı test edilen numunelerin test sonrası durumları...	165
3.92. QA-S numunesinde meydana gelen hasar.....	165
3.93. Alkali buharı testi sonrası QA-Eriyik numunesi.....	166
3.94. Alkali buharı test sonuçlarının karşılaştırması.....	167
3.95. Numunelerin korozyon testi sonrası kesit görüntüleri.....	168
3.96. QA-S numunede bağlayıcı fazın test öncesi (a) ve test sonrası (b) yapısı.....	169
3.97. QA-S numunede yeni oluşan sodyum alumina-silikat fazın EDX analizi.....	170
3.98. QA-S numunede soda buharı etkileşimi sonrası bağlayıcı fazda oluşan farklı içerikli fazların görüntüsü (M: mullit).....	171
3.99. QA-S numunede yıkımın yoğun olduğu bölgede bağlayıcı faz yapısı.....	172

3.100. Soda buharı ile etkileşim sonrası bağlayıcı matriste iğnesel yapıda gelişen faz görüntüsü.....	172
3.101. Çatlak boyunca gelişen iğnesel yapılı fazlar.....	173
3.102. İğnesel gelişen fazın EDX analizi.....	173
3.103. Mullit tanesinin sodyum buharı ile etkileşimi sonrası oluşan yapı.....	174
3.104. Mullit tanesi üzerinde etkileşim sonrası gelişen yapının EDX analizi	175
3.105. QA-S numunesinde sodyum buharı testi sonrası hasarlı bölgenin mineralojik yapısı. (m: mullit, c: karnegit, x: belirlenemeyen faz)....	177
3.106. Mullit refrakterlere alternatif tuğla seçeneklerinin korozyon davranışları.....	179
3.107. Alternatif tuğla seçeneklerinde korozyon derinlikleri.....	180
3.108. Andalusit tanesinin curuf atağı sonucu adacıklar halinde bozunumu.....	180
3.109. Andalusit parçalanması esnasında oluşan adacıkların ve eriyik fazın EDX analizleri.....	181
3.110. Andalusit refrakterde curuf atağı sonucu oluşan iğnesel yapının ve eriyik fazın EDX analizi.....	182
3.111. Boksit refrakterde curuf atağı sonrası oluşan plaka şekline sahip yapıların analizleri.....	183
3.112. Mullit (a) ve Boksit (b) refrakterde curuf atağı sonrası oluşan plaka şekilli yapıların karşılaştırması.....	184

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Farklı sektörlerde 1ton ürün başına harcanan refrakter miktarları.....	3
1.2. Silimanit grubu minerallerin mullitleşme sıcaklıkları.....	17
1.3. Sentetik mullitlerin özelliklerinin karşılaştırması.....	34
1.4. DIN EN 12475-1'e göre yüksek alüminalı refrakterlerin sınıflandırılması.....	37
1.5. Refrakter mullit tanesi üreten firmalar ve ülkeleri.....	39
2.1. Test numunelerinin isimleri ve içerikleri.....	49
2.2. Farklı sinter ve eriyik mullit seçeneklerinin tane boyut grupları.....	50
2.3. Sinter mullitte 1–3 mm boyut grubu düzeltmesi.....	51
2.4. Tane boyut tanımlaması.....	52
2.5. Taşıyıcı tanelerin karışım miktarları.....	53
2.6. Bağlayıcı için kullanılan hammaddelerin kimyasal içerikleri.....	56
2.7. Bağlayıcı matrisi oluşturan hammaddelerin ağırlıkça yüzdeleri.....	57
2.8. Pota curufunun kimyasal bileşimi.....	65
3.1. Bağlayıcı matris ilaveli karışımlardaki oranlar.....	70
3.2. Seçimi yapılan killerin kimyasal bileşenleri (EDX).....	74
3.3. Kil numunelerinin mineralojik bileşenleri.....	75
3.4. Bağlayıcı fazda kullanılan hammaddelerin tane boyut bilgileri.....	77
3.5. Karıştırma sonrası bağlayıcı hammadde karışımlarının tane boyut bilgileri.....	77
3.6. Farklı tip refrakter numunelerin yoğunluk ve gözeneklilik değerleri. (1700°C'de sinterlenmiş).....	96
3.7. Numunelerin fiziksel özellikleri (1700 °C'de sinterlenmiş).....	104
3.8. Refrakter numunelerin faz yapıları.....	106
3.9. 1500 °C, 0,2 MPa, 24 saat şartlarında yapılan sürünme testlerinin sonuçları.(1700 °C'de sinterlenmiş numuneler kullanılmıştır).....	114
3.10. Bağlayıcı faz kompozisyonlarında toplam safsızlık miktarı (%).....	118
3.11. Refrakter-Curuf etkileşimi sonucu oluşan farklı bölgelerin genişlikleri.....	126
3.12. Farklı reaksiyon çiftlerinde yoğunlaşan bölge kalınlıkları.....	144

3.13. Yoğunlaşan bölgedeki EDX analizi ortalama sonuçları.....	153
--	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Q	: Kuvars
K	: Kaolin
A	: Alumina
Z	: Zirkon
S	: Sinter
F	: Eriyik
CPFT	: D boyutundan daha küçük tanelerin oranı (Cumulative Percent of Particle Finer Than)
D_L	: Dağılımdaki en iri tane boyutu
n	: Dağılım modülü
E_o	: Termal çevrim öncesi ölçülen elastik modül
E_n	: Termal çevrim sonrası elastik modül
L	: Numune boyu (metre)
d	: Bulk yoğunluk (Kg.m^{-3})
t	: Ölçülen ses geçiş zamanı (saniye)
μ	: Poisson oranı
E	: Elastik modül (Pa)
σ_{ZB}	: Eğme mukavemeti
α	: Doğrusal ısı genleşme katsayısı
λ	: Isıl iletkenlik
C_p	: Isı kapasitesi
b	: Geometrik katsayı
m	: Monoklinik
t	: Tetragonal
Z_{24}	: 24. Saat sonunda numune boyundaki değişim miktarı
Z_{14}	: 14. Saat sonunda numune boyundaki değişim miktarı
dL_{maks}	: Yük altında refrakterlik testinde en yüksek lineer şekil değişimi

1. GİRİŞ

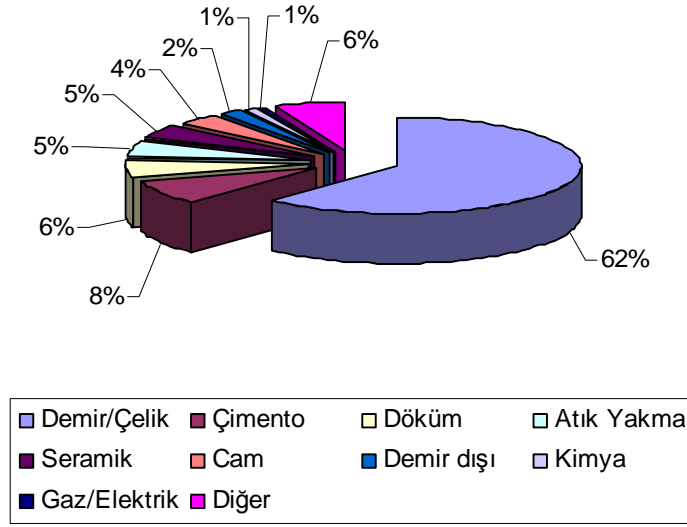
Günlük yaşantımızda kullandığımız birçok malzeme yüksek sıcaklığın kullanıldığı üretim yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Metallerin üretilmesi ve şekillendirilmesi, cam, çimento, elektronik malzemeler, organik ve inorganik kimyasal malzemelerin üretim yöntemleri örnek olarak sayılabilir. Refrakterler, yüksek sıcaklık işlemlerinin gerçekleştiği fırın sistemlerinin iç astarlarını oluşturan ve bu sayede metal astarın dayanamayacağı sıcaklıklarda üretimin gerçekleşebilmesini sağlayan ekonomik endüstriyel malzemelerdir. Bu nedenle refrakterler endüstriyel verimliliğin önemli bir parçasıdır.

Refrakterlerden beklenen temel görev, endüstriyel işlem ortamındaki sıcaklığın sistem dışına çıkmasını engellemek ve sistemi koruyarak işlemin devamını sağlamaktır. Fakat bu görevi yerine getirirken, sistem içinde oluşan mekanik, termal ve kimyasal zorlamalara da dayanması istenir. Bu nedenle, ilk bakışta sadece ısı yalıtım yeteneği açısından değerlendirilen refrakterlerden beklenen görevler aslında oldukça zordur.

Bu açıklamalar sonrasında refrakterler şu şekilde tanımlanabilir: *Refrakterler yüksek sıcaklıklarda yeterli mekanik dayanıma sahip, sıvı ve gazların kimyasal etkilerine dayanabilen, termal çevrimlere karşı hacimsel bütünlüğünü koruyabilen, ısı yalıtım yeteneğine sahip endüstriyel malzemelerdir* [1]. Metalürji, çimento, cam, seramik ve kimya endüstrileri refrakter kullanan temel sektörlerdir ve sanayi dallarına göre refrakter kullanım oranları Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

Refrakterleri “İnorganik, metal dışı, teknik seramik malzeme” olarak sınıflandırmak mümkündür. Refrakterler seramik ürün gruplarının başında yer alır. Refrakterlerin üretiminde klasik seramik üretim yöntemlerinin kullanılmasının yanında, refrakterlere özgü farklı üretim yöntemleri de uygulanmaktadır. Refrakterlerin yapısı 3 temel bölümden meydana gelir;

1. Taşıyıcı taneler,
2. Bağlayıcı matris,
3. Gözenekler.



Şekil 1.1. Refrakter tüketiminin sanayi sektörlerine göre dağılımı [2].

Genel olarak taşıyıcı tanelerin cinsi refrakterlerin bağlı olduğu grubu tanımlar ve refrakterlerin isimlendirilmesinde kullanılır. Örneğin taşıyıcı taneler magnezya (MgO), mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), korund (Al_2O_3), zirkon ($ZrSiO_4$), spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$), şamot, dolomit, boksit, andalusit, silimanit, SiC, kromit ($Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$) veya silika (SiO_2) olabilir. Refrakterlerin sınıflandırılmasında birçok yöntem vardır ve “Kimyasal karaktere” göre yapılan sınıflandırma yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal karaktere göre refrakter gruplar 3 temel sınıf altında toplanır;

- Asidik refrakterler,
- Bazik refrakterler,
- Nötr refrakterler.

Refrakter üretiminde doğal taşıyıcı taneler kullanıldığı gibi sentetik taşıyıcı taneler de kullanılmaktadır. Refrakter üründen beklenen performans, doğal veya sentetik tane kullanımını belirlemektedir. Sentetik taşıyıcı taneler üretim yöntemine (sinter tane veya eriyik tane gibi) bağlı olarak önemli farklılıklar gösterir.

Arzu edilen paketlenme özelliğine göre, farklı tane boyutlarına sahip taşıyıcı tanelerin istenilen uygun bir bağlayıcı ile karıştırılması ve şekillendirilmesi sonucunda refrakter bünyeler üretilmektedir. Uygulanan

sinterleme işlemi sonucunda tane ve matris içerisinde, taneler ve matris arasında, meydana gelen kimyasal ve fiziksel değişimler sonunda refrakter bünye yoğunlaşarak, mukavemet kazanmaktadır. Üretim sonunda imalat değişkenlerine bağlı olarak refrakterin kendine has gözenek yapısı oluşur, yeni mineral fazlar kristalleşir ve camsı fazlar oluşur. Birçok durumda taşıyıcı tane ve matris birden fazla mineral faza sahip olabilir. Refrakterin mukavemet, sürünme, kimyasal dayanım, termal şok direnci, ısı yalıtım davranışı gibi birçok özelliği taşıyıcı tane ve bağlayıcı matris özelliklerine, gözenek yapısına, sinterleme sonrası gelişen tane-matris ilişkilerine, kristal ve camsı fazların özelliklerine bağlıdır.

1960'lı yıllardan sonra refrakterler teknolojik tasarımların temel parçası olarak görülmeye başlanmıştır. 1970'li yıllarda yaşanan enerji darboğazı sonrasında, yüksek sıcaklıkta kullanılan endüstriyel sistemlerde enerji verimliliğinin artırılması için çalışmalar başlatılmıştır. Artan fırın kapasiteleri, yeni geliştirilen üretim işlemlerine bağlı olarak refrakterlerin karşılaştığı yüklerin dereceleri de artmıştır. Bu nedenlerle var olan refrakter sistemlerin özelliklerinin iyileştirilmesi ve yeni refrakter malzemelere olan ihtiyaç artmıştır. Yapılan bu iyileştirmeler sonucunda da gün geçtikçe ürün başına harcanan refrakter miktarları azalmıştır [Çizelge 1.1].

Çizelge 1.1. Farklı sektörlerde 1ton ürün başına harcanan refrakter miktarları [3].

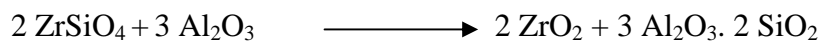
Sanayi Sektörü	1955	1998
Demir-çelik	60-70 Kg	17-20 Kg
Demir dışı metaller	13 Kg	6-9 Kg
Cam	15 Kg	4-5 Kg
Çimento ve kireç	1 Kg	0,6 Kg

Refrakterlerde yapılan iyileştirme çalışmalarına incelendiğinde, 4 temel alanda yoğunlaşmaktadır. Bunlar; *taşıyıcı taneler*, *bağlayıcı matris* ve *gözenek yapısı* ile ilgili iyileştirmeler ve *üretim yöntemlerinin* geliştirilmesidir. Refrakter üreticileri için hammadde üreten firmalar genelde taşıyıcı tanelerin iyileştirmesi üzerine çalışırken, matris, gözenek ve süreç iyileştirmeleri daha çok refrakter üreticileri tarafından gerçekleştirilmektedir. Yukarıda sayılan iyileştirme alanlarını

birbirinden bağımsız düşünmek imkânsızdır. Her bir alanda yapılacak iyileştirme işlemi diğerleriyle ilişkilidir. Fakat refrakterde etkilediği özellikler göz önüne alındığında, bağlayıcı matris üzerinde yapılan iyileştirmeler ve sonuçlarının önem kazandığı görülmektedir.

Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) geleneksel ve teknik seramiklerde yaygın olarak karşılaşılan bir bileşiktir. Mullit, Al_2O_3 - SiO_2 denge diyagramında oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olan tek kristal fazdır. Mulliti oluşturmak için Al_2O_3 ve SiO_2 içeren doğal veya yapay farklı başlangıç hammaddeleri kullanılmaktadır. Kuvars, α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , kaolin, silimanit grubu mineraller, boksit, böhmit başlıca hammaddelerdir. Bununla birlikte kimyasal yollar kullanılarak yüksek saflıkta mullit elde edilmektedir. Bu hammaddeler arasında silimanit grubu mineraller (silimanit, andalusit, disten) ve kaolin, yapılarında var olan Al-O-Si bağları nedeniyle daha düşük sıcaklıklarda mullit oluşturmakta oldukça avantajlıdır. Fakat her iki grup hammadde de doğal kaynaklı olduğu için beraberlerinde ergitici özellikteki oksit safsızlıkları (Na_2O , K_2O , Fe_2O_3) barındırmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklık refrakterlik özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Kuvars ve aluminadan mullit oluşturmak daha yüksek sıcaklık ve daha uzun süreleri gerektirdiği halde azalan safsızlık nedeniyle daha iyi yüksek sıcaklık refrakterlik özelliklerine ulaşılmaktadır. Mullit sentezinde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi de mullitin yoğunlaşmasıdır. Al^{+3} ve Si^{+4} atomlarının mullit içindeki düşük difüzyon hızı, mullit fazının oluşumu esnasında meydana gelen hacimsel genleşme ve mullitin morfolojisi yoğunlaşma probleminin ana nedenlerdir.

Teknik seramiklere yapılan ZrO_2 ilavesi malzemenin refrakterlik özelliğini arttırmakta, mukavemet, tokluk, termal şok direnci ve korozyon direncinde önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Bu nedenle günümüzde birçok refrakter sistemin özelliklerini iyileştirmek için ZrO_2 ilavesi kullanılmaktadır. Fakat ZrO_2 ilavesi ekonomik olarak pahalıdır. Bu problemi aşmak için ZrSiO_4 ve Al_2O_3 yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokularak aşağıdaki reaksiyona göre mullit matris ve ZrO_2 fazı oluşturulur;



Mullit sahip olduğu yüksek refrakterlik, düşük sűrűnme hızı, yüksek termal űok direnci ve kimyasal kararlılığı, düşük termal genleűme özellikleri nedeniyle refrakter sanayinde taűıyıcı tane ve bağlayıcı matris fazı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Mullit refrakterler demir/ elik ve cam sanayindeki fırınlarda ve seramik sektöründe fırın yardımcı elemanı olarak kullanılmaktadır. Mullit refrakterler özellikle agresif fırın bölgelerinde (mekanik, kimyasal ve termal yűklerin aynı anda etki ettiği bölgelerde) kullanımını tercih edilmektedir.

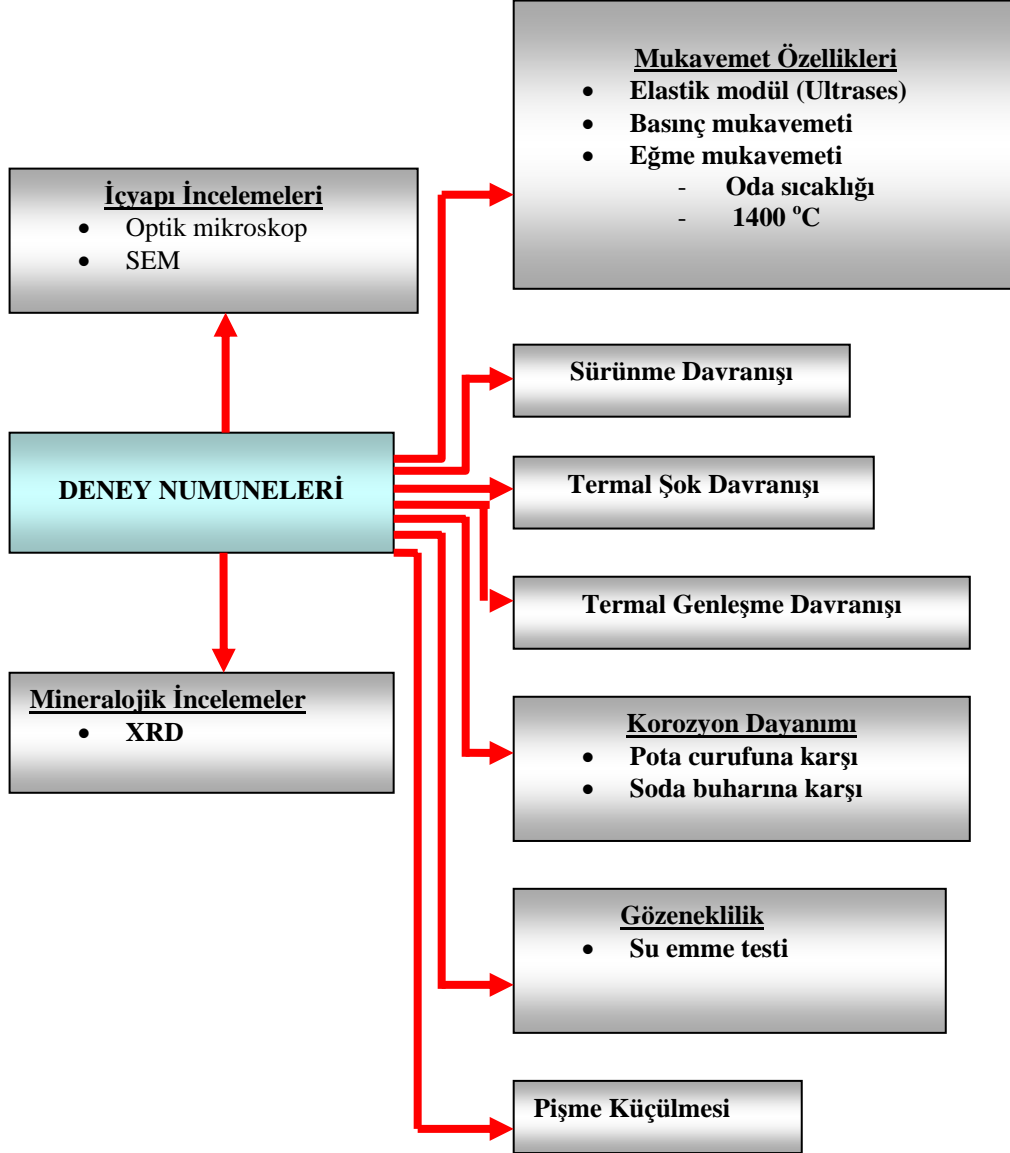
Mullit refrakterlerin kullanımını sanayileűmiű űlkelerde (A.B.D, Japonya, Almanya) yaygındır. űlkemizde mullit refrakterlerin ekonomik alternatifi olan andalusit tuđlalar tercih edilerek űretilmektedir. Sentetik mullit taűıyıcı tanelerin kullanılması nedeniyle mullit refrakterlerin fiyatı en önemli dezavantaj olarak g rűlmektedir. Fakat, yeni geliűen űretim yöntemleri ve fırın sistemleri, yüksek refrakterlik özelliklerine sahip mullit refrakterlerin kullanımını ve geliűtirilmesini kaçınılmaz yapmaktadır.

Bu doktora tezi kapsamında, mullit refrakterlerin özelliklerini iyileűtirme imkânları araűtırılmıűtır. Bu amaçla, iyileűtirme  alıűmaları için *bađlayıcı matris* temel alınmıűtır. Taűıyıcı tane ve matris iliűkelerini gözlemleyebilmek için sinter ve eriyik mullit olmak űzere 2 farklı taűıyıcı tane tűrű deney numunelerinin űretilmesinde kullanılmıűtır. Andreasan tane dađılım teorisi temel alınarak, en iyi paketlenmeyi sađlayan taűıyıcı tane dađılımı ve taűıyıcı tane/matris oranı tespit edilmiűtir. Bađlayıcı matris olarak farklı mullitleűme yeteneđi ve reaktiviteye sahip iki ayrı grup hammadde bileűeni kullanılmıűtır. Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) kompozisyonunu verecek űekilde hazırlanmıű kuvars/alumina (QA) ve kaolin/alumina (KA) karıűımları, taűıyıcı taneler arasındaki bađı sađlayan mullit fazının oluűumu için kullanılmıűtır. Deney numunelerinin űretilmesi için kullanılacak taűıyıcı tane ve bađlayıcı matris hammaddelerinin seçimi yapılmıűtır. Deney serileri arasında karűılaűtırma yapabilmek amacıyla sinter ve eriyik Mullit tanelerinin tane boyut dađılımları eűitlenmiűtir. Karıűımlar hazırlanırken bađlayıcı fazın reaksiyon kabiliyetini arttırmak için karıűtırma iűlemi  đűtme ortamında yapılmıűtır. Farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesi yapılarak hazırlanmıű bađlayıcı matris hammadde karıűımları, taűıyıcı taneler ile karıűtırılarak deneylerde kullanılacak

refrakter numuneler üretilmiştir. 6 farklı bağlayıcı kompozisyonu ve 2 farklı taşıyıcı mullit tanesi kullanılarak 12 ayrı deney serisi üretilmiştir. Farklı sıcaklıklarda pişirilen numunelerin mukavemet ve yoğunluk gelişimi incelenerek sinterlenme davranışları belirlenmiştir. Numunelerin özelliklerini belirlemek amacıyla Şekil 1.2’de şematik olarak gösterilen testler uygulanmıştır.

Numunelere uygulanan karakterizasyon işlemlerinin dışında, mullit refrakterlerdeki korozyon davranışını tanımlamaya yardımcı olması amacıyla, saf mullit numunelerinin pota curufu ile korozyon testleri ve gelişen içyapılar incelenmiştir. Mullit refrakterlerin pota curufuna karşı olan korozyon davranışı, alternatifleri olan andalusit ve boksit tuğla ile karşılaştırılmıştır.

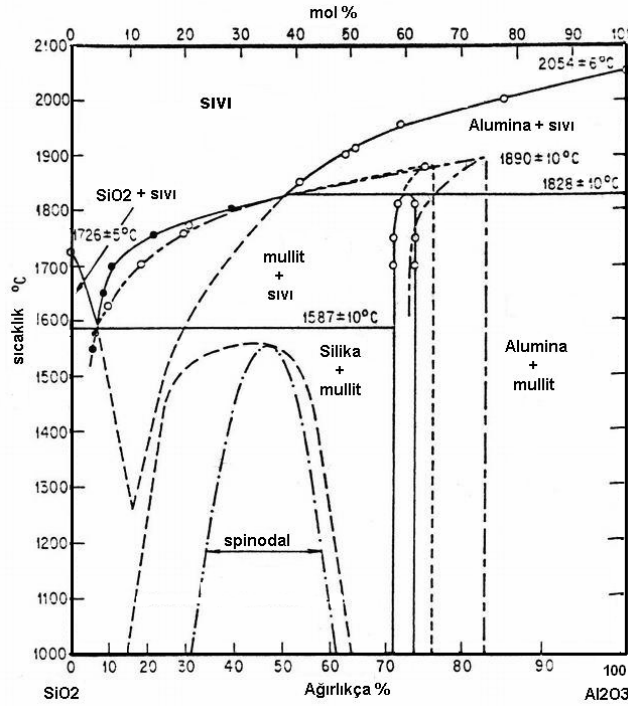
Birinci bölüm içerisinde mullit ve mullit refrakterlerle ilgili temel bilgiler verilmiştir. ZrO_2 ilavesi ile mullit malzemelerde meydana gelen değişikliklere dikkat çekilerek önemi vurgulanmıştır. İkinci bölümde deney numunelerinin üretilmesi öncesinde yapılan ön hazırlık çalışmaları ve deney numunelerinin üretilmesi ile ilgili bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde deney numunelerine uygulanan testlerin sonuçları verilerek bağlayıcı matrise yapılan $ZrSiO_4$ ilavesinin refrakterin oda ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerine, sürünme özelliklerine, termal şok ve korozyon davranışına olan etkileri tartışılmıştır. Dördüncü bölümde çalışma sonucu varılan genel sonuçlar ve öneriler verilmiştir.



Şekil 1.2. Numunelere uygulanan karakterizasyon testleri.

1.1. Mullit ve Mullit Sentezi

Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sisteminde kararlı olan tek bileşiktir (Şekil 1.3). Yüksek ergime sıcaklığı ($1828 \pm 10^\circ\text{C}$), düşük sürünme hızı, iyi termal şok direnci ve kimyasal kararlılığı nedeniyle yüksek sıcaklık yapısal seramik uygulamalarında yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bununla birlikte porselen bünyelerden elektro seramiklerdeki altlık uygulamalarına kadar uzanan birçok seramik üründe mullit kullanılmaktadır [4, 5]. Endüstriyel seramik ürünlerde sıkça karşılaşılan bir faz olmasına rağmen ancak 1924 yılında Bowen ve Grieg'in çalışmalarında ilk defa tanımlanmıştır [6]. Mullitin bu kadar geç tanımlanmasının ana nedeni doğada mullit oluşumlarının çok sınırlı olması ve ilk araştırmacıların mulliti silimanit minerali olarak tanımlamalarıdır. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sistemi için farklı faz diyagramları önerilmiştir [7]. Aksay ve Pask'ın önerdiği faz diyagramı Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Aksay ve Pask'a göre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ denge diyagramı [8].

Aksay ve Pask'ın önerdikleri faz diyagramı stabil ve metastabil diyagramlar içermektedir. Düz sürekli çizgilerle gösterilmiş stabil diyagram, eriyik silika ve safirin (tek kristal alumina) difüzyon çifti deneyi ile elde

edilmiştir. Stabil faz diyagramına göre mullit % 70,4 ile 74 (ağırlıkça) Al_2O_3 katı çözelti aralığına sahiptir ve 1890 °C’de inkongurent olarak erimektedir. Fakat metastabil durumda mullitin katı çözelti aralığı %77 (ağırlıkça) Al_2O_3 seviyesine kadar genişlemekte ve mullit ~ 1890 °C’de kongurent olarak erimektedir (Şekil 1.3’de kısa kesikli çizgiler). Stabil ve metastabil şartların sistem içinde $\alpha-Al_2O_3$ çekirdeklerinin varlığı ile ilgili olduğu belirtilmiştir [7]. Eğer alumina ve silika karışımı eritilip, liküdü sıcaklığının üzerinde homojenize edildikten sonra liküdü sıcaklığının altına soğutulduğunda $\alpha-Al_2O_3$ çekirdekleri oluşmamaktadır. Çekirdeklerin olmaması ve $\alpha-Al_2O_3$ çekirdeklenmesinin zorluğu nedeniyle sıvı aşırı soğur (undercooled). Aşırı soğuma sırasında sıvı mullit ile doyar ve mullit kristalleri sabit sıcaklıkta büyümeye başlar. Deneyler göstermiştir ki %70-80 Al_2O_3 içeriğine sahip sıvılarda bahsedilen deney şartları altında mullit daima %77 Al_2O_3 ($2Al_2O_3.SiO_2$) kompozisyonunda oluşmaktadır. Eğer sıvı eritildikten ve liküdü sıcaklığı üzerinde homojenize edildikten sonra, oda sıcaklığına kadar ani soğutulduğunda mullit katı çözelti aralığının üst sınırı %83 Al_2O_3 seviyesine kadar genişlemektedir (Şekil 1.3’de kesikli nokta-çizgiler).

Doğada mullitin çok az bulunması nedeniyle, günümüze kadar mullit sentezi için birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Bu farklı yöntemler sonucu elde edilen mullit 3 ana başlık altında isimlendirilir;

1. Sinter mullit
2. Eriyik mullit
3. Kimyasal yollarla üretilmiş mullit (Yüksek saflığa sahip mullit)

Mullit fazının oluşumu sentezleme işlemi için kullanılan yöntemlere bağlıdır. Sentez yöntemlerine bağlı olarak mullit oluşum sıcaklıkları arasında birkaç yüz santigrat dereceye varan değişimler gözlemlenir. Kullanılan sentez yönteminde hammaddelerin karışım şekilleri ve hammaddelerin reaksiyon yetenekleri sentez yönteminin başarısını etkilemektedir. Farklı sentez yöntemleri nedeniyle, çok geniş bir aralıkta değişen özelliklere sahip mullit üretmek mümkündür. Her üç yoldan üretilmiş mullitin birbirlerine göre üstün olan yanları vardır. Günümüzde halen mullit sentezi ile ilgili “İşlem-Yapı-Özellik” ilişkileri ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Bu bölümde Mullit sentezi için uygulanan farklı yöntemler özetlenmeye çalışılmıştır.

1.1.1. Sinter mullit

Toz halindeki başlangıç hammaddelerinin karıştırılması ve yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesi sonucu elde edilen mullit “Sinter mullit” olarak adlandırılır. Mullit oluşumu hammaddeler arasında meydana gelen katı-katı veya geçici sıvı faz reaksiyonları sonucu gerçekleşir. Gerçekleşen reaksiyonlar esnasında alüminyum, silisyum ve oksijen atomları arasında difüzyon gerçekleşir. Bu nedenle mullit oluşum sıcaklığı, reaksiyona giren hammaddelerin tane boyutlarına ve hammadde içinde önceden var olan Al-O-Si bağlarının varlığına bağlıdır. Reaksiyona girecek hammaddelerin birbirleriyle karıştırılma derecesi, tanelerin birbirlerine olan temas yüzeylerinin artırılması mullitleşmeyi kolaylaştırmaktadır [4]. Ticari anlamda sinter mullit üretimi için 3 ana ticari yol vardır. Sinterleme işlemine giren hammadde adlarına göre isimlenen mullit oluşum yöntemleri aşağıda verilmiştir;

- (i) Kil ve alumina karışımları,
- (ii) Kuvars ve alumina karışımları,
- (iii) Silimanit grubu mineraller.

Mullit sentezi için kullanılacak başlangıç hammaddeleri doğal veya sentetik olabilir. Kaolinit ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve pirofilit ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gibi kil mineralleri, Al_2SiO_5 polimorfları olan silimanit grubu mineraller (silimanit, andalusit ve disten), refrakter sınıfı boksitler, yüksek saflıktaki kuvars doğal hammaddelere örnek olarak sayılabilir. α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$), jipsit ($\text{AlO}(\text{OH})_3$) ise yapay hammaddelere örnek sayılabilir. Doğal hammaddelerden mullit sentezi, hammaddelerin kristal yapılarında hazır olan Al-O-Si bağları nedeniyle düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Doğal hammaddelerin bulunabilirliği, fiyatı ve sentez sıcaklığının düşüklüğü göz önüne alındığında ekonomik bir yol olduğu söylenebilir. Fakat doğal hammaddelerden mullit sentezinin iki önemli dezavantajı vardır;

(i) Doğal hammaddeler bünyelerinde alkali ve toprak alkali metal oksitler (K_2O , Na_2O , CaO , MgO) ile demir oksit (Fe_2O_3) içerirler. Bu oksitler mullit sentezi esnasında oluşan silikaca zengin camsı fazların özelliklerini kötü yönde

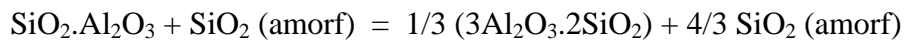
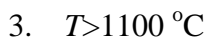
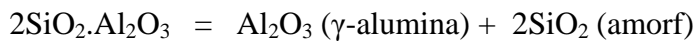
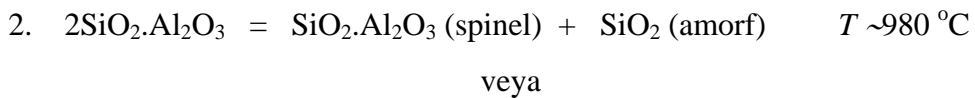
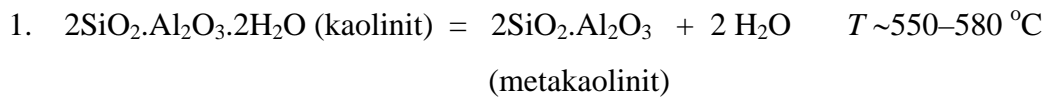
etkileyerek, mullitin en önemli özelliği olan yüksek sıcaklık mukavemetinin azalmasına ve sürünme davranışını kötüleşmesine neden olur.

(ii) Kil mineralleri ve silimanit grubu mineraller ısıtıldıklarında mullit fazına dönüşür. Fakat dönüşüm sonunda mullit ile birlikte ortaya SiO_2 de çıkar. Yapı içerisindeki safsızlık oksit miktarına bağlı olarak önemli oranda silikaca zengin camsı faz oluşur. Bu nedenle mullit ile elde edilmek istenen üstün yüksek sıcaklık yapısal özelliklere ulaşmak zorlaşır.

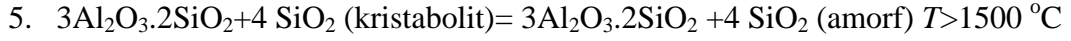
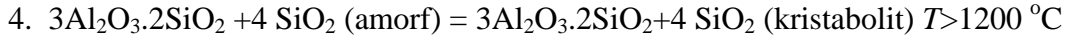
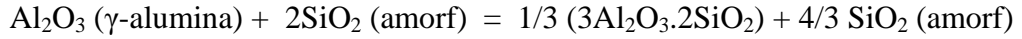
Bunu engellemek amacıyla karışımlara Al_2O_3 ilavesi yapılarak serbest haldeki SiO_2 'nin alumina ile reaksiyona girerek yapının tamamen mullite dönüşmesi sağlanır. Refrakterler için önem arz eden sentez yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

1.1.1.1. Kaolin-alumina karışımlarından mullit sentezi

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) geleneksel seramiklerin ana bileşenini oluşturan ve yaygın olarak kullanılan kil mineralidir. Kaolinit minerali ısıtıldığında gerçekleşen reaksiyon serileri sonucunda 3/2 mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) oluşur. Reaksiyon serileri ve her aşamada meydana gelen dönüşümler seramik teknolojisi için önemlidir ve birçok araştırmaya konu olmaktadır. Kaolinitin mullite dönüşümüyle ilgili birçok çalışma olmasına rağmen dönüşüm mekanizması, sıcaklıklar ve meydana gelen ara fazlar ile ilgili görüş ayrılıkları vardır [9]. Kaolinitten mullite geçiş ile ilgili tespit edilen reaksiyon aşamaları aşağıda özetlenmiştir [10]:



veya



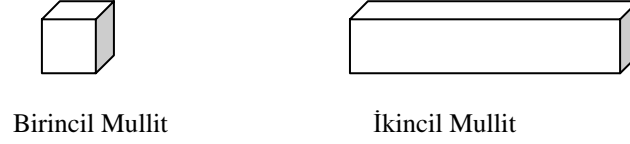
Kaolinit ısıtıldığında 400 °C'den başlayarak hidroksil gruplarını kaybeder ve 500–600 °C arasında metakaolinite dönüşür. Metakaolinit daha sonra 980 °C'de spinel yapısına veya silisyum içeren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve amorf silikaya dönüşür. Bu sıcaklıkta spinel fazı mı veya silisyum içeren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının mı oluştuğu konusunda belirsizlik devam etmektedir. Mullit fazı ilk olarak 1100 °C'de oluşmaya başlar ve miktarı sıcaklığın artmasıyla artar. Amorf SiO_2 1200 °C üzerinde kristabolite ve 1500 °C üzerinde tekrar amorf cam haline dönüşür.

Kaolinitin ısıtılması sonucu oluşan camı fazın oda sıcaklığı mukavemeti düşüktür ve yüksek sıcaklıkta camı faz ergimeye başlar. Bu nedenle kaolinitten elde edilen mullitin yüksek sıcaklık mekanik özellikleri kötü yönde etkilenir. Camı fazın azaltılması mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde önemli bir yoldur. Bu ise kaolinit ve alüminanın birlikte ısıtılmasıyla gerçekleşir. Kaolinitin ısıtılması ile meydana gelen silikaca zengin camı faz yüksek sıcaklıkta Al_2O_3 ile reaksiyona girerek mullit fazına dönüşür. Kaolinitin doğal hammadde olması ve düşük sıcaklıklarda mullit sentezine imkân vermesi nedeniyle, birçok araştırmacı tarafından kaolinit ve alumina karışımından mullit oluşumu mekanizması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [11–16]. Sonuç olarak kaolinit ve Al_2O_3 karışımından mullit sentezi iki temel aşamaya ayrılabilir;

- (i) Kaolinitin ısıtılması ile yaklaşık 1200 °C'de oluşumunu tamamlayan “Birincil mullit” kristalleşmesi,
- (ii) Birincil mullit kristalleri ile birlikte açığa çıkan silikanın, alumina ile reaksiyonu sonucu oluşan “İkincil mullit” kristalleşmesi.

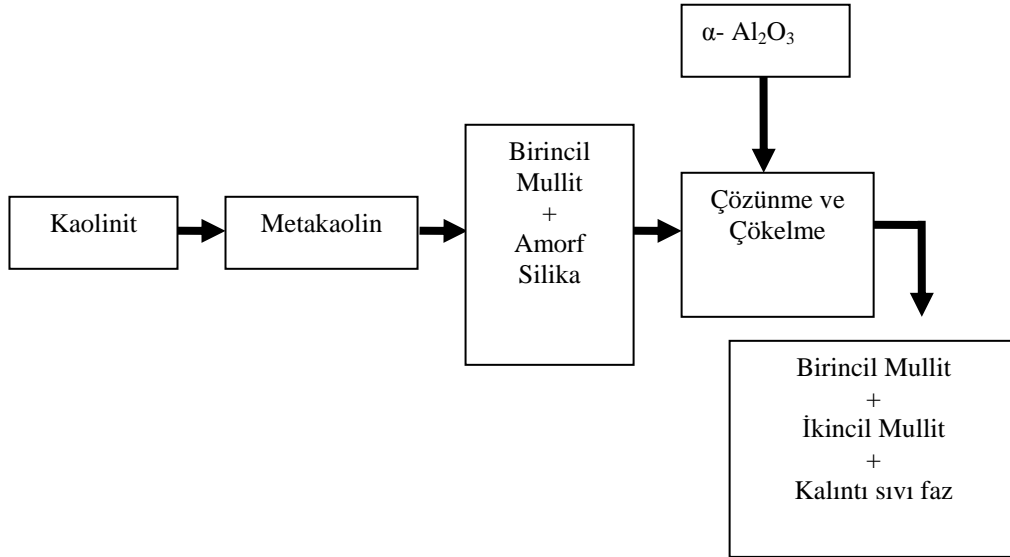
Kaolinitin 1100–1200 °C arasında ısıtılması ile oluşan birincil mullit kristalleri, küp şekline yakın düşük boy/en oranına (1–3:1) sahip morfolojileri ile

tanımlanırken, ikincil mullit kristalleri yüksek boy/en oranına (3–10:1) sahip prizmatik şekle sahiptir (Şekil 1.4) [17].



Şekil 1.4. Birincil ve ikincil mullit kristal şekillerinin şematik gösterimi.

Kaolinitin ısıtılması ile ortaya çıkan birincil mullitin kristalleşmesinden sonra, sıcaklığın artmasıyla birlikte silikaca zengin amorf faz içerisinde Al_2O_3 taneleri çözünmeye başlar. Camsı faz içindeki Al_2O_3 miktarı yeterli seviyeye geldiğinde ikincil mullit kristalleri oluşur. İkincil mullit oluşumu bir çözünme ve çökeltme (solution-precipitation) reaksiyonu sonucu oluşur. İkincil mullitin şekli kristallendiği camsı fazın akışkanlığına bağlı olarak değişir. Camsı fazın viskozitesi azaldıkça oluşan ikincil mullitin boy/en oranı artar. Kaolinit- Al_2O_3 karışımında ısıtmayla meydana gelen değişimleri Şekil 1.5’de özetlenmiştir.



Şekil 1.5. Kaolinit-alumina karışımının mullite dönüşüm şeması.

Düşük sıcaklıkta mullit oluşumu ve mullit oluşum kinetiğinin hızı nedeniyle kaolinit-alumina karışımından mullit sentezi avantajlıdır. Fakat doğal bir hammadde olan kaolinit ile birlikte bulunan ergitici karakterli alkali ve toprak

alkali oksitler ve demir oksit, mullitin yüksek sıcaklık özelliklerini kötü yönde etkilemektedir, bu ise önemli bir dezavantajdır.

1.1.1.2. SiO₂ -alumina karışımlarından mullit sentezi

Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonlarının mullit kristali içindeki difüzyon hızları düşük olduğu için mullitin tanelerinin sinterlenmesi zordur. Bu nedenle Al₂O₃ ve SiO₂ içeren başlangıç hammaddelerinin reaksiyon sinterlenmesi sonucunda mullit oluşumu yoğunlaşma açısından daha avantajlıdır. Reaksiyon sinterlemesi yöntemiyle mullit sentezi için kullanılan bir diğer yol ise kuvars ve α -Al₂O₃ karışımları kullanmaktır. Kuvars ve α -Al₂O₃ karışımlarının yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu mullit oluşumu birden fazla aşamadan oluşan bir süreçtir [18–21]. Kuvars ve α -Al₂O₃ karışımlarının reaksiyonu sonucu mullit oluşumu 4 temel aşamaya ayrılmaktadır.

Birinci aşamada, kuvars içerisindeki safsızlıkların da (Ti, Fe, K, Na) etkisiyle 1100 °C'den başlayarak kuvars tanelerinin etrafında kısmi ergime meydana gelir ve metastabil (kararsız) eriyik faz oluşur. Oluşan kararsız SiO₂ eriyiği α -Al₂O₃ tanelerine doğru sızmaya başlar. α -Al₂O₃ taneleri eriyik faz içinde çözünmeye başlar. 1470 °C'ye kadar olan bu süreç içerisinde mullit oluşumu çok azdır. Bu süreç çekirdeklenme periyodu olarak adlandırılır. İkinci aşamada (1470–1530 °C), mullit oluşum hızı artar. Kuvars yüzeyinde oluşan silikaca zengin camsı fazın viskozitesi azalarak etrafını saran alumina tanelerini içerisine alacak şekilde genişler. Alumina-silikat eriyikten mullit çekirdeklenmesi artar. Mullit çekirdekleri α -Al₂O₃-eriyik yüzeylerinde yoğunlaşır. Artan sıcaklıkla birlikte (1530–1580 °C) mullit oluşum hızı oldukça azalır. Üçüncü aşama olarak adlandırılan bu dönem içinde reaktivitesi düşük olan kristabolit dönüşümü tamamlanır, bu ise mullit oluşum hızını azaltır. Bununla birlikte kuvars ve alumina ara yüzeyinde kristalleşen mullit, SiO₂ ve Al₂O₃ bileşiklerinin arasında difüzyon bariyeri oluşturarak mullit oluşumunu yavaşlatır. 1650 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda mullit oluşum hızı yeniden artar. Dördüncü aşama olarak anılan bu dönemde, sıcaklığın artmasına bağlı olarak kristabolit ergimeye başlar artan sıvı

faz nedeniyle daha fazla alumina sıvı faz içinde çözünür. Kuvars ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ karışımından mullit oluşumu Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiştir.

Kuvars ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ karışımından mullit oluşumu 1600 °C ve üzerinde sıcaklıklar gerektirir, mullit oluşum kinetiği yavaştır ve yoğunlaşma zordur. Bu tip davranışın farklı nedenleri aşağıda açıklanmıştır;

(i) SiO_2 oksit tipi hammadde olmasına rağmen bağ yapısı nedeniyle yüksek kovalent karaktere sahiptir ve bağ yapısının yeniden şekillenmesi zordur.

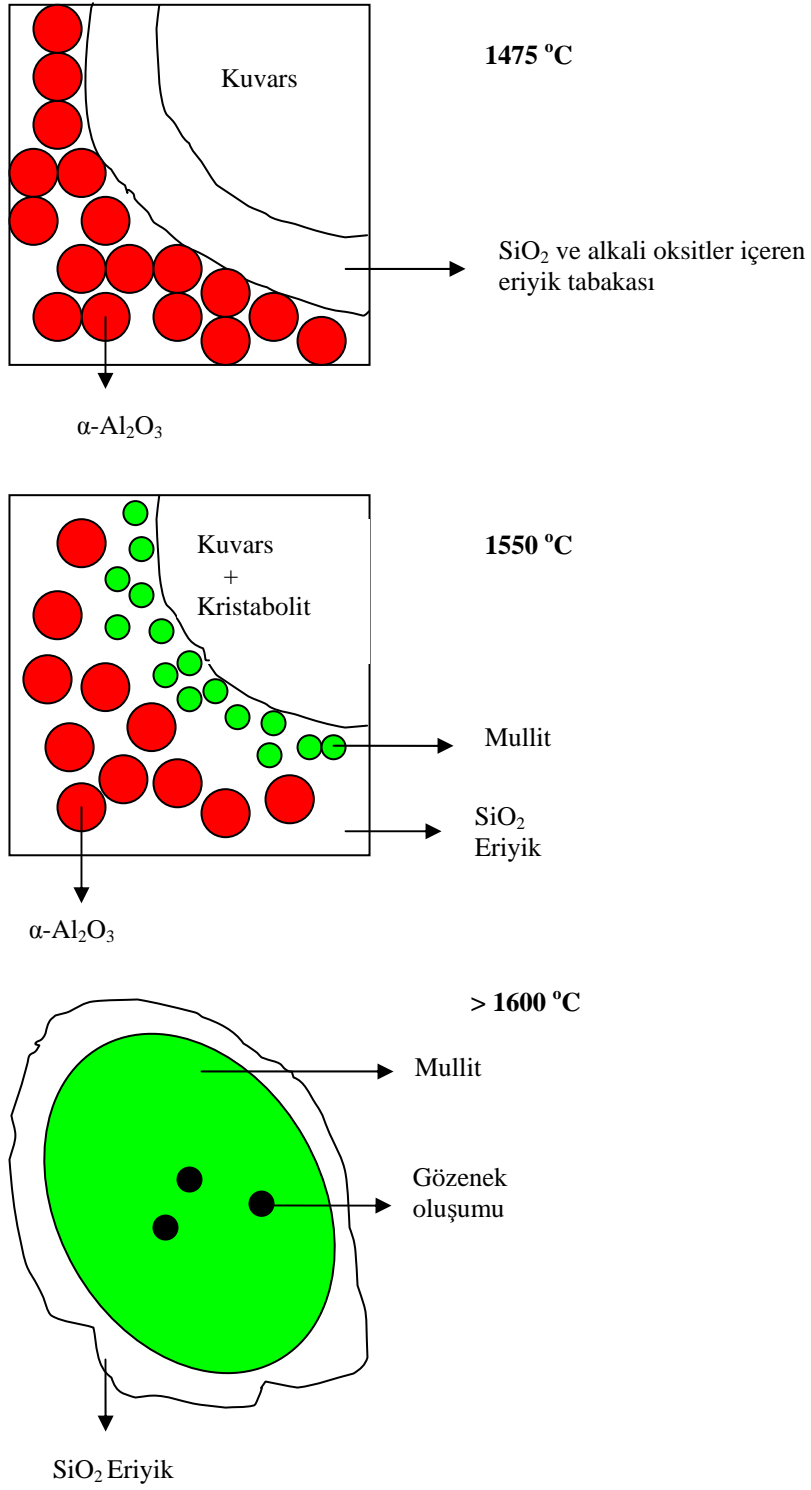
(ii) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüksek negatiflikte serbest oluşum enerjisine sahiptir. Bu nedenle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ moleküllerinin bağlarını kırmak için gerekli olan enerji yüksektir.

(iii) ~ 1350 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kuvarsın ($d=2,65 \text{ gr/cm}^3$) kristabolite ($d=2,32 \text{ gr/cm}^3$) dönüşümü tamamlanır ve hacim genişmesi gerçekleşir. Meydana gelen genişleme yoğunlaşmayı kötü yönde etkiler.

(iv) Eriyik faz içinde çözünmemiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ taneleri ile eriyik faz arasında kristalleşen mullit taneleri, bariyer görevi yaparak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tanelerinin eriyik faz içinde çözünmesini geciktirir.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tanelerinin silikaca zengin eriyik içinde çözünmesi için gerekli enerji eriyik faz tarafından karşılanır. Al_2O_3 molekülleri eriyik fazda çözüldükçe, eriyik fazın serbest enerjisi azalır. Bu nedenle kuvars-alumina temas yüzeyinde alumina-silikat eriyiğinin oluşması önemlidir. Kullanılan Al_2O_3 kaynağına bağlı olarak eriyik içinde Al_2O_3 moleküllerinin çözünme hızı değişir. Al_2O_3 çözünmesini etkileyen en önemli değişken alüminanın tane boyutudur. Tane boyutu azaldıkça Al_2O_3 moleküllerinin eriyik faz içinde çözünme hızları artar ve eriyiğinin serbest enerjisindeki azalma hızlanır, dolayısıyla mullit oluşumu kolaylaşır.

Kuvars/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ karışımlarından mullit oluşumu kinetik olarak yavaş bir işlemdir. Mullit oluşum kinetiğini hızlandırmak için Al_2O_3 tane boyutunun azaltılmasının yanında, daha reaktif Al^{+3} iyon kaynaklarının kullanımı da mullit oluşumunu hızlandırmaktadır. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, böhmit ve jibsit gibi Al^{+3} kaynaklarının kullanımı mullit oluşumunu iyileştirmektedir [22].



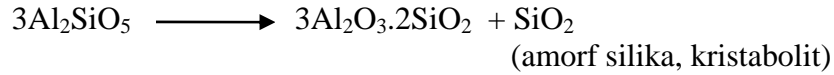
Şekil 1.6. Kuvars ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ karışımından mullit oluşumu [7].

Mullit oluşturmak için kullanılacak tanelerin birbirleri üzerine kaplanarak reaksiyona girmelerinin sağlanması da mullit oluşum hızını arttırmaktadır [19]. Al^{+3} veya Si^{+4} iyonlarının herhangi birinin veya ikisini birinin atomik düzeyde karışımını sağlayacak sol-jel yöntemlerinin kullanımı da mullit oluşum sıcaklığının düşürmesinin yanında oluşum hızını da arttırmaktadır [23, 24].

Mullit sentezini kolaylaştırmak ve kinetiğini hızlandırmak için kullanılan bu yöntemler, mullit refrakterlerde bağlayıcı fazın iyileştirilmesi çalışmalarında kullanmak için iyi bir temel oluşturmaktadır.

1.1.1.3. Silimanit grubu minerallerden (silimanit, andalusit, disten) mullit sentezi

Al_2SiO_5 ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) polimorfları olan silimanit, andalusit ve disten mineralleri ısıtıldıkları zaman $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ve SiO_2 'ye dönüşürler.



Her üç alumina-silikat minerali de farklı sıcaklıklarda mullite dönüşür (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2. Silimanit grubu minerallerin mullitleşme sıcaklıkları [8].

Sıcaklık °C	Disten	Andalusit	Silimanit
Dönüşümün başlaması	1150	1250	1300
Dönüşümün tamamlanması	1300	1500	1700
Dönüşüm aralığı	150	250	400

Silimanit grubu mineraller farklı yoğunluklara sahiptir. Silimanit ($3,23 \text{ gr/cm}^3$), andalusit ($3,16 \text{ gr/cm}^3$) ve disten ($3,60 \text{ gr/cm}^3$) ısıtıldıklarında mullit ve silikaya dönüşür. Dönüşüm sonunda yoğunluk değerleri azalır ($2,9-3,2 \text{ gr/cm}^3$). İşlem sonunda önemli derecede hacimce genleşme gerçekleşir. Andalusit $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığında %1,5 genleşme gösterirken, aynı sıcaklıkta disten % 16–18 genleşir. Gerek mullit oluşumunun düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, gerekse

dönüşüm sonucu meydana gelen düşük genleşme farkı nedeniyle andalusit mineralinde mullit oluşturmak daha avantajlıdır [25]. Refrakter kullanımı düşünüldüğünde bu özelliklerinin birleşimi, andalusiti refrakter sektörü için önemli bir mineral haline getirmektedir.

Silimanit grubu minerallerden mullit sentezinin bazı dezavantajları vardır. Silimanit grubu mineraller teorik mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) bileşenini verememektedir. Daha düşük alumina içerikli mullit oluşturmakta, ayrıca ısı işlem gördüklerinde ortaya silika açığa çıkmaktadır. 3:2 mullit kompozisyonuna yaklaşmak için silimanit grubu minerallere yapılan boksit ilavesi alumina oranını arttırmakta fakat sisteme TiO_2 ve Fe_2O_3 girdiği için refrakterlik olumsuz yönde etkilenmektedir [26]. Doğal hammadde olmasının getirdiği fiyat avantajı nedeniyle silimanit grubu mineraller özellikle refrakter sektörüne yönelik mullit oluşumlarında kullanılmaktadır. Fakat doğal mineral olması nedeniyle, silimanit grubu minerallerde ergitici karakterli oksit miktarı fazladır ve yüksek sıcaklık özellikleri kötü etkilenmektedir. Bunun yanında teorik mullit bileşenine yaklaşmak için yapılan alumina içeren hammadde ilavesi sonucunda reaksiyona giremeyen alumina oluşan mullitin termal genleşmesini arttırmaktadır.

1.1.2. Eriyik mullit

Eriyik mullitin ticari olarak üretimi başlangıç hammaddelerinin elektrik ark ocaklarında $2000\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde ergitilmesiyle gerçekleşir. Hammaddelerin ergitilmesiyle oluşan alumina silikat eriyik kalıplara dökülerek veya fırın içinde katılaştırılarak oda sıcaklığına soğutulur. Eriyik mullit üretimi için düşük safsızlığa sahip hammaddeler tercih edilir. Eriyik mullit üretimi için Bayer aluminası ve kuvars yaygın olarak kullanılır. Boksit, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve kaolinit karışımları da eriyik mullit üretimi için kullanılmaktadır.

Eriyik mullitin kimyasal kompozisyonu kristalizasyon sıcaklığına, soğuma hızına ve başlangıç hammaddelerinin bileşenlerine bağlıdır. Ticari eriyik mullitin Al_2O_3 kompozisyonu genelde 2/1-mullite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - $\sim 77\% \text{Al}_2\text{O}_3$) yakındır. Eriyik mullit kristalizasyonun tamamlanma derecesine göre farklı oranlarda camlı faz içerebilir. Sinter mullitlerin kristal boyutları üretim yöntemindeki değişkenlere

(sinterleme sıcaklığı ve süresi, hammaddelerin içyapısı ve bileşeni) bağlı olarak değişirken, eriyik mullit kristal boyutu soğuma şartlarına bağlıdır. Bu açıdan bakıldığında sinter mullit eriyik mullite göre daha homojen içyapı özelliği gösterir. Eriyik mullit içyapı özellikleri soğuma şartlarına göre büyük değişimler gösterebilir. Soğuma hızı eriyik mullit içindeki α -Al₂O₃/mullit oranını etkiler. Soğuma hızı kontrol altına alınarak, camsı fazların en aza indirildiği, iri mullit kristallerine sahip yapı elde edilir. İri mullit kristal yapısı ve düşük gözeneklilik değeri nedeniyle eriyik mullit yüksek korozyon direncine sahiptir. %2'den daha yüksek demir oksit içeren hammaddeler eriyik mullit içinde kullanılmaz. Demir oksit silikanın indirgenmesine neden olarak α -Al₂O₃ kristalleşmesine, gözenek ve kalıntı camsı fazın oluşumuna neden olur [7].

1.1.3. Kimyasal mullit

Yüksek saflıkta mullite olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Geleneksel hammaddeler kullanılarak mullit sentezi yüksek sıcaklık gerektirmekte (> 1500 °C) ve bu yöntemlerin mullit oluşum kinetiği yavaştır [4]. Mullit oluşumu için önemli olan faktörlerden birisi de reaksiyona girecek hammaddelerin karışım şekilleridir. Reaksiyona girecek tanelerin birbirlerine olan temas yüzeyleri ne kadar artarsa mullit oluşumu o kadar verimli olmaktadır. Bunu sağlamanın en iyi yolu hammaddeleri birbiriyle yoğun bir şekilde karıştırmak veya hammaddelerin tane boyutlarını küçültmektir. Sol-jel, çöktürme, hidroliz gibi kimyasal toz üretim yöntemleri yüksek reaksiyon kabiliyetine sahip hammaddelerin üretimine imkân vermesi nedeniyle son yıllarda mullit sentezi için kullanılmaktadır. Geleneksel yöntemlerde kullanılan hammadde boyutları mikrometre seviyesindeyken, kimyasal toz üretim yöntemlerinde tane boyutları mikronaltı seviyesine iner. Kimyasal toz üretim yöntemleri hammaddelerin moleküler düzeyde karışmasını sağlamakta, Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonlarının difüzyon mesafelerini kısaltarak mullit oluşumunu kolaylaştırmaktadır.

Al⁺³ kaynağı olarak alüminyum iyonları içeren sülfatlar, nitratlar, klorürler ve alkooksitler kullanılmaktadır. Si⁺⁴ kaynağı olarak ise silika dumanı, koloidal silika ve silisyum alkooksit kullanılmaktadır [7]. Kimyasal toz üretim yöntemleri

kullanılarak mullit sentezi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle önemli avantajlara sahiptir. Fakat başlangıç hammaddelerinin yüksek maliyeti, toksin malzemelerle çalışılması, uzun işlem süresi ve başlangıç malzemelerindeki safsızlıkların nihai mullit oluşumunu etkilemesi gibi sınırlamaları vardır. Ayrıca işlem aşamalarının hassas kontrolleri gerektirmesi (pH kontrolü gibi) kimyasal yöntemlerin önemli dezavantajlarıdır [27].

1.2. Mullitin Reaksiyon Sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi difüzyon ile malzeme taşınmasını gerektirir. Al^{+3} ve Si^{+4} iyonlarının mullit kafesi içinde düşük difüzyon hızı nedeniyle kristal mullit tanelerinin sinterlenmesi ve yoğunlaşması zordur. Bu nedenle mullit tanelerinin sinterlenmesi ve yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılması yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirir. Sinterleme yardımcı malzemelerinin kullanımı ile mullitin kendi başına sinterlenme davranışı iyileştirilebilir fakat ilavelerin etkisi ile gelişen yeni fazlar mullitin kendine has olan yüksek sıcaklık özelliklerinde kötüleşmeye neden olur [28–30]. Bu nedenle reaksiyon sinterlemesi yöntemi mullit ürünlerin sinterlenmesi için tercih edilen bir yöntemdir. Reaksiyon sinterlemesinin getirdiği önemli avantajlardan bir diğeri de düşük maliyetlerle mullit seramiklerin sinterlenmesidir. Mullitin reaksiyon sinterlemesinde yaygın kullanılan Al_2O_3 ve SiO_2 içeren malzemeler kil-alumina karışımları, kuvars-alumina karışımları ve refrakter boksit-alumina veya SiO_2 karışımlarıdır [7].

Reaksiyon sinterlenmesinin gerçekleşmesini sağlayan en önemli etken, Al_2O_3 - SiO_2 denge diyagramında oluşan viskoz yarı-kararlı ötektik fazın gelişimidir. Kil-alumina karışımlarında kaolinitin ısı etkisinde gösterdiği reaksiyonlar sonucu açığa çıkan silikaca zengin sıvı faz aluminayı bünyesinde çözmeye başlar. Sıvı faz içerisindeki Al_2O_3 miktarı kritik seviyeye ulaştığında mullit kristalleşmeye başlar. Kuvars-alumina karışımlarında bulunan safsızlıklar kuvars taneleri etrafında yüksek sıcaklıkta sıvı fazın oluşması sağlar ve bu sıvı tabakasının içerisinde aluminanın çözünmeye başlar ve kritik Al_2O_3 seviyesine ulaşıldığında mullit kristalleşmesi başlar.

Mullitin reaksiyon sinterlemesini etkileyen temel iki parametreden söz etmek gerekir. Bunlar tanelerin reaktivitesi ve oluşacak sıvı fazın karakteridir. Hammaddelerin reaksiyon yeteneği temel olarak tane boyutuna bağlıdır. Tane boyutu ne kadar küçülürse tanelerin birbiriyle reaksiyona girecek yüzey alanları o kadar genişler. Tanelerin boyutlarının küçülmesi aynı zamanda sıvı faz içinde tanelerin çözünmesini kolaylaştırmaktadır. Bu açıdan düşünüldüğünde kil-alumina karışımları oldukça avantajlıdır. Çünkü kaolinit bünyesinde var olan Al-O-Si bağları Al ve Si atomlarının moleküler boyutta karışmış olmasını sağlar. Tanelerin reaksiyon yeteneğini etkileyen bir diğer değişken tanelerin birbirleriyle karıştırılma dereceleridir. Yoğun karışma işlemi taneler arasındaki değme yüzeyinin artmasını ve aynı zamanda topaklanmaların giderilmesini sağlayarak reaksiyon yeteneğini arttırmaktadır.

Reaksiyon sinterlemesinin ilk aşamalarında oluşan sıvı fazın viskozitesi de önemli bir değişkendir. Daha akışkan olan sıvılar daha yüksek çözündürme yeteneğine sahiptir. Oluşan sıvının akışkanlığı ise sistem içindeki safsızlıkların tipine ve miktarına bağlıdır. Bu nedenle kullanılan hammaddelerin kimyasal saflık dereceleri önemlidir. Oluşan sıvı fazın viskozitesi kristalleşen mullitin morfolojisini de yakından etkiler. Sıvı fazın viskozitesi azaldıkça daha uzun şekilli mullit kristalleri oluşurken, viskozite arttıkça daha eş eksenli mullit kristalleri oluşur. Oluşan sıvı fazın viskozitesi azaldıkça mullit kristallizasyon kinetiği hızlanır [17].

Sıcaklığın artmasıyla oluşan sıvı faz içinde kristalleşen mullit zamanla sıvı fazın tükenmesine neden olur. Bu nedenle açıklanan mekanizma “Geçici sıvı faz sinterlemesi” olarak da adlandırılır. Mullitin yüksek sıcaklık özellikleri için oluşan sıvı fazın miktarı ve karakteri önemlidir. Sıvı fazda kristalleşen mullit ve sıcaklık etkisiyle oluşabilecek kristabolit amorf fazın akışkanlığını etkileyerek yoğunlaşmayı kötüleştirir.

Mullit oluşum sıcaklığı aluminyum ve silisyum içeren bileşiklerin karışma derecesine bağlıdır. Geleneksel toz karışım metotlarında mikrometre seviyesinde karışıma ulaşılır ve tam mullitleşmenin gerçekleşmesi için yüksek reaksiyon sıcaklıkları (≥ 1700 °C) ve reaksiyon zamanı gereklidir. Alumina ve silika ara yüzeyinde oluşan mullit tabakası reaksiyonların gecikmesine neden olur. Mullitin

büyümeye devam etmesi alüminyum ve silisyum atomlarının mullite içinde difüzyonuna bağlıdır.

Kimyasal işlem metotlarının kullanılmasıyla mullit oluşum sıcaklığı azaltılabilir. Koloidal (1-100 nm) alumina ve silika karışımları (çift fazlı) ile 1200-1300 °C'de mullit oluşumu gerçekleşir. Mullit kristalleşmesi oluşan alumina-silikat amorf faz içerisinde gerçekleşir. Büyüme ise amorf faz içinde alüminanın çözünmesi ile kontrol edilir. Moleküler boyutlarda yapılan alumina ve silika karışımı (tek fazlı) ile mullit oluşum sıcaklığı ~980 °C'ye kadar azaltılmaktadır. Alüminyum tuzları veya alkooksitleri ile silisyum alkooksitlerinden oluşan karışımın pH değeri, hidrolizi ve hidroliz hızı karışımın homojenliğini etkileyen önemli parametrelerdir [31] .

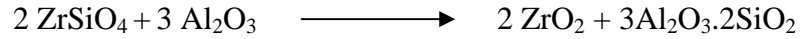
1.3. Mullit/ZrO₂ Kompozitleri

Reaksiyon sinterlemesi sonucu mullit oluşumu ile birlikte gerçekleşen hacimce genleşme ve Al ve Si atomlarının mullit içinde düşük difüzyon hızı mullitin yoğunlaşmasını geciktirir. Reaksiyon sinterlemesi için kullanılan hammaddelere bağlı olarak gelişen prizmatik mullit yapısı da yoğunlaşma davranışını etkiler. Bu nedenle reaksiyon sinterlemesi ile üretilmiş mullitin yoğunluğu ancak teorik yoğunluğunun % 80–90 seviyesine ulaşır. Reaksiyon sinterlemesi ile üretilen mullitte yoğunlaşma önemli bir problemdir. Yüksek gözeneklilik oranı nedeniyle reaksiyon sinterlemesi yolu ile üretilmiş mullitler zayıf mekanik özelliğe sahiptir [15, 29]. Mullitin nispeten düşük olan kırılma tokluğunu iyileştirmek ve bu dezavantajını ortadan kaldırmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Mullit/ZrO₂ kompozitleri de bunlardan bir tanesidir. Farklı yöntemler mullit/ZrO₂ kompozitini üretmek için kullanılmıştır:

- (i) Mullit ve ZrO₂ tanelerinin beraberce sinterlenmesi,
- (ii) Alumina ve Zirkon (ZrSiO₄) tanelerinin reaksiyon sinterlemesi,
- (iii) Sol-jel yöntemi ile elde edilmiş Al₂O₃ ve SiO₂ kaynaklarının ZrO₂ ile reaksiyon sinterlemesi [7, 32].

Mullite yapılan zirkon ilavesi mullitin yoğunlaşmasını iyileştirmektedir [33–35]. Bu açıdan bakıldığında mullite yapılan ZrO₂ ilavesi kırılma tokluğu gibi

mekanik özelliklerin iyileştirmesinin yanında mullitin yoğunlaşma probleminin çözümüne önemli katkıda bulunmaktadır. Zirkonyanın yüksek maliyeti nedeniyle mullit/zirkonya kompozitlerine doğrudan ZrO_2 ilavesi ekonomik bir yol değildir. Bu problemi aşmak için $ZrSiO_4$ ve alumina karışımının yüksek sıcaklıkta aşağıdaki reaksiyonu sonucu mullit/ ZrO_2 kompozitini oluşturmak ekonomik olarak daha avantajlıdır.



Alumina/ $ZrSiO_4$ karışımından mullit/zirkonya kompozitinin üretimi ekonomik bir alternatif olmasının yanında, homojen ZrO_2 tane dağılımının elde edilmesi açısından önemlidir. $ZrSiO_4/Al_2O_3$ karışımlarının reaksiyon sinterlemesi iki aşamada gerçekleşir. $ZrSiO_4$ parçalanması ve mullit oluşumu. Fakat toplam reaksiyon yukarıdaki gibi gösterilir. $ZrSiO_4$ parçalanması yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Fakat zirkon içindeki safsızlıklar nedeniyle parçalanma reaksiyonu $1350\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük sıcaklığa kadar düşebilir [36]. $1350\text{ }^\circ\text{C}$ sonrasında başlayan parçalanma sonucunda ZrO_2 ve amorf silika açığa çıkar. ZrO_2 taneleri yüksek reaksiyon yeteneğine sahip amorf silika matris içinde dağılır. SiO_2 zirkonyanın stabilizasyonuna neden olarak tetragonal ZrO_2 (t- ZrO_2) kristalleşmesine neden olur. İşlem sıcaklığı yükseldikçe amorf SiO_2 alumina ile $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'den itibaren reaksiyona girmeye başlar ve mullit oluşturmak üzere harcanarak tükenir. Böylece yüksek sıcaklıklarda zirkonyayı stabilize edecek SiO_2 kalmadığı için monoklinik ZrO_2 (m- ZrO_2) kristalleşir. t- $ZrO_2 \rightarrow$ m- ZrO_2 dönüşümü kimyasal kompozisyonun yanında oluşan ZrO_2 tane boyutuna da bağlıdır. İri taneler soğuma esnasında t- $ZrO_2 \rightarrow$ m- ZrO_2 dönüşümünü teşvik eder. $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlayan mullit oluşumu $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam eder [37, 38].

$ZrSiO_4/Al_2O_3$ karışımlarının reaksiyon sinterlemesi sonunda mullit/ ZrO_2 kompozitinin üretiminin bazı dezavantajları vardır. Yapı içinde oluşacak ZrO_2 miktarı zirkon ile alumina arasında meydana gelecek reaksiyona bağlıdır. Zirkonun parçalanması sonucu açığa çıkan amorf silikanın tamamen mullite dönüşmesi için gerekli olan alüminanın bulunmaması durumunda açığa çıkacak olan camsı fazlar yüksek sıcaklık mukavemet özelliklerini kötüleştirmektedir.

Böyle bir olayın önüne geçmek için yapılacak fazla alumina ilavesinin reaksiyona girmeyerek serbest halde kalması durumunda ise termal şok davranışının kötüleşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle zirkon ve alumina arasındaki reaksiyonun çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir.

1.4. Refrakter Teknolojisi

Refrakterler yüksek sıcaklıklarda yeterli mekanik dayanıma sahip, sıvı ve gazların kimyasal etkilerine dayanabilen, termal çevrimlere karşı hacimsel bütünlüğünü koruyabilen, ısı yalıtım yeteneğine sahip endüstriyel malzemeler olarak tanımlanmaktadır [1]. Tanımdan da anlaşılacağı gibi refrakterler başlıca 3 tip zorlamaya karşı çalışır; (i) Termal yükler (yüksek işlem sıcaklığı, termal şok v.b), (ii) Mekanik yükler (duvar yükleri, işlem yükleri v.b), (iii) Kimyasal yükler (yüksek sıcaklıkta katı, sıvı ve gazların korozyonu). Refrakterin temel yapısını oluşturan taşıyıcı tane, bağlayıcı matris, gözenekler ve bu bileşenlerin birbirleri ile olan ilişkileri refrakterin karşılaşacağı zorlamalara karşı göstereceği davranışı belirler.

Refrakterlerin endüstriyel üretimi için iki temel yöntem vardır. Şekli refrakterler (tuğla, blok) belli standart ölçülerde şekillendirilerek piyasaya arz edilen refrakter ürünler için kullanılır. Belirli tane boyut dağılımına sahip taşıyıcı tane ve bağlayıcı matris hammaddesinden oluşan refrakter reçetelerin kalıp içerisinde presleme yolu ile şekillendirilmesi ve sinterlenmesi sonucu şekilli refrakter ürünler üretilir. Şekilsiz refrakterlerin (monolitikler veya refrakter betonlar) standart şekilleri yoktur. Belirli tane boyut dağılımına sahip taşıyıcı tane ve bağlayıcı matris hammaddesinden oluşan refrakter reçetelerin şeklini alması istenen kalıp içine dökülmesi yöntemiyle şekillendirilirler. Şekillendirme için kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı kalsiyum aluminat çimentosunun hidratasyonu sonucu oda sıcaklığında yeterli mukavemete sahip yapı oluşur. Şekilsiz refrakterin uygulandığı fırının işletmeye alınmasıyla birlikte artan sıcaklıkla astarın sinterlenmesi gerçekleşir. Şekli ve şekilsiz refrakterlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır, fakat şekilsiz refrakter üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Şekilsiz refrakterlerin geliştirilmesi refrakterlerin

özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılan süreç iyileştirmelerine iyi bir örnek teşkil etmektedir. Refrakterlerdeki iyileştirme yaklaşımlarından bir tanesi de bağlayıcı fazın iyileştirilmesidir. Bu nedenle aşağıda refrakterlerde uygulanan farklı bağlayıcı sistemler tanıtılmıştır.

1.4.1. Refrakterlerde bağlayıcı sistemler

Refrakterlerin üretim süreçleri incelendiğinde taşıyıcı tanelerin bağlanma şekilleri temel olarak 3 ana sınıfa gruplanabilir; (i) Seramik bağ, (ii) Kimyasal bağ ve (iii) Hidrolik bağ. Seramik bağlar yüksek sıcaklık bağ tipidir. Taşıyıcı taneler arasında bağlanmayı gerçekleştirmek için gelişecek olan faz yüksek sıcaklıktaki sinterleme sırasında oluşuyorsa seramik bağ olarak adlandırılır. Bağlayıcı faz sinterleme esnasında geliştiği için çoğu zaman in-situ bağ oluşumu olarak da adlandırılır. Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), MA-spineli ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ve pikrokromit ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) refrakterlerdeki seramik bağa örneklerdir. Seramik bağ oluşumu esnasında oluşan mineral fazların yanında önemli derecede camsı faz da oluşur. Refrakter karakterli kil mineralleri seramik bağ için kullanılan ilk hammaddedir. Seramik bağlar yüksek kararlılığa sahiptir ve refrakterin mukavemet davranışını etkiler. Seramik bağ oluşmadan önce düşük sıcaklıklarda taşıyıcı taneleri bir arada tutan başka bir bağ mekanizmasının kullanılması gereklidir. Kimyasal bağ türü seramik bağa göre daha düşük sıcaklıklarda fakat oda sıcaklığının üstünde etkili olan bir bağ tipidir. Sodyum silikat, fosforik asit, alüminyum fosfat ve karbon bağlayıcılar (zift, katran, reçine) kimyasal bağ tipine örneklerdir. Oda sıcaklığında şekillendirme kolaylığı sağlayan bu malzemeler yüksek sıcaklıktaki sinterleme işlemi sonunda reaksiyona girerek seramik bağa dönüşürler. Kalsiyum alüminat çimentoları (CA çimentosu) refrakter sanayinde kullanılan hidrolik bağlayıcılara örnektir. CA çimentosu su ile temas ettiğinde kalsiyum alüminat hidrat (CAH) fazları gelişir. Gelişen bu fazların morfolojileri yapının mukavemet kazanmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla hidratlar parçalanır ve yapı seramik bağa doğru dönüşüm gösterir [39].

Bağlayıcı fazın reaksiyon yeteneği refrakterin üretim sıcaklığını ve teknik özelliklerini etkileyen önemli bir değişkendir. Seramik bağ oluşumu esnasında

oluşan fazlar reaksiyon sinterlemesi sonucunda gerçekleşir. Bu nedenle reaksiyon sinterlemesini kolaylaştıran tüm etkenler (tane boyutu, hammaddelerin karışım miktarı, daha önceden var olan bağlar veya yeniden yapılandırılması gereken bağların enerji miktarları, tane yüzeylerinin kaplanması [40–42] bağlayıcı fazın oluşumunu yakından etkiler. Son yıllarda gelişen sol-jel teknolojisi ile yukarıda anlatılan 3 bağ tipinin dışında bir sınıf ortaya çıkmaktadır. Sol-jel destekli bağ oluşumları refrakter üretimi için önemli avantajlar sağlamaktadır. Fakat yöntemin endüstriye uyarlanması için detaylı çalışmalar devam etmektedir [43–45].

Artan fırın kapasiteleri ve yeni geliştirilen modern üretim yöntemlerine bağlı olarak refrakterlerin karşılaştığı yüklerin dereceleri de artmaktadır. Refrakterler daha yıkıcı zorlamalara maruz kalmaktadırlar. Bu zorlamaların başında ise mekanik zorlamalar, termal şok ve korozyon gelmektedir. Refrakter yapısının bu zorlamalara karşı göstereceği davranışı bilmek, refrakter kalitesini iyileştirme aşamalarında önem arz etmektedir.

1.4.2. Mekanik yükler ve refrakterlerin mekanik özellikleri

Refrakterler işletim esnasında farklı şekillerde mekanik yüklere maruz kalırlar. Basınç yükleri, darbe yükleri, erozyon ve sürünme bu yüklerin önemli olanlarıdır. Mekanik yüklerin bir kısmı fırın yapısıyla ilgiliyken bazıları fırın içerisinde gerçekleşen işlemlerle ilgilidir. Duvar yükleri fırın yapısı ile ilgili yüklerin başında gelir. Günümüzde enerji verimliliği arttırmak nedeniyle fırın sistemlerinin kapasiteleri gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle fırın sistemlerinde refrakter üzerine etkiyen duvar yapı yükleri gün geçtikçe artmaktadır. Buna bağlı olarak refrakterlerden beklenen özellikler değişmektedir.

Genel olarak refrakterlerin oda sıcaklığı mukavemet değerleri (basınç ve eğme mukavemetleri) fırın yapım aşaması ile ilgilidir. Yüksek sıcaklık mukavemet özellikleri ise fırının işletimi ile ilgilidir. Refrakterlerin oda sıcaklığı mukavemetini etkileyen temel özellik kullanılan taşıyıcı tanelerin özellikleri ve refrakterin gözenek yapısıdır. Refrakterlerin yüksek sıcaklık mekanik özellikleri ise bunların dışında birçok değişkene bağlıdır. Endüstriyel fırın sistemleri yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için kullanılan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik

özellikleri yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini yakından etkiler. Yüksek işletim sıcaklıklarında refrakter içinde oluşan sıvı fazlar ve bunların özellikleri refrakterin yüksek sıcaklık performansını etkiler. Bu nedenle refrakterin kullanım sıcaklığındaki davranışını tespit etmek için yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini tespit etmek doğru yöntemdir. Bu yöntemlerin başında yüksek sıcaklık eğme mukavemeti (HMOR-hot modulus of rupture) ve yük altında refrakterlik (RUL-refractorines under load) testleri gelir.

Sürekli tipte çalışan fırınların işletim ömürleri 10 yıl gibi uzun bir süre olabilmektedir. Refrakterler bu uzun servis ömrü boyunca yüksek sıcaklıkta mekanik yük altında çalışmaktadır. Bu nedenle refrakterlerin yüksek sıcaklıktaki sürünme davranışının belirlenmesi önem kazanmaktadır. Yük altında refrakterlik testinin sabit sıcaklıkta, sabit yükte devam ettirilmesi yoluyla refrakterlerin sürünme davranışı belirlenir. Refrakterlerde gözeneklilik ve yüksek sıcaklıkta oluşan eriyik fazın karakteri sürünme davranışını belirleyen temel değişkenlerdir. Refrakterin sinterlenmesi esnasında tamamlanmamış reaksiyonlar, taşıyıcı tane cinsi (sinter veya eriyik tane) ve refrakter fazın yapısal özellikleri (tane morfolojisi) sürünme davranışı üzerinde etkili olan diğer değişkenlerdendir.

Tüm seramik malzemelerde olduğu gibi refrakterlerde de mukavemet davranışını belirleyen en önemli değişken yoğunluk ve gözenekliliktir. Refrakterlerin sinterlenmesi esnasındaki yoğunlaşma davranışı nihai ürün özelliklerini etkiler. Fakat esas olarak bir refrakter sistemin oda ve yüksek sıcaklıktaki mekanik davranışını taşıyıcı taneler arasındaki bağı sağlayan bağlayıcı matris belirler. Taşıyıcı tane tipine bağlı olarak bağlayıcı matris/taşıyıcı tane arasında gelişecek bağların özellikleri değişir. Bağlayıcı matris özelliklerinin iyileştirilmesi ile refrakterin mekanik davranışı iyileşmektedir.

1.4.3. Termal yükler ve refrakterlerin termal özellikleri

Refrakterlerin yüksek sıcaklıklardaki işlem sıcaklıklarına dayanması istenir. 1600 °C ve üzerindeki sıcaklıklara kadar ulaşabilen işlemlere oksit seramik hammaddeler iyi bir dayanım gösterir. Fakat sadece yüksek sıcaklığa dayanım refrakter amaçlı kullanım için yeterli olmamaktadır. Çünkü refrakterlerin

birçoğu termal şoklara maruz kalırlar. Refrakterlerin elastik modülü, yoğunluğu, termal genleşme ve iletkenlik davranışı termal şok davranışını belirleyen önemli değişkenlerdir. Bunların yanında refrakteri oluşturan taşıyıcı tane ve matristeki mineral fazların cinsi ve morfolojik şekilleri de termal şok davranışında etkilidir. Bağlayıcı matris ve taşıyıcı tane arasında gelişen bağ ise termal şok davranışını etkileyen bir diğer değişkendir.

Refrakterin hasara uğramadan dayanabildiği termal çevrim sayısının belirlenmesi refrakterlerin termal şok davranışını belirlemede kullanılan yaygın bir yöntemdir. Soğutma ortamı basınçlı hava veya su ortamı olabilir. Fakat günümüzde bu yöntem geçerliliğini kaybetmektedir. Refrakterlerde yapılan iyileştirmeler sayesinde günümüzde refrakterlerin dayanabildiği çevrim sayısı artmıştır. Bu nedenle testin sonuçlanması uzun zaman almaktadır. Bu uzun test prosedürü, ultrases yönteminin refrakterlere uygulanması sayesinde yerini başka bir yönteme terk etmektedir [46]. Bu yeni yöntemde, termal şoka uğramış refrakter numuneler içerisinde sesin geçiş zamanı hesaplanmaktadır. Ses hızı ve elastik modül ilişkisi sayesinde termal şok öncesi ve sonrasındaki elastik modüldeki değişim refrakterin termal şok davranışı hakkında bilgiler vermektedir. Bu yöntem sayesinde termal şok davranışındaki küçük değişimler izlenebilir hale gelmiştir.

Yukarıda sayılan yöntemlerin dışında kırılma mekaniği prensiplerinin uygulanması (kırılma için yapılan işin ölçümü- work of fracture measurement) ve termal şok parametrelerinin belirlenmesi ile refrakterlerin termal şok davranışı tespit edilmeye çalışılmaktadır [47–50]. Fakat refrakterlerin heterojen yapısı ve önceden var olan çatlakların şekillerinin değişimi, gözenek ve tane etkileşimleri gibi değişkenler nedeniyle yöntemin uygulanması sınırlıdır. Test için gerekli cihazların maliyeti de diğer olumsuz bir etkendir.

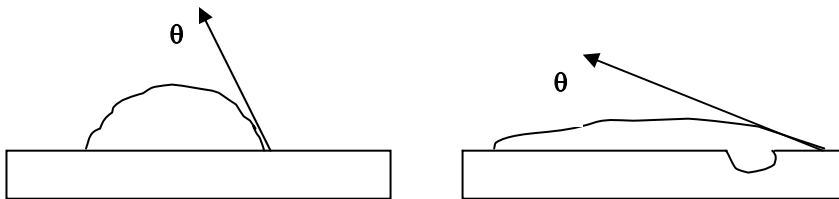
1.4.4. Kimyasal yükler ve refrakterlerin korozyon özellikleri

Refrakterler kullanıldıkları fırın sistemlerinde gerçekleşen işlemlere bağlı olarak sıvı ve gazların kimyasal etkilerine maruz kalırlar. Yüksek sıcaklıkta refrakter ve ortam arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu refrakter malzeme

korozyona uğrar. Refrakterin uğradığı korozyonun şiddeti refrakterin ömrünü belirleyen en önemli değişkendir. Refrakterlerin sınıflandırma yöntemlerinden bir tanesi de kimyasal karaktere göre sınıflandırmadır. Refrakterler kimyasal karakterlerine göre asidik, bazik ve nötr olmak üzere 3 ana grup altında toplanır. Herhangi bir endüstriyel fırın için refrakter seçimi yapılırken, işlem ortamının ve kullanılacak refrakterin kimyasal karakterinin birbirine benzer olması istenir. Farklı kimyasal karakterli ortamlar arasında reaksiyon gerçekleşmesi sonucunda refrakterler hızlı bozunuma uğrarlar.

Refrakterlerde gerçekleşen korozyon refrakterin kimyasal bileşenine, yapısal özelliklerine (gözeneklilik, gözenek şekli), bağlayıcı fazın karakterine, korozyona neden olan ortamın özelliklerine (kimyasal bileşimi, akışkanlığı v.b.) ve eriyiğin refrakteri ıslatma davranışına bağlıdır. Taşıyıcı tanelerin yapısında bulunan birincil tane büyüklükleri korozyon miktarına etki eder. İri birincil kristallere sahip eriyik tip taşıyıcı taneler, daha küçük kristallere sahip sinter tip taşıyıcı tanelere göre daha iyi korozyon davranışı gösterirler. Bağlayıcı fazın ise refrakterlerdeki korozyon davranışına olan etkisi daha büyüktür. Bağlayıcı faz ile tane arasındaki bağlanma, bağlayıcı fazdaki kristal ve eriyik fazlar korozyon miktarını etkiler.

Genel olarak sıvı metaller seramik malzemeleri ıslatmazlar. Fakat eriyik haldeki bütün curuflar ve camlar refrakterleri ıslatarak temas yüzeylerinden başlayarak atağa neden olurlar. Refrakterlerin ıslanma davranışları korozyonu belirleyen bir diğer değişkendir. Korozyona neden olan eriyiklerin ıslatma davranışı eriyiğin kimyası, işlem sıcaklığı, süresi ve refrakterin yüzey pürüzlülüğüne yakından bağlıdır. Şekil 1.7’de yüzey pürüzlülüğü yüksek olan refrakter malzemedeki temas açısının değişimi ve ıslatma davranışı gösterilmiştir. Yüzeydeki gözeneklerdeki sızmaya bağlı olarak eriyiklerin refrakteri ıslatması artmaktadır.



Şekil 1.7. Refrakterlerde yüzey pürüzlülüğünün ıslatma davranışına olan etkisi.

Refrakterlerde meydana gelen korozyonun hızını işlem sıcaklığı, eriyiğin akışkanlığı ve yoğunluğu, eriyik banyonun hareketi ve eriyik-refrakter ara yüzeyinin bileşimi belirler. Eğer eriyik ve refrakter reaksiyonu sonucu oluşan ürünler eriyik içinde çözünürse *aktif korozyon* ile refrakterin bozunumu gerçekleşir. Eğer reaksiyon ürününün temas halindeki eriyik içerisinde çözünürlüğü düşük ise refrakter ve eriyik arasında geçirimsiz bir tabaka oluşarak daha ileri atak önlenmiş olur. Bu tip korozyon davranışı ise *pasif korozyon* olarak isimlendirilir [39].

Refrakterlerin korozyonu sadece refrakteri oluşturan bileşenlerin eriyik faz içinde çözünmesi ile gerçekleşmez. Eriyiğin refraktere sızması ve refrakter-eriyik reaksiyonu sonucunda meydana gelen yeni fazların ötektik sıcaklığı refrakterin kullanım sıcaklığından düşük olabilir. Bu nedenle, sızma sonrasında taşıyıcı taneler arasında işletim sıcaklığında oluşan sıvı faz taneler arasındaki bağın kaybolmasına ve eriyik banyonun hareketiyle taşıyıcı tanelerin eriyiğe geçmesine neden olur. Refrakter-eriyik arasında meydana gelen yeni fazların ötektik sıcaklığı düşük olmayabilir. Fakat refrakter ve yeni oluşan reaksiyon ürünü fazların termal davranışları arasında uyumsuzluk olabilir. Fazlar arasında meydana gelen termal genişleme uyumsuzluğu mikro çatlakların oluşmasına neden olur. Fırın sisteminin işletimine bağlı olarak uygulanan ısıtma-soğutma rejimleri sonunda kabuklanma yoluyla malzeme kaybı gerçekleşir.

Refrakterlerin korozyona uğraması sadece sıvı eriyikler tarafından gerçekleşmez. Fırın atmosferi içinde oluşan gazların da refrakterlerin korozyonunda önemli payı vardır. Özellikle çimento ve cam sanayinde kullanılan fırın sistemlerinde gazların neden olduğu refrakter korozyonu önemlidir. Refrakterlerde genel olarak iki tip gaz korozyonu önemlidir. Kullanılan hammaddelere bağlı olarak fırın içinde oluşan alkali buharları refrakter için yıkıcı etkiye sahiptir. Refrakter ve alkali buharı reaksiyonu genelde genişleme işlemidir. Özellikle yakıt ile ısıtılan endüstriyel fırınlarda karbon monoksit (CO) emisyonu yüksek sıcaklıkta oksit hammaddelerin indirgenmesine neden olarak refrakteri oluşturan malzemelerin bozunmasına neden olur. Gazların neden olduğu korozyon sıvılara göre daha yıkıcıdır. Bunun nedeni gazların sahip olduğu yüksek reaksiyon kabiliyeti ve sızma potansiyelindeki artıştır.

1.4.5. Yüksek alüminalı refrakterlerin korozyon davranışları

Alümina-silikat refrakter grubunun bir üyesi olan mullit refrakterlerin temel özellikleri arasında yüksek korozyon mukavemeti ve termal şok direnci gelmektedir. Mullit refrakterler diğer bir deyişle yıkıcı (agresif) fırın ortamlarında seçilen bir refrakter çeşidi olmaktadır. Mullit refrakterler genelde korozif ortamlarda doğrudan temas eden bölgelerde kullanılmaktadır. İzolasyon amaçlı arka tuğla kullanımı oldukça sınırlıdır. Korozyona doğrudan maruz kalan refrakterlerde korozif malzeme ile temas yüzeyini azaltmak diğer bir deyişle gözeneklilik miktarını azaltmak gereklidir.

Günümüzün teknolojik ihtiyaçları her geçen gün yüksek alüminalı refrakterlerin kullanımını arttırmaktadır. Yüksek alüminalı refrakterlerin geleneksel şamot refrakterlerin yerini almasındaki temel nedenlerden bir tanesi daha iyi korozyon dirençleridir. Yüksek alüminalı refrakterler üretiminde kullanılan hammaddelere bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişen korozyon davranışları sergilemektedir.

Yüksek alüminalı refrakterler demir-çelik endüstrisinde var olan curuflarla temas ettiğinde reaksiyon bölgesi anortit, ikincil korund ve mullit, spinel benzeri hersinit (FeAl_2O_4) ve kalsiyum hegzalüminat ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) fazlarından oluşur [3]. Temiz çelik üretimi için refrakter malzemelerin sıvı çelik ile teması sırasında meydana gelen reaksiyonlar önemlidir. Çeliğin oksit temizliği metalürjik işlem değişkenleri ile ilişkili olduğu kadar refrakterin (oksidin) kararlılığı ile de yakından ilgilidir. Refrakterin sıvı çelik içinde çözülmüş olarak bulunan alüminyum ile reoksidasyon reaksiyonuna ($3 \text{SiO}_2 + 4\text{Al} \longrightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{Si}$) girmemesi gereklidir [51]. Magnezya-kromit ve zirkon refrakterler deoksidant elementi olan alüminyum ile indirgenmeye en fazla yatkın olan gruplardır. Sıvı çelik içindeki alüminyum metalinin deoksidasyonu ile ilgili farklı grup refrakterler üzerinde yapılan çalışmalarda dolomit, magnezya ve saf alümina gruplarının en iyi sonuçları verdikleri gözlenmiştir [52]. Özellikle yüksek alüminalı refrakterlerde bulunan mullit fazı yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle reoksidasyon reaksiyonundan sınırlı oranda etkilenmektedir. Fakat yüksek alüminalı grupta silika sadece mullit bünyesinde bulunmamaktadır. Önemli

miktarda alkalilerle zengin camsı fazlar içerisinde silika mevcuttur ve alüminyum reoksidasyonuna oldukça yatkındır.

Genel olarak karşılaştırıldığında andalusit refrakterler daha yüksek saflık derecesi nedeniyle boksit refrakterlere göre daha iyi termomekanik özelliklere sahiptir. Fakat andalusit refrakterlerin sahip olduğu yaklaşık %37 SiO₂ miktarı nedeniyle bazı kuruf kompozisyonuna karşı dayanımı zayıftır. Boksit refrakterler yüksek alumina içeriği nedeniyle bazı kuruflara karşı daha avantajlıdır. Fakat silika miktarı %10 gibi yüksek seviyededir ve yüksek miktarda alkali, Fe₂O₃ ve TiO₂ içermektedir. Sentetik alumina (tabular alumina, eriyik ve kalsine alumina) içeren refrakterler ise bazı kurufa karşı daha üstün performansa sahiptir [53]. Yüksek alüminalı grupta yer alan mullit refrakterlerin bazı kuruf sistemlerine karşı davranışı ile ilgili çalışmaya rastlanmamıştır.

Yüksek alüminalı refrakterlerde Al₂O₃ miktarı arttıkça alkali oksitlerin atağı sonucu oluşacak hasarlar artar. Reaksiyon sonucu oluşan kristal alkali alumina silikatlar (örneğin nefelin-NaO.Al₂O₃.2SiO₂ veya kalsilit-K₂O.Al₂O₃.2SiO₂) ve beta-alumina (Na₂O.11 Al₂O₃) fazlarının yarattığı genleşme etkisi yıkıcı etkilere neden olur. Karnegit/sodyum alüminat karışım kristalleri de oluşabilmektedir. Andalusit ve silimanit refrakterler en iyi alkali oksit atağına karşı dirence sahiptir. Daha sonra mullit refrakterler gelmektedir. Fakat mullit refrakterlerin daha üstün termomekanik özelliklere sahip oldukları unutulmamalıdır. Sinter mullitin alkali oksit direnci eriyik mullite göre daha iyidir [3].

1.4.6. Refrakter hammadde olarak mullit

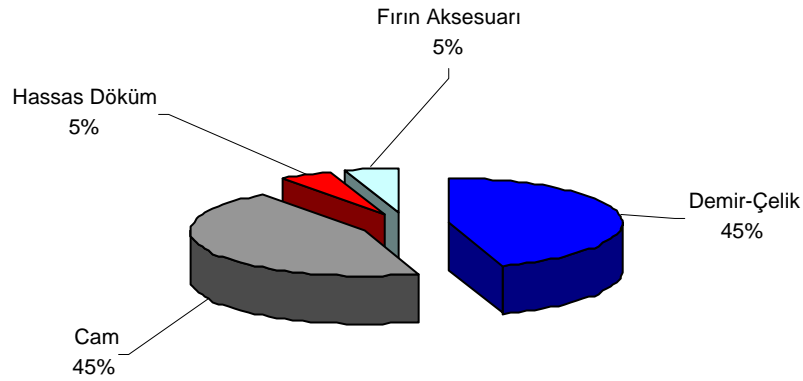
Mullit yapısal seramikler, porselen ve refrakter ürünlerde ana bileşen fazlardan bir tanesidir. Fakat mullitin kendine has bazı özellikleri refrakter sanayi için önemlidir;

1. Yüksek ergime sıcaklığı (1890 °C)
2. Düşük sürünme hızı
3. Düşük termal genleşme ve yüksek termal şok dayanımı
4. Yüksek kimyasal kararlılık ve korozyon dayanımı

5. Yüksek alkali direnci

Geleneksel olarak mullit yüksek sıcaklıkta doğal alumina-silikat hammaddelere ve silimanit grubu minerallere uygulanan ısıl işlem ürünü olarak ortaya çıkar. Fakat bu tür hammaddelerin kimyasal kompozisyonu (alumina: silika oranı ve safsızlık oranları) bölgesel olarak değişir. Bu nedenle ısıl işlem sonunda mullit ile birlikte büyük ölçüde camsı faz da oluşur. Boksit ilavesi ile alumina dengesinin sağlanması çoğu zaman yapıya demir oksit ve titanyum oksit girmesi nedeniyle refrakterliğin azalması ile sonuçlanır.

Metal ve cam endüstrisinde modern yaklaşımlar sonucu fırınların servis süresinin uzaması daha dayanıklı refrakterlere olan ihtiyacı arttırmıştır. Tamamen sentetik mullit tanelerinden refrakter üretimi 1950'li yıllarda Amerika Birleşik Devletleri'nde deneme amaçlı yapılmıştır. Bu amaçla özel olarak safsızlık oranı azaltılmış Bayer aluminası ve diğer saflaştırılmış hammaddeler kullanılmıştır. Ticari olarak sentetik mullit üretimine geçiş 1960'lı yıllarda başlamıştır. Sentetik mullit tanelerinin farklı sektörlere göre kullanım yüzdesinin dağılımı Şekil 1.8'de gösterilmiştir [54].



Şekil 1.8. Sentetik mullit tane kullanımının farklı sektörlere göre dağılımı.

Doğada mullitin yeterli derecede geniş yataklar halinde bulunmaması nedeniyle refrakter mullit tane üretimi için iki ana yol izlenir;

- (i) Sıkıştırılmış hammadde karışımlarının (kalsine alumina ve rafine edilmiş alumina-silikat hammaddeler) tünel fırınlarda yüksek sıcaklıkta (>1700 °C) sinterlenmesi,
- (ii) Harmanlanmış hammaddelerin (genelde saf oksit halde hammaddeler) elektrik ark ocaklarında eritilmesi (>2000 °C) .

Her iki üretim yolunda da üretilen ürünler daha sonra kırma ve sınıflandırma işlemlerinden geçirilir. Mullit oldukça aşındırıcı bir malzeme olduğu için kırma ve öğütme işlemleri sırasında demir kirlenmesi gerçekleşir. Malzemeler ancak manyetik ayırıcıdan geçirildikten sonra piyasaya arz edilirler.

Mullitin termal ve fiziksel hasarlara karşı göstereceği dayanım kristal boyutları ile ilgilidir. Kristal boyutu ne kadar büyükse refrakterin toplam performansı o kadar iyidir. Kristal boyutu ise mullitin üretimi esnasında uygulanan ısıl süreçlerdeki ısı girdisine, hammadde karışımına ve karışımın homojenliğine bağlıdır. Her iki mullit tipinin kristal boyutu ve özellikleri birbirinden farklıdır (Çizelge 1.3). Sinter mullitlerde genelde alumina/silika oranı 3:2 iken eriyik mullitlerde bu oran genelde 2:1 seviyesindedir. Mullitin teorik yoğunluğuna yaklaşan değerleriyle eriyik mullit sinter mullite göre daha üstün refrakterlik özellikler gösterirken, sinter mullit tanelerinden yapılan refrakterler daha üstün termal şok dayanımına sahiptir [55].

Çizelge 1.3. Sentetik mullitlerin özelliklerinin karşılaştırması [54].

	Sinter Mullit	Eriyik Mullit
Mullit (%)	88	95
Korund (%)	7	0,5
Camsı faz (%)	7,0	4,5
Kristal çapı	>60 µm	Masif
Tane görünür gözenekliliği (%)	3,0	0,5
Tane bulk yoğunluğu (gr/cm ³)	2,85	3,11
Refrakterlik (Seger)	37–39	39–40

Hangi tür sentetik mullit tanesinden yapılırsa yapılısın mullit refrakterlerin refrakterlik değerleri demir-çelik ve cam sanayindeki işlem sıcaklıklarının üzerindedir. Sinter mullitten yapılan refrakterlerin yüksek sıcaklık eğme

mukavemetleri eriyik mullitten imal edilenlerden daha iyidir. Sinter mullit tanesi içindeki iç içe geçmiş ağ oluşturmuş primer mullit kristalleri yüksek mukavemetin nedenidir. Masif kristal şekli ve düşük camsı faz miktarı, eriyik mullitten yapılan refrakterlere üstün sürünme direnci kazandırır. Ayrıca sinter mullitin yüzeyi daha pürüzlü olduğu için, aktivitesi de eriyik mullite göre daha fazladır. Bu nedenle bağlayıcı fazın mullit tanesi üzerinde gelişimi de daha iyi olmakta ve daha yüksek mukavemetlere ulaşılabilir. Eriyik mullitteki gözeneklerin az olması nedeniyle eriyiklerin taneyi ıslatması azalır ve korozyon direnci artar [56–58]. Ergitme yolu ile mullit tane üretimi kimyasal bileşimin ayarlanması ve soğuma hızının ayarlanması neticesinde farklı özelliklere sahip malzeme üretimine imkân verir. Mullit tanesinin kristal büyüklüğü özellikleri belirleyici rol oynamaktadır. Sinter mullit üretiminde ortaya çıkması muhtemel fazla miktarda eriyik faz sürünme dayanımını kötü etkilerken, gereğinden fazla korund fazı ise termal şok dayanımını azaltmaktadır [59, 60].

1.4.7. Sentetik mullit tane kullanımının avantajları

Mullit, refrakterler için önerilen en önemli malzemelerden birisidir. Alternatifleri olan alumina, magnezya, silika ve zirkonyada olduğu gibi yüksek genleşme ve yıkıcı olan faz dönüşümleri göstermez. Düşük sayılabilecek geri dönüşümlü ısıl genleşme ve düşük termal iletkenliğe sahiptir. Sıvı metal, curuf ve cam banyosuna iyi direnç gösterir. Mullit tanelerinden yapılan refrakterler termal şoklara oldukça dayanıklıdır.

Doğrudan mullit meydana getirecek hammaddelerden başlayarak (örneğin kaolin ve mullit karışımı) mullit refrakter tuğla imal etmek mümkün değildir. Çünkü 1700 °C üzerinde meydana gelecek olan büyük hacim değişiklikleri, istenilen ölçüde ürün yapımını zorlaştırır ve refrakterlik özelliklerini kötü yönde etkiler [61, 62]. Bu nedenle doğru tane boyut dağılımına sahip sinter veya eriyik mullit tanelerini bir bağlayıcı ile bağlayıp refrakter üretmek daha iyi sonuçlar vermektedir. Sentetik mullit tanelerine alternatif olan silimanit grubu mineraller (doğal hammaddeler) ise fiziksel ve kimyasal kararlılık açısından daha çok dezavantaja sahiptir. (Doğal hammaddelerden daha fazla ergitici safsızlıklar

gelmekte, sonuçta refrakterlik özellikleri kötüleşmektedir). Bu nedenle ölçüsel olarak daha kararlı refrakterleri sentetik mullitten üretmek mümkündür. Silimanit grubu mineraller teorik mullit bileşenini verememektedir. Daha düşük alumina içerikli mullit oluşturmakta, ayrıca ısıl işlem gördüklerinde ortaya silika açığa çıkmaktadır. Silimanit grubu minerallere yapılan boksit ilavesi alumina oranını arttırmakta fakat sisteme titan oksit ve demir oksit girdiği için refrakterlik olumsuz yönde etkilenmektedir. Benzer şekilde, reaksiyona giremeyen alumina da yapıda bulunabilir.

1.4.8. Yüksek aluminalı refrakterlerin sınıflandırılması ve mullit refrakterlerin yeri

İçerisinde %45'den daha fazla alumina içeren refrakterler yüksek aluminalı refrakter olarak sınıflandırılır. Yüksek aluminalı refrakterleri oluşturan ana fazlar korund, mullit ve camsı fazdır. Refrakter üretimi için kullanılan başlangıç hammaddelerine göre bahsedilen fazların oranları değişir ve buna bağlı olarak refrakter ürünün özellikleri de farklılıklar gösterir. Yüksek aluminalı refrakterler grubunda kaliteyi belirleyen temel ölçütlerden bir tanesi meydana gelen mullit fazıdır. Alumina miktarı arttıkça refrakterlerin kullanım sıcaklıkları yükselir. Fakat yüksek alumina içeriğine doğru gidildikçe refrakterin termal şok direnci azalır. En yüksek alumina içeren refrakter gruplarında bağlayıcı faz olarak mullit kullanılır. DIN EN 12475-1'e göre yüksek aluminalı refrakterlerin sınıflandırması Çizelge 1.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. DIN EN 12475-1'e göre yüksek aluminalı refrakterlerin sınıflandırılması [3].

HA: Yüksek alumina

B: Boksit

E: Eriyik Mullit

A: Aluminaca zengin şamot

K: Korund (Eriyik ve Sinter)

S: Silimanit (andalusit, disten)

M: Sinter Mullit

T: Kalsine alumina

Alumina içeriği %		Korund ihtiva eden ürünler	Boksit ürünler	Silimanit grubu ürünler (silimanit, andalusit, disten)	Ergimiş ve Sinter mullitten ürünler	Mullitleştirilmiş hammaddelerden ürünler (şamot)
> 98	HA 98	K97				
95 < Al ₂ O ₃ < 98	HA95	K95				
85 < Al ₂ O ₃ < 95	HA85	K90	B85			
75 < Al ₂ O ₃ < 85	HA75	K80	B80	SK75	EK80	
65 < Al ₂ O ₃ < 75	HA65	K70	B70	SK65	E70/M70	
55 < Al ₂ O ₃ < 65	HA55	K60	B60	S55	M60	TM55
45 < Al ₂ O ₃ < 55	HA45	K50		S50		A50, A55

Alumina oranı azaldıkça refrakter gruplarında önemli miktarda eriyik faz bulunur. Düşük alumina içerikli refrakterlerde ise sürünme ve refrakterlik problemidir. Düşük alüminalı gruplarda yüksek orandaki camsı faz nedeniyle oda sıcaklığı mukavemet değerleri yüksektir. Fakat yüksek sıcaklık mukavemet değerleri düşüktür. Sürünme dayanımı ve termal şok davranışı gibi iki uç nokta arasında mullit refrakterler en uygun özellikleri sağlayan refrakter grup olarak dikkat çeker.

Mullit refrakterler başlıca demir-çelik, cam ve seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mullitin kendine has özellikleri kullanım alanlarını belirlemektedir. Mullit sentetik bir hammadde olduğu için çok farklı kalitede hammadde bulma imkânı vardır. Temelde sinter ve eriyik kalitede olan mullit, üretim için kullanılan başlangıç hammaddelerine göre de kalite gruplarına ayrılabilir. Bu nedenle oldukça farklı kalitede ve özelliklere sahip mullit refrakter ürün mevcuttur. Mullit tuğlalarda kalite belirtmesi yapılırken öncelikle sinter mi ya da eriyik mullit mi içerdiği belirtilmekte daha sonra refrakterin pişirim sıcaklığına göre sınıfı belirtilmektedir. Pişirim sıcaklığına göre ise 1500 °C ile 1700 °C ve üzeri kalite ayrımları yapılmaktadır. Pişirim sıcaklığına göre zayıf sinterlenmiş (loose fired-1500 °C) veya fazla sinterlenmiş (excess fired-1700 °C ve üzeri) gibi ifadelerle kalite gruplaması yapılmaktadır. Kullanılacak bölgelerdeki zorlamaların tipi de hangi kalitenin uygun olduğunu belirlemektedir. Sinter mullit tanelerinin kullanıldığı refrakterlerde 1500 ve 1700 °C arasında pişirimler uygulanırken, eriyik mullit tanelerinden yapılan refrakterler 1700 °C ve üzerinde pişirilirlir.

Mullite refrakter üretiminde kil bazlı seramik bağlar kullanılmakla birlikte etil silikat tipi bağlayıcılarla üretim de yaygındır [63]. Etil silikat tipi bağ kullanımı geleneksel kil bağlı refrakterlere göre daha iyi yüzey kalitesi, boyutsal doğruluk ve daha az tekstür vermektedir. Etil silikat bağ kullanımında ince alumina tanelerinin kullanımı zorunluluktur. Etil silikat ile birlikte alüminyum klorohidrat $Al_2(OH)_5Cl$ kullanımı ile bağlayıcı fazın jel halinde kullanımı da kullanılan bir tekniktir [58].

1.4.9. Mullit refrakterlerin kullanım alanları

Günümüzde dünya üzerinde refrakter amaçlı mullit tanesi üreten firma sayısı sınırlıdır. Dünya toplam sinter mullit üretimi 500–600.000 ton/yıl ve eriyik mullit üretimi 10–20.000 ton/yıl seviyesindedir. Dünya üzerinde sentetik mullit üreten firmalar ve ülkeleri Çizelge 1.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Refrakter mullit tanesi üreten firmalar ve ülkeleri [64].

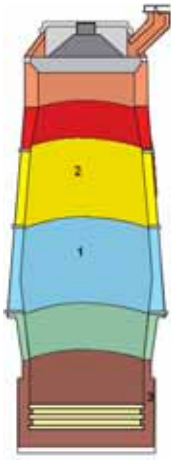
Üretici Firma Adı	Ülke	Sinter Mullit	Eriyik Mullit
C-E minerals	Fransa	+	---
Cermatco	İngiltere	+	+
Elfusa	Brezilya	---	+
Keith Ceramics	İngiltere	+	+
Motim	Macaristan	---	+
Nabaltec	Almanya	+	---
Norton	A.B.D	---	+
Showa Denko	Japonya	---	+
Universal Abrasive	İngiltere	---	+
Washington Mills	A.B.D.	---	+

Çizelge 1.5’den görüleceği gibi sentetik mullit tanesi üreticileri genelde sanayileşmiş ülkelerdir. Buradan da anlaşılacağı gibi mullit refrakterlerin tüketimi gelişmiş sanayi ülkelerinde yüksektir.

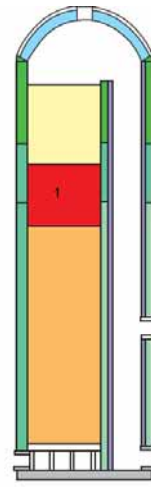
Eriyik ve sinter mullitin en yaygın kullanıldığı alanlar demir-çelik ve cam endüstrileri ve seramik pişirim fırınlarında kullanılan fırın aksesuarlarıdır. Bu alanların dışında alüminyum üretim endüstrisi ve başta petrokimya olmak üzere birçok farklı kimya endüstrisinde mullit refrakterler ve mullit taşıyıcı tane içeren refrakterler kullanılmaktadır. Mullit refrakterlerin kendine has özellikleri dikkate alındığında kullanım alanlarını iki temel bölüme ayırmak mümkündür. Birincisi, yüksek termal şok ve mekanik dayanımın (sürünme, erozyon v.b) ihtiyaç duyulduğu alanlar (demir-çelik sanayi). İkincisi, kimyasal dayanımın (alkali direnci) önemli olduğu kullanım alanlarıdır (cam sanayi).

1.4.9.1 Mullit refrakterlerin demir-çelik sanayinde kullanımı

Mullit refrakterler, birincil metalürji üretim fırınlarından olan yüksek fırınlarda (Şekil 1.9, Şekil 1.10) kullanılan tuğla çeşitleri arasındadır. Yüksek fırınların Bosh (1) ve Stack (2) bölgelerinde yüksek alüminalı refrakterler (%50-%70 Al_2O_3 içerikli) kullanılmaktadır. Andalusit, boksit ve mullit tuğlalar bu bölgeler için seçilen refrakter grupları arasındadır. Gruplar arasındaki seçim, yüksek fırının kapasitesi ve kullanılan cevherin tipine bağlıdır. Bu iki değişken refrakterlerin maruz kaldığı mekanik yükleri ve gaz korozyonunun şiddetini belirlemektedir. Farklı ülkelerin yüksek fırınlarında kullandığı refrakter kullanım pratiği değişmektedir. 1996 yılından itibaren kurulan yüksek fırınlarda, fırının en alt bölümünü oluşturan pik demir biriktirme haznesinde (Şekil 1.9, 3 numaralı bölge) karbon bazlı refrakterlerle birlikte mullit refrakter kullanımı yaygın bir uygulama olmuştur [65]. Mullit refrakterler yüksek sürünme dayanımı ve kimyasal kararlılığı nedeniyle yüksek fırınların zorlanan bölgelerinde yüksek alüminalı refrakterler arasında iyi bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Yüksek fırın içindeki nispeten asidik olan kimyasal karakter nedeniyle yüksek fırın içinde alumina-silikat esaslı refrakterler kullanılmaktadır. Fakat yüksek fırına üflenecek sıcak havanın ısıtıldığı ısı değiştiricilerde refrakter seçimi ülkeden ülkeye değişmekte ve asidik astar seçimleri olduğu gibi bazik astar pratiği de kullanılmaktadır.



Şekil 1.9. Yüksek fırın ve mullit refrakterin kullanıldığı bölgeler [65].



Şekil 1.10. Yüksek fırın rejeneratör ve mullit kullanım bölgesi [65].

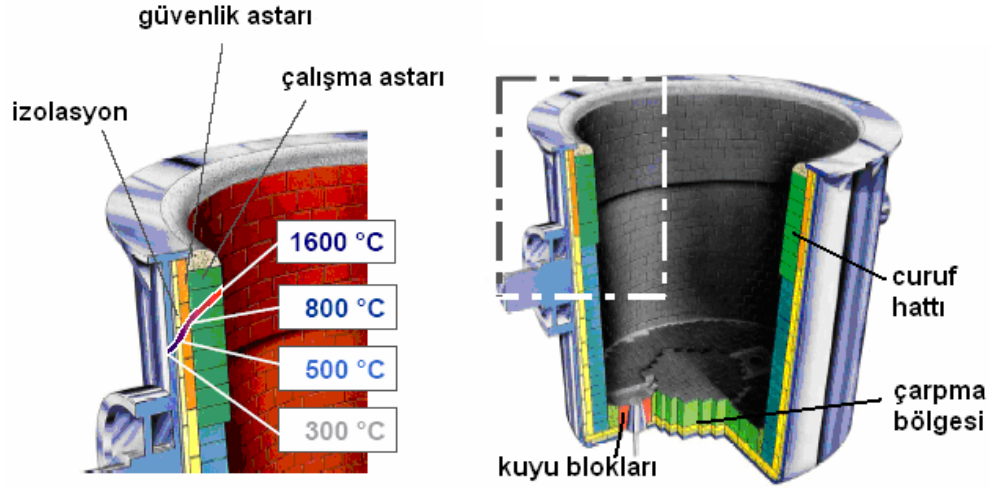
Mullit refrakterlerin demir-çelik sanayinde kullanım alanı bulduğu diğer önemli bölge sıcak havanın üretildiği rejeneratörlerdir (hot stoves) (Şekil 1.10). Rejeneratörler refrakterlerin karşılaşacağı 3 tür zorlamanın aynı anda etkilediği sistemlere örnektir. Yüksek sıcaklıkla birlikte fırın yapım yükleri üstün mekanik özelliklere sahip refrakterlere ihtiyaç duymaktadır. Isınma-soğuma çevrimi prensibiyle çalışan bu tip sistemler sürekli termal şok zorlaması altındadır. Yüksek fırın atık gazlarıyla ısınan bu sistemlerin yüksek oranda korozyon etkisine sahip gazların etkisi altında çalıştıkları göz önüne alındığında, bu tip sistemlerde kullanılan refrakterlerden beklenen hizmet şartlarının ne kadar ağır olduğu görülmektedir. Mullit refrakterler bu tip agresif fırın şartlarına cevap veren yüksek aluminalı grup olarak başta gelmektedir. Mullit refrakterlerle birlikte andalusit ve yüksek aluminalı şamot refrakterlerde kullanılmaktadır. Birincil metalürji fabrikalarında mullit refrakterlerin kullanıldığı bir diğer alan pik demirin çelikhaneye taşındığı torpedo arabaları ve sıcak metal karıştırıcı sistemleridir. Termal şok zorlamalarının yoğun olduğu bu sistemlerde desülfürizasyon gibi önemli işlemlerin yapılması ortaya kimyasal zorlamaları da çıkarmaktadır.

Temiz çeliklere olan ihtiyaç nedeniyle çeliğin rafinasyonu ile ilgili süreçler son yıllarda giderek gelişmiştir. Pota metalurjisindeki bu gelişmeler ve refrakterlerden istenen görevler aşağıda özetlenmiştir;

<u>İşlem</u>	<u>Refrakterden beklenen görev</u>
Artan işlem sıcaklıkları	Yüksek termal kararlılık
Çeliğin pota içinde kalma süresindeki artış	Yüksek termomekanik kararlılık
Pota içinde artan banyo hareketi	Yüksek erozyon direnci
Çeşitli agresif curuf çeşitleri	Yüksek korozyon direnci
Deoksidasyon ve alaşımlama	Termodinamik kararlılık
Tekrar ısıtma	Yüksek curuf direnci

Çelik taşıma potalardaki sıcaklık dağılımı (Şekil 1.11) mullit refrakterlerin kullanım sıcaklığıyla uyum içerisindedir. Sinter mullit refrakterler 1600 °C'ye kadar güvenli olarak kullanılırken eriyik mullit refrakterlerin kullanım sıcaklıkları

1700 °C'yi bulmaktadır. Korund ilavesi ile üretilmiş mullit refrakterler 1700–1750 °C kullanım sıcaklığına kadar dayanmaktadır [66].



Şekil 1.11. Çelik taşıma potası ve mullit refrakterlerin kullanım bölgeleri [67].

Pota metalürjisinde kullanılan pota astarlarını 3 ana bölüme ayırmak mümkündür. Şamot astarlar, yüksek alüminalı astarlar ve bazik astarlar. Gelişen pota metalürjisi ihtiyaçları nedeniyle şamot refrakter uygulamaları azalmış ve yerini andalusit, boksit ve zirkonun kullanıldığı yüksek alüminalı refrakter pratiğine bırakmıştır. Fakat temiz çelik üretiminin gerektirdiği şartlar andalusit ve boksit refrakterlerin performans limitlerini zorlamaktadır. Özellikle desülfürizasyon için kalsiyum ve kalsiyum florür kullanımı nedeniyle bazik (magnezya+alumina+karbon, spinel, magnezya+karbon ve dolomit) refrakter pratiği giderek yayılmaktadır [69]. Potalarda şarjın ilk çarptığı bölgelerde (ladle targets-impact blocks) mullit taşıyıcı tanelerinden yapılmış refrakter formları kullanılmaktadır [69]. Ayrıca potalarda boşaltmanın yapıldığı ve erozyon aşınmasının yüksek olduğu tarafta mullit refrakterler tercih edilmektedir. Sürekli döküm ve potalardaki kuyu bloklarında fosfat bağlı veya etil silikat+alumina bağlı mullit refrakterler de kullanılmaktadır. Sıvı metalin akışının kontrol edildiği sürgü plakalarında mullit tane kullanımı da bilinmektedir [27]. Şekil 1.12’de mullitten yapılmış bazı refrakter şekiller gösterilmiştir.



Tundiş kuyu blokları

Pota kuyu blokları



Pota hedef refrakterleri

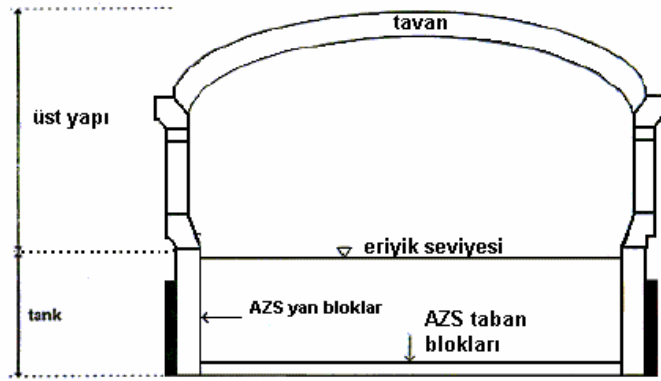
Şekil 1.12. Mullitten yapılmış bazı özel refrakter formları [69].

1.4.9.2. Mullit refrakterlerin cam sanayinde kullanımı

Cam ergitme fırınları temel olarak 3 ana bölümden meydana gelir (Şekil 1.13).

1. Ergitme tankı
2. Üstyapı ve tavan
3. Rejeneratörler

Cam ergitme fırınlarında kullanılan refrakterlerin kalitesi, üretilen camın kalitesine ve hatalı üretilmiş ürün sayısını etkilemektedir. Sürekli gelişen yeni cam türleri ve yeni gelişen fırın tasarımları (Oxy-Fuel fırınlar) fırınlarda oluşan zorlamaları arttırmaktadır. Örneğin refrakterler daha yüksek termal ve kimyasal yüklerle maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle var olan refrakterlerin iyileştirilmesi veya yeni tip refrakterlerin geliştirilmesi gerekli olmaktadır [70, 71].



Şekil 1.13. Cam ergitme tankı temel bölgeleri.

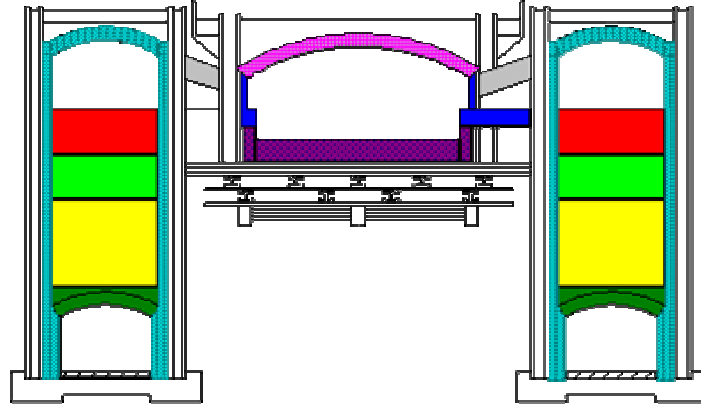
Ergitme tankında kullanılan refrakterlerin cam eriyiklerinin sızmasına karşı dirençli olması lazımdır. Bu nedenle yüksek yoğunluğa sahip olması istenir. Ergitilip dökülerek üretilmiş AZS ($Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$) tuğlalar ergitme tankında başarıyla kullanılan refrakter tipidir. Yoğunluk dışında AZS tuğlalardaki mullit ve ZrO_2 'nin silikaca zengin camsı fazlara karşı olan korozyon direnci bu tip tuğlaların kullanımını arttırmıştır. Günümüzde farklı işletim şartlarına göre farklı kalitelere AZS tuğlalar üretilmektedir. ZrO_2 miktarı kaliteyi belirleyen önemli değişken olmaktadır.

Cam ergitme tankında camın sızması ve yük altında refrakterlik (sürünme) temel zorlama çeşididir. Üstyapı, tavan ve rejeneratörlerde ise alkali buharının yarattığı korozif etki, termal şok ve yapısal yüklerin yarattığı sürünme temel zorlama tipleridir. Değişen yakıt tipleri rejeneratörlerdeki ortamı daha ağır hale getirmiştir. Bu nedenle rejeneratöre kullanılacak refrakterlerde aranan temel özellikler aşağıdaki gibi sayılabilir [72].

- Yüksek termal şok direnci
- Yüksek sıcaklıkta iyi mukavemet
- Çalışma sıcaklığında yüksek sürünme direnci
- Yüksek ısı transferi
- İyi korozyon direnci (alkali buharlarına karşı)

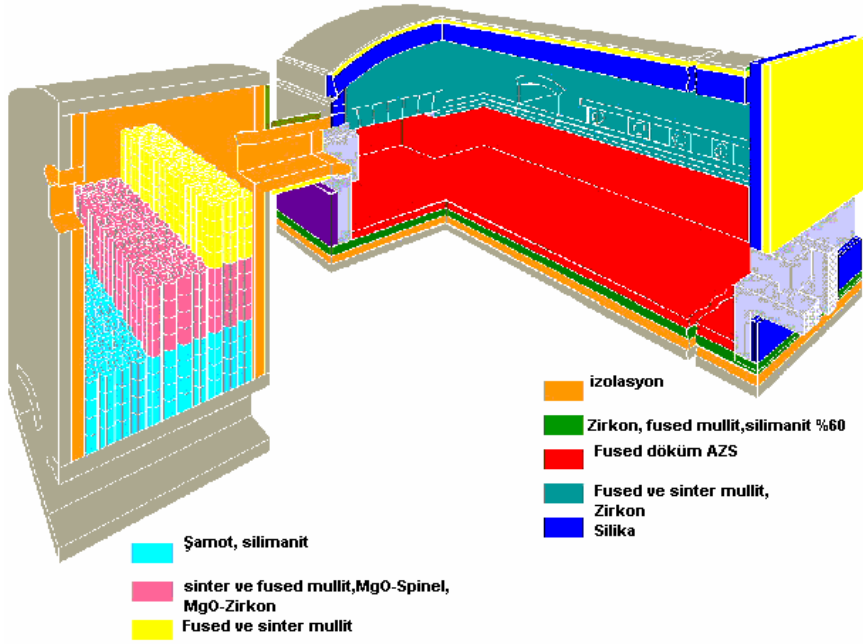
Mullit tuğlalar temel olarak cam ergitme fırınlarında üstyapı-tavan ve rejeneratörlerde kullanılmaktadır. Kullanılacağı bölgedeki zorlama tipi ve şiddetine bağlı olarak, mullit tuğlanın kalite tipi belirlenmektedir. Sinter ve eriyik

mullit olarak temel 2 kategori vardır. Zorlanmanın şiddetine bağlı olarak 1500 ve 1700 °C’de pişirilmiş tuğla çeşitleri seçilmektedir. Şekil 1.14 ve Şekil 1.15’de cam ergitme fırınlarında farklı bölgelere göre kullanılan temel refrakter tipleri gösterilmiştir. Şekil 1.16 ve Şekil 1.17’de ise rejeneratörlerin farklı bölgelerinde mullit kullanımı resimlerle gösterilmiştir.



Bölge	Refrakter Kalitesi
REJENERATÖR Duvar ve Taban	Sinter ve eriyik mullit, spinel bağlı MgO, andalusit
REJENERATÖR Üst Bölge	Direk bağlı MgO, sinter ve eriyik mullit, MgO-Spinel
REJENERATÖR Orta Bölge	Yüksek kalitede pişmiş MgO-spinel, MgO-Zirkon, eriyik ve sinter mullit.
REJENERATÖR Alt Bölge	%50-60 Alüminalı şamot veya silimanit, MgO
REJENERATÖR Kemer Bölgesi	%50-60 Alüminalı şamot veya silimanit
FIRIN Tavan	Silika
FIRIN Alt Duvar ve Taban	AZS
FIRIN Yan Duvarları	Zirkon, sinter ve eriyik mullit
FIRIN Girişler	Sinter ve eriyik mullit, spinel

Şekil 1.14. Soda-kireç cam tankı ve rejeneratör refrakter çeşitleri.



Şekil 1.15. Cam elyafı ergitme fırını ve refrakterleri.



Şekil 1.16. Rejeneratörden fırına geçiş bölgesi -Portlar (Eriyik mullit tuğla kullanımı).



Şekil 1.17. Rejeneratör tavanı. (Silimanit veya mullit tuğla).

Yukarıdaki şekillerden de anlaşılacağı gibi mullit refrakterler ile aynı bölgede kullanılan başka refrakterler de vardır. Bunların başında silimanit ve andalusit tuğla, spinel bağlı MgO ve spinel tuğlalar gelmektedir. Özellikle rejeneratörlerde bu benzerlikler daha fazla olmaktadır.

1.4.9.3. Mullit refrakterlerin diğ er kullanım alanları

Demir-ç elik ve cam sanayi dışında da mullit refrakterler kullanılmaktadır. Ç imento fırınlarında hammaddenin ön ısıtmadan geç tiğ i ön ısıtma siklonlarında dö ner fırın atık ısısı kullanılmaktadır. Bu ters akış beraberinde fırın atmosferinden gelen alkali, klorür ve sülfat buharlarını taşımaktadır. Üst siklonlarda 300 °C ve alt bölgelerde 1000 °C'yi bulan bu bölgelerde gazlara karşı direnç refrakterlerde önem kazanmaktadır. Fırın girişine yakın bölgelerdeki siklonlarda %70 alumina içerikli dökülebilir mullit refrakterler uygulanmaktadır. Fırın çıkış kısmında yer alan soğutucular ise yüksek derecede aşınma ve termal ş ok yüklerine maruz kalmaktadır. Andalusit, boksit refrakterlerle birlikte mullite refrakterler bu bölgeler için tercih edilmektedir. Ç imento fırınında mullit refrakterlerin kullanıldığı bir diğ er bölüm ise brülör muhafazası ve yuvalarıdır [73].

Mullit taşıyıcı tane kullanılarak imal edilmiş olan refrakter şekiller özellikle fırın aksesuarı olarak kullanılmaktadır. Mullite refrakterlerin çok iyi olan sürünme özellikleri nedeniyle raf, raf taşıyıcı gibi uygulamaların yanında kaset, plaka ve plaka iticisi olarak da mullit refrakterler kullanılmaktadır.

Metalik alüminyum üretiminde kullanılan yüksek sıcaklık elektroliz hücrelerinde alumina-silikat refrakterler kullanılmaktadır. Günümüzde alüminyum elektroliz hücreleri ve ergitme fırınlarında mullit refrakter kullanımı giderek artmaktadır [74]. Alüminyum elektroliz hücrelerinde kullanılan kriyolit (Na_3AlF_6) ve alüminyum ergitiminde sıvı metalin iş lenmesi için kullanılan NaF gibi sodyum içerikli bileşikler geleneksel alüminosilikat refrakterlerin hizmet sürelerini belirleyen önemli faktörlerdir. Kullanılan refrakterlerdeki mullit oranının artması önemli oranda servis süresinin artmasına neden olmaktadır [75].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Refrakterlerin özelliklerinin iyileştirilmesi, refrakterin ana yapısını oluşturan üç temel bileşenin özelliklerinin değiştirilmesiyle mümkündür. Taşıyıcı tane kalitesinin değişimi (sinter veya eriyik tane) ve bağlayıcı fazın özelliklerinde yapılacak değişimler refrakterin başta yoğunluk olmak üzere birçok refrakterlik özelliklerinde değişime neden olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, sinter ve eriyik mullit taneleri farklı bağlayıcı matris bileşenleri kullanılarak sinterlenmiş ve mullit refrakter numuneler üretilmiştir. Refrakterin özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla bağlayıcı matris temel alınmıştır. Taşıyıcı taneler arasında bağ oluşturmak için 2 farklı hammadde karışımı kullanılmıştır. Bağlayıcı faz olarak kaolin-alumina (KA) ve kuvars-alumina (QA) karışımları kullanılarak taşıyıcı taneler arasında mullit fazının gelişimi sağlanarak numunelerin mukavemet kazanması sağlanmıştır. Bağlayıcı matrise yapılan $ZrSiO_4$ ilavesi ile refrakterlik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesi yapılarak hazırlanmış bağlayıcı matris hammadde karışımları, taşıyıcı taneler ile karıştırılarak deneylerde kullanılacak refrakter numuneler üretilmiştir. 6 farklı bağlayıcı kompozisyonu ve 2 farklı taşıyıcı mullit tanesi kullanılarak 12 ayrı deney serisi üretilmiştir (Çizelge 2.1).

Taşıyıcı mullit taneler arasında reaksiyon sinterlemesi sonucu oluşan mullit fazı iri mullit tanelerin kullanıldığı refrakter sisteminin sinterlenmesi için en uygun yöntem olmaktadır. Reaksiyon sinterlemesiyle refrakterlerde mullit bağı oluşumunun başarısı için aşağıda sayılan önemli noktalar göz önüne alınmıştır;

- Taşıyıcı taneler arasında en uygun tane boyut dağılımı seçmek,
- Reaktivitesi yüksek taşıyıcı tane seçimi,
- Hammaddelerin tane boyutunu küçülterek reaktivitesini arttırmak,
- Karıştırma ve öğütmeyi bir arada yaparak tanelerin birbirine değen yüzeylerinin artırılması ve topaklanmaların önlenmesi,
- Al-O-Si bağının bulunduğu hammaddeler kullanmak,
- Yoğunlaşmayı sağlayan ilaveler kullanmak.

Taşıyıcı taneler arasında mullit oluşturacak başlangıç hammaddelerinin tane boyutları küçüldükçe reaksiyona girecek olan yüzeyler genişler, bu sayede mullitleşme reaksiyonları daha hızlı gerçekleşir. Fakat küçük taneler daima yüksek olan yüzey enerjilerini düşürmek için topaklanma eğilimindedir. Topaklanmalar giderilmedikçe reaksiyona girmeyen hammaddeler olacaktır. Bu nedenle bağlayıcı faz karışımları etkili bir karıştırma yöntemi kullanılarak karıştırılmıştır ve bu sayede başlangıç tozlarının birbirine olan irtibatlarının en yüksek seviyede olması sağlanmıştır. Özellikle karıştırma ve öğütmenin (mix-grind) aynı anda uygulanması neticesinde topaklanmaların giderilmesi ve reaksiyona girmeyen hammadde miktarının en aza indirilmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 2.1. Test numunelerinin isimleri ve içerikleri.

Numune İsmi	Tane Tipi		Bağlayıcı Hammaddeleri			
	Sinter Mullit(S)	Eriyik Mullit (F)	Kuvars	Alumina	Kaolin	ZrSiO ₄
QA-S	+	---	+	+	---	---
QA8Z-S	+	---	+	+	---	%8
QA16Z-S	+	---	+	+	---	%16
QA-F	---	+	+	+	---	---
QA8Z-F	---	+	+	+	---	%8
QA16Z-F	---	+	+	+	---	%16
KA-S	+	---	---	+	+	---
KA8Z-S	+	---	---	+	+	%8
KA16Z-S	+	---	---	+	+	%16
KA-F	---	+	---	+	+	---
KA8Z-F	---	+	---	+	+	%8
KA16Z-F	---	+	---	+	+	%16

Deneyel çalışmaların birinci bölümünde deney numunelerinin üretiminde kullanılacak hammaddelerin seçimi ile ilgili yapılan ön hazırlık çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamada deneylerde kullanılacak taşıyıcı tanelerin seçimi yapılmış, farklı tane boyut dağılımına sahip sinter ve eriyik mullit hammaddelerinin tane boyutları dağılımları eşitlenmeye çalışılmıştır. Numune

üretiminde kullanılacak olan uygun taşıyıcı tane boyut dağılımı, taşıyıcı tane/bağlayıcı hammaddeleri oranı tespiti için paketlenme deneyleri yapılmıştır. Bağlayıcı fazda kullanılacak kilin seçimi yapılarak kilin tipi belirlenmiştir. Deneylerde kullanılacak 6 farklı bağlayıcı kompozisyonu taşıyıcı tanelerle karıştırılmadan kendi başına sinterlenme davranışı incelenmiştir.

Deneyisel çalışmaların ikinci bölümde ise deney numunelerin üretimi gerçekleştirilerek ve deney numunelerinin refrakterlik özellikleri tespit edilmiştir.

2.1. Deney Numunelerinin Üretimi Öncesi Hazırlık Çalışmaları

Deneylerde kullanılacak numuneler için daha önceden belirlenmiş optimizasyon kriterlerine göre kullanılacak hammaddelerin seçimleri yapılmıştır. Ayrıca gerekli durumlarda hammaddelere ön hazırlık işlemleri uygulanmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere farklı üreticilere ait alternatif 2 adet sinter ve 2 adet eriyik mullit hammaddesinden taşıyıcı tane boyut grupları ve kimyasal bileşimleri göz önüne alınarak seçim yapılmıştır. Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi II numaralı eriyik mullitin tane boyut grupları I numaralı sinter mullit ile benzer olduğu için II numaralı eriyik mullit deneylerde kullanılmak için seçilmiştir. I numaralı eriyik mullit iri tane grubunun boyutunun daha küçük olması (1–2 mm) nedeniyle gerek paketlenme özelliklerini değiştireceği gerekse sinterleme sonrası teknik özelliklerde farklılıklar göstereceği gerekçesiyle seçilmemiştir.

Çizelge 2.2. Farklı sinter ve eriyik mullit seçeneklerinin tane boyut grupları.

Eriyik Mullit-I	Eriyik Mullit-II	Sinter Mullit-I	Sinter Mullit-II
1–2 mm	1–3 mm	1,5–3 mm	1,5–3 mm
0,5–1 mm	0,5–1 mm	0,5–1,5 mm	0,5–1,5 mm
0,2–0,5 mm	0–0,5 mm	0–0,5 mm	0–0,5 mm
0–0,1 mm	0–0,12 mm	0–0,1 mm	0–0,1 mm
	0–0,04 mm		

2.1.1. Sinter ve eriyik mullit tane boyut dağılımlarının eşitlenmesi

Bir refrakteri meydana getirirken kullanılan taşıyıcı tanelerin boyut dağılımı refrakterin yoğunluk ve gözeneklilik değerlerini etkileyen en başta gelen etkidir. Refrakterin temel birçok özelliğinin de (termal şok dayanımı, korozyon dayanımı, mekanik özellikler, v.b.) yoğunluk ve gözeneklilik değerlerine bağımlı olduğu göz önüne alındığında refrakteri oluşturan taşıyıcı tanelerin boyut dağılımının önemi ortaya çıkmaktadır. Sinter ve eriyik mullit tanelerinin kullanım alanlarındaki temel farklılıklar nedeniyle piyasaya arz şekilleri de farklı olmaktadır. Bu farklılıkların başında tane boyut dağılımları gelmektedir.

Deneylede kullanmak için seçilmiş olan mullit hammaddelerinin tane boyut dağılımları farklıdır. Bu nedenle tane boyut dağılımlarında düzeltme yapılmadan hammaddelerin doğrudan kullanılması nihai örneklerin özellikleri arasında karşılaştırma yapabilmek için uygun değildir. Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi mullit hammaddelerinin iri ve orta tane boyut gruplarında farklılıklar vardır.

Bu farklılığı gidermek amacıyla 0,5–1,5 mm tane boyut aralığındaki sinter mullit hammaddesi 0,5–1 mm olacak şekilde 1 mm açıklıklı elekten elenmiştir. Sinter mullitin 1,5–3 mm tane boyut grubu ise Çizelge 2.3’de gösterilen oranlarda orta taneden yapılan ilavelerle 1–3 mm tane boyut aralığına getirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 0,5–1,5 mm tane boyutlu sinter mullit hammaddesi 1,6 ve 1,25 mm’lik eleklerden elenmiş ve Çizelge 2.3’de gösterilen bileşimlerde iri sinter tane grubuna ilave edilmiştir.

Çizelge 2.3. Sinter mullitte 1–3 mm boyut grubu düzeltmesi.

1,5–3 mm	% 75 (ağırlıkça)
0,5–1,5 mm	% 25 (%28 -1,6 +1,25 mm) (%72 -1,25 +0,5 mm)

2.1.2. Numunelerin üretiminde kullanılacak tane boyut dağılımının seçimi

Refrakterlerde harmanı oluşturacak tane boyut dağılımı sinterleme sonrasında yoğunluğu etkileyen önemli bir faktördür. Mullit refrakterlerin genel kullanım ihtiyaçları göz alınarak deneysel çalışmalarda yüksek yoğunlukta refrakter numuneler üretmek amaçlanmıştır. Bu nedenle hazırlık çalışmalarının ikinci aşamasında en yüksek paketlenme yoğunluğunu verecek taşıyıcı tane karışımı araştırılmıştır. Ayrıca yüksek paketlenme yoğunluğu seçimi, kurutma ve pişirme esnasında meydana gelen boyut değişimlerinin de en aza indirilmesi ve küçülmeye bağlı gelişecek malzeme kusurlarının da azaltılması anlamına gelmektedir.

Deney numunelerinin üretiminde, yoğun alumina-silikat refrakterlerde genel olarak uygulanan % 70 taşıyıcı tane ve %30 bağlayıcı matris bileşimi temel olarak alınmıştır. Çizelge 2.4’de iri, orta, ince tane ve bağlayıcı matris olarak tanımlanan boyutlar gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Tane boyut tanımlaması.

İri taşıyıcı tane	1-3 mm
Orta taşıyıcı tane	0,5-1 mm
İnce taşıyıcı tane	0-0,5 mm
İnce tane	<63 μm (bağlayıcı matris)

En yüksek paketlenme yoğunluğunu verecek tane boyutu dağılımını seçmek için seri deneyler yapılmıştır. Bu testler iki aşama halinde gerçekleştirilmiştir;

1. Sadece mullit taşıyıcı taneleri ile yapılan paketlenme deneyleri,
2. Mullit taneler ve bağlayıcı matris karıştırılarak yapılan paketlenme deneyleri.

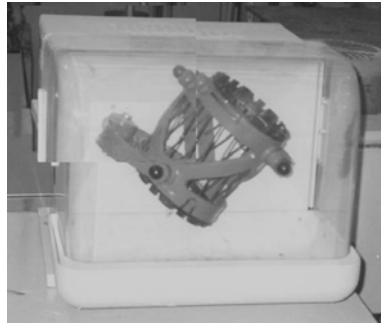
Paketlenme yüksekliklerinin tespiti için birinci aşamada sadece taşıyıcı mullit taneleri kullanılmış ve taşıyıcı taneler için uygun karışım oranları tespit edilmiştir.

Taşıyıcı tanelerin karışım oranlarını belirlemek için denenen karışımlar Çizelge 2.5’de gösterilmiştir. 6 farklı taşıyıcı tane karışımı belirlenirken 1–3 mm iri tane grubu temel alınmış ve iri taneler arasını dolduracak orta ve ince tanelerin miktarları araştırılmıştır. Bir refrakterde iri tanelerin oranı ne kadar fazlaysa korozyon dayanımı da o kadar iyi olmaktadır. Mullit refrakterlerin temel kullanım alanları göz önüne alınarak 1–3 mm tane boyut grubunun karışım içindeki oranı yüksek tutulmuştur.

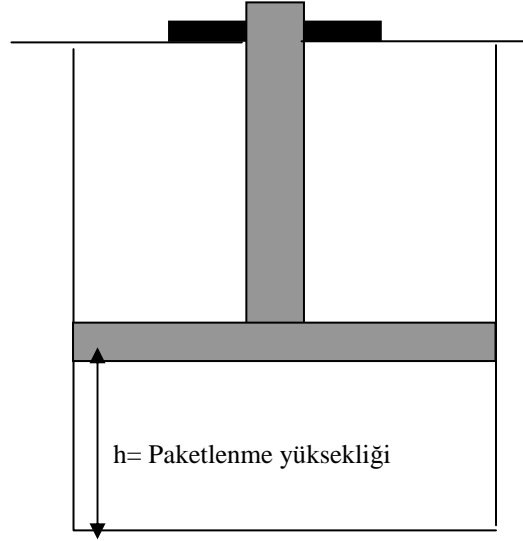
Çizelge 2.5. Taşıyıcı tanelerin karışım miktarları.

Tane boyutu	A	B	C	D	E	F	G	H
1-3 mm	%71	%64	%57	%50	%71	%64	%57	%50
0,5-1 mm	-	-	-	-	%29	%36	%43	%50
0-0,5 mm	%29	%36	%43	%50	-	-	-	-
Bağlayıcı	-	-	-	-	-	-	-	-

Belirlenmiş oranlarda tartılan tane boyut grupları, kavanoz tipi karıştırıcıda (Şekil 2.1) 1 saat süreyle karıştırıldıktan sonra Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilen deney düzeneğine yerleştirilmiş ve 5 dakika süreyle 1 mm vibrasyon yüksekliğinde titreştirilmiştir. Titreşim için elek analizi için kullanılan cihaz kullanılmıştır. Daha sonra farklı karışımların paketlenme yükseklikleri ölçülmüştür. Paketlenme deneylerinden elde edilen yükseklikler karşılaştırılarak meydana gelen paketlenme etkisi karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.1. Paketlenme deneylerinde karıştırma için kullanılan karıştırıcı tipi.



Şekil 2.2. Paketlenme deneylerinin yapıldığı kabın şekli.

2.1.3. Bağlayıcı faz için kullanılacak hammaddelerin özelliklerinin belirlenmesi ve seçimi

Kil ve alumina karışımları sentetik mullit üretimi için sıklıkla kullanılan hammadde karışımlarıdır. Deneylerde temel alınan 2 bağlayıcı fazdan birisini kaolin ve alumina bileşimleri oluşturmaktadır. Bu nedenle deney numuneleri üretilmeden önce bağlayıcı matris için kullanılacak kil seçimi yapılmıştır. Bağlayıcı fazın optimizasyonu ile ilgili temel kriterlerden bir tanesi olan kullanılacak hammaddelerin saflık derecesi hammadde seçiminde göz önüne alınmıştır. Kilin doğal hammadde olduğu göz önüne alındığında, içerisindeki safsızlık oksitlerin miktarı ve kilin mineralojik özellikleri refrakterlik için önem kazanmaktadır.

Refrakterlerde bağlayıcı faz için kullanılacak hammaddelerde alkali, toprak alkali oksitlerin ve demir oksit içeren bileşiklerin (K_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3) mümkün oldukça düşük seviyede olması arzu edilir. Bu tip oksitlerin miktarının yüksek olması yüksek sıcaklık refrakterlik (Yük altında refrakterlik-RUL, yüksek sıcaklıkta eğme mukavemeti-HMOR) özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Silika içeriği yüksek camsı fazlar her zaman alumina-silikat refrakterlerde oluşur. Özellikle silika içeriği yüksek camsı faza Na, K, Ca ve Mg gibi elementlerin geçmesiyle camsı fazın yumuşama sıcaklığı azalmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta akışkan hale geçen camsı faz, refrakteri oluşturan taşıyıcı tanelerin uygulanan mekanik yük altında birbirleri üstünde kaymasına ve sonuçta refrakterin deformasyona uğramasına yol açmaktadır.

Ergitici karakterli oksitler kaolin kili içerisinde bulunan diğer minerallerinden kaynaklanmaktadır. İllit, montmorilonit, klinoklor, bentonit gibi mineraller ergitici karakterli oksitlerin kaynağını oluşturmaktadır. Bu nedenle bu tip minerallerin miktarı refrakter amaçlı kil seçiminde önemi rol oynamaktadır. Ayrıca serbest kuvars miktarı da pişirim esnasında göz önüne alınması gereken diğer bir noktadır. Gerek mullit refrakterlerin pişirim sıcaklığının yüksek olması gerekse silikaca zengin camsı fazda çözünebilme nedeniyle serbest kuvarsın yaratacağı problemler ergitici oksitlerin yaratacağı problemlerden daha azdır.

Deney numuneleri üretiminde kullanılmak üzere yüksek Al_2O_3 içeriğine sahip 2 adet kil (Zettlitz kaolini-Kil I ve Caminau kaolini-Kil II) numunesi arasından seçim yapılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla kil numunelerinin kimyasal içerikleri EDX tekniği (alan analizi) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. 2 ayrı kil numunesinin mineralojik yapıları XRD yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Killerin içerisindeki minerallerin miktarları X ışınları kantitatif mineralojik analiz yöntemiyle belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılmak üzere teknik cam ve refrakter üretiminde kullanılan yüksek saflıkta kuvars seçilmiştir. Kullanılan kuvarsın kimyasal analizi Çizelge 2.6'da gösterilmiştir. Kuvars hammaddesi Quarzwerke-Frechen Gmbh (Almanya) firması tarafından temin edilmiştir. Firmanın Sikron SF500 kodlu ürünü deneylerde kullanılmıştır. Alcoa firmasına ait CT19FG kodlu kalsine aluminası kullanılmıştır. Zirkon ise Helmuth Kreutz Mahlwerke Gmbh (Almanya) tarafından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan zirkon, refrakter sanayine yaygın kullanılan 45 μm (DIN 120) boyutlu hammaddenin öğütülmesi yoluyla üretilmiştir.

Deneylerde kullanmak için seçilen sinter mullit taşıyıcı taneleri Nabaltec Gmbh (Almanya) firması tarafından temin edilmiştir. Firmaya ait Symulox M72 kodlu sinter mullit taneleri deneylerde kullanılmıştır. Eriyik mullit taşıyıcı taneler ise Motim Edelkorund GmbH (Macaristan) firması tarafından temin edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Bağlayıcı için kullanılan hammaddelerin kimyasal içerikleri.*

*Tüm veriler firmaların katalog ve kalite sertifika analizleridir

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	K.K
Kaolin	48,2	37,2	0,6	0,15	0,3	0,06	0,9	0,1	---	12,5
Kuvars	99	0,3	0,05	0,1	---	---	0,2	---	---	0,25
Alumina	0,02	99,8	0,02	0,01	---	---	---	0,06	---	---
Zirkon	32,05	0,6	0,1	0,35	0,05	0,1	---	---	63,3	---
S.Mullit	27,01	72,4	0,08	0,02	0,04	0,03	0,2	0,16	---	---
E. Mullit	23,12	76,33	0,04	0,017	---	0,015	---	0,03	---	---

2.2. Bağlayıcı Faz Hammaddelerinin Hazırlanması

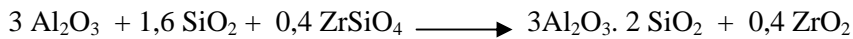
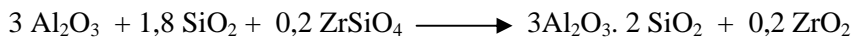
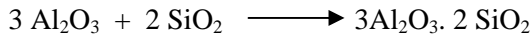
Sinter mullit ve ergimiş mullit taşıyıcı taneleri arasında bağ oluşturmak amacıyla 2 farklı hammadde bileşen seçeneği deneylerde kullanılmıştır.

Kuvars ve Alumina (QA)

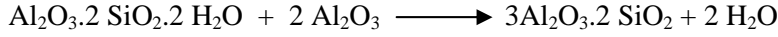
Kaolin ve Alumina (KA)

Pişirim sonunda taşıyıcı taneler arasında %100 mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) oluşturacak şekilde hazırlanan 6 farklı bağlayıcı faz karışımının ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 2.7’de gösterilmiştir. Karışım oranları hesaplanırken hammaddeler arasında gerçekleşen aşağıdaki reaksiyonlar dikkate alınmıştır.

Kuvars ve alumina (QA) karışımları için:



Kaolin ve alumina (KA) karışımları için:



Çizelge 2.7. Bağlayıcı matrisi oluşturan hammaddelerin ağırlıkça yüzdeleri.

%	QA	QA8Z	QA16Z	%	KA	KA8Z	KA16Z
Kuvars	28	24	20	Kaolin	56	47,7	39,4
Alumina	72	68	64	Alumina	44	44,3	44,6
ZrSiO ₄	---	8	16	ZrSiO ₄	---	8	16

Farklı oranlarda ZrSiO₄ bağlayıcı hammadde karışımlarına ilave edilerek bağlayıcı hammadde karışımları oluşturulmuştur. ZrSiO₄ ilavesi yapılırken pişirim sonrası nihai ZrO₂ oranının %5 ve %10 olacak şekilde hesaplanmış ve ZrSiO₄ parçalanması göz önüne alınarak diğer hammadde kaynaklarının ağırlıkça miktarları değiştirilmiştir. Sinterleme sırasında ZrSiO₄ parçalanması sonucu ortaya çıkacak SiO₂ içeriğince zengin eriyik fazın refrakterlik özelliklerini azaltacağı düşüncesiyle daha yüksek ZrSiO₄ ilavesi içeren karışımlar hazırlanmamıştır.

Sinterleme sonrası 3Al₂O₃·2SiO₂ bileşimini verecek hammadde karışım oranları dikkate alınarak tartılan hammaddeler alumina bilyalı porselen değirmende 6 saat süreyle kuru halde karıştırılmıştır. Bu uygulamayla hammadde karışımında bulunan topaklanmaların giderilmesi, reaksiyon girecek hammaddelerin temas eden yüzey alanının artırılarak reaksiyon kabiliyetinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

2.3. Bağlayıcı fazın sinterlenme davranışının incelenmesi

Bağlayıcı matris hammaddeleri taşıyıcı mullit taneleri ile karıştırılmadan önce, bağlayıcı hammadde karışımlarının tek başına sinterlenme davranışları incelenmiştir. Bu amaçla teorik mullit kompozisyonunu ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) verecek oranlarda tartılarak hazırlanan hammadde karışımları dekstrin ve su kullanılarak 50 MPa basınçta tek eksenli olarak kuru presleme yöntemiyle ve hidrolik pres kullanılarak şekillendirilmiştir. 150 x 25 x 10 (boy x genişlik x yükseklik) şeklindeki numuneler 5 °C/dakika ısıtma hızıyla 1500, 1600 ve 1700 °C’de maksimum sinterleme sıcaklığında 4 saat süreyle bekletilerek sinterlenmiştir. Test numunelerinin bulk yoğunlukları ve görünür gözeneklilikleri su emme yöntemi ile tespit edilmiştir [76]. Sinterleme ile meydana gelen boyca değişimler ölçülmüştür. Bu amaçla sinterleme öncesi ve sonrası boyut ölçümleri yapılmıştır. Sinterleme sonucu oluşan içyapılar taramalı elektron mikroskop görüntü teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. $ZrSiO_4$ içeren ve içermeyen KA ve QA tip bağlayıcı hammadde karışımlarının sinterleme sonrası mineralojik yapıları x-ışınları difraksiyon yöntemiyle belirlenmiştir. $ZrSiO_4$ ilavesi ile içyapıda meydana gelen değişiklikler taramalı elektron mikroskop kullanılarak belirlenmiştir.

2.4. Refrakter Deney Numunelerinin Hazırlanması

Seçilen sentetik mullit taşıyıcı taneleri boyut gruplarına göre tartıldıktan sonra, bağlayıcı fazı oluşturan hammaddeler daha iyi karışım sağlamak amacıyla Eirich tipi karıştırıcıda (Şekil 2.3) karıştırılmıştır. Presleme yardımcı malzemesi olarak %3,5 su ve %1 dekstrin çözeltisi kullanılmıştır. Toplam karışımın ağırlıkça %3,5’i oranında tartılan su öncelikle cam beher içinde 80 °C’ye kadar ısıtıldıktan sonra, toplam karışımın %1’i oranında tartılan dekstrin sıcak suda karıştırılarak çözüldürülmüştür.

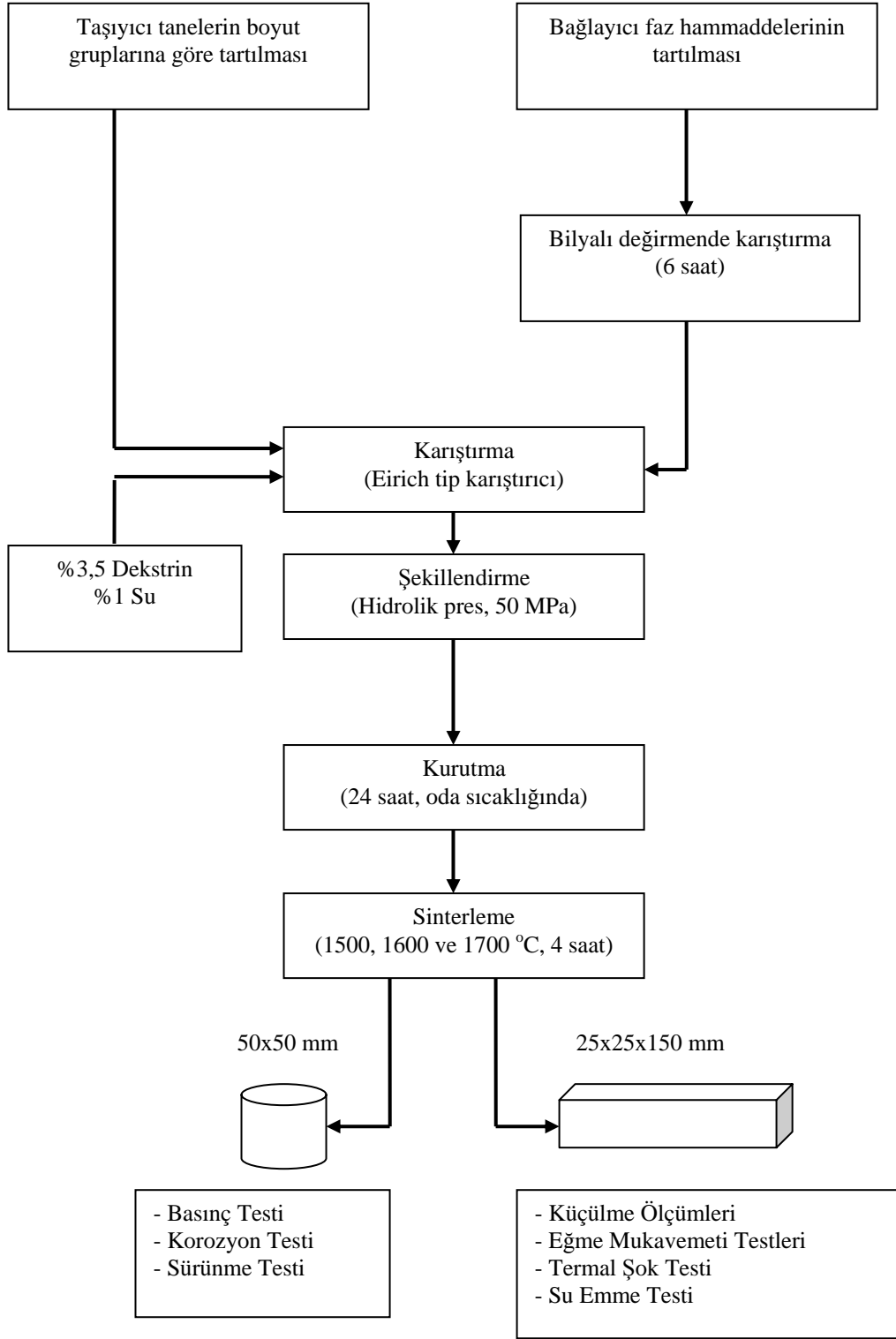
Hammaddelerin karıştırıcıya alınması belli bir düzen içerisinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle iri mullit taşıyıcı taneler karıştırıcıya alınmış ve ardından daha küçük tane boyutlu taşıyıcı taneler küçülen boyut sırasıyla karıştırıcıya ilave edilmiştir. 1–3 mm tane boyut grubu karıştırıcıya alındıktan

sonra su+dekstrin karışımının üçte biri karıştırıcıya ilave edilmiştir. Geri kalan bölümü ise bağlayıcı karışım ilave edilmeden önce karıştırıcıya ilave edilmiştir. Bu sayede taşıyıcı tane yüzeyleri presleme yardımcı malzeme ile kaplanmıştır. En ince tane boyutuna sahip bağlayıcı hammadde karışımları en son karıştırıcıya ilave edilmiştir. Uygulanan karıştırma yöntemiyle, bağlayıcı hammadde karışımının ince taşıyıcı taneler ve iri taşıyıcı tanelerin üzerine kaplamasına çalışılmıştır. Hammaddelerin karıştırılmasında izlenen sıra ile taneler arasında gelişecek bağın iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Her defasında 5 kilogramlık karışımlar hazırlanmıştır.

Çift yönlü yük uygulama yeteneği olan hidrolik pres kullanılarak 25x25x150 mm prizma ve 50x50 mm silindir boyutlu numuneler 50 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Şekillendirilen numuneler oda sıcaklığındaki laboratuvar ortamında 24 saat kurutulmuştur. Numuneler daha sonra 1500 °C, 1600 °C ve 1700 °C’de, 5 °C/dakika ısıtma hızı ile ve maksimum sıcaklıkta 4 saat durmak suretiyle sinterlenmiştir. Endüstriyel sinterleme şartları göz önüne alınarak daha yüksek sinterleme sıcaklıkları kullanılmamıştır. Numune hazırlama aşamaları Şekil 2.4’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Taşıyıcı tane ve bağlayıcı fazın karıştırıldığı Eirich tip karıştırıcı.



Şekil 2.4. Deney numunelerinin hazırlanması işlem basamakları.

2.5. Refrakter Numunelerin Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Mukavemet Gelişimlerinin İncelenmesi

Farklı bağlayıcı faz bileşenleri ve farklı taşıyıcı tanelerden hazırlanmış refrakter numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mukavemet gelişimleri 3 nokta eğme mukavemetleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Refrakterler yüksek sıcaklıkta kullanılan malzemeler olduğu için yüksek sıcaklık mukavemetleri de önem arz etmektedir. Bu nedenle numunelerin yüksek sıcaklıktaki eğme mukavemetleri de ölçülerek değerlendirilmiştir. 25 x 25 x 150 mm boyutlarındaki prizmatik numuneler gerek oda sıcaklığı gerekse yüksek sıcaklık eğme mukavemetini ölçmede kullanılmıştır. Bununla birlikte sadece 1700 °C’de sinterlenmiş olan refrakter numunelerin basınç dayanımları 50x50 mm silindirik numuneler kullanılarak DIN EN 993-5’e uygun olarak ölçülmüştür.

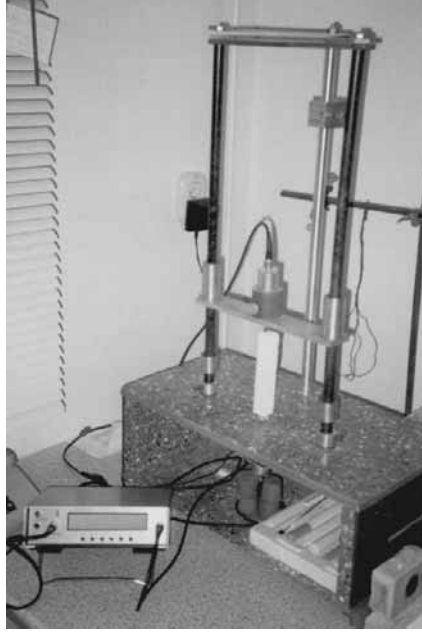
2.6. Refrakter Numunelerin Oda Sıcaklığı Eğme Mukavemetlerinin Belirlenmesi

Refrakter numunelerin oda sıcaklığı eğme mukavemetleri 3 nokta eğme cihazında 100 mm mesnet aralığı kullanılarak DIN EN 993-6’e uygun olarak ölçülmüştür. Yükleme hızı 0,150 N/mm².sn olarak uygulanmıştır. Her numune grubundan en az 5 adet numune test edilerek ortalaması alınmıştır.

2.7. Yüksek Sıcaklık Eğme (HMOR) Mukavemeti

Refrakter numunelerin yüksek sıcaklık eğme mukavemetleri DIN EN 993-7’ ye uygun olarak 1400 °C’de ölçülmüştür. Bu amaçla her defasında 16 adet numune alan fırına sahip yüksek sıcaklık eğme mukavemeti ölçüm cihazı kullanılmıştır. Her numune grubundan en az 5 adet numune test edilerek ortalaması alınmıştır.

termal çevrim sonrası elastik modül (E_n) değeri ölçülerek yüzde değişim hesaplanmıştır. E_n/E_0 değeri yüzdeye çevrilerek yüzde kalıcı elastik modül değerleri hesaplanmıştır ve çevrim sayısına bağlı değişimi incelenmiştir.



Şekil 2.5. Ultrases yöntemi ile elastik modül değerlendirme yapılan test düzeneği.

2.9. Sürünme Davranışının Belirlenmesi

Refrakterlerin sürünme davranışı yapısal özellikleri ile yakından ilgilidir. Refrakterlerde birden fazla değişkenin birbirleriyle olan etkileşimleri sürünme davranışını belirlemektedir [1, 79-82];

- Refrakterin mineral yapısı (kristallerin tip ve büyüklüğü, faz bileşenleri, kristal yapı),
- Eriyik fazlar (miktarı, camsı fazın bileşenleri ve dağılımı),
- Görünür gözeneklilik oranı,
- Sinterlenme sırasında reaksiyonunu tamamlamamış fazlar,
- Eriyik fazların ıslatma davranışı.

Sürünme testinin sonucunda elde edilen veriler yukarıda bahsedilen değişkenler etrafında incelenmiştir. Sürünme hızı Eşitlik 2’de tanımlanmıştır [1].

$$\text{Sürünme hızı} = \frac{Z_{24} - Z_{14}}{10} \quad (\%/ \text{ saat}) \dots \dots \dots (2)$$

Z_{24} = 24. Saat sonunda numune boyundaki değişim miktarı

Z_{14} = 14. Saat sonunda numune boyundaki değişim miktarı

Mullit oluşturmak için kullanılan başlangıç hammaddelerin içerdiği oksit bileşenleri sürünmeyi etkileyecek temel kriter olarak ortaya çıkmaktadır. Mullit sentezi sonrası ortaya çıkacak camsı fazların karakteri ve kullanılacak taşıyıcı tane cinsi önemli diğer parametrelerdir. Refrakter numunelerin sürünme davranışları yük altında refrakterlik cihazı kullanılarak 1500 °C, 0,2 MPa, 24 saat şartlarında, 50x50 mm silindir numuneler üzerinde DIN EN 993-9'a uygun olarak yapılmıştır.

2.10. Korozyon Davranışının İncelenmesi

Farklı bağlayıcı faz ve farklı taşıyıcı tane ile üretilen mullit refrakter numunelerin endüstrideki temel kullanım alanları göz önüne alınarak korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon davranışı ile ilgili 4 ayrı çalışma yapılmıştır;

- (i) Mullit refrakterlerin pota metalürjisindeki kullanım alanları göz önüne alınarak, üretilen refrakter numunelerin pota curufuna karşı gösterdiği davranış değerlendirilmiştir,
- (ii) Mullit refrakterlerin cam ergitme fırınlarında kullanım bölgeleri göz önüne alınarak sodyum buharına karşı olan davranışı incelenmiştir,
- (iii) Mullit fazının CaO ile zengin malzemelere karşı korozyonunu değerlendirmek için yüksek saflıktaki mullit numunesinin pota curufu ve CaCO₃ ile reaksiyona girmesi sağlanmıştır,
- (iv) Mullit refrakterlerin kullanımda alternatifi olan andalusit ve boksit tuğla örnekleri deneylerde kullanılan pota curufu ile test edilmiş ve sonuçları mullit refrakterlerle karşılaştırılmıştır.

Mullit refrakterlerin kullanım alanlarının başında demir-çelik endüstrisi (potalar ve pota metalürjisi) olduğu için, üretilen numuneler pota curufuna karşı test edilmiştir. Curuf ve mullit refrakter arasındaki reaksiyonu yeterli derecede değerlendirmek için curuf örnekleri arasında yüksek CaO/SiO₂: 3,2 oranına sahip pota curufu seçilmiştir (Çizelge 2.8)

Çizelge 2.8. Pota curufunun kimyasal bileşimi.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S	MnO	P ₂ O ₅
16,9	22,8	0,7	54,3	3	0,01	0,04	0,03	0,22	1,26	0,06

50x50 mm boyutlarına sahip silindir şekilli numunelerin içi 20 mm çapında pota şeklinde işlenerek içerisine sabit ağırlıktaki pota curufu konulmuştur. 1550 °C’ de 1 saat süreyle fırında bekletilen numuneler fırın içinde soğutulmaya bırakılmıştır. Farklı numunelerde meydana gelen korozyon miktarı ve curuf-refrakter reaksiyonu sonucu oluşan bölgeler aşağıdaki yöntemler ile incelenmiştir:

- i) Numune kesitlerinde görsel inceleme
- ii) Optik mikroskop incelemesi
- iii) SEM teknikleri ile inceleme
- iv) XRD tekniği ile inceleme

Korozyon testine tabi tutulan numuneler merkezlerinden iki ayrı parçaya kesilmiştir. Kesit boyunca curuf ve refrakter arasında meydana gelen etkileşimler görsel olarak incelenmiştir. Meydana gelen curuf sızmasının miktarı, refrakterdeki kopmalar göz önüne alınmıştır.

Korozyon testi sonrasında meydana gelen etkileşim bölgelerinin kalınlıkları optik mikroskop kullanılarak ölçülmüştür. Bu amaçla refrakter numunelerden kesilen temsili numuneler seramografik hazırlama aşamalarından geçirilmiştir. Deney numuneleri dağlama yapılmadan incelemeye tabi tutularak test sonucunda oluşan bölgelerin kalınlıkları ölçülmüştür.

Kalınlık incelemesinin yanı sıra yoğunlaşan bölgede meydana gelen çatlak gelişimi de değerlendirilmiştir. % 7 konsantrasyonunda HF asit çözeltisi ile oda sıcaklığında 1 dakika şartlarında yapılan dağlama işlemi ile korozyon

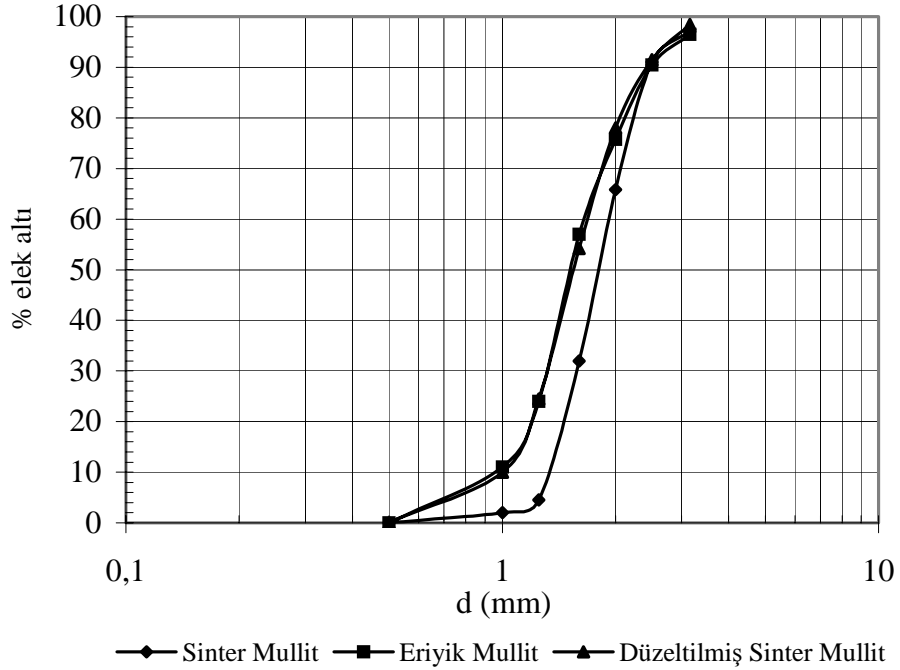
bölgesindeki fazların gelişimleri değerlendirilmiştir. Bölgelerin kalınlıkları gözlemlenen en küçük ve en büyük genişlik olarak belirtilmiştir.

Üretilen farklı refrakter numunelerin alkali buhar atağına karşı direnci belirlemek (ASTM C987–83 standardı temel alınarak) için testler yapılmıştır. Bu test cam fırınlarının üst yapı kısımlarında kullanılan refrakterlerin, Na_2CO_3 kullanılarak alkali buharına karşı test edildiği bir yöntemdir. İlgili standartta tavsiye edilen test sıcaklığı olan $1370\text{ }^\circ\text{C}$ yerine $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılmıştır. Alkali buharının fırının direnç ve refrakterlerine zarar vermesini engellemek için deney numuneleri ile aynı malzemeden kapaklar numunelerin üzerine kapatılmıştır. Test için kullanılan laboratuvar tipi fırının kapak kısmı değiştirilerek test esnasında numuneden sızması muhtemel alkali buharlarının fırından tek bir yoldan uzaklaşması sağlanmıştır. Test için 5 gr Na_2CO_3 (J.T.Baker, Reagent Na_2CO_3 3602–01) pota şeklindeki numunelerin içine konarak fırına konulmuştur. Test sıcaklığında 2 saat süre boyunca bekletilen numuneler daha sonra fırından çıkarılmıştır. Test için $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş 6 adet farklı bileşimdeki numune seçilmiştir. Bunlar sırasıyla QA-S, QA-F, KA-S, KA-F, KA16Z-S ve KA16Z-F kodlu numunelerdir. Numunelerin seçiminde gözeneklilik değerleri, taşıyıcı tane cinsi göz önüne alınmıştır.

3. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

3.1. Taşıyıcı Tanelerde İri Tane Boyut Grubu Düzeltme Sonuçları

Taşıyıcı tanelerde yapılan tane boyut dağılımını eşitleme çalışması sonrasında farklı açıklıktaki elekler kullanılarak yapılan tane boyut dağılımı incelemesinde, her iki tip mullitin iri tane boyut grubunun (1-3 mm) benzer tane boyut dağılıma sahip olduğu yapılan elek analizi ile belirlenmiş ve sonuçları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

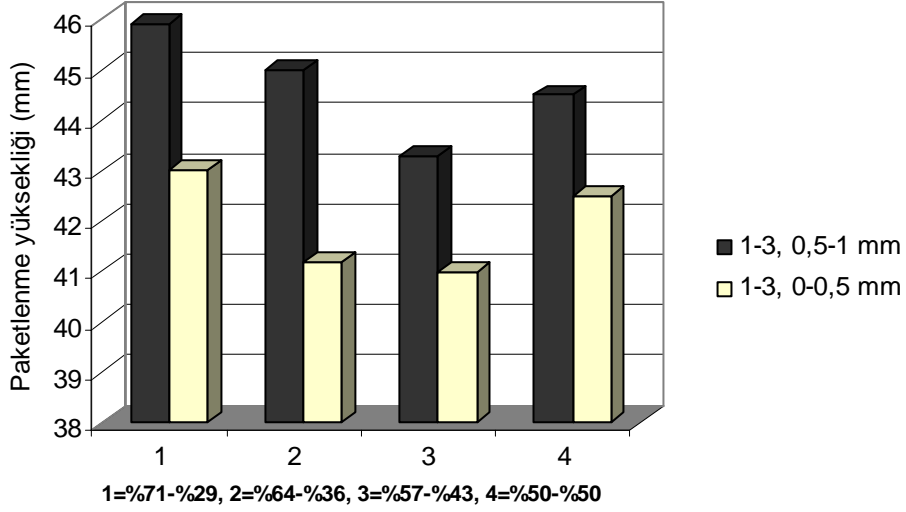


Şekil 3.1. 1–3 mm tane grubunda sinter ve ergimiş mullitin tane boyut dağılımları.

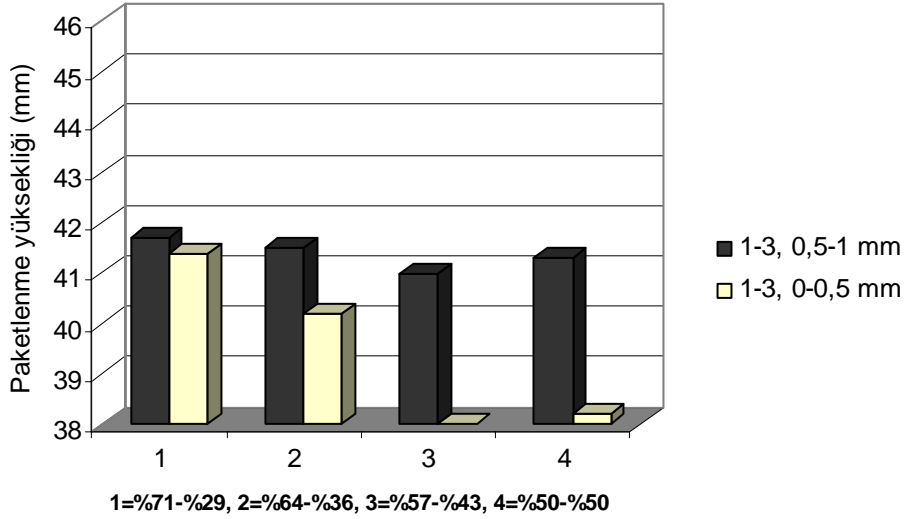
3.2. Paketlenme Testi Sonuçları

İlk aşama paketlenme deneyleri sonucunda elde edilen paketlenme davranışı Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Yapılan birinci aşama paketlenme deneylerinde 1–3 mm ve 0–0,5 mm tane bileşenlerinden oluşan karışımlarda daha iyi bir paketlenme verdiği gözlenmektedir. Aynı durum her iki mullit tipi içinde geçerlidir. En iyi paketlenme %57 iri ve %43 orta tane bileşiminde ulaşılmıştır. 1–3 mm ve 0,5–1 mm tane boyut grubundan oluşan

karışımlarda yapılan paketlenme ölçümlerinde ise, bağlayıcı faz için gerekli olan boşluğun hala var olduğu ve bu nedenle paketlenme yüksekliğinin fazla olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.2. Sinter mullit taşıyıcı tane karışımlarında paketlenme yüksekliklerinin karşılaştırılması.

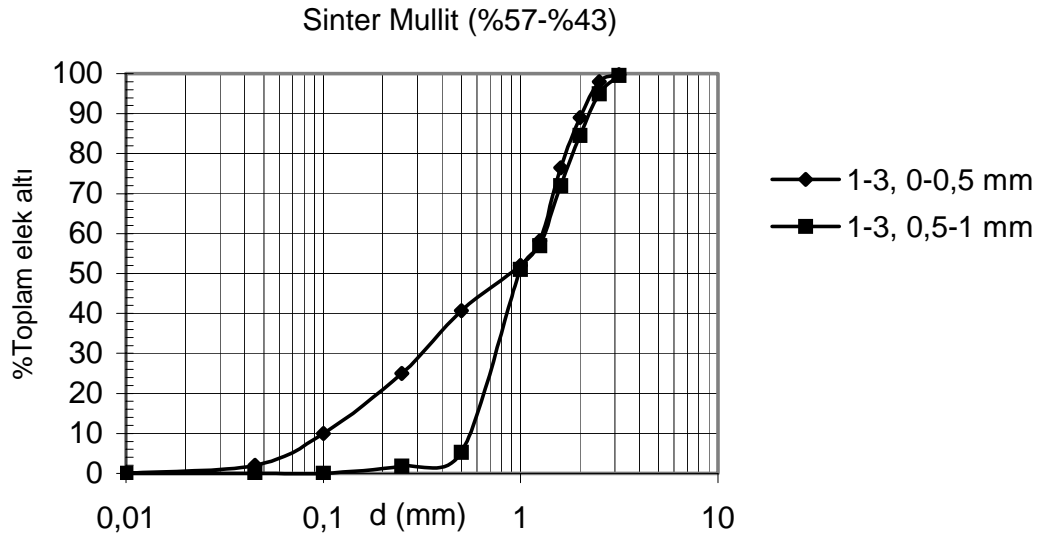


Şekil 3.3. Eriyik mullit taşıyıcı tane karışımlarında paketlenme yüksekliği karşılaştırılması.

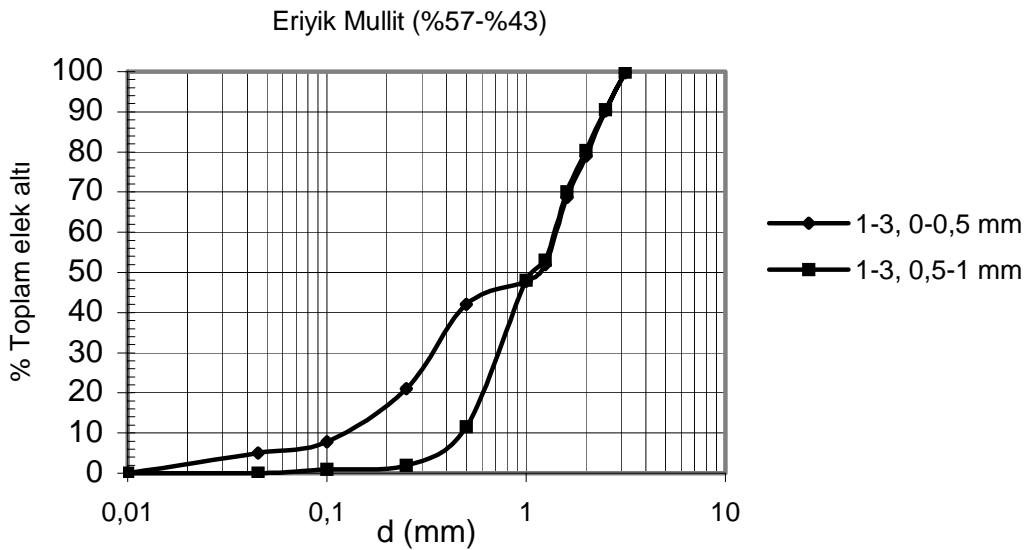
Şekil 3.3’de görüleceği gibi Eriyik mullitin daha yüksek yoğunluğu nedeniyle daha az bir paketlenme yüksekliği ölçülmüştür.

1–3 mm ve 0–0,5 mm tane grup bileşeninden oluşan karışımlarda bağlayıcı faz için gerekli olan boşluğu 0–0,5 mm tane grubundaki ince tanelerin

doldurduğu sonucuna varılmıştır. Her iki mullit tipinde de en iyi paketlenme davranışı gösteren %57 - %43 karışım oranlarına sahip taşıyıcı tane karışımlarının tane boyut dağılımları Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Dağılımlar incelendiğinde şu sonuca varılmaktadır; 1–3 mm ve 0–0,5 mm boyutlarına sahip taşıyıcı tanelerden oluşan karışımlarda dağılım aralığı meydana gelmiştir ve tane boyut dağılımında bir süreksizlik söz konusudur. 1–3 mm ve 0,5–1 mm’den meydana gelen karışım daha düzenli bir dağılım eğrisi vermektedir.



Şekil 3.4. Sinter mullit taneler için %57-%43 bileşiminde tane boyut dağılımı.



Şekil 3.5. Eriyik mullit taneler için %57-%43 bileşiminde tane boyut dağılımı.

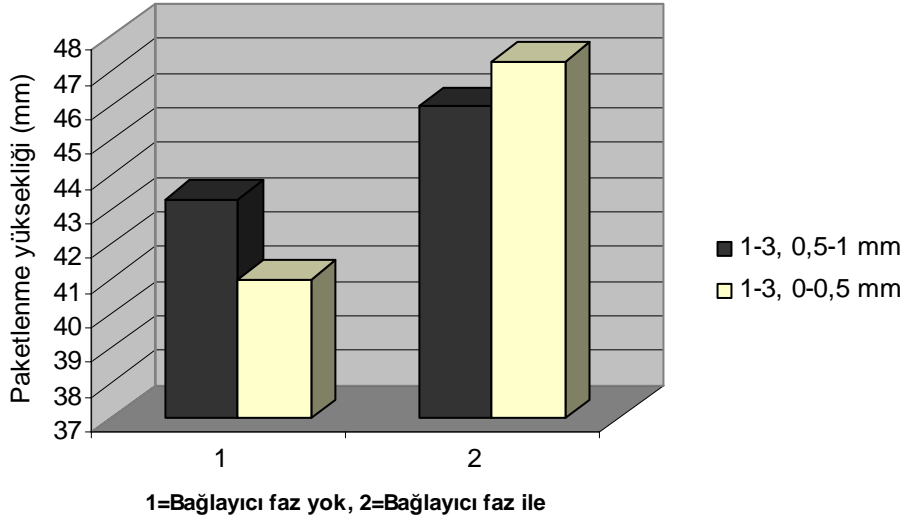
Sadece mullit taşıyıcı taneler ile yapılan paketlenme deneyleri sonucunda iri boyut olarak 1–3 mm ve orta tane grubu olarak 0,5–1 mm boyutuna sahip mullit tanelerinin kullanılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır. %57 iri tane ve %43 orta tane oranı temel alınarak, bağlayıcı faz taşıyıcı tane karışımlarına ilave edilerek ikinci aşama paketlenme deneyleri yapılmıştır. Çizelge 3.1’de karışım oranları gösterilmiştir. İkinci aşama paketlenme deneylerinde bağlayıcı matris için kaolin ve alumina karışımı kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerin kimyasal içerikleri göz önüne alınarak %100 mullit verecek şekilde bağlayıcı matris hazırlanmıştır. Taşıyıcı tane olarak ise sinter mullit taneleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Bağlayıcı matris ilaveli karışımlardaki oranlar.

	A	B	C
1-3 mm	%40	%40	%40
0,5-1 mm	%30	---	%15
0-0,5 mm	---	%30	%15
Bağlayıcı	%30	%30	%30

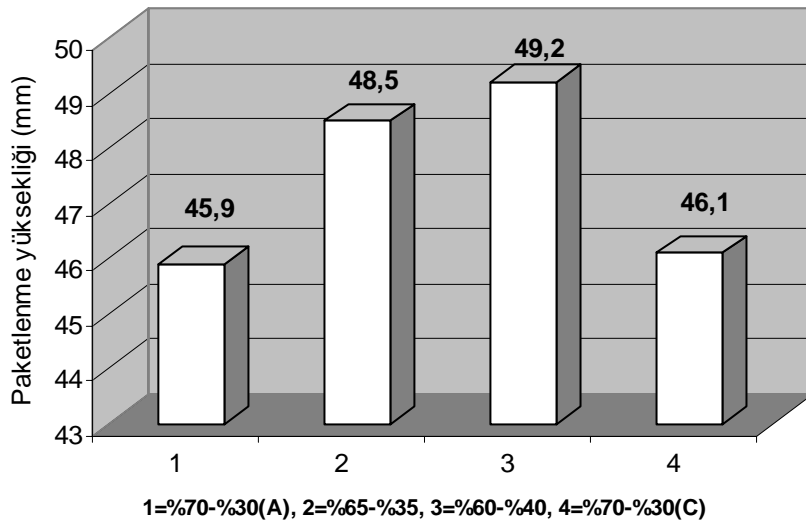
Şekil 3.6’da gösterildiği gibi bağlayıcı fazın ilavesi ile 1–3 mm ve 0–0,5 mm boyutundaki taşıyıcı tanelerden oluşan karışımın paketlenme yüksekliği 1–3 mm ve 0,5–1 mm den oluşan karışımdan daha yüksek ölçülmüştür. Bir başka deyişle iri tanelerin arasını dolduracak gereğinden fazla ince taşıyıcı tane vardır. Bu ise paketlenme yüksekliklerinde artışa neden olmuştur.

Paketlenme yüksekliği deneylerinin son kısmında başlangıçta seçilen %70 taşıyıcı tane %30 bağlayıcı matris bileşeninin doğruluğu kontrol edilmiştir. Bu amaçla değişen bağlayıcı faz oranının paketlenme yüksekliğine olan etkisi incelenmiştir. Taşıyıcı mullit taneleri arasındaki bağın yine reaksiyon sonrası oluşacak mullit fazı ile meydana geleceği düşünülerek artan bağlayıcı faz oranları denenmiştir. Bu amaçla, bağlayıcı faz oranı %30’dan %35 ve %40’a arttırılarak paketlenme yükseklikleri ölçülmüştür. Ayrıca orta tane boyut grubunda Çizelge 3.1’de C ile gösterilen yeni bir karışım denenmiştir.



Şekil 3.6. Sinter mullit tanelerine bağlayıcı fazın ilavesinden sonra paketlenme yükseklikleri.

Şekil 3.7’de artan bağlayıcı oranıyla paketlenme yüksekliklerindeki değişim gösterilmiştir. Artan bağlayıcı faz ile paketlenme yükseklikleri giderek artmıştır. Artan bağlayıcı faz ilavesi ile taşıyıcı taneler arasını dolduracak gereğinden fazla ince tane olması paketlenme yüksekliklerini artmasına neden olmuştur. Bu nedenle bağlayıcı fazın oranı %30 olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.1’de gösterilen A ve C kodlu karışımlarda paketlenme yüksekliğinin yaklaşık aynı olduğu ölçülmüştür. Fakat yapılan tane boyut dağılımı ölçümünde C kodlu karışımın daha düzenli bir dağılıma sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.8).



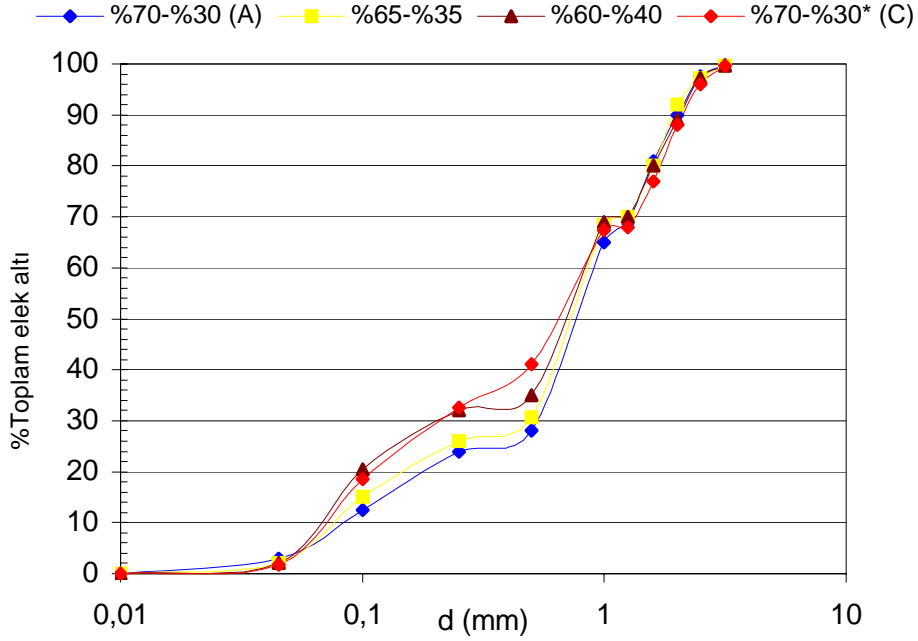
Şekil 3.7. Artan bağlayıcı faz miktarının paketlenme yüksekliğine etkisi.

Paketlenme için birçok yaklaşım kullanılmıştır. Fakat teorisi Andreasan ve Funk-Dinger tarafından önerilen tanımlar yaygın kabul görmüştür [83, 84]. Andreasan ideal paketlenme şartlarını Eşitlik 3’de tanımlanmıştır.

$$\frac{CPFT}{100} = \left[\frac{D}{D_L} \right]^n \dots\dots\dots(3)$$

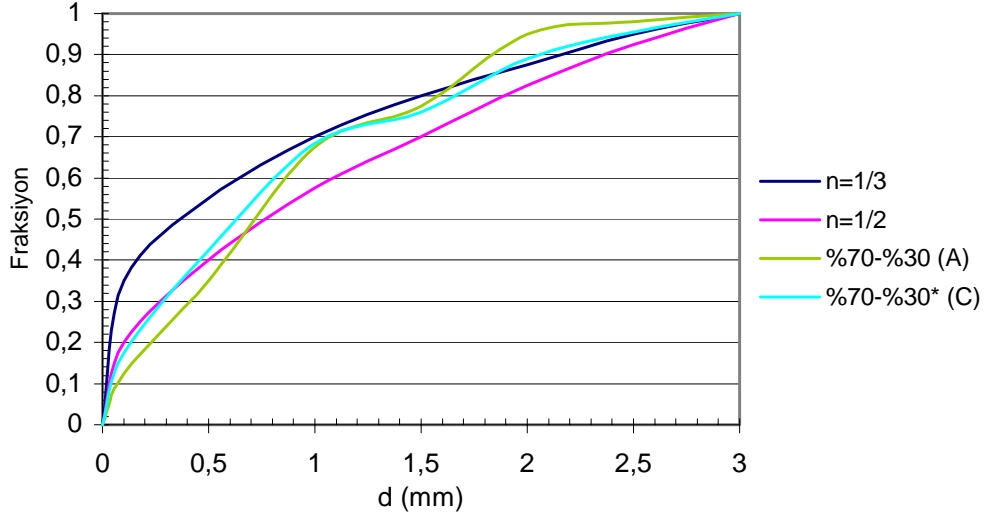
- CPFT : D boyutundan daha küçük tanelerin oranı
 (Cumulative percent of particle finer than)
 D_L : Dağılımdaki en iri tane boyutu
 n : dağılım modülü

Andreasan’a göre en yüksek paketlenme yoğunluğu n=0,37 olduğunda elde edilir [85].



Şekil 3.8. Artan bağlayıcı faz oranının tane boyut dağılımına etkisi.

Ayrıca Andreasan dağılım eğrilerinde yerine konulduğunda C karışımının $n=1/2$ ve $n=1/3$ arasında tanımlanan bölge içine daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.9). Bu nedenle C kodlu karışım, deneylerde temel harman reçetesi olarak alınmıştır.



Şekil 3.9. Andreasan dağılım eğrilerine göre, seçilen karışımların tane boyut dağılımları.

Paketlenme yüksekliği deneyleri sonucunda aşağıdaki tane boyut gruplarının test numunelerinin üretiminde kullanılmasına karar verilmiştir.

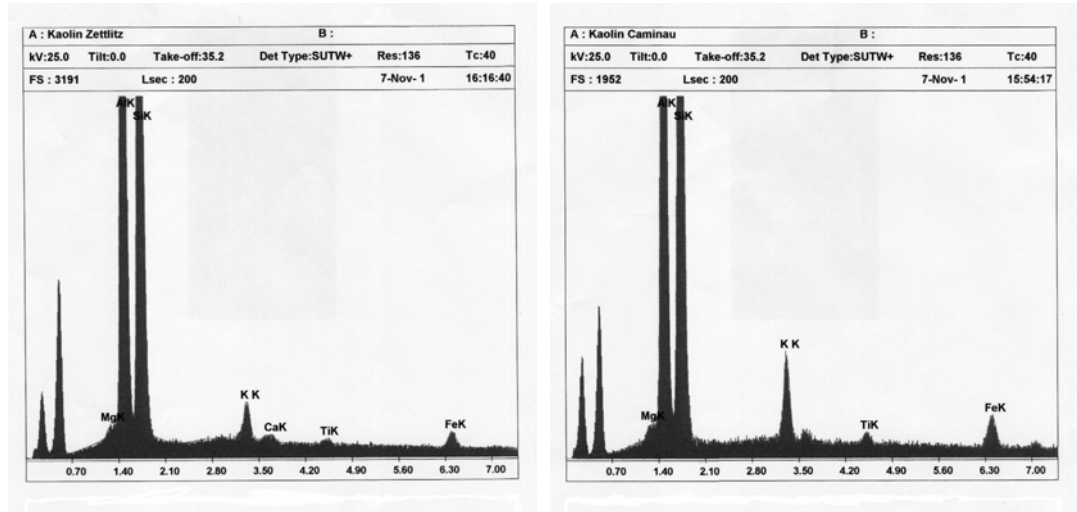
1–3 mm	%40
0,5–1,0 mm	%15
0–0,5 mm	%15
Bağlayıcı (<45 μ m)	%30

3.3. Bağlayıcı Faz İçin Kullanılacak Killerin Özellikleri

Çizelge 3.2’de elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 3.10’da bağlayıcı faz için kullanılması planlanan iki farklı kil numunesi üzerinden elde edilen EDX analizleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Seçimi yapılan killerin kimyasal bileşenleri (EDX).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
Kil-I	40,33	56,09	1,34	0,24	0,32	1,36	0,32
Kil-II	39,18	54	2,82	---	0,71	2,86	0,42



Şekil 3.10. Seçimi yapılacak olan bağlayıcı faz killerin EDX analizleri.

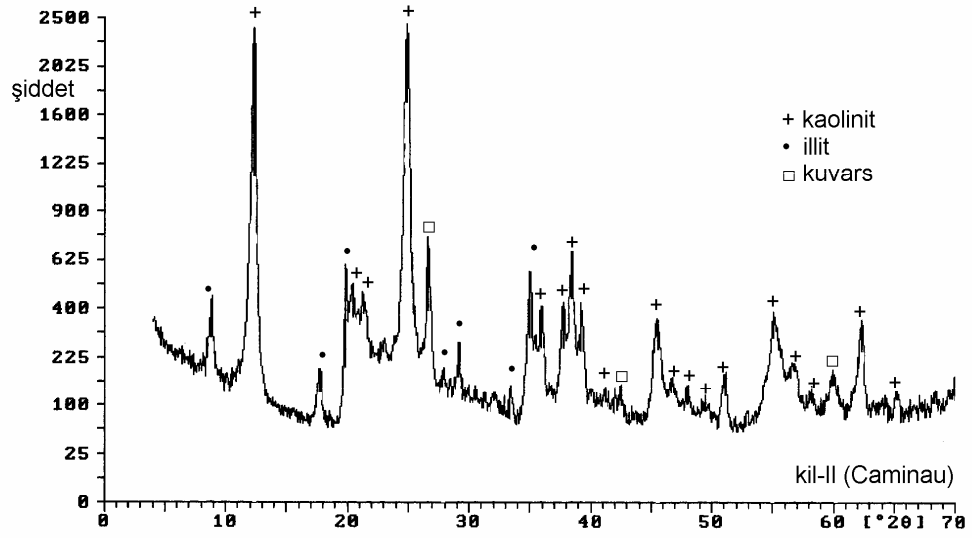
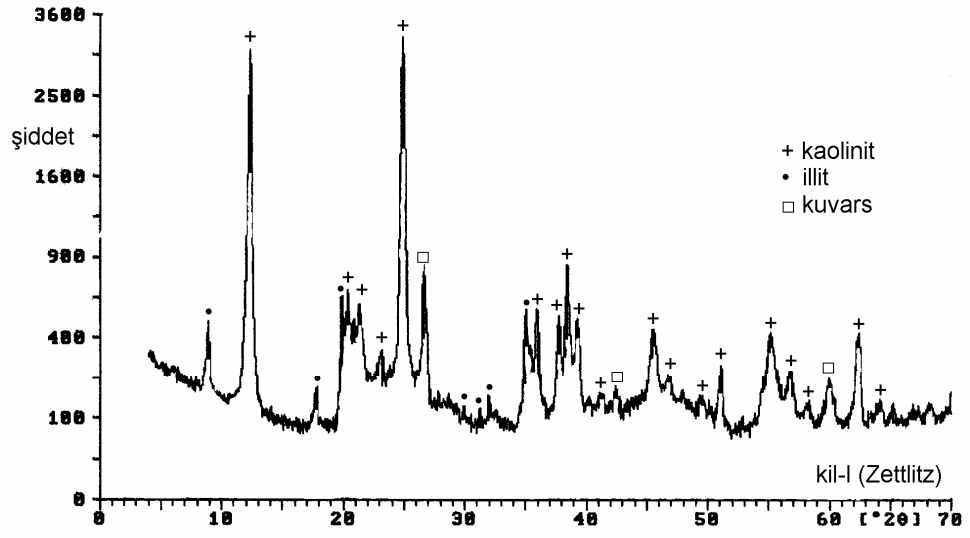
Yapılan analizlerde her iki kilin de mineralojik yapısının benzer olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.11). Fakat Çizelge 3.3’de görüleceği gibi Kil I kodlu kil numunesin içerdiği Kaolinit fazı Kil II numunesinden daha fazla olduğu kantitatif mineralojik analiz ile belirlenmiştir. Bu ise Kil I numunesinde Kil II numunesine göre mullitleşme bakımından yararlı olacak daha avantajlı bir yapı olduğunu ve mullite geçişin daha kolay olacağını göstermektedir. Ayrıca Kil I numunesinde Kil II numunesine göre daha az illit fazı vardır. İllit içerisinde yüksek sıcaklık refrakterlik özelliklerini kötü yönde etkileyen ergitici alkali ve toprak alkali

oksitlerin olduğu düşünöldüğünde Kil I numunesi deneylerde kullanılmak için seçilmiştir.

Çizelge 3.3. Kil numunelerinin mineralojik bileşenleri.

	Kaolinit	İllit	Serbest Kuvars
Kil-I	% 82	% 12	% 6
Kil-II	% 73	% 23	% 4

Çizelge 3.2’de gösterilen kimyasal analizler karşılaştırıldığında, Kil I kodlu numunenin Kil II numaralı numuneye göre daha az K_2O ve Fe_2O_3 içerdğği görölmektedir. Killerin XRD analizleri ile kimyasal içerikleri birbirlerini doğrular niteliktedir. Kil II kodlu numunedeki yüksek alkali miktarı ile yüksek İllit fazı birbirlerini doğrulamaktadır. Refrakterlik açısından bakılığında Kil I kodlu numunenin kullanımı daha avantajlıdır. Her iki kil numunesi de benzer oranda serbest kuvars içermektedir. Serbest kuvarsin silikaca zengin camsı fazda çözünebileceğđ düşüncesiyle, Kil I numunesindeki daha yüksek ölçölen kuvars miktarı seçimde göz ardı edilmiştir. Deneylerde kullanılmak için seçilen kil Zettlitz Kaolinwerke AG (Çek Cumhuriyeti) tarafından temin edilmiştir. Zettlitz kaolini Avrupa ölkelerinde başlıca porselen izolatör ve yüksek kalitede kil bağı refrakter üretiminde kullanılan kil çeşididir. Almanya’da bulunan komşu kil yatağı olan Caminau killerine göre daha iyi hazırlama işleminden geçmesi nedeniyle daha yüksek kaolinit fazına sahiptir [86].



Şekil 3.11. Kil numunelerinin XRD analiz sonuçları.

3.4. Bağlayıcı Faz Hammadde Karışımlarının Tane Boyut Özellikleri

Bağlayıcı faz için kullanılan hammaddelerin lazer tane boyut analiz ölçüm tekniği ile belirlenen tane boyut dağılımlarından elde edilen ortalama tane boyut değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 3.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Bağlayıcı fazda kullanılan hammaddelerin tane boyut bilgileri.

	Kuvars	Kaolin	Alumina	Zirkon
d_{50} (μm)	3,53	4,6	7,71	0,45

Bağlayıcı faz için kullanılacak olan hammaddelerin hesaplanan oranlarda karıştırılması sonrası yapılan tane boyut analizi sonucu elde edilen ortalama tane boyutu değerlerinin karşılaştırması a Çizelge 3.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. Karıştırma sonrası bağlayıcı hammadde karışımlarının tane boyut bilgileri.

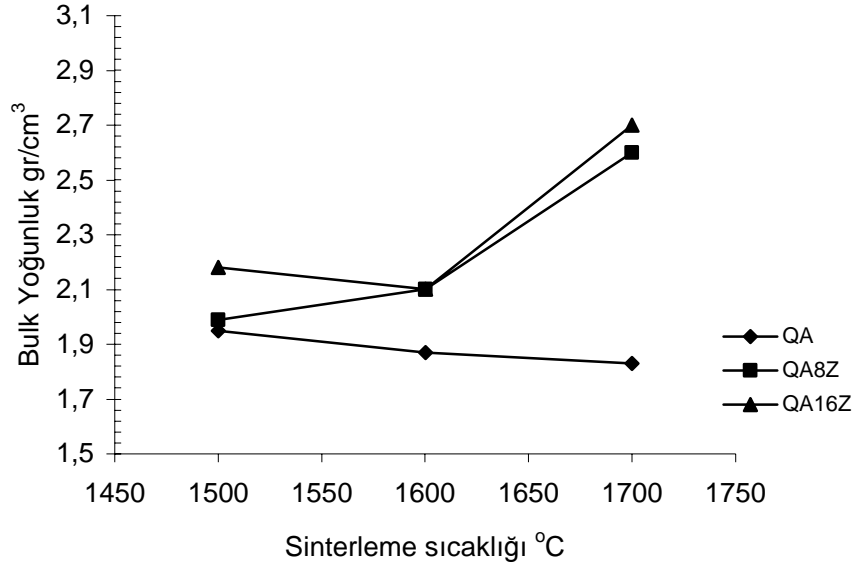
	QA	QA8Z	QA16Z	KA	KA8Z	KA16Z
d_{50} (μm)	4,5	4,1	3,7	5,0	4,5	4,0

Tane boyut analizlerinden de görüldüğü gibi, karışım içinde en küçük tane boyutuna sahip $ZrSiO_4$ miktarının artmasıyla hammadde karışımlarının ortalama tane boyutunda azalma ölçülmüştür.

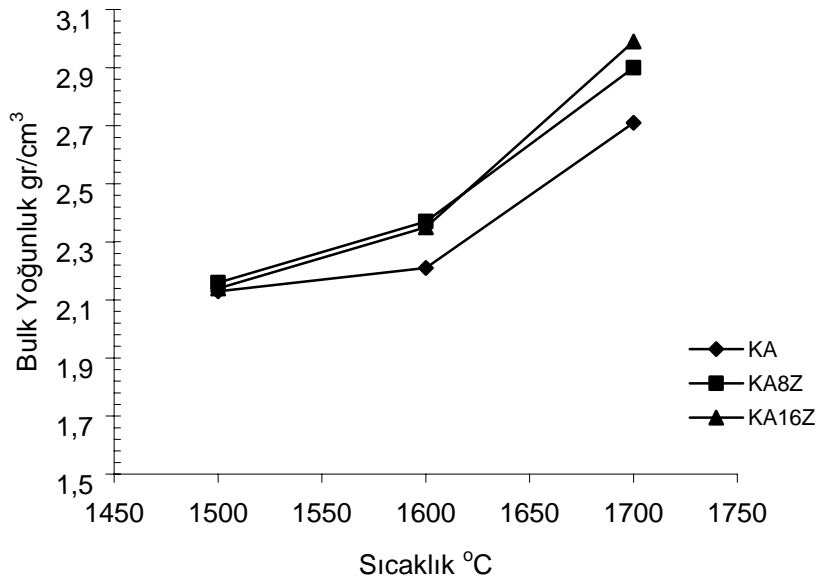
3.5. Bağlayıcı fazın sinterlenme davranışı

Bağlayıcı faz için hazırlanan hammadde karışımlarının tek başına sinterlenme davranışlarının belirlenmesi için yapılan çalışma sonrası elde edilen sonuçlar Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’de gösterilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi mullit oluşturmak için seçilen başlangıç hammaddeleri (QA ve KA bileşenleri) nihai yoğunluk gelişimi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Başlangıç hammaddesi olarak sadece kuvars ve alumina kullanıldığında yoğunlaşmada problemlerle karşılaşmıştır. 1700 °C’de sinterlenen bağlayıcı hammadde karışımlarının Şekil 3.14’de gösterilen küçülme değerlerinden de bu kolaylıkla anlaşılacaktır. QA tip

bağlayıcıda küçülme değil tam tersine boyca bir artış gözlenmiştir. Böyle bir davranışın mullit oluşumu esnasında meydana gelen genişmeden kaynaklandığını daha önceki araştırmalarda açıkça ortaya konmuştur [60, 87].



(a)

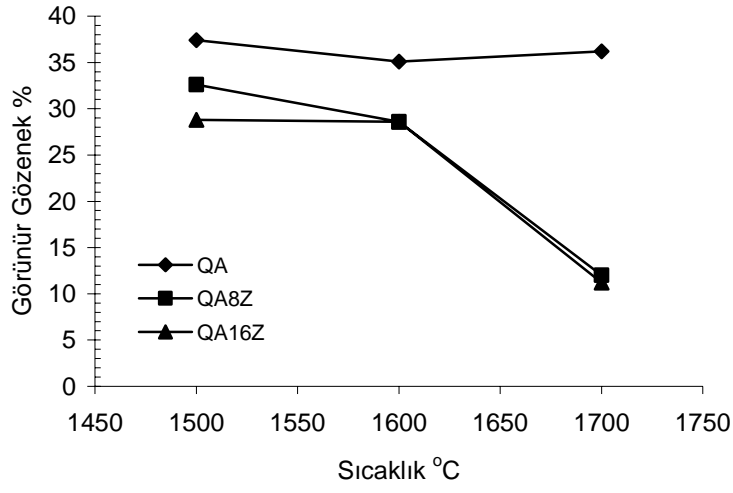


(b)

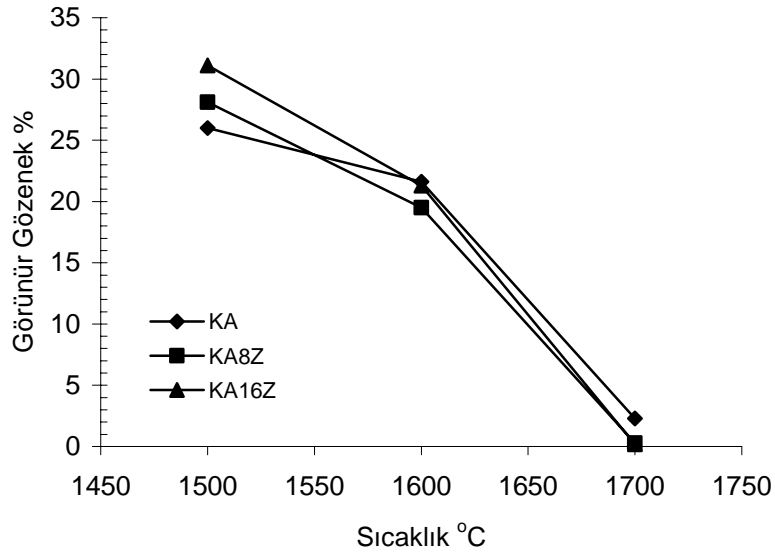
Şekil 3.12. Farklı bağlayıcıların sıcaklığa bağlı yoğunluk gelişimleri.

a: Kuvars+Alumina+(ZrSiO₄) sistemi

b: Kaolin+Alumina+(ZrSiO₄) sistemi



(a)

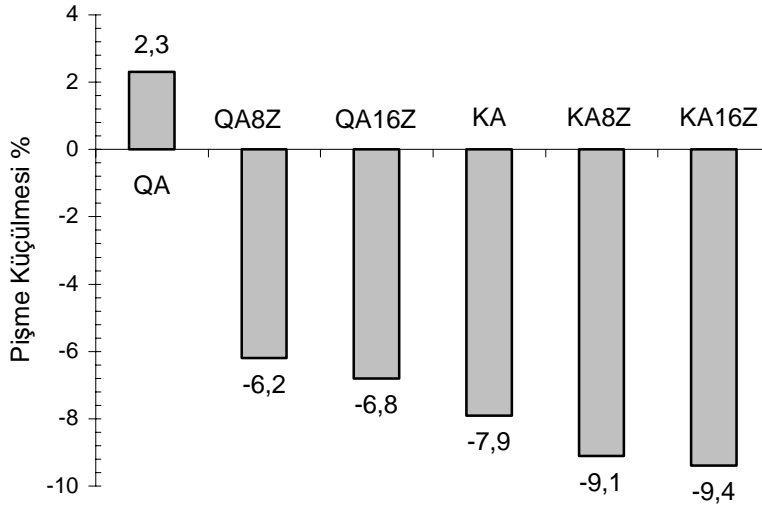


(b)

Şekil 3.13. Farklı bağlayıcıların sıcaklığa bağlı gözeneklilik değişimleri.

a: Kuvars+Alumina+(ZrSiO₄) sistemi

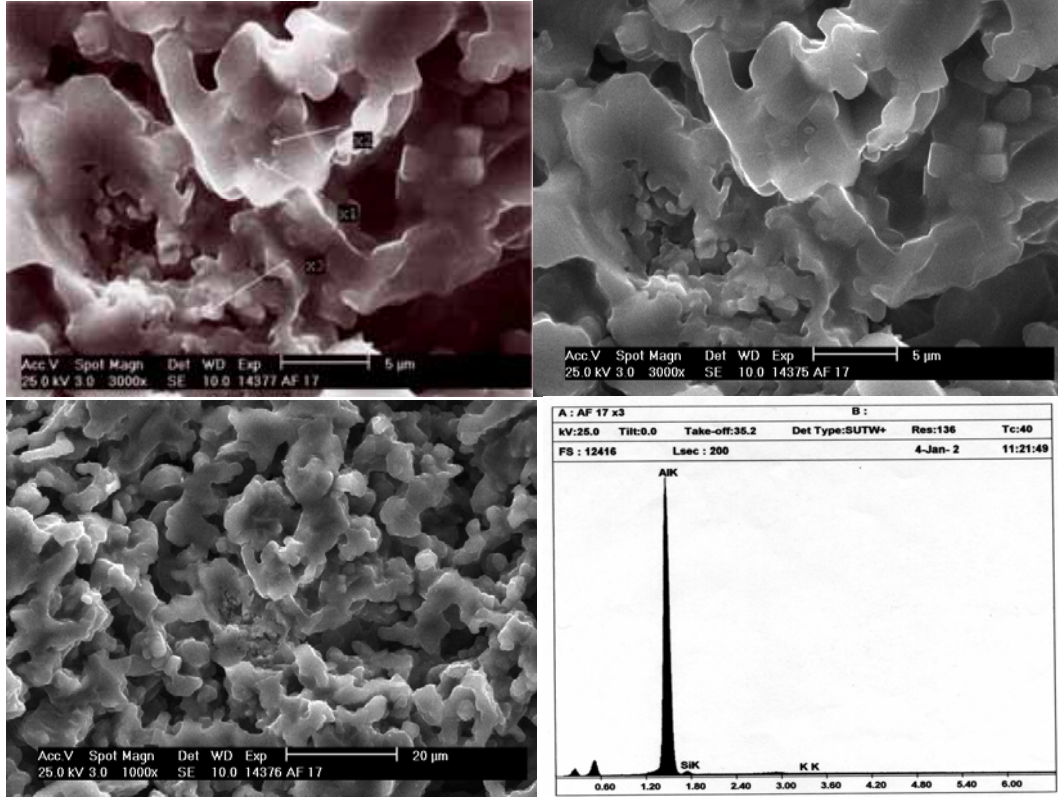
b: Kaolin+ Alumina+(ZrSiO₄) sistemi



Şekil 3.14. Bağlayıcı matrisin tek başına küçülme miktarları (1700 °C’deki sinterleme sonrası).

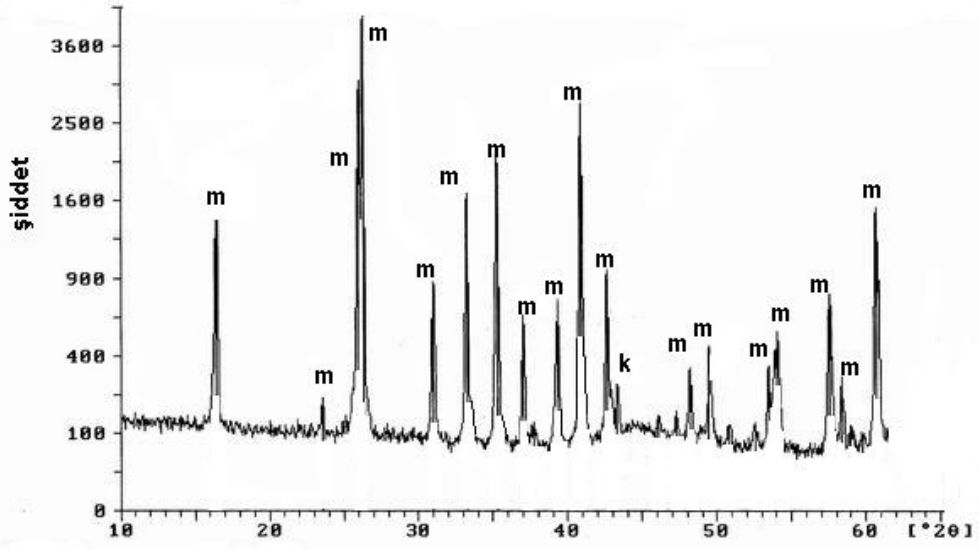
1700 °C’de sinterlenmiş QA tip bağlayıcıda yapılan mikroyapı incelemesi sonucunda reaksiyona girmemiş alumina taneleri gözlenmiştir (Şekil 3.15). Kuvars ve alumina mullit oluşumu için kullanıldığında, 1700 °C’de yapılan sinterleme işleminde mullit oluşumu hala devam etmektedir. Bu nedenle yoğunlaşmanın henüz gerçekleşmediği ve yoğunluğun sinterleme sıcaklığının artmasına rağmen sürekli bir azalış eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.12). QA tip bağlayıcıya zirkon ilavesi yapıldığında yoğunlaşma davranışında olumlu yönde iyileşme gerçekleşmiştir. %8 ve %16 zirkon ilavesi arasında yoğunlaşma etkisi arasında çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir. Fakat zirkon ilavesi arttıkça yoğunluk değerlerindeki artış sürmektedir.

KA tip hammadde bileşenleri kullanıldığında QA tip hammadde bileşenlerine göre daha yüksek yoğunluklar elde edilmiştir. Bu davranışın temel nedeni kaolin/alumina karışımlarından mullit oluşumunun farklı bir mekanizma ile gerçekleşmesidir. Kaolinde var olan Al-O-Si bağları daha kolay bir şekilde mullit oluşumunu sağlayarak yoğunlaşmayı önemli derecede arttırmaktadır. Bununla birlikte sinterleme esnasında oluşan geçici sıvı faz sayesinde gerçekleşen yoğunlaşma ve ikincil mullit oluşumu yoğunluk değerlerindeki iyileşmenin diğer bir nedenidir [16, 17].

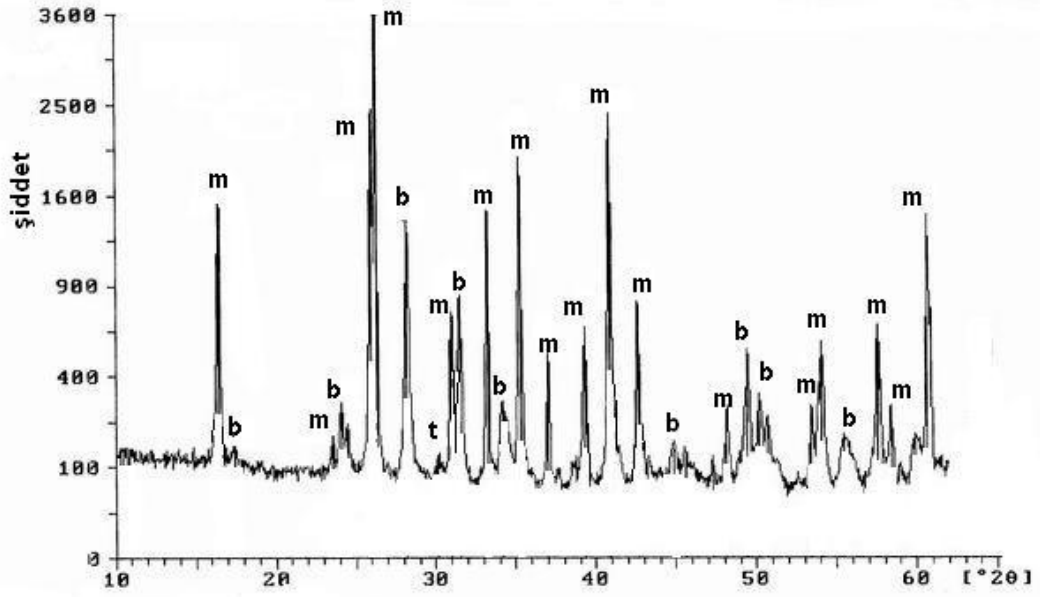


Şekil 3.15. 1700 °C’de sinterlenmiş QA tip bağlayıcıda serbest Al₂O₃ taneleri ve 3 numaralı bölgenin EDX analizi.

Bağlayıcı hammadde karışımlarına yapılan zirkon ilavesi yoğunlaşma davranışını önemli derecede iyileştirmiştir. Zirkonun termal parçalanması sonucu ortaya çıkan serbest haldeki amorf silika yüksek reaktiviteye sahiptir. Oluşan amorf silika sistemdeki ince alumina ile reaksiyonunu tamamlayarak yoğunlaşmayı kolaylaştırmaktadır. Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de seçilen bağlayıcı faz kompozisyonlarının (1700 °C’de sinterlenmiş) X ışınları analizleri gösterilmiştir. Şekil 3.16 (a) ve Şekil 3.17 (a)’da görüldüğü gibi her iki farklı tip bağlayıcı kompozisyonunda korund fazı mevcuttur. Bağlayıcı faz bileşenlerine yapılan ZrSiO₄ ilavesi sonrasında her iki bağlayıcı tipinde de korund pikleri gözlenmemiştir. ZrSiO₄ içeren bağlayıcı kompozisyonlarında sinterleme sonrasında yapı içerisinde badeleyit (monoklinik ZrO₂) ve az miktarda tetragonal ZrO₂ tespit edilmiştir.

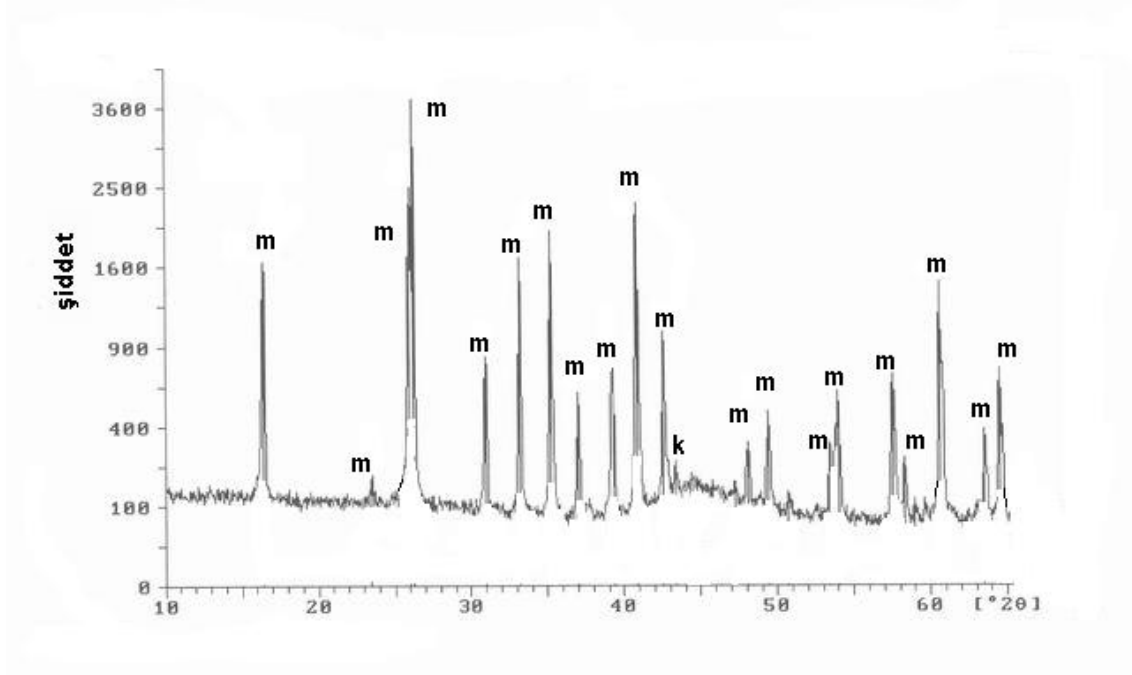


(a)

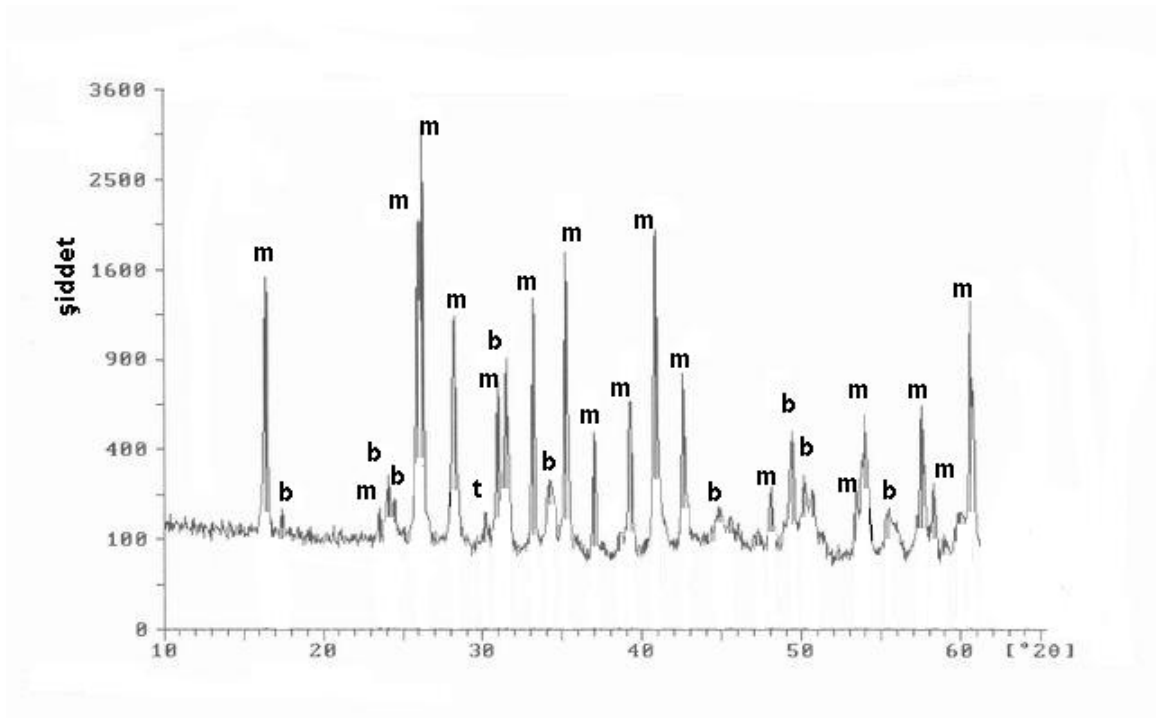


(b)

Şekil 3.16. QA (a) ve QA16Z (b) kodlu bağlayıcı kompozisyonlarının faz yapıları (1700 °C'de sinterlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund, b:badeleyit, t:tetragonal ZrO₂).



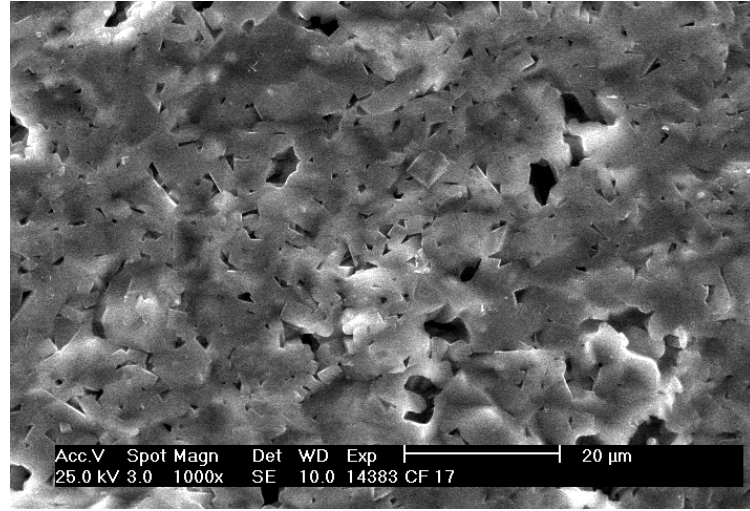
(a)



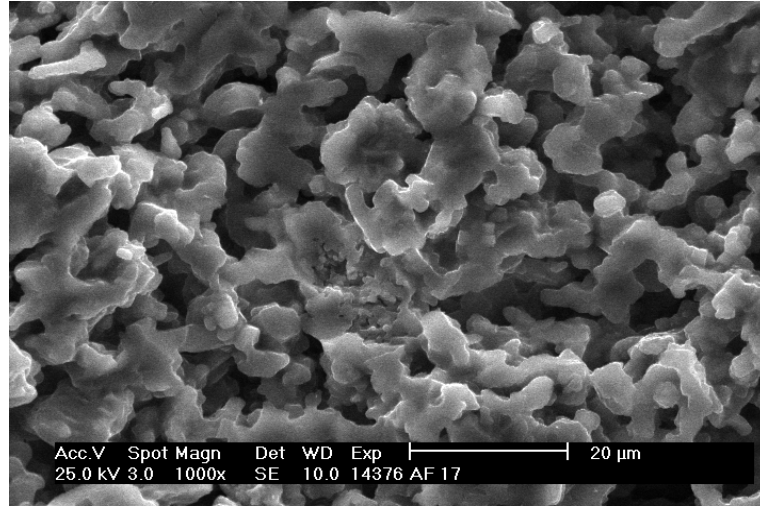
(b)

Şekil 3.17. KA (a) ve KA16Z (b) kodlu bağlayıcı kompozisyonlarının faz yapıları (1700 °C’de sintirlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund, b:badeleyit, t:tetragonal ZrO₂).

KA tip bağlayıcıda QA tipine göre gözeneklerin daha kolay kapandığı Şekil 3.18’de resimlerde gözlemlenmektedir. Kaolin ve alumina karışımı kullanıldığında hammadde karışımlarının sinterlenme aktivitesi kuvars ve alumina kullanılan karışımlara göre daha yüksek olmaktadır. Bu durum Şekil 3.14’de gösterilen küçülme değerlerinden ve Şekil 3.18’deki SEM fotoğraflarında da gözlemlenmektedir.



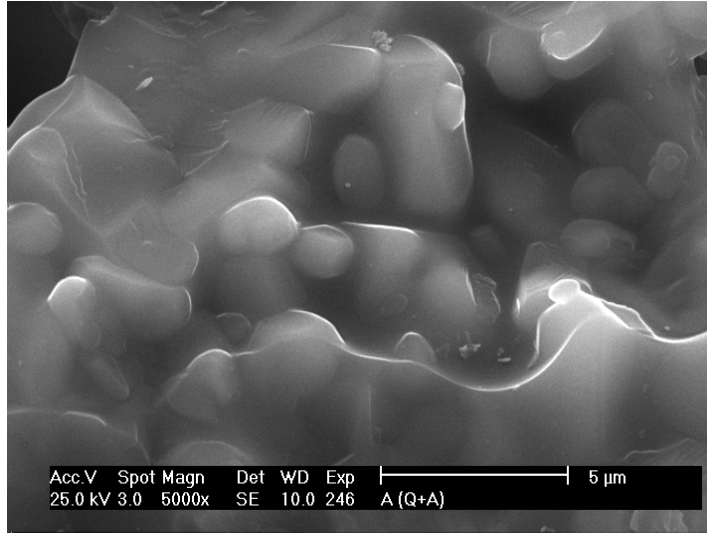
(a)



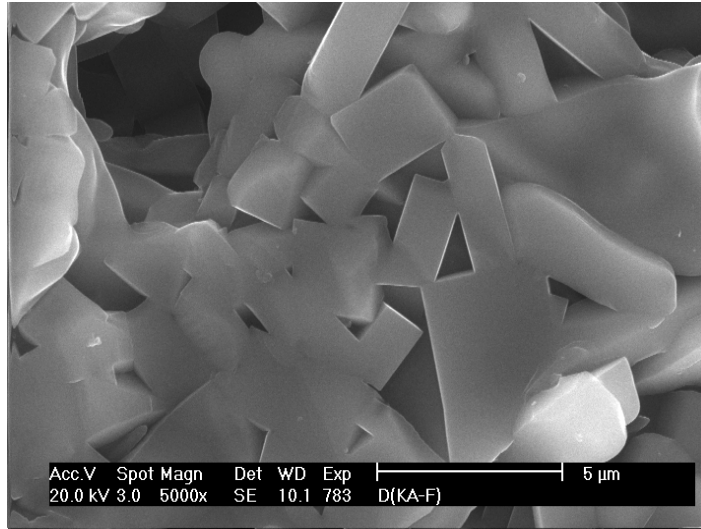
(b)

Şekil 3.18. KA (a) ve QA (b) kodlu numunelerin 1700 °C’ de sinterlenmiş içyapıları.

Şekil 3.19’da görüldüğü gibi QA tip bağlayıcı faz hammadde karışımlarında sinterleme sonrasında yapı içinde tam bir mullit gelişiminin zayıf olduğu, buna rağmen KA tip malzemede yoğunluk artışı ile birlikte tanımlanabilecek mullit morfolojisinin geliştiği görülmektedir. Bağlayıcı fazın ZrO_2 içeriğine bağlı olarak elde edilen içyapı görüntüleri karşılaştırma amacıyla Şekil 3.20 ve Şekil 3.21’de toplu olarak verilmiştir (1700 °C’ de sinterlenmiş numuneler).

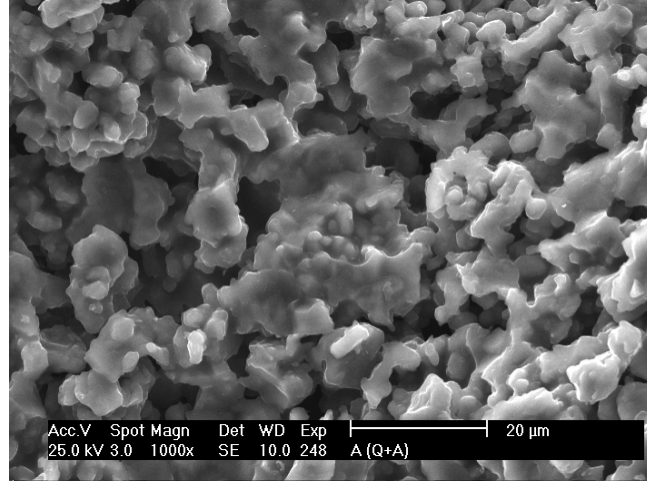


(QA tip bağlayıcı)

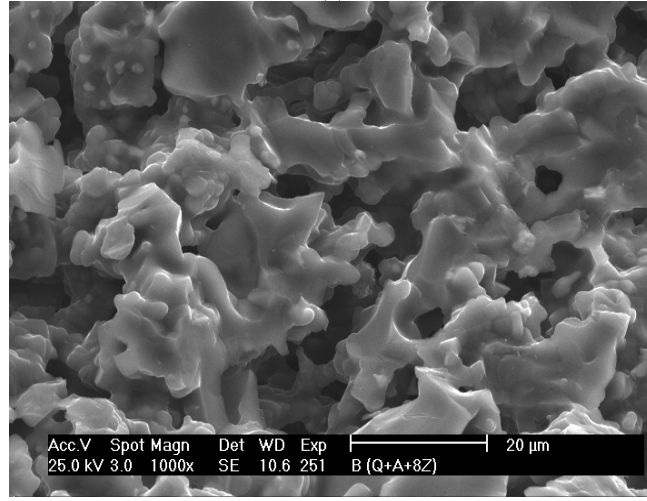


(KA tip bağlayıcı)

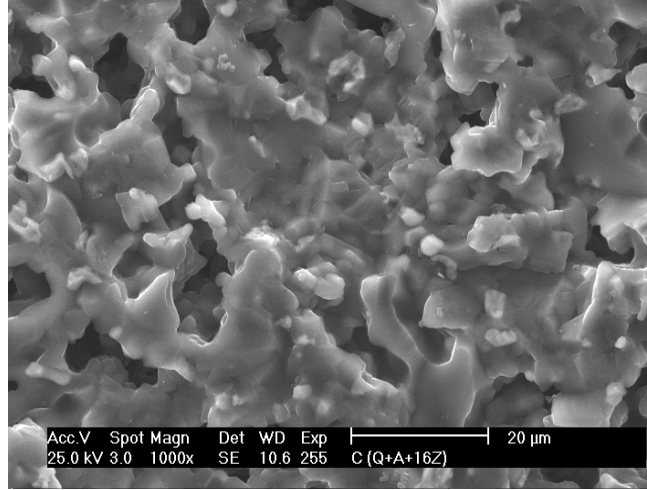
Şekil 3.19. QA ve KA tip bağlayıcılarda gelişen farklı mullit yapıları (1700 °C sinterleme sıcaklığı).



(a)



(b)



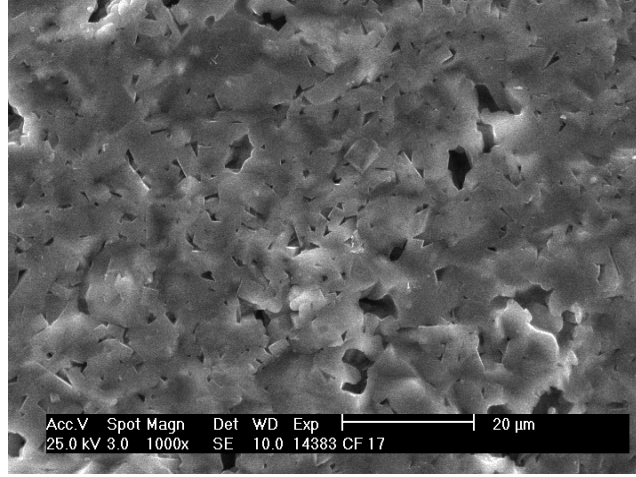
(c)

Şekil 3.20. QA tip bağlayıcıda artan ZrO_2 miktarına göre meydana gelen içyapı değişimi.

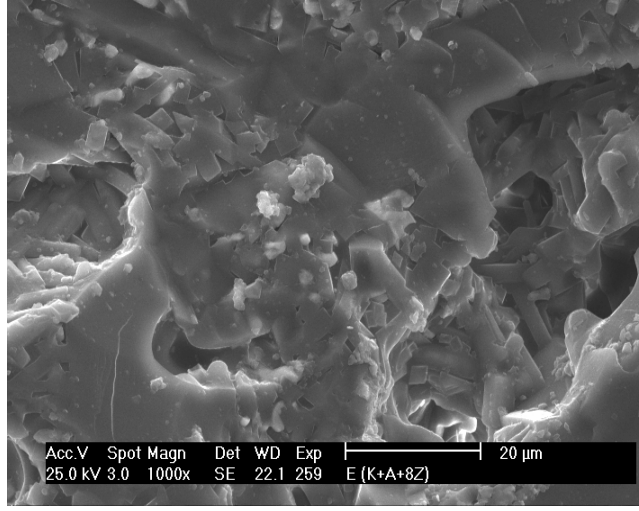
(a):kuvars+alumina

(b):kuvars+alumina+%8 $ZrSiO_4$

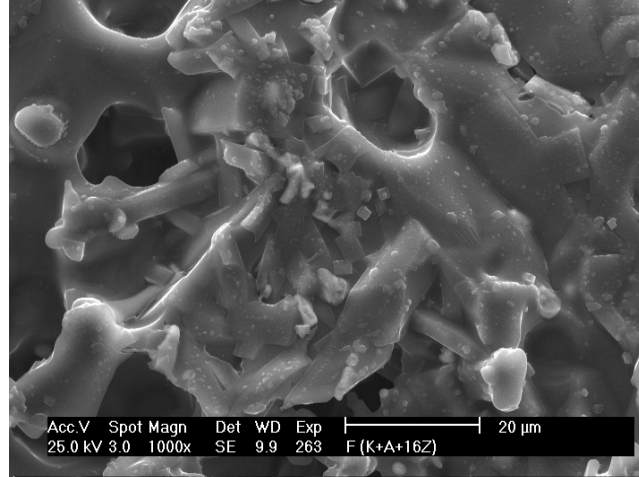
(c):kuvars+alumina+%16 $ZrSiO_4$



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.21. KA tip bağlayıcıda artan ZrO_2 miktarına göre meydana gelen içyapı değişimi.

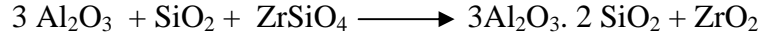
(a):kaolin+alumina

(b): kaolin +alumina+%8 $ZrSiO_4$

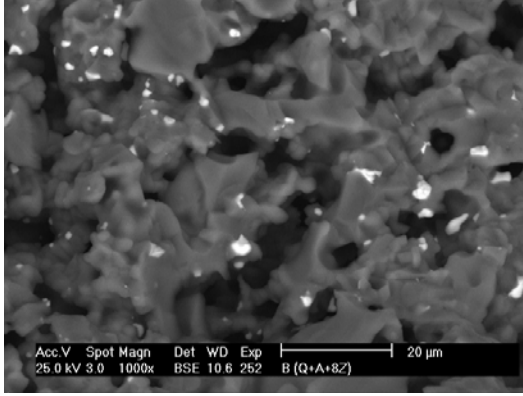
(c): kaolin+alumina+%16 $ZrSiO_4$

Bağlayıcı faz hammaddelerine yapılan $ZrSiO_4$ ilavesinin sinterleme sıcaklığında ile parçalanması sonucu ortaya çıkan ZrO_2 'nin dağılımını gözlemlemek için geri yansıyan elektron görüntüleri çalışılmıştır. Şekil 3.22'de elde edilen görüntüler toplu halde verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi yapı içerisinde sinterleme sonrasında homojen dağılımlı ZrO_2 taneleri oluşmuştur.

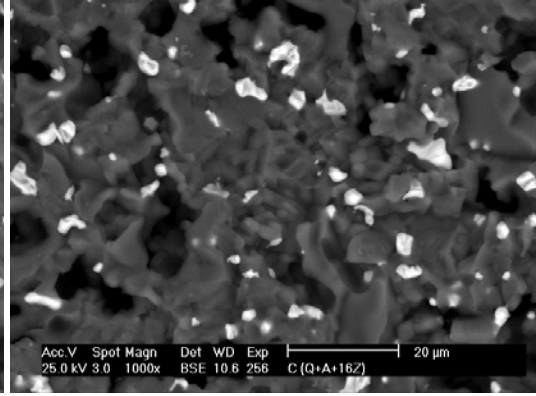
Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'deki içyapılardan görüldüğü gibi, gerek kuvars-alumina (QA) gerekse kaolin-alumina (KA) içeren bağlayıcı karışımlarında $ZrSiO_4$ ilavesi ile malzemelerdeki yoğunlaşma etkisi açıkça gözlenmektedir. Bağlayıcı faz çeşitleri içindeki ZrO_2 alanları $ZrSiO_4$ ilavesinin artmasıyla çoğalmıştır (Şekil 3.22). Resimlerdeki beyaz alanlar ZrO_2 ihtiva eden alanlardır. Şekil 3.22(e) ve Şekil 3.22(f)'de gözlemlenen resimlerde hammadde karışımlarına yapılan 1 mol $ZrSiO_4$ ilavesi ile elde edilen içyapılar karşılaştırılma amacıyla verilmiştir. 1 mol $ZrSiO_4$ içeren karışımların hazırlanmasında aşağıda verilen reaksiyonlar kullanılmıştır;



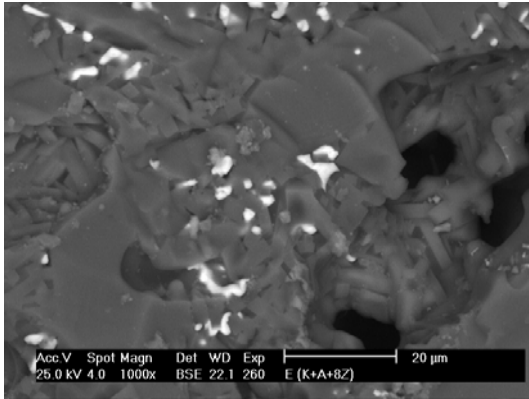
Yukarıdaki bileşenlerin kullanıldığı reaksiyonlarda sinterleme sonrası yapı içerisinde teorik olarak yaklaşık %20 oranında ZrO_2 bulunmaktadır (Şekil 2.24 (e) ve Şekil 2.24 (f)). $ZrSiO_4$ parçalanmasıyla ortaya çıkacak amorf silikanın yüksek sıcaklık özelliklerini kötü yönde etkileyebileceği ve işlem ekonomisi nedeniyle, 1 mol $ZrSiO_4$ ihtiva eden hammadde karışımları deneylerde kullanılmamıştır. Fakat Şekil 2.24'de görüleceği gibi $ZrSiO_4$ ilavesi ile yoğunlaşma etkisinin daha çok arttığı içyapı resimlerinde gözlemlenmiştir.



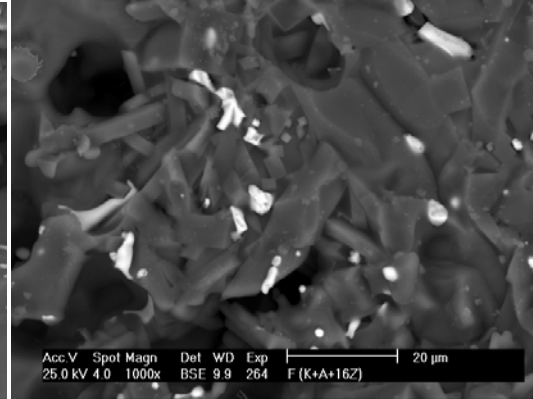
(a) kuvars+alumina+%8ZrSiO₄(%5 ZrO₂)



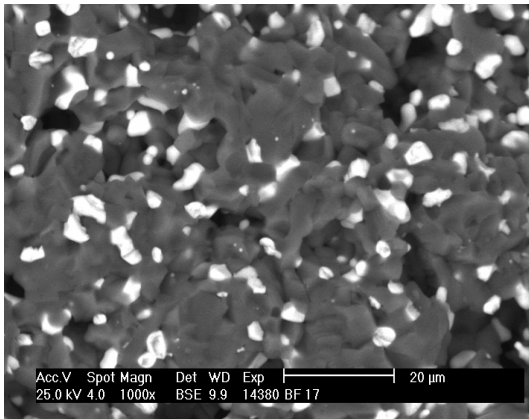
(b) kuvars+alumina+%16ZrSiO₄(%10 ZrO₂)



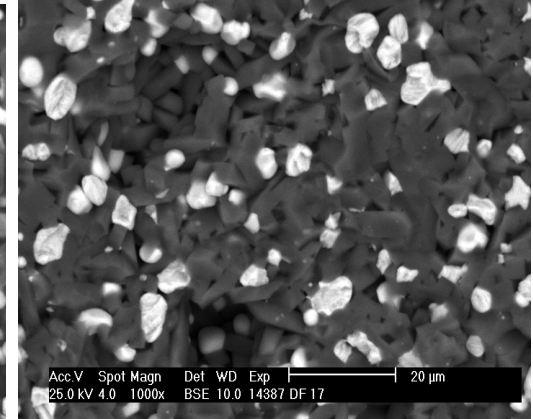
(c) kaolin+alumina+%8ZrSiO₄(%5 ZrO₂)



(d) kaolin+alumina+%16ZrSiO₄(%10 ZrO₂)



(e) kuvars+alumina+%32ZrSiO₄(%20 ZrO₂)



(f) kaolin+alumina+%32ZrSiO₄(%20 ZrO₂)

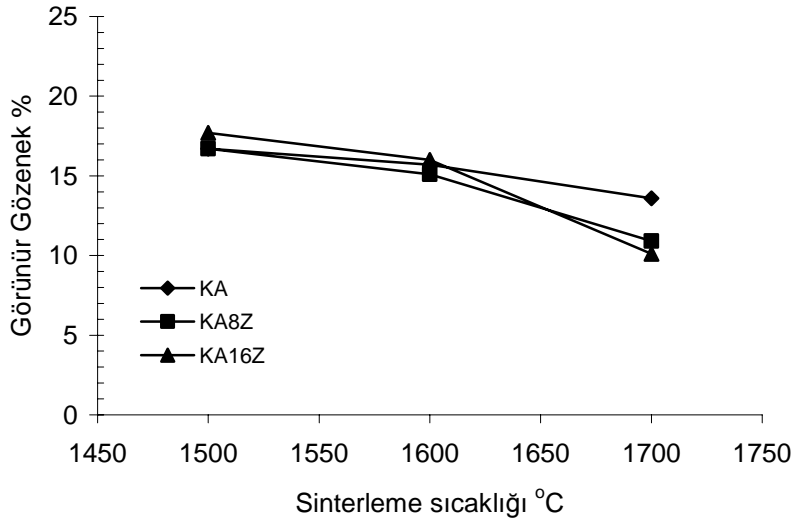
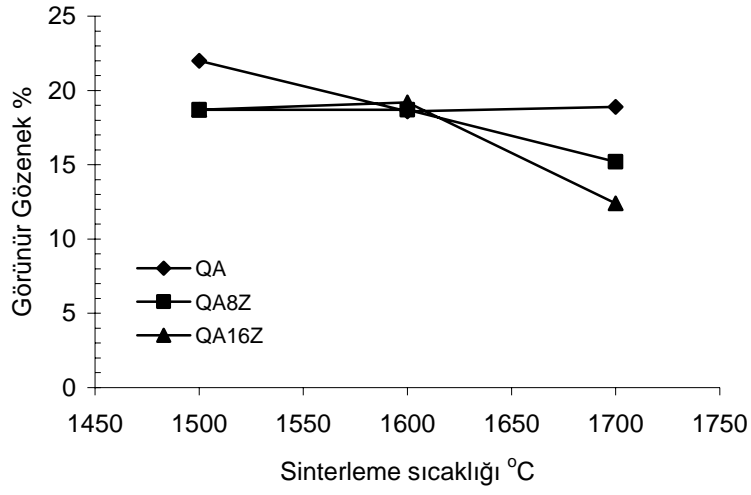
Şekil 3.22. Sinterleme sonrası farklı miktarda ZrO₂ içeren bağlayıcı karışımların içyapıları.

3.6. Refrakter Numunelerin Sinterlenme Davranışları

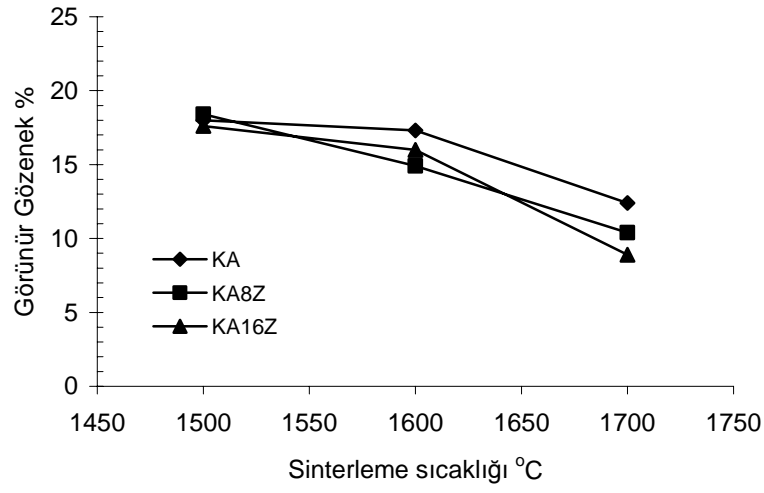
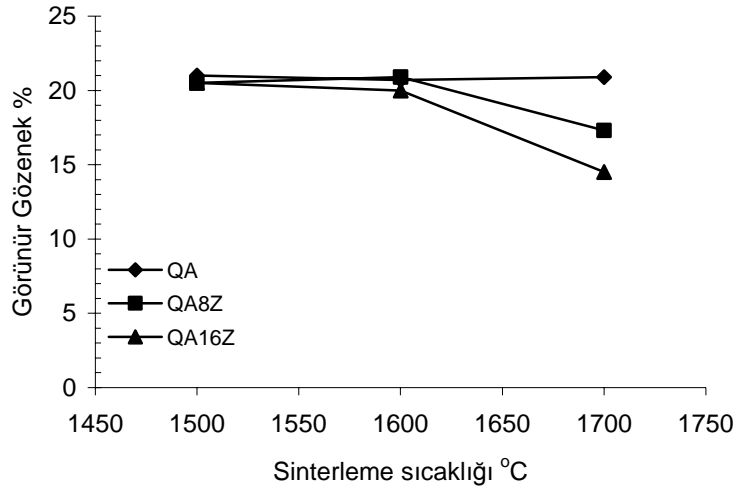
Farklı bağlayıcı matris bileşimine ve farklı tip taşıyıcı tanelere sahip refrakter numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gözeneklilik ve bulk yoğunluk değerlerindeki değişimler incelenmiştir.

Şekil 3.23 ve Şekil 3.24’de görüldüğü gibi gerek QA gerekse KA tip bağlayıcı tipine sahip numune gruplarında $ZrSiO_4$ ilavesinin artması ile görünür gözeneklilikte sürekli bir azalma tespit edilmiştir. Hem sinter hem de eriyik mullit ihtiva eden numunelerde benzer davranış gözlemlenmiştir. Benzer davranış numunelerin bulk yoğunlukları için de geçerlidir. Artan zirkon ilavesi ile bulk yoğunluk değerler artış göstermiştir (Şekil 3.25 ve Şekil 3.26).

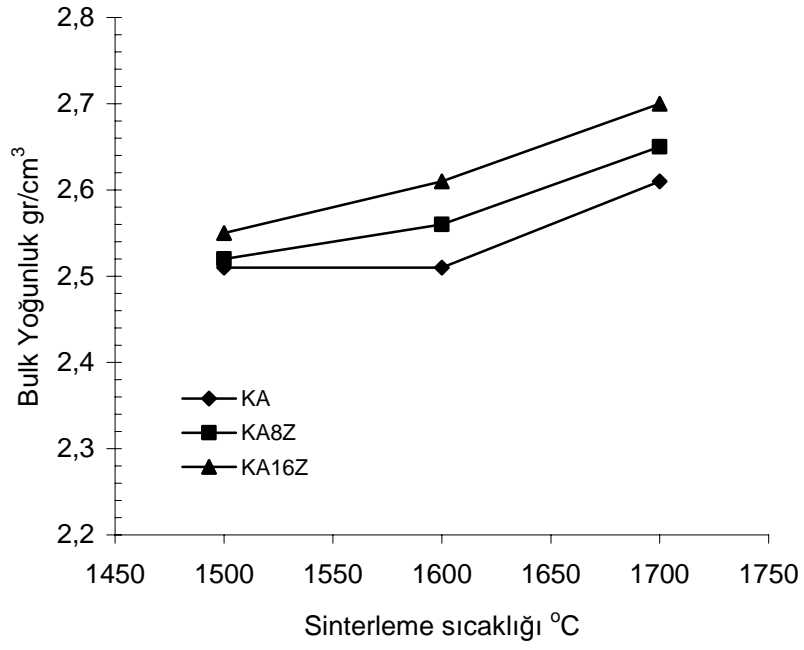
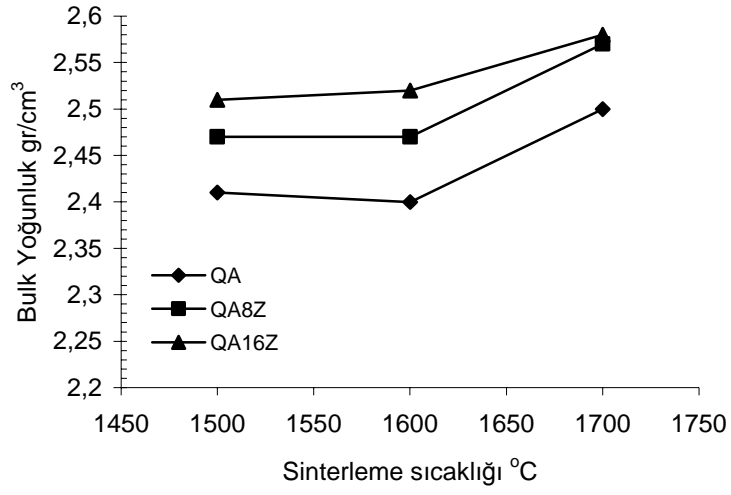
Sinter mullit taşıyıcı tane ve KA tip bağlayıcı kullanıldığında görünür gözeneklilikte diğer numunelere göre daha hızlı azalma göstermektedir. Şekil 3.23, Şekil 3.24 ve Çizelge 3.6’da görüleceği gibi QA tip bağlayıcı kullanılan ve eriyik mullit ihtiva eden numunelerin görünür gözeneklilikleri sinter mullit içerenlere göre daha düşüktür. Buradan anlaşılacağı gibi QA tip bağlayıcı kullanıldığında refrakter sistemin gözenekliliğini taşıyıcı tanenin gözenekliliği etkilemektedir. Bu tamamen kullanılan eriyik mullitin sinter mullite göre yapısal olarak daha az gözenekliliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. QA tip bağlayıcıdaki yoğunlaşma problemi ve mullit oluşumundaki zorluklar nedeniyle QA tip bağlayıcının kullanıldığı tüm refrakter numunelerin gözeneklilik değerleri yüksek çıkmıştır. Fakat KA tip bağlayıcı kullanıldığında eriyik mullit ihtiva eden numunelerin gözeneklilikleri sinter mullit içerenlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu ise sinter mullit kullanımıyla bağlayıcı fazın sinterlenme aktivitesinin önemli derecede arttığı göstermektedir. Bu etkiyi Şekil 3.27’deki boyca küçülme değerlerinden görmek mümkün olduğu gibi Şekil 3.28’deki SEM görüntülerinden izlemek mümkündür. Şekil 3.28’de görüldüğü gibi sinter tanelerin içerisinde camsı faz bölgeleri ve primer mullit kristalleri kolaylıkla görülürken, eriyik mullit içerisinde masif mullit kristalleri gözlemlenmiştir.



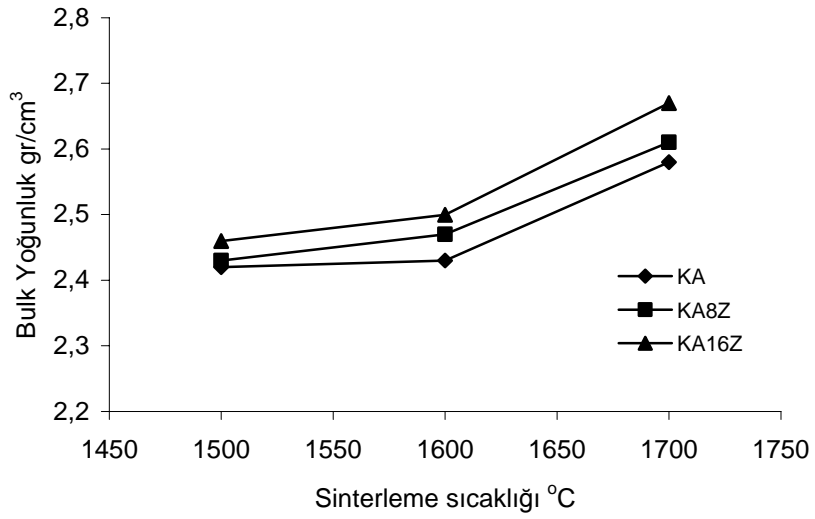
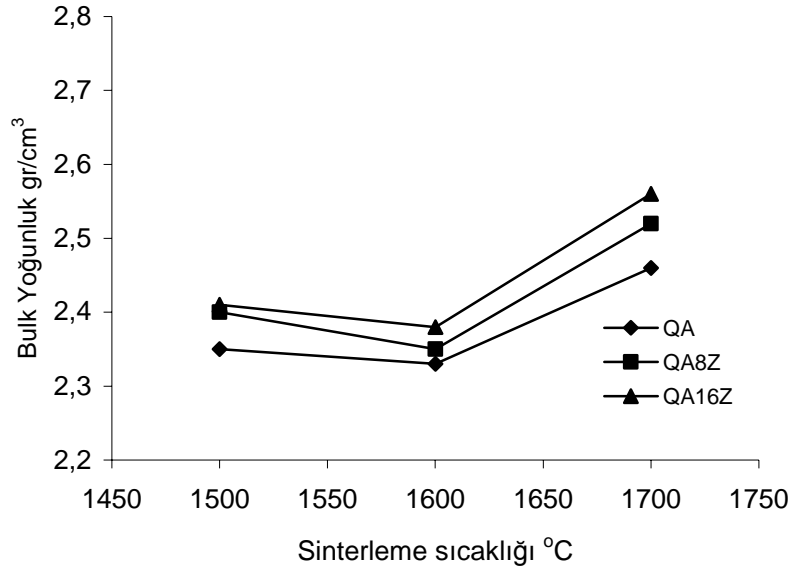
Şekil 3.23. Eriyik mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak gözeneklilik değişimi.



Şekil 3.24. Sinter mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak gözeneklilik değişimi.

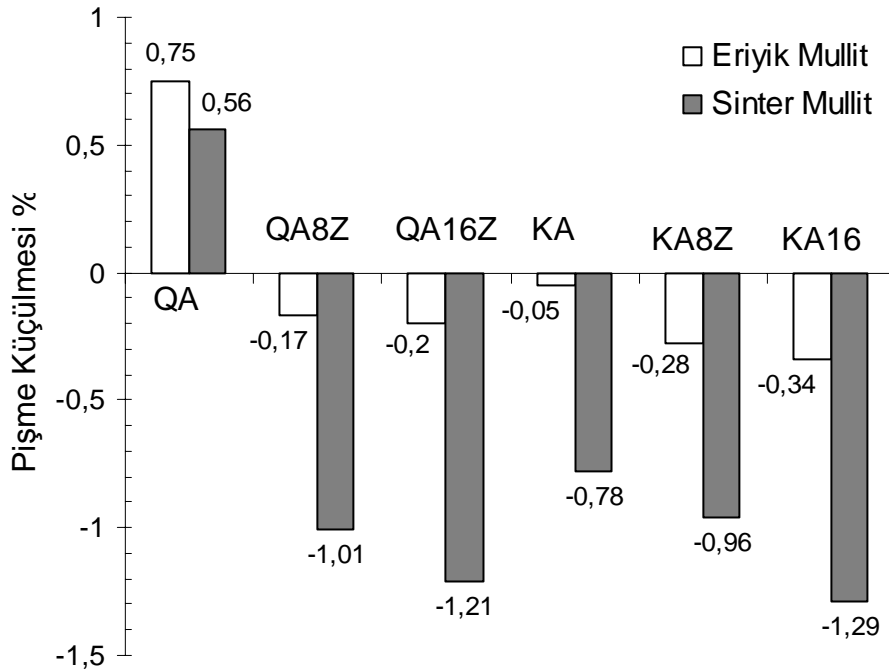


Şekil 3.25. Eriyik mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluklarının değişimi.



Şekil 3.26. Sinter mullit içeren refrakter numunelerin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluklarının değişimi.

Şekil 3.27’de sinter mullit taşıyıcı tane kullanımı ile sinterleme davranışının önemli derecede arttığı gözlenmektedir ki bu boyca küçülme değerlerinden de anlaşılmaktadır. QA tip numunelerde gözlemlenen boyca uzamanın nedeni mullitleşme esnasında meydana gelen hacimsel genişlemedir. Yapılan pişme küçülmesi ölçümlerinden de görüleceği gibi, mullit elde etmek için kuvars ve alumina başlangıç hammaddesi olarak kullanıldığında, 1700 °C’de hala mullitleşmenin devam etmektedir ve bu nedenle yoğunlaşmanın daha tamamlanmadığı anlaşılmaktadır. ZrSiO₄ ilavesi ile tüm refrakter numunelerin boyca küçülme değerlerinde artış gözlenmiştir. Buradan da görüleceği gibi, ZrSiO₄ ilavesi refrakter numunelerin yoğunlaşmasına katkıda bulunmuştur.



Şekil 3.27. Farklı tip taşıyıcı tane cinsine göre refrakter test numunelerinin küçülme miktarları.(1700°C sinterleme sıcaklığı)

Çizelge 3.6'da 1700 °C'de sinterlenmiş refrakter numunelerin bulk yoğunluk ve gözenek değerleri karşılaştırılmıştır. QA tip bağlayıcı kullanıldığında genel olarak eriyik mullit içeren numuneler sinter mullit içerenlere göre daha yüksek bulk yoğunluk ve daha düşük gözeneklilik değerlerine sahiptir. KA tip bağlayıcı ve eriyik mullit içeren numunelerin bulk yoğunluklarının sinter mullit içeren numunelere göre daha yüksek olmasına rağmen gözeneklilik değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Eriyik mullit tanelerinin kendi bulk yoğunluklarının sinter mullite göre daha yoğun olması, sinter ve eriyik mullit tanelerinin farklı reaksiyon kabiliyetlerinin bu tip bir sinterleme davranışına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

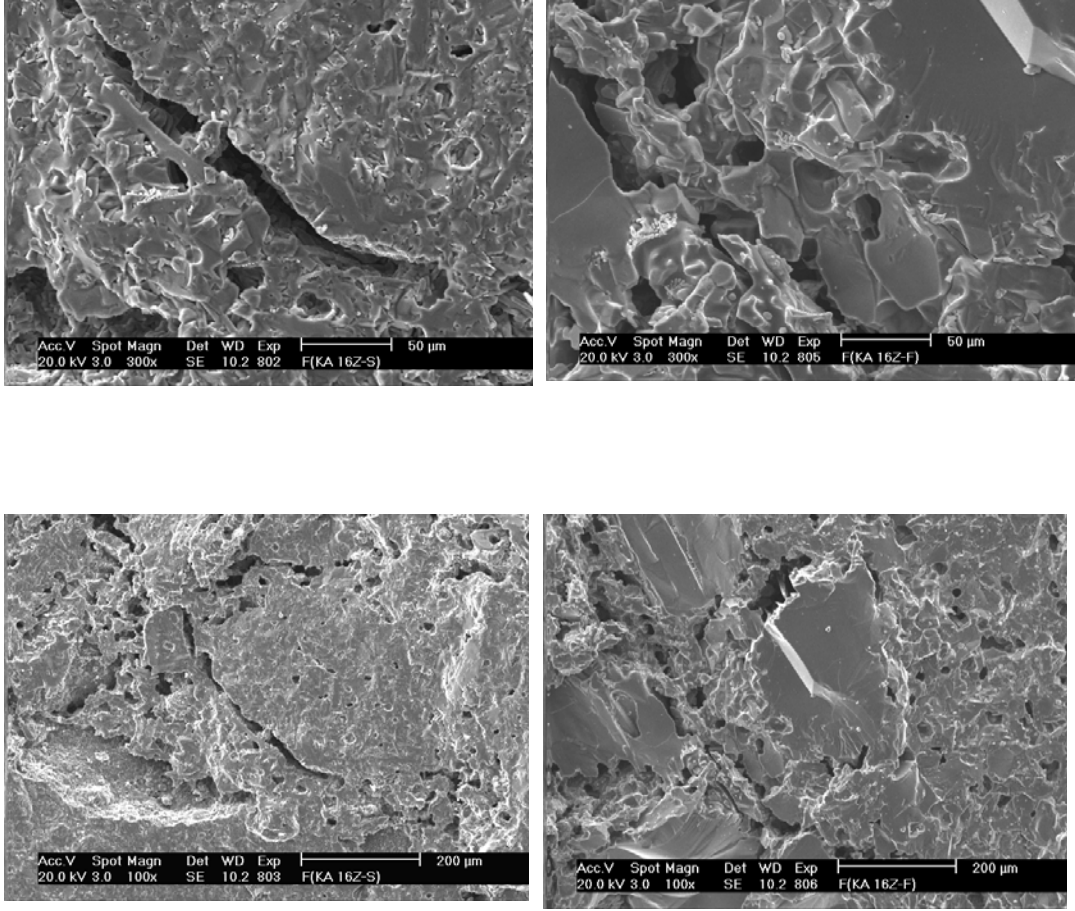
Çizelge 3.6. Farklı tip refrakter numunelerin yoğunluk ve gözeneklilik değerleri.

(1700°C'de sinterlenmiş)

	Q A		QA 8Z		QA 16Z	
	S	F	S	F	S	F
Bulk Yoğ.	2,46	2,52	2,52	2,57	2,56	2,58
% Gözenek	20,9	18,9	17,3	15,2	14,5	12,4

	K A		KA 8Z		KA 16Z	
	S	F	S	F	S	F
Bulk Yoğ.	2,58	2,61	2,61	2,65	2,67	2,70
% Gözenek	12,4	13,6	10,4	10,9	8,9	10,1

Şekil 3.28'da farklı taşıyıcı tane ve aynı tip bağlayıcı matris kullanıldığında gözlemlenen tane-matris ara yüzey ilişkisi gösterilmiştir. Sinter tane kullanıldığında eriyik tane kullanımına göre daha büyük pişme küçülmesi gerçekleşmektedir (Şekil 3.27). Sinter mullitin yüksek reaktivitesinin refrakter sistem üzerinde yarattığı sinterlenme etkisiyle birlikte, sinter mullit tanesinin kendisinin de pişirim sıcaklığı ile birlikte çekmeye yol açtığı Şekil 3.28'deki ara yüzey ilişkilerinde gözlemlenmektedir. Sinter mullite göre daha masif mullit taneleri içeren eriyik mullitin ise pişirim sıcaklığında sinter mullite göre daha kararlı kaldığı gözlenmiştir.

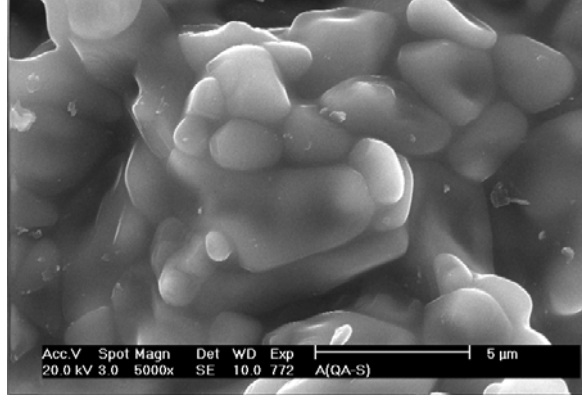


Sinter Mullit

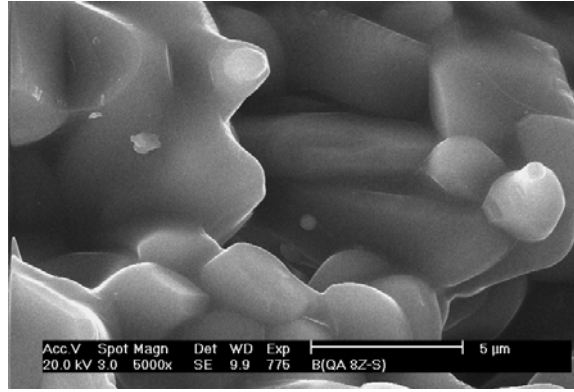
Eriyik Mullit

Şekil 3.28. Farklı taşıyıcı tanenin aynı bağlayıcı matristeki ara yüzey ilişkisi.

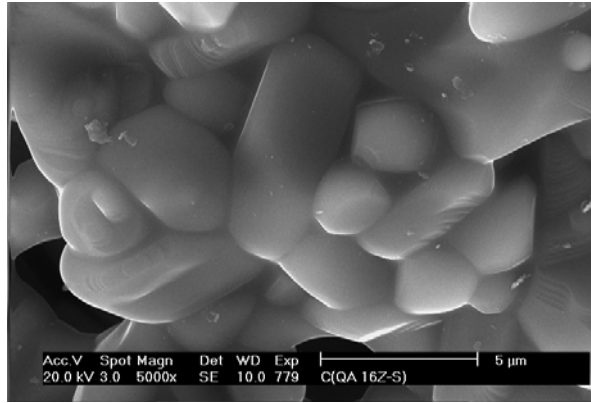
Şekil 3.29'daki içyapı fotoğraflarında görüleceği gibi QA tip bağlayıcı ve sinter tane içeren refrakter sisteminde $ZrSiO_4$ ilavesi ile bağlayıcı fazda oluşan mullitin morfolojisinin iyileştiği gözlemlenmektedir. Zirkon içermeyen numunelerde küresel şekle sahip reaksiyon ürünleri gözlemlenirken, $ZrSiO_4$ ilavesi arttıkça reaksiyon sonrası oluşan mullitin şekli kolayca tanınabilir prizmatik şekil almaktadır



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.29. $ZrSiO_4$ ilavesine bağlı olarak refrakter sistemde bulunan QA tip bağlayıcıda mullitin yapısının gelişimi.

A: kuvars+alumina

B: kuvars+alumina+%8 $ZrSiO_4$

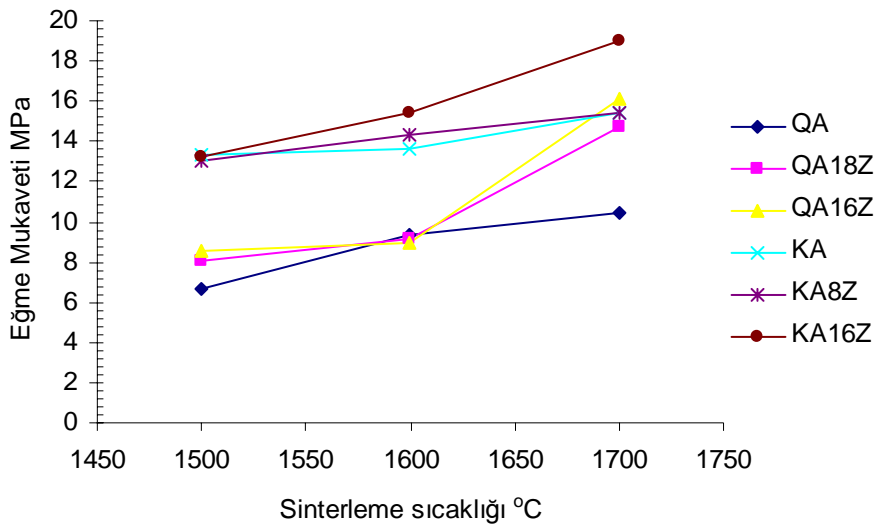
C: kuvars+alumina+%16 $ZrSiO_4$

3.7. Refrakter Numunelerin Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Mukavemet Gelişimleri

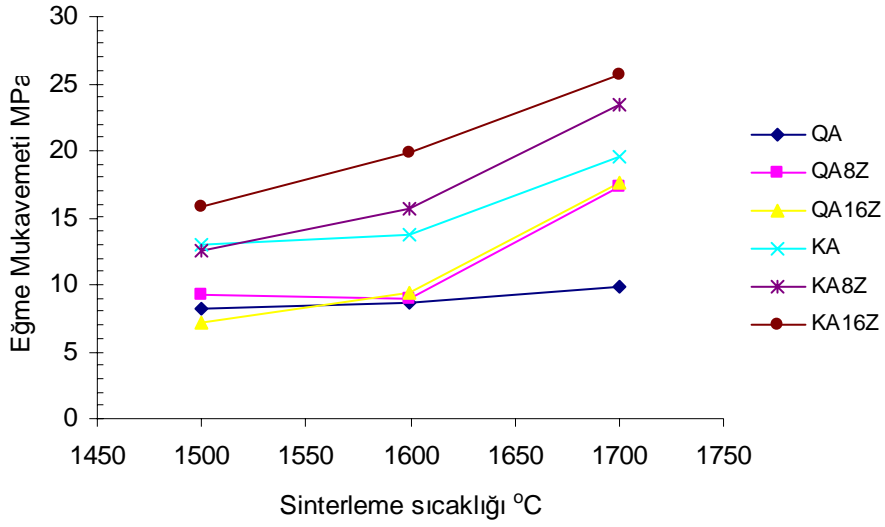
Refrakter numunelerin farklı sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak ölçülen mukavemet gelişimleri oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta ölçülerek sonuçları verilmiştir.

3.7.1 Oda sıcaklığı eğme mukavemeti

Şekil 3.30 ve Şekil 3.31’de görüldüğü gibi, sinter mullit ihtiva eden numuneler eriyik mullit ihtiva edenlere göre oda sıcaklığında daha yüksek eğme mukavemetine sahiptir. KA tip bağlayıcı matrise sahip olan numuneler QA tip içerenlere göre daha üstün oda sıcaklığında eğme mukavemetine sahiptir. Her grup numunede $ZrSiO_4$ ilavesi oda sıcaklığı eğme mukavemetlerini arttırmıştır. Bunun temel nedeni zirkon ilavesi ile meydana gelen yoğunlaşmadır. Özellikle KA tip bağlayıcı kullanıldığında mukavemet değerleri QA tip bağlayıcıya göre 27,5 MPa (1700 °C’de sinterlenmiş numunede) gibi çok daha yüksek değerlere ulaşmıştır. KA tip bağlayıcı matrisin yüksek mullitleşme eğilimi böyle bir davranışın temel nedenidir.



Şekil 3.30. Eriyik mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı oda sıcaklığı 3 nokta eğme mukavemetleri.

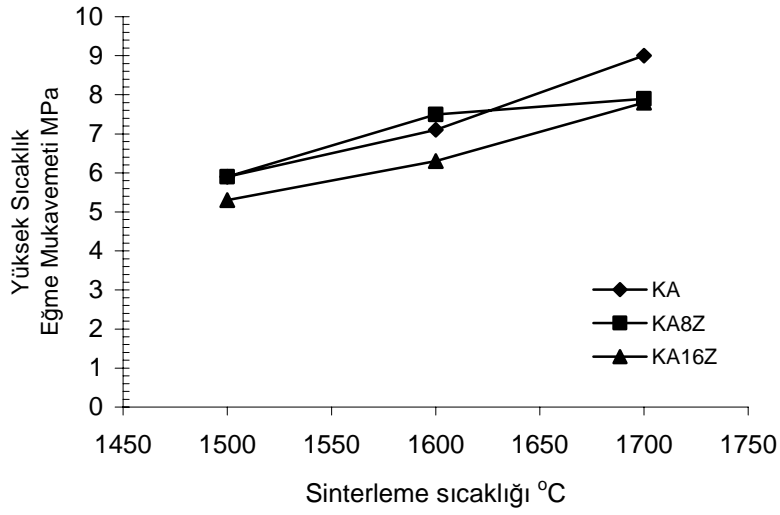
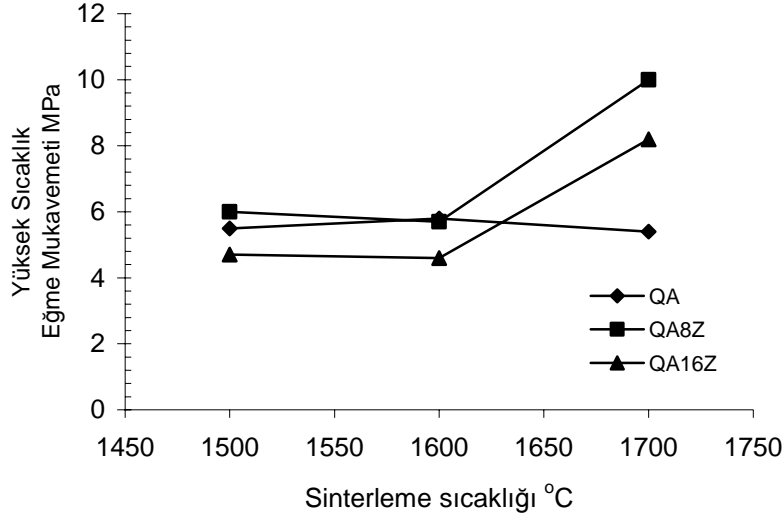


Şekil 3.31. Sinter mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı oda sıcaklığı 3 nokta eğme mukavemetleri.

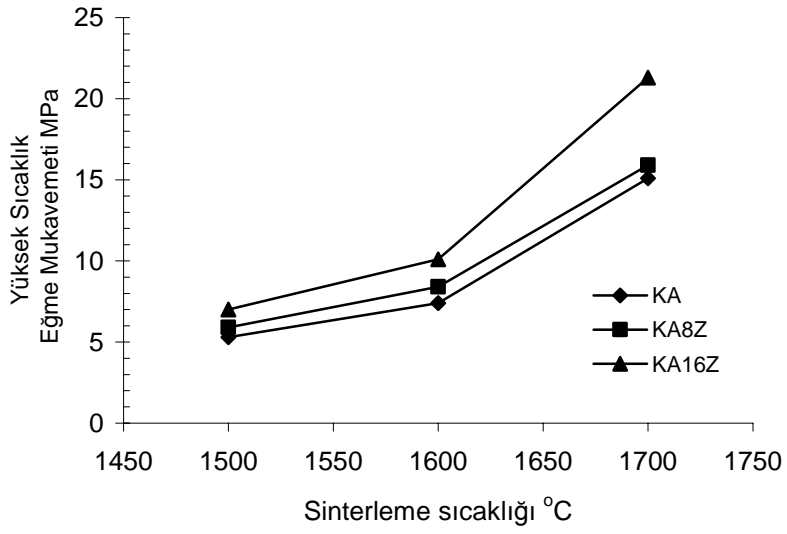
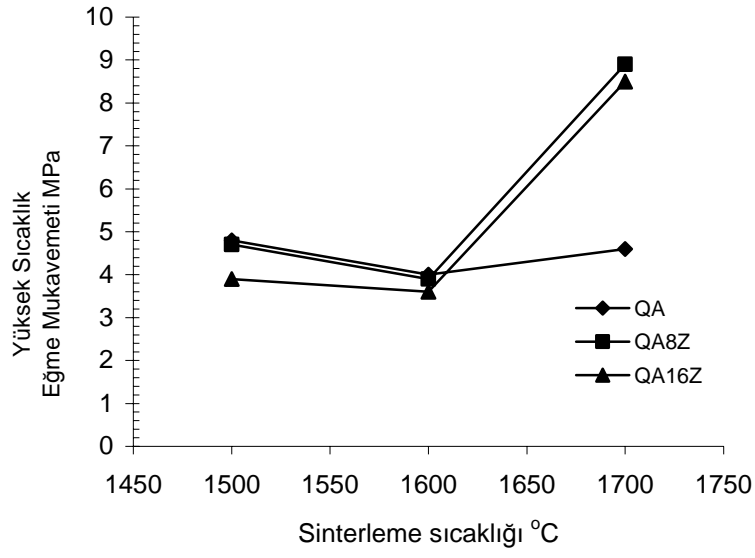
3.7.2. Yüksek sıcaklık eğme mukavemeti (HMOR)

Yapılan testler sonucunda yüksek sıcaklık eğme mukavemet değerlerinin de oda sıcaklığındaki eğme mukavemeti değerleri gibi artan pişirim sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.32 ve Şekil 3.33). QA tipi bağlayıcı kullanıldığında, eriyik mullit içeren numunelerin yüksek sıcaklık eğme mukavemetleri sinter mullit içeren numunelere göre daha fazla olduğu ölçülmüştür. QA tip bağlayıcı kullanıldığında böyle bir etkinin sinter mullitin eriyik mullite göre içermiş olduğu daha fazla camsı fazlardan kaynaklandığını söylemek mümkündür. Fakat KA tip bağlayıcı kullanıldığında eriyik mullit ihtiva eden numunelerin yüksek sıcaklık eğme mukavemetlerinin sinter mullit içerenlere göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. Her ne kadar sinter mullit taneleri eriyik mullite göre daha fazla cam içerse de, KA tip bağlayıcı kullanımıyla artan mullit oluşumu ve sinter mullit kullanımıyla artan sinterlenme aktivitesi bu tür bir davranışın ana nedenidir. Bunlarla birlikte, sinter mullit ve eriyik mullit tanelerinin reaksiyon kabiliyetleri birbirinden farklıdır. Sinter mullit içerisindeki eriyik fazlar, küçük primer mullit kristalleri ve tane yüzeylerinin pürüzlülüğü yüksek reaksiyon kabiliyetinin temel nedenleridir [28]. Sinter mullitin yüksek reaksiyon kabiliyeti sonucu matris ile daha iyi bağlar oluşturması, sinter mullit

numunelerde eriyik mullit numunelere göre daha iyi yüksek sıcaklık mukavemet oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 3.32. Eriyik mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C' deki 3 nokta eğme mukavemetleri.



Şekil 3.33. Sinter mullit ihtiva eden numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 1400 °C' deki 3 nokta eğme mukavemetleri.

3.8. Termal Şok Davranışı

1700 °C’de sinterlenmiş refrakter numuneler üzerinde yapılan termal şok değerlendirmeleri sonucunda, ergimiş mullitten yapılan numunelerin sinter mullitten yapılan numunelere göre daha iyi termal şok direnci gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, QA tip bağlayıcı kullanılan refrakter numuneler KA tip bağlayıcı kullanılanlara göre daha üstün termal şok direnci göstermiştir (Şekil 3.34). Bağlayıcı faza yapılan ZrSiO₄ ilavesi ile numunelerin termal şok dirençlerinde kötüleşme gözlemlenmiştir. Böyle bir davranışın muhtemel nedenleri şu şekilde sıralanabilir.

Ergimiş mullitten yapılan numunelerin R_E (σ_{ZB}/E) değerleri sinter mullitten yapılan numunelere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 3.7). Eşitlik 4’e göre, R_E değeri termal gerilimler bağlı olarak çatlak oluşum kriteri olarak tanımlanabilir [50, 88]. R_E değeri arttıkça refrakterin dayanabileceği maksimum sıcaklık fark değeri de artmaktadır. Ergimiş mullitteki yüksek R_E değeri üstün termal şok davranışının bir nedeni olabilir.

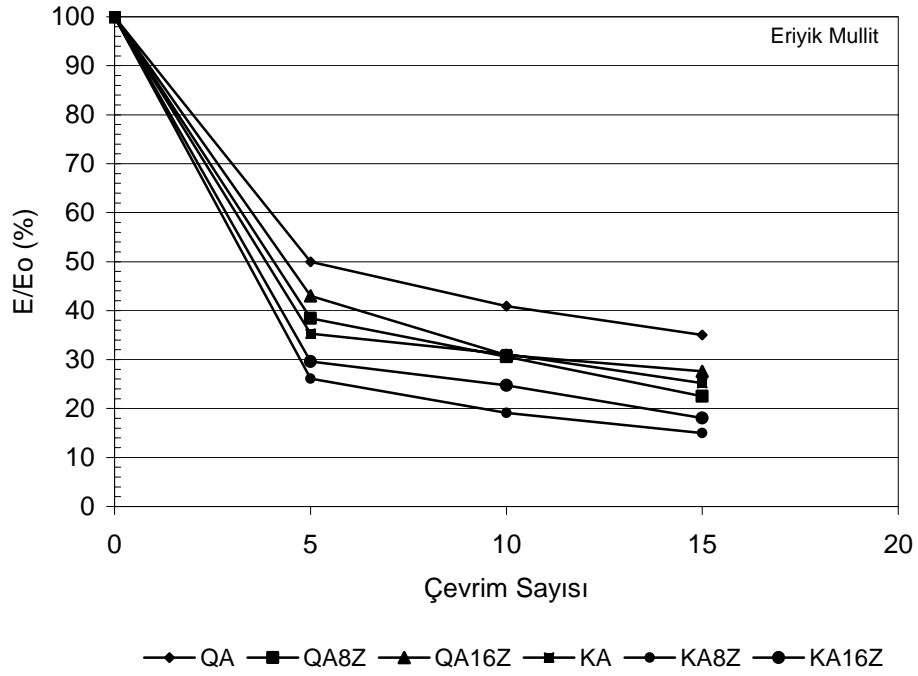
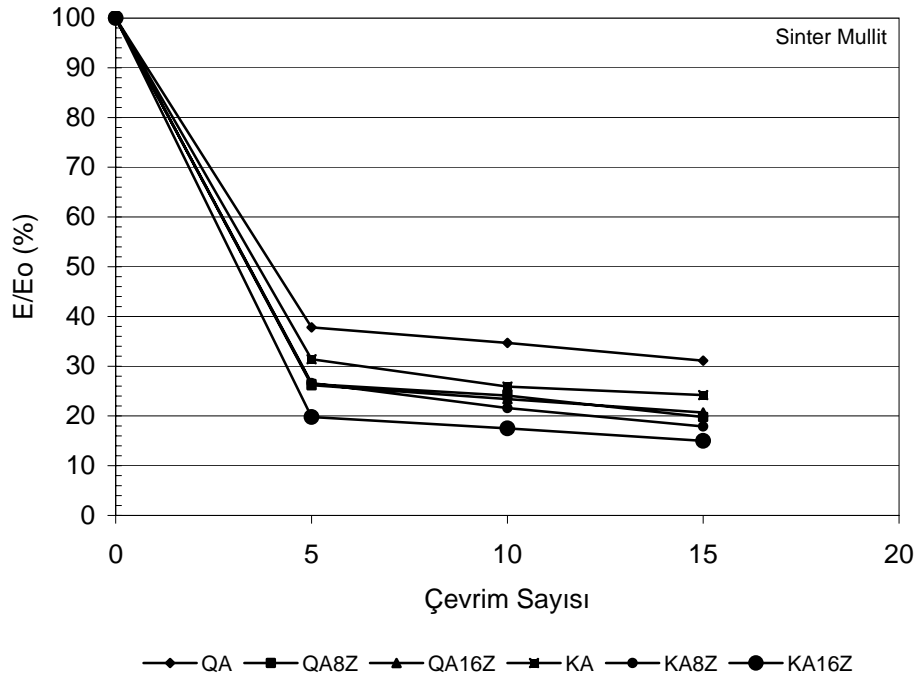
$$(dT/dt)_{\max} \sim \frac{\sigma_{ZB} (1 - \mu)}{E \cdot \alpha} \cdot \frac{\lambda}{C_p \cdot d} \cdot \frac{1}{b^2} \dots\dots\dots(4)$$

- σ_{ZB} - eğme mukavemeti
- α - doğrusal ısıl genleşme katsayısı
- E - elastik modülü
- d . hacim ağırlığı
- μ - poisson oranı
- λ - ısıl iletkenlik
- C_p - ısı kapasitesi
- b - geometrik katsayı

Çizelge 3.7. Numunelerin fiziksel özellikleri (1700 °C’de sinterlenmiş)

	Q A		QA 8Z		QA 16Z	
	S	F	S	F	S	F
σ_b (MPa)	68	73	55	66	68	68
σ_e (MPa) oda sıcaklığı	9,8	10,4	17,3	14,7	17,6	16,1
E_0 (GPa)	35,7	26,3	61,1	42,7	64,5	39,3
R_E (σ_e/E_0)	0,27	0,39	0,28	0,34	0,27	0,41
α (1300 °C) E-6.K ⁻¹	5,4	5,16	5,52	5,46	5,32	5,45
d (bulk)	2,46	2,5	2,52	2,57	2,56	2,58
% Gözenek (görünür)	20,9	18,9	17,3	15,2	14,5	12,4

	K A		KA 8Z		KA 16Z	
	S	F	S	F	S	F
σ_b (MPa)	104	104	113	119	119	122
σ_e (MPa) oda sıcaklığı	19,5	15,4	23,4	15,4	25,7	19
E_0 (GPa)	71,4	47,3	73,6	45,1	83	46,1
R_E (σ_e/E_0)	0,27	0,32	0,32	0,34	0,34	0,41
α (1300 °C) E-6.K ⁻¹	5,08	5,39	5,69	5,36	5,57	5,4
d (bulk)	2,58	2,61	2,61	2,65	2,67	2,70
% Gözenek (görünür)	12,4	13,6	10,4	10,9	8,9	10,1



Şekil 3.34. Refrakter numunelerin termal şok değerlendirme sonuçları.

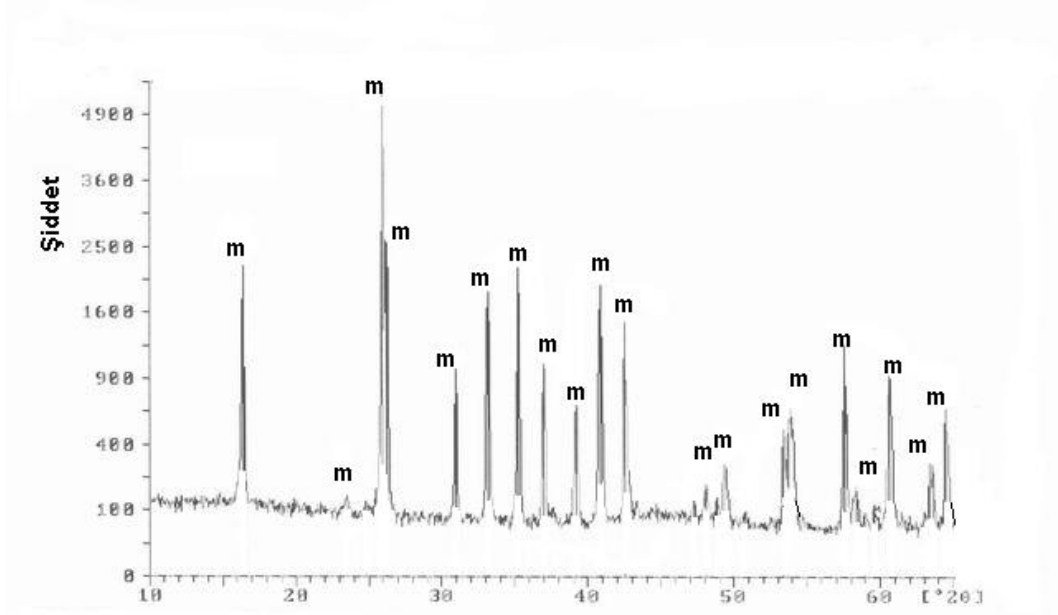
Sinter mullit taneleri üretiminde kullanılan yöntem gereği genelde ergimiş mullite göre daha fazla korund fazı içerir [57]. Çizelge 3.8’de görüleceği gibi numunelerin içerdiği mineral fazlar birbirlerine benzemektedir. Fakat sinter mullit tanelerinin kullanıldığı numunelerin XRD analizlerinde korund pikleri tespit edilmiştir (Şekil 3.35 ve 3.36). Eriyik mullit tanesi içeren numunelerde ise korund piklerine rastlanmamıştır.

Çizelge 3.8. Refrakter numunelerin faz yapıları.

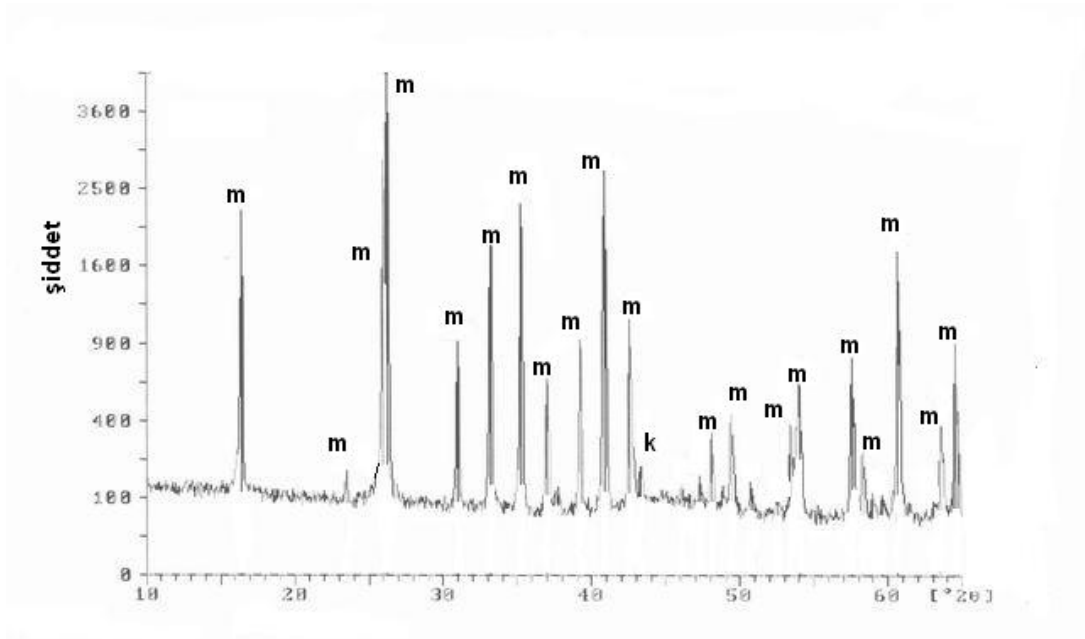
	Q A		QA 16Z		K A		KA 16Z	
	S	F	S	F	S	F	S	F
mullit	+	+	+	+	+	+	+	+
korund	+	-	+	-	+	-	+	-
m-ZrO ₂	-	-	+	+	-	-	+	+
t- ZrO ₂	-	-	+	+	-	-	+	+

(+: mevcut , -: tespit edilemedi) S:sinter mullit F: eriyik mullit

Mullit aluminaya göre daha düşük doğrusal ısıl genleşme katsayısına sahiptir ($\alpha_{\text{mullite}} \sim 4,5-5,5 \times 10^{-6}\text{K}$ and $\alpha_{\text{alumina}} \sim 8-10 \times 10^{-6}\text{K}$ [78]). Genel olarak tüm bağlayıcı kompozisyonlarında, ergimiş mullit tanelerinden yapılan numunelerin sinter mullitten yapılanlara göre daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olduğu ölçülmüştür. Sinter tane içeren numunelerde korund fazının varlığı artan ısıl genleşme katsayısının muhtemel bir nedeni olabilir. Eşitlik 3’e göre artan ısıl genleşme katsayısı termal şok davranışını olumsuz etkilemektedir. Benzer şekilde aluminanın varlığı sistemin elastik modülünü arttırmış olabilir ($E_{\text{mullit}} \sim 200 \text{ GPa}$ and $E_{\text{alumina}} \sim 400 \text{ GPa}$ [78]). Bu ise refrakter sisteme ait R_E oranını azaltmaktadır bir başka deyişle termal şok sonrası refrakterin dayanabileceği gerinim miktarı azalmaktadır.

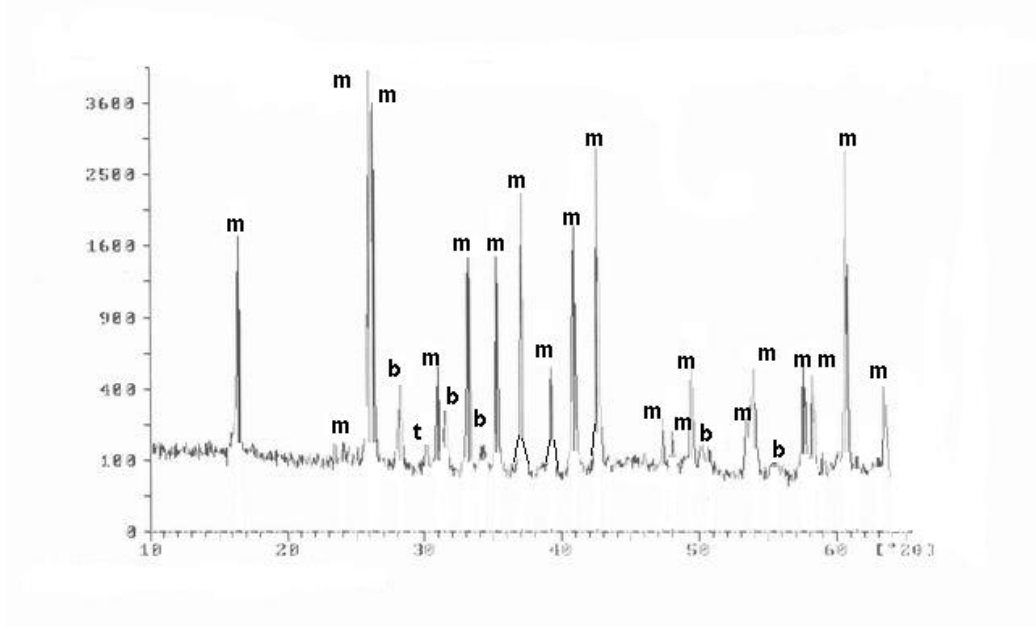


(a)

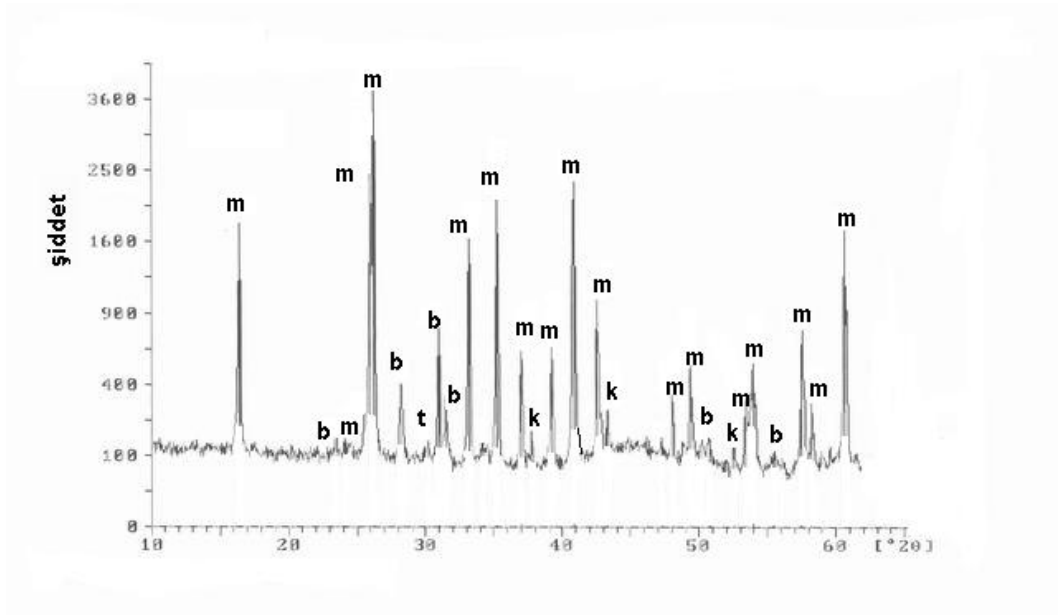


(b)

Şekil 3.35. QA-F(a) ve QA-S(b) kodlu refrakter numunelerin faz yapıları (1700 °C'de sinterlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund).



(a)



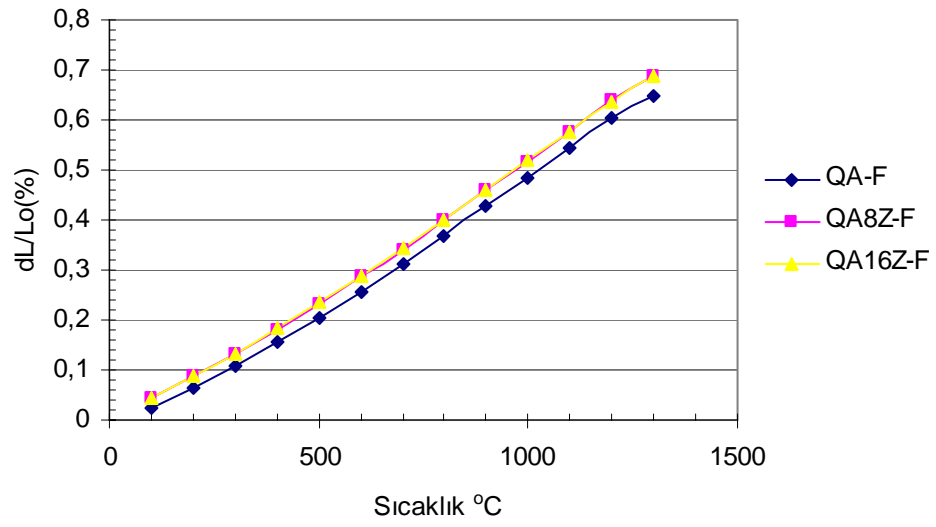
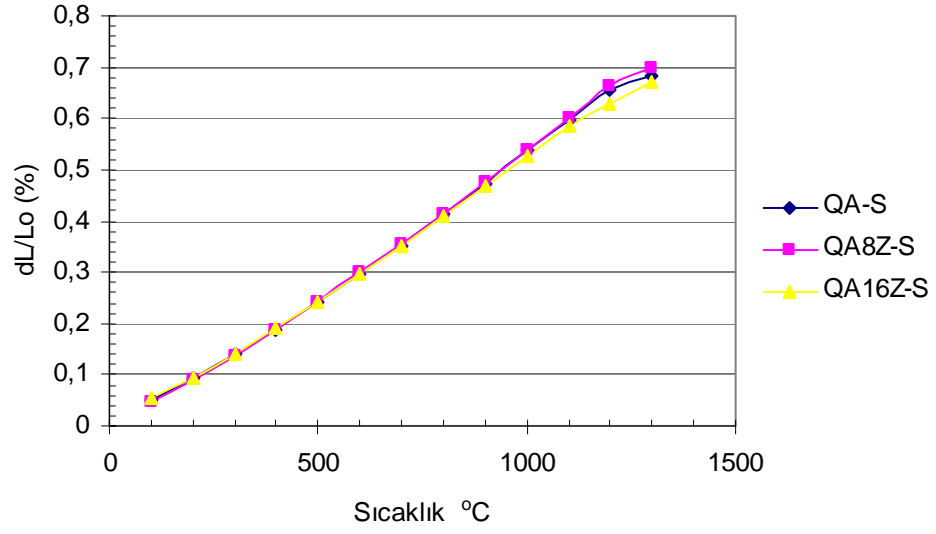
(b)

Şekil 3.36. KA16Z-F(a) ve KA16Z-S(b) kodlu refrakter numunelerin faz yapıları (1700 °C’de sinterlenmiş numuneler, m:mullit, k:korund, b:badeleyit, t:tetragonal ZrO₂).

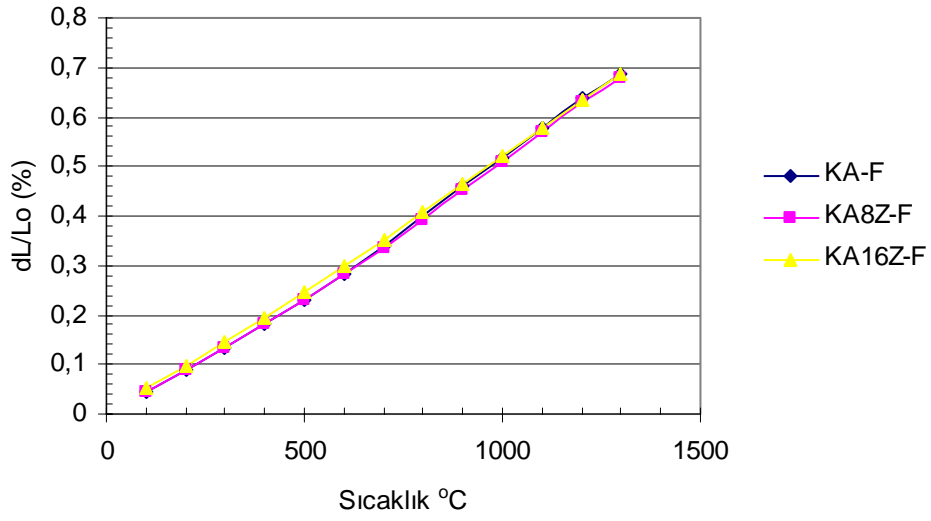
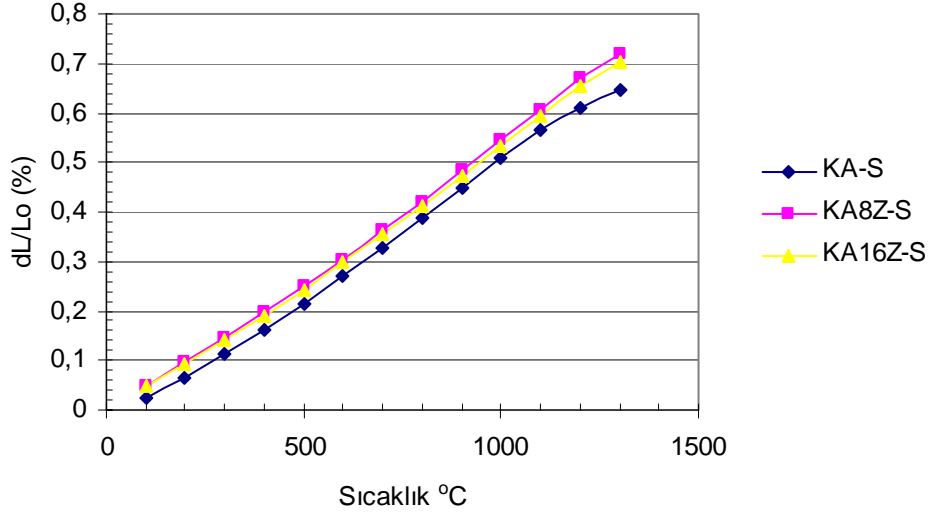
Çizelge 3.7’de görüldüğü gibi KA tip bağlayıcının kullanıldığı numuneler QA tip numunelere göre daha düşük görünür gözenekliliğe sahiptir. Bu ise KA tip numunelerin termal genişleme değerlerini yükseltmektedir. Daha düşük olan termal genişleme değerleri QA tip bağlayıcı numunelerdeki daha iyi termal şok davranışının nedenidir. Şekil 3.37 ve Şekil 3.38’de refrakter numunelere ait termal genişleme eğrileri gösterilmiştir. Genel olarak bağlayıcı faza yapılan $ZrSiO_4$ ilavesi refrakter numunelerin termal genişleme değerlerinde artmaya neden olmuştur. $ZrSiO_4$ ilavesi ile meydana gelen yoğunlaşma etkisi, termal genişleme değerlerinin artmasının nedenidir.

KA veya QA tip bağlayıcı kullanımına bağlı olarak farklı mullit yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.19). QA’nın kullanıldığı numunelerde eşksenli ve iyi gelişmemiş mullit taneleri tespit edilmiştir. Fakat KA tip bağlayıcının kullanıldığı numunelerde ise iyi gelişmiş, tanımlanabilen keskin köşelere sahip daha yüksek aspect oranına sahip mullit kristalleri tespit edilmiştir. Her iki farklı tür bağlayıcı faz bileşeninin sinterleme esnasında mullit oluşturma mekanizmaları arasındaki farklılıklar ve QA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde daha az safsızlık olması nedeniyle, eşksenli mullit yapısı oluşmuştur. KA tip bağlayıcı kullanımı ile artan safsızlık miktarı keskin köşeli aspect oranı yüksek mullit oluşumuna neden olmuştur [89]. Her ne kadar uzamış mullit yapısı çatlak yolunu uzatmada olumlu olsa da içyapıda keskin köşelerin varlığı gerilim toplanmasına yol açma riski vardır. Bu durum KA tip bağlayıcı kullanıldığında çatlak oluşumuna yatkınlığı arttırabilir ve azalan termal şok direncinin diğer bir nedeni olabilir. Daha küçük taneli mullit yapısına sahip QA tip bağlayıcı içeren yapılar termal şok sonucu ilerleyen çatlağın yolunu değiştirmede masif mullit tanelerine göre daha başarılı olduğu düşünülebilir [90].

Bağlayıcı faza yapılan $ZrSiO_4$ ilavesinin refrakter sisteme kazandırdığı önemli içyapı özelliklerinden bir tanesi de parçalanma sonrası ortaya çıkan ZrO_2 kristalleridir. Monoklinik ZrO_2 ’nın (badeleyit) termal genişleme katsayısı mullitinkinden yüksektir ($\alpha_{badeleyit} \sim 6-10 \times 10^{-6}K$) [91, 79]. Tetragonal ZrO_2 ise çok daha yüksek termal genişleme katsayısına sahiptir ($\alpha_{t-ZrO_2} \sim 9 \times 10^{-6}K$) [90]. $ZrSiO_4$ içeren numunelerde bulunan ZrO_2 sistemin toplam genişleme katsayısını arttırarak, termal şok davranışında kötüleşmeye neden olduğu söylenebilir.



Şekil 3.37 QA tipi bağlayıcı faz kompozisyonuna sahip numunelerin termal genişleme davranışı.



Şekil 3.38. KA tipi bağlayıcı faz kompozisyonuna sahip numunelerin termal genleşme davranışı.

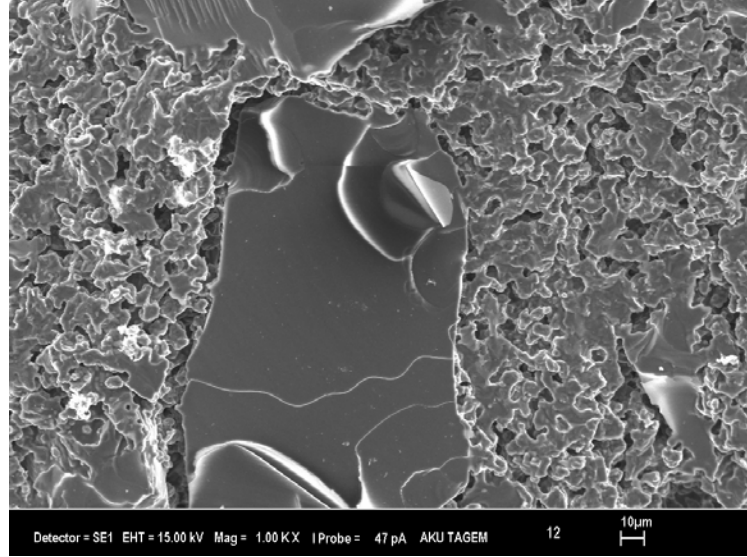
Termal şok deneyleri sonunda mullit refrakterlerde termal şok davranışının malzemenin birden fazla özelliği arasındaki karmaşık ilişkilere bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Termal şok davranışı üzerinde etkisi olduğu düşünülen bu özellikler aşağıdaki maddeler halinde verilmiştir;

- Yoğunluk ve gözenek yapısı,
- Taşıyıcı tane cinsi,
- Kristal faz yapıları,
- Kristal fazların yapısal özellikleri,
- Yoğunlaşma etkisi.

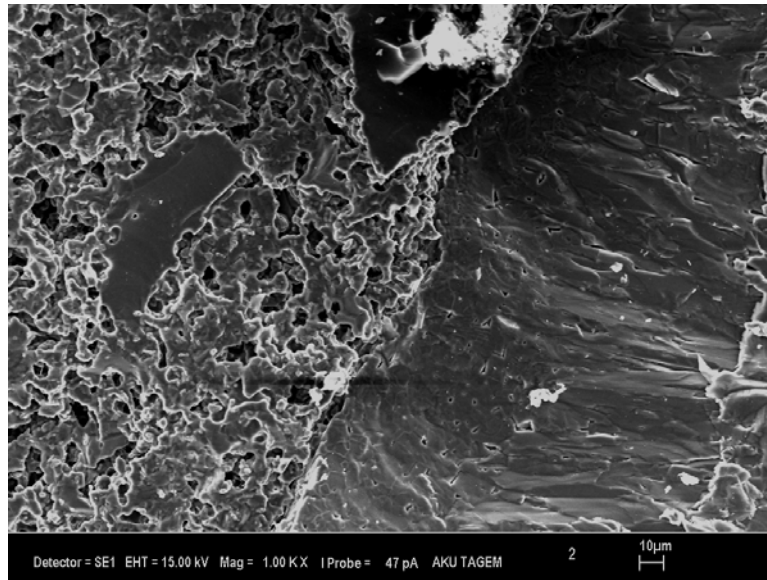
QA tip bağlayıcı faz bileşenleri içeren refrakter numunelerin, mullitleşme bakımından kötü ve sinterleme sonrası reaksiyona girmemiş alumina fazı içermelerine rağmen, daha iyi termal şok davranışına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu nedenle refrakter numunelerde yoğunluk ve gözeneklilik özelliklerinin termal şok özelliklerini belirleyen temel özellik olduğu sonucuna varılmıştır.

Eriyik mullit tanesi içeren numuneler sinter tane içerenlere göre daha iyi termal şok direncine sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.34). Sinter ve eriyik mullit taneleri farklı sinterlenme aktivitesine sahiptir. Sinter mullit taneleri daha yüksek eriyik faz, daha küçük primer mullit kristalleri ve daha pürüzlü tane yüzeylerine sahip olduğu için daha iyi reaksiyon kabiliyetine sahiptir. Buna ilave olarak, kullanılan bağlayıcı faz kompozisyonları da farklı sinterlenme davranışına sahiptir. Sinter ve eriyik mullit tanelerinin farklı olan yapısal özellikleri nedeniyle farklı genleşme davranışına sahiptir. Yukarıda sayılan bu üç faktör taşıyıcı tane ve matris arasındaki bağlanmayı ve yapısal bütünlüğü etkilemektedir. Düşük sinterlenme aktivitesine sahip eriyik mullit içeren numunelerde tane ve matris bağlanması sinter mullite göre daha zayıf olmaktadır. Çizelge 3.7'deki oda sıcaklığı eğme mukavemeti değerlerinden de bu ilişki gözlenebilmektedir. Tane ve matris etkileşimleri sonucu ara yüzeyde süreksizlikler ve tane yüzeyi boyunca boşluklar oluşmaktadır. Yapılan incelemeler sonucunda, genel olarak eriyik mullitten yapılmış numunelerde bu alanların genişliğinin sinter mullitten yapılanlara göre daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 3.39). Bu alanlar termal şok esnasında taşıyıcı tanelerin rahatça genleşebileceği alanları oluşturmaktadır ve bu

sayede termal şok direncini arttırmaktadır. Şekil 3.39 (a)'da görüldüğü gibi eriyik tane etrafında genişlemenin serbestçe gerçekleşeceği alanlar mevcuttur. Şekil 3.39 (b)'de ise sinter tane çevresinde eriyik tanedeki kadar geniş boşluklar gözlenmemektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.39. QA16Z-F (a) ve QA16Z-S (b) numunelerinde tane-matris ilişkisi.

3.9. Sürünme Davranışı

1700 °C’de sinterlenmiş refrakter numunelere uygulanan sürünme testlerinden elde edilen genel sonuçlar Çizelge 3.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. 1500 °C, 0,2 MPa, 24 saat şartlarında yapılan sürünme testlerinin sonuçları (1700 °C’de sinterlenmiş numuneler kullanılmıştır).

(F*:Cihaz arızası nedeniyle 16. saatte deney durdurulmuştur)

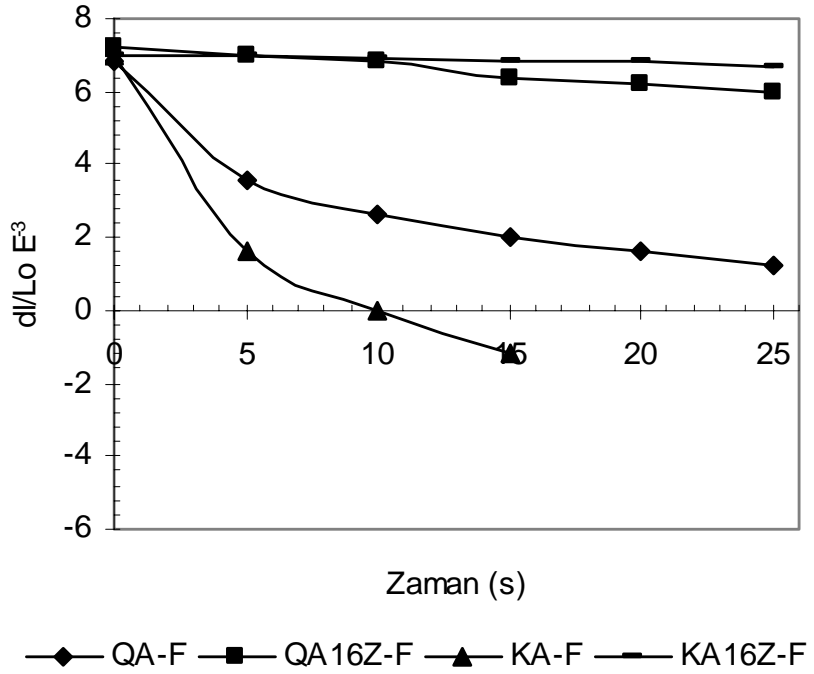
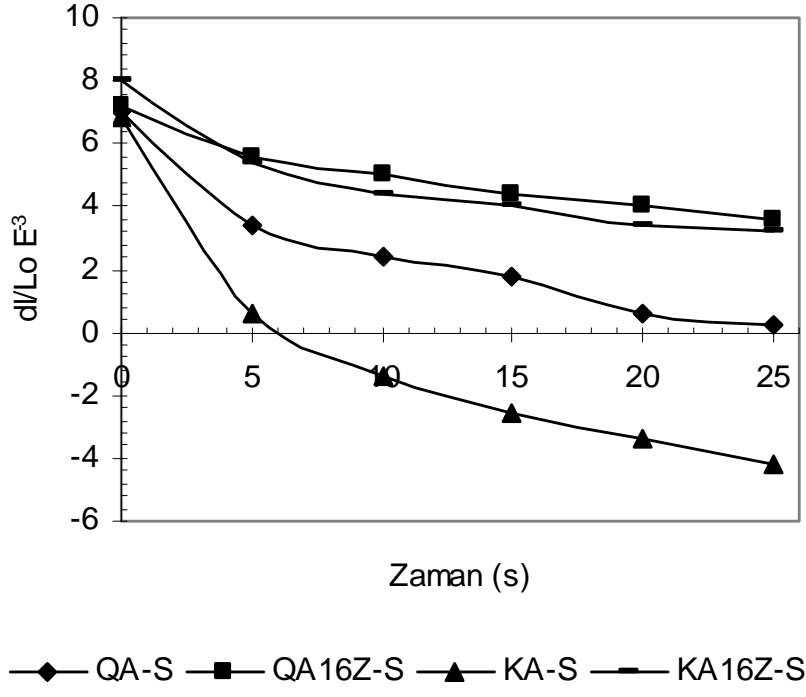
	Q A		QA 16Z		K A		KA 16Z	
	S	F	S	F	S	F	S	F
T _{maksimum} (°C)	1420	1464	1446	1450	1430	1484	1445	1461
dL _{maks.} (%)	0,676	0,721	0,734	0,764	0,710	0,731	0,784	0,719
Küçülme (%)								
15 saat	0,94	0,53	0,31	0,12	0,57	0,86	0,40	0,05
25 saat	1,11	0,61	0,40	0,17	0,70	---	0,49	0,07
Sürünme hızı (%/h)								
10-15 saat	-0,024	-0,014	-0,012	-0,004	-0,016	-0,017	-0,01	-0,002
14-24 saat	-0,017	-0,008	-0,009	-0,005	-0,013	----	-0,009	-0,002
% Görünür gözeneklilik	20,9	18,9	14,5	12,4	12,4	13,6	8,9	10,1

Çizelge 3.9 ve Şekil 3.40’da verilen zamana bağlı deformasyon grafiklerinden görüleceği gibi genel olarak ergimiş mullitten yapılan numuneler sinter mullitten yapılara göre daha yavaş sürünme davranışına sahiptir. Ergimiş mullit taneleri sinter mullit tanelerine göre daha az camsı faz ihtiva etmesi nedeniyle daha iyi sürünme direnci göstermiştir. Bununla birlikte, her iki taşıyıcı tane grubu numunelerde de artan ZrSiO₄ ilavesi ile sürünme hızlarının azaldığı tespit edilmiştir. Artan ZrSiO₄ miktarı ile refrakterlerin görünür gözeneklilik değerleri azalmaktadır. Azalan gözenek miktarına bağlı olarak tanelerin basınç kuvvetleri altında hareket edeceği alanlar ve deformasyon miktarı azalmaktadır. Bir başka deyişle artan yoğunlaşma etkisiyle sürünme davranışında iyileşme gözlenmektedir. KA tip bağlayıcıya sahip numuneler QA tip bağlayıcıya sahip

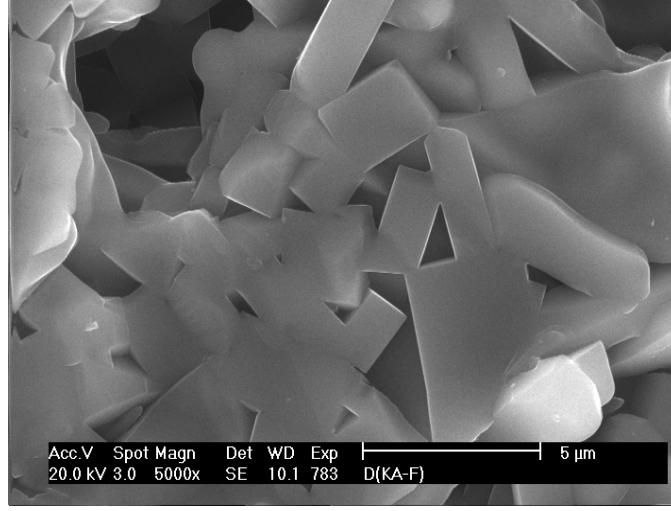
olanlara göre daha yavaş sürünme hızına sahip olduğu ölçülmüştür. KA tip bağlayıcı kullanıldığında oluşan iyi gelişmiş mullit yapısı ve azalan gözeneklilik bu tip bir sürünme davranışının nedenidir. QA tip bağlayıcılarda kuvars ve alumina arasındaki reaksiyon sonucu mullit oluşumu KA tip bağlayıcılara göre daha zordur. Reaksiyona girmemiş alumina taneleri yapı içerisinde kalabilmektedir. Yapı içerisinde alumina ile reaksiyona girmemiş kuvars tanelerinin oluşturduğu eriyik faz sürünme davranışının kötüleşmesine yol açan bir diğer nedendir.

ZrSiO₄ ilavesinin refrakter bünyenin yoğunlaşmasında yaratmış olduğu iyileşmenin yanında, içyapıda yaratmış olduğu etkiler de sürünme davranışının iyileşmesinde önemlidir. Zirkon'un sinterleme sıcaklığında parçalanmasıyla ortaya çıkan yüksek reaksiyon kabiliyetine sahip amorf silika, alumina ile birleşerek mullit fazını oluşturmaktadır. QA tip bağlayıcı içeren numunelere yapılan zirkon ilavesi ile bağlayıcı faz karışımında reaksiyon kabiliyeti düşük olan kuvars miktarı azalmaktadır. Bu ise mullitleşme yeteneği zayıf olan QA karışımlarında reaksiyona giremeyen kuvarsın yaratacağı eriyik faz miktarındaki artış riskini azaltmaktadır. Bu sayede QA tip numunelerde zirkon ilavesi ile sürünme davranışı iyileşmektedir. Mullit oluşumu ve eriyik faz miktarına bağlı olarak değişen sürünme direnci davranışı farklı çalışmalarda açıklanmıştır [92–94].

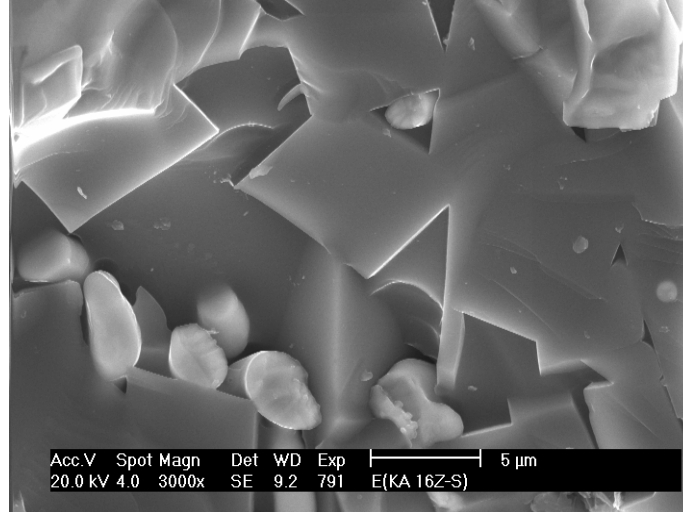
Mullit oluşumunun farklı mekanizmayla gerçekleştiği KA grubu numunelerde, ZrSiO₄ ilavesi ile bağlayıcı matristeki mullit taneleri arasında kalan eriyik faz bölgesi içinde kristal faz oranı artmaktadır. Zirkon'un termal parçalanması ile oluşan ZrO₂ taneleri mullit kristalleri arasında bulunan camsı faz bölgelerinde kristalleşmektedir (Şekil 3.41 (b)). Taneler arasında azalan eriyik faz miktarına bağlı olarak sürünme davranışı da iyileşmektedir.



Şekil 3.40. Farklı tip refrakter numunelerin zamana bağlı deformasyon akış eğrileri.



(a)



(b)

Şekil 3.41. KA-F (a) ve KA16Z-S (b) kodlu numunelerde taneler arası faz yapıları.

Refrakterlerde tane sınırları sürünme davranışını belirler. Tane sınırlarındaki eriyik fazın kullanım sıcaklığında akışkan hale gelmesi ve taşıyıcı tanelerin yük altında harekete geçmesiyle refrakterlerde sürünme hasarları meydana gelmektedir. Refrakterlerde sürünme davranışına difüzyon mekanizmasının etkili olduğu sürünmenin etkisi kısıtlıdır.

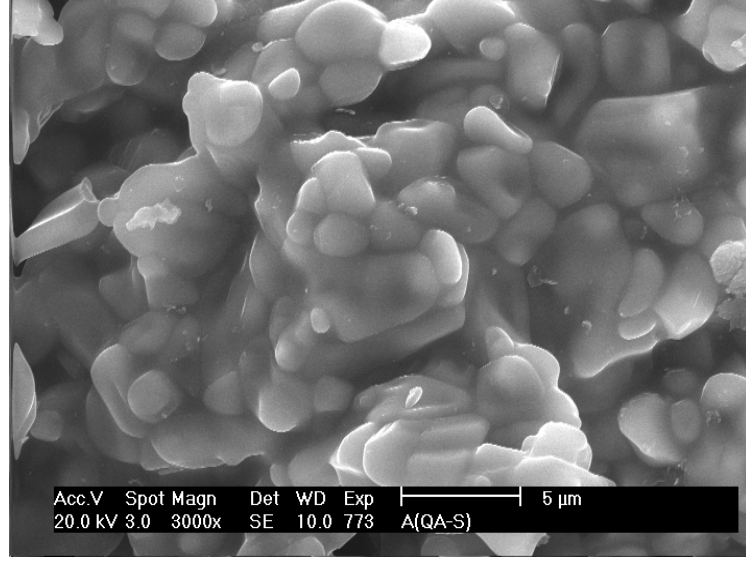
Refrakterlerde eriyik fazların taneleri ıslatma davranışı önemlidir. Eğer eriyik fazlar taneleri ne kadar çok ıslatıyorsa, tane-tane arasında meydana gelen bağlanma o kadar zayıf olmaktadır. Bu ise sürünme davranışını

kötüleştirmektedir. Islatma etkisinin daha az olduğu sıcaklıklarda sinterleme yapmak veya eriyik fazın kompozisyonunu değiştirerek ıslatma davranışını değiştirmek sürünme davranışını iyileştiren yöntemlerdir [79]. Bağlayıcı matris içerisindeki kristal fazların büyüklükleri arttıkça refrakterin sürünme direnci de iyileşmektedir [80, 95]. Refrakter içindeki kristal fazların büyümesi yüzey alanlarının küçülmesine neden olarak eriyik fazların taneleri ıslatmasını azaltmaktadır. Şekil 3.42 (a) ve Şekil 3.42 (b)'de farklı tip bağlayıcı fazdaki mullit kristal büyüklükleri karşılaştırılmıştır. QA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde (Şekil 3.42 (a)) 2–3 µm büyüklüğünde kristaller varken, KA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde 5 µm ve daha iri kristaller gözlenmektedir. Artan kristal büyüklüğü ile sürünme hızı da azalmıştır.

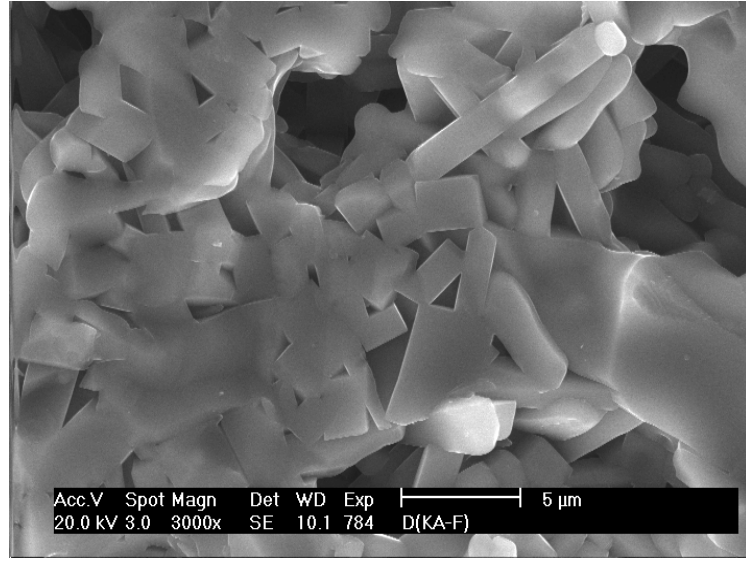
Bağlayıcı matriste kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (Çizelge 2.6) ve karışım miktarları (Çizelge 2.7) göz önüne alınarak, bağlayıcı karışımlarındaki toplam safsızlık oksit (Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O) miktarı hesaplanmıştır. KA grubu bağlayıcılarda kaolin nedeniyle yapı içerisinde ergitici karakterli oksit miktarı QA tipi bağlayıcılara göre daha yüksektir (Çizelge 3.10). Artan $ZrSiO_4$ ilavesi ile QA grubu kompozisyonlarda safsızlık miktarında artış olmaktadır. Buna karşın KA grubu numunelerde ise $ZrSiO_4$ ilavesine bağlı olarak azaltılan kaolin miktarına bağlı olarak toplam safsızlık miktarında azalma hesaplanmaktadır. KA tip refrakter numuneler iyi gelişmiş mullit oluşumuna ve düşük gözeneklilik nedeniyle QA tip numunelere göre daha düşük sürünme hızı göstermiştir (Çizelge 3.9). KA16Z-F numunesi diğer numuneler arasında en düşük deformasyonu göstermiştir (Şekil 3.43). Eriyik mullit kullanımı ile azalan eriyik faz ve zirkon ile birlikte kullanılan yüksek yoğunlaşma yeteneğine sahip KA tip bağlayıcı iyileşmiş deformasyon değerinin nedenidir.

Çizelge 3.10. Bağlayıcı faz kompozisyonlarında toplam safsızlık miktarı (%).

	QA	QA8Z	QA16Z	KA	KA8Z	KA16Z
Toplam Safsızlık (%)	0,148	0,181	0,228	1,22	1,094	0,968

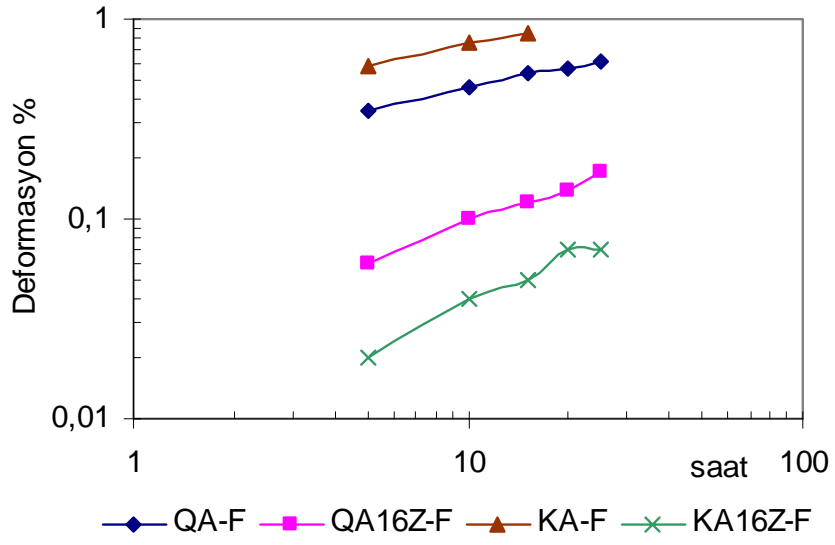
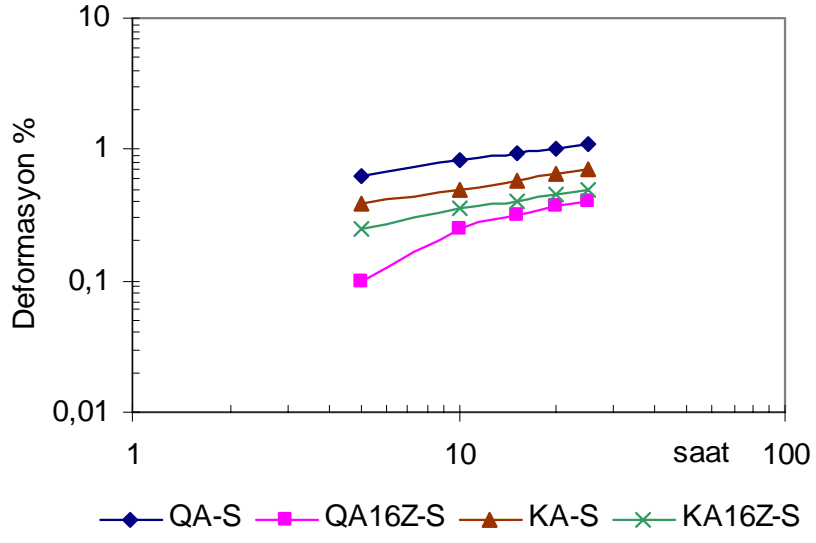


(a)



(b)

Şekil 3.42. QA (a) ve KA (b) tip bağlayıcı fazdaki mullit kristal büyüklükleri karşılaştırması.



Şekil 3.43. Farklı tip refrakter numunelerin zamana bağlı deformasyon grafikleri.

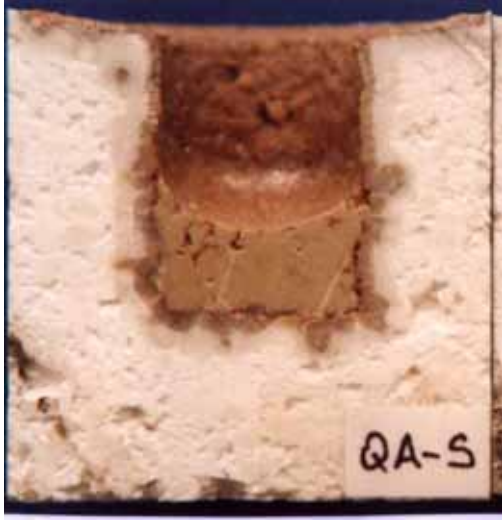
3.10. Korozyon Davranışı

Refrakter numunelerin korozyon davranışını belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları ana başlıklar halinde verilmiştir.

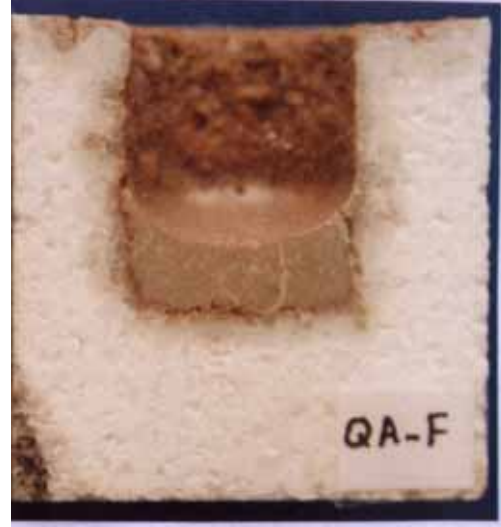
3.10.1 Refrakter Numunelerin Pota Curufuna Karşı Korozyonu

Yapılan görsel incelemelerde tüm numune serilerinde curufun sadece refraktere sınırlı miktarda sızdığı gözlemlenmiştir. Geri kalan curufun test sıcaklığının etkisiyle eridiği ve soğuma ile birlikte tekrar numune içinde katılaştığı görülmüştür. Curufa karşı yapılan korozyon testi sonunda numunelerde kopma veya parçalanma tipi hasarlar gözlemlenmemiştir. Korozyon numunelerin kesit fotoğrafları toplu olarak Şekil 3.44 ve Şekil 3.45’de gösterilmiştir.

Eriyik mullit tanelerini kullanıldığı numunelerde sinter mullit içeren numunelere göre daha az sızma derinliği gözlemlenmiştir. KA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde QA tip bağlayıcı kullanılanlara göre daha az sızma gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bağlayıcı faza yapılan $ZrSiO_4$ ilavesine bağlı olarak sızma derinliklerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.44 ve Şekil 3.45). $ZrSiO_4$ ilavesi ile meydana gelen yoğunlaşma etkisi curufun sızmasını engellemiştir. Curufun etkilediği bölgelerdeki farklı renkte görünen bölgeleri daha detaylı tanımlamak için optik mikroskop ile inceleme yapılmıştır.



(a)



(b)



(c)



(d)

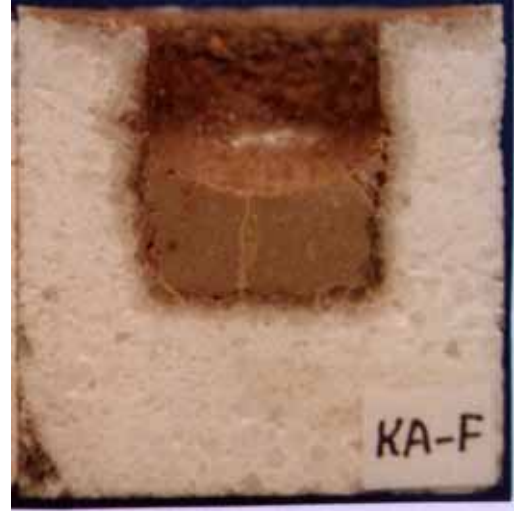
Şekil 3.44. QA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde korozyon test numunelerinin kesitleri.

- a: QA-S (%20,9)* c: QA16Z-S (%14,5)*
b: QA-F (%18,9)* d: QA16Z-F (%12,4)*

* Numunelerin gözenek miktarıdır



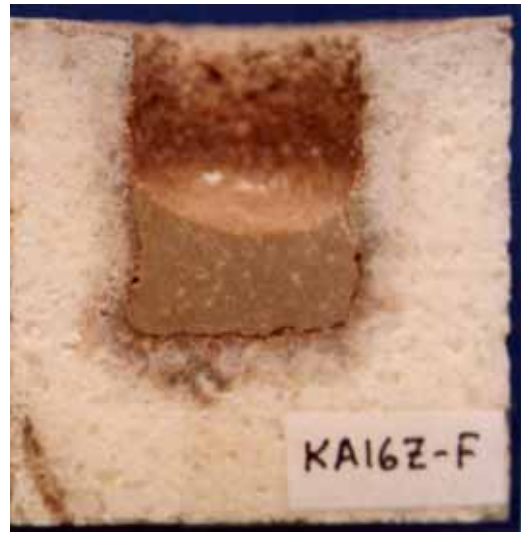
(a)



(b)



(c)



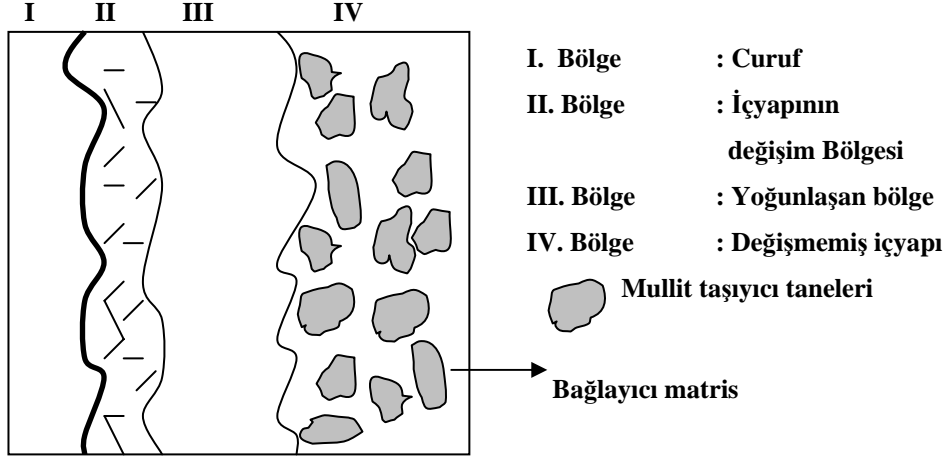
(d)

Şekil 3.45. KA tip bağlayıcı kullanılan numunelerde korozyon test numunelerinin kesitleri.

- a: KA-S (%12,4)* c: KA16Z-S (%8,9)*
b: KA-F (%13,6)* d: KA16Z-F (%10,1)*

* Numunelerin gözenek miktarıdır

İçyapı incelemesinde elde edilen sonuçları daha iyi yorumlamak ve tanımlamak amacıyla numunelerde meydana gelen reaksiyon bölgeleri şematik olarak bölgelere ayrılmıştır (Şekil 3.46). Farklı bölgelere ait içyapı görüntüleri Şekil 3.47’de gösterilmiştir.

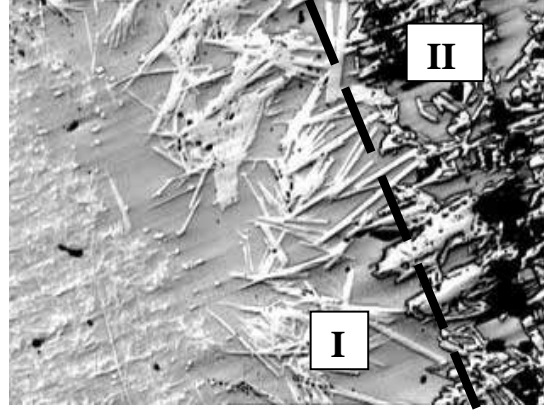


Şekil 3.46. Curuf atağı testinde numunede meydana gelen bölgelerin şematik gösterimi.

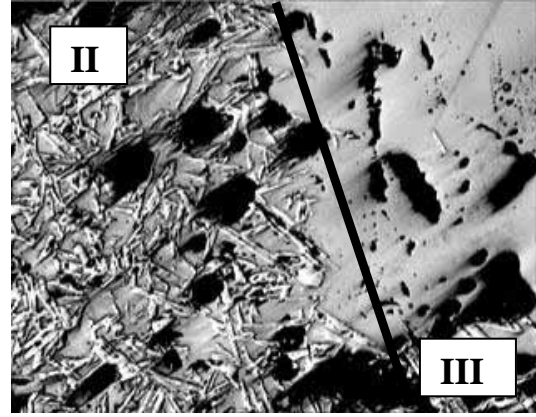
Şekil 3.47(a)’da curuf ve refrakter arasındaki ara yüzey görülmektedir (kesik çizgili hat). Şekilde görüldüğü gibi curufun refrakter ile temas bölgesinde de curufa doğru bir yapı değişimi söz konusudur. Temas bölgesinde curufun refraktere yakın bölgelerinde de yapı değişikliğinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Şekil 3.47(b)’de ise refrakterdeki temel yapının değiştiği bölge (II) ile yoğunlaşan bölge (III) arasındaki ara yüzey görülmektedir (sürekli çizgi).

Şekil 3.46’da şematik olarak gösterilen etkileşim bölgelerinin optik mikroskop ile ölçülen kalınlık değerleri Çizelge 3.11’de gösterilmiştir. Çizelge 3.6’da görüldüğü gibi yoğunlaşmanın en zayıf olduğu QA-S tip numunelerde oldukça yüksek derinlikte etkileşim bölgeleri varken, artan yoğunluk değerleri ile etkileşim derinlikleri azalmıştır. Aynı tip bağlayıcıda, eriyik mullit kullanımı sinter mullite göre etkileşim derinliklerini azaltmıştır. $ZrSiO_4$ ilavesi ile etkileşim derinliklerinde azalma kaydedilmiştir. Refrakterlerde bağlayıcı faz için kullanılan hammadde karışımlarının mullitleşme ve yoğunlaşma yeteneği curufun etkisini belirlemektedir. Mullit oluşturma ve yoğunlaşma yeteneği yüksek olan KA tipi

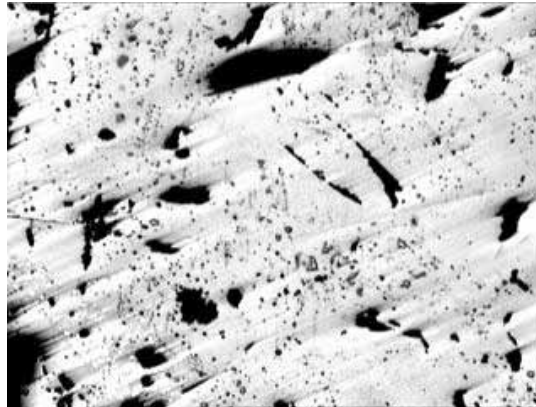
bağlayıcı kullanılan numunelerde etkileşim derinliği azalırken, mullitleşme yeteneği zayıf QA tipi numunelerde etkileşim derinliği artmaktadır.



(a) 200 µm



(b) 200 µm



(c) 200 µm

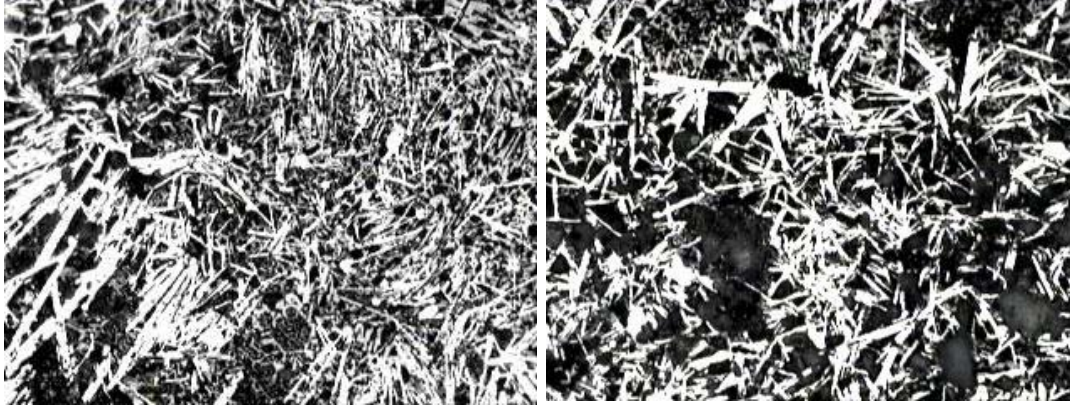
Şekil 3.47. Pota curufu ve refrakter arasında meydana gelen bölgelerin optik mikroskop görüntüleri. (dağlanmamış). (a): I ve II numaralı bölge ara yüzeyi , (b): II ve III numaralı bölge ara yüzeyi, (c): III numaralı yoğunlaşmış bölge.

Çizelge 3.11. Refrakter-Curuf etkileşimi sonucu oluşan farklı bölgelerin genişlikleri.

Numune tipi	II. Bölge genişliği (μm)	III. Bölge genişliği (μm)
QA-S	2000–3000	3000–3500
QA-F	140–160	200–260
QA16Z-S	80–160	320–360
QA16Z-F	80–120	280–340
KA-S	120–160	160–200
KA-F	40–120	160–200
KA16Z-S	80–100	120–140
KA16Z-F	60–80	Yoğunlaşan bölge gözlemlenemedi

Eriyik mullit kullanılan numunelerde eriyik mullitin masif yüzeylerinin daha az gözenekli olması ve curufun eriyik mullit tanesini daha zor ıslatması nedeniyle daha az sızma gerçekleşmiştir. Bağlayıcı faza yapılan ZrSiO_4 ilavesinin getirmiş olduğu yoğunlaşma etkisi ile etkileşim derinlikleri daha da azalmıştır.

Pota curufu atağına karşı yapılan testlerde curuf ve refrakter arasında meydana gelen bölgelerde polarize mikroskop ile parlak yüzey incelemesi yapılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 3.48 ve Şekil 3.49’da gösterilmiştir.



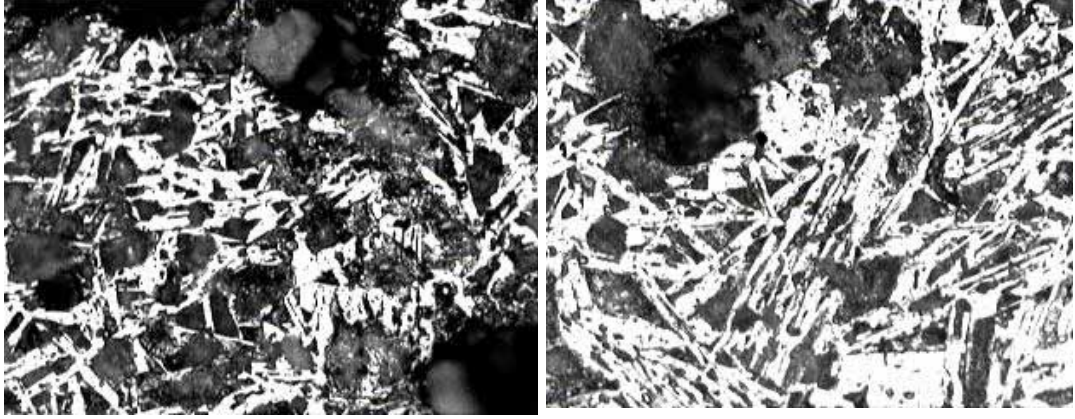
QA-F

100 μm

QA-S

100 μm

Şekil 3.48. QA grup numunelerde II Bölgeden elde edilen görüntüler. (Dağlama şartları: %7 HF, Oda sıcaklığı, 1 dakika).



KA-F

100 µm

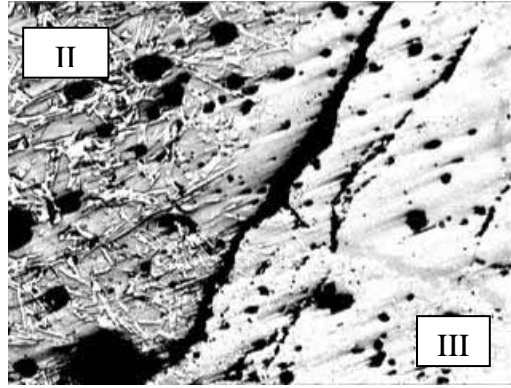
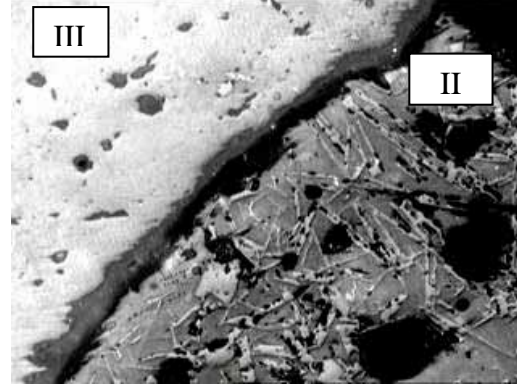
KA-S

100 µm

Şekil 3.49. KA grup numunelerde II Bölgeden elde edilen görüntüler. (Dağlama şartları: %7 HF, Oda sıcaklığı, 1 dakika).

Yukarıdaki şekillerden de görüleceği gibi, curufun refrakter ile etkileşime girerek refrakter-curuf ara yüzeyinden refraktere doğru mikro yapıyı değiştirdiği gözlemlenmektedir (II Bölge). Şekil 3.48 ve Şekil 3.49'da görüldüğü gibi sinter veya eriyik tane kullanımına göre bu bölgede oluşan yeni fazların morfolojileri de değişik olmaktadır. QA tip bağlayıcı içeren numunelerde KA tip numunelere göre daha ince yapıli kristallerin varlığı gözlemlenmiştir. Çizelge 3.6'de görüleceği gibi curuf ve refrakter arasındaki etkileşim bölgelerinin derinlikleri de birbirlerinden farklıdır. II. bölgede gözlemlenen içyapı şekli mullit refrakterlerin yüksek korozyon direnci ve mekanizması hakkında bir fikir vermektedir. Refraktere sızan curuf ile refrakter arasında meydana gelen yeni fazın şekli daha sonraki sızmayı engelleyici bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Zirkonyada da gözlemlenen ve zirkonyaya yüksek korozyon direnci kazandıran bu tip iç içe geçmiş morfoloji mullit refrakterlerin yüksek korozyon direncinin başlıca nedeni olabilir. II. bölge (İçyapı değişim bölgesi) ve III. bölge (yoğunlaşan bölge) arasında tüm numunelerde söz konusu ara yüzey boyunca aralıklarla ve sürekli şekilde çatlak oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.50). Bu tip çatlak oluşumu mullit refrakterlerde meydana gelecek korozyonda kabuklanmanın da etkin mekanizma olduğunu göstermektedir. Kabuklanmanın gerçekleşebilmesi için iki ayrı bölge arasındaki termal genişleme katsayıları arasında fark olması gereklidir. Buradan da

anlaşılacağı gibi II. bölgede yeni bir faz gelişimi söz konusudur. Termal genişleme davranışı farklı iki bölge ara yüzeyinde soğuma esnasında meydana gelen gerilimler çatlak oluşumuna neden olmaktadır.



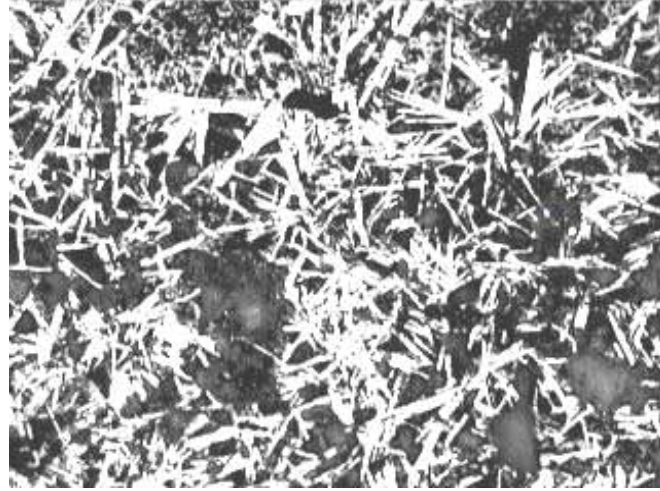
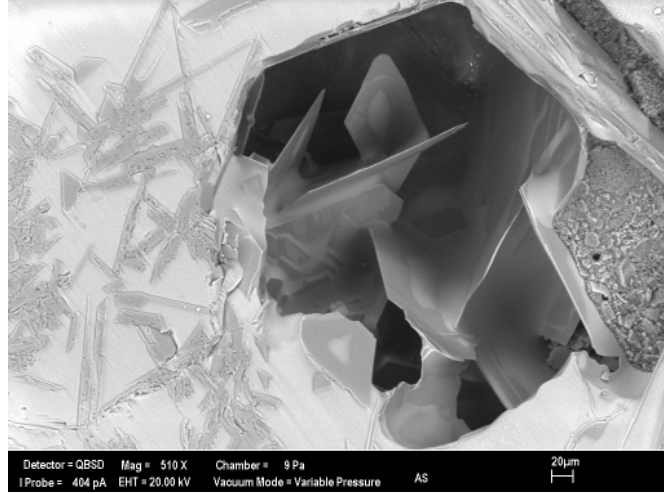
200 μm

Şekil 3.50. İçyapı değişim bölgesi ve yoğunlaşan bölge arasında meydana gelen çatlakların içyapı görüntüleri.

Daha önce yapılan optik mikroskop incelemelerinde (Şekil 3.47, Şekil 3.48, Şekil 3.49) elde edilen bulgular neticesinde, korozyon testi sonucu refrakterde oluşan farklı bölgeler Şekil 3.46'da gösterildiği gibi bölümlendirilmiştir. SEM incelemesi ile oluşan bu farklı bölgelerin daha detaylı olarak incelenmesi ve korozyon mekanizmasının anlaşılması amaçlanmıştır.

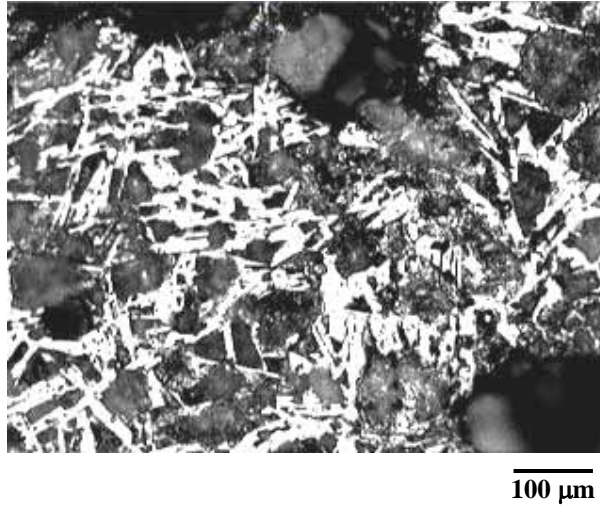
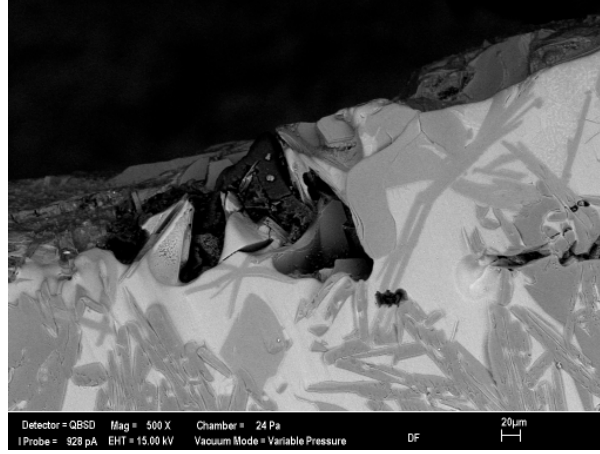
Şekil 3.51 ve Şekil 3.52'de QA-Sinter ve KA-Eriyik numunelerinin korozyon testi sonucu 2 numaralı etkileşim bölgesinin yapısı gözlenmektedir.

Şekilden de görüleceği gibi optik mikroskop incelemesinde iğnesel olarak gözlenen fazın plaka halinde olduğu tespit edilmiştir.



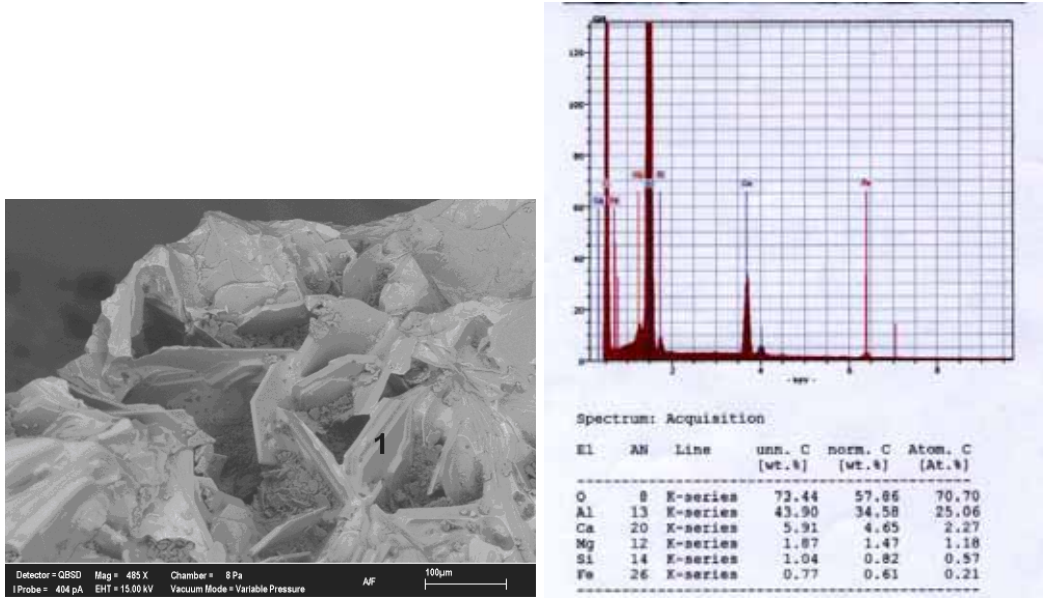
100 µm

Şekil 3.51. QA-Sinter numunenin II numaralı etkileşim bölgesinin SEM ve optik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması.

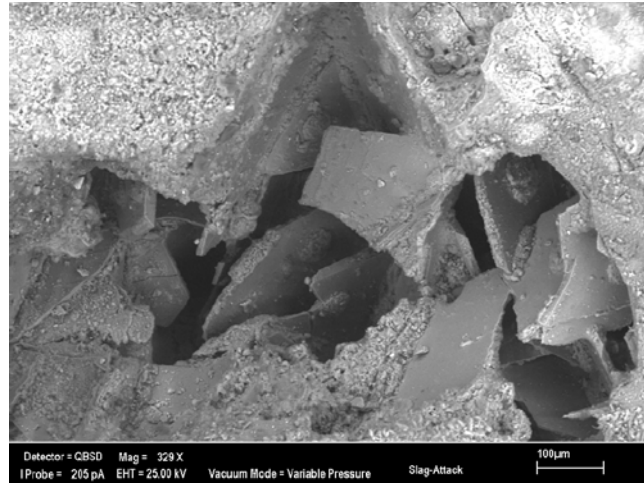


Şekil 3.52. KA-Eriyik numunesinin II numaralı etkileşim bölgesinin SEM ve optik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması.

QA-F numunesinde plaka şeklindeki yapıda EDX analizi yapılmıştır. Şekil 3.53’de analiz yapılan bölge (1 ile işaretlenmiş bölge) ve analiz gösterilmiştir. Yapılan analizlerde curuf tarafına yakın yerlerde oluşan plaka şekline sahip yapının Al_2O_3 ve CaO ’ten meydana geldiği tespit edilmiştir. EDX analizindeki oksitlerin miktarı ve görüntüdeki hegzagonal şekilli plakalar, yapının $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA_6) fazına benzer bileşimde olduğunu göstermektedir. Oluşan plaka şekilli fazın kalınlığı numune tipinden bağımsız olarak değiştiği de gözlemlenmiştir (Şekil 3.54).



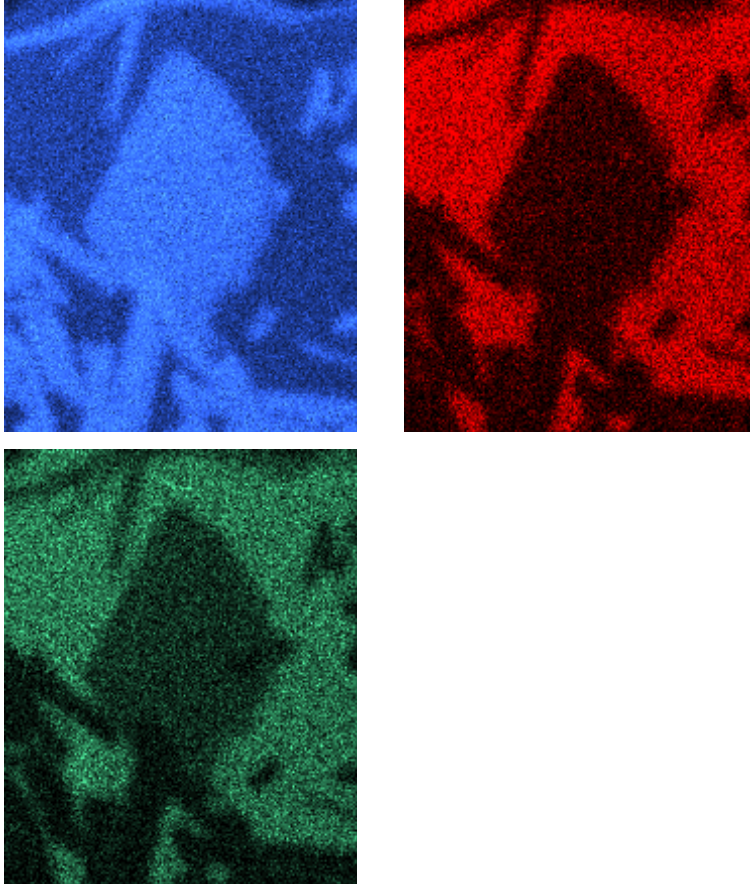
Şekil 3.53. QA-F numunesinde II numaralı etkileşim bölgesindeki plaka şekilli fazın EDX analizi.



Şekil 3.54. II numaralı etkileşim bölgesindeki plaka şekilli yapı görüntüsü.

Curuf ile temas bölgesinin en önünde refrakter karakterli CA_6 fazının oluşumu ve bu fazın iç içe geçmiş yapısı curuftan gelecek olan atağın bloke edilmesinde önemli faktör olduğu düşünülmektedir. Yüksek Alüminalı refrakterlerde curuf atağı sonrası CA_6 fazının oluşumu daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir [96]. İki numaralı etkileşim bölgesindeki fazları tanımlamak

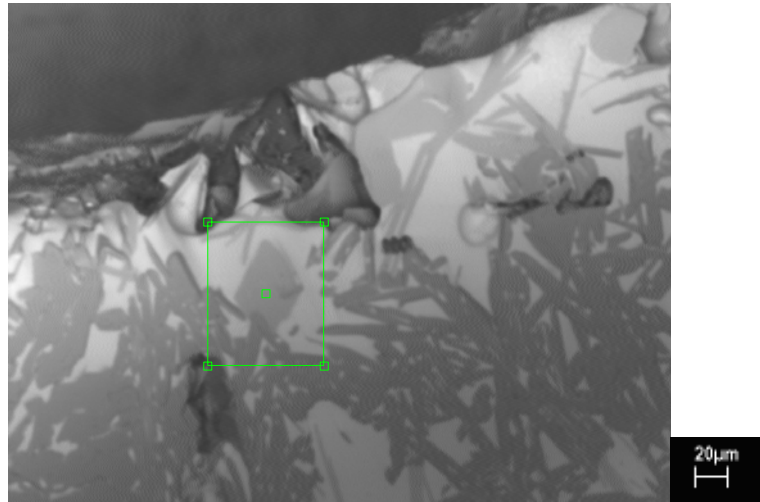
amacıyla haritalama yöntemi ile Ca, Si ve Al elementlerinin dağılımları incelenmiştir (Şekil 3.55).



Al (mavi)

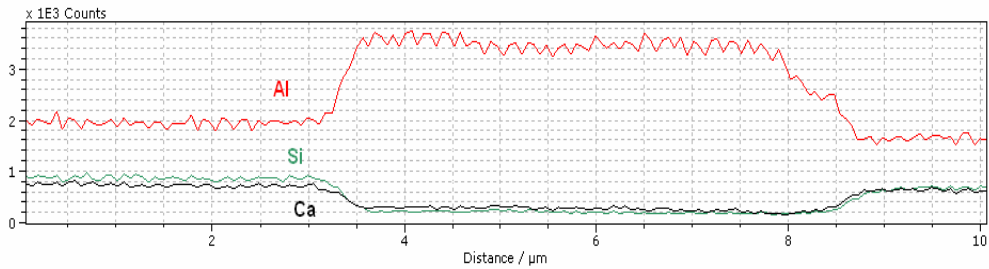
Si (kırmızı)

Ca (yeşil)



Şekil 3.55. II numaralı etkileşim bölgesindeki fazda haritalama incelemesi.

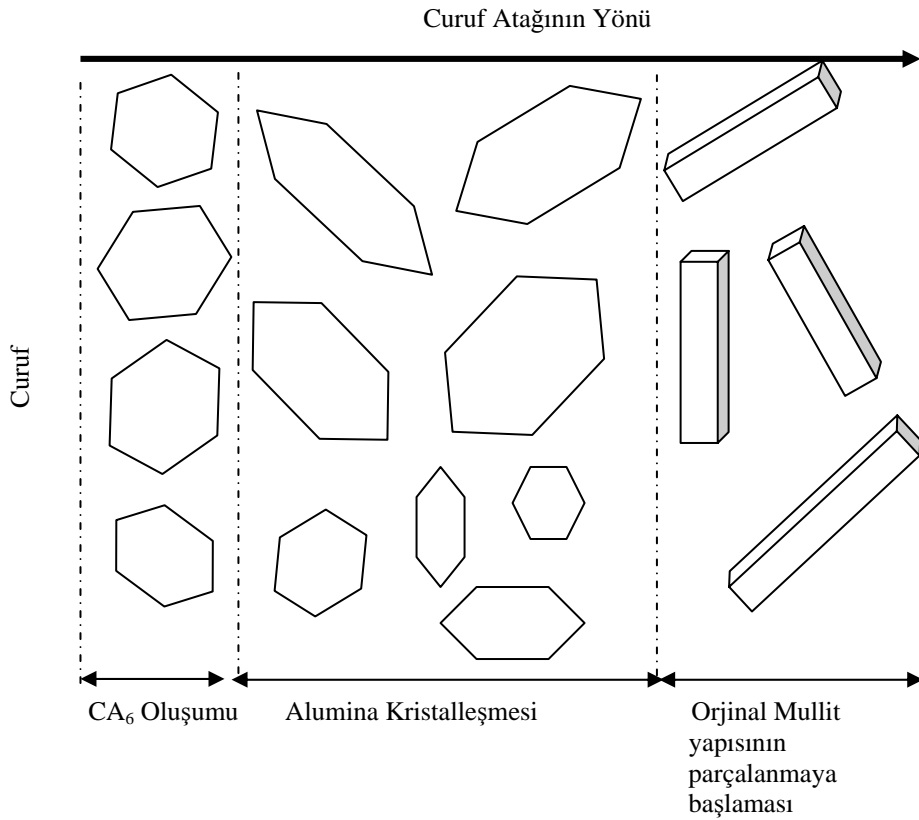
Şekil 3.55’de görüleceği gibi merkezdeki koyu renkli fazın başlıca Al elementince zengin olduğu gözlemlenmektedir. Seçilmiş olan bölgede Ca ve Si elementlerinden gelen sinyaller oldukça zayıftır. Bununla birlikte bölgeyi çevreleyen fazda ise Ca ve Si elementlerinin yoğun olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. Yine aynı bölgede yapılan çizgi analizi ile Al, Ca ve Si elementlerinin değişimleri incelenmiştir. Şekil 3.56’da görüldüğü gibi merkezdeki siyah fazın Al elementince zengin olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 3.56. II numaralı etkileşim bölgesindeki fazda çizgi analizi incelemesi.

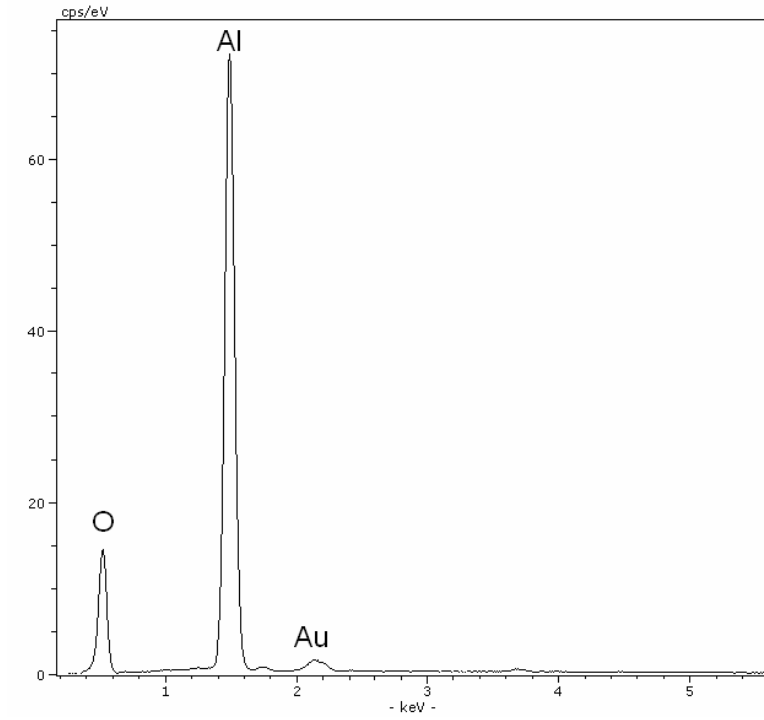
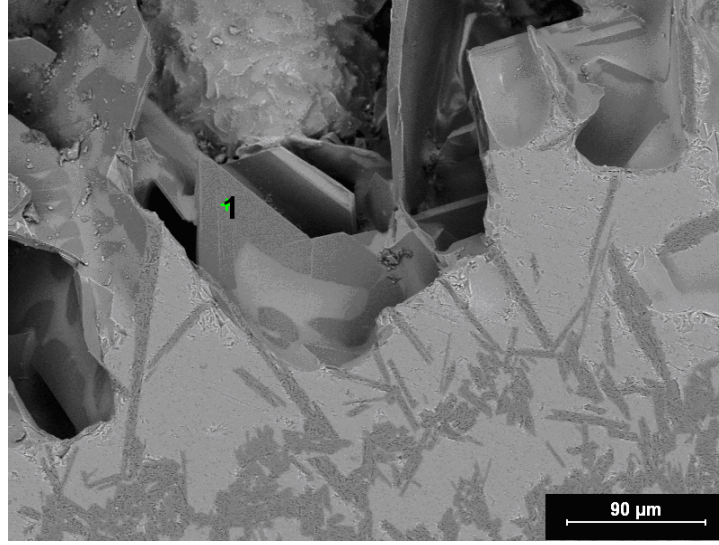
II numaralı bölgede yapılan haritalama ve çizgi analizleri sonucunda plaka şekline sahip yapıların tamamının CA_6 kompozisyonundan oluşmadığı sonucuna varılmıştır. Özellikle gözeneklilik oranı yüksek olan QA-S ve QA-F numunelerinde refrakterin curufa temas eden yüzeylerine yakın bölgelerde CA_6 fazının varlığı EDX analizleri ile gözlemlenirken, yoğun olan diğer numunelerde CA_6 yapısına rastlanmamıştır. Bu durum göstermektedir ki, sızmanın daha fazla

olduğu numunelerde curuf tarafına yakın bölgelerdeki alumina curuftan gelen yeterli derecedeki CaO ile test sıcaklığında reaksiyona girerek CA_6 kristallerini oluşturmaktadır. Gözenekli numunelerde meydana gelen sızmanın şiddetinin yoğun refrakter numunelerden daha fazla olması potansiyel olarak daha fazla curufun (bir başka deyişle daha fazla CaO) refrakterle reaksiyona girmesine neden olmaktadır. Elde edilen bulgular ışığında mullit yapısının curuf atağının etkisiyle değişime uğraması şematik olarak Şekil 3.57’de gösterilmiştir.



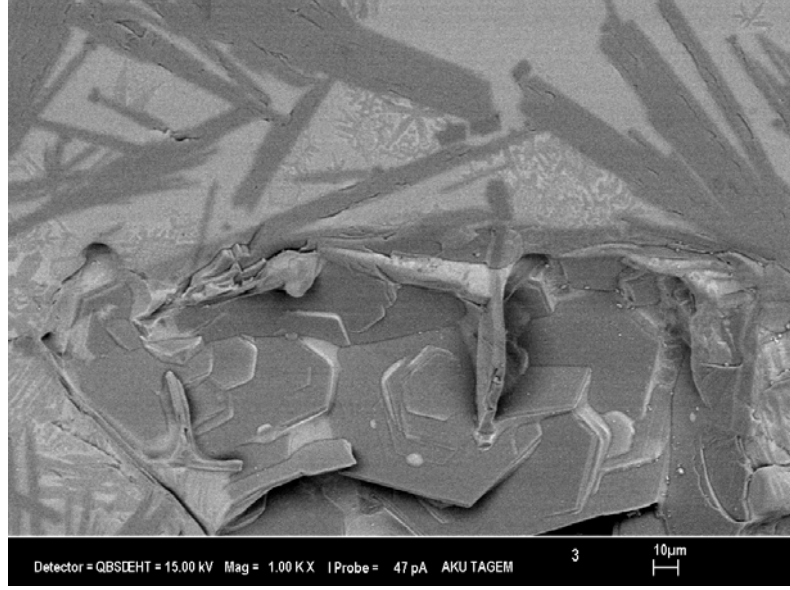
Şekil 3.57. Mullit yapısının curuf atağının etkisiyle değişiminin şematik gösterimi

II numaralı bölge içerisinde yoğunlaşan bölge tarafına yakın yerde oluşan plaka şekline sahip yapıların (1 ile işaretli bölge) aluminyum oksit olduğu görülmüştür (Şekil 3.58).



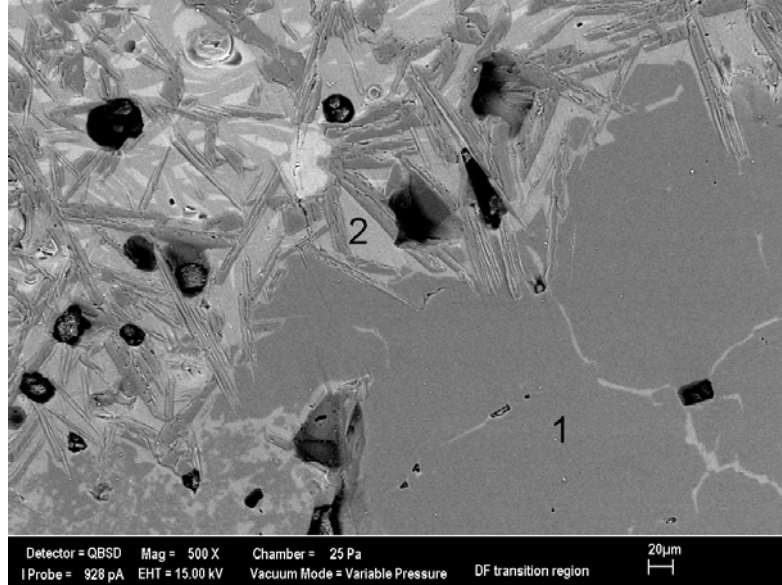
Şekil 3.58. II numaralı bölge içindeki plaka yapıların EDX analizleri.

II numaralı bölge içindeki plaka şekline sahip yapıların hegzagonal şekilleri de hegzagonal kristal kafesine sahip alüminanın kristalleşmesini işaret etmektedir (Şekil 3.59).



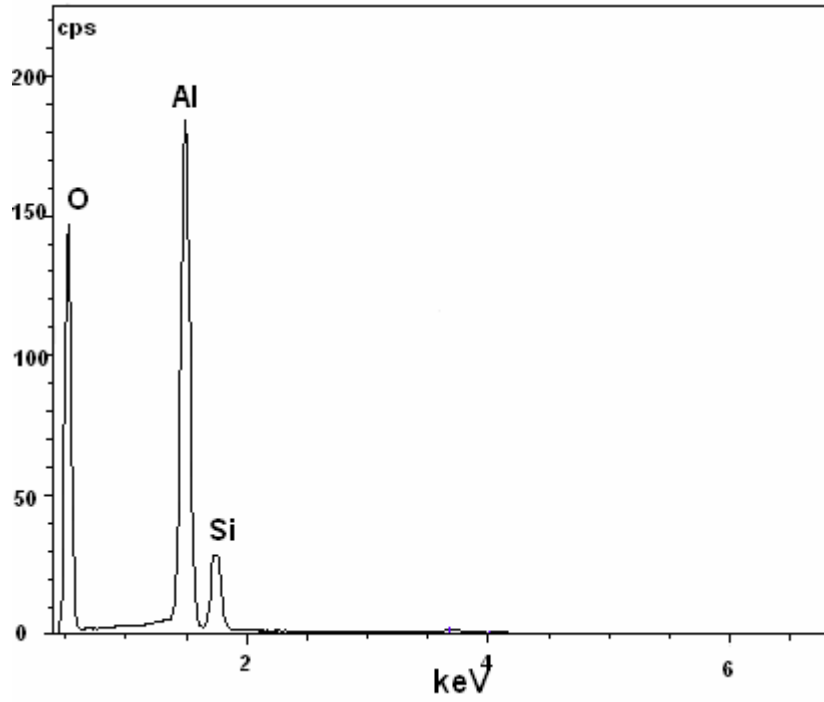
Şekil 3.59. II numaralı bölge içinde hegzagonal şekle sahip kristal gelişimi.

II numaralı etkileşim bölgesinden III numaralı etkileşim bölgesine (yoğunlaşan bölge) olan geçiş Şekil 3.60’da gösterilmiştir.



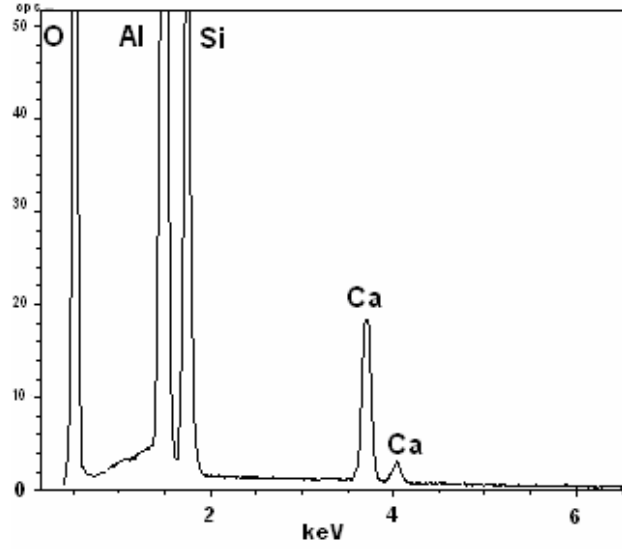
Şekil 3.60. II ve III numaralı etkileşim bölgesinin (yoğunlaşma bölgesi) görüntüsü.

Şekil 3.60’da 1 ile işaretli yoğunlaşan bölgede yeni bir faz oluşumu görülmektedir. Bölgenin mullit fazından oluştuğu EDX analizinden görülmektedir (Şekil 3.61).

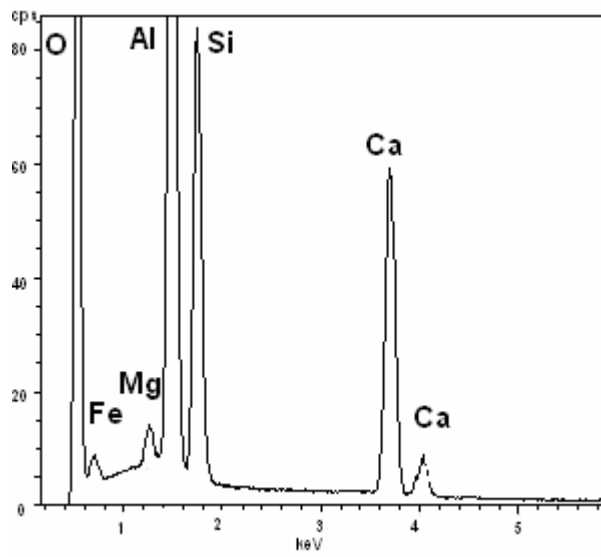
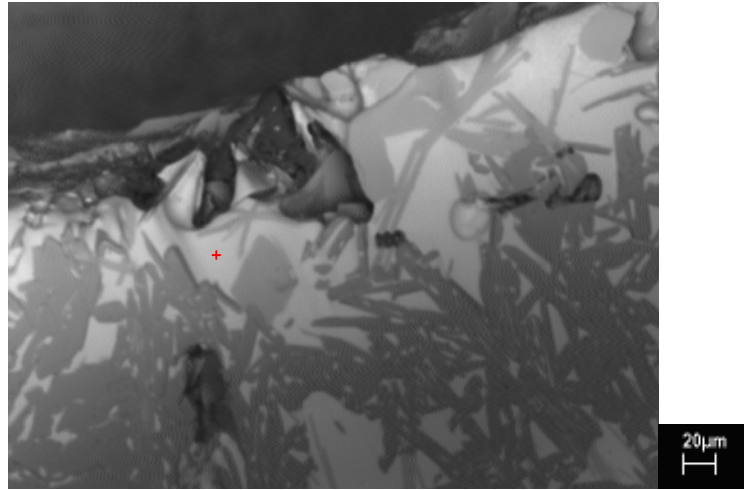


Şekil 3.61. Yoğunlaşan bölgenin EDX analizi (1 işaretli bölge).

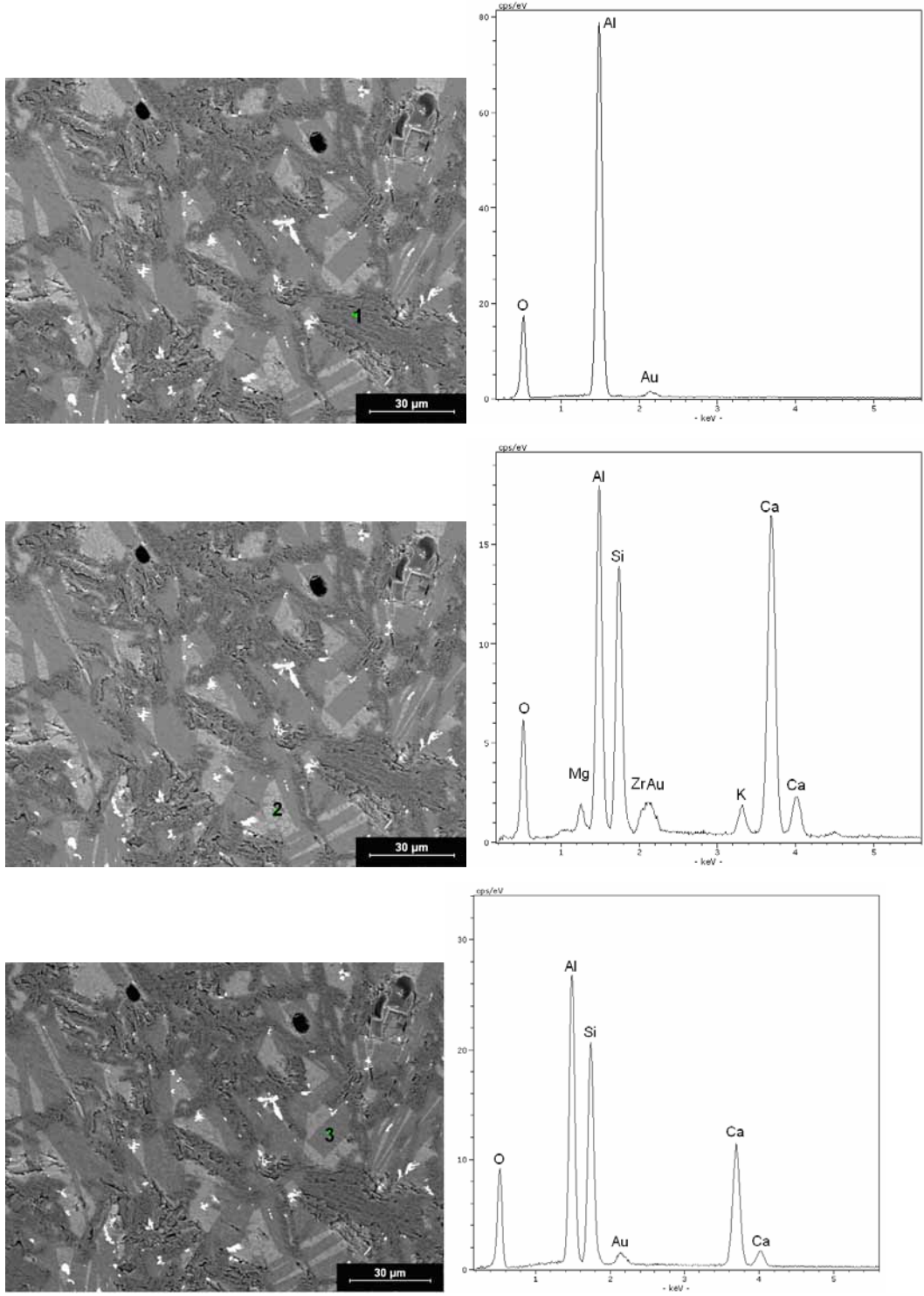
Curufa yakın bölgelerdeki camsı fazda yapılan EDX analizlerinde, Ca elementinin miktarının yoğunlaşan bölgeye yakın yerdeki camsı fazda bulunan Ca elementinin miktarından daha fazla olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.60'da 2 ile işaretli bölge ve curuf ile temas eden bölgeye yakın yerden alınan EDX analizleri Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'de gösterilmiştir. Curuf ile temas eden bölgeden içeri doğru ilerledikçe camsı fazdaki kalsiyum miktarlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Fakat II numaralı etkileşim bölgesinde iğnesel yapılar arasında yapılan detaylı incelemeler sonucunda bu bölgelerin aluminadan oluştuğu sonucuna varılmıştır (Şekil 3.64). Plaka şeklinde gelişen alumina kristalleri analiz yüzeyi altında kalarak, camsı fazın görünümünü değiştirmektedir.



Şekil 3.62. Şekil 3.60'daki 2 ile işaretli bölgenin EDX analizi.

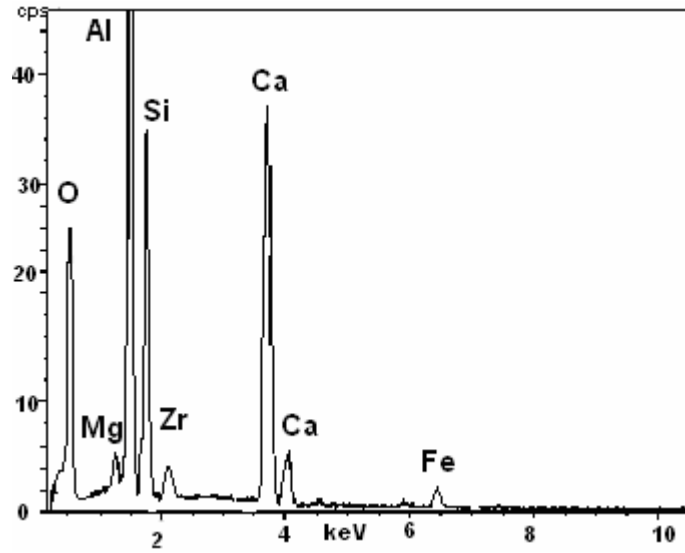
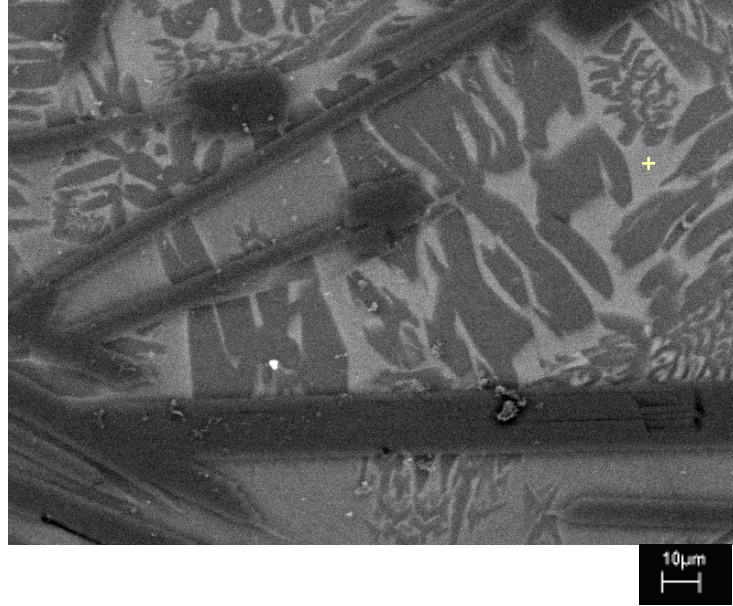


Şekil 3.63. Curuf ile temas eden bölgeye yakın camsı fazda EDX analizi.



Şekil 3.64. II numaralı etkileşim bölgesinde farklı koyuluktaki bölgelerin EDX analizleri.

Sinterleme sonrasında bağlayıcı faz içerisinde bulunan zirkonun parçalanmasıyla oluşan ZrO_2 'nin II numaralı etkileşim bölgesindeki camsı faz içerisinde çözülmüş olarak bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.65).



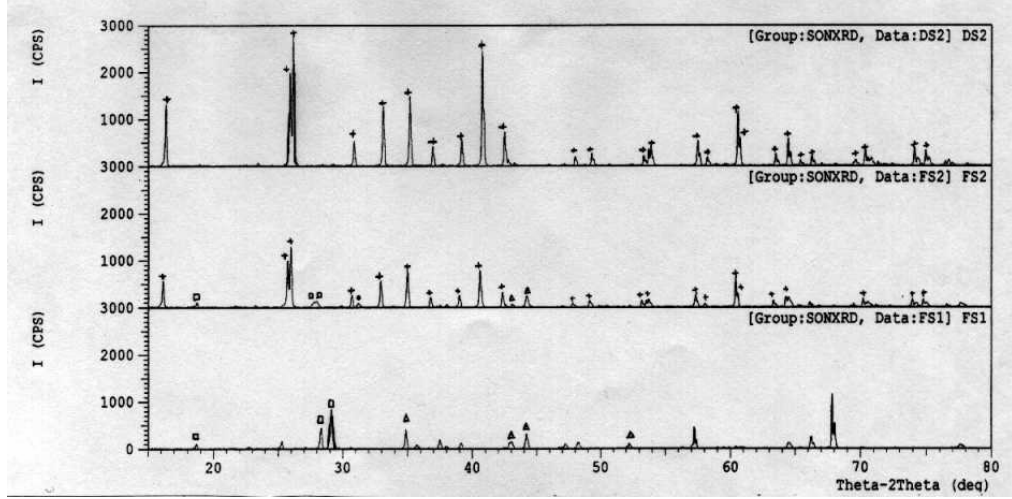
Şekil 3.65. KA16Z-F numunesinde II numaralı etkileşim bölgesindeki camsı fazın EDX analizi.

Korozyona uğramış numunelerde meydana gelen farklı etkileşim bölgelerini mineralojik içeriğini tespit etmek için XRD analizi yapılmıştır. Etkileşim alanının oldukça küçük olması nedeniyle toz numune elde etmek

güçtür. Bu nedenle alınan ince kesit boyunca katı numunede analiz yapılması uygun görülmüştür.

Farklı bölgelerin mineralojik içeriğini görmek için aşındırma yolu ile numuneyi inceltme yolu seçilmiştir. Fakat korozyona uğramış numunelerden alınmış olan ince kesitlerin mekanik olarak bütünlüğünü aşındırma işlemi esnasında koruması mümkün olmamıştır. Aşınma işlemi esnasında ince kesitler dağılmıştır. Ancak yüksek yoğunlaşma yeteneğine sahip KA16Z tip bağlayıcı ve sinter tip taneden oluşan seriden numune çıkartma imkânı olmuştur. Yoğunlaşma bölgesi (III numaralı bölge), yoğunlaşma bölgesinden II nolu bölgeye geçiş ve II nolu bölgenin curuf ile temas ettiği bölgede inceleme yapma imkânı olmuştur. Elde edilen analizler aşağıda verilmiştir (Şekil 3.66). Analizlerde de görülmüştür ki, yoğunlaşan bölge tamamen mullit fazından meydana gelmektedir. Yoğunlaşan bölgeden curuf ile temas eden bölgeye kadar yeni fazların oluştuğu ve geliştiği XRD analizlerinde gözlemlenmektedir. Fakat oluşan içyapıların morfolojik yapıları nedeniyle hangi fazlara ait olduğunu tespit etmekte zorluklarla karşılaşmıştır.

Oluşan yeni fazların CA_6 , anortit (Kart no: 76-0948), gehlenit (Kart no: 79-1726) olduğu düşünülmektedir. Fakat bazı piklerin karşılık geldiği mineraller tespit edilememiştir. SEM incelenmesi sonucu etkileşim bölgesinin curufa yakın bölgelerinde gözlenen plaka şekle sahip ve CA_6 kompozisyonuna benzer yapıların varlığı, XRD analizlerinde de gözlenmiştir (Şekil 3.66). Fakat EDX analizleri sonunda gözlenen ve aluminadan oluştuğu düşünülen yapıların varlığına XRD analizi yapılabilen bölgelerde rastlanamamıştır.



Şekil 3.66. Farklı reaksiyon bölgelerinin XRD analizleri.

- Anortit
- Gehlenit
- + Mullit
- Δ CaO.6Al₂O₃ (hibonit)

DS2: KA-Sinter numune (yoğunlaşan bölge analizi)

FS2: KA16Z-Sinter numune (yoğunlaşan bölgeden II numaralı etkileşim bölgesine geçiş)

FS1: KA16Z-Sinter numune (II numaralı etkileşim bölgesinin curufa yakın kısmı)

3.10.2 Mullitin fazının curuf ve CaCO₃ ile reaksiyonu

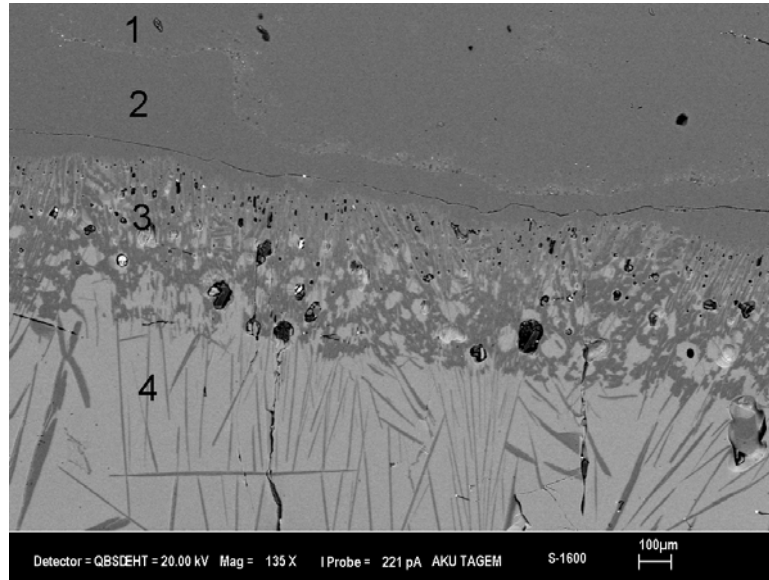
Refrakterin curuf ile etkileşimi sonucu oluşan bölgelerde yapılan ilk SEM çalışmasının ardından, yoğunlaşan bölge ve plaka şekilli kristalleri daha iyi tanımlamak amacıyla ikinci bir çalışma daha yapılmıştır. Bununla birlikte etkileşim mekanizmasını daha iyi anlamak amacıyla saf mullit numunelerinin kullanıldığı bir diğer deney tasarlanmıştır. Bu amaçla saf mullit numuneleri curuf ve CaCO₃ ile reaksiyona sokulmuş ve oluşan bölgeler incelenmiştir.

Mullit kimyasal karakter bakımından asidik refrakterler grubuna dâhil edilmektedir. Fakat yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle bazik karakterli eriyiklere (curuf gibi) karşı olan direnci ilginçtir. Bu nedenle yoğun mullit numunesinin CaO ile zengin pota curufu ve CaCO₃ ile reaksiyonu incelenmiş, reaksiyon sonrası meydana gelmiş bölgeler analiz edilmiştir.

Bu amaçla tablet şeklinde preslenmiş öğütülmüş curuf ve CaCO₃ yüksek saflıktaki mullit numuneleri üzerine konarak 1600 °C'de reaksiyona girmeleri sağlanmıştır. 10 °C/dakika hızla ısıtılan fırın 1600 °C'de 1 saat tutulduktan sonra

soğumaya bırakılmıştır. Mullit-pota curufu ve mullit-CaCO₃ reaksiyon çift numuneleri daha sonra içyapı incelemesi için hazırlanmıştır. Şekil 3.67’de görüleceği gibi mullit-curuf reaksiyon çiftinde 4 temel bölge oluştuğu gözlenmiştir.

Saf mullit-curuf reaksiyon çiftinde meydana gelen bölgeler mullit refrakter ve pota curufu arasında meydana gelen bölgelerle benzerlik göstermektedir. Fakat yoğunlaşan bölgenin derinliğinin saf mullit-curuf reaksiyon çiftinde daha az olduğu gözlenmiştir.



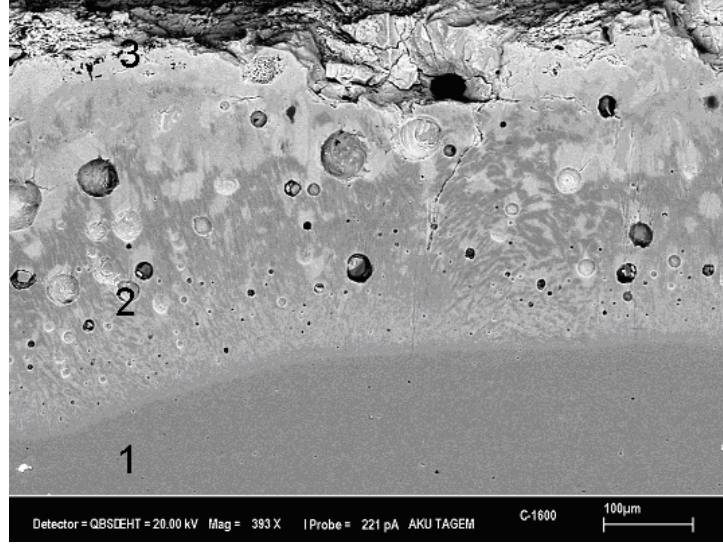
Şekil 3.67. Mullit-Curuf reaksiyon çiftinde oluşan bölgeler (1.Orijinal yapı 2. Yoğunlaşan bölge, 3.İçyapı değişim bölgesi, 4. Curuf).

Saf mullit-CaCO₃ reaksiyon çifti incelendiğinde ise yoğunlaşan bölge gözlemlenmemiştir (Şekil 3.68). Mullitin CaCO₃ ile reaksiyonunun curufa göre daha az olduğu görülmüştür. İçyapı değişim bölgeleri karşılaştırıldığı zaman curuf ile reaksiyona giren numunede daha kalın bir başka deyişle daha fazla malzeme curuftan etkilenmiştir. Şekil 3.67’de (mullit-curuf) reaksiyon bölgesi yaklaşık 300 µm iken Şekil 3.68’de (mullit-CaCO₃) bu bölgenin kalınlığının yaklaşık 100 µm olduğu ölçülmüştür. Bu ise mullitin parçalanmasında atak eden malzemedeki CaO miktarından çok beraberinde reaksiyona girecek diğer bileşiklerin de (SiO₂, Na₂O, K₂O v.b.) önemli olduğu sonucuna varılmıştır. CaO ile birlikte SiO₂, Na₂O, K₂O gibi diğer oksitlerin varlığı yoğunlaşan bölgenin kalınlığını arttırmaktadır (Çizelge

3.12). Reaksiyona giren malzemelerin kimyasal içeriklerinin yanında mullitin gözenekliliği de yoğunlaşan bölgenin kalınlığını etkileyen önemli etken olduğu sonucuna varılmıştır.

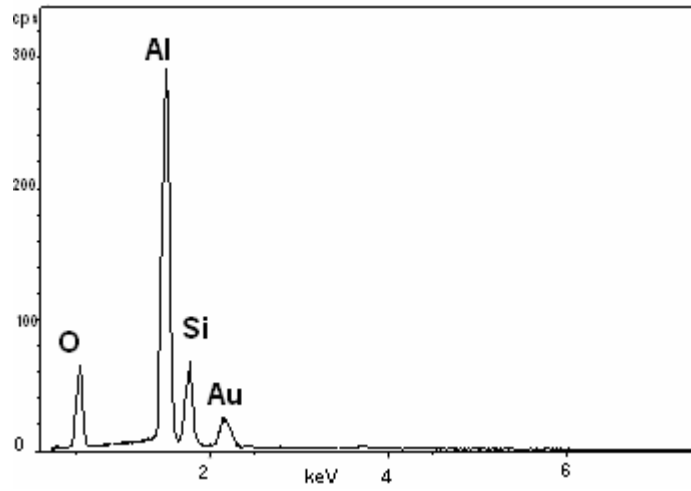
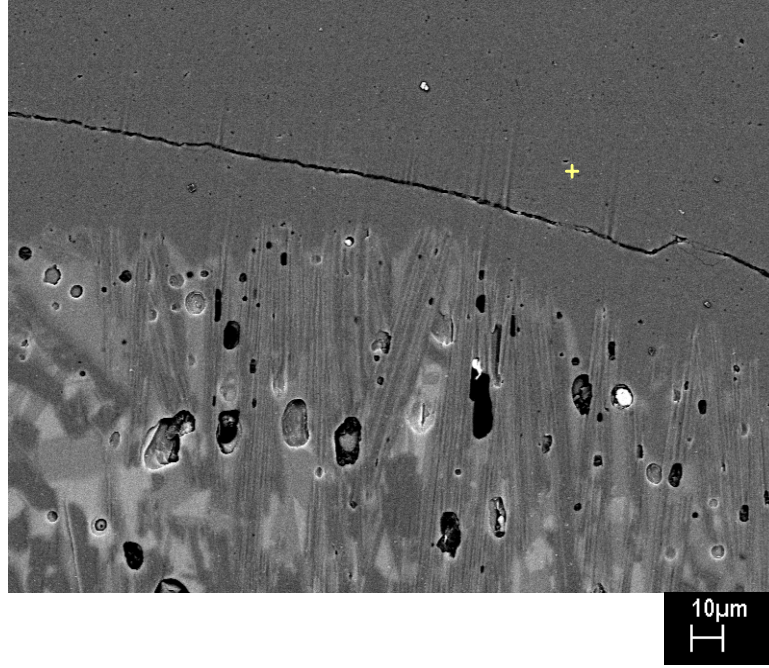
Çizelge 3.12. Farklı reaksiyon çiftlerinde yoğunlaşan bölge kalınlıkları.

Reaksiyon çifti	Yoğunlaşan bölge kalınlığı (μm)
Refrakter-Curuf* (2,46 gr/cm ³ QA-S)	3000–3500
Refrakter-Curuf** (2,67 gr/cm ³ KA-S)	120–140
Mullit-Curuf	50–150
Mullit-CaCO ₃	----



Şekil 3.68. Mullit-CaCO₃ reaksiyon çiftinde oluşan bölgeler.(1. Orijinal yapı 2. İçyapı değişim bölgesi 3. CaO bölgesinin başlangıcı)

Yoğunlaşan bölgede yapılan EDX analizine göre bu bölgenin mullit kompozisyonuna benzer yapıda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.69). Bu gözlem mullit refrakterlerde gözlenen yoğunlaşan bölgenin analizi ile benzerlik göstermektedir.

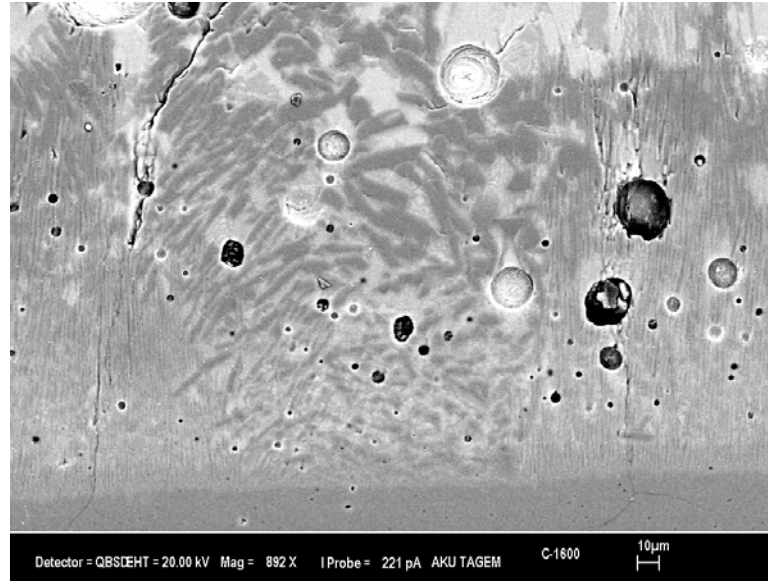


Şekil 3.69. Mullit-curuf reaksiyon çiftinde yoğunlaşan bölgenin EDX analizi.

Mullit'in CaO ile zengin curuf ve saf CaCO₃ ile 1600 °C'de reaksiyonu sonucunda mullitin bozunuma uğradığı, mullit ve curuf arasında aluminaca zengin fazın kristallendiği gözlemlenmiştir (Şekil 3.70 ve Şekil 3.71).

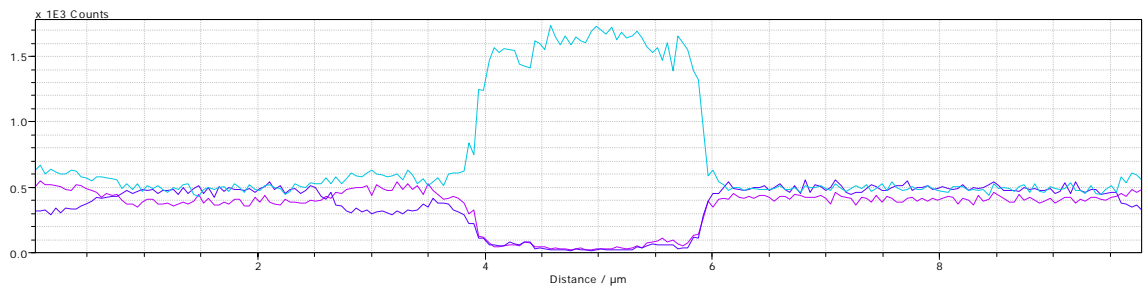
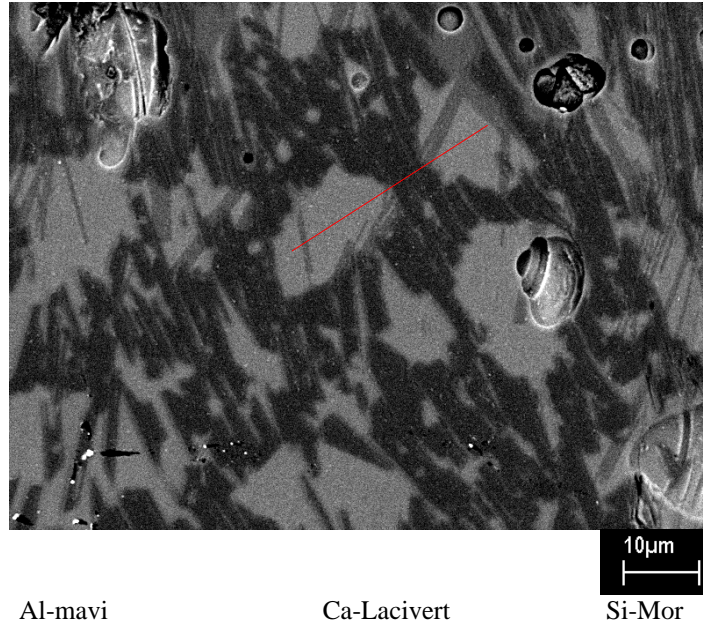


Şekil 3.70. Mullit-Curuf reaksiyonu sonucu oluşan bölgeler.

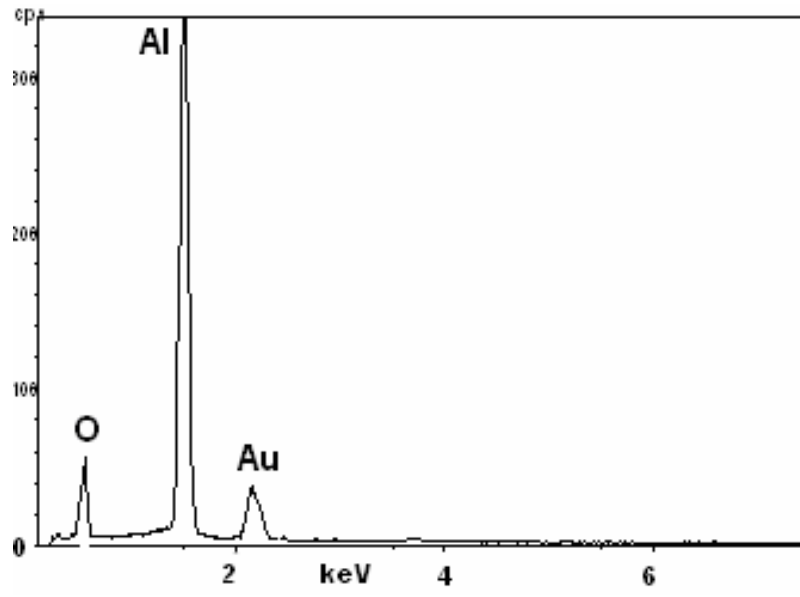
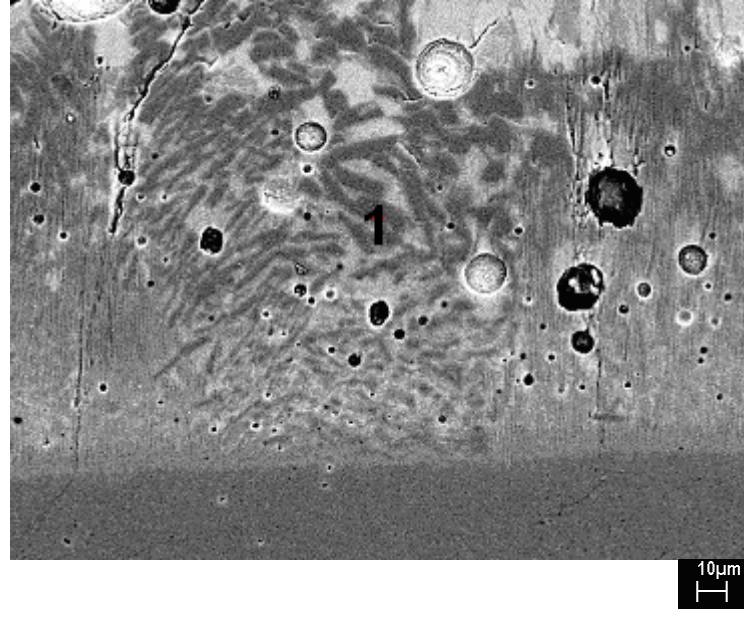


Şekil 3.71. Mullit-CaCO₃ reaksiyonu sonucu oluşan bölgeler.

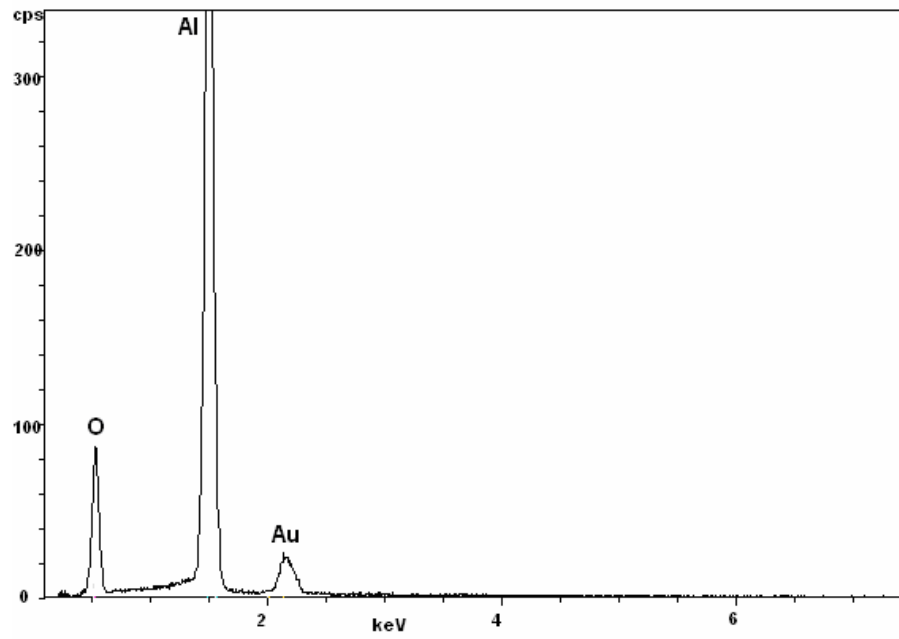
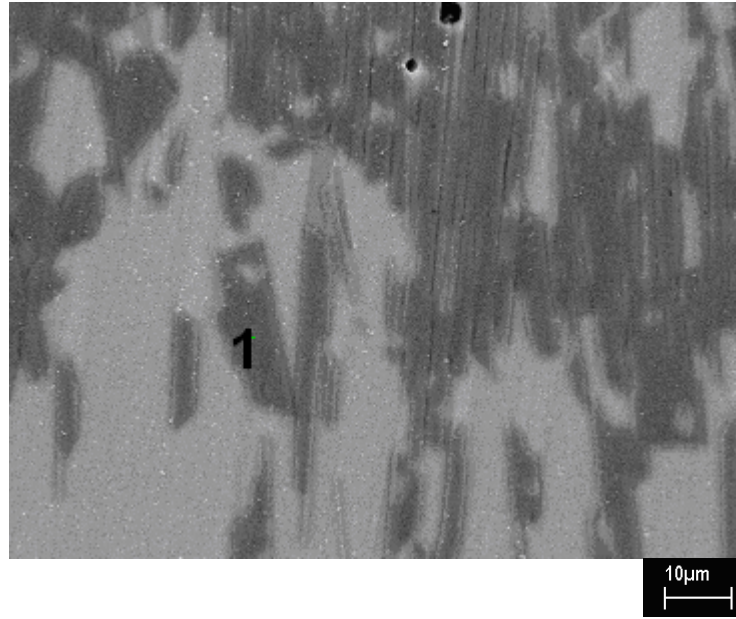
Kalsiyumca zengin pota curufunun yüksek sıcaklıkta refraktöre karşı olan atağı sonrası yapılan EDX çizgi ve nokta analizleri sonucunda, curufun mullitin kuvvetli asidik bileşeni olan SiO_2 'yi çözerek sonuçta alüminyum içeriği zengin bölgelerin oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Benzer oluşum CaCO_3 ile yapılan deneylerde de gözlemlenmiştir. EDX analizleri (nokta ve çizgi) ile alüminyumca zengin bölgeler analiz edilmiştir (Şekil 3.72, Şekil 3.73 ve Şekil 3.74).



Şekil 3.72. Curuf atağı sonucu oluşan bölgelerde EDX analizleri (curuf-mullit).

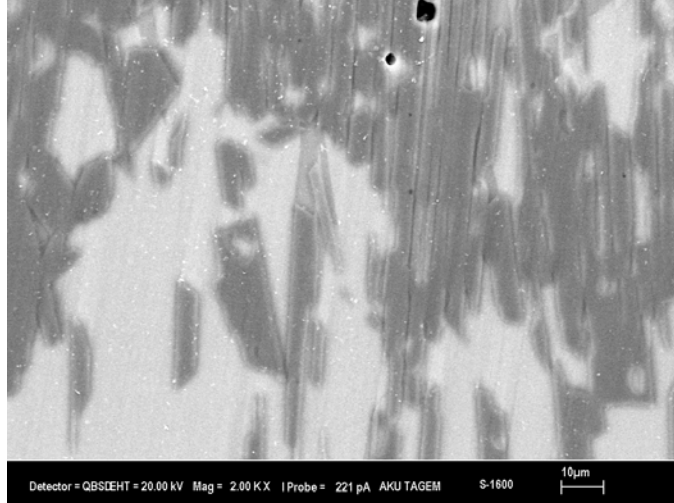


Şekil 3.73. Mullit- CaCO_3 reaksiyon çiftlerinde oluşan aluminaca zengin bölgenin (1 ile işaretli) EDX analizleri.

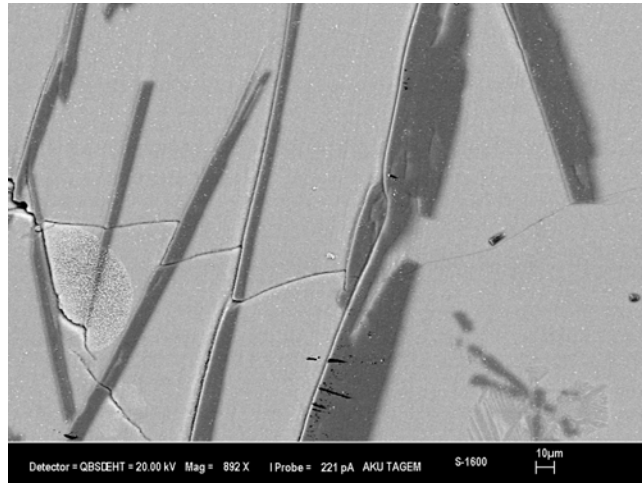


Şekil 3.74. Mullit-Pota Curufu reaksiyon çiftlerinde oluşan aluminaca zengin bölgenin (1 ile işaretli) EDX analizleri.

Mullit'e yakın bölgelerde oluşan alüminyumca zengin bölgeler eşeksenliye yakın iken (Şekil 3.75) curuf tarafına doğru daha boy/en oranı yüksek şekle sahip alüminyumca zengin bölgelerin (Şekil 3.76) oluştuğu tespit edilmiştir.

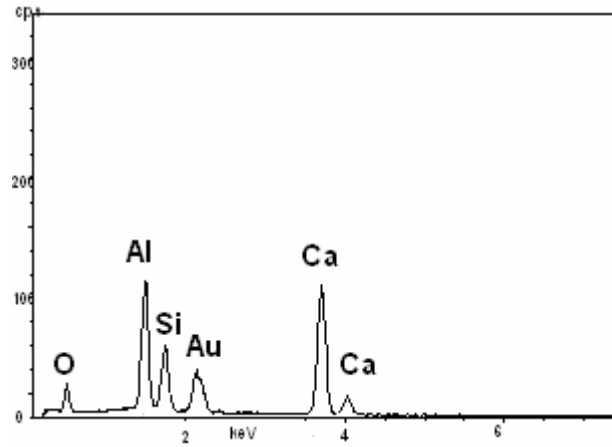
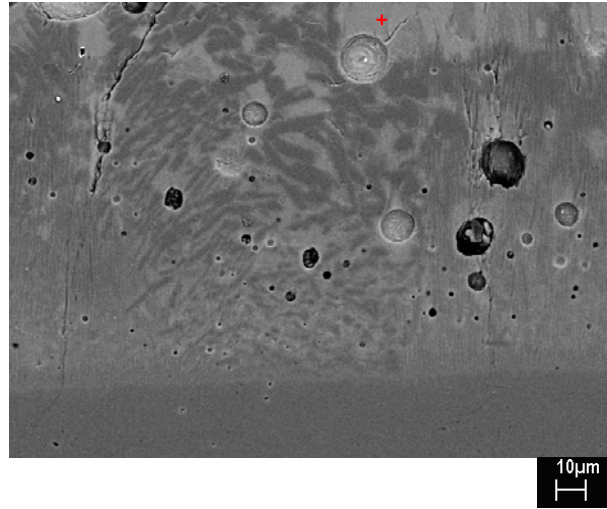


Şekil 3.75. Mullite yakın bölgede aluminaca zengin bölge yapısı (koyu renkli bölge).

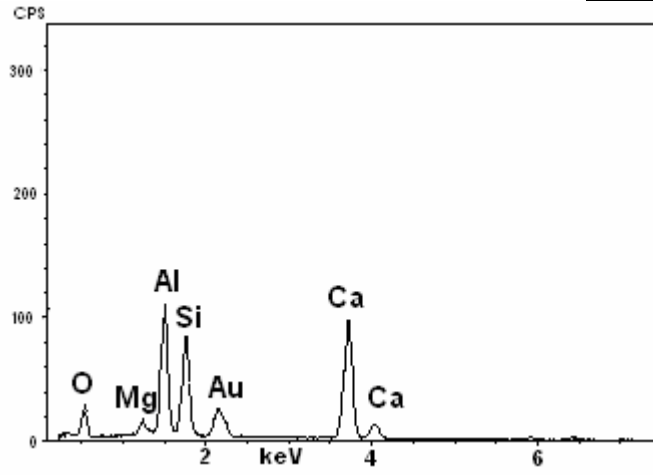
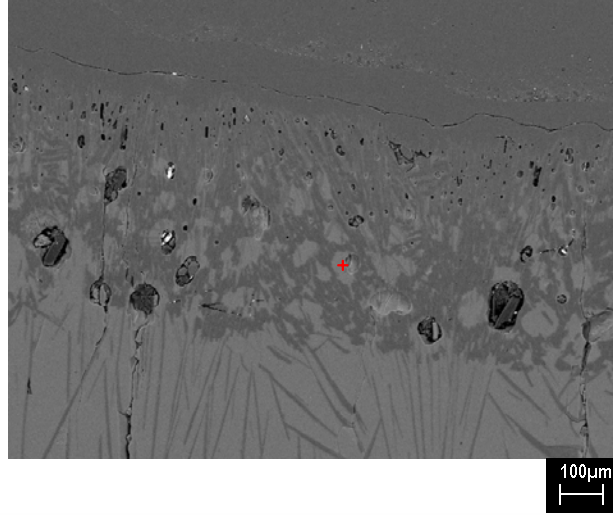


Şekil 3.76. Curufa yakın bölgede aluminaca zengin bölge (koyu renkli bölge) yapısı.

Alüminyumca zengin bölgeler arasında kalan açık renkli bölgeler her iki reaksiyon çiftinde de benzer kompozisyona sahip olduğu gözlemlenmiştir. Mullit-curuf reaksiyon çiftinde oluşan açık renkli bölgenin SiO_2 içeriği bakımından daha zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu ise curufun daha yüksek SiO_2 içeriğinden kaynaklanmaktadır. Şekil 3.77’de görüldüğü gibi bu bölgelerin Al_2O_3 , SiO_2 ve CaO içerdiği tespit edilmiştir. Curuf içerisindeki MgO safsızlığına bağlı olarak mullit-curuf çiftinde az miktarda MgO tespit edilmiştir (Şekil 3.78).



Şekil 3.77. Mullit- CaCO_3 reaksiyon çiftlerinde oluşan camsı fazın EDX analizleri.



Şekil 3.78. Mullit-Pota Curufu reaksiyon çiftlerinde oluşan camsı fazın EDX analizleri.

CaCO_3 ile yapılan deneylerde meydana gelen alüminyumca zengin bölgelerin çoğunun eşksenliye yakın şekle sahip oldukları gözlemlenmiştir. CaO ile birlikte diğer oksitlerin (MgO , Na_2O , K_2O) bulunması mullit-curuf reaksiyon ikilisinde alüminyumca zengin bölgelerin iğnesel olarak kristalleşmesine neden olmaktadır.

Mullit'in CaO ile zengin malzemelerle meydana gelen etkileşimi sonucu ortaya çıkan aluminaca zengin bölgeler refrakterlik göz önüne alındığında mullit fazından daha iyi olduğu düşünülebilir. Mullitin korozyonuna neden olan malzeme ile temas ettiği ara yüzeylerde oluşan alüminanın nötr karakterli oksit olduğu göz önüne alındığında, ara yüzeyde korozyona dayanıklı bir faz oluştuğu söylenebilir. Bu davranış mullitin yüksek korozyon dayanımını açıklamaktadır. Al_2O_3 ve $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 'in kalsiyum-alumina-silikat tip curuf tarafından

çözünmesini araştırılmış ve mullitin bu tip curuf içinde çözünmesinin aluminadan daha hızlı olduğunu tespit edilmiştir [97]. Yapılan deneyler göstermiştir ki, mullitin CaO içeriği yüksek malzemelerle olan reaksiyonu neticesinde alumina fazı oluşmaktadır. Bu nedenle reaksiyonun ilk aşamasında hızlı gerçekleşen mullit bozunumu, mullitten daha yavaş çözünen alumina fazının oluşumu ile yavaşlayacağı söylenebilir. Ancak alumina ve mullitin termal genleşme katsayıları arasındaki fark ($\alpha_{\text{mullite}} \sim 4,5-5,5 \times 10^{-6}\text{K}$ and $\alpha_{\text{alumina}} \sim 8-10 \times 10^{-6}\text{K}$ [78]) göz önüne alındığında, bu farkın yoğunlaşan bölge ile reaksiyon bölgesi arasındaki çatlakların oluşmasının temel nedeni olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon bölgeleri arasında çatlak oluşumu AZS ve AZ potaları ile yüksek fırın curufu arasında yapılan korozyon testlerinde de gözlenmiştir [97].

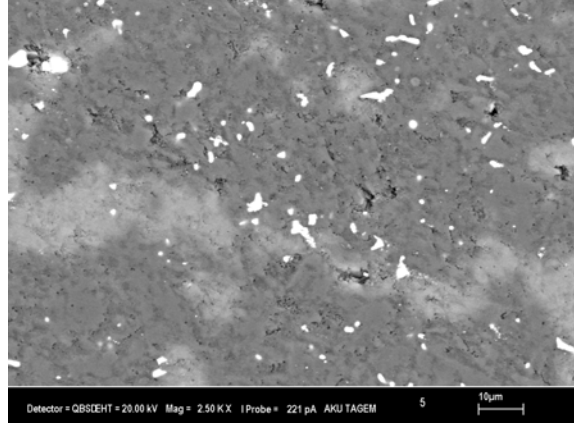
3.10.3 Yoğunlaşan bölgenin analizi

Yoğunlaşan bölgenin yapısını daha iyi ortaya koymak ve tanımlamak için curuf ile etkileşime girmiş numunelerden parlak kesitler hazırlanmıştır. Numunelere daha sonra 1450 °C'de 1 saat (10 °C/dakika ısıtma hızı) fırında bekletilerek termal dağlama uygulanmıştır. Dağlama sonrası refrakterdeki yoğunlaşan bölgenin yapısı Şekil 3.79'da gösterilmiştir. Yoğunlaşan bölge içerisinde tespit edilen farklı bölgeler EDX analizleri ile tanımlanmaya çalışılmıştır.

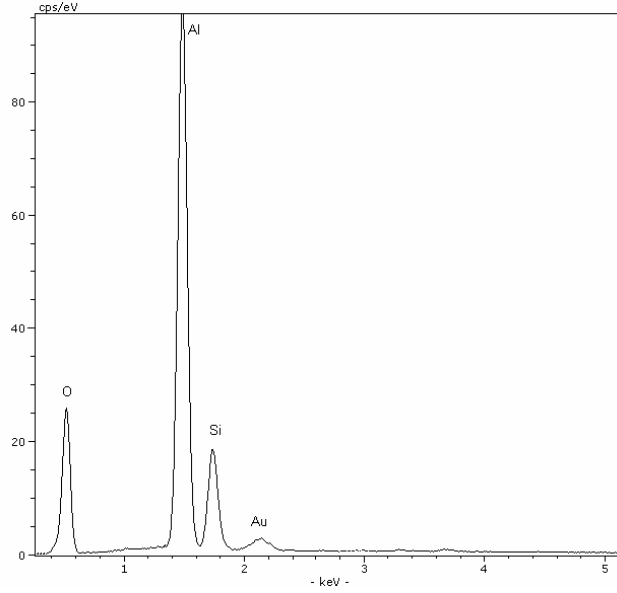
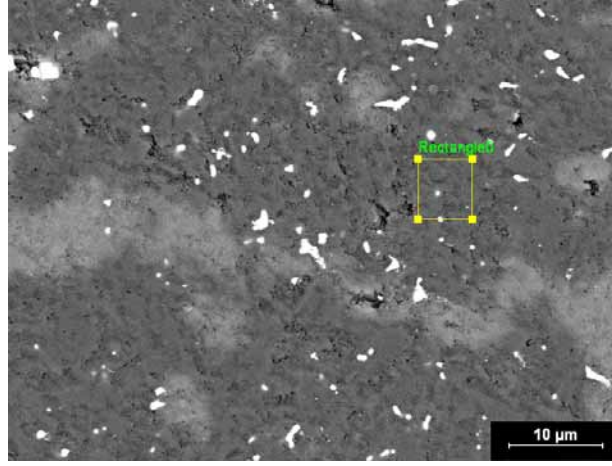
Şekil 3.79'da koyu renk ile gözlemlenen bölgede yapılan EDX (alan) analizi sonucunda bu bölgelerin başlıca Al₂O₃ ve SiO₂'den oluştuğu ve mullit kompozisyonuna (3Al₂O₃.2SiO₂) yakın bir bileşimde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.80, Çizelge 3.13). Açık renkli alanlarda ise Al₂O₃ ve SiO₂ ile birlikte CaO ve K₂O varlığı tespit edilmiştir (Şekil 3.81).

Çizelge 3.13. Yoğunlaşan bölgedeki EDX analizi ortalama sonuçları.

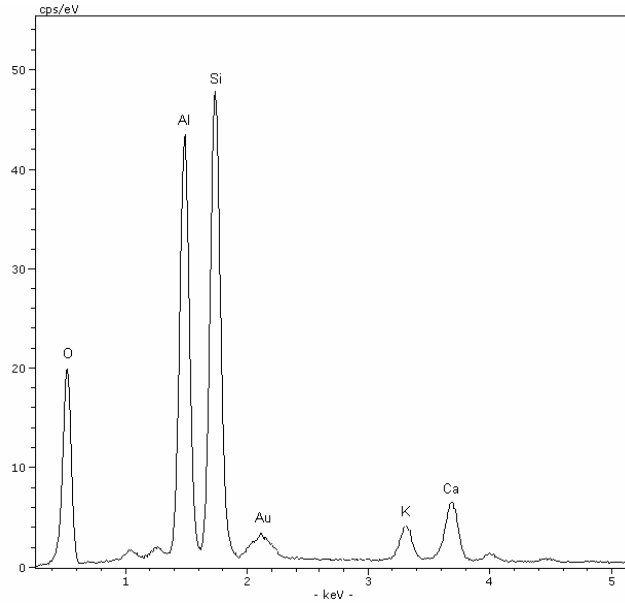
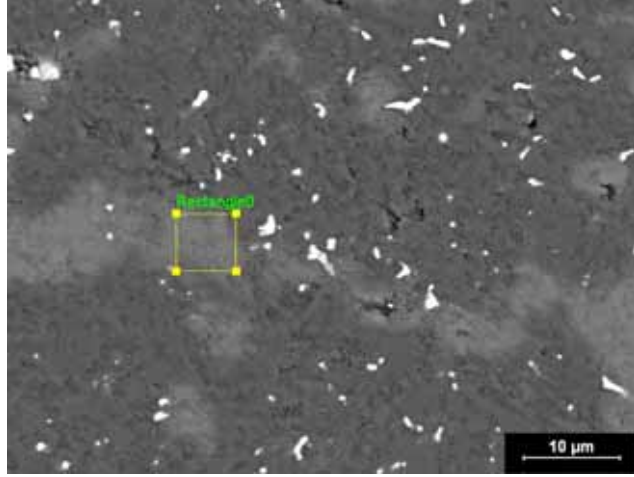
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O
Koyu Bölge	74,63	25,37	---	---
Açık Bölge	35,07	55,72	5,96	3,25



Şekil 3.79. Termal dağlama sonrasında yoğunlaşan bölgenin yapısı.



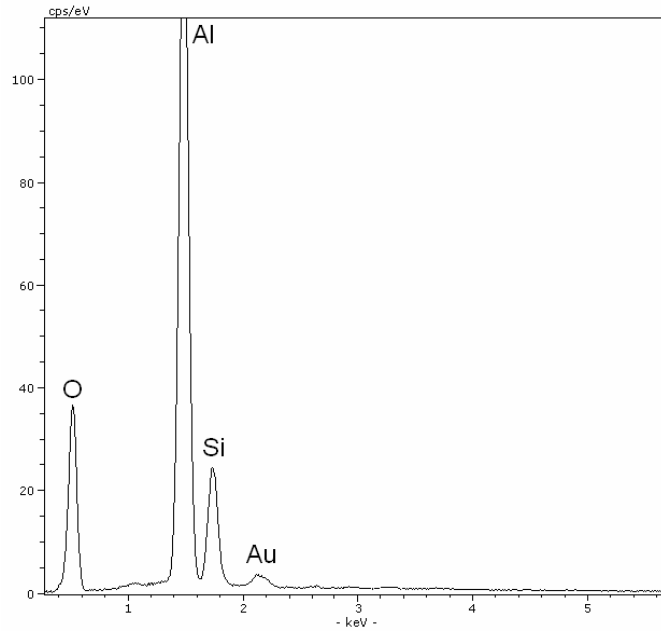
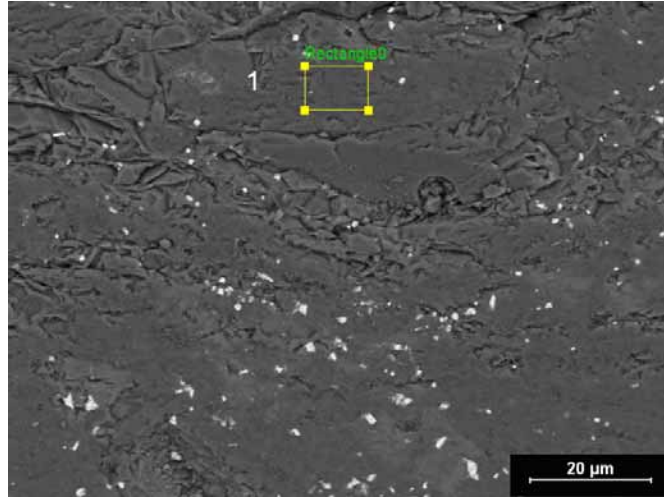
Şekil 3.80. Yoğunlaşan bölgedeki koyu renkli alanların EDX analizi.



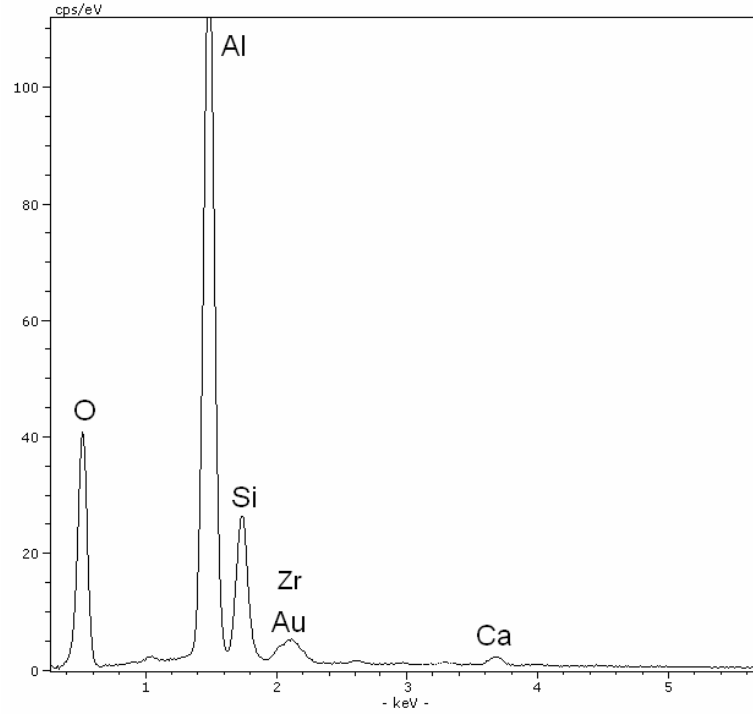
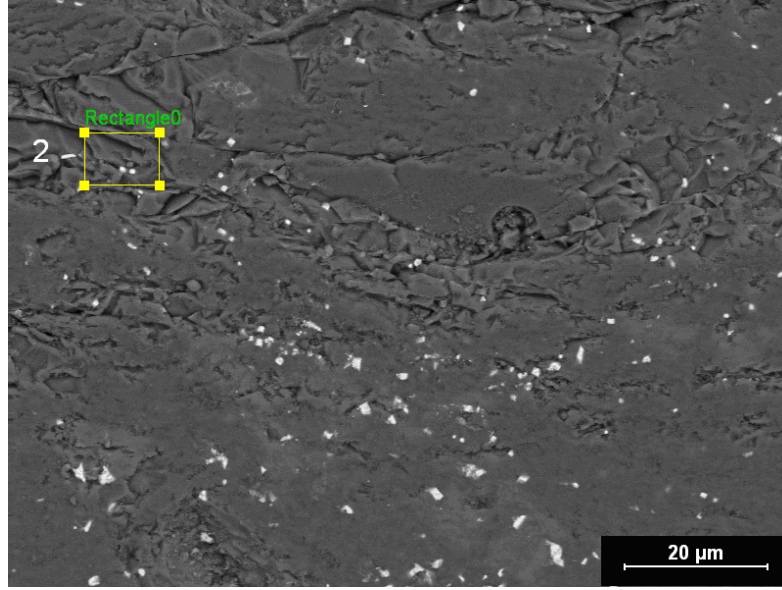
Şekil 3.81. Yoğunlaşan bölgedeki açık renkli alanların EDX analizi.

Yoğunlaşan bölgede yapılan incelemelerde, bu bölgenin curufun refrakter bünyeye sızması ve taşıyıcı taneler arasında kalan bağlayıcı matrisin gözeneklerini doldurması ile meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Yoğunlaşan bölge içerisinde curuf tarafından korozyona uğratılmış taşıyıcı mullit tanelerinin kalıntıları da gözlemlenmiştir (Şekil 3.82). Yoğunlaşan bölge içerisinde gözlemlenen kalıntı mullit tanelerinin çevresinde yapılan alan EDX analizinde, mulliti oluşturan Al_2O_3 ve SiO_2 yanı sıra CaO varlığı da tespit edilmiştir. Curufun etkisi ile taşıyıcı tanenin bozunuma uğraması Şekil 3.83'da görülmektedir. Şekil 3.84'de ise yoğunlaşan bölgede curufun sızdığı bölgelerin EDX analizi görülmektedir. Mullit

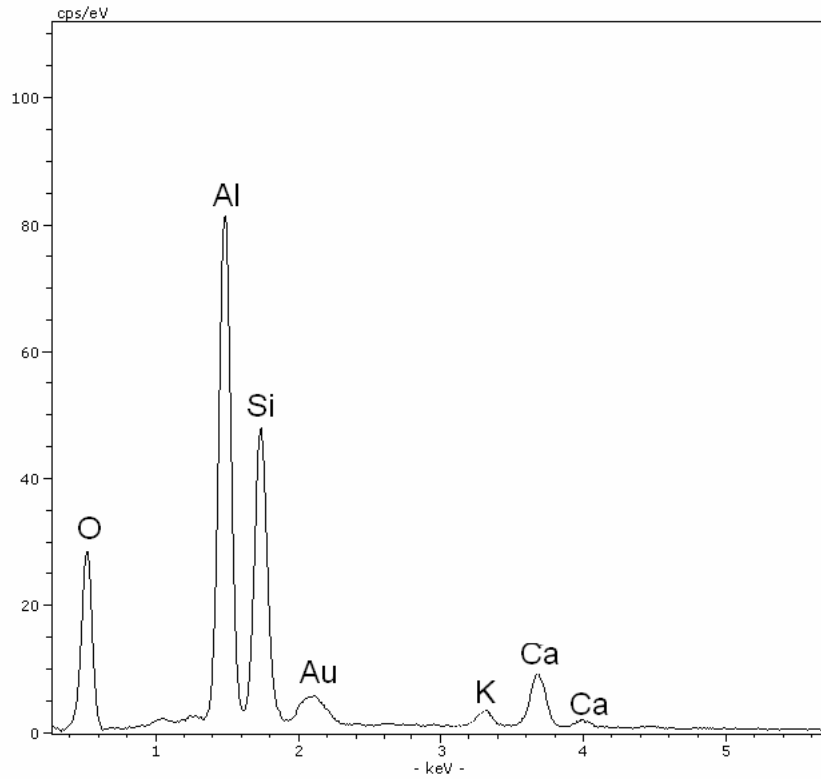
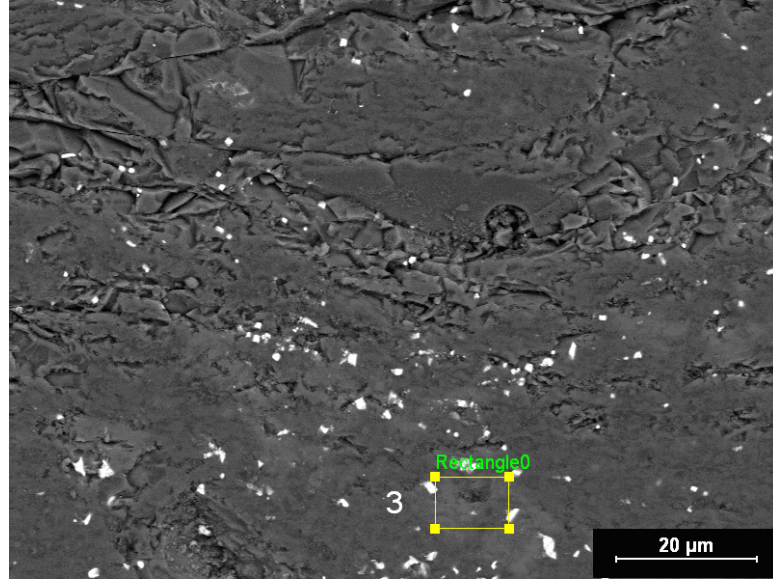
tanensinden çevresine doğru yapılan EDX analizlerinde, tanenin çevresinde giderek artan CaO miktarı gözlemlenmektedir. Sızma sonucu gözenekleri dolduran curuf, sıcaklığın etkisi ile mullit ile reaksiyona girmeye başlamakta; mullitin ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) kuvvetli asidik bileşeni olan SiO_2 , kuvvetli bazik karaktere sahip ve curufta yüksek oranda bulunan CaO ile reaksiyona girerek, mullit fazının korozyona uğramasına neden olmaktadır.



Şekil 3.82. Yoğunlaşan bölge içerisindeki taşıyıcı mullit tane kalıntıları ve EDX analizi.



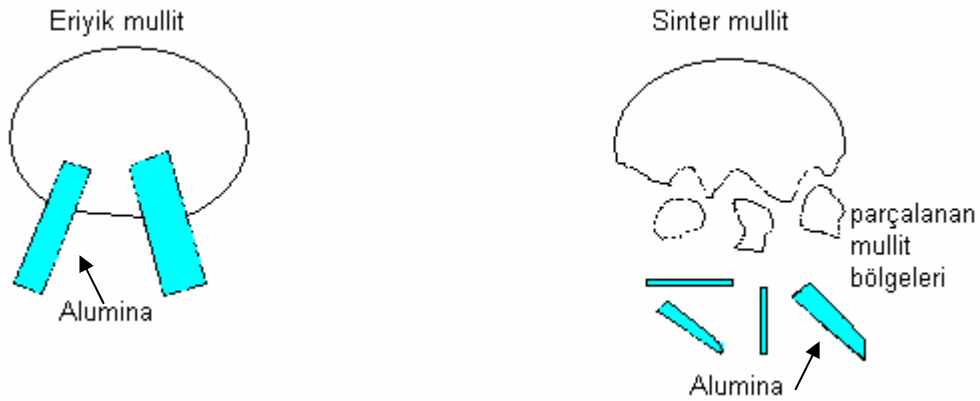
Şekil 3.83. Yoğunlaşan bölge içinde curufun etkisi ile çözünen taşıyıcı tanenin çevresindeki alanda EDX analizi.



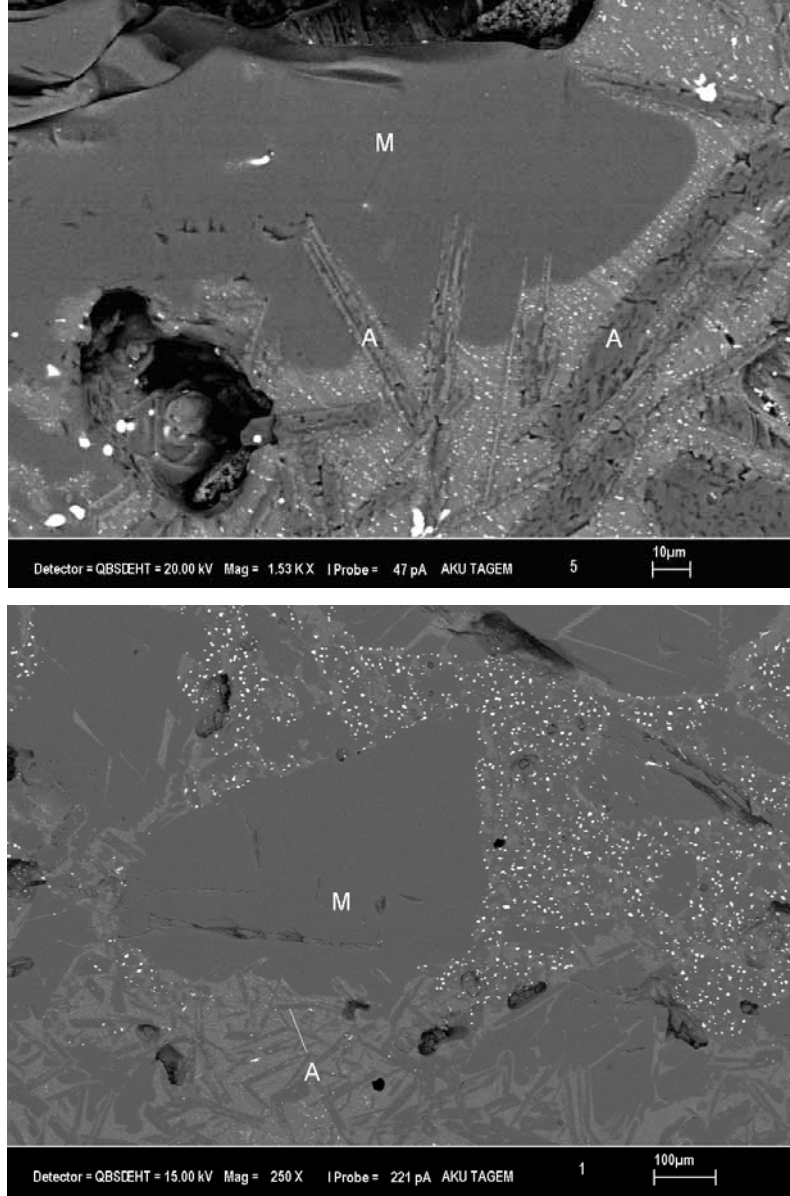
Şekil 3.84. Yoğunlaşan bölgede curufun sızdığı bölgelerin EDX analizi.

Mullit refrakterin pota curufu ile etkileşime girmesi sonucu meydana gelen korozyonun mekanizmasını anlamak için, taşıyıcı taneleri ve bağlayıcı matrisi ayrı düşünmek gerekmektedir. Curuf, karşılaştığı taşıyıcı mullit taneleri ile etkileşime girerek tanelerin korozyona uğramasına neden olmakta, aynı zamanda taneden daha gözenekli yapıya sahip bağlayıcı matris içerisine sızmaktadır. Matris faza sızan curuf, ilk aşamada matrisin gözeneklerini kapatarak refrakterin yoğunlaşmasına neden olmakta daha sonraki aşamada ise matristeki mullit fazının korozyona uğramasına neden olmaktadır. Böylece korozyon mullit refrakterin yüzeyinden iç bölgelere doğru ilerlemektedir.

Refrakter numuneleri üretmekte kullanılan sinter ve eriyik mullit tanelerinin yapısal özelliklerinin, tanelerin curufa karşı gösterdikleri etkileşim şeklinde farklılıklar yarattığı gözlemlenmiştir. Taşıyıcı taneler arasındaki farklı etkileşimler Şekil 3.85’de şematik olarak gösterilmiştir. Üretim yöntemlerindeki farklılıklar nedeniyle eriyik mullit taşıyıcı taneleri sinter mullite göre daha iri ve masif primer mullit kristallerinden oluşmakta, daha yüksek Al_2O_3 oranına sahip, daha yoğun ve daha az eriyik faz içermektedir. Bu nedenle, curuf eriyik mullit tanesi ile karşılaştığında, mullit tanesinin ($2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) SiO_2 bileşeni curuf içinde çözünmekte ve geriye Al_2O_3 kristalleri kalmaktadır. Korozyon sonrası meydana gelen alumina kristallerinin doğrudan eriyik mullit taneleri üzerinde kristallendiği ve mullit tanesinin parçalanmadan alumina kristallerine dönüştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.86). Sonuç olarak eriyik mullit taneleri curuf tarafından büyük bir parçalanmaya uğramadan alumina kristallerine dönüşmektedir.

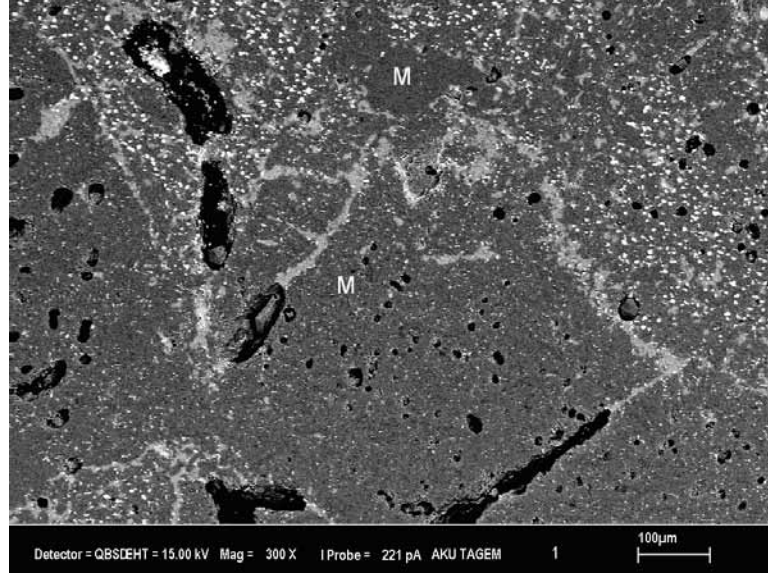


Şekil 3.85. Farklı tip mullit taşıyıcı tanelerin curuf ile etkileşim şekilleri.



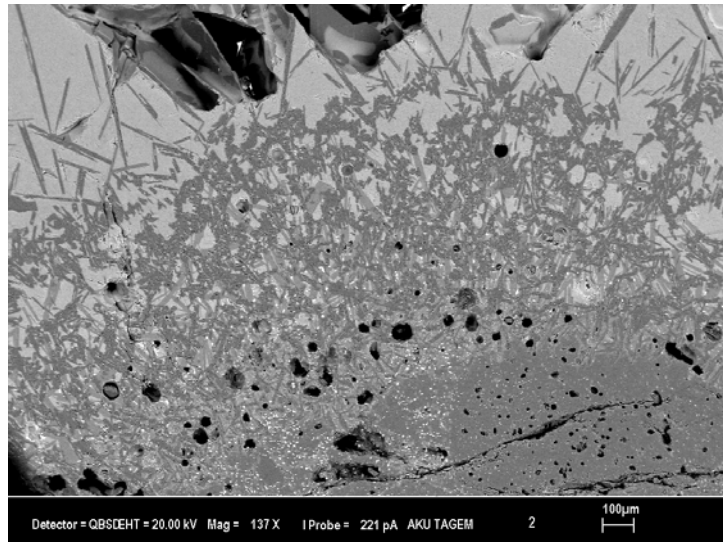
Şekil 3.86. Eriyik mullit tanesinin pota curufu ile etkileşimi.

Sinter mullit taşıyıcı taneleri curuf ile temas ettiklerinde, geniş mullit adacıkları halinde parçalandığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta curufun etkisiyle önce ana mullit tanesi küçük mullit adacıklarına dönüşmekte, daha sonra curuf ile reaksiyon neticesinde bu küçük mullit adaları alumina kristallerine dönüşmektedir (Şekil 3.87). Sinter mullit tanelerindeki primer mullit kristalleri arasında kalan eriyik faz, tanenin adacıklar halinde parçalanmasına neden olmaktadır. Bir başka deyişle, sinter mullit tanesindeki eriyik fazlar tanenin korozyon direncini azaltmaktadır.

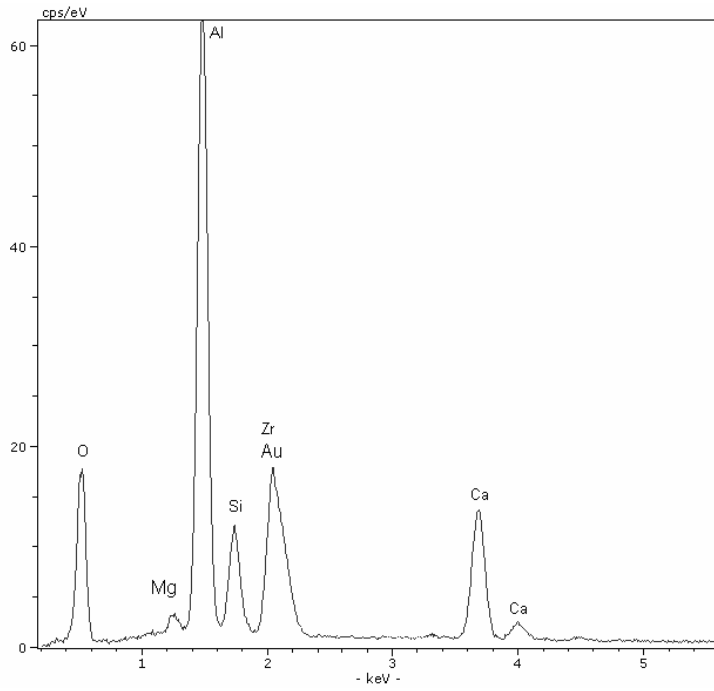
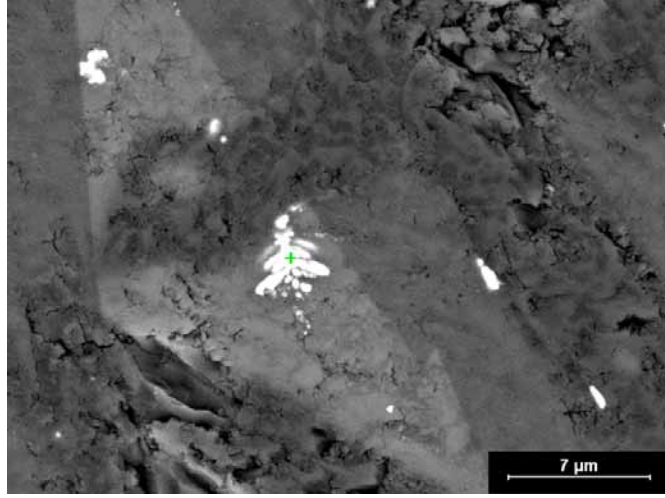


Şekil 3.87. Sinter mullitin pota curufu ile etkileşimi.

Refrakterin curuf ile temasından sonra oluşan bölgelerde ZrO_2 varlığı incelendiğinde, curuf tarafına yakın bölgelerde ZrO_2 tanelerinin varlığı gözlemlenememiştir (Şekil 3.88). Curufa yakın bölgeden refrakter tarafına doğru gidildikçe, ZrO_2 taneleri gözlenmektedir. Fakat normal refrakter içyapısında küresel olarak gözlemlenen ZrO_2 taneciklerinin, bu bölgelerde şekillerini değiştirerek küresel olmayan şekiller aldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.89).



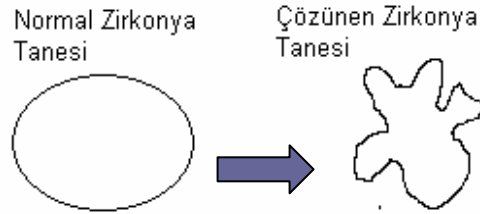
Şekil 3.88. Refrakter-Curuf temas bölgesinde ZrO_2 tanelerinin dağılımı.



Şekil 3.89. Çözünmeye başlayan ZrO₂ tanesi EDX analizi.

ZrO₂ taneleri refrakter bünyesine sızan curuf içindeki CaO ile reaksiyona girerek curuf içinde çözünmeye başlamaktadır. Yoğunlaşan bölgede küresel şekle sahip ZrO₂ taneleri, curuf tarafına gidildikçe çözünmenin etkisi ile küresel olmayan şekiller almaktadır (Şekil 3.90). Curuf tarafına yakın temas bölgelerinde ise ZrO₂ tanelerinin tamamen çözünerek kaybolduğu gözlenmektedir. CaO ile

ZrO₂ 1300 °C gibi düşük sıcaklıklarda bile reaksiyona girebilmektedir [98–100]. CaO ve SiO₂ içeren eriyik faz sisteminde ZrO₂ çözünmesi ve etkileri detaylı olarak incelenmiştir. CaO ve SiO₂ içeren cam sistemlerinde ZrO₂ ilavesi ile cam sisteminin birçok özelliğinin iyileştiği belirtilmiştir [101, 102].



Şekil 3.90. Çözünmeye başlayan ZrO₂ tanelerinin şematik gösterimi.

Elde edilen bu veriler ve daha önceki bulgular doğrultusunda mullit refrakterlerde bağlayıcı faza yapılan zirkon ilavesinin, refrakterin yüksek CaO içeriğine sahip pota curufuna karşı korozyon davranışını iyileştirmesini 2 ayrı mekanizmayla açıklamak mümkündür;

1. Yoğunlaşma etkisi,
2. Kimyasal etki ve camsı fazın özelliklerindeki değişim.

Bağlayıcı matrise yapılan ZrSiO₄ ilavesi ile mullitin yoğunlaşmasında iyileşme olduğu gözlenmiştir. Artan zirkon ilavesi ile artan yoğunlaşma etkisi nedeniyle gözenekler kapanmakta ve curufun refrakter bünyeye sızması azalmaktadır. Bağlayıcı matrise yapılan zirkon ilavesine bağlı olarak azalan gözeneklilik ile birlikte curufun refrakteri ıslatma etkisinin azalacağı düşünüldüğünde, refrakter ve curufun birbirlerine olan temas yüzeyleri azalacaktır. Bunların sonucu olarak meydana gelen korozyonun miktarı azalmaktadır.

Mullit refrakterde bağlayıcı matrise yapılan zirkon ilavesi ile pota curufuna karşı iyileşen korozyon davranışını kimyasal olarak da açıklamak mümkündür. Pota curufunun içerisindeki yüksek orandaki CaO, mullitin (3Al₂O₃.2SiO₂) kuvvetli asidik bileşeni olan SiO₂ ile reaksiyona girerek mullitin parçalanmasına ve sonuçta Al₂O₃'e dönüşmesine neden olmaktadır. Zirkon ilavesi ile sinterleme sonrası oluşan ZrO₂, curuf ile reaksiyona girerek çözünmekte ve dolayısı ile refraktere sızan curufun mulliti korozyona uğratma potansiyelini

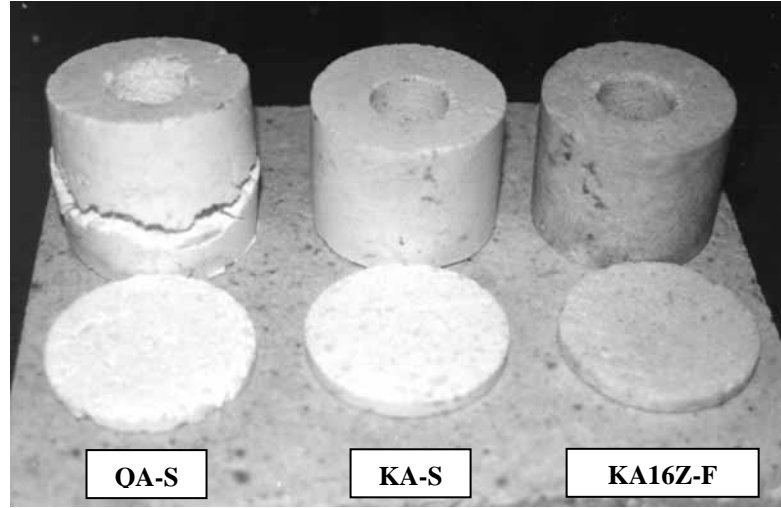
azaltmaktadır. Bu sayede mullitin korozyona uğramasını engellenmekte veya geciktirmektedir. Zirkonyanın curuf içinde çözünmesi ile curufun baziklik derecesi azalmaktadır. Bu ise nispeten asidik olan mullit ile curufun reaksiyonunun azalmasına neden olmaktadır. ZrO_2 ilavesinin getireceği bir diğer etki, zirkonyanın $CaO-SiO_2$ içeriğince zengin camsı fazda çözünmesi ile ortaya çıkmaktadır. ZrO_2 içerisinde çözüldüğü eriyiğin özelliklerini değiştirmektedir. Bu özelliklerin başında camsı fazın kimyasal direncinin artması ve camın ergime sıcaklığının yükselmesi gelmektedir. Bir diğer özellik ise camın yoğunluğunun ve viskozitesinin artmasıdır [101-103]. Curuf içinde çözünen ZrO_2 eriyik haldeki curufun viskozitesini arttırarak refrakter içine sızmasını zorlaştırmakta ve korozyonu azaltmaktadır. Özelliklerdeki diğer değişimler göz önüne alındığında sızma etkisi azalmaktadır. Dolayısıyla korozyonun meydana gelmesi geciktirmektedir. Bunlarla birlikte yüksek refrakterlik özelliğine sahip ZrO_2 fiziksel olarak curuf sızmasına karşı bariyer oluşturmaktadır [104].

3.10.4 Refrakter numunelerin soda buharına karşı korozyonu

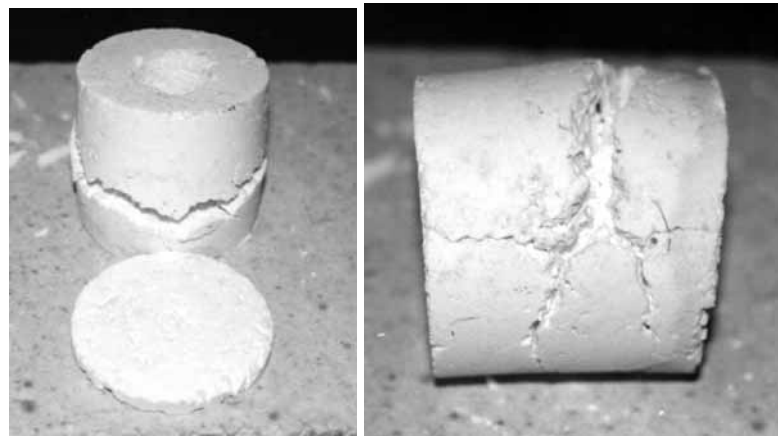
Bu bölümde, mullit refrakterlerin cam fırınlarında kullanım göz önüne alınarak alkali buharına karşı davranışı belirlenmiştir. Yapılan deney sonucunda yüksek gözenekliliğe sahip olan QA-S (%20,9 görünür gözeneklilik) kodlu numune tamamen hasara uğramıştır (Şekil 3.91). Meydana gelen çatlamların potanın taban ve yan duvarlarının birleştiği köşelerden başladığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.92). Buna rağmen taşıyıcı tanenin aynı olduğu fakat bağlayıcının değiştiği KA-S (%12,4 görünür gözeneklilik) kodlu numunede daha az hasar gözlemlenmiştir. KA16Z-F kodlu numunede herhangi bir gözle görülür hasar meydana gelmemiştir (Şekil 3.91).

QA-S numunesinde meydana gelen hasarın temel nedeni, mevcut gözeneklerden yapıya sızan Na buharının bağlayıcı matriste bulunan SiO_2 ve Al_2O_3 ile yeni fazlar oluşturmasıdır. QA karışımlarında zayıf olan mullitleşme yeteneği nedeniyle reaksiyona girememiş hammadde bileşenleri sodyum ile reaksiyonu hızlandırmıştır. Alumina-silikat refrakterlerin sodyum buharı ile reaksiyona girmesi ile nefelin ($Na_2O.SiO_2.2Al_2O_3$) ve albit gibi mineral fazlar

oluşmaktadır. Alumina-silikat refrakterlerin alkali ortamları ile etkileşimi yıkıcı sonuçlar doğurur. Reaksiyon sonrası oluşan alkali alumina silikat fazları orijinal refrakter yapısından daha büyük hacim kaplar. Bu reaksiyonlar fırının kullanım süresince devam eder. Refrakter içinde gelişen gerilimlerin azalması kabuklanmaya yol açar [105, 106]. Yeni fazların oluşumu esnasında meydana gelen hacimsel genişlemeler zaten açık ve geçirgen gözenek oranı yüksek olan QA-S tip refrakter numunede yapının zayıflayarak bozulmasına neden olmuştur. Kullanılan bağlayıcı faz bileşeni ve taşıyıcı tane cinsine bağlı olarak azalan gözeneklilik ile birlikte alkali buharı etkisiyle meydana gelen hasar miktarında azalma gözlenmemiştir.

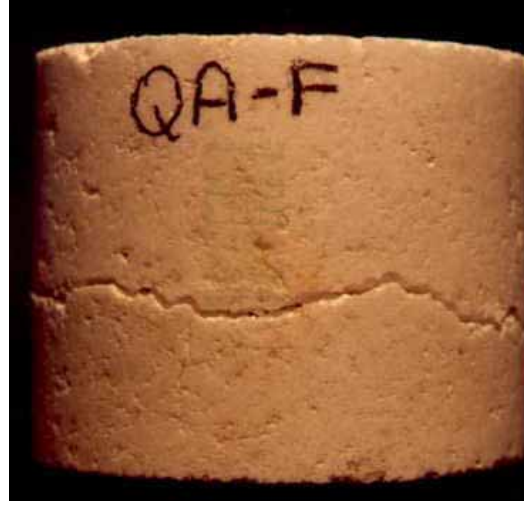


Şekil 3.91. Alkali buharına karşı test edilen numunelerin test sonrası durumları.



Şekil 3.92. QA-S numunesinde meydana gelen hasar.

QA-Sinter numunesinin test sonucu dağıldığı ve numune bütünlüğünün kalmadığı, ufak bir kuvvet uygulamasında bile numunenin dağıldığı gözlemlenmiştir. QA-Eriyik numunede ise benzer şekilde bir çatlak gözlemlenmiş fakat numune hacimsel bütünlüğünü korumuştur. Kuvvet uygulaması ile dağılmasının zor olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.93).



Şekil 3.93. Alkali buharı testi sonrası QA-Eriyik numunesi.

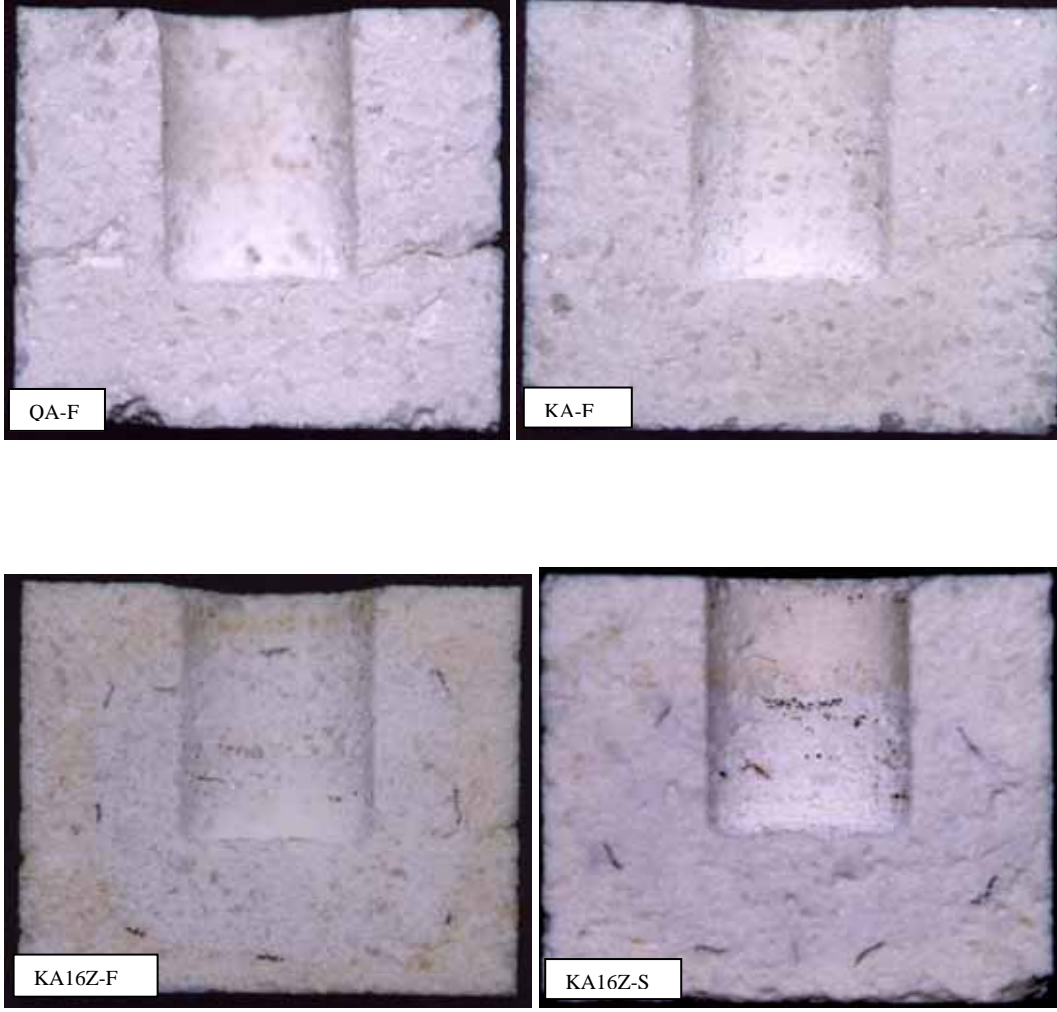
Yukarıdaki resimlerden de görüldüğü gibi eriyik tane kullanımı ile alkali buharının korozyon etkisine karşı direncinin iyileştiği görülmektedir. Benzer karşılaştırmalar KA-Sinter ve KA-Eriyik, KA16Z-Sinter ve KA16Z-Eriyik seri numuneleri arasında da yapılmıştır (Şekil 3.94). Elde edilen bulgular ışığında şu sonuca ulaşılmıştır:

ZrSiO₄ ilavesinin getirmiş olduğu yoğunlaşma etkisine bağlı olarak alkali buharına karşı direnç de artmıştır. ZrSiO₄ içeren serilerdeki numunelerde çatlak oluşumunda hissedilir bir azalma gözlemlenmektedir. Eriyik mullit tane kullanımı ile alkali buharına karşı direncin daha da arttığı gözlemlenmiştir.



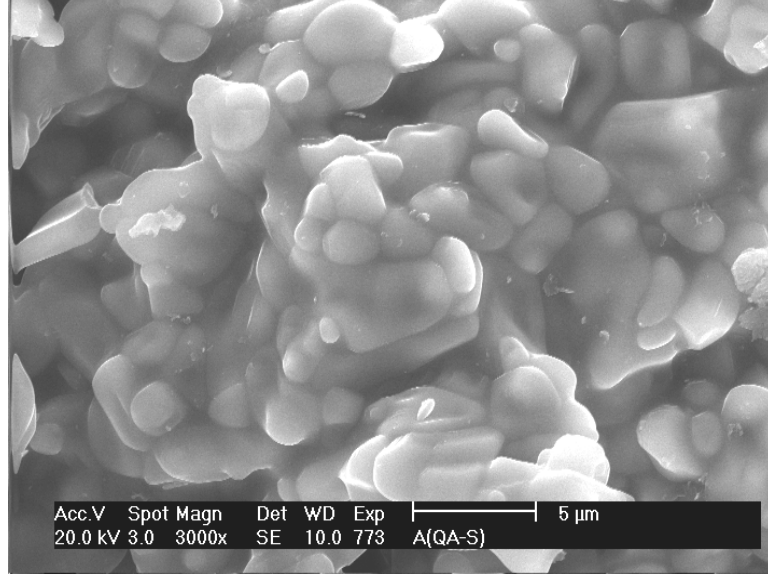
Şekil 3.94. Alkali buharı test sonuçlarının karşılaştırması.

Alkali buharına karşı olan davranışta $ZrSiO_4$ ilavesinin neden olduğu yoğunlaşma etkisinin dışında bağlayıcı matris için kullanılan başlangıç hammaddelerinin de önemli etkisinin olduğu görülmüştür. Örneğin Çizelge 3.7’de QA-F ve KA-S numunelerinin gözeneklilikleri karşılaştırıldığında, sırasıyla %18,9 ve %12,4 olduğu görülmektedir. Daha sıkı bir yapı olmasına rağmen KA-S numunesindeki bağlayıcı fazın daha fazla ergitici oksit içermesi nedeniyle alkali buharından QA-F kodlu numuneye göre daha fazla etkilendiği gözlemlenmiştir (Şekil 3.93 ve Şekil 3.94). Alkali buharına karşı yapılan test sonrası korozyon numuneleri iki ayrı parçaya bölünerek kesitleri boyunca meydana gelen alkali buhar atağı değerlendirilmiştir. Fakat meydana gelen etkileşim bölgesinin mullit refrakter gibi beyaz renkli olması görsel incelemeyi zorlaştırmıştır. Şekil 3.95’de elde edilen kesit görüntüleri verilmiştir.

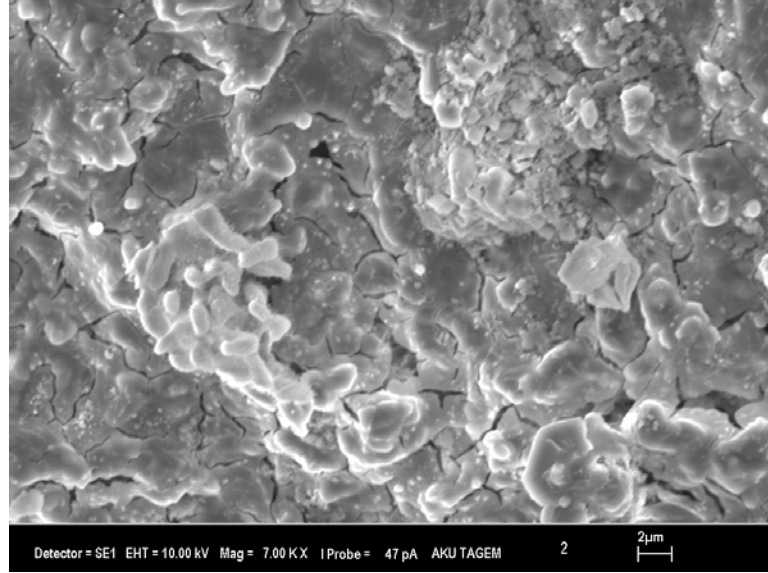


Şekil 3.95. Numunelerin korozyon testi sonrası kesit görüntüleri.

Alkali buharından en fazla etkilenen QA-S numunesinin çatlak olan bölgelerinden alınan numuneler üzerinde reaksiyon ürünlerini daha iyi tanımlamak amacıyla incelemeler yapılmıştır. Numunenin geniş alanda çatladığı yüzeyde yapılan incelemede matris fazın soda buharı etkileşimi nedeniyle yoğunlaştığı görülmüştür. Ayrıca yapı içerisinde çok sayıda küçük çatlakların meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 3.96).



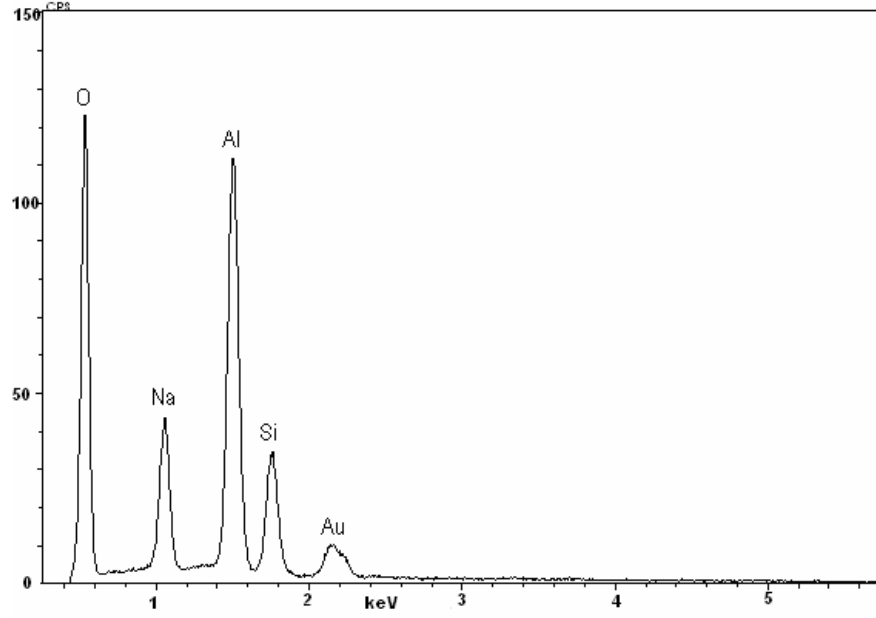
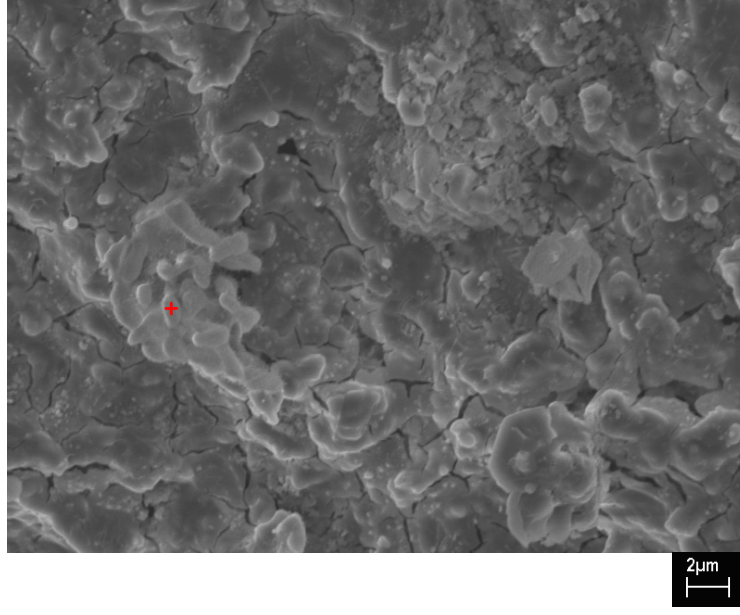
(a)



(b)

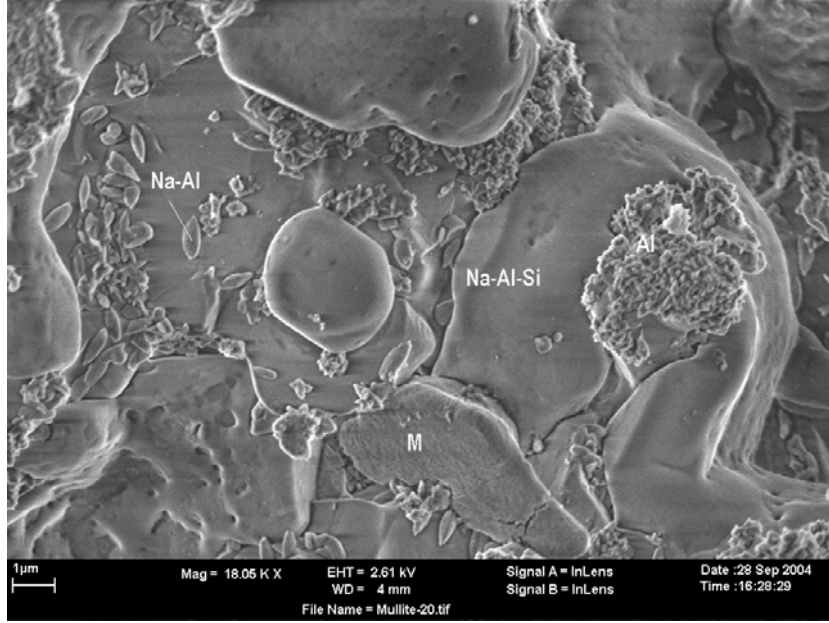
Şekil 3.96. QA-S numunede bağlayıcı fazın test öncesi (a) ve test sonrası (b) yapısı.

Elde edilen bu görüntü üzerinde yapılan EDX analizlerinde sodyum alumina-silikat tipi yapıların oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.97).



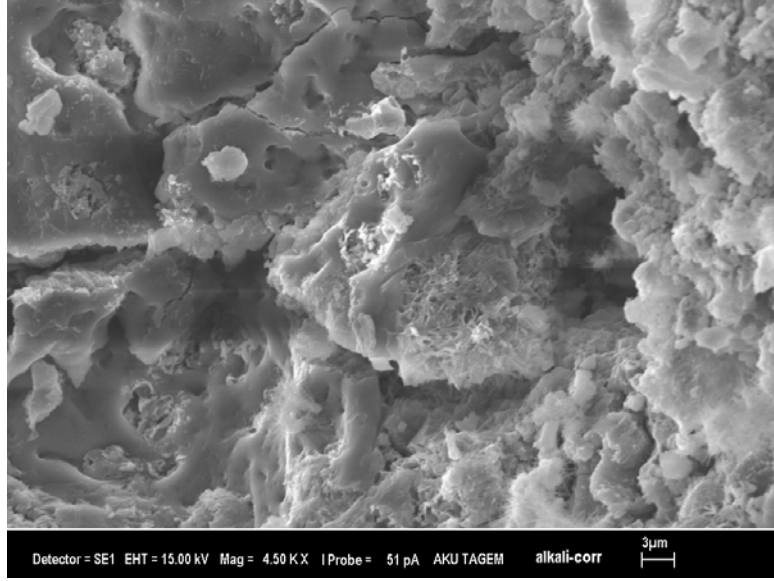
Şekil 3.97. QA-S numunede yeni oluşan sodyum alumina-silikat fazın EDX analizi.

Reaksiyon bölgesinde meydana gelen reaksiyon ürünlerini doğru tanımlamak amacıyla, numunelere kaplama yapılmadan ve düşük voltaj uygulaması altında görüntü incelemesi yapılmıştır. Şekil 3.98’de görüntü üzerindeki farklı bölgelerin kimyasal içerikleri gösterilmiştir. Resimden de görüldüğü gibi sodyum buharının etkisiyle yapı içerisindeki mullit yapısının tamamen değiştiği ve Na içeren yeni yapıların oluştuğu gözlemlenmektedir.

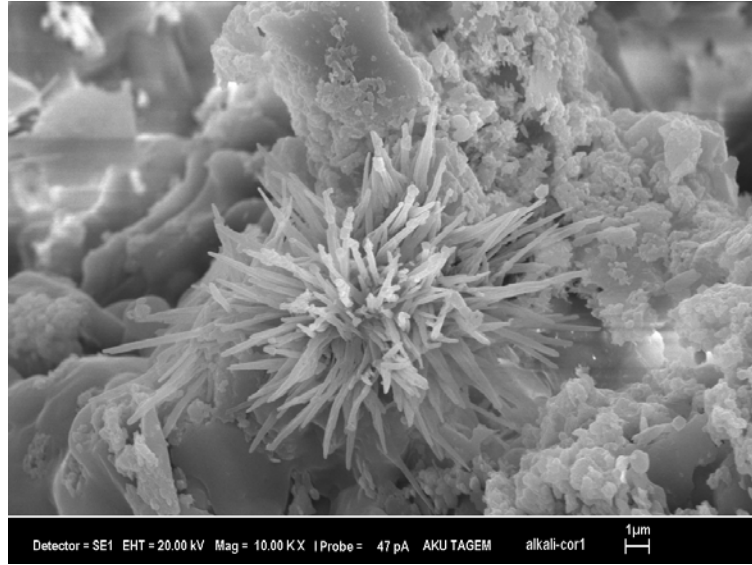


Şekil 3.98. QA-S numunede soda buharı etkileşimi sonrası bağlayıcı fazda oluşan farklı içerikli fazların görüntüsü (M: mullit).

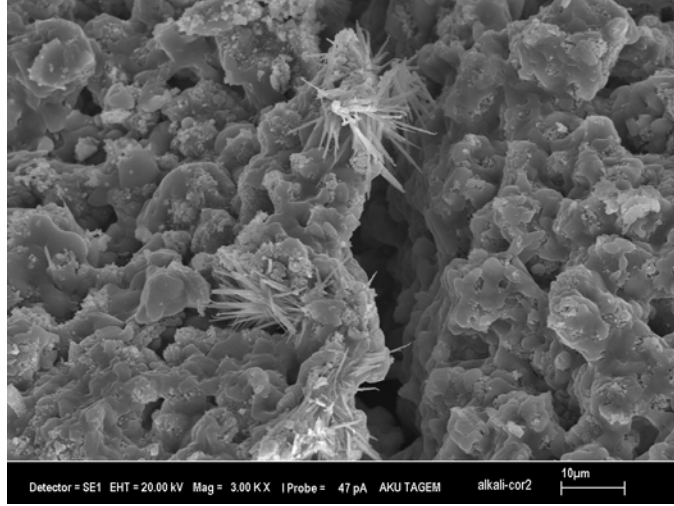
Şekillerden görüleceği gibi soda buharının mullit ile olan reaksiyonu sonucu bağlayıcı faz içerisinde sodyum-alumina-silikat tipi fazların gelişiminin yanında yüksek oranda alüminyum ve oksijen içeren bölgeler oluşmaktadır. Fakat bağlayıcı faz içinde oluşan yeni yapının homojen olmadığı görülmüştür. Yıkımlı daha yoğun olduğu bölgelere yakın yerlerde farklı morfolojiye sahip yapılar tespit edilmiştir (Şekil 3.99). Yoğunlaşan yapı içerisinde iğnesel yapıya sahip yapılar gözlenmiştir. İğnesel yapıların gelişimi tek bir noktadan kristalleştiği izlenimini vermektedir (Şekil 3.100). İğnesel şekilde gelişmiş bu yapıların bazı bölgelerde çatlak boyunca yerleşim gösterdiği dikkat çekmektedir (Şekil 3.101).



Şekil 3.99. QA-S numunede yıkımın yoğun olduğu bölgede bağlayıcı faz yapısı.

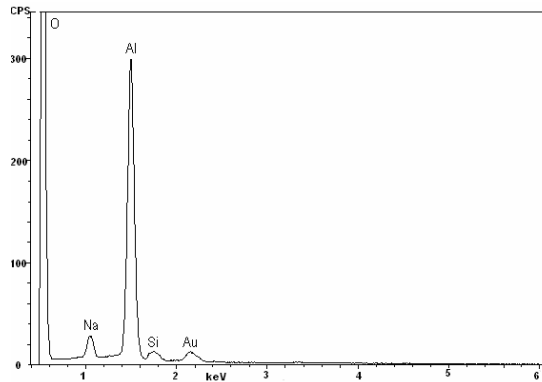
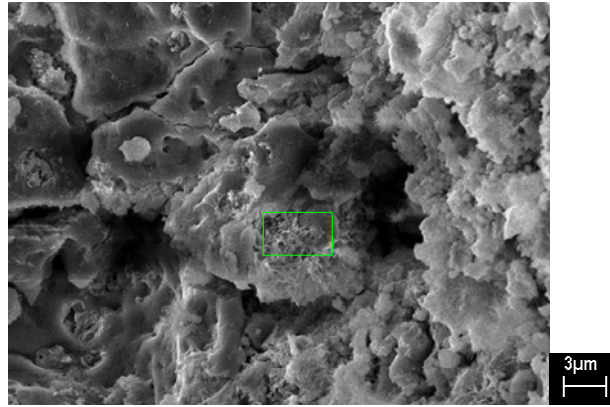


Şekil 3.100. Soda buharı ile etkileşim sonrası bağlayıcı matriste iğnesel yapıda gelişen faz görüntüsü.



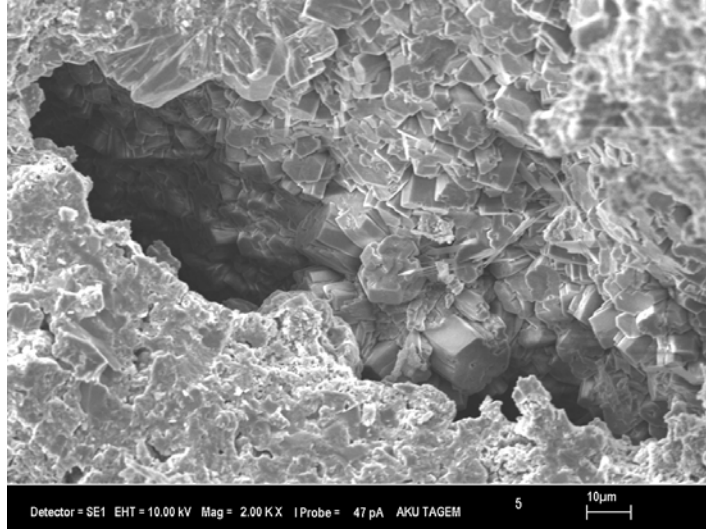
Şekil 3.101. Çatlak boyunca gelişen iğnesel yapılı fazlar.

İğnesel şekle sahip yapıların tanımlanması için yapılan EDX alan analizlerinde bu bölgelerin başlıca alüminyum, oksijen ve sodyumdan oluştuğu sonucuna varılmıştır. Fakat yapı içerisinde az miktarda silisyum da tespit edilmiştir (Şekil 3.102).

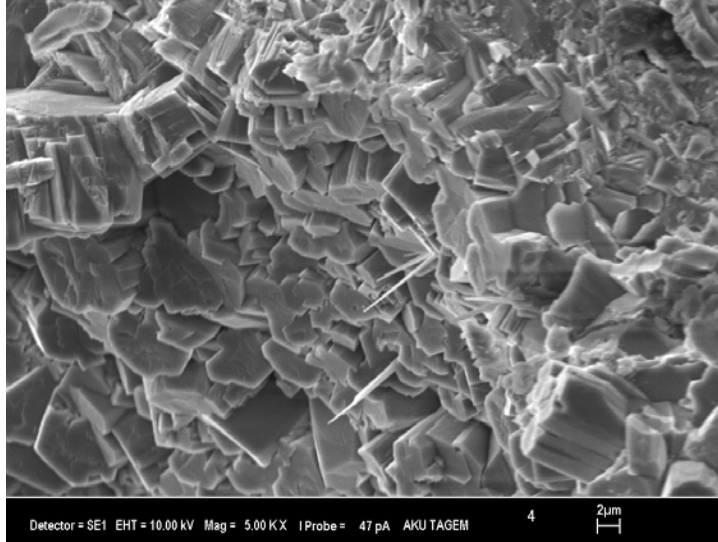


Şekil 3.102. İğnesel gelişen fazın EDX analizi.

QA-S numunede yapılan incelemelerde bağlayıcı fazın ve mullit tanenin sodyum buharı ile etkileşiminde farklılıklar gözlenmiştir. Bağlayıcı fazda sodyum alumina-silikat tipi fazlar ile birlikte iğnesel gelişmiş aluminaca zengin yapılar gözlemlenirken, taşıyıcı tanelerin yüzeylerinde etkileşim sonrası oluşan yine aluminaca zengin bölgeler olduğu görülmüştür (Şekil 3.103). Fakat oluşan aluminaca zengin bölgelerin yapısı bağlayıcı matriste oluşan iğnesel şekillerin aksine daha masif ve tanımlanabilir hegzagonal şekle sahiptir.



(a)

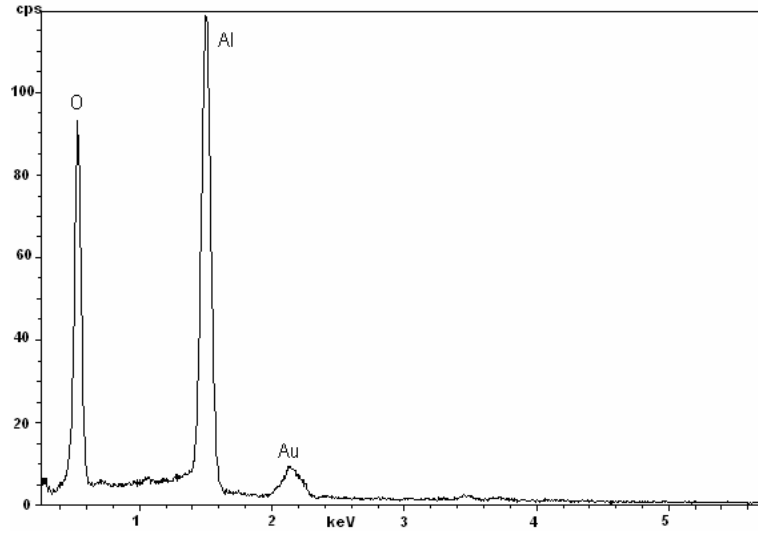
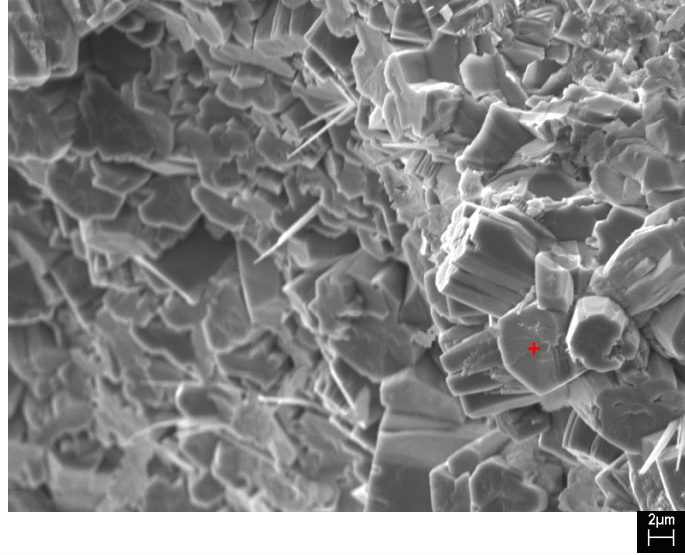


(b)

Şekil 3.103. Mullit tanesinin sodyum buharı ile etkileşimi sonrası oluşan yapı.

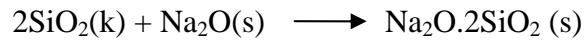
- a. tane-matris arayüzeyi
- b. tane yüzeyi

Mullit taşıyıcı tanelerinin yüzeyinde gelişen aluminaca zengin bölgelerde yapılan EDX analizinde sodyum varlığı gözlemlenmemiştir (Şekil 3.104). Mullit tanesi üzerinde etkileşim sonrası gelişen masif alumina bölgelerinin arasında az da olsa bağlayıcı fazda gözlenen iğnesel yapılara da rastlanmaktadır.

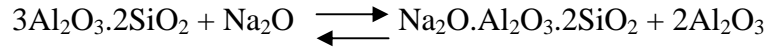


Şekil 3.104. Mullit tanesi üzerinde etkileşim sonrası gelişen yapının EDX analizi.

Eriyik tuzların özellikle alumina silikat seramiklere olan etkileri yıkıcı olmaktadır. Özellikle serbest haldeki SiO_2 ile Na_2O reaksiyonu oldukça hızlı gerçekleşmektedir.



Reaksiyon ortamına Al_2O_3 girmesi ile daha yüksek ergime sıcaklığına sahip $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ içeren fazlar oluşur. Alumina silikat refrakterlerin eriyik tuzlar (Na_2O) ile reaksiyonu sodanın önce silika ile reaksiyona girmesi ile başlar ve daha sonra alüminanın reaksiyona dâhil olmasıyla devam eder. Meydana gelen korozyonun derecesini tuzların gözeneklerden sızma miktarı, tuz ortamın akışkanlığı etkilemektedir [107]. Alumina silikat refrakterlerde bulunan mullit içeriğinin $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzerindeki sıcaklıklarda Na_2O ile aşağıda gösterilen reaksiyonu sonucu nefelin ve alumina oluşur. $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzerinde ise β -alumina oluşumu gözlenir ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) [108].

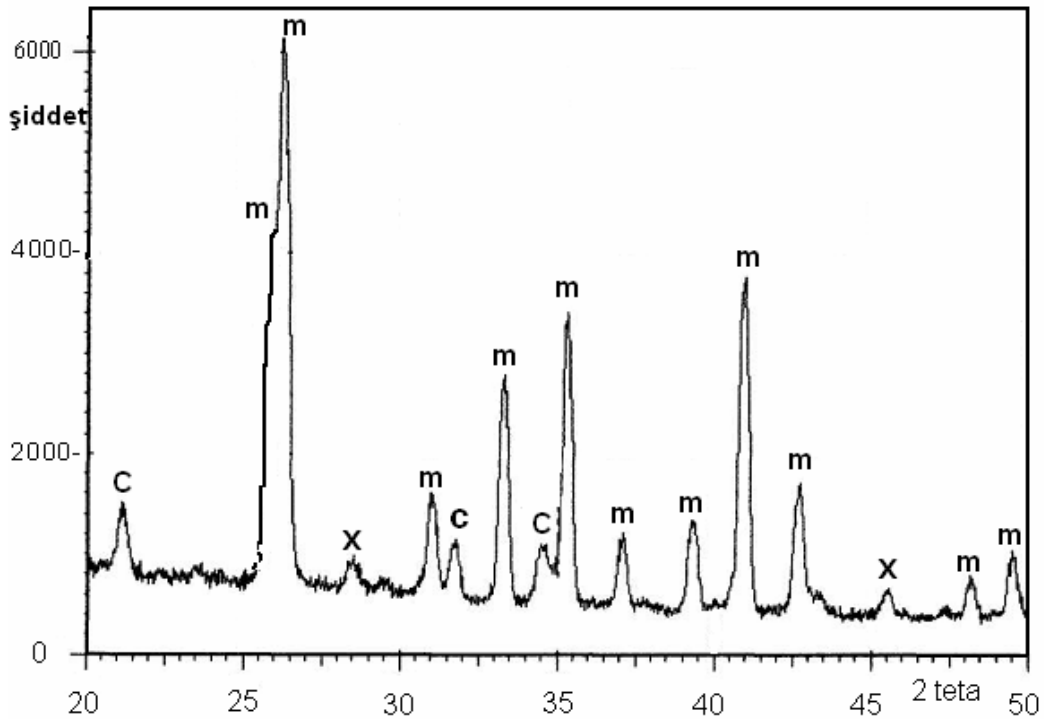


Sıvı alkali atağı sonucu refrakterlerin çalışan yüzeylerinde düşük ergime sıcaklığına sahip yeni fazlar oluşur. Düşük hizmet sıcaklığında yeni oluşan bu tabaka geçirimsiz bir bariyer görevi ile refrakteri korur. Fakat $1260\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde oluşan camsı faz daha akışkan hale geçer ve refrakterin sıcak yüzeyinden iç kısımlara doğru hareket eder. Buhar halindeki alkali atağı sonucunda, alkali hızlı bir şekilde refrakter bünyesine sızar ve refrakter içindeki bileşenlerle reaksiyona girerek nefelin, kalsilit ve leusit gibi fazların oluşmasına neden olur. Bu yeni oluşan fazlar orijinal refrakter yapısından daha geniş yer kapladıkları için refrakter içerisinde genleşme gerilimleri yaratır. Yapı içerisine sızan sodyum, refrakter içinde bulunan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin büyük bir genleşme sonunda $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ halinde kristalleşmesine yol açar. Alkali buharından etkilenen refrakterler maruz kaldıkları termal şoklar sonucu, içerdikleri fazların termal genleşme davranışlarındaki farklılıklar nedeniyle ağır hasarlar meydana gelir. Refrakter içine alkalilerin fiziksel olarak sızması nedeniyle refrakterin gözenek yapısı önemli bir değişken olmaktadır.

Geleneksel şamot refrakterlerin bünyesinde mullit ve kristabolit bulunmaktadır. Mullit Na_2CO_3 buharı ile temas halinde nefelin ve α -alumina'ya dönüşmektedir. Oluşan alüminanın sisteme giren yeni soda ile buharı ile ve zaten var olan silika ile reaksiyona girmesi sonucu nefelin oluşumu artar. Yüksek alüminalı refrakterler ise genelde mullit ve alumina fazlarından oluşur. Alüminanın soda ile reaksiyona girmesi sonucu ilk olarak β -alumina oluşur.

Mullitin soda buharı ile reaksiyonu sonucu nefelin ve α -alumina meydana gelir. Nefelin oluşumu ancak 1250 °C'ye kadar gerçekleşir. Daha yüksek sıcaklıklarda nefelinin yüksek sıcaklık formu olan karnegit (carnegieite) kristalleşir [109, 110].

Soda buharına karşı yapılan korozyon testlerinin sonuçları daha önce yapılan çalışmalar ile paralellik göstermektedir [109-111]. Test sonrası yüksek oranda hasara uğramış QA-S numunesinin hasarlı bölgeye yakın yerinden alınan numunede yapılan mineralojik inceleme sonucunda, yapı içerisinde karnegit fazının oluştuğu görülmüştür (Şekil 3.105).



Şekil 3.105. QA-S numunesinde sodyum buharı testi sonrası hasarlı bölgenin mineralojik yapısı.

(m: mullit, c: karnegit, x: belirlenemeyen faz)

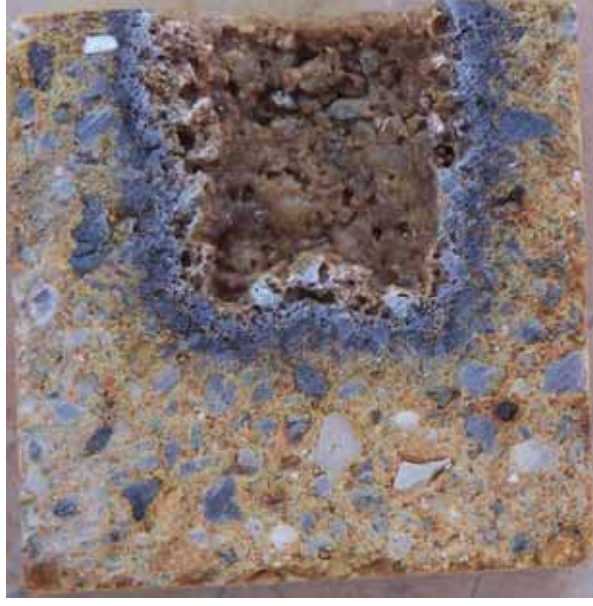
Korozyon sonucu oluşan sodyum alumina-silikat tipi yapıların varlığı ve alumina oluşumları gözlenmiştir. Mullitleşme reaksiyonunu tamamlamakta başarısız olan QA grubu numunelerin içerisinde tespit edilen serbest alüminaların soda ile reaksiyonu sonucu oluşan yüksek gerilimler nedeniyle yüksek gözenekliliğe (%20,9) sahip QA-Sinter numunede fazla miktarda yapısal hasar gözlenmiştir. Refrakter bünye içinde artan serbest alumina miktarındaki artış ile

genleşen faz oluşumunun artması daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir [111]. KA-Sinter numunenin nispeten düşük olan gözeneklilik değerine (%12,4) rağmen alkali buharı testi sonrası büyük çatlaklar meydana geldiği gözlenmiştir. Bu da göstermektedir ki alkali buharı korozyonu sonucu oluşacak hasarlarda gözeneklilik ile birlikte başka faktörler de etkilidir. Şekil 3.36 (b)'de görüldüğü gibi sinter mullit taşıyıcı tane kullanılan numunelerde az miktarda da olsa alumina bulunmaktadır. Sinter mullit taşıyıcı tanelerde bulunan serbest haldeki alüminanın soda buharına karşı olan korozyon davranışını önemli derecede kötüleştirdiği sonucuna varılmıştır.

Özellikle KA-Sinter numunenin nispeten düşük olan gözeneklilik değerine (%12,4) rağmen alkali buharı testi sonrası büyük çatlaklar meydana gelmesinde bağlayıcı fazın içerdiği safsızlıkların büyük rolü olduğu sonucuna varılmıştır.

3.10.5 Korozyon Davranışının Alternatif Refrakterlerle Karşılaştırılması

Mullit refrakterlerin kullanım alanları genel olarak boksit ve andalusit tuğlalar ile benzerlikler göstermektedir. Bu nedenle iç piyasada üretilmiş olan %70 alüminalı kil bağlı boksit refrakter ve %55 alüminalı kil bağlı andalusit tuğlanın deneylerde kullanılan pota curufuna karşı olan davranışları incelenmiştir. (Şekil 3.106). Şekil 3.107'de görüldüğü gibi daha fazla mullit yapısına sahip andalusit tuğlada diğer gruplara göre daha az korozyon gerçekleşmiştir. Mullit refrakter örneklerinde olduğu gibi curuf hazne içerisinde eridikten sonra katılaşmıştır. Boksit tuğla ise pota curufu ile yoğun bir reaksiyon göstererek korozyona uğramıştır. Boksit tuğlada curuf atağı sonrası refrakter-curuf ara yüzeylerinde fazla miktarda eriyik faz oluşumu gözlenmiştir. Boksit tanelerinin curuf etkisiyle ana yapıdan ayrıldıkları görülmüştür. Fakat andalusit refrakterde meydana gelen korozyon şiddetinin boksit refraktere göre daha az olduğu gözlenmiştir. Boksit ve andalusit tuğla göz önüne alındığında refrakter içindeki mullit faz miktarının korozyon davranışını iyileştirmede ne kadar önemli bir etken olduğu ortaya çıkmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 3.106. Mullit refrakterlere alternatif tuğla seçeneklerinin korozyon davranışları.

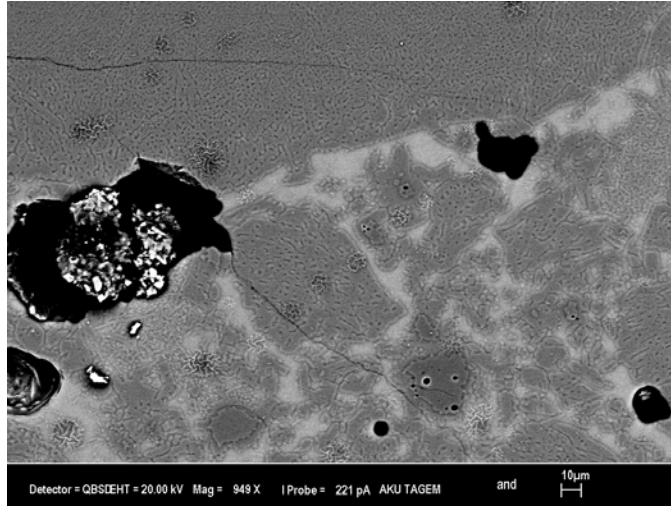
- a. %70 alüminalı boksit refrakter
- b. %55 alüminalı andalusit refrakter



Şekil 3.107. Alternatif tuğla seçeneklerinde korozyon derinlikleri.

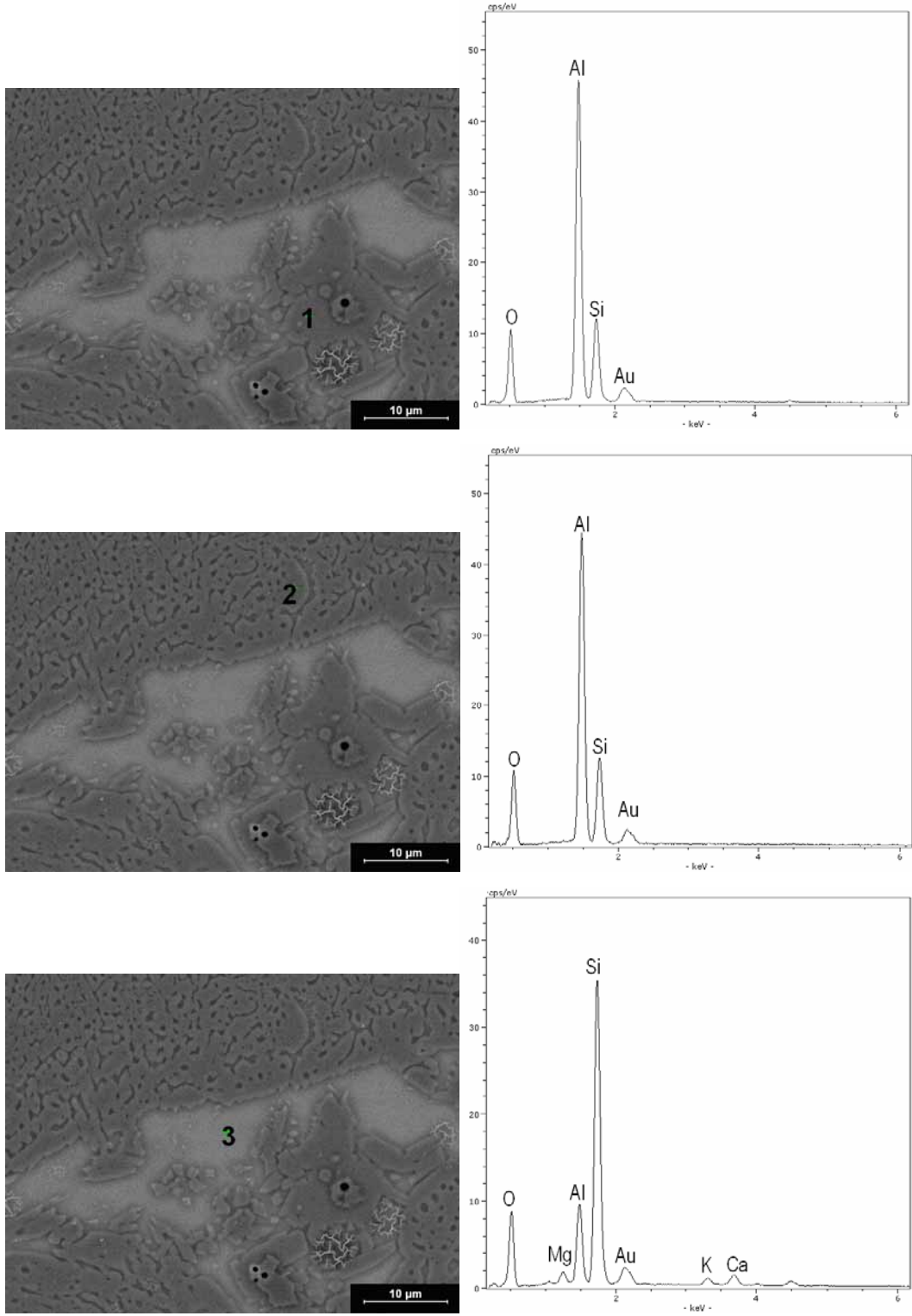
- a. %55 alüminalı andalusit refrakter
- b. %70 alüminalı boksit refrakter

Andalusit refrakterde yapılan SEM incelemesinde, andalusit taşıyıcı tanelerinin de aynı sinter mullit tanesinde olduğu gibi curufun atağıyla önce küçük mullit adacıklarına ayrıldıkları gözlenmiştir (Şekil 3.108).



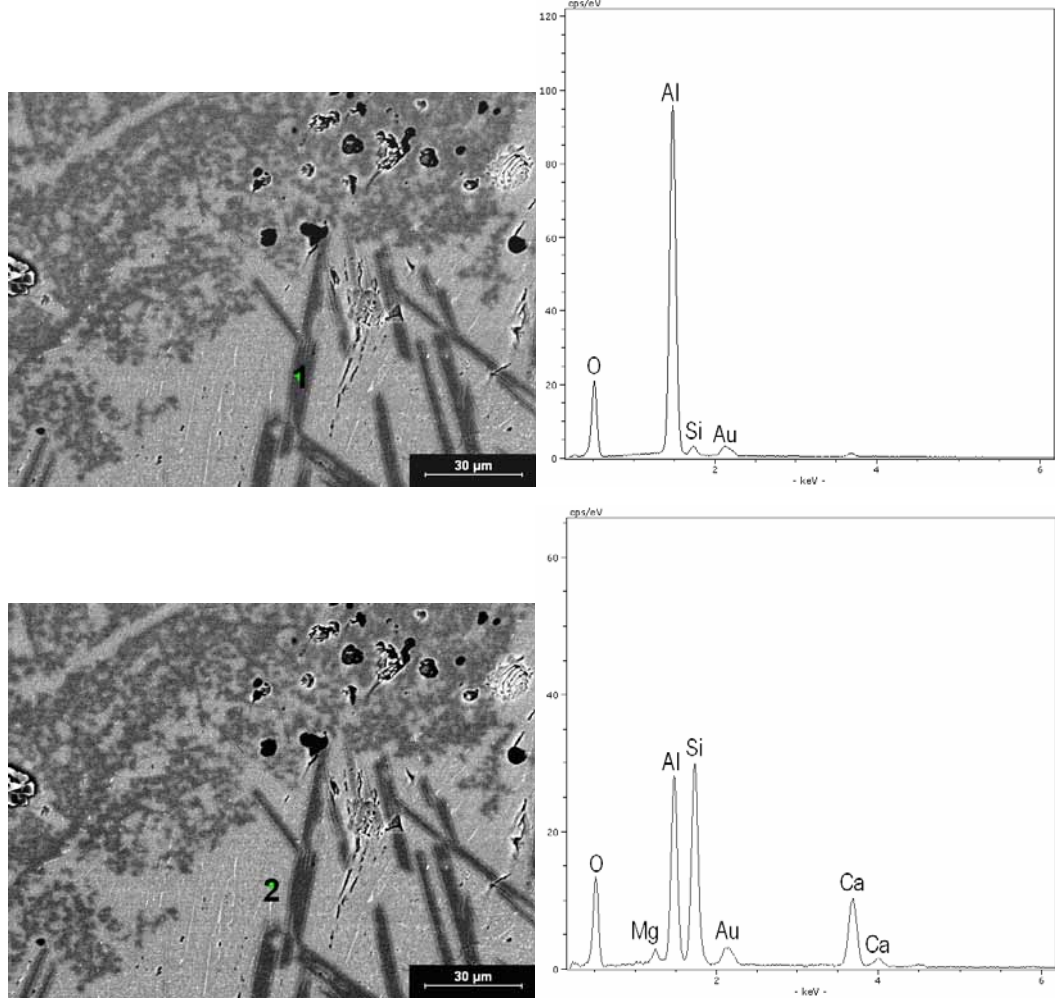
Şekil 3.108. Andalusit tanesinin curuf atağı sonucu adacıklar halinde bozunumu.

Andalusit tanesinin parçalanması esnasında oluşan eriyik fazın SiO_2 içeriğinin yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 3.109).



Şekil 3.109. Andalusit parçalanması esnasında oluşan adacıkların ve eriyik fazın EDX analizleri.

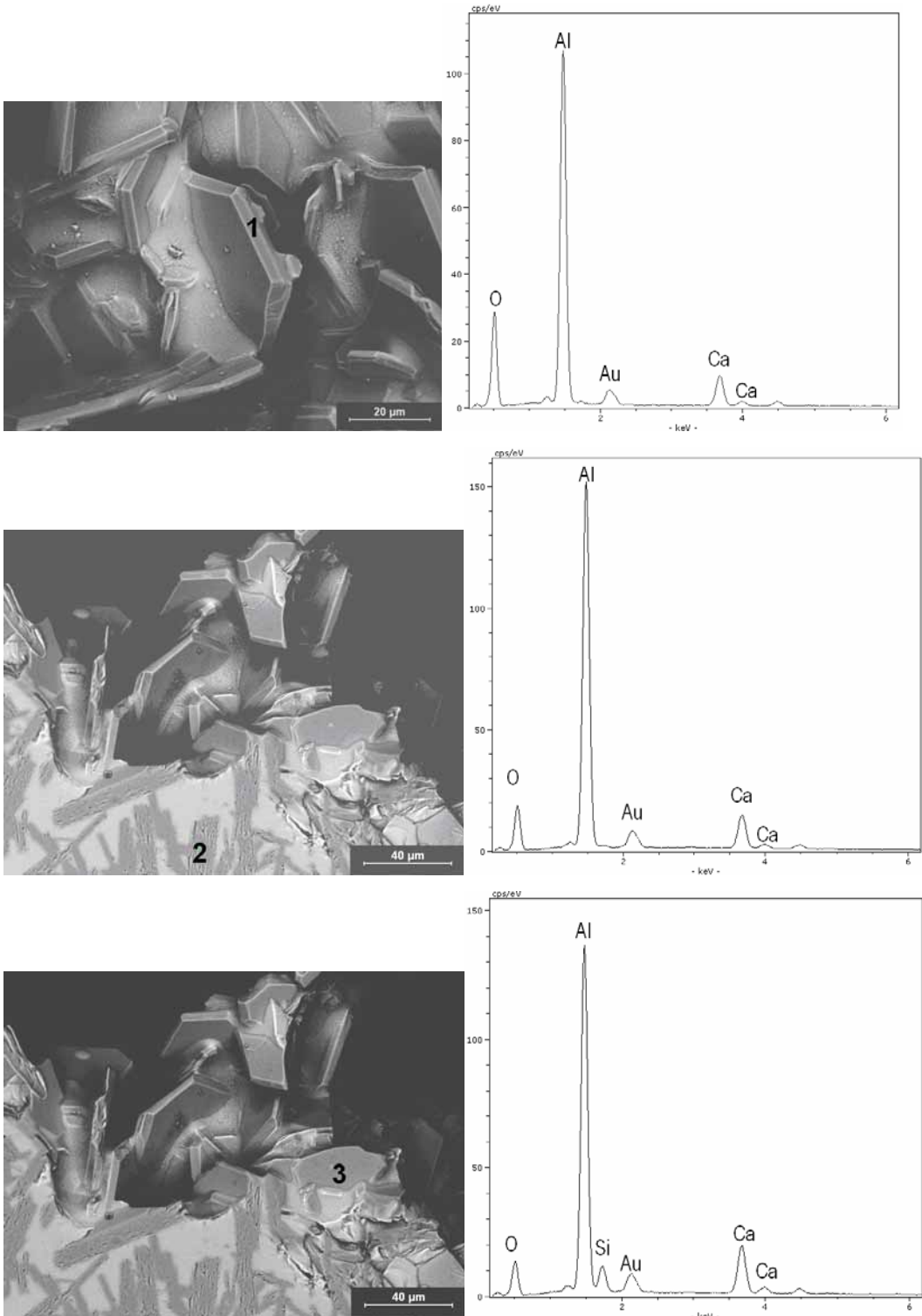
Andalusit refrakterin curuf ile temas ettiği ara yüzeye yakın yerde yapılan incelemelerde, mullit refrakterlerde de gözlenen iğnesel şekilli Aluminaca zengin bölgeler tespit edilmiştir (Şekil 3.110).



Şekil 3.110. Andalusit refrakterde curuf atağı sonucu oluşan iğnesel yapının ve eriyik fazın EDX analizi.

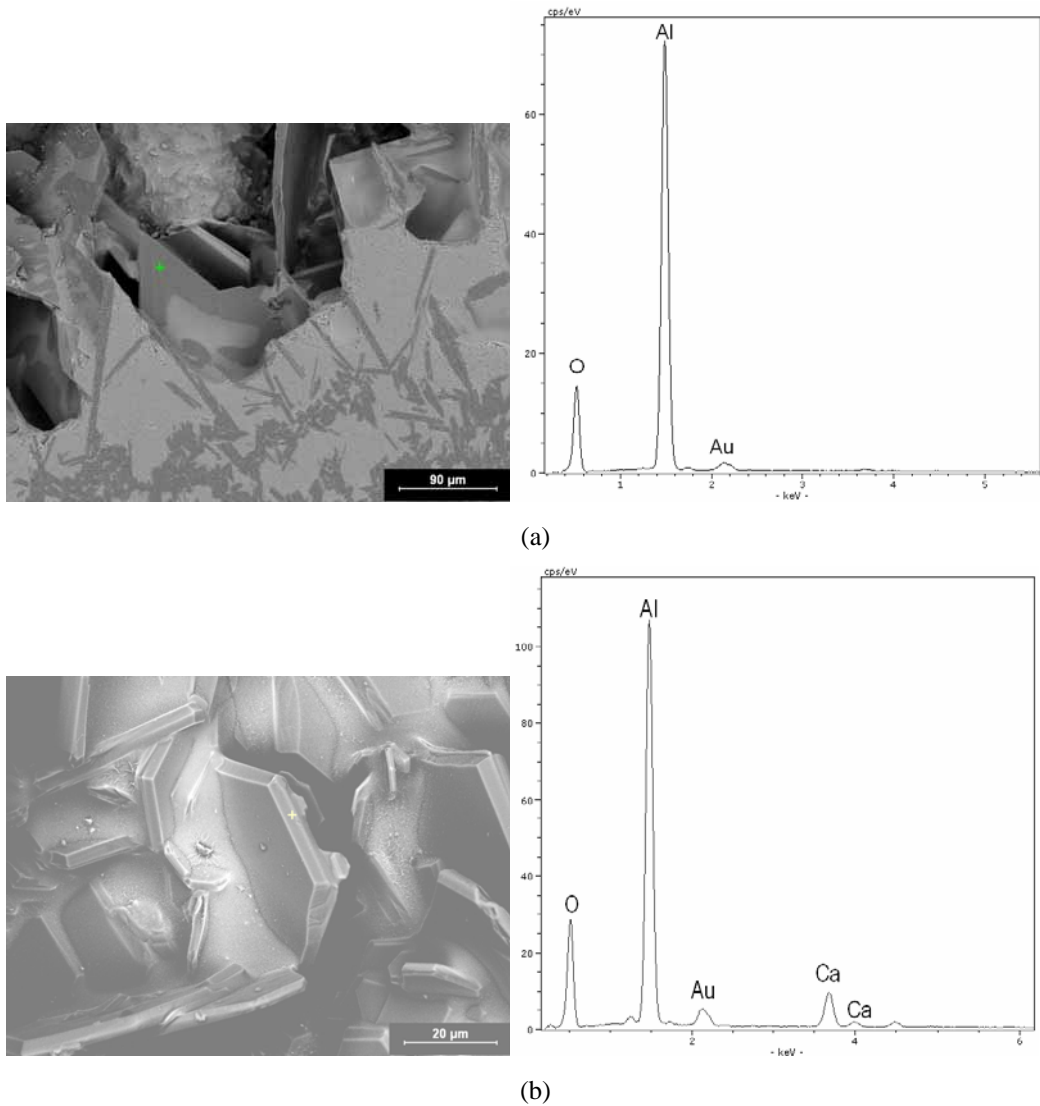
Boksit refrakterin curuf ile temas ettiği ara yüzeye yakın yerlerde plaka şekilli yapılar gözlenmiştir. Bu bölgelerde yapılan analizlerde plaka şekilli yapıların başlıca aluminadan içerdiği ve belli miktarda kalsiyum oksit içerdiği görülmüştür (Şekil 3.111). Benzer plaka şekile sahip farklı bölgelerde yapılan analizlerde yapının ağırlıkça ortalama olarak %92 Al_2O_3 ve %8 CaO'den oluştuğu görülmüştür. $CaO \cdot 6Al_2O_3$ yapısında ağırlıkça %91 Al_2O_3 ve %9 CaO bulunduğu

göz önüne alındığında plaka şekilli bu bölgelerin $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.111. Boksit refrakterde curuf atağı sonrası oluşan plaka şekline sahip yapıların analizleri.

Şekil 3.112’de görüldüğü gibi boksit refrakterin kalsiyumu yüksek curuf ile reaksiyonu sonucu $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA6) kompozisyonuna sahip fazlar temas ara yüzeyinde oluşmaktadır. Daha önce mullit refrakterlerle yapılan deneylerde ve yapılan EDX analizlerinde ise CA6 fazına boksit refrakterlerdeki kadar sık rastlanmamıştır. Mullit refrakterlerde reaksiyon sonrası oluşan alanların daha çok Al_2O_3 ’den oluştuğu görülmüştü. CA6 fazının hegzagonal yapısı boksit numunelerde kolaylıkla seçilmektedir. Boksitten yapılmış yüksek Aluminalı refrakterlerde curuf atağı sonucu CA6 fazının oluşumu daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir [96, 112].



Şekil 3.112. Mullit (a) ve boksit (b) refrakterde curuf atağı sonrası oluşan plaka şekilli yapıların karşılaştırması.

Refrakter yapısında bulunan alumina curuf içerisindeki CaO ile birleşerek CA6 bileşimini oluşturmaktadır. Sonuçta eriyik haldeki curufta zenginleşen SiO₂ miktarına bağlı olarak curufun viskozitesi artmaktadır ve curufun sızma şiddeti azalmaktadır [113]. Refrakter karakterli CA6 fazının oluşumu ve oluşum morfolojisi curufun yıkıcı etkileri için bariyer davranışı göstermektedir. Bu davranış mullit refrakterlerin yüksek CaO içerikli pota curufuna karşı göstermiş olduğu korozyon davranışının pasif korozyon olduğunu işaret etmektedir. CA6 fazı oluşumuyla artan gözeneklilik ve CA6 fazının yeniden ısıtmadaki yüksek genleşme değerleri [114] etkileşimi kötüleştiren unsurlardır.

Sonuç olarak, mullit refrakterlerin yüksek CaO içerikli pota curufuna karşı olan davranışı göz önüne alındığında, iki aşamalı bir reaksiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir. Birinci aşamada mullit kristalleri içindeki SiO₂ bileşeni eriyik faza geçmesiyle mullit yapısı bozunuma uğramakta ve alumina kristalleşmektedir. İkinci aşamada ise alumina curuf içindeki CaO ile birleşerek CaO.6Al₂O₃ fazını oluşturmaktadır. CA6 fazının oluşumu uygulanan deney şartlarında mullit refrakterlerde çok fazla gözlenmemiştir. Ancak daha fazla korozyonun gerçekleştiği QA-S numunede yapılan EDX analizlerinde CA6 kompozisyonuna sahip bölgeler tespit edilmiştir. Bu da göstermektedir ki mullitin korozyonu sonrasında oluşacak olan alumina yeterli miktarda CaO ile reaksiyona girecek ortam ve yeterli reaksiyon zamanı buldukça CA6 fazına dönüşmektedir.

Soda buharının etkisiyle refrakterin çalışan yüzeyinde meydana gelen yoğunlaşma tespit edilmiştir. Soda buharının etkisiyle sodyum alumina-silikat, sodyum-aluminat tipi bileşikler ve alumina kompozisyonunda yapılar oluştuğu gözlenmiştir. Mullitin soda buharının etkisi ile gelişen fazlar ilerleyen reaksiyon sonucu kompozisyonunu değiştirebilmektedir. Fakat oluşan alumina faz yapısı olarak nispeten karalı kalmaktadır. Bu nedenle mullitin soda buharına karşı olan korozyon mekanizmasında aktif ve pasif korozyonun beraber rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

Numuneler içinde bulunan ZrO₂ temas eden korozif ortamlarda çözünerek aktif korozyona katkıda bulunmaktadır [115]. Korozif ortam içinde çözünen zirkonyanın temas ara yüzeylerinde neden olduğu değişiklikler ve mullit

refrakterde yarattığı yoğunlaşma etkisi nedeniyle mullit refrakterlerin korozyon direncini arttırmaktadır.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Refrakteri oluşturan 3 ana yapı bileşeni vardır. Taşıyıcı taneler, bağlayıcı matris ve gözenekler. Bu doktora tezi kapsamında, bağlayıcı matrisin özelliklerinin optimizasyonu ile meydana gelen değişikliklerin yanında, taşıyıcı tane ve gözenek yapısını etkileyen seçimler yapılarak mullit refrakterlerin özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarla elde edilen sonuçlar çerçevesinde varılan genel sonuçlar maddeler halinde sıralanmıştır. Deney sonuçlarının ışığında üretilen mullit refrakterlerin kullanım alanlarına ilişkin, özelliklerin daha da iyileştirilmesi ile ilgili öneriler verilmiştir. Buna göre varılan genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Mullit bağı oluşturmak için kullanılan KA (Kaolin/alumina) tipi bağlayıcı karışımlarının sinterlenme aktivitesi QA (Kuvars/alumina) tipi karışımlara göre daha iyidir.
- Bağlayıcı karışımlarına yapılan artan orandaki $ZrSiO_4$ ilavesi her iki bağlayıcı karışım tipinde de sinterlenme aktivitesini arttırmıştır. Bağlayıcı fazdaki $ZrSiO_4$ artışı yoğunlaşma etkisini arttırmıştır.
- Bağlayıcı faza yapılan $ZrSiO_4$ ilavesinin yoğunlaşma ve sinterleşmenin problem olduğu QA tip bağlayıcıların kullanıldığı numunelerde oldukça faydalı olduğu görülmüştür.
- Sinter mullitten yapılan numuneler ergimiş mullitten yapılanlara göre daha iyi mukavemet gelişimi göstermiştir. Sinter mullit taşıyıcı tanelerin yapısal özellikleri nedeniyle (küçük primer mullit kristalleri, eriyik faz ve tane yüzey pürüzlülüğü) eriyik mullite göre daha yüksek sinterlenme aktivitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.
- Genel olarak KA tip bağlayıcı kullanılan refrakter numunelerin QA tip bağlayıcı kullanılanlara göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.
- Genel olarak $ZrSiO_4$ ilavesi ile refrakter numunelerin mukavemet özellikleri olumlu yönde etkilenmiştir. Fakat KA tip bağlayıcı ve eriyik mullitin

kullanıldığı numunelerde yüksek sıcaklık eğme mukavemetlerinde artan $ZrSiO_4$ ilavesi ile bir azalma gözlemlenmiştir. Zirkon ilavesi ile bağlayıcı matrisin artan küçülme miktarı, eriyik mullitin zayıf reaksiyon yeteneği ve zirkonun parçalanması ile ortaya çıkan silikaca zengin eriyik fazların bileşik etkisi yüksek sıcaklık eğme mukavemetinde azalmaya neden olmaktadır. Sinter ve eriyik mullitin mineral yapısı ve içyapısındaki farklılıklar bu tip bir davranışa neden olmaktadır.

- QA tip bağlayıcı kullanılan numunelerin KA tip kullanılanlara göre daha iyi termal şok direnci gösterdiği tespit edilmiştir. Gözeneklilik miktarının termal şok davranışını belirleyen en önemli etken olduğu gözlemlenmiştir. Bağlayıcı faza yapılan $ZrSiO_4$ ilavesinin yarattığı yoğunlaşma etkisi nedeniyle azalan gözenekliliğe bağlı olarak termal şok direncinde azalma tespit edilmiştir. Görünür gözeneklilik ve bağlayıcı fazın yoğunlaşma davranışının önemli etkilere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.
- Eriyik mullitten yapılan refrakter numunelerin termal şok dirençleri sinter mullitten yapılanlara göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Sinter mullit tanelerinin içermiş olduğu alüminanın tanelerin genişlemesini arttırmasıyla termal şok değerlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Eriyik mullitten yapılan numunelerin daha iyi termal şok parametre değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Eriyik mullitten yapılan numunelerin sinter mullitten yapılanlara göre daha pürüzsüz yüzey yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir.
- Refrakter numunelerdeki gözenekliliğin, ZrO_2 miktarının, taşıyıcı tane cinsinin ve mullitleşme yeteneğinin korozyon davranışını belirleyen temel değişkenler olduğu görülmüştür.
- Eriyik mullitten yapılan numuneler, sinter mullitten yapılanlara göre hem pota curufuna hem de alkali buharına karşı daha iyi korozyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir. KA tip bağlayıcı kullanılan refrakter numuneler QA tip bağlayıcı kullanılanlara göre daha iyi korozyon direncine sahiptir. Bağlayıcı faza $ZrSiO_4$ ilavesi refrakter numunelerin korozyon davranışını önemli derecede iyileştirmiştir.

- Pota curufu ile yapılan korozyon deneyleri sonucunda oluşan yeni fazların yüksek refrakterlik özelliklerine sahip olması ve curuf içindeki kararlılıkları nedeniyle mullit refrakterlerin pota curufuna karşı pasif korozyon davranışı gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu tür korozyon davranışın mullitin yüksek korozyon direncinin temel nedeni olduğu görülmüştür.
- Alkali buharına karşı yapılan deneylerde ise korozyon sonrası oluşan kararlı bileşiklerin yanı sıra, alkali buharı ile reaksiyonunu sürdürecekten fazların oluşması, mullit refrakterlerin alkali buharına karşı pasif ve aktif korozyon davranışını beraberce gösterdiği sonucuna varılmıştır.
- Yapılan sürünme testleri sonunda, mullit refrakterlerde meydana gelen sürünmeyi bağlayıcı matris için kullanılan hammaddelerin saflığının, gözeneklilik miktarının, taşıyıcı tane cinsinin ve ZrO_2 miktarının bileşik etkisinin belirlediği görülmüştür.
- Eriyik mullit tane kullanımı sinter mullit tanelere göre sürünme davranışını her zaman iyileştirmektedir.
- Zayıf mullitleşme ve yoğunlaşma yeteneğine sahip QA tipi bağlayıcı içeren refrakter numuneler, bağlayıcı faza yapılan $ZrSiO_4$ ilavesi ile sürünmeye karşı oldukça avantajlı hale gelmektedir. Buradan da görülmektedir ki yoğunlaşma etkisi ile kapanan gözeneklerin ve azalan ergiticilerin miktarı sürünme davranışını belirlemede temel rol oynamaktadır.

Elde edilen sonuçlar ışığında farklı tip bağlayıcı matris ve taşıyıcı tane içeren mullit refrakterlerin kullanım alanları için şu öneriler getirilmiştir:

- Yoğunlaşmanın zayıf olduğu QA tip bağlayıcı içeren mullit refrakterlerin $ZrSiO_4$ ilavesi ile sürünme ve termal şok yüklerinin beraber bulunduğu fırın bölgelerinde kullanımını önerilmektedir. Özellikle bu tip kullanımlarda eriyik mullitin kullanılması hem sürünme hem de termal şok direnci açısından sinter mullite göre avantajlı olacaktır.
- Yoğunlaşmanın daha iyi olduğu KA tipi bağlayıcı içeren mullit refrakterlerin ise temel zorlama tipinin korozyon olduğu fırın bölgelerinde kullanılması önerilmektedir. Sadece korozyon yüklerinin bulunduğu bölgelerde $ZrSiO_4$ ve

sinter mullit tanesi içeren mullit refrakterlerin kullanımı refrakter ömrünü arttıracaktır. Korozyon ile birlikte termal şok zorlamasının beraber bulunduğu bölgeler için eriyik mullit kullanımı önerilmektedir.

- Düşük mekanik mukavemet değerleri nedeniyle sadece QA ve KA tip bağlayıcı içeren mullit refrakterlerin kullanımı yerine, bağlayıcı faza düşük oranda $ZrSiO_4$ ilavesi yapılan refrakterlerin kullanımı önerilmektedir. Bu sayede fırın kapasitelerinin artışı ile artan duvar yüklerinin daha iyi karşılanacağı düşünülmektedir.
- Gün geçtikçe yükselen fırın kapasitelerine bağlı olarak artan korozyon yüklerine karşı, mullit refrakterlerdeki bağlayıcı faza yapılacak $ZrSiO_4$ ilavesinin korozyon dayanımını iyileştirmede önemli bir yol olarak önerilmektedir.
- Özellikle demir-çelik sanayindeki artan saflık ihtiyacına bağlı olarak uzayan rafinasyon süreçleri, pota ve fırın sistemlerinde kullanılan refrakterlerin daha fazla sürünme yükleri altında çalışmasını zorunlu kılmaktadır. Bu anlamda mullit refrakterlerde bağlayıcı faza yapılan $ZrSiO_4$ ilavesi sürünme davranışını iyileştirmede önemli bir katkı olarak önerilmektedir.

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında seramik bağlı mullit refrakterlerin özelliklerinin iyileştirilmesi imkânları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu mullit refrakterlerin özelliklerinde önemli iyileştirmeler elde edilmiştir. Benzer çalışmanın kimyasal bağlı (etil silikat ve alüminyum fosfat) mullit refrakterler ile yapılması halinde kimyasal bağlı mullit refrakterlerin kullanım alanlarının daha da geliştirileceği düşünülmektedir. Kimyasal bağ yöntemi kullanılması ile hammaddelerden kaynaklanan safsızlıkların azalması ile yüksek sıcaklık mukavemet özelliklerinin daha da iyileşeceği düşünülmektedir.

Deneysel olarak kullanılan curuf kompozisyonu ile ZrO_2 arasında yapılacak olan reaksiyon çifti deneyleri ile zirkonyanın curuf etkisi karşısında davranışı ve gelişecek reaksiyon ürünleri değerlendirilecektir. Böylece zirkonyanın bazik karakterli curuf karşısındaki çözünme davranışı tespit edilecektir.

Özellikle bağlayıcı faz bileşenlerine zirkon ile birlikte yapılacak olan SiC gibi oksit dışı bir ilavenin refrakterin sinterlenme ve diğer termo-mekanik

özelliklerine olan etkilerinin incelenmesi gelecekteki bir diğer çalışmayı oluşturmaktadır.

Özellikle mullit refrakterin bazik curuflara karşı dayanımını arttırmak için, bağlayıcı faz içerisinde mullit+kromit ve mullit+MA-spineli faz karışımları oluşturarak refrakterin özelliklerine olan etkilerinin incelenmesi mullitin bazik curuflara karşı dayanımının artırılması hakkında bilgiler verecektir.

Yapılan korozyon testlerinde reaksiyon zamanının uzatılması halinde mullit fazının uzun süreli korozyon davranışını ve zaman bağı olarak gelişen reaksiyon ürünlerini belirlemek mümkün olacaktır.

Aluminyum sanayindeki fırınlarda kullanılan refrakterlerin yüksek alüminalı gruba doğru yöneldiği düşünüldüğünde, mullitin kriyolit banyosundaki direncini belirlemek ve gelişen reaksiyon ürünlerini değerlendirmek bir diğer önemli çalışma olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] SCHULLE W., *Feuerfeste Werkstoffe*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany, (1990).
- [2] SCHULLE W., *What direction will refractories take*, Ceramic Forum International/Ber.DKG, **72**, 461- 467, (1995).
- [3] ROUTSCHKA G., *Taschenbuch feuerfeste werkstoffe*, Vulkan-Verlag, Essen, Germany, (2001).
- [4] AKSAY I.A., DAABS D.M. ve SARIKAYA M., *Mullite for structural, electronic and optical applications*, J.Am.Ceram.Soc., **74**, 2343-2358, (1991).
- [5] SOMIYA S. ve HIRATA Y., *Mullite powder technology and applications in Japan*, Ceramic Bulletin, **70**, 1624-1632, (1991).
- [6] BOWEN N.L. ve GREIG J.W., *The system Al₂O₃-SiO₂*, J.Am.Ceram.Soc., **7**, 234-258, (1924).
- [7] SCHNEIDER H., OKADA K. ve PASK J.A., *Mullite and mullite ceramics*, John Wiley and Sons, New York, USA, 1990.
- [8] PASK J.A., *Phase equilibria in the Al₂O₃-SiO₂ system with emphasis on mullite*, Ceramic Developments Bildiriler Kitabı (Ed: Sorell C.C ve Nissan B.), Material Science Forum, **34-36**, 1-8, (1988).
- [9] MC CONVILLE C.J., LEE W.E. ve SHARP J.H., *Microstructural evolution in fired kaolinite*, British Ceramic Transactions, **97**, 162-168, (1998).
- [10] CHEN C.Y., LAN G.S. ve TUAN W.H., *Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts*, Ceramic International, **26**, 715-720, (2000).
- [11] CHEN C.Y., LAN G.S. ve TUAN W.H., *Preparation of mullite by reaction sintering of kaolinite and alumina*, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 2519-2525, (2000).
- [12] LI K. C. ve THOMAS G., *Time-Temperature-Transformation Curves for Kaolinite- α -Alumina*, J.Am.Ceram.Soc., **77**, 1545-1552, (1994).

- [13] CHEN Y.F., WANG M.C. ve HON M.H., *Kinetics of secondary mullite formation in kaolin-Al₂O₃ ceramics*, Scripta Materialia, **51**, 231-235, (2004).
- [14] SAINZ M.A., SERRANO F.J., AMIGO J.M., BASTIDA J. ve CABALLERO A., *XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures*, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 403-412, (2000).
- [15] REZAIIE H.R., RAINFORTH W.M. ve LEE W.E., *Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added α -alumina and sol-gel precursors*, British Ceramic Transactions, **96**, 181-187, (1997).
- [16] CHEN Y.F., WANG M.C. ve HON M.H., *Phase formation and growth of mullite in kaolin ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 2389-2397, (2004).
- [17] LEE W.E. ve IQBAL Y., *Influence of mixing on mullite formation in porcelain*, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 2585-2586, (2001).
- [18] SCHMÜCKER M., ALBERS W. ve SCHNEIDER H., *Mullite formation by reaction sintering of quartz and α -Al₂O₃ – a TEM study*, J. Eur. Ceram. Soc., **14**, 511-515, (1994).
- [19] PASK J.A., *Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the Al₂O₃-SiO₂ system*, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 101-108, (1996).
- [20] SARUHAN B., ALBERS W., SCHNEIDER H. ve KAYSSER W.A., *Reaction and sintering mechanism of mullite in the system cristobalite/ α -Al₂O₃ and amorphous SiO₂/ α -Al₂O₃*, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 1075-1081, (1996).
- [21] ALBERS W., SARUHAN B. ve SCHNEIDER H., *Sintering and reaction mechanism in reaction sintered mullites*, Third Euro-Ceramics Bildiriler Kitabı (Ed: Duran and J.F. Fernandez), Cilt 1, 1023-1028.
- [22] EBADZADEH T., *Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties*, Material Science and Engineering A, **355**, 56-61, (2003).
- [23] KARA F. ve ŞENER O., *Improvement of sintering and microstructural homogeneity of a diphasic mullite*, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 901-905, (2001).

- [24] CALIGARIS M., QUARANTA N. ve CALIGARIS R., *Mullite synthesis from alkoxide-derived alumino-silicate powders*, *Interceram*, **48**, 301-304, (1999).
- [25] *1999 Materials Handbook*, Ceramic Industry, 126-129, (1999).
- [26] *Keith Refractories*, Ceramic Forum International/Ber. DKG, **62**, 43-52, (1985).
- [27] MOORE R.E. ve SKOOG A.J., *Refractory of the past for the future: mullite and its use as a bonding phase*, *Ceramic Bulletin*, **67**, 1180-1185, (1988).
- [28] MONTANARO L., TULLIANI J.M., PERROT C. ve NEGRO A., *Sintering of industrial mullites*, *J.European Ceramic Society*, **17**, 1715-1723, (1997).
- [29] MONTANARO L., PERROT C. ve NEGRO A., *Sintering of mullites in the presence of magnesia as a sintering aid*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 189-196, (2000).
- [30] KONG L.B., CHEN Y.Z., ZHANG T.S., MA J., BOEY F. ve HUANG H., *Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics*, *Ceramic International*, Article in press, www.sciencedirect.com, (2004).
- [31] KARA F., *Processing and characterisation of mullite based ceramics*, Doktora tezi, Cambridge Üniversitesi, Cambridge, İngiltere (1994).
- [32] SARUHAN B., ALBERS W., SCHNEIDER H. ve KAYSSER W.A., *Improved densification and mullitization by seeding of reaction-sintered mullite with a sol-gel derived precursor*, *Journal of Material Science*, **12**, 1812-1814, (1993).
- [33] LATHABAI S., HAY D.G., WAGNER F. ve CLAUSEN N., *Reaction bonded mullite/zirconia composites*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 248-256, (1996).
- [34] KOYAMA T., HASAYHI S., YASUMORI A. ve OKADA K., *Preparation and characterization of mullite-zirconia composites from various starting materials*, *J.European Ceramic Society*, **14**, 295-302, (1994).

- [35] PROCHAZKA S., WALLACE J.S. ve CLAUSSEN N., *Microstructure of sintered mullite-zirconia composites*, J.Am.Ceram. Soc., **66**, C125-126, (1983).
- [36] ANSEAU M.R., LEBLUD C. ve CAMBIER F., *Reaction sintering (RS) of mixed zircon based powders as a route for producing ceramics containing zirconia with enhanced mechanical properties*, Journal of Materials Science Letters, 366-370, (1983).
- [37] CLAUSSEN N. ve JAHN J., *Mechanical properties of sintered, in-situ reacted mullite-zirconia composite*, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 228-229, (1980).
- [38] ZHAO S., HUANG Y., WANG C., HUANG X. ve GUO J., *Mullite formation from reaction sintering of $ZrSiO_4/\alpha-Al_2O_3$ mixtures*, Materials Letter, **57**, 1716-1722, (2003).
- [39] LEE W.E. ve MOORE R.E., *Evolution of in-situ Refractories in the 20th century*, J.Am.Ceram. Soc., **81**, 1385–1410, (1998).
- [40] SACKS M.D. ve PASK J.A., *Sintering of mullite containing materials: I, effect of composition*, J.Am.Ceram. Soc., **65**, 65-70, (1982).
- [41] SACKS M.D. ve PASK J.A., *Sintering of mullite containing materials: II, effect of agglomeration*, J.Am.Ceram. Soc., **65**, 70-77, (1982).
- [42] SCHULLE W. ve PETERS C., *Coating of coarse grains from silicate ceramics in fluidized bed*, Euro-Ceramics II Bildiriler Kitabı, **3**, 2605-2609, (1991).
- [43] AMUTHA D.R. ve GNANAM F.D., *Sol-gel mullite as the self-bonding material for refractory applications*, Ceramic International, **26**, 347-350, (2000).
- [44] GHOSH S., MAJUMDAR R., SINHAMAHAPATRA B.K., NANDY R.N., MUKHERJEE M. ve MUKHOPADHYAY S., *Microstructures of refractory castables prepared with sol-gel additives*, Ceramics International, **29**, 671–677, (2003).
- [45] MUKHOPADHYAY S., SEN S., MAITI T., MUKHERJEE M., NANDY R.N. ve SINHAMAHAPATRA B.K., *In situ spinel bonded refractory*

castable in relation to co-precipitation and sol-gel derived spinel forming agents, *Ceramics International* **29**, 857-868, (2003).

- [46] SEMLER C.E., *Nondestructive Ultrasonic Evaluation of Refractories*, *Interceram*, **5**, 485-488, (1981).
- [47] BRADT C.R., *Fracture measurement of Refractories: past, present and future*, *Ceramic Bulletin*, **67**, 1176-1178, (1988).
- [48] NAKAYAMA J., ABE H. ve BRADT C.R., *Crack stability in the work of fracture test: Refractory applications*, *J.Am.Ceram. Soc.*, **64**, 70-77, (1981).
- [49] SEMLER C.E., HAWISHER T.H. ve BRADT R.C., *Thermal shock of Alumina Refractories: Damage resistance parameters and the ribbon test*, *Ceramic Bulletin*, **60**, 724-729, (1981).
- [50] VOLKOV T.D., JANCIC R.M., POPOVIC Z.V. ve RAIC K.T., *Comparison of critical ΔT values with R parameters of thermally shocked Alumina refractories*, *Interceram*, **46**, 12-15, (1997).
- [51] BANNABERG N., *Demands on refractory material for clean Steel production*, *Unitec bildiriler kitabı*, Kyoto-Japonya, 36-52, (1995).
- [52] LACHMUND H., BANNABERG N., BARTHA P. ve WEIBEL G., *Reactions between Al-killed steel and refractory bricks on the basis of $Al_2O_3 \cdot SiO_2$* . XXXIX. *International Colloquium on Refractories Bildiriler Kitabı*, Aachen-Almanya, 66-71, (1996).
- [53] BUHR A., KALTERMAN M., *New raw materials an refractories with $Al_2O_3 > 60\%$ -trends and trials in torpedo cars and Steel ladles*. XXXIX. *International Colloquium on Refractories Bildiriler Kitabı*, Aachen-Almanya, 161-165, (1996).
- [54] *A synthetic mullite refractory: For aggressive furnace conditions*, *Am.Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 40-42, (1993).
- [55] PICK A.N., *Super refractories from high quality raw materials*, *International Symposium on Refractories Bildiriler Kitabı*, Hangzhou-China, Kasım 15-18., 299-303, (1988).

- [56] GRABHAM B., *Synthetic mullite-A material of today and tomorrow*, International Symposium on Refractories Bildiriler Kitabı, Hangzhou-China, Kasım 15-18., 262-266, (1988).
- [57] EMBLEM H.G., DAVIES T.J, HARABI A. ve SARGEANT G.K., *Mullite grain mixes for steel plant Refractories*, XXXV. International Colloquium on Refractories Bildiriler Kitabı, 1-2 Oct, Aachen-Almanya, 170-174, (1992).
- [58] DAVIES T.J, EMBLEM H.G. ve SARGEANT G.K., *Preparation and properties of mullite refractories*, Euro Ceramics II Bildiriler Kitabı, **3**, 2587-2591.
- [59] SCHULLE W., GRÜNWOLODT W. ve VERWORNER O., *Gefügemerkmale und Heißeigenschaften von mulliterzeugnissen in abhangigkeit von den sintebedingungen*, Silikattechnik, **20**, 343-348, (1969).
- [60] SCHULLE W., GERNOT K. ve BUNDT M., *Vergleichende qualitätsuntersuchungen an hochtonerdehaltigen steinerzeugnissen für lichtbogenofendeckel*, Silikattechnik, **31**, 270-273, (1980).
- [61] HUANG B.Y. ve MCGEE T.D., *Secondary expansion of mullite Refractories containing calcined bauxite and calcined clay*, Am.Ceram Soc.Bull., **67**, 1235-1238, (1988).
- [62] SCHNEIDER H., WANG J. VE MAJDIC A., *Thermal expansion of refractory grade bauxites at high temperature*, Ceramic Forum International/Ber.DKG, **63**, 461-470, (1986).
- [63] EMBLEM HG., DAVIES T.J., HARABI A. ve SARGEANT G.K., *Mullite grain mixes for steel plant refractories*. XXXV. International Colloquium on Refractories Bildiriler Kitabı, Aachen-Almanya, 170-174, (1992).
- [64] *Raw Materials Survey*, Industrial Minerals, 139-141, (1998).
- [65] RÜTHER P., *Refractory materials in blast furnace plants*, CN-Refractories, **6**, 6-12, (1999).
- [66] *Feurfeste Werkstoffe und ihre Merkmale*, Didier-Werke AG Teknik Yayını, (1995).

- [67] RHI G.P.Eğitim Seminer Notları, *Feurfest-Grundlagen Begriffsbestimmungen, Rohstoffe*, Version D0304, (2001).
- [68] BUHR A., *Refractories for steel secondary metallurgy*, CN-Refractories, **6**, 19-30, (1999).
- [69] <http://www.refmoon.hu>
- [70] EVANS G. ve BAXENDALE S., *Glass making refractories-meeting the technology challenge*, British Ceramic Transaction, **100**, 90-91, (2001).
- [71] EVANS,G., BAXENDALE, S. ve DEIGHTON, A., *Oxy-Fuel firing-Refractory challenges and opportunities*, British Ceramic Transaction, **100**, (2), 43-44, (2001).
- [72] EVANS, G., *Basic refractories for glass furnace regenerators*, Glass Technology, **43**, 171-177, (2002).
- [73] BARTHA P. ve KLISCHAT J., *Present state of the refractory lining for cement kilns*, CN-Refractories, **6**, 31-38, (1999).
- [74] TABEREAUX A.T., *Recent development in Refractories for aluminum cells*, Advances in Refractories for the Metallurgical Industries Bildiriler Kitabı (Ed: M.Rigaud), Montreal-Kanada, 24-26 Ağustos, 456-465, (1996).
- [75] ALLAHVERDI M., AFSHAR S. ve ALLAIRE C., *Corrosion resistance of aluminosilicate ceramics to molten Al-5%Mg alloy*, Advances in Refractories for the Metallurgical Industries Bildiriler Kitabı (Ed: M.Rigaud), Montreal-Kanada, 24-26 Ağustos, 490-499, (1996).
- [76] ASTM C20-87, *Standart test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water*, Annual Book of ASTM, Cilt 15.01, (1987).
- [77] SCHULLE W., TOMSU F. ve ULBRICHT J., *Evaluation of the modulus of elasticity of refractories*, Ceramic Forum International/Ber.DKG, **77**, 36-38, (2000).

- [78] MORENO R., MEZQUITA S. ve BAUDIN C., *Influence of mullite addition on thermal shock resistance of dense alumina materials. Part I: Processing studies*, British Ceramic Transactions, **100**, 241 -247, (2001).
- [79] KINGERY W.D., BOWEN H.K. ve UHLMAN D.R., *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, Singapur, (1976).
- [80] WOLF C., KAUEMANN R., HÜBNER H., RODRIGUES J.A. ve PANDOFELLI V.C., *Effect of mullite-zirconia addition on the creep properties of high alumina refractories*, J.European Ceramic Society, **15**, 913-920, (1995).
- [81] CANNON W.R. ve LANGDON T.G., *Creep of ceramics-review*, Journal of Material Science, **18**, 1-50, (1983).
- [82] GAN S. ve GENGCHEN S., *Mullitization control of low creep high alumina bricks*, The Third International Symposium on Refractories Bildiriler Kitabı (Ed:Xiang J, Maogiang W.) 3-6 Kasım, 358-361, (1998).
- [83] FUNK J.E. ve DINGER D.R., *Fundamentals of particle packing monodisperse spheres Part I*, Interceram, **41**, 10-14, (1992).
- [84] FUNK J.E. ve DINGER D.R., *Fundamentals of particle packing polydisperse spheres Part II*, Interceram, **41**, 95-97 (1992).
- [85] ORTEGA E S., PILEGGI R. ve PANDOFELLI V., *Optimizing particle packing in powder consolidation*, Am.Ceram. Soc. Bull., **78**, 106-111, (1999).
- [86] *Zettlitz Kaolin*, Ceramic Forum International/Ber.DKG, **78**, 8-9, (2001).
- [87] JUKANOVIC V. ve CURCIC R., *How dilatation binder characteristics effect refractory material selection*, Am. Ceram. Soc. Bull., **76**, 71-75, (1997).
- [88] SEMLER C.E., HAWISHER T.H. ve BRADT R.C., *Thermal shock of alumina refractories*, Ceramic Bulletin, **60**, 724-728, (1981).

- [89] JOHNSON S.M. ve PASK J., *Role of impurities on formation from kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 mixtures*, Am.Ceram. Soc. Bull., **61**, 838-842, (1982).
- [90] DAVIDGE R.W., *Mechanical behaviour of ceramics*, Cambridge University Pres, Oxford, U.K, (1979).
- [91] GREN D.J., HANNINK R.H.J. ve SWAIN M.V., *Transformation toughening of ceramics*, CRC Press Inc., Florida, USA, (1989).
- [92] CLEMENTS J.F. ve VYSE J., *Creep measurements on some high-alumina refractories*, British Ceramic Transactions, **65**, 59-85, (1966).
- [93] BURDICK V. L. ve DAY D. E., *Creep of high alumina refractories*, Am.Ceram. Soc. Bull., **48**, 1109-1113, (1969).
- [94] MATSUMURA I., HAYASHI Y., HIYAMA Y. ve IJIRI A., *Refractoriness under load and hot creep measurements*, Taikabutsu Overseas, **2**, 36-42, (1982).
- [95] WIEDERHORN S.M. ve KRAUSE R.F., *Effect of coal slag on the microstructure and creep behaviour of a magesium-chromite refractories*, Am.Ceram. Soc. Bull., **67**, 1201-1210, (1988).
- [96] GOSLAR P.A., *Zirconia for improving the properties of high alumina and basic refractories*, Ceramic Forum International/Ber.DKG, **71**, 475-478, (1994).
- [97] FREDERICCI C. ve MORELLI M.R., *Corrosion of azs and az crucibles in contact with a blast furnace slag-based glass*, Material Research Bulletin, **35**, 2503-2514, (2000).
- [98] JONAS S., NADACHOWSKI F. ve SZWAGIERCZAK D., *A new non-silicate refractory of low thermal expansion*, Ceramic International, **24**, 211-216, (1998).
- [99] CHIANG Y., WANG C.C. ve AKBAR S.A., *Calcium zirconate for monitoring of hydrocarbons*, Sensors and Actuators B, **46**, 208-212, (1998).
- [100] YEO J., CHOI S., KIM J., LEE J. ve JUNG Y., *Thermal reaction behaviour of $ZrSiO_4$ and $CaCO_3$ mixtures for high-temperature refractory applications*, Material Science and Engineering A, **368**, 94-102, (2004).

- [101] LANCELOTTI I., LEONELLI C., MONTORSKI M., PELLACANI G.C., SILIGARDI C. ve MENEGHINI C., *Correlation between structure and properties in new glasses containing ZrO₂*, Phys. Chem. Glasses, **43**, 108-112, (2002).
- [102] FERRARI A.M., LEONELLI C., PELLECANI G.C. ve SILIGARDI C., *Effect of V₂O₅ addition on the crystallization of glasses belonging to the CaO-ZrO₂-SiO₂ system*, Journal of Non-crystalline Solids, **315**, 77-88, (2003).
- [103] BARBIERI L., CANNILLO C., LEONELLI C., MONTORSI M., SILIGARDI C. ve MUSTARELLI P., *Characterization of CaO-ZrO₂-SiO₂ glasses by MAS-NMR and molecular dynamics*, Phys. Chem. Glasses, **45**, 138-140, (2004).
- [104] AKSEL C., *The microstructural features of an alumina-mullite-zirconia refractory material corroded by molten glass*, Ceramics International, **29** 305-309, (2003).
- [105] *High alumina brick selection for rotary kilns*, The Resco Line-A Newsletter for the Cement and Lime Industry, **3**, Nisan, (2002).
- [106] *Interpreting refractory wear in rotary kilns*, The Resco Line-A Newsletter for the Cement and Lime Industry, **2**, Eylül, (2001).
- [107] FARRIS R.E. ve ALLEN J.E., *Aluminous refractories-alkali reactions*, Iron Steel Engineering, **50**, 67-74, (1973).
- [108] JACOBSON N.S., LEE K.N. ve YOSHIO T., *Corrosion of mullite by molten salt*, J.Am.Ceram. Soc., **79**, 2161-2167, (1996). J.Am.Ceram. Soc., **64**, 70-77, (1981).
- [109] VELEZ M., SMITH R.E. ve MOORE R.E., *Refractory degradation in glass tank melters. A survey of testing methods*. Ceramica. **42**, 283-294, (1997).
- [110] TAKAHASHI J., KAWAI Y. ve SHIMADA S., *Hot corrosion of codierite/mullite composites by Na-salts*. J.European Ceramic Society, **22**, 1959-1969, (2002).

- [111] REZAIE A., HEADRICK W.L., MOORE W.G. ve DAVIS W.A, *Interaction of refractories and alkaline containing corrodants*, Refractories Applications and News, **9**, 26-31, (2004).
- [112] MATTILA R.A., VATANEN J.P. ve HARKKI J.J., *Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line*, Scandinavian Journal of Metallurgy, **31**, 241-250, (2002).
- [113] CHO M., HONG G. ve LEE S., *Corrosion of Spinel clinker by CaO- Al_2O_3 - SiO_2 ladle slag*, J.European Ceramic Society, **22**, 1783-1790, (2002).
- [114] CHAN C.F. ve KO Y.C., *Effect of CaO on the hot strength of Alumina-Spinel castables in the temperature range of 1000 to 1500 °C.*, J.Am.Ceram.Soc., **81**, 2957-1960, (1998).
- [115] KATO K. ve NOBUO ARAKI, *The corrosion of zircon and zirconia refractories by molten glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **80**, 681-687, (1986).