

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNA ESASLI ŞEKİLLİ REFRAKTERLERDE
KATKI MALZEMELERİNİN ALÜMİNYUM
PENETRASYONUNA ETKİLERİ**

Metalurji ve Malzeme Müh. Yasin GENÇ

**FBE Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışman : Yrd. Doç. Dr. H. Aygöl YEPREM

İSTANBUL, 2009

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNA ESASLI ŞEKİLLİ REFRAKTERLERDE
KATKI MALZEMELERİNİN ALÜMİNYUM
PENETRASYONUNA ETKİLERİ**

Metalurji ve Malzeme Müh. Yasin GENÇ

**FBE Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışman : Yrd. Doç. Dr. H. Aygöl YEPREM

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. REFRAKTER MALZEMELERİN TANIMI ve SINIFLANDIRMASI	2
2.1 Refrakter Malzemeler	2
2.2 Refrakterlerin Sınıflandırılması	3
2.2.1 Hammadde Çeşidine Göre Sınıflandırma	3
2.2.2 Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma	3
2.2.3 Fiziksel Yapıya Göre Sınıflandırma	4
2.2.3.1 Şekli Refrakterler	4
2.2.3.2 Şekilsiz Refrakterler	4
2.2.3.3 İzole Refrakterler	4
3. ALÜMİNYUM ERGİTME PROSESİ	5
3.1 Giriş	5
3.2 Alüminyum Ergitme Fırınları ve Refrakterleri	5
3.2.1 Alüminyum Ergitme Fırını	5
3.2.2 Hızlı Ergitme Fırını	6
3.2.3 Bekletme Fırını	6
3.2.4 Alüminyum Reverber Fırını	6
3.2.5 Servis Koşulları	7
3.2.6 Astarlama	7
3.2.7 Alüminyum Ergitmede Tipik Başarısızlıklar	8
4. REFRAKTERLERDE ALÜMİNYUM PENETRASYONU ve KOROZYONU ...	9
4.1 Giriş	9
4.2 Refrakterlerde Aşınma Mekanizmaları	9
4.2.1 Abrazyon	9
4.2.2 Penetrasyon	10
4.2.3 Korozyon	10
4.2.4 Yüzeiden Dökülme ve Kopmalar (Spalling)	10
4.3 Alüminyum Endüstrisinde Refrakterlerin Bozulma Mekanizmalarının İncelenmesi	11
4.4 Alüminyum Ergitme Fırınlarda Refrakterlerin Aşınma Mekanizmaları	11
4.4.1 Ergimiş Alüminyum ile Refrakterler Arasındaki Reaksiyonlar	12

4.4.2	Ergimiş Alüminyum ile Refrakter ve Atmosfer Arasındaki Ara Yüzey Reaksiyonları	14
4.4.3	Refrakterlerin Ergimiş Alüminyum İçerisindeki Uçucularla Reaksiyonu.....	14
4.5	Ergimiş Alüminyum-Refrakter Sisteminde Oksitlerin Redüksiyonu	14
4.5.1	Alüminyum Banyosunda Oksitlerin Redüksiyonu	14
4.5.2	Refrakterdeki Silikanın (SiO ₂) Redüksiyonu.....	16
4.5.3	Alaşımındaki Mg ve Zn Metallerinin Redüksiyona Etkisi	18
4.6	Alüminyum Dökümünde Refrakter Korozyonunu Etkileyen Faktörler	20
4.6.1	Porozitenin Etkisi.....	20
4.6.2	Tane Boyutunun Etkisi	21
4.6.3	Alaşım Bileşiminin Etkisi.....	21
4.6.4	Proses Koşullarının Etkisi	23
5.	YÜKSEK ALÜMİNALI TUĞLALAR ve HAMMADDELER	24
5.1	Giriş	24
5.2	Yüksek Alüminalı Tuğlalar	24
5.3	Yüksek Alüminalı Tuğlaların Önemli Bazı Kullanım Yerleri	27
5.4	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Faz Diyagramı	27
5.5	Hammaddeler.....	29
5.5.1	Beyaz Ergimiş Alümina (WFA).....	29
5.5.2	Kalsine Boksit.....	30
5.5.3	Killer	31
5.5.4	Mullit	32
5.5.5	Fosforik Asit ve Fosfatlar	32
5.5.6	Barit	34
5.5.7	Kalsiyum Alüminat Çimentosu	36
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
6.1	Giriş	38
6.2	Genel Esaslar	39
6.2.1	Cihazlarla ve Yapılan Testlerle İlgili Detaylar	38
6.2.2	Kullanılan Hammaddeler ve Reçetelerin Hazırlanması	38
6.2.3	Harman Hazırlama.....	40
6.2.4	Presleme.....	40
6.2.5	Kurutma ve Pişirme	41
6.2.6	Korozyon Deneyleri.....	41
6.3	Laboratuar Çalışmaları	43
6.3.1	Metodlardan ve Standartlardan Farklı Yapılan Uygulamalar.....	43
6.3.2	Laboratuar Çalışmalarında Aşamalar	43
6.3.3	Korozyon Deneyleri.....	44
6.4	Endüstriyel Denemeler	46
7.	SONUÇLAR.....	48
7.1	DeneySEL Çalışmalar için Korozyon Testi Sonuçları.....	48
7.2	Endüstriyel Denemeler için Korozyon Testi Sonuçları	50
7.3	Fiziksel Testler.....	55
7.3.1	Görünür Gözeneklilik, Su Emme ve Kütle Yoğunluğu Testleri.....	55
7.3.2	Soğukta Basma Mukavemeti (SBM) Testi	56

7.3.3	Termal Şok Dayancı Testi	57
7.3.4	Por Çapı ve Dağılımı Testi	58
7.4	Analitik Testler	61
7.4.1	X-ışınları Floresans Spektrometresi (XRF) ve Optik Emisyon Spektrometresi ile Kimyasal Analiz	61
7.4.2	X-ışınları Difraksiyonu (XRD).....	64
7.5	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dispersif X-Işını Spektrometresi ile Mikroanaliz (EDS).....	69
8.	DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR.....		80
ÖZGEÇMİŞ.....		83

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Alüminyum ergitme ve bekletme fırınının tipik görünümü	5
Şekil 3.2 Alüminyum ergitme fırını refrakter bölgeleri.....	8
Şekil 4.1 Alüminyum ergitme fırınındaki bölgeler.....	11
Şekil 4.2 Alüminyum ergitme fırınında refrakter astar ve tahribata uğrayan bölgeler	13
Şekil 4.3 Alüminyum ergitme fırınlarında refrakter tahribat mekanizması.....	13
Şekil 4.4 Refrakter alaşım ara yüzeyinde reaksiyon aşamaları.....	20
Şekil 5.1 $Al_2O_3-SiO_2$ (Alümina-Silika) denge diyagramı.....	27
Şekil 5.2 $Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ 3'lü faz diyagramı	35
Şekil 6.1 Deneysel çalışmaların akış şeması.....	38
Şekil 6.2 Numune presleme için yapılan kalıplar	41
Şekil 6.3a Tam daldırma test metodunun şekilsel görünümü.....	42
Şekil 6.3b Belirli bir sıcaklıkta kap testi metodunun şekilsel görünümü	42
Şekil 6.4 CIREP Immersion Test metodunun şekilsel görünümü	42
Şekil 6.5 Korozyon deneylerinde kullanılan potanın pişmemiş ve kullanılmamış görünümü	43
Şekil 6.6 Basılan numuneler ve numunelerin temperlenmesinde kullanılan laboratuvar tipi fırın	44
Şekil 6.7 Numunelerin temper ve pişme sonrası görüntüleri ve pişmiş numunelerin boyut ölçümleri.....	44
Şekil 6.8a Deney potasına dizilen numunelerin görüntüsü	45
Şekil 6.8b Fırından çıkartılan ergiyik saf alüminyum yüzeyi.....	45
Şekil 6.8c Magnezyum ilavesi ile yüzeyde büyüyen oksit tabakası.....	45
Şekil 6.9 Endüstriyel çalışmalarda temperlenmiş ve pişirilmiş tuğla görünüşleri	46
Şekil 6.10a DIN 51069 normuna göre hazırlanan Tiegel test numunesinin üstten görünüşü.....	47
Şekil 6.10b Test sonrası numune görünümü.....	47
Şekil 7.1a Temperlenmiş numunelerin 1. test sonrası kesit görüntüleri.....	48
Şekil 7.1b Pişmiş numunelerin 1. test sonrası kesit görüntüleri	48
Şekil 7.2a P-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü	48
Şekil 7.2b P-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü	48
Şekil 7.3a P-Ba-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü	49
Şekil 7.3b P-Ba-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü	49
Şekil 7.4a Ca-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü	49

Şekil 7.4b	Ca-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü	49
Şekil 7.5	D-B80-1350 standart numunesinin saf Al (1050) ile yapılan korozyon testi sonrası kesit görünümü	50
Şekil 7.6	% 50 Alüminalı tuğlanın test sonrası kesit görünümü.....	51
Şekil 7.7	% 60 Alüminalı tuğlanın test sonrası kesit görünümü.....	51
Şekil 7.8	Fosfat bağlı % 60 alüminalı tuğlanın test sonrası kesit görünümü.....	51
Şekil 7.9	D-B80-1350 standart numunesinin test sonrası kesit görünümü.....	52
Şekil 7.10	D-P-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü	52
Şekil 7.11	D-P-Ba-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü	52
Şekil 7.12	D-Ca-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü.....	53
Şekil 7.13	D-P-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü	53
Şekil 7.14	D-P-Ba-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü	54
Şekil 7.15	D-Ca-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü.....	54
Şekil 7.16	Mukavemet, porozite, kütle yoğunluğu ve su emme test sonuçlarının karşılaştırılması.....	57
Şekil 7.17a	D-B80-1350 numunesinde basınç-hacim ilişkisi.....	58
Şekil 7.17b	D-B80-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi	58
Şekil 7.18a	P-1350 numunesinde basınç-hacim ilişkisi	59
Şekil 7.18b	P-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi	59
Şekil 7.19a	P-Ba-1350 numunesinde basınç-hacim ilişkisi.....	60
Şekil 7.19b	P-Ba-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi	60
Şekil 7.20a	Ca-1350 numunesinde basınç-hacim ilişkisi	60
Şekil 7.20b	Ca-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi.....	60
Şekil 7.21a	P-825 ve P-1350 numunelerinin faz karşılaştırma diyagramları	64
Şekil 7.21b	P-825 ve P-1350 numunelerinin kabul edilen paternleri	64
Şekil 7.21c	P-825 ve P-1350 numunelerinin faz referans kart numaraları.....	64
Şekil 7.22a	P-Ba-825 ve P-Ba-1350 numunelerinin faz karşılaştırma diyagramları.....	65
Şekil 7.22b	P-Ba-825 ve P-Ba-1350 numunelerinin kabul edilen paternleri.....	65
Şekil 7.22c	P-Ba-825 ve P-Ba-1350 numunelerinin faz referans kart numaraları	65
Şekil 7.23a	Ca-825 ve Ca-1350 numunelerinin faz karşılaştırma diyagramları.....	66
Şekil 7.23b	Ca-825 ve Ca-1350 numunelerinin kabul edilen paternleri.....	66
Şekil 7.23c	Ca-825 ve Ca-1350 numunelerinin faz referans kart numaraları	66
Şekil 7.24a	D-B0-1350 ve D-B-1350 siyah numunelerinin faz karşılaştırma diyagramları	67
Şekil 7.24b	D-B0-1350 ve D-B-1350 siyah numunelerinin kabul edilen paternleri	67
Şekil 7.24c	D-B0-1350 ve D-B-1350 siyah numunelerinin faz referans kart numaraları	67
Şekil 7.25	D-B80-1350 numunesinin SEM görüntüleri	69

Şekil 7.26	B80 numunesinin EDS genel analiz diyagramı	70
Şekil 7.27	P-825 numunesinin SEM görüntüleri	70
Şekil 7.28	P-825 numunesinin EDS analiz diyagramları	71
Şekil 7.29	P-1350 numunesinin SEM görüntüleri	72
Şekil 7.30	P-1350 numunesinin EDS analiz diyagramları.....	73
Şekil 7.31	P-Ba-825 numunesinin SEM görüntüleri	73
Şekil 7.32	P-Ba-825 numunesinin EDS analiz diyagramları.....	74
Şekil 7.33	P-Ba-1350 numunesinin SEM görüntüleri	74
Şekil 7.34	P-Ba-1350 numunesinin EDS analiz diyagramları.....	75
Şekil 7.35	Ca-825 numunesinin SEM görüntüleri	75
Şekil 7.36	Ca-825 numunesinin EDS analiz diyagramları	76
Şekil 7.37	Ca-1350 numunesinin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 7.38	Ca-1350 numunesinin EDS analiz diyagramları	77

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Oksitli malzemelerin kimyasal reaksiyon davranışına göre karakterizasyonu ... 2
Çizelge 2.2	Refrakter malzeme kullanan sanayiler ve tüketim oranları 4
Çizelge 3.1	Alüminyum ergitme fırını refrakterleri 8
Çizelge 4.1	Alüminyum ergitme fırınında farklı bölgeler ve işlem koşulları 12
Çizelge 4.2	Bazı oksitlerin sıcaklığa bağlı oluşum serbest enerjileri..... 15
Çizelge 4.3	Ergiyik alüminyum ile etkileşim halinde olan bazı oksitler için ΔG_T° değerlerinin belirli sıcaklıklar için değişimi 16
Çizelge 4.4	Ergimiş saf alüminyumun ve bazı alüminyum alaşımlarının sıcaklığa bağlı viskozite değerleri 22
Çizelge 4.5	Ergimiş alüminyumun ve bazı alüminyum alaşımlarının yüzey enerjileri 23
Çizelge 5.1	Yüksek alüminalı tuğlaların sınıflandırılması..... 25
Çizelge 5.2	%50 ve %60 Al_2O_3 içeren tuğlaların kimyasal ve fiziksel özellikleri 26
Çizelge 5.3	%70-%85 Al_2O_3 içeren tuğlaların kimyasal ve fiziksel özellikleri..... 26
Çizelge 5.4	Alümina-Silikat tuğlalar ve kalitelere göre denge fazları 28
Çizelge 5.5	WFA için kimyasal ve fiziksel özellik limit değerleri 29
Çizelge 5.6	Bazı hammaddelerin özellikleri 30
Çizelge 5.7	Ham boksit minerallerinin kimyasal bileşimi 31
Çizelge 5.8	Kaolenitik killerin kimyasal bileşimi 31
Çizelge 5.9	Sinter Kyanit ve Fused Mullit için teorik bileşimler 32
Çizelge 5.10	Ticari fosforik asitlerin özellikleri 33
Çizelge 5.11	Fosfatların çeşitli şekilleri..... 33
Çizelge 5.12	Kalsiyum alüminat çimentosunun (CA) kimyasal bileşimi 36
Çizelge 5.13	Kalsiyum alüminat çimentosunda oluşan tipik minerolojik fazlar 37
Çizelge 6.1	Kullanılan hammaddeler ve reçeteler 39
Çizelge 7.1	Porozite, kütle yoğunluğu ve su emme test sonuçları..... 55
Çizelge 7.2	Soğukta basma mukavemeti test sonuçları 56
Çizelge 7.3	Numunelerin termal şok dayanımı test sonuçları..... 57
Çizelge 7.4	Standart deney numunelerinin kimyasal analiz test sonuçları 61
Çizelge 7.5	Deney numunelerinin kimyasal analiz test sonuçları..... 62
Çizelge 7.6	Metal ve alaşımın kimyasal analiz test sonuçları..... 63
Çizelge 7.7	Referans kart numaralarına ait veriler..... 68
Çizelge 7.8	D-B80-1350 numunesinin genel EDS analizi 70
Çizelge 7.9	P-825 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri 71

Çizelge 7.10	P-1350 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri	72
Çizelge 7.11	P-Ba-825 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri	74
Çizelge 7.12	P-Ba-1350 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri	75
Çizelge 7.13	Ca-825 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri.....	76
Çizelge 7.14	Ca-1350 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri.....	77

ÖNSÖZ

Bu çalışmada beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. H. Aygül YEPREM'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş ve Durer Refrakter Malzemeleri San ve Tic. A.Ş yöneticilerine, çalışmamın gerçekleşebilmesi için sağladıkları hammadde ve sundukları imkanlar için teşekkür ederim.

Çalışmanın her aşamasında verdiği bilgiler, yaptığı yönlendirmeler, oluşturduğu tartışma ortamı ve çalışmama olan katkıları nedeni ile HYM Refractories GmbH Genel Müdürü Selim YEŞİLTAS'a teşekkürü bir borç bilirim.

Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş Ar-Ge Müdürü İbrahim BÜYÜKÇAYIR'a çalışmamın her aşamasında gösterdiği ilgi, kattığı yorumlar ve değerli yönlendirmeleri için teşekkür ederim.

Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş Üretim Müdürü Pir Ali YILMAZ'a ve Laboratuvar Şefi Volkan DEMİRSAN'a, Durer Refrakter Malzemeleri San. ve Tic. A.Ş Üretim Müdürü İlyas CAN'a sundukları imkanlar ve yaptıkları katkılar için teşekkür ederim.

Por ve çapı ve dağılımı testleri için gösterdikleri yardımlardan ötürü İTÜ öğretim görevlisi Doç. Dr Gültekin GÖLLER'e ve teknisyen Hüseyin SEZER'e, SEM incelemeleri için gösterdiği ilgiden dolayı Yüksek Müh. Mustafa İLHAN'a teşekkür ederim.

Teknik Alüminyum Sanayi A.Ş'den Mithat MARMARA'ya, Aveks Metalurji'den Ali ÇAĞIL'A deney malzemesi temininde gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca ve bu çalışmada maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, kendilerine vakit ayırmamı bekleyen eşime ve canım oğluma gösterdikleri sabır dolayısı ile sonsuz teşekkür ederim.

ALÜMİNA ESASLI ŞEKİLLİ REFRAKTERLERDE KATKI MALZEMELERİNİN ALÜMİNYUM PENETRASYONUNA ETKİLERİ

Yasin GENÇ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışmada ergiyik alüminyumun yüksek alüminalı alümina-silikat refrakterlere olan penetrasyonu incelenmiştir. Ergiyik alüminyum, %5 ağırlık magnezyumla alaşımlandırılıp agresif hale getirilerek, 825 °C'da temperlenen veya 1350 C°'da pişirilen yüksek alüminalı tuğlalara bu alaşım kullanılarak korozyon testleri yapılmıştır. Çalışmalarda Tiegel (kap) testi yanı sıra numune boyutları ve sıcaklık kriterleri değiştirilerek CIREP daldırma test meodu (CIREP Immersion Test) kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde ergiyik alüminyumun endüstride kullanılan tuğlalara penetre olduğu fakat deneylerde kullanılan numunelere penetre olmadığı veya çok az penetre olduğu görülmüştür. Alaşıma Magnezyum ilavesi ile alaşım – refrakter yüzey reaksiyonlarının arttığı ve çeşitlendiği bunun da alüminyum penetrasyonunu arttırıp redüktif reaksiyonlarla beraber korund (Al_2O_3) oluşumuna neden olduğu daha önce yapılan çalışmaların da değerlendirilmesi ile anlaşılmıştır.

Deneysel çalışmaları yapılan fosforik asit, fosforik asit + baryum sülfat ve çimento katkılı numunelerde ısıl işlem (temperleme ve pişirme) etkisiyle yeni fazların oluştuğu ve yeni oluşan fazların refrakterin özelliklerini değiştirdiği, korozyon oluşumunu önlediği belirlenmiştir. Çalışmadan kullanılan tuğlalara fiziksel ve analitik testler yanı sıra optik incelemeler yapılarak bünyesindeki değişimler incelenmiştir.

Alüminyumun sanayide alaşımlı şekilde kullanıldığı göz önüne alındığında, uygun refrakter malzeme kullanılmaması halinde, ergiyik alüminyum metal banyosuna Mg metali gibi agresif metal ilavesi ile refrakter malzemede alüminyum penetrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Refrakter, Alüminyum, Penetrasyon, Korozyon

EFFECTS OF ADDITIVES ON ALUMINIUM PENETRATION FOR ALUMINA BASED SHAPED REFRACTORIES

Yasin GENÇ

Metallurgical and Material Engineering, M.S. Thesis

In this research aluminium penetration on high alumina alumina-silicate refractories was investigated. Molten aluminium became an aggressive alloy with %5 wt. magnesium addition and then the brick samples tempered at 825 °C or fired at 1350 °C were tested for corrosion resistance with this molten alloy. In this study two modified corrosion test method DIN 51069 Tiegel (cup) test and CIREP Immersion Test which were modified by altering the temperature by altering the temperature and sample dimensions.

Experimental studies showed aluminium penetrated industrial used bricks but there was no penetration on tested samples or this negligible penetration was seen. When we assessed previous researches it was understood molten alloy – refractory interface (reduction reactions) reactions increased with Magnesium addition and because of this aluminium penetration and reduction reactions were increased. Due to the reduction reactions corundum (Al_2O_3) was formed on refractory wall.

Phosphoric acid, phosphoric acid + barium sulphate and cement added brick samples had effects on refractory properties due to the formation of new phases. Experimental brick samples which showed strong resistance to molten alloy penetration had new phase formations. In this study physical, analytical tests and optical researches were conducted on samples.

In industry aluminium alloys are used extensively with Mg addition. If suitable refractories are not used aluminium penetration is after aggressive metal addition such as magnesium.

Keywords: Refractory, Aluminium, Penetration, Corrosion

1. GİRİŞ

Ergiyik alüminyumun silika içerikli alümina-silikat refrakterlere olan penetrasyon problemi ilk olarak Brondyke'in (1953) 700–1000 °C civarında uyguladığı geleneksel kap testi ve daldırma testi çalışmaları ile dikkat çekmiştir. Çalışmalarda test edilen bütün alümina-silikat refrakterlerde ergiyik alüminyuma karşı alüminyumca ıslatılma özelliğinden gelen korunmasızlık gözlemlenmiştir. Araştırma sonuçları, alümina-silikat refrakterlerde ergiyik alüminyumun penetrasyonunu, kenar duvar oluşumlarını, korundun ve metalik silisin ergiyik alüminyumun silika veya silika içerikli bileşiklerce reaksiyonu sonucu oluştuğunu göstermiştir. Oluşan penetrasyon ürününde, bir hacim artışı ve alüminyum oksit (korund) oluşumuna bağlı olarak metal seviyesinde bir gerilme stresi oluşmaktadır. Bu gerilme stresinin varlığı refrakterde çatlaklara neden olmaktadır. Brondyke, alüminyum metal penetrasyonunun refrakter yüzeyinde geçirimsiz siyah tabaka oluşturduğunu belirlemiştir. Bu oluşumun nedeni mullitin korund fazına dönüşmesi olup, bu dönüşümde mullit bünyesindeki silikanın redüksiyonundan dolayı metalik silisyum tabakası oluşmaktadır (Brondyke, 1953).

James vd.'nin (2008) yapmış olduğu çalışmalarda orjinal alümina agregalarının alüminyum metal penetrasyonu ve refrakter matrisindeki silika ile olan etkileşimi ile tahribat gördüğü anlaşılmıştır.

Allaire ve Guermazi'nin (2000b) yapmış olduğu çalışmada, fırının bellyband bölgesinde iki belirgin koşulun varlığından söz etmektedir: Birinci koşul, ara yüzeyde ergiyik metal/katı refrakter/gaz atmosferinden oluşan 3'lü bir sistemin bulunması, ikinci koşul ise, ısıl eğimin (gradyant) bulunmasıdır. Çalışmada metal seviyesinin altında sıcaklıkların 800 °C olduğu ve metal seviyesinin üzerindeki kenar duvarlarda bunun 1300 °C'a ulaştığı belirtilmiştir.

Alüminyum ergitme fırınlarında, bellyband bölgesinde, metal seviyesinde veya metal seviyesinin altında ergiyik alüminyum refrakterde korozyon oluştururken, metal seviyesinin üzerinde korund oluşumu malzemedeki tahribat yaratıp, fırın hacmini azaltmaktadır. Bu oluşumlar prosesin etkinliğini azaltıp, maliyetleri artırmaktadır (Allaire ve Guermazi, 2000b).

Alüminyum üretiminde ürünün safsızlığı ve refrakter malzemenin dayanıklılığı büyük önem taşımaktadır. İleri teknolojik uygulamalarda alüminyumun alaşım halinde dökülmesi söz konusu olduğunda alüminyum penetrasyonuna karşı dirençli refrakter üretimi önem taşımaktadır. Bu çalışmada alüminyum penetrasyonuna karşı dirençli tuğla üretimi amaçlanmıştır. Çalışmada hazırlanan numuneler korozyon testlerine tabi tutulup sonuçlarla ilgili gerekli analizler ve değerlendirmeler yapılmıştır.

2. REFRAKTER MALZEMELERİN TANIMI ve SINIFLANDIRMASI

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklarda her türlü ergimiş metal, curuf, asit vb. korozif maddelere dayanıklı, mekanik darbe ve sürtünme etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal özelliğini kaybetmeyen, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir. Bu özellikleri nedeniyle refrakterler, endüstride yüksek sıcaklığın gerekli olduğu tüm proseslerde, konstrüksiyonu koruma ve izole etme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma şartları bu kadar değişken olabilen bir başka malzeme türü yoktur. Bu nedenle, her türlü çalışma şartlarına uyabilen refrakter malzeme yapımı mümkün değildir.

2.1 Refrakter Malzemeler

Refrakter malzeme olarak kullanılabilen 6 temel oksit bulunmaktadır. Bunlar SiO_2 (Silika), Al_2O_3 (Alümina), MgO (Magnezyum oksit), CaO (Kalsiyum oksit), Cr_2O_3 (Krom oksit) ve ZrO_2 (Zirkonya)'dır.

Bunların birbirleri ile oluşturdukları farklı bileşimlerdeki malzemeler ve çoğunlukla karbon katkısı ile geliştirilen diğer malzemeler ile sayı artmaktadır. Karbon ve SiC dışında az miktarda B_4C (Bor karbür), Si_3N_4 (Silisyum Nitrür), BN (Bor nitrür) gibi malzemelerde özel amaçla kullanılabilmektedir.

Refrakter malzemeler kimyasal bileşimlerine göre asidik, nötr veya bazik olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmanın esası su ile yaptıkları reaksiyona bağlıdır

Çizelge 2.1 Oksitli malzemelerin kimyasal reaksiyon davranışına göre karakterizasyonu (Routschka 1997).

Refrakterin Sınıfı	Reaksiyon	Refrakter malzeme
Asidik	$\text{Oksit} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Asit}$	Silika, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ürünleri, zirkon-silikat
Bazik	$\text{Oksit} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Baz (Hidroksit)}$	Magnezya ve dolomit esaslı malzemeler
Hemen hemen Nötr	Reaksiyon asidik değil, bazikte değil	Alümina, kromit, spinel, pikromit, fosterit

2.2 Refrakterlerin Sınıflandırılması

Refrakterlerin sınıflandırılmasında, değişik esaslara göre değişik sınıflandırmalar yapılmaktadır. Sıcaklık, refrakter malzemenin cinsi, kimyasal özellikleri, hammadde kaynakları, üretim türü, fiziksel şekli vb. hususlar esas alınarak yapılan sınıflandırmalar mevcuttur. Günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma, fiziksel şekil esas alınarak yapılandır (Gökçe, 2003).

2.2.1 Hammadde Çeşidine Göre Sınıflandırma

Bu sınıflandırmada refrakterliği veren esas madde kriter olarak alınmıştır. Bu sınıflandırmada bazen, sınıflandırılan grupların iç içe geçmeleri önlenemez. Örneğin; magnezit-krom ve krom-magnezit refrakterler, magnezyum bazlı ve kromit bazlı sınıflar arasındaki birbiri içine girmeler için iyi bir örnek teşkil eder (Yeprem, 2003).

- Silis bazlı (kuvars),
- Alümina-silikatlar (şamot ve yüksek alüminalı refrakterler),
- Magnezyum bazlılar (magnezit esaslı refrakterler),
- Kromit bazlılar (kromit, magnezit-krom, krom-magnezit)
- Karbon bağlılar (grafit ve karbon içerikli refrakterler),
- Zirkon bileşikleri (zirkon oksit),
- Oksit olmayan refrakter malzemeler (karbid, silis ve nitridler)

2.2.2 Kimyasal Karaktere Göre Sınıflandırma

Refrakterler kimyasal karakterlerine göre asidik, bazik veya nötr olarak sınıflandırılabilirler.

- Şamot ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), silika (SiO_2), silimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$, Al_2SiO_5), mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), zirkon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$), zirkonya (ZrO_2) asidik karakterli
- Magnezit (MgO), magnezit-krom (MgO ve Cr_2O_3), dolomit ($MgO \cdot CaO$), forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$), krom-magnezit (Cr_2O_3 ve MgO) bazik karakterli
- Boksit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$ veya $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), alümina (Al_2O_3), karbon (karbon bileşenli refrakterler; zift, grafit, katran), silisyum karbür (SiC) nötr karakterli, refrakter hammaddeleri veya bileşenleridir. (DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001)

2.2.3 Fiziksel Yapıya Göre Sınıflandırma

2.2.3.1 Şekli Refrakterler

Şekli refrakterler, kimyasal karaktere göre sınıflandırmada belirtilen tüm bileşenleri içerebilmektedirler. Bunlara örnek olarak silika tuğlalar, şamot tuğlalar, yüksek alüminalı tuğlalar, magnezya tuğlalar, dolomit tuğlalar, kromlu tuğlalar verilebilir.

2.2.3.2 Şekilsiz Refrakterler

Dökme refrakterler, izole dökme refrakterler, dövme refrakter malzemeler, plastik refrakterler, püskürtme refrakterler, örgü harçları, kaplama ve yapıştırma malzemeleri ile mastikler bu gruba ait refrakter çeşitleridir.

2.2.3.3 İzole Refrakterler

Bu grup altında toplanan refrakterlerin bir kısmını şekilli (izole tuğla vb.), bir kısmını da şekilsiz refrakterler (izole betonlar) başlığında toplamak mümkündür. (Yeprem, 2003).

Çizelge 2.2 Refrakter malzeme kullanan sanayiler ve tüketim oranları (Routschka 1997).

Tüketici Grubu	Refrakter tüketimindeki payı (%)	Ton ürün/kg refrakter cinsinden refrakter tüketimi
Demir-çelik endüstrisi	Yaklaşık 70	18-25
Demir dışı metal endüstrisi	2-3	6-9
Cam endüstrisi	3-4	5-8
Çimento ve kireç endüstrisi	4-7	0.6-1.2
Kimya ve petrokimya sanayi	2-4	-
Seramik	4-7	-
Diğerleri	Yaklaşık 10	-

Bu bölümde refrakter malzemelerle ilgili genel bilgiler verilmiştir. Çalışma kapsamındaki yüksek alüminalı alümina-silikat refrakterlerle ilgili detaylar Bölüm 5'te anlatılmıştır.

3. ALÜMİNYUM ERGİTME PROSESİ

3.1 Giriş

Alüminyum üretiminin başlangıcı boksitin Bayer prosesi ile alüminaya dönüştürülmesi ile olmaktadır. Sonrasında alümina, kriyolit veya Al-florit ilavesi ile ergitilmekte ardından alüminyuma elektroliz edilmektedir. Son yıllarda ham (işlenmemiş) alüminyum ingotlar önemli hale gelmiş ve birçok alüminyum ürünü ham alüminyumun ergitme ve bekletme fırınlarında yeniden ergitilmesi ile üretilmiştir.

Literatürde çok sayıda alüminyum ergitme ve bekletme işlemi mevcuttur. Ticari saflıkta (%99'dan yüksek saflıkta) alüminyum 650 – 660 °C civarı bir ergime noktasına sahiptir (The American Foundrymen's Society, Inc., 1994). Ergitme fırınlarında metal seviyesinde ve altında sıcaklık 800°C civarı, metal seviyesinin üzerinde ise 1300 °C civarıdır (Allaire ve Guermazi, 2000b). Genellikle 730°C ergitme fırınlarında kullanılan sıcaklık olup, madenden ergitmede sıcaklık 940°C civarı olmaktadır (Furness ve Pygall, 1983).

3.2 Alüminyum Ergitme Fırınları ve Refrakterleri

3.2.1 Alüminyum Ergitme Fırını

Bu fırın, ham alüminyumun ve alüminyum hurdalarının ergitilmesi ve saflaştırılması için kullanılmaktadır. Arıtma işlemi ergitme fırını ile bağlantılı olan bir bekletme fırınında yapılmaktadır. Fırın çeşitleri reverber fırını, döner fırın ve elektrikli olabilmektedir. Çalışma koşullarına ve saflaştırma uygulamalarına göre farklı tip fırınlar bulunabilmektedir. Döner fırın, hurdaları ergitmek için kullanılmakta olup sabit veya devirmeli tiptedir. Elektrik fırını olarak, pota şeklinde düşük frekanslı induksiyon fırını kullanılmaktadır. Son olarak alüminyum saflaştırma şaft fırını pratik uygulamaya koyulmuştur



Şekil 3.1 Alüminyum ergitme ve bekletme fırınının tipik görünümü (Allaire ve Guermazi, 2000a)

3.2.2 Hızlı Ergitme Fırını

Bu fırın küçük ölçekli bir reverber fırını olup şarj boşluğunun hemen altındaki yüksek güçlü jet ısıtıcılarla ısıtılmaktadır. Daha çok pres döküm için kullanılmakta, kapasitesi 0.5-2 ton arasındadır. Bu tip bir fırında fırın gazları yapılacak şarjın ısıtılmasında kullanılabilir. Eriyik, metal bekleme fırınına alınmakta ve istenilen sıcaklıkta tutulabilmektedir.

3.2.3 Bekletme Fırını

Bu fırında ergimiş metal belirlenen sürede bekletilmekte, alaşımlandırma ve flakslama ile inklüzyonları giderme işlemi yapılmaktadır. Bu fırınlar reverber sınıfında veya daldırma tip olabilmektedir. Bu sınıftaki reverber fırınlarına bakarsak üst kenardan yanma ile ısıtmalı veya fırın çatısından SiC ısıtıcılarla ısıtılan tipleri vardır. Daldırma tip fırınlarda ısıtma, içinde yanmanın gerçekleştiği veya elektrikli ısıtmanın yapıldığı SiC esaslı sızdırmaz özellikte refrakter tüplerle sağlanmaktadır.

3.2.4 Alüminyum Reverber Fırını

Alüminyum reverber fırınları elektrikli veya yakıtlı olarak iki tipte olabilmektedirler. En çok kullanılan reverber fırını tipleri şunlardır:

- Sabit dikdörtgen fırın: kenardan şarjlı tip olup çoğunlukla yeniden ergitme için kullanılmaktadır.
- Sabit yuvarlak fırın: tepeden şarjlı tip olup daha çok büyük boyutlu fırın tasarımlarında kullanılmaktadır.
- Devirmeli dikdörtgen fırın: kenardan yüklemeli olup bir veya daha fazla kenara devirmelidir.
- Devirmeli döner fırın: tepeden şarjlı tip olup devirme fonksiyonludur.

Elektrik direnci ile ısıtılan reverber fırınları yapısal olarak yakıtlı reverber fırınlarına benzemektedir. Elektrikli fırınlar iletken çubuk refrakterlerin ısı kaynağı olarak kullanılması ile ısıtılmaktadırlar. Isıtıcılardaki ısı fırın çatısına, duvarlarına ve şarj edilen metale ısı yayılımı yapmaktadır. Bu tip fırınlar ergitmeden çok ergimiş metali bekletme amaçlı kullanılmaktadır (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

3.2.5 Servis Koşulları

Reverber fırınları daha çok, yüksek tonajda alüminyum veya alüminyum hurdasını ergitmek ve alüminyum bekletme fırınına beslemek amaçlı kullanılmaktadır. Büyük fırınlar, küçük fırınlara göre daha geniş ve uzun olmalarına rağmen ısı iletimini verimli kılmak için derinlik açısından aydırdılar. Fırının boyutları ne olursa olsun maksimum metal derinliği yaklaşık olarak 30 inch (1 inch=2,54 cm) civarındadır. 100 tondan fazla kapasitede fırınlar tasarlanmış ve çalışmışlardır (The American Foundrymen's Society, Inc., 1994).

3.2.6 Astarlama

Ocaklar bütünü ile yüksek alümina içeren refrakter tuğla ile veya aynı alümina oranlarına sahip dövme ya da dökme malzeme ile astarlanmaktadır. Yüksek saflıkta alüminyum ergitme işlemi için yüksek saflıkta alümina esaslı tuğla gereklidir. Alüminyum ergitme fırınlarında kullanılacak refrakterler aşağıdaki özellikleri sahip olmalıdır (Pereira ve Baldo, 1997):

- Düşük görünür porozite
- Sıvı/buhar fazındaki halidlere ve alkalilere karşı kimyasal kararlılık
- Mükemmel termal şok davranışı
- Ergiyik alüminyum ve alaşımlarına karşı yüksek korozyon direnci

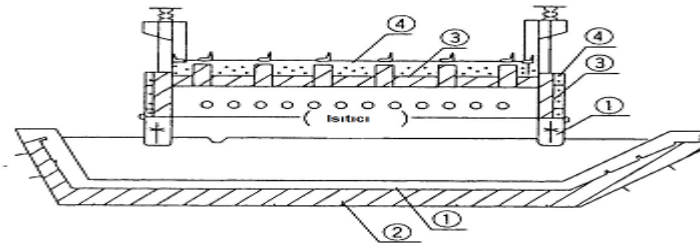
Konvansiyonel olarak yüksek alüminalı alümina-silikat refrakterler, refrakter astarı olarak kullanılsalarda performansları alüminyum penetrasyonu ve korund oluşumu ile sınırlanmaktadır (Resende vd., 2002).

Kenar Duvarlar : Alüminyum metal banyosunun üzerinde oluşan alümina, fırının refrakter duvarına yapışmak isteyecektir. Bu davranışa duvara tırmanma denilmekte ve bu olay üst duvarları güçsüzleştirmekte, fırının verimliliğini azaltmaktadır. Sonuç olarak flakslamanın ve ergiyiğin temizliğinin yeterli derecede olması önlenmektedir. Bu alanlara özel flakslamanın yapılması gerekmektedir. Bütünsel bir flakslama refrakter astara zarar verebilir.

Ocak Bölümü : Ergiyik içindeki asılı durumdaki alümina, metal seviyesinin altında bir yerleşme yapmamakta ve önemli bir refrakter problemi yapmamaktadır. Demir-silis içerikli alüminyum alaşımlarının ergitilmesinde, demir-silis-alüminyum kompleksi (çamur) oluşabilmektedir. Bu kompleks alaşımın kendisinden daha fazla bir özgül ağırlığa, daha yüksek bir ergime derecesine sahip olduğundan tabana yerleşmektedir (The American Foundrymen's Society, Inc., 1994).

3.2.7 Alüminyum Ergitmede Tipik Başarısızlıklar

Genel olarak konuşmak gerekirse reverber fırınında refrakter performansı yüksektir. Gereği gibi astarlanan reverber fırını uzun yıllarca tamir görmeden hizmet verebilir. Fırın astarında iki bölge fırın ömrünün uzun olması için sürekli korunmalıdır. Bu bölgelerden birincisi metal seviyesi ve üzerindeki kenar duvarlar olup sürekli dikkat istemektedir; ikincisi ise ocağın tabanıdır ki buraya çamur yerleşimi söz konusudur. Çamurun bu yerleşimi fırının toplam kapasitesini azaltmaktadır. Eğer fırın, bu oluşumları temizleme amacı ile boşaltılırsa termal şok ve mekanik giydirme orijinal astarı zayıflatmakta veya hasar vermektedir.



Şekil 3.2 Alüminyum ergitme fırını refrakter bölgeleri (The Technical Association of Refractories Japan, 1998)

Flakslama, ergiyik banyonun temizliği için banyoya flaks ilave edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Flaks, redüklenen, oksitlenen, parçalanan, veya kimyasal olarak empüritelerle birleşen ve curufu (dross) oluşturan malzeme olarak tanımlanmaktadır. (The American Foundrymen's Society, Inc., 1994).

Çizelge 3.1 Alüminyum ergitme fırını refrakterleri (The Technical Association of Refractories Japan, 1998)

Bölge (Şekil 3.2)	Şekilli refrakter olarak	Şekilsiz refrakter olarak
1	Fosfat bağlı yüksek alüminalı tuğla	Düşük çimentolu dökülebilir
2	Ateş tuğlası (SK 34)	Alüminalı dökülebilir refrakter
	Yalıtım tuğlası (JIS B-5)	Dökülebilir yalıtım malzemesi
3	Ateştuğlası (SK 35 sınıfı)	Plastik refrakterler
4	Yalıtım tuğlası (JIS B-5)	Dökülebilir yalıtım malzemesi

4. REFRAKTERLERDE ALÜMİNYUM PENETRASYONU ve KOROZYONU

4.1 Giriş

Alüminyum ergitme fırınlarında bellyband bölgesinde veya metal seviyesinin altında korozyon meydana gelmektedir. Metal seviyesinde ve metal seviyesinin altında ergiyik alüminyum tarafından oluşturulan korozyon, metal seviyesinin üzerinde ise korund oluşumu nedeni ile refrakter malzemede tahribat oluşmaktadır. Tüm bu oluşumlar prosesin etkinliğini ve maliyetini artırmaktadır (Allaire ve Guermazi, 2000b). Fırınlarda oluşan bozulma mekanizması ve mekanizmayı etkileyen faktörler bu bölümde incelenmiştir.

4.2 Refrakterlerde Aşınma Mekanizmaları

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklıklarda yapısal amaçlarla kullanılmakta ve bu sıcaklıklarda korozif ortamlara maruz kalmaktadırlar. Refrakter malzemeler ergiyik metal, curuf ve aşındırıcı partiküller gibi refrakter malzemeyi yıkıcı unsurlarla temas halindedirler. Refrakterlerde aşınma mekanizmaları şu şekildedir:

- Abrazyon (Aşınma)
- Penetrasyon
- Erozyon
- Korozyon/Erozyon
- Dökülme (Spalling)

Aşınma mekanizmalarında fiziksel, kimyasal ve mekanik etkenler önemli rol oynamaktadır.

4.2.1 Abrazyon

Refrakter yüzeyinin mekanik olarak aşınması abrazyon olarak tanımlanır. Mekanizma sürtünme, iniş-çıkışlar, etki (çarpma), partikül içeren veya serbest haldeki gazların etkisi, fırının şarjı esnasında veya fırın gazındaki atık partiküllerin etkisi ile oluşmaktadır. Alüminyum ergitme fırınlarının şarj bölgelerinde abrazyon sıklıkla görülmektedir (Banarjee, 1998).

4.2.2 Penetrasyon

Penetrasyon gaz, sıvı veya katıların refrakter yüzeyinden iç partiküllere doğru ilerleyerek oluşturduğu ve ilerleme sırasında yeni bileşiklerin veya fazların oluşabildiği korozif bir olaydır. Penetrasyon ile beraber refrakter kaybı oluşmaktadır.

En önemli penetrasyon problemlerinden biri alüminyum endüstrisinde oluşmaktadır. Ergiyik alüminyum refrakter matrise penetre olmakta, alüminyum oksit oluşturmakta ve bu da korund oluşumu için bir çekirdek görevini görmektedir. Korund kristalleri sert yumrular (şişlikler) oluşturmakta, fırın hacmini azaltmaktadır (Banarjee, 1998).

4.2.3 Korozyon

Refrakterlerin korozyonu bir sıvı içinde veya sıvı buharı içinde çözünme; ya da katı faz reaksiyonları ile olabilir. Korozyon sıvının ya da buharın porlara penetrasyonu ile başlamakta ve değişmiş bir tabaka oluşturmaktadır. (Banarjee, 1998).

Refrakter korozyonu kimyasal reaksiyonların yanı sıra fiziksel/mekanik erozyonu içeren kompleks bir olaydır. Bundan dolayı refrakterlerin bozunması refraktere metal penetrasyonu, refrakterin ergiyik içinde çözünmesi ve ergiyik metalle temas ile oluşan erozyonla olabilir. Korozyon prosesinin aktif kısmında reaksiyon ürünleri ergiyik metal içerisinde çözünmekte, pasif bölümünde ise korozyonun genel hızını azaltan, kalın sürekli bir katı reaksiyon ürünü tabakası oluşmaktadır. Genellikle korozyon bu iki kısmın bileşimidir (Lee ve Zhang, 2000).

Korozyon hızı, çözülmüş refrakter malzemenin difüzyonu ve ara yüzeydeki faz oluşumu ile kontrol edilmektedir (Tonnesen ve Telle, 2005).

4.2.4 Yüzeyden Dökülme ve Kopmalar (Spalling)

Yüzeyden dökülme (spalling) refrakter malzemelerin doğasında olmayan, ilişkisiz kuvvetler tarafından oluşturulan refrakter kayıpları olarak tanımlanmaktadır. Bu dökülmeler şunlardan dolayı olabilmektedir:

- Sıcaklıktaki ani değişimler nedeni ile oluşan termal stres
- Servis konumunda bulunan, orijinal yüzey ile değişime uğramış yüzey arasında oluşan yapısal stres ve mekanik kuvvetler tarafından oluşturulan stres
- İç buhar basıncına sebep olan kuvvetler (Banarjee, 1998)

4.3 Alüminyum Endüstrisinde Refrakterlerin Bozulma Mekanizmalarının İncelenmesi

Kullanılan refrakter malzemelerin karakterizasyonu sonrası metal seviyesinin üzerinde ve altında olmak üzere birkaç tahribat mekanizması tanımlanmıştır. Buna göre çoğu reaksiyon metal seviyesinde katı refrakter, ergiyik metal ve gazların üçlü halde buldukları bölgelerde oluşmaktadır. Metal seviyesinin üzerinde, refrakter duvarında korund oluşumu refrakterin strese bağlı dökülmesine (spalling) sebep olmaktadır. Korund yığının üzerinde refrakter duvarı sadece ergiyikten gelen gazlarla temas halindedir (James vd., 2008).

Esasında korund oluşumu ilk başta korozyonun hızlanmasını engellemesine rağmen dökülmeler (spalling) ve ergiyikte oluşan türbülanslar sonucu korozyon devam etmektedir. Korund oluşumu fırın kullanım hacmini de azaltmaktadır (Brondyke, 1953). Korozyon süresince tuğlalardaki dökülme ve çatlama büyük ölçüde refrakterde oluşan bu hacimsel genişleme gösteren reaksiyonlara bağlanmaktadır (Siljan vd., 2002).

Metal seviyesinin altında refrakter duvarın bütünlüğü, tabanın ve duvarın kalınlığını azaltan metal penetrasyonunun meydana getirdiği redükleme ile ilgilidir. Bu refrakter astarın termal etkinliğini azaltmakta, ısı kayıplarına yol açmaktadır. Sınırlı metal penetrasyonu için refrakterin tipi ve kalitesi son derece önemlidir.

4.4 Alüminyum Ergitme Fırınlarında Refrakterlerin Aşınma Mekanizmaları

Alüminyum ergitme ve bekletme fırınlarında refrakter aşınması için 3 faktör söz konusudur.

- Ergiyik alüminyum ile refrakter malzeme arasındaki reaksiyon
- Refrakter malzeme ve üst atmosferle ergiyik alüminyum arasındaki arayüzey reaksiyonu
- Ergiyik alüminyum içindeki uçucular ile refrakter arasındaki reaksiyon (Allaire, 2000)



Şekil 4.1 Alüminyum ergitme fırınındaki bölgeler (James vd., 2008)

Çizelge 4.1 Alüminyum ergitme fırınında farklı bölgeler ve işlem koşulları (Allaire, 2000)

Bölgeler	Refrakterin pişme derecesi	İşlem sıcaklığı	Oksijen kısmi basıncı
1	>1000 °C	> 1000 °C	Yüksek
2	>1000 °C	< 1000 °C	Orta
3	< 1000 °C	< 1000 °C	Düşük

Şekil 4.1’de ki bölgelerde oluşan korozyon şu şekilde gelişmektedir:

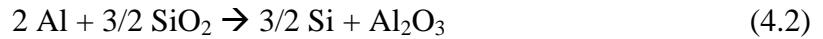
1. Doğrudan oksidasyon (DIMOX) (Al-Mg-Zn-Si alaşımlarında olduğu gibi)
2. Doğrudan oksidasyon ve silikanın redüksiyonu
3. Silikanın redüksiyonu

Yukarıda ki her tip mekanizma için reaksiyon tipi aşağıda verilmiştir (Allaire, 2000) :

- Doğrudan Oksidasyon



- Silikanın redüksiyonu



4.4.1 Ergimiş Alüminyum ile Refrakterler Arasındaki Reaksiyonlar

Alüminyum ergitme fırınlarında ergiyik alüminyumun kendine özgü davranışından ötürü güçlü bir redükleyici ortam oluşmakta ve alüminyum refrakter bünyeye infiltre (penetre) olarak aşınma meydana getirmektedir. Bu aşınmanın mekanizması şu şekildedir:

a) Refrakterlerin ergiyik alüminyumla temas halinde olan yüzeylerinde, bir ara yüzey reaksiyonu meydana gelmekte, “ ıslatma ” davranışı oluşmaktadır.

b) Ergiyik alüminyum refrakter bünyedeki açık porlar aracılığı ile iç kısımlara infiltre olmaktadır. Porların boyutları ergiyik alüminyumun infiltrasyonunu etkilemektedir; bu davranış sıcaklıkla, refrakter bileşimiyle, yapısıyla (özellikle yüzey yapısı) ve ergiyik metalin bileşimi ile değişmektedir. Por boyutları ile infiltrasyon arasında bir karşılaştırma yapacak olursak ergiyik çelik için 30 µm , ergiyik demir için 5 µm, ergiyik alüminyum için 0.5 µm sınır değerlerdir; buradan alüminyumun penetrasyonu engellemenin zorluğu görülmektedir.

c) Refrakterle ergiyik alüminyum arasında kimyasal bir reaksiyon olmaktadır. Bu reaksiyonlarla tuğladaki silika ve silikatlar gibi camsı fazlar redüklenerek metalik silise dönüşmekte, diğer bir bileşen olarak alümina oluşmaktadır.

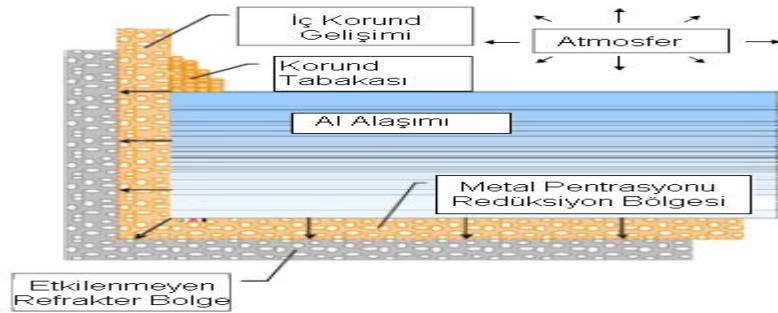
d) Metalik silis oluşumu ile beraber alüminyum infiltrasyonu artmakta (metal banyosunun ergime sıcaklığı düşmekte) ve bu gittikçe kalınlaşan kötü bir tabaka oluşturmaktadır.

e) Bu kötüleşen tabaka hacimsel olarak refrakterin kendisinden daha fazla genişleme göstermekte ve bu da sıcaklık dalgalanmaları ile beraber yapının kaybına sebep olmaktadır. Penetrasyonunun sürekliliği ile beraber refrakter yüzeyinde dökülmeler olmaktadır.

f) Refrakterdeki aşınma ergiyik alüminyum infiltrasyonu ile beraber devam etmekte ve ilerlemektedir (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

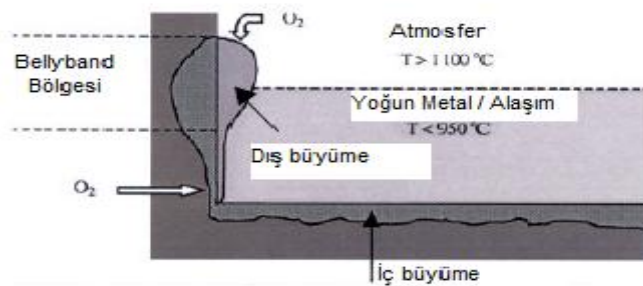
Yukarıdaki mekanizmalar dikkatle incelendiğinde, refrakterdeki aşınma dolayısı ile oluşan alüminyum infiltrasyonunun şu iki metotla engellenebileceği sonucuna varılabilir:

1. Penetrasyonun mikroyapısal olarak engellenmesi (porozite ve por çapı açısından)
2. Refrakterin ergiyik alüminyum tarafından ıslanabilirliğini azaltma ve ergiyik alüminyumun refrakterle reaksiyonunu azaltma (refrakterde termodinamik kararlılık sağlama)



Şekil 4.2 Alüminyum ertitme fırınında refrakter astar ve tahribata uğrayan bölgeler (James vd., 2008)

Alüminyum ertitme fırınlarında refrakter malzemede olan penetrasyon ile iç korund gelişimi ve yüzeyde oksitlenme ile dış korund gelişimi Şekil 4.2 ve 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Alüminyum ertitme fırınlarında refrakter tahribat mekanizması (Allaire, 2001)

4.4.2 Ergimiş Alüminyum, Refrakter ve Atmosfer Arasındaki Ara Yüzey Reaksiyonları

Metal seviyesinin çevresinde kimyasal reaksiyonlarla refraktere nüfuz eden ve refrakter yüzeyine yapışan ergimiş alüminyum, üst atmosferde oksitlenerek metalin dikey hareketinde refrakter yüzeyinde alümina oluşturmaktadır. Fırın içerisinde ilk zaman diliminde oluşan γ -alümina zamanla ısıtma bölgesinin yakınındaki sıcak ortama karşı korunmasız kalmakta ve α -alüminaya dönüşmektedir (korund). Dönüşümdeki hacimsel değişime bağlı olarak yapışan maddede çok sayıda mikro çatlak oluşmakta ve ilerleme ergimiş alüminyumun kılcal damar kuvvet absorpsiyonu ile olmaktadır. Refrakter yüzeye yapışan ergimiş alüminyuma “Phantom” denilmekte; bunlar geniş bir miktara ulaştıklarında fırının durdurulup temizlenme ihtiyacı meydana gelmektedir. Phantom oluşumunu engellemek için refrakterler, yüzeylerine ergimiş alüminyum yapışmayacak özellikte olmalıdır (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

4.4.3 Refrakterlerin Ergimiş Alüminyum İçerisindeki Uçucularla Reaksiyonu

Alüminyum ergitme prosesinde genellikle florit temelli fluxlar kullanılmaktadır. Ergimiş metal banyosunun oksitlenmesini engellemek ve banyodaki empüritelere taşımak için alkali tuzları (sodyum/potasyum klorit/florit vb. gibi) banyoya ilave edilirler (The Technical Association of Refractories Japan, 1998). Bu flakslama katkıları refrakterle reaksiyona girerek düşük ergime dereceli bileşikler ve buharlar oluşturmakta, ergiyiğin korozif etkisini artırabilmektedirler (Pereira ve Baldo, 1997). Refrakter malzeme bu uçucularla reaksiyona girmekte ve yüzeyde Nepheline (NaAlSiO_4) ile Leucite (KAlSiO_4) oluşmaktadır. Bu yeni oluşan minerallere bağlı olarak yüksek genleşme gözlemlenmektedir. Sonuç olarak fırındaki sıcaklık dalgalanmaları ile beraber refrakter malzemede soyulma ve dökülmeler oluşmaktadır. Fırının diğer bölgeleri ile kıyasla bu dökülme daha fazla olmakta ve refrakterin uzun süre kullanımını mümkün olmamaktadır (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

4.5 Ergimiş Alüminyum-Refrakter Sisteminde Oksitlerin Redüksiyonu

4.5.1 Alüminyum Banyosunda Oksitlerin Redüksiyonu

Oksitlerin redüksiyonu refrakter korozyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Alüminyum kendisine göre daha az kararlı oksitleri redüklemektedir (SiO_2 gibi). Eğer alüminyum, magnezyum ile alaşımlandırılırsa refrakter yüzeyde redüksiyon gerçekleşmekte ve spinel

oluşumu meydana gelmektedir. Refrakterdeki reaktif bölgelerde bu tip redüksiyon mekanizmaları oluşmaktadır. Özellikle kararlı kristalin fazlar, camsı fazlar tarafından çevrelenmektedirler. Bu reaksiyonlar esasta termik reaksiyonlarına benzemektedir (Allaire, 2000). Bir kural olarak ergiyiğin refrakterin içine nüfuziyeti metalotermik reaksiyonların oluşturduğu yüksek ekzotermik etki ile olmaktadır. Teorik olarak yerel ısılar 2500-3000 °C civarına ulaşmaktadır (Perepelitsyn vd., 2007).

Çizelge 4.2 Bazı oksitlerin sıcaklığa bağlı oluşum serbest enerjileri (Raić vd., 2000)

Oksit	660 °C (kJ)	850 °C (kJ)	1000 °C (kJ)
CaO	-1070	-1040	-1010
MgO	-1020	-976	-942
BaO	-942	-900	-871
Al ₂ O ₃	-921	-879	-850
TiO ₂	-741	-699	-678
SiO ₂	-699	-670	-640
Fe ₂ O ₃	-410	-385	-364

Çizelge 4.2 alüminyumun oksitlenmesi için gereken serbest enerji ile diğer bazı metallerin oksitlenmesindeki serbest enerji gereksinimlerini göstermektedir. Çizelgeden görüldüğü üzere alüminyum çizelgede kendisinden altta bulunan metallerin oksitlerini redükleyebilir. Buradan alüminyum metalinin SiO₂, TiO₂ ve Fe₂O₃ gibi refrakter oksitleri niye redüklediği anlaşılmaktadır. (Oliveira vd., 2002).

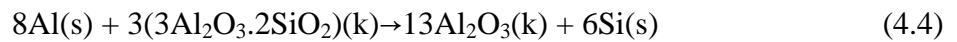
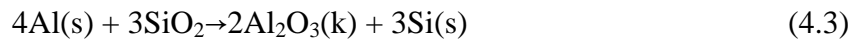
Çizelge 4.3'te alüminyum metalinin refrakterlerde sıklıkla bulunan oksitlerle oluşturduğu redüksiyon reaksiyonları için gerekli serbest enerjileri verilmiştir. Çizelgeden görülebileceği gibi alüminyum CaO, MgO ve BaO gibi oksitleri reaksiyon pozitif bir serbest enerjiye sahip olduğu için redükleyememekte fakat mullit ve silikayı kolaylıkla redükleyebilmektedir. (Afshar ve Allaire, 1996), (Siljan vd., 2002).

Çizelge 4.3 Ergimiş alüminyum ile etkileşim halinde olan bazı oksitler için ΔG_T° değerlerinin belirli sıcaklıklar için değişimi (Barin, 1993), (JANAF, 1985), (Robie vd., 1978), (Siljan vd., 2002)

Gibbs Energy (kJ/mol)	800K (523°C)	1200K (923°C)	1600K (1323°C)
$4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$	-553.4	-503.1	-444.6
$4Al + 3ZrO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Zr$	-15.6	+23.9	+69.4
$2Al + 3MgO \rightarrow Al_2O_3 + 3Mg$	+119.8	+114.0	+40.5
$2Al + 3CaO \rightarrow Al_2O_3 + 3Ca$	+229.9	+234.3	+174.6
$2Al + 3BaO \rightarrow Al_2O_3 + 3Ba$	+8.2	+17.1	+22.6
$4Al + 3TiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Ti$	-455.7	-408.4	-358.2
$2Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$	-498.0	-469.0	-437.7
$2Al + 3ZnO \rightarrow Al_2O_3 + 3Zn$	-615.7	-621.2	-732.4
$2Al + Y_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Y$	+246.1	+263.4	+284.0
$8Al + 3Al_6Si_2O_{13} \rightarrow 13 Al_2O_3 + 6Si$	-1101.8	-965.3	-816.0

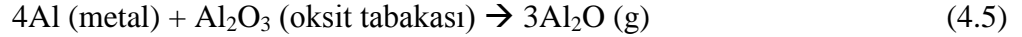
4.5.2 Refrakterdeki Silikanın (SiO₂) Redüksiyonu

Alümina-silikat sisteminde (Al₂O₃-SiO₂), silikanın varlığı sinterleme sıcaklığını ve dolayısı ile birim maliyeti düşürmektedir. Endüstride alüminyum genellikle Si ve Mg gibi metallerle alaşımlandırılarak alaşımın ergime sıcaklığı düşürülmektedir. Sonuçta yüzey geriliminde, akışkanlıkta ve metal/seramik yüzeyinde kimyasal değişim olmaktadır. Özellikle Al-Mg alaşımlarında MgO, Al₂O₃'den daha kararlı olduğu için hemen oluşmaktadır. Alaşımlama ile ara yüzeyin refrakter kısmında iyi derecede ıslatma sağlanmakta ve silikanın redüksiyonu ile şu reaksiyonlar oluşmaktadır (Oliveira vd., 2002):

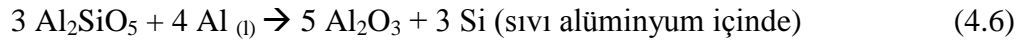


Silika, refrakterlerde genellikle 3 şekilde bulunmaktadır: doğal silika, mullit gibi alümina silikatlar şeklinde ve mikro silika şeklindedir. Mullit, saf silika gibi ergimiş alümina ile reaksiyona girmektedir. Alüminyum dökümünde kullanılan refrakterlerin silika oranı %10-40 arası değişmektedir.

Al alaşımı/alümina sisteminin ara yüzey ıslatma davranışını karakterize etmek ergimiş alüminyumun hızlı bir şekilde oksitlenmesi gibi birçok karmaşık olguyu barındırdığı için zordur. Al-Al₂O₃ sisteminde ara yüzey ıslatma açısı için 70-140 ° aralığı rapor edilmiştir. Mg, Ti ve Zr gibi elementlerin varlığı alümina ile olan ıslatma açısını düşürmektedir. Sıcaklık 1000 °C civarını aştığında metal oksidasyonu deneysel çalışmaları etkilemeyecek düzeye gelmektedir; çünkü inanılmaktadır ki oksit tabakası 4.5 numaralı reaksiyona göre bozulmaktadır (Koshy vd., 2008).

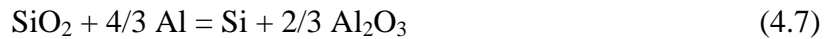


Silika içerikli refrakterler ergimiş alüminyum metal banyosunda redoks reaksiyonuna maruz kalmaktadır. Ergimiş alüminyum 800 °C'da silikayı (SiO₂) redüklemekte ve silis metaline dönüştürmektedir. 800 °C 'da silis katı haldedir fakat bu sistemde ergiyik alüminyumla beraber sıvı çözeltisi oluşturmaktadır. Bu soruna model bir denklem şöyle olabilir:



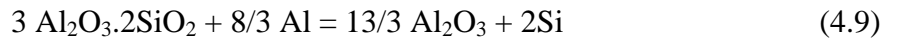
Bu reaksiyonun termodinamik davranışı göstermiştir ki dialüminyum silikat fazı, mullit fazı ile yer değiştirirse bile reaksiyonun oluşum kuvveti azalmamaktadır.

Alümina, silikaya oranla çok daha kararlıdır; sonuçta alüminyum silikayı parçalamaya, bozmaya yetecek potansiyele sahiptir. Alüminanın birim aktivitesi bu durumun üstlenicisidir. Eğer alüminyum bir birleşikte küçük aktivite ile oluşuyorsa daha fazla agresif durumda olacaktır. Saf silika ve alümina bakımından doyurulmuş mullit içerisinde, silika aktivitesi 0,46-1.0 arasındadır.

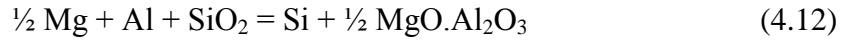
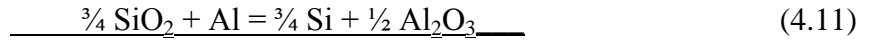


$$\ln K_{237} = \ln [(a_{\text{Si}} a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{2/3}) / (a_{\text{SiO}_2} a_{\text{Al}}^{2/3})] = 20718/T - 1.90 \quad (4.8)$$

Reaksiyon 4.8'i incelersek sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olarak reaksiyon dengenin korunması için alüminyum miktarı yeterli küçük oluncaya kadar sağa ilerler. Alüminyumun silikayı redüklemesi sonucu oluşan alüminyum oksit gerçekte refrakter malzemedir fakat alümina oluşumu ve silikanın veya mullit fazının bozunması ile hacimsel değişimler olmaktadır. Bu hacimsel değişimler sorun oluşturmaktadır. 4.7 nolu reaksiyon silikanın mullit fazında olduğu koşulda şu şekildedir:



Al ve Mg ergiyik içerisinde beraber bulduklarında kuvvetli redükleyici davranırlar. İki metalin ergiyik içindeki reaksiyonları şu şekildedir;



MgO ve Al₂O₃ molar oran olarak MgO.Al₂O₃'deki gibi denk olarak oluşmaktadır (The American Foundrymen's Society, Inc., 1994)

4.5.3 Alaşımdaki Mg ve Zn Metallerinin Redüksiyona Etkisi

Alaşımardaki Mg metali ilk refrakter-alaşım reaksiyonlarını oluşturmaktadır. Magnezyum çok fazla reaktif bir metaldir ve refrakterdeki bazı oksitlerin ilk redüksiyonunu gerçekleştirmekte, refrakter yapıyı alüminyum atağına karşı daha korunmasız hale getirmektedir (Koshy vd., 2008). Eğer alüminyum içinde magnezyum ve çinko eriyiği mevcutsa bu bozulma fazla olmaktadır (Raić vd., 2000).

Mg içeren alüminyum alaşımları, alaşımdaki alüminyumun ve magnezyumun yüksek reaktivitelerinden dolayı alümina ve spinel oluşumunu hızlandırır. Mg alaşımlı eriyiklerde %0,3 – 18 arası Mg olması halinde MgAl₂O₄ spineli oluşmaktadır. %0,3 Mg'un altında Al₂O₃, %18 Mg'un üzerinde ise MgO kararlıdır. Oluşan bu oksitler silika gibi alüminadan daha az kararlı oksitleri redüklemektedir (Allaire, 2000).

Yapıda oluşan spinel tabakasının gelişimi spinel/MgO arayüzeyindeki reaksiyon tabakası tarafından kontrol edilmektedir (reaksiyon 4.18) (McEvoy vd., 1976). Spinel oluşumu yaklaşık %8 hacimsel genişleme oluşturmakta ve bu da astarın genişleme stresine bağlı olarak dökülmesine neden olmaktadır (Pereira ve Baldo, 1997), (Najafi vd., 2005).

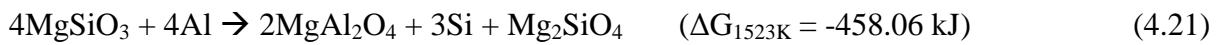
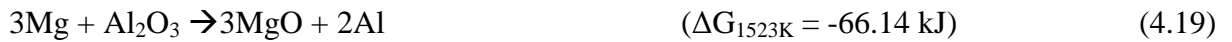
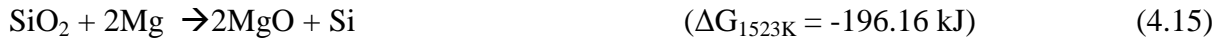
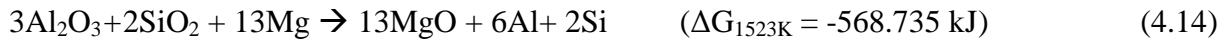
Termodinamik olarak, ilk Mg penetrasyonu refrakterdeki silikayı redükler ve MgO oluşturur (reaksiyon 4.15). Oluşan MgO, silika ile reaksiyona girerek Mg silikat oluşturur (reaksiyon 4.16) Al metali silikayı redükleyerek korund oluşturur (reaksiyon 4.17). Oluşan korund MgO ile reaksiyona girerek Mg spineli oluşturabilir (reaksiyon 4.18); bu da Mg içeriği yüksek bölgelerin nedenidir.

Termodinamik olarak başlangıç Mg penetrasyonu alüminayı redükleyebilir, Al ve MgO oluşumuna sebep olabilir (reaksiyon 4.19) Sonrasında matristeki alümina ile oluşan reaksiyon sonucu Mg spineli oluşur (MgAl₂O₄) (reaksiyon 4.18).

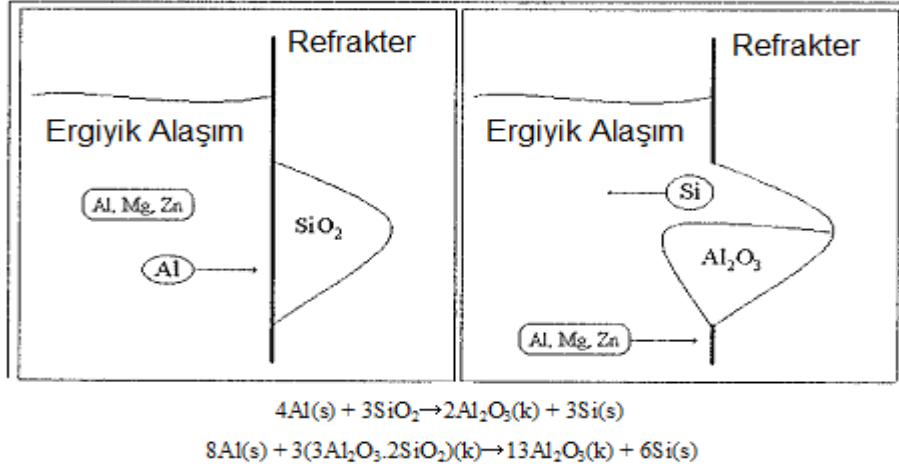
Magnezyumca zengin bölgeler spinel haricinde MgO ve Al₂O₃ kristallerince zengin bölgeler olabilir. MgO ve Mg spineli, Mg metalinin oksijene olan yoğun ilgisinden dolayı kararlı haldedirler ve Al metali ile olabilecek reaksiyonlara karşı dirençlidir.

Ara yüzeyde korundun bulunması ve refrakter yoğunluğu, arayüzeyde gözlemlenen yüksek ısıtma açısının nedenidir. Bu sebeple Al metali tarafından oluşturulan reaksiyonlar azalmaktadır. Bundan dolayı alüminyum metalinin penetrasyonu ara yüzeydeki korund tabakasının sürekliliğine bağlıdır. Penetrasyon sürekli bir katı korund tabakası oluşana kadar devam edecektir.

Al alaşımı/Al₂O₃ sisteminde son ürün olan MgO ve Mg spineli, Al metali tarafından redüklenmeyebilir ve reaksiyonlar durabilir. Fakat Al alaşımı/ SiO₂ sisteminde Mg silikat fazı Al metali tarafından redüklenebilir (reaksiyon 4.21). Aşağıda olası reaksiyonların 1250 °C için oluşum serbest enerjileri verilmiştir (Koshy vd., 2008):



Bu durumda reaksiyon alaşım veya refrakter tükenene kadar devam edecektir. Silikanın redüksiyonu bünyede hacim küçülmesine neden olacaktır. Hacim küçülmesi reaksiyon miktarını artırıcı etki yapar. Alaşımın, Si miktarınca doyurulması reaksiyon kinetiğini azaltmaktadır (Koshy vd., 2008).



Şekil 4.4 Refrakter alaşım ara yüzeyinde reaksiyon aşamaları (Raić vd., 2000)

4.6 Alüminyum Dökümünde Refrakter Korozyonunu Etkileyen Faktörler

Refrakterlerin korozyon direnci ve refrakterde oluşacak metal penetrasyonu, refrakterlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve ortak olarak proses sıcaklığına bağlıdır. (Brondyke, 1953), (Quesnel vd., 1996), (Quesnel vd., 1998).

Korozyon davranışını etkileyen ana fiziksel özellikler şunlardır:

- Refrakterin porozitesi ve por çapı dağılımı
- Tane boyut dağılımı

Korozyon davranışını etkileyen ana kimyasal özellikler şunlardır:

- Refrakterin kompozisyonu
- Camsı/mineral fazların durumu
- Yüzey ıslanmazlığı kazandıran kimyasalların varlığı

4.6.1 Porozitenin Etkisi

Refrakterler belirli bir poroziteye sahip olup porların malzeme içindeki göreceli dağılımı refrakter dokusunu oluşturmaktadır. Dokudaki en önemli faktör porozitedir. (por hacmi/malzemenin hacmi) (Jeschke, 1966). Refrakter malzeme büyük ve küçük taneleri ve dolayısı ile de porları içermektedir. Ergimiş alüminyum $0.05\mu\text{m}$ 'den büyük porlara rahatlıkla nüfuz edebilmektedir (Raić vd., 2000).

Brondyke'e göre yapısında %3-30 arası porozite bulunan alümina-silikat refrakterler penetrasyon oranını önemli derecede değiştirmemektedir. Buna rağmen ilerleyen çalışmalar

göstermiştir ki düşük porozite en yüksek korozyon direncini göstermektedir. Alümina-silikat refrakterlerde yapının yoğunlaşması korozyon kinetiğini azaltmaktadır (Afshar ve Allaire, 2000).

Siljan ve Schoning (2003) por boyutunun viskozite ve yüzey enerjisine kıyasla, ergimiş alüminyum metalinin penetrasyon miktarını göstermek açısından en önemli fiziksel özellik olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmalara göre penetrasyon 1-2 mikron por çapına sahip porlarda mevcut olabilmektedir (Siljan ve Schoning, 2003).

Refrakter malzemede küçük ve büyük olmak üzere iki tip por boyutu vardır. Büyük porlara olan nüfuziyet ve tahribat küçük porlara göre daha azdır. Bunun iki nedeni vardır birincil olarak kinetik açısından incelersek büyük bir boşluğu difüzyonla doldurmak zaman alacaktır; ikincil olarak ise büyük boyutlu por dihedral açığa (düzlemlerle yapılan açı) ve por boyutuna bağlı olarak termodinamik olarak daha kararlıdır (Raić vd., 2000).

4.6.2 Tane Boyutunun Etkisi

Refrakter malzemeler genellikle ince malzemeler ve agregalardan oluşmaktadır. Korozyon esnasında agregalar öncelikli olarak sarılmakta (aşındırılmakta) ve bu durum çevreleyici matrisin sonradan korozyona uğramasına neden olmaktadır. Metalin kirlenmesi aşındırılan bu agregalara ve onların boyutlarına bağlıdır. Bu reaksiyonlar sebebi ile alaşımın kimyasal bileşimi korozyon reaksiyonları tarafından modifiye edilmektedir. Bunun yanında ince refrakter taneleri alüminyum atağına karşı en iyi dirence sahip olup kaba tanelere kıyasla yüksek dayanç sağlamaktadır. Esasında bu kullanılan tanelerin kimyasal bileşimi, silika içeriği ile ilişkilidir.

4.6.3 Alaşım Bileşiminin Etkisi

Alüminyum ergitme işlemlerinde refrakter korozyonu alüminyum alaşım bileşimi ile değişmektedir. Si ve Mg alaşımının ergime derecesini düşürmek için alaşıma ilave edilmektedir. (Stock ve Dolph, 1959). Mg ilavesi ile korozyonun arttığı (Candan, 2002), bu ilave ile spinel ve korund oluşumunda artış olduğu gözlenmiştir. Buna rağmen bu reaksiyonlar korund ağındaki kanallar aracılığı ile oluşmaktadır. (Allaire ve Guermazi, 2000a).

Metaldeki silis içeriği redüksiyon sonucu oluşan silisin alaşıma geçmesi ile değişmektedir. Alaşımdaki yüksek silis oranları redüksiyon sonucu alaşıma Si geçişinin bir göstergesidir

(Allaire ve Guermazi, 2000a). Silis alüminyum içerisinde yüksek çözünürlüğe (850°C’de %30) sahiptir (Furness ve Forde, 1999).

Çizelge 4.4 Ergimiş saf alüminyumun ve bazı alüminyum alaşımlarının sıcaklığa bağlı viskozite değerleri (Siljan ve Schonning, 2003), (Hatch, 1988)

Metal Tipi	Sıvıların viskoziteleri (Ns/m ²)				
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1200 °C
Al	0,0118 0,0112	0,0098	0,0086	0,0077	0,0064
Al + %1Mg	0,0117 0,0113				
Al + %5Mg	0,0111				
Al + %5Zn	0,0119 0,0108				
Al + %5Si	0,0112 0,0083				

Alaşımında Mg ile Si’nin beraber bulunması ara yüzeyde korund oluşumunu artırmaktadır (Allaire ve Guermazi, 2000b). Bakır 1150 °C’de alüminyumu düşük oranda ıslatmaktadır fakat alaşıma Ti ve Sn ilavesi ile durum değişmektedir (Kristalis vd., 1991), (Nicholas vd., 1980).

Alaşımındaki Zn refrakter korozyonunu artırıcı etki yapmaktadır. Çinko fiziksel olarak ıslatma davranışını artırmakta aktif yüzeylerle reaksiyonlara girmekte (Furness ve Forde, 1999), alaşımdan genellikle buhar şeklinde ayrılmaktadır (Hagenschulte ve Heumann, 1994).

Magnezyum ve çinko seviyeleri refrakter korozyonuna, metal konsantrasyonlarına bağlı olarak kötü etki yapmaktadır. Alaşımdaki Ti içeriği %0.01 gibi düşük konsantrelerde tane rafinasyonuna neden olduğundan bundan sakınılmalıdır. %0.001-0.005 gibi sodyum içeriğine sahip alaşım refrakter korozyonuna önemli etki yapmaktadır. Bakır çökeltilerinin ara yüzeyi kapattığı ve bakırın reaksiyonlarda aktif rol oynamadığı düşünülmektedir. (Leon vd, 2002).

Çizelge 4.5 Ergimiş alüminyumun ve bazı alüminyum alaşımlarının yüzey enerjileri (Siljan ve Schoning, 2003), (Hatch, 1988)

Metal Tipi	Sıvıların yüzey enerjileri (Ns/m ²)				
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1200 °C
Al	861	844	830	816	786
	858		817		757
Al + %1Mg	658	852			
	887				
Al + %5Mg	601	801			
Al + %5Zn	846	858			
	892				
Al + %5Si	808				

4.6.4 Proses Koşullarının Etkisi

Mg gibi alaşım bileşenlerinin rolü sıcaklıkla artmaktadır (Furness ve Forde, 1999). Çalışmalar sıcaklık artışı ile beraber genleşme nedeni ile küçük porlardan büyük porların geliştiğini ve reaksiyonun refrakterde ki silikanın varlığı ile beraber arttığını göstermiştir (Siljan ve Schoning, 2003).

5. YÜKSEK ALÜMİNALI TUĞLALAR ve HAMMADDELER

5.1 Giriş

20. yüzyıldan önce kayalar ve şamot tuğlalar ana refrakter malzemesiydi. Bu tür refrakterlere yüksek alüminalı hammadde ilavesi ile üretilen yüksek alüminalı tuğlalar sayesinde korozyon davranışları ve refrakterlik gelişmiş oldu (Lee ve Moore, 1998), (Wynn, 1992).

Bu kapsama göre oluşan alümina-silikat refrakterler 2 grup altında incelenebilmektedir. Bunlar %45 ve altında alümina (Al_2O_3) içeren ateş tuğlaları ile % 45'den fazla alümina içeren yüksek alüminalı (üst sınırı yaklaşık %99) refrakterlerdir (Routschka, 1997). Yapısında %45 ile %99 arası alümina bulunduran yüksek alüminalı refrakterler alümina içeriğine bağlı olarak %50, %60, %70, %80 ve %90 alüminalı şeklinde incelenir.

Bu malzeme grubu temelde alümina (korund) ile mullitin birleşiminden meydana gelir ve karakteristiğini bu fazların karakteristiğine bağlı gösterir. Lineer termal genleşme, yüksek mekanik dayanç, çeşitli curuflara karşı yüksek direnç, yüksek özgül ağırlık ve mullit fazına göre yüksek termal iletkenlik α -alüminanın (korund) temel karakteristiğidir. Mullit, Al_2O_3 - SiO_2 denge diyagramında atmosferik basınç altında kararlı olan tek bileşendir (fazdır).

5.2 Yüksek Alüminalı Tuğlalar

Yüksek alüminalı refrakterlerin temel hammaddeleri elektro ergitme veya sinterleme ile saflaştırılmış ergimiş korund ve mullit, boksit ve silimanit grubu minerallerdir. Silimanit grubu mineraller kyanit, andalusit ve silimanittir. Silimanit grubu mineraller ısı etki ile beraber minerolojik değişime uğramakta, mullit ve kristabolite dönüşmektedir. (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

Tek bir bağlayıcı ile (genellikle %5-15 bağlama kili) ve az miktarda şamot gibi farklı hammadde ile, yüksek alüminalı hammadde kullanarak bu sınıfta tuğla üretimi mümkündür (Routschka, 1997).

Yüksek alüminalı tuğlalar pişmiş ve pişmemiş (kimyasal bağlı-fosfat bağlı) olarak iki sınıfa ayrılırlar. (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

Yüksek alüminalı boksit esaslı tuğlalar ya 600-1200 °C arası temperlenirler (kimyasal bağlı); ya da 1200-1500 °C arasında pişirilirlir (pişmiş ve kimyasal bağlı). Kimyasal bağlı boksit esaslı tuğlalar alüminyum ergitme ve bekletme fırınlarında kullanılmaktadırlar.

Yüksek alüminalı tuğlalarda termal şok direnci, korozyon direnci gibi özelliklerin geliştirilmesi zirkon, krom oksit ve grafit gibi ‘alien’ olarak adlandırılan malzemelerin ilavesi ile mümkün olmuştur. Eğer bu malzemelerin oranları %5’i geçiyorsa kendi özel gruplarını oluşturmuşlardır (Routschka, 1997).

Çizelge 5.1’de hammadde tiplerine göre üretilen endüstriyel tuğlaların, sınıflandırmaları ve kodlamaları verilmiştir.

Çizelge 5.1 Yüksek alüminalı tuğlaların sınıflandırılması (Routschka, 1997).

E DIN EN 12475-1 e göre		Demir ve Çelik Malzeme Dökümanı 912				
Alümina-silikat serisi tuğlalar		Korund tuğlaları ve korund içeren tuğlalar	Boksit tuğlaları	Silimanit grubu tuğlalar	Mullit grubu tuğlalar (fused-sinter)	Mullitleşen malzemelerden yapılan tuğlalar
$\geq 98 \text{ Al}_2\text{O}_3$	HA 98					
$95 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 < 98$	HA 95					
$85 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 < 95$	HA 85		B 85			
$75 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 < 85$	HA 75		B 80	SK 75	EK 80	
$65 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 < 75$	HA 65		B 70	SK 65	E70/M70	
$55 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 < 65$	HA 55		B 60	S 55	M60	TM 55
$45 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 < 55$	HA 45			S 50		A50, A 55

HA: Yüksek Alümina, B: Boksit, S: Silimanit, K: Korund M: Mullit, T: Kalsine Alümina

Ateş tuğlası olarak sınıflandırılan refrakterler (kil temelli) maksimum %38-40 alümina oranına sahiptirler; bunun yanı sıra silimanit, andalusit ve kyanit minerallerini içeren refrakterler %50-60 alümina içerebilmektedirler. Alümina oranı %80’lere yükseldikçe bir başka mineral kullanılmaktadır. %80-85 Al_2O_3 içeriğine sahip bu malzemelerde kalsine (burned) boksit kullanılmaktadır. Daha yüksek alümina içeriği için sentetik yolla veya Bayer prosesi ile üretilmiş kalsine veya sinter (tabular) alümina kullanılmaktadır; bunun sonucunda refrakter malzemede alümina oranı %90-99 arası olmaktadır (Schact, 2004). Tuğlaların pişiriminde standart proseslerin izlenmesi sebebi ile denge yönündeki reaksiyonlar sıklıkla tamamlanamamaktadır (Routschka, 1997).

Çizelge 5.2 %50 - %60 Al₂O₃ içeren tuğlaların kimyasal ve fiziksel özellikleri (Schact, 2004)

Sınıflandırma	%50 Al ₂ O ₃ Kil esaslı	%50 Al ₂ O ₃ Boksit esaslı	%60 Al ₂ O ₃ Kil esaslı	%60 Al ₂ O ₃ Boksit esaslı	%60 Al ₂ O ₃ Andalusit esaslı
Al ₂ O ₃	50.5	49.5	58.1	62.1	58
SiO ₂	44.5	49.5	38.2	32.5	39
Fe ₂ O ₃	1.3	1.3	1.2	1.2	1.5
TiO ₂	2.3	2.5	2.2	2.6	0.2
Alkaliler	0.8	0.7	0.1	0.8	<0.3
Hacimsel yoğunluk (gr/cm ³)	2.38-2.45	2.37	2.52	2.50-2.59	2.55
Görünür porozite %	11-16	17.5	14.3	17-20	<15
CCS, Mpa	48-69	28-55	58	34.5-62	

Çizelge 5.2 ve 5.3'te alümina içeriğine ve kullanılan temel hammadde sınıfına bağlı olarak alümina-silikat tuğlaların kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 %70 - %85 Al₂O₃ içeren tuğlaların kimyasal ve fiziksel özellikleri (Schact, 2004)

Sınıflandırma	Boksitik kil esaslı %70 alüminalı	Kalsine boksit/kil karışımı	%80 Al ₂ O ₃	%85 Al ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	71.8	70.1	79.9	84.1
SiO ₂	22.9	23.6	13.6	7.3
Fe ₂ O ₃	2.3	2.0	1.2	1.1
TiO ₂	0.2	3.0	3.6	2.6
Alkaliler	0.3	0.3	0.6	0.2
Hacimsel yoğunluk (gr/cm ³)	2.51	2.60	2.72-2.82	2.82-2.92
Görünür porozite %	21.0	20.0	15-18	14-17
CCS, Mpa	57.6	38-65	48-69	83-110

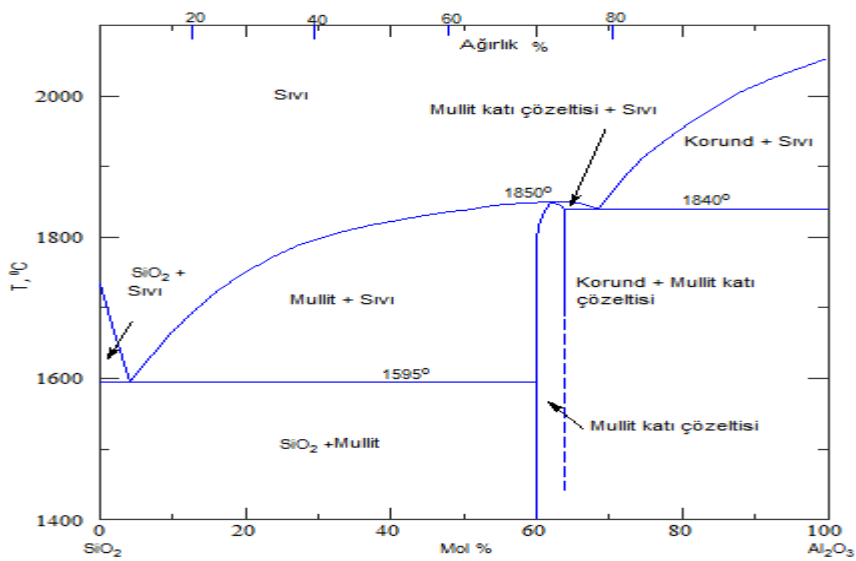
5.3 Yüksek Alüminalı Tuğlaların Önemli Bazı Kullanım Yerleri

- Kimyasal bağlı boksit esaslı tuğlalar alüminyum ergitme ve bekletme fırınlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar (Routschka, 1997). Yüksek alüminalı tuğlalar alüminyum üretiminde döküm ve geri dönüşüm fırınlarda uygun maliyetli astarlama sunmaktadır (Wynn, 1992), (Pereira ve Baldo, 1997).
- Yüksek alüminalı tuğlaların kullanıldığı başlıca endüstriler çelik, çimento, kireç, cam, atık işleme ve diğer endüstriler (özellikle demir dışı) olarak sınıflandırılabilirler (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

5.4 Al₂O₃-SiO₂ Faz Diyagramı

Alümina-silikat refrakter teknolojisi gerçek anlamda Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı incelenerek geliştirilebilir. Şekil 5.1'de ki Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı incelendiğinde 3 temel oluşum meydana çıkacaktır. Bunlar:

1. Alümina ve silika karışımının ısıtıldığını düşündüğümüzde bir reaksiyon ürünü olarak mullit oluşacaktır (3Al₂O₃.2SiO₂). Mullitin ağırlık bazında teorik kompozisyonu %71.6 Al₂O₃ ve %28.4 SiO₂'dir (veya %60 mol Alümina). Mullitin refrakterliği yüksek olup, 1850 °C ergime noktasına sahiptir. Kompozisyonda ki alümina içeriği %72'ye yaklaştığında refrakterlik artış göstermektedir. Mullitin teorik kompozisyonuna doğru mullit katı çözeltisi (Mullit ss) oluşmaktadır.



Şekil 5.1 Al₂O₃-SiO₂ (Alümina-Silika) denge diyagramı (Schact, 2004)

2. Diyagram (Şekil 5.1) 1595 °C’da bir katılaşma eğrisine sahiptir. Bu sıcaklığı aşana kadar (SiO₂ ile mullit arasındaki ikili ötektik arasında) %100 SiO₂’den (>Al₂O₃) düşen silika oranı ile mullit oluşumuna kadar katı fazlar göstermektedir (kristabolit, cam veya mullit). Cam terimi camlaşmış veya kristalin olmayan fazları tanımlamaktadır. 1595°C ’ın üzerinde bu kompozisyondaki bir refrakter malzeme sıvı faz oluşturacak veya ergiyecektir.

3. %72 Al₂O₃’ün üzerinde katılaşma eğrisi 1840 °C’a yerleşmekte ve %100 alümina içeriğine değin bu şekilde devam etmektedir. 1840 °C’ın altında ergime gözlenmemekte ve diyagramda alümina içeriği arttıkça refrakterlik artmaktadır. Saf alümina (Korund) 2050 °C civarı bir ergime derecesine sahiptir.

Çizelge 5.4’te alümina-silikat tuğlalarda Al₂O₃ miktarına bağlı kullanılan hammaddeler ve gelişen ana fazlar verilmiştir.

Çizelge 5.4 Alümina-silikat tuğlalar ve kalitelere göre denge fazları Schact, 2004)

Al ₂ O ₃ miktar aralığı	Genel fazlar	Üretim Şekilleri
%50 Al ₂ O ₃ ’dan düşük	Ateş tuğlası (Şamot) Fazlar mullit ve cam (serbest silika)	Genellikle %100 ateş tuğlasından yapılmış. Tipik olarak %38-42 alüminalı.
%50-60 Al ₂ O ₃	Silimanit, andalusit ve kyanit Fazlar mullit ana fazı ile camsı (serbest silika)	%60 Al ₂ O ₃ minerallerden ve ve ateş tuğlasından yapılmaktadır. Boksit ve kildende yapılabilmektedir.
%70 Al ₂ O ₃	Mullit Fazlar mullit ana fazı. Boksit korund, mullit ve cam içerikli ürünler	Boksitik kil veya kalsine boksit ve kilden üretilebilirler.
%80 Al ₂ O ₃ %85 Al ₂ O ₃	Boksit Fazlar, ana faz korund olmakla beraber az miktarda mullit ve camsı faz oluşmaktadır.	Kalsine boksitten yapılmaktadırlar ve genellikle alüminyumla etkileşim halindeki refrakterlerdir.
%90 Al ₂ O ₃	Alümina Ana faz korund ve az miktarda mullit ve camsı faz oluşmaktadır.	Tabular alümina ve/veya sentetik (Bayer prosesi) alümina agregalarından yapılmaktadır.

Alümina-silikat refrakterlerde yapının tüm özelliklerini değiştiren önemli bir konu hammadde kaynağına göre değişen oksitlerdir (flux oksitler-genellikle alkali oksitler). Doğal killerde

alkaliler sodyum oksit (Na_2O) ve potasyum oksit (K_2O) olarak bulunmaktadır. Bu iki kuvvetli oksit tüm refrakterlik özelliğini değiştirmekte (düşük ergime dereceli oksitler oluşturmakta) ve refrakterliği düşürmektedir. Yapıda bulunabilen diğer fluxlar CaO , FeO veya Fe_2O_3 ve TiO_2 olabilmektedir. Yapıda fazla flux bulunması aynı zamanda fazla camı faz bulunması ile eş anlamlıdır.

Refrakterler genellikle termokimyasal bir dengede bulunmazlar ve yapıda dengesiz fazlar oluşabilmektedir. Faz diyagramları sadece yapıda oluşabilecek olası fazları göstermektedir. Reaksiyonların ne yöne doğru oluşacağını ve ilerleyeceğini belirlememektedir.

Al_2O_3 - SiO_2 faz diyagramı ile alümina-silikat refrakterlerin refrakterlik özelliği sınıflandırılabilir. Al_2O_3 oranı arttıkça mullit oluşumunun artışına ve camı fazın azalmasına bağlı olarak refrakterlik ve ergime derecesi artmaktadır (Schact, 2004).

5.5 Hammaddeler

5.5.1 Beyaz Ergimiş Alümina (WFA)

WFA (White fused alümina – beyaz ergimiş alümina), kalsine alüminanın 2040 °C’ın üzerinde elektrik ark fırınında ergitilmesi ile elde edilir. Fused alüminanın saf hali olmasına rağmen WFA ürünleri yüksek porozitede ve düşük hacimsel yoğunluktadır. WFA yüksek refrakterliğe ve aşınma direncine sahip olup, kimyasal olarak inerttir fakat fiyat açısından çoğu refrakter malzeme üretimi için kullanımı dikkat istemektedir (Banarjee, 1998).

Çizelge 5.5 WFA için kimyasal ve fiziksel özellik limit değerleri (The Technical Association of Refractories Japan, 1998)

Tip	Ana bileşen	Safsızlıklar % ağı.	Kristal sistemi	Kristal boyutu (μm)	Hacimsel yoğunluk (gr/cm^3)	Görünür porozite (%)	Refrakterlik (SK)
Ergimiş Alümina (WFA)	Al_2O_3 ≥ 99.5	$\text{Na}_2\text{O} \leq 0.3$ $\text{SiO}_2 \leq 0.1$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.1$	Korund Trigonal	Birkaç bin	3.5 – 3.7	5 - 10	> 40

5.5.2 Kalsine Boksit

Boksit uygun fiyatı ile yüksek alüminalı refrakter üretiminin önemli hammaddesi durumundadır. Boksit madeni bir trihidrat olan gipsit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) ve monohidrat olan diasporit veya böhmitten ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) oluşmaktadır. Alüminyum üretiminde kullanılan metalurjik boksit yüksek demir içeriğinden dolayı refrakter endüstrisinde kullanılamaz.

Çizelge 5.6'da refrakter sanayinde kullanılan bazı hammaddeler ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.6 Bazı hammaddelerin özellikleri (The Technical Association of Refractories Japan,1998)

Tip		Otavi Şamot	İone Şamot	Flint Kili	Boksit 80	Boksit 85	Boksit	Boksit
Kaynak		Kuzey Afrika	U.S.A.	Çin	Çin	Çin	Guyana	Brezilya
Bileşim (ağ%)	Ateş Zaiyatı	0.16	0.12	0.07	0.10	0.16	-	-
	SiO ₂	52.46	53.90	49.28	6.34	6.50	5.51	8.06
	Al ₂ O ₃	44.55	42.39	47.66	88.30	86.98	90.39	87.39
	Fe ₂ O ₃	0.68	0.65	0.99	0.89	0.96	0.99	1.89
	TiO ₂	1.85	2.74	0.79	3.80	4.40	3.07	2.07
	CaO	0.08	0.06	0.39	0.15	0.12	0.04	0.06
	MgO	0.08	0.04	0.15	0.04	0.05	0.10	0.29
	K ₂ O	0.32	0.21	0.09	0.08	0.56	-	-
	Na ₂ O	0.07	0.03	0.13	0.06	0.04	0.03	0.01
Hacimsel yoğunluk (g/cm ³)		2.75	2.53	2.61	3.10	3.04	3.16	3.39
Görünür porozite (%)		4.5	4.5	2.6	12.3	11.2	13.8	5.5
Mineral bileşimi		Mullit	Mullit	Mullit	Korund	Korund	Korund	Korund
		Kristo-balit	Kristo-balit	Kristo-balit	Mullit Alüminyum	Mullit Alüminyum	Rutile	Rutile
		Rutile	Rutile		titanat	titanat		

Çizelge 5.7 Ham boksit minerallerinin kimyasal bileşimi (Banarjee, 1998)

Bileşim, %	Böhmit	Gipsit	Diaspor
Al ₂ O ₃	58.1	60.1	72.3
SiO ₂	2.10	4.1	7.15
Fe ₂ O ₃	25	2.82	2.60
TiO ₂	2.67	2.65	3.22
MgO	0.10	0.20	0.20
L.O.I	11.8	29.9	14.3

Refrakter sektöründe şuanda gipsit esaslı Kuzey Amerika boksiti ve diaspor esaslı Çin boksiti kullanılmaktadır. Çizelge 5.6 ve 5.7’de bu boksit türlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

5.5.3 Killer

Killer çeşitlerine göre farklı mineral yapısına sahip olmakla beraber aynı kimyasal formüle sahiptirler (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O). Isıtıldığı zaman kaolin meta kaoline dönüşmekte ve 1200 °C civarı mullit fazını oluşturmaktadır. Bu bozunma (dehidrasyon) prosesi ısı alan bir prosestir.

Çizelge 5.8 Kaolinitik killerin kimyasal bileşimi (Banarjee,1998)

Bileşim %	Kaolin	Halloysit
Al ₂ O ₃	35.3-38.8	36.2-37.8
SiO ₂	42.5-48.1	45.3-46.8
Fe ₂ O ₃	0.32-1.10	0.15-1.15
TiO ₂	0.20-1.50	0.10-0.35
CaO	0.30-0.42	0.20-0,98
MgO	0.05-0.20	0.20-0.34
K ₂ O	0.15-0.45	0.20-1.10
Na ₂ O	0.10-0.70	0.02-0.08
L.O.I.	13.9-14.5	12.4-16.8

5.5.4 Mullit

Mullit, kimyasal formülü $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ olan ve 3.15 gr/cm^3 özgül ağırlığa sahip $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen ve $1810 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de korund ile silikaya dönüşen bir yapıdadır. Mullit doğada nadir bulunmaktadır. Sentetik mullit ürünleri kyanit, boksitik kaolin ile boksitin ve kaolin ile alüminanın döner fırınlarda sinterlenmesi ile elde edilmektedir.

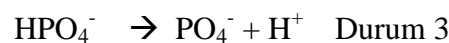
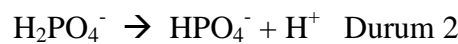
Çoğu sinter mullit saf değildir; saf sentetik mullit ve fused mullit, elektrik ark fırınlarında saf alümina ve silikanın doğru oranlanması ile elde edilir. Mullit, yüksek refrakterlik ve yüksek termal şok direnci nedeni ile önemli bir refrakter malzemesidir; yüksek sıcaklığa ısıtılan bütün alümina-silikat refrakterlerde oluşmaktadır. Bazı mullit çeşitlerinin kimyasal bileşimleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Sinter Kyanit ve Fused Mullit için teorik bileşimler (Banarjee, 1998)

Bileşim %	Sinter Mullit (Kalsine Kyanit)	Fused Mullit
Al_2O_3	60.1	72.2
SiO_2	37.8	27.0
Fe_2O_3	0.92	0.13
TiO_2	0.98	0.01
MgO	0.43	0.05
K_2O	0.15	0.04
Na_2O	0.27	0.38

5.5.6 Fosforik Asit ve Fosfatlar

Fosforik asit, refrakter malzemedeki metal oksitlerle reaksiyon vererek bağlayıcı ajan görevini alan tuz oluşturmaktadır. Fosfatların çeşitli şekillerdeki yapıları bağlayıcı amaçlı olarak kullanılmışlardır. Ortofosforik asit radikali (PO_4^{3-}) genellikle kullanılan tip olup, fosforik asit olarak bilinmektedir. Tribazik (3 bazik fonksiyona sahip - 3 OH^- iyonu serbestleyen) olan fosforik asit sıvı çözeltilerde 3 duruma ayrılmaktadır:



Çizelge 5.10 Ticari fosforik asitlerin özellikleri (Banarjee, 1998)

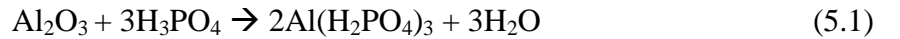
Fosforik Asit, H ₃ PO ₄ %	75	80	85	105
% P ₂ O ₅	54,5	58	61,2	76,3
Yoğunluk gr/c ³	1,57	1,64	1,68	1,94
Viskozite, Cp 25° C	12	17	23	440
Ergime Noktası, ° C	- 17,5	+ 4,5	+ 21,2	+ 16

Çizelge 5.10'da ticari olarak kullanılan fosforik asitlerin özellikleri, Çizelge 5.10'da ise fosfat çeşitleri ve kimyasal formülleri verilmiştir.

Çizelge 5.11 Fosfatların çeşitli şekilleri (Banarjee, 1998)

Asit radikali	Çeşit	Kimyasal Formül
(PO ₄) ⁻³	Monoalüminyum fosfat Dialüminyum fosfat Alüminyum ortofosfat Alüminyum sesquifosfat	Al(H ₂ PO ₄) ₃ Al ₂ (HPO ₄) ₃ AlPO ₄ Al(H ₃ PO ₄) ₂
(P ₂ O ₇) ⁻⁴	Alüminyum pirofosfat	Al ₈ H ₁₂ (P ₂ O ₇) ₉
(P ₃ O ₁₀) ⁻⁵	Alüminyum tripolyfosfat	AlH ₂ P ₃ O ₁₀
(PO ₃) ⁻	Alüminyum meta fosfat	Al(PO ₃) ₃

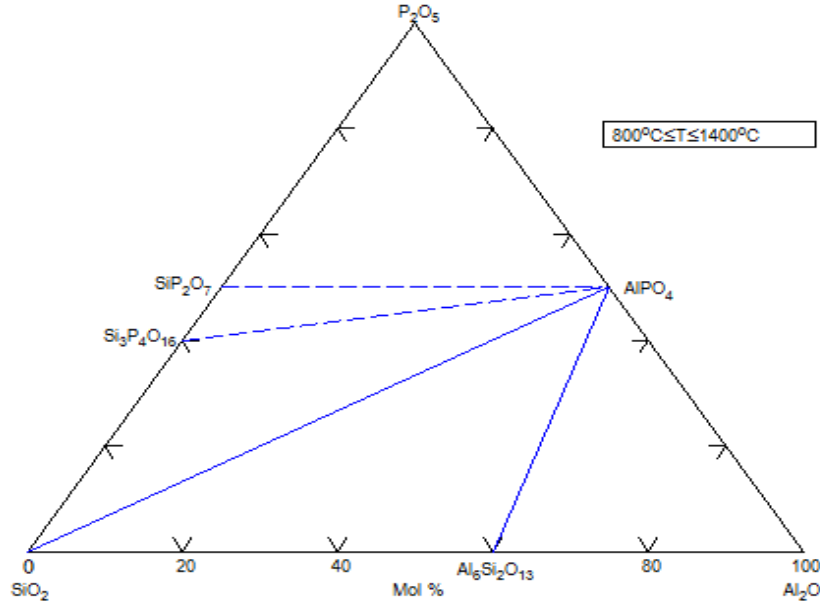
Fosforik asit ısıtıldığında, farklı sıcaklıklarda farklı ürünler oluşmaktadır. Sıcaklık artışı ile beraber fosforik asit alümina ile reaksiyona girmekte ve monoalüminyum fosfat oluşturmaktadır.



Reaksiyon 127 °C'ın üzerinde başlamakta ve 427 °C'a kadar devam etmektedir. Artan sıcaklıkla beraber 732 °C ile 1327 °C arasında ortoalüminyum fosfat (AlPO₄) oluşmaktadır.

Oda sıcaklığında SiO₂ ve H₃PO₄ arasında bağlayıcı etki oluşturacak bir reaksiyon bulunmamakta fakat artan sıcaklıkla beraber SiO₂.P₂O₅ (refrakter malzemeler için uygun bir bileşik değildir) ve 2SiO₂.P₂O₅ oluşmaktadır. 1100 °C ile 1300 °C arasında bir sıvı faz oluşumu gözlenmektedir. (Banarjee, 1998).

Bu faz oluşumları Şekil 5.2'de gösterilmişlerdir.



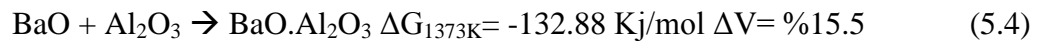
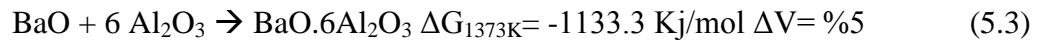
Şekil 5.2 Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ 3'lü faz diyagramı (Robinson ve Mccartney, 1964)

5.5.7 Barit (BaSO₄)

Barit, alümina-silikat tuğlalarda alüminyum penetrasyonunu azaltmak veya önlemek için kullanılabilir. Bölüm 6'da bu katkılarla ilgili termodinamik esaslar belirtilmiştir. Barit ilavesi ile yapıda oluşan kararlı fazlar alüminyum infiltrasyonunu önlemektedir. Barit 1580 °C'da erimesine rağmen, bu sıcaklığa ulaşmadan 1100 – 1150 °C arasında BaO'ye dönüşmektedir.

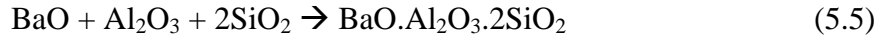


BaSO₄'ün bozunması ve BaO oluşumu sonrasında, oluşan BaO ile alümina kararlı fazlar oluşturma eğiliminde olacaktırlar. Bu fazlarla ilgili 1124 – 1267 °C arasında oluşabilecek reaksiyonlar şu şekildedir (Santillan-Aquilar, 2008):



Alüminaya barit ilavesi ile yüksek refrakterliğe sahip BaO.6Al₂O₃ fazı oluşmaktadır (ergime derecesi ~1915 °C) oluşmaktadır. Bu bileşik teorik olarak %80 Al₂O₃ ve %20 BaO bileşimindedir (Santillan-Aquilar, 2008).

Barit, silika ve mullitin varlığında (BaO oluşumundan itibaren) celsian $BaAl_2Si_2O_8$ veya aynı kimyasal bileşime sahip farklı kafes yapısında ki hexacelsian fazı oluşturabilir. Bu dönüşüm sayesinde yapıda ki serbest silika azalmış olur (Afshar ve Allaire , 2001).



Bunların dışında ilk oluşum olarak kararsız ara fazlar şu şekilde oluşabilir (Santillan-Aquilar, 2008):



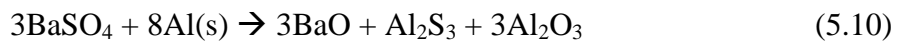
Çalışmada yüksek saflıkta barit kullanılmıştır. Barit katkısı ile tuğlada sıcaklığa bağlı olarak oluşan fazlar aynı zamanda hacimsel değişimlerinde beraberinde getirecektir. Burada dikkat edilmesi gereken konu sıcaklık artışı ile beraber baritin bozunma oranının artacağı ve sonuçta baryum alüminatlar, baryum silikatlar baryum alümina-silikatlar oluşacağıdır. Yapılan çalışmalarda celsian ($BaAl_2Si_2O_8$) fazının alüminyum tarafından redüklenebildiği (reaksiyon 5.12) fakat reaksiyon sonucu oluşan korund tabakasının sonraki reaksiyonları önlediği belirtilmiştir (Oliveira ve Ferraira, 2003).

Esasında barit ilavesi ile termodinamik açıdan kararlılık oluşmakta, artan sıcaklıklarla hacimsel açıdan genleşme gösteren ve poroziteyi azaltan yeni fazlar oluşmaktadır. Barit katkılı numunelerdeki termodinamik kararlılık refraktere ıslanmazlık özelliği de katmaktadır.

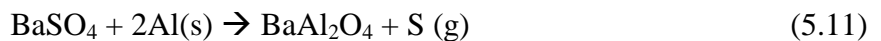
Barit ile ergiyik alüminyum arasında oluşması muhtemel bazı reaksiyonlar şu şekildedir (T=700 °C için) (Santillan-Aquilar, 2008):



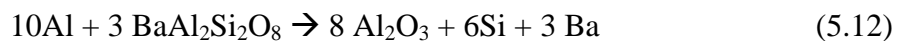
$$\Delta G_{933 K} = -3215 \text{ kJ/mol } \Delta V = \% 10$$



$$\Delta G_{933 K} = -2870 \text{ kJ/mol } \Delta V = \% -2$$



$$\Delta G_{933 K} = -596 \text{ kJ/mol } \Delta V = \% 15$$



5.5.5 Kalsiyum Alüminat Çimentosu

Kalsiyum alüminat çimentosu genellikle dökülebilir refrakterlerde kullanılan hidrolik bir donma (priz) ajanıdır. Yüksek saflıkta, orta saflıkta veya düşük saflıkta bulunabilmektedir. Alümina ile kireçtaşının döner fırınlarda sinterlenmesi ile elde edilir. Sinterlemede gereken tane boyutu 100 ile 325 mesh arasında değişmektedir. (Banarjee, 1998) Alümina çimentosu çok küçük tane boyutlu olup su ile karıştırıldığında hidratasyona uğramakta ve hızlıca sertleşmektedir (The Technical Association of Refractories Japan, 1998).

Çizelge 5.12’de kalsiyum alüminat çimentosunun saflık derecesine göre kimyasal bileşimi verilmiştir. Buna göre düşük, orta ve yüksek saflıkta olmak üzere 3 tip kalsiyum alüminat çimentosu bulunmaktadır.

Çizelge 5.12 Kalsiyum alüminat çimentosunun (CA) kimyasal bileşimi (Banarjee, 1998)

Kimyasal Bileşenler	Düşük Saflıkta	Orta Saflıkta	Yüksek Saflıkta
Al_2O_3	39-50	55-66	70 – 90
SiO_2	4.5 - 9.0	3.5-6.0	0.0-0.3
Fe_2O_3	7-16	1-3	0.0-0.4
CaO	35-42	26-36	9-28

Kalsiyum alüminat çimentosunda farklı sıcaklıklarda farklı fazlar oluşabilmektedir. Bu fazların bazıları Çizelge 5.13'te verilmiştir.

Çizelge 5.13 Kalsiyum alüminat çimentosunda oluşan tipik minerolojik fazlar (Banarjee, 1998)

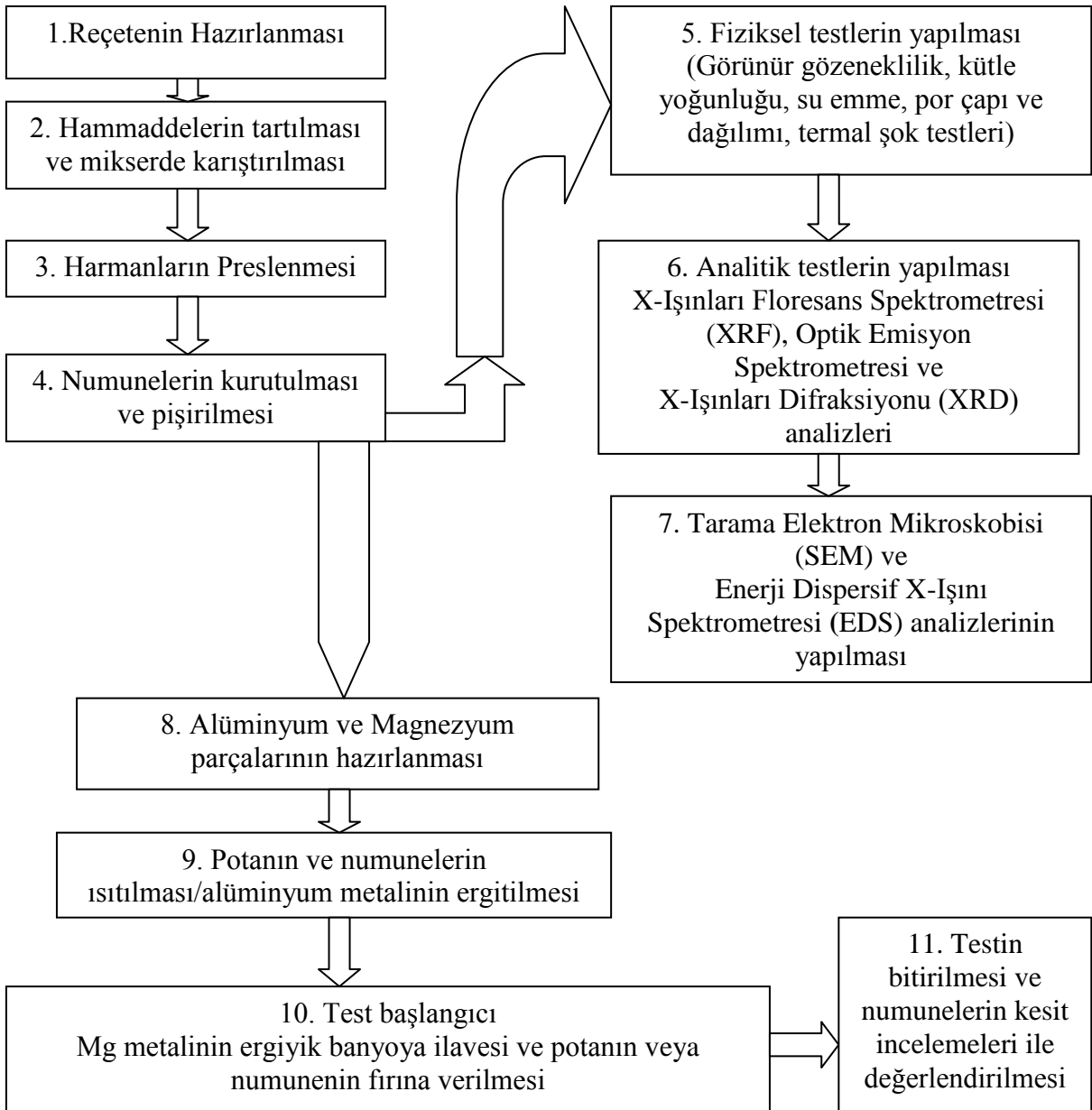
Nispi hidratasyon hızı	Düşük saflıkta	Orta saflıkta	Yüksek saflıkta
Hızlı	CA C ₁₂ A ₇ CA ₂ C	CA C ₁₂ A ₇ CA ₂ C	CA C ₁₂ A ₇ CA ₂
Yavaş	C ₂ S CAF C ₂ AS	C ₂ S CAF C ₂ AS	
Hidrate olmayan	CT A	CT A	A

C=CaO; A=Al₂O₃; S=SiO₂; F=Fe₂O₃; T=TiO₂

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Giriş

Bu çalışmada alüminyum ergitme fırınlarına yönelik tuğlaların geliştirilmesi, kullanılan tuğlaların yerine daha üstün özelliklerde tuğlaların üretilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple laboratuvar ölçekli ön denemeler ve ardından endüstriyel denemeler yapılmış ve bunlar çalışma içinde anlatılmıştır. Laboratuvar denemelerinde üretilen numunelere fiziksel, analitik ve optik testler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar bölümünün akış şemasını aşağıdaki şekildeki gibi verebiliriz.



Şekil 6.1 Deneysel çalışmaların akış şeması

6.2. Genel Esaslar

6.2.1 Cihazlarla ve Yapılan Testlerle İlgili Detaylar

- Numunelerin korozyon deneyleri (Protherm marka 1200°C'lık fırın ile), görünür gözeneklilik ve kütle yoğunluğu testleri, soğukta basma mukavemet testleri, termal şok dayancı testleri ve X-ışınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz testleri Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş'de yapılmıştır.
- Alaşım örneğinin kimyasal analizi Optik Emisyon Spektroskopisi ile YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü kimyasal analiz laboratuvarında yapılmıştır.
- Por çapı ve dağılımı testleri İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon laboratuvarında yapılmıştır.
- Numunelerin SEM incelemeleri Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Elektron Mikroskopisi laboratuvarında yapılmıştır
- X-ışını Difraksiyon patern çekimleri (XRD) Maden Tetkik Arama (MTA) kurumu laboratuvarlarında yapılmıştır.

6.2.2 Kullanılan Hammaddeler ve Reçetenin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan hammaddeler Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş'den temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan hammaddeler numune gruplarına göre değişiklik göstermekle beraber Bölüm 5.'de bu hammaddeler detaylı olarak incelenmiştir. Bunlar numune gruplarına göre hazırlanan endüstriyel üretime yakın reçeteler ile beraber şu şekildedir:

Çizelge 6.1 Kullanılan hammaddeler ve reçeteler

Hammaddeler	Numune P	Numune P-Ba	Numune Ca
Boksit (Çin)	% 81	% 76	% 85
WFA	% 10	% 5	-
Kil	% 3	% 3	% 5
Fosforik Asit	% 6	% 6	-
Barit (BaSO ₄)	-	% 10	-
Secar Çimentosu	-	-	% 10

Çizelge 6.1’de reçeteleri incelediğimizde endüstriyel üretime sahip %80 alüminalı tuğla ile yaklaşık olarak aynı alümina oranını yakalamak için P kodlu numunede boksit ve WFA kullanılmıştır. P-Ba kodlu numunede, literatür araştırmalarında %5-15 civarı barit ilavesi ile yüzey ıslatma özelliğinin olumlu yönde geliştiği (Oliveira vd., 2002) belirtildiğinden %10 barit katılmıştır. Ca kodlu numunede ise katkı malzemeleri arasında oransal dengeyi optimize etmek için barit ile aynı oranda çimento katkısı yapılmıştır.

6.2.3 Harman Hazırlama

Çalışmada 3 farklı numune tipi için ayrı reçeteler hazırlanmıştır. Reçetelerde tane dağılımını en uygun düzeyde elde etmek için 4 farklı fraksiyona ait hammaddelerin kullanım miktarları elek analizi sonuçları da dikkate alınarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan tane boyutları -0,1 mm (toz), 0,1-1 mm, 1-3 mm ve 3-5 mm şeklindedir. Reçetede ki miktarlarına göre tartılan bu hammaddeler karıştırma sıraları dikkate alınarak sırasıyla miksera ilave edilmiş ve belirlenen sürelerde karıştırılmışlardır.

6.2.4 Presleme

Laboratuar çalışmalarında numune preslemesi için Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş.’de mukavemet cihazı olarak kullanılan Tonindustrie marka cihaz kullanılmıştır. Preslemede önemli iki madde vardır; bunlar harmanın kalıba homojen dağılması ve tuğlanın çatlak oluşturmadan preslenip çıkartılmasıdır. Presleme koşullarını şu şekilde verebiliriz:

- Numune yüzeylerine 800 kg/cm^2 ’lik (78.45 N/mm^2) bir yük uygulanarak presleme yapılmıştır. Maksimum yüke ulaşıldığında pres kapatılmış ve 3 sn. bu yükte beklenmiştir.
- Cihazın uyguladığı yük miktarı yavaş yavaş arttığından tuğlalarda çatlak oluşumu önlenmiştir.
- Preslemede iç çapı 40 mm olan bir kalıp kullanılmıştır. Kalıbın presleme öncesi kalıp yağı ile tüm çeperi yağlanarak tuğlanın rahat ve bütün halde çıkması sağlanmıştır.
- Numune çapı 40 mm olmakla beraber boyu, yapılan denemelere göre belirlenen ağırlık miktarına denk bir harman her seferinde kalıba doldurularak 40 mm. olarak eşitlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 6.2 Numune presleme için yapılan kalıplar (solda 50 mm. ve sağda 40 mm. çaplı)

6.2.5 Kurutma ve Pişirme

Refrakter malzemelerin pişirme işlemi fiziksel olarak iyi görünen ham tuğlaların, son ürün olarak sorunsuz olması açısından önemlidir. Kurutma işlemi yeterli yapılmayan tuğlalar çatlak oluşumuna ve pişme esnasında rutubetini atamadığı için patlamalara neden olabilmektedir.

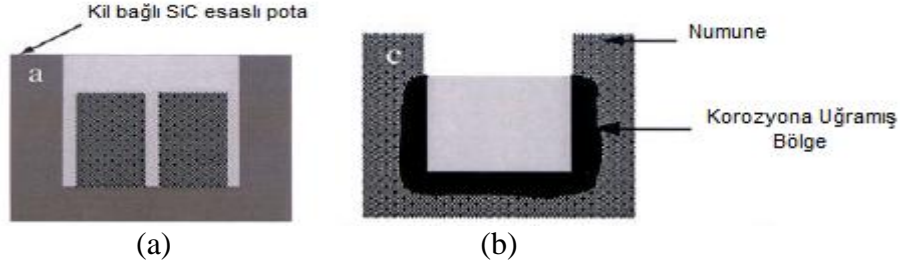
Presleme sonrası numuneler kullanıma uygun hale gelebilmeleri için içerisindeki uçucuları kaybetmeli ve kimyasal veya seramik bağ oluşturmalarıdır. Bu sebeple hazırlanan numuneler öncelikli olarak etüvde kurutulmuş, ardından temperlenmiş veya pişirilmiştir. Bu çalışmada izlenen kurutma ve pişirme esasları şu şekildedir:

- Kurutma: Laboratuvar çalışmalarında 120°C/24 saat laboratuvar tipi etüvde, endüstriyel denemelerde kurutma, fırınlarda yapılmıştır.
- Temperleme ve Pişirme: Laboratuvar çalışmalarında temperli numuneler için 825 °C/5 saat laboratuvar tipi fırın (Nüve marka), pişmiş numuneler için (1350°C) Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş.'de kullanılan endüstriyel tünel fırın kullanılmıştır. Endüstriyel denemelerde temperleme ve pişirme için Haznedar Refrakter Sanayi A.Ş.'de kullanılan endüstriyel, kamara fırın ve tünel fırın kullanılmıştır.
- Numunelerin hepsi birlikte pişirilmiştir. Endüstriyel koşullarda tuğlalar farklı kalitelerle bir arada pişirilebilmektedirler.

6.2.6 Korozyon Deneyleri

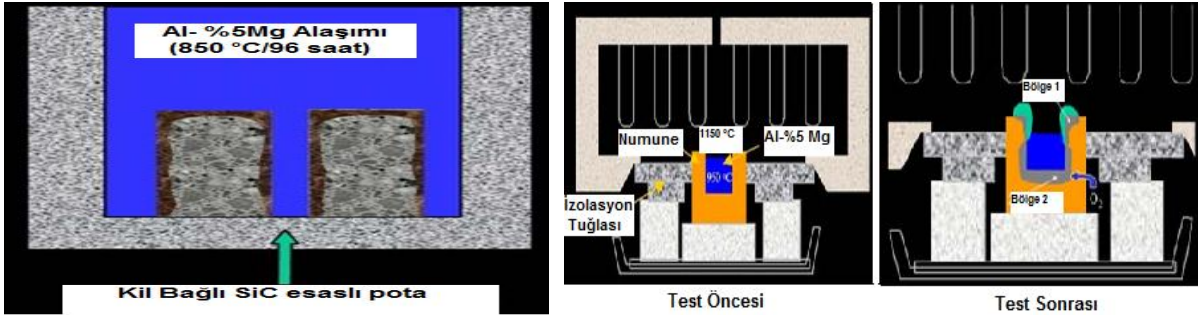
Bu çalışma için yapılan laboratuvar denemelerinde ve endüstriyel denemelerde farklı deney metodları kullanılmıştır. Bunlar CIREP daldırma testi ve Tiegel kap test metodlarıdır. Literatürde bunlarla ilgili uygulamalar mevcuttur. Örneğin Al penetrasyonu için Alcan daldırma testi (Alcan Immersion Test) veya CIREP daldırma testi (CIREP Immersion Test –

CIR Laboratory) uygulanmıştır. Bunun dışında DIN 51069 Tiegel korozyon test standardı (kap testi) da uygulanmıştır. Bu metodlar şekilsel olarak Şekil 6.3’de gösterilmiştir.



Şekil 6.3 a) tam daldırma test metodunun şekilsel görünümü (Allaire, 2001)
b) belirli bir sıcaklıkta kap testi metodunun şekilsel görünümü

Çalışmada ki tüm deneylerde ilgili metodlarda ki sıcaklık, numune ölçüleri ve miktarı, zaman değerleri değiştirilmiş, deney düzeneği aynı tutulmuştur. Yapılan bu değişimlerle ilgili bilgiler 6.3.1 numaralı bölümde verilmiştir. Şekil 6,3 ve 6,4’te korozyona uğramış bir numunenin yaklaşık görünümü şekilsel olarak verilmiştir.



Şekil 6.4 CIREP Immersion Test (sol) ve CIREP Bellyband Test metodlarının (sağda) şekilsel görünümü (http://www.cirlaboratory.com)

Deneylerde 1050 kalite yüksek saflıkta Al levhalar ve yüksek saflıkta Magnezyum külçe kullanılarak oluşturulan Al-5Mg alaşımı kullanılmıştır. Alüminyum levhaları sanayi tipi el makası ile kesilmiş, Mg ise mekanik testere ile kesilmiş ardından el testeresi ile küçük parçalara ayrılıp gramaj ayarı yapılmıştır. Agresif bu alaşım nedeni ile metal doğrudan oksidasyona uğramakta (DIMOX), Al_2O_3/Al kompoziti oluşumu ile refrakter yüzeyde korund tabakası oluşmaktadır. Geçirgen özellikteki bu seramik/metal kompoziti, Al metalinin kılcal kanallardan, oluşan çekim kuvveti nedeni ile gezip dış atmosferle karşılaşmasına ve korund oluşturmasına neden olmaktadır. Oluşan bu korund refrakter yüzeye yapışmakta, büyümekte, fırın hacmini azaltmaktadır. Korund oluşumu nedeni ile fırının belirli aralıklarla durdurulup temizlenme ihtiyacı oluşmaktadır. Bu oluşumlara katkı malzemelerinin etkilerinin saptanabilmesi ve kompozit yapının elde edilmesi için agresif Al-5Mg alaşımı kullanılmıştır (Newkirk vd., 1987; Breval vd, 1990.)

Çalışmalarda deney sıcaklığı $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ /72-24 saat olacak şekilde ayarlanmıştır. Sıcaklık, ıslatma özelliği yüksek bir alaşım banyosu elde etmek için yüksek tutulmuştur.



Şekil 6.5 Korozyon deneylerinde kullanılan potanın pişmemiş ve kullanılmamış görünümü

6.3 Laboratuvar Çalışmaları

6.3.1 Metodlardan ve Standartlardan Farklı Yapılan Uygulamalar

Laboratuvar çalışmalarında numune boyutlarında ilgili metod ve standartlara göre bazı değişiklikler yapılmıştır. Bu değişiklikler ve sebepleri şu şekildedir:

- Bu çalışmada numune boyutlarında belirleyici 3 test bulunmaktadır. Bunlar CIREP daldırma test metodu (CIREP Immersion Test), soğukta basma mukavemeti testi (SBM - ASTM C133) ve termal şok testi (DIN 51068).
- CIREP testine göre numune 25x25x50 (yükseklik) mm dikdörtgen, SBM'ye göre 50x50 mm kare veya 50x50 mm silindir, termal şok testine göre ise 50x50 mm silindir olmalıdır. Korozyon testi sonrası yüzey kesiti incelemesine, kesim ve presleme için daha elverişli, mukavemet ve termal şok testlerine uygun olduğundan silindirik 50x50 mm bir numune hazırlanmasına karar verilmiştir. Fakat bu numuneleri preslerken kalıpta sıkışma problemi yaşanmıştır.
- Yükseklik sorunundan kaynaklanan sıkışmadan dolayı numune boyutunun küçültülmesi gerekli olmuş; ve yeni bir kalıp yapılmıştır. Çap küçültülerek 40 mm yapılmış, numune 40x40 mm boyutlarına getirilmiştir. Bu kalıpta herhangi bir sorun yaşanmamış ve numuneler laboratuvar tipi mukavemet cihazında 800 kg/cm^2 (78.45 N/mm^2) yük ile basılmıştır.
- Korozyon test metodunda sıcaklık ve süre $850\text{ }^{\circ}\text{C}/96$ saat olarak verilmiştir. Fakat bu çalışmada $900\text{ }^{\circ}\text{C}/72$ saat yapılmıştır. Sıcaklık ıslatma davranışını artırmak, viskoziteyi düşürmek için yüksek tutulmuştur. Fırın kullanım imkanları nedeni ile süre

3 gün olarak sınırlandırılmıştır. CIREP daldırma test metodu standart bir metod olmayıp koşullara uygun hale getirilerek uygulanmıştır.

6.3.2 Laboratuvar Çalışmalarında Aşamalar

Çalışmaya ait detaylar aşağıda sıralanmış ve anlatılmıştır. Bu aşamalar şu şekildedir:

- Çalışmalarda genel esaslarda anlatılan 6. Bölümün 2.2, 2.2, 2.4 ve 2.5 numaralı başlıklarındaki genel esaslara uyulmuştur. Hazırlanan 50 kg.lık harmanlardan kalıba elle doldurarak her bir reçete için 20 adet numune basılmıştır.
- CIREP testi için gerekli SiC esaslı sızdırmaz pota Durer Refrakter Malzemeleri San ve Tic. A.Ş.'de yapılmıştır.



Şekil 6.6 Basılan numuneler ve numunelerin temperlenmesinde kullanılan laboratuvar tipi fırın

Basılan numunelerin temperleme ve pişirme sonrası görüntüleri ve boyut ölçümleri Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7 Numunelerin temper (solda) ve pişirme sonrası görüntüleri (alt P, orta P-Ba, üst Ca) ve pişmiş numunelerin boyut ölçümleri

Preslenen laboratuvar numuneleri fiziksel, analitik ve optik testlerde kullanılmışlardır.

6.3.3 Korozyon Deneyleri

CIREP Immersion Test esas alınarak yapılan deneylerde SiC esaslı bir pota, saf alüminyum ve külçe magnezyum parçaları kullanılmıştır. SiC termal şok direncinin yüksek olması nedeni ile ısıl şoklara karşı dayanç göstermiştir.

Deney başlangıcında her reçete/sıcaklıktan 1 numune (6 adet) potaya yerleştirilmiş, potanın kenarlarına buldukları yerler işaretlenmiş, üzerlerine 1.8 kg. Al parçaları koyulmuş, 750 °C'da alüminyum ergiyene kadar beklenmiştir. Alüminyum ergitildikten sonra pota maşa ve kürek yardımıyla dışarıya alınmış ve üzerine 90 gr. (± 5) Mg parçası eklenmiş, parçanın yüzeyi sıvı Al metali ile sarılmış, potanın yüzeyi kapakla kapatılıp Mg metalinin yanması en aza indirilerek ergimesi beklenmiştir. Ardından banyo birkaç saniye karıştırılıp potanın üzerine tekrar tuğla ile kapatılarak pota fırına verilmiştir. Pota dışarıya ilk alındığında ergimiş alüminyumun yüzeyinde koruyucu ince bir oksit tabakası (alümina/korund) görülmüştür. Deney süresince 2. ve 3. günlerde pota fırından alınıp alaşımın yenilenmesi/tazelenmesi için banyoya 90 gr. (± 5) Mg parçası eklenmiştir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 6.8 a) Deney potasına dizilen numunelerin görüntüsü

b) Fırından çıkartılan ergiyik saf alüminyum yüzeyi

c) Magnezyum ilavesi ile yüzeyde büyüyen oksit tabakası

Mg banyoya ilave edildiğinde yoğunluğunun düşük olması nedeni ile yüzeyde kalmaktadır; kısa karıştırma ile bu sorun en aza indirilmeye çalışılmıştır. Yüzeyde kalan bu Mg'un yandığı gözlemlenmiş ve Mg üzeri ergimiş alüminyumla kaplanmıştır (yanmayı önlemek/azaltmak için). Mg ilavesi ile yüzeydeki korund tabakasının sert bir tabakaya dönüştüğü görülmüştür. Bu sert tabaka Mg ilavesi için her seferinde kırılmış, bu sırada alaşımın yüksekliğindeki azalma (oksitlenmeden ötürü) fark edilmiştir. Çizelge 7.6'da D-B80-1350 endüstriyel deneme tuğlasından test sonrası alınan alaşım ile yapılan kimyasal analiz sonucu verilmiştir.

Deney sonrasında pota dışarıya alınmış, üzerindeki oksit tabakası kırılarak ergiyik metal banyosu, içi oyuk bir tuğla içine koyulmuş, numunelerde potadan maşa yardımı ile alınarak soğumaya bırakılmıştır.

6.4 Endüstriyel Denemeler

Bu çalışmalarda değişen 2 unsur vardır; bunlar kullanılan pres ve korozyon test metodudur. Endüstriyel denemelerle üretilen tuğlaların temperlenmiş ve pişirilmiş görünümleri Şekil 6.9'da verilmiştir. Endüstriyel denemelerle ilgili bazı hususlar şu şekildedir:

- Burada tuğlalar sanayi tipi bir pres kullanılarak basılmıştır (800 kg/cm² ile). Bu çalışmada, hazırlanan 50'şer kg.lık harmanlardan 4-5 adet tuğla numunesi basılmıştır. Basılan tuğlalar temperlenmiş veya pişirilmiş, sonrasında korozyon test numuneleri hazırlanarak korozyon deneyleri yapılmıştır.
- Korozyon testi için seçilen yöntem DIN 51069 standardına sahip Tiegel test metodu olmuştur. Bu metod daha önce farklı çalışmalardaki tuğlalarla yapılan testler, ve tuğlaların büyüklüğü dikkate alındığında numune hazırlama ve inceleme açısından daha elverişli olduğu düşünüldüğünden seçilmiştir.



Şekil 6.9 Endüstriyel çalışmalarda temperlenmiş (solda) ve pişirilmiş (sağda) tuğla görünümleri(1-D-B80, 2-D-P, 3-D-P-Ba, 5-D-Ca)

- DIN 51069 normuna göre 80x80 mm'lik bir kare numune, 40-42 mm iç çapa ve 35 mm yüksekliğe sahip silindirik bir boşluğa, toplam yükseklikte ise 65 mm bir ölçüye sahiptir. Silindirik boşluğun tabanı mümkün olduğunca düzlenmiştir. Şekil 6.13 'de numune resmi örnek olarak verilmiştir. Numuneler tuğla kesme makinesi ile kesilerek ve matkapla içleri oyularak hazırlanmıştır.



(a)

(b)

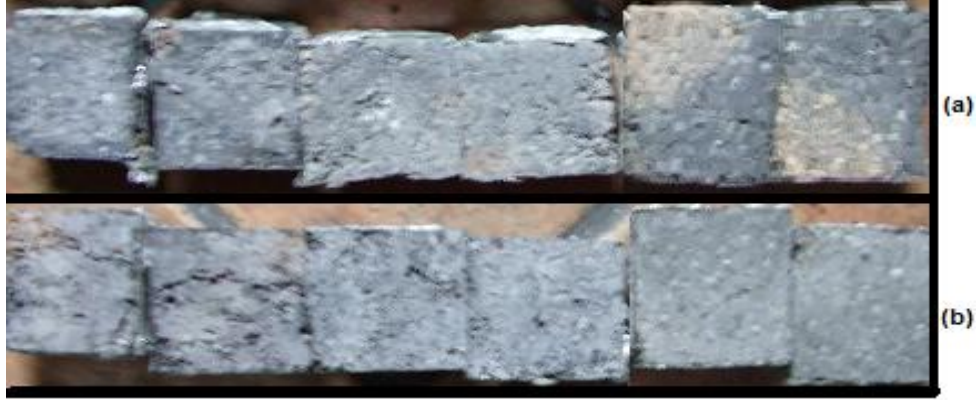
Şekil 6.10 a) DIN 51069 normuna göre hazırlanan Tiegel test numunesinin üstten görünüşü
b) Test sonrası numune görünümü

- Öncelikli olarak numuneler etüvde 6 saat kurutulmuş belirli bir sıcaklığa ulaşmış, ardından içine kesilmiş alüminyum levha parçaları (75 ± 5 gr.) koyulmuş ve $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da fırına verilmişlerdir. Bu sıcaklıkta Al eritildikten sonra içine %5 Mg parçası koyulmuş ve fırın $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'a yükseltilmiş, deney başlatılmıştır. Deney, 1 gün süre ile devam ettirilmiştir.
- Test sonrası numuneler elmas uçlu testereye sahip tuğla kesme makinesinde kesilerek, penetrasyonun olup olmadığı incelenmiştir. Numune içindeki alaşım, sertliğinden dolayı kesmede problem yaşandığı için kesim öncesi boşaltılmıştır. Saf alüminyum kesme esnasında sorun yaratmamasına karşın alaşımlı alüminyum son derece sert olmakta ve zor kesilmektedir.

7. SONUÇLAR

7.1 Deneysel Çalışmalar için Korozyon Testi Sonuçları

Deney sonrası soğuyan numuneler kesilerek alüminyum penetrasyonu/korozyon davranışları incelenmiştir. İncelenen numunelerin görüntüleri Şekil 7.1-7.4 arasında verilmiştir:



Şekil 7.1 a) Temperlenmiş numunelerin 1. test sonrası kesit görüntüleri (soldan sağa 2'şerli olarak numuneler P-825, P-Ba-825, Ca-825)

b) Pişmiş numunelerin 1. test sonrası kesit görüntüleri (soldan sağa 2'şerli olarak numuneler P-1350, P-Ba-1350, Ca-1350)

CIREP daldırma test metoduna göre 2 defa test yapılmıştır. İlk deneyde numuneler pota üzerindeki karbon bağının yanması nedeni ile deney süresince uçucu gazlardan etkilenmiş, yoğun gaz nüfuziyeti sonucu yüzeylerinde kararma olmuş, deney sonrası yapılan kesit incelemelerinden bu anlaşılmıştır. Numuneler dikkatle incelendiğinde herhangi bir korozyon bölgesi görülmemiştir. Bu sebeple deney ikinci defa yapılmış ve homojen bir kesit yüzeyi elde edilmiştir. Gazların ve sıvıların penetrasyon kabiliyetinin farklı olduğu bu sonuçlar ile anlaşılmaktadır.



Şekil 7.2 a) P-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü

b) P-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Fosforik asit katkılı numunelerde herhangi bir korozyon bölgesi görülmemiştir.



Şekil 7.3 a) P-Ba-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü

b) P-Ba-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Fosforik asit ve barit katkılı numunelerde de korozyona uğramış bir bölge görülmemektedir. Kesitle incelendiğinde kenar duvarlarda siyah bölgelerin olmaması bunu göstermektedir.



Şekil 7.4 a) Ca-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü

b) Ca-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Şekil 7.2, 7.3 ve 7.4'te görüldüğü gibi numunelerin yüzeyleri ısıtma işlemi sonrası yüzey yapıları ile aynıdır. Penetrasyonun ve penetrasyon nedeni ile oluşabilecek korozyonun Şekil 6.3, 6.4 ve 6.5'te gösterildiği üzere numune yüzeylerinde renkte (siyah-gri) oluşumlara sebep olması beklenmelidir. Numunelerde refrakter yapı her bölgede korunmuş şekilsel olarak görünümünde değişiklik ve dolayısı ile korozyon görülmemiştir. Penetrasyon ve korozyon incelemeleri, korozyon deneylerinde gözlemsel olarak yapılmakta ve numuneler bu gözlemlere göre karşılaştırılmaktadırlar.

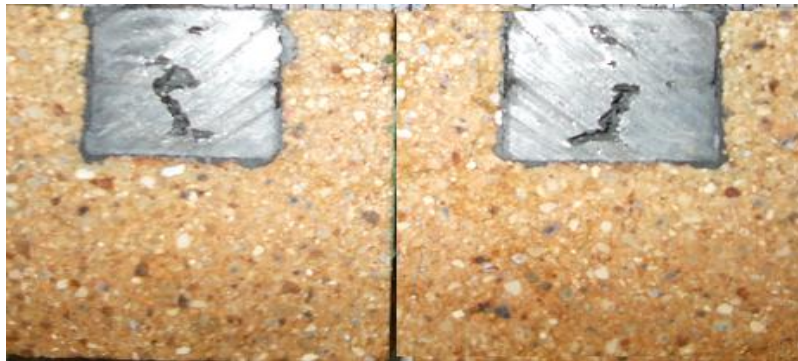
Test esnasında saf alüminyumun ergimesi ile beraber yüzeyde koruyucu ince bir oksit tabakası oluşmuştur, fakat Mg ilavesi ile koruyucu oksit tabakası kalın ve sert bir tabakaya dönüşmüştür. Faz analizi sonuçlarına ve ortam koşullarına göre yeni oluşan sert tabaka Al_2O_3 -MgO spinelidir

CIREP daldırma testinde numuneler hava ile temas etmemekte, doğrudan alaşım ile temas etmekte; buna rağmen korozif ortam (iç korozyon) alüminyum endüstrisi işlem koşullarını temsil edebilmektedir. Zaten iç korozyonun olduğu durumlarda yüzey korozyonu fazlası ile olmaktadır (örneğin standart D-B80-1350 numunesi). CIREP test numuneleri alüminyum ertirme fırınlarında ki minimum metal seviyesi altını temsil etmektedir.

CIR laboratuvarları (CIR Laboratory) tarafından geliştirilen bir başka metodla (CIREP Bellyband Test), Tiegel test metodunda olduğu gibi fırının temsili mümkün olabilmektedir. Bu testte metal sıcaklığı 950 °C civarı olmakta, numune ise Tiegel test numunesine benzemektedir (Bkz. Şekil 6.4). Bu çalışmada bu metod kullanılmamıştır fakat Tiegel test metodu ile bu teste yaklaşık sonuçlar elde edildiği düşünülmektedir. CIREP Bellyband testinde üst atmosferde inert (oksijensiz) bir ortam yaratmak için izole refrakterlerle çevre kapatılmıştır. Oksijensiz ortamda yüzey korozyonu az, iç korozyon fazla olmaktadır. Oksijenli ortamda ise yüzey korozyonu fazla iç korozyon az olmaktadır. Allaire (2001) yaptığı çalışmalarda bunu gözlemlemiştir. Endüstriyel koşullarda üst yüzey inert değildir.

7.2 Endüstriyel Denemeler için Korozyon Deneyi Test Sonuçları

Endüstriyel denemelerde laboratuvar çalışmalarında denemeleri yapılan reçetelere ait tuğlalar dışında, normal üretimden alınan farklı kalitede tuğlalarda korozyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Endüstriyel denemelerde korozyon deneyleri yapılan tuğlaların deney sonrası kesit yüzeyi görünümü Şekil 7.5-7.15 arasında verilmiştir:



Şekil 7.5 D-B80-1350 tuğlasının 1050 Al ile yapılan korozyon testi sonrası kesit görünümü



Şekil 7.6 %50 Alüminalı tuğlanın test sonrası kesit görünümü

%50 Alüminalı tuğlada gözlemlenen korozyonun aşırı olması silika miktarının korozyon prosesinde ne derece etkin rol oynadığı anlayabilmek için önemli bir sonuçtur.



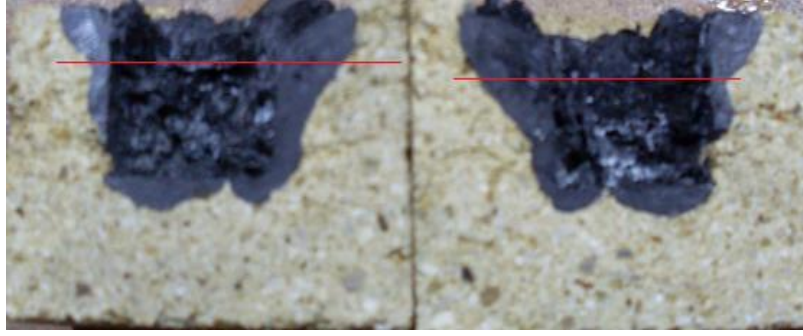
Şekil 7.7 %60 Alüminalı tuğlanın test sonrası kesit görünümü

%60 alüminalı tuğlada korozyon miktarı %50 alüminalı tuğlaya göre bir miktar düşmüş olmasına karşın yine de yüksektir.



Şekil 7.8 Fosfat bağlı %60 alüminalı tuğlanın test sonrası kesit görünümü

Fosforik asit katkılı %60 alüminalı tuğlada fosforik asit katkısının etkisi ile korozyon miktarındaki azalma açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 7.9 D-B80-1350 standart numunesinin test sonrası kesit görünümü (kırmızı bölgenin üzeri yüzey korozyonuna açık bölge)

Tiegel testi açısından bir değerlendirme yapmak gerekirse Tiegel testi numune kesit büyüklüğü nedeni ile numune incelemesine daha elverişlidir. Bunun yanı sıra Tiegel test metodunda ergiyik alaşım hava ile temas halinde bulunmakta bu da refrakter/hava/alaşım 3'lü yüzeyini meydana getirmektedir. Dolayısı ile Tiegel metodunda daha agresif bir ortam oluşmaktadır (Bkz Bölüm 4.3). Tiegel testi ise bu nedenlerle fırını tam anlamıyla temsil edebilmektedir.



Şekil 7.10 D-P-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Temperlenmiş fosforik asit katkılı numunede korozyona uğramış bir bölge görülmemiştir.



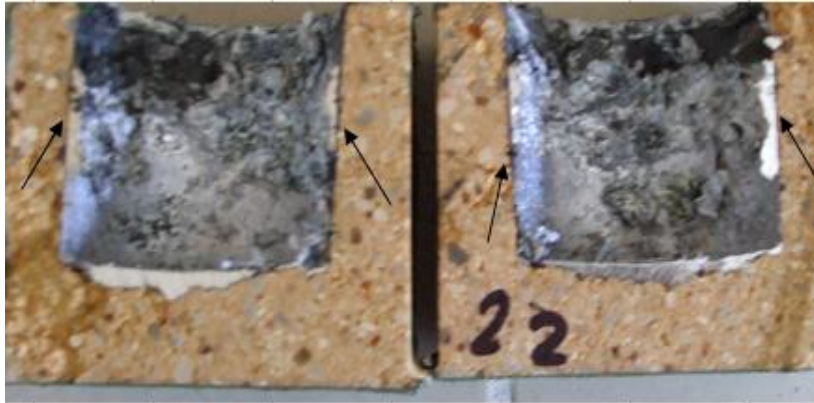
Şekil 7.11 D-P-Ba-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Barit katkılı temperlenmiş numunede alaşımın penetre olamadığı ve korozyonun gerçekleşmediği görülmüştür.



Şekil 7.12 D-Ca-825 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Temperlenmiş çimento katkılı numunede korozyon görülmemiştir.



Şekil 7.13 D-P-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü

D-P-1350 numunesinde banyo/refrakter ara yüzeyinde ince siyah bölgeler korozyon başlangıç bölgesi olmasına karşın standart tuğlalara kıyasla kesit görünümleri korozyon miktarının ne kadar az olduğunu göstermektedir. Bu tuğlalarda pişme sırasında bir miktar genleşme olabilmektedir. Bu genleşme var olan çatlakları artırabilir ve dolayısı ile alüminyum penetrasyonu veya penetre olan alüminyumun oksijenle karşılaşması mümkün olabilir. Bunun dışında üst yüzeyde (refrakter/atmosfer/banyo yüzeyinde) korozyonun olmaması (korund gelişimi ve dairesel üst yüzeye yayılması) bu sonucu bir derece önemsiz kılmaktadır.



Şekil 7.14 D-P-Ba-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Pişmiş barit katkılı numunelerde alaşımın nüfuz edemediği ve korozyonun gerçekleşmediği görülmüştür.



Şekil 7.15 D-Ca-1350 numunesinin test sonrası kesit görünümü

Pişmiş çimento katkılı numunede numune üst yüzeyinde yan duvar boyunca uzanan çatlaktan dolayı bölgesel bir metal birikimi görülmüştür; fakat korozyon gözlenmemiştir.

Şekil 7.5-7.15 arası resimler dikkatle incelendiğine 6 numunede penetrasyonun ve korozyonun olduğu siyah oluşumların korozyon ürünü olduğu dikkate alındığında görülebilmektedir. Bunlardan birincisi Şekil 7.5'deki D-B80-1350 numunesi olup 1050 saf alüminyum (Al-%5Mg alaşımı kullanılmadan yapılan tek denemedir) ile test edilmiş standart tuğla numunesidir. İkincil olarak %50 alüminalı tuğla numunesi olup korozyon miktarı fazladır. Bu numuneyi takiben %60 alüminalı tuğla ve %80 alüminalı D-B80-1350 standart tuğlası gelmekte, sonrasında ise fosfat bağlı %60 alüminalı tuğlada korozyonun oluştuğu

görülmektedir. Bunların dışında yüksek sıcaklıkta pişmiş tuğlalardan D-P-1350'nin yan duvarlarında ince bir korozyon gözlenmiştir (siyah bölgeler). D-Ca-1350 numunesinde numune üst yüzeyinde yan duvar boyunca uzanan çatlaktan dolayı bölgesel bir metal birikimi görülmüştür.

Test sonrası çatlak oluşumunun nedenleri, numunelerin fırına, fırın sıcak durumda olduğunda (750 °C) verilmesi ve bunun sonucunda oluşan termal şok veya deney esnasında oluşan redüksiyon sırasındaki reaksiyonlar ve sıcaklık sebep olabilir. Burada Mg ilavesi ile teorik olarak sıcaklık 2500-3000 °C civarına ulaşmaktadır (Perepelitsyn vd., 2007); bu refrakter malzeme için şok etkisi yaratabilir.

Alüminyum endüstrisinde metal seviyesi ve üzeri olmak üzere iki bölge bulunduğu teorik kısımlarda belirtilmişti. Buna göre Tiegel testi ise fırını tam anlamıyla temsil edebilmektedir.

Bu çalışmada en agresif durumda dahi, yapılan numunelerin geleneksel refrakterlere kıyasla dayanıklılığı korozyon testleri ile görülmüştür. Korozyon test sonuçlarına göre tüm numuneler olumlu sonuçlar vermiştir.

7.3 Fiziksel Testler

7.3.1 Görünür Gözeneklilik, Su Emme ve Kütle Yoğunluğu Testleri

Porozite-yoğunluk testleri ASTM C-20 standardına göre yapılmıştır. Her reçete-sıcaklık için 3 ayrı numune test edilmiş ve bu numunelerin test sonuçlarının ortalamaları alınmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 7.1'de verilmiş ve Şekil 7.16'da grafiklendirilmiştir;

Çizelge 7.1 Porozite, kütle yoğunluğu ve su emme test sonuçları

Numune	% Görünür porozite	Kütle yoğunluğu (gr/cm ³)	% Su emme
P-825	18.48	2.73	6.78
P-Ba 825	18.05	2.80	6.35
Ca-825	21.23	2.69	7.90
P-1350	18.76	2.73	6.89
P-Ba-1350	15.34	2.91	5.27
Ca-1350	23.91	2.66	8.97
D-B80-1350	20.20	2.69	7.51

P-Ba kodlu numunelerde pişme sıcaklığının artması ile beraber porozite düşmüş fakat Ca kodlu numunelerde durum tam tersi olmuş, pişme sıcaklığı arttıkça porozite artmıştır. P kodlu numunede sıcaklık artışı ile beraber porozite az miktarda artmış fakat P-Ba kodlu numunedeki porozite düşüşü belirgin şekilde görülmüştür, bu yeni oluşan hacimce büyük fazlar göz önüne alındığında beklenen bir sonuçtur. Celsius gibi hacimsel olarak büyük bir faz oluşumu, fazın porozite içinde gelişimi ile olmakta dolayısı ile poroziteyi ve por çaplarını azalmaktadır.

Ca kodlu numunelerde sıcaklık artışı ile porozitenin artmasına sebep, yapısındaki kilin sıcaklık ile beraber kristal bağlı suyunu ve uçucularını kaybetmesi ve bunun sonucunda porozitenin oluşumu olarak düşünülmektedir.

Kütle yoğunlukları incelediğimizde pişme sıcaklığının artması ile kütle yoğunluğu P kodlu numune de değişmemiş, Ca kodlu numunelerde azalma göstermiş fakat P-Ba kodlu numunedeki artış belirgin olmuştur. Bu veriler porozite miktarlarıyla tutarlılık göstermektedir.

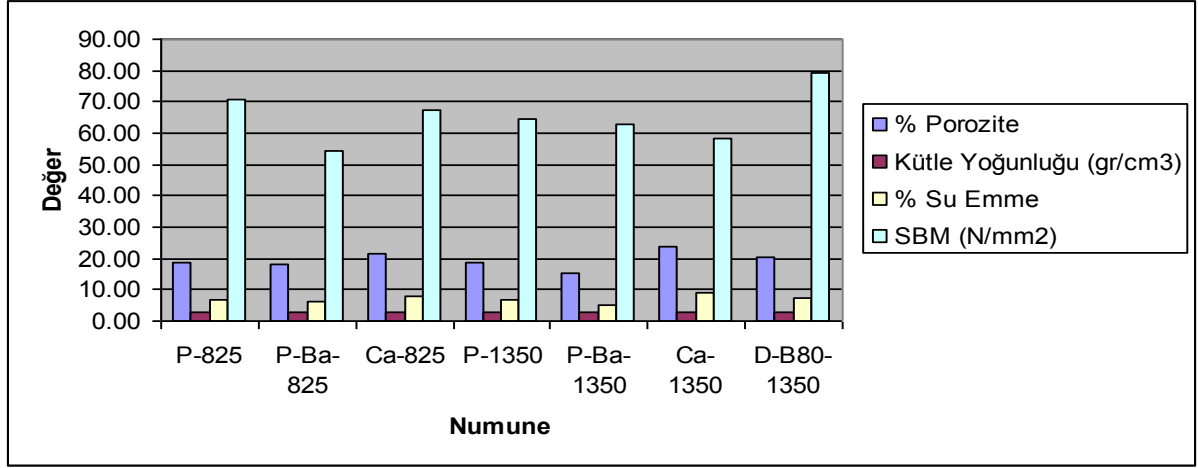
Su emme değerleri ise sıcaklık artışı ile beraber P-Ba kodlu numunelerde azalmış, P kodlu numunede az miktarda artmış ve Ca kodlu numunede ise belirgin şekilde ile artmıştır.

7.3.2 Soğukta Basma Mukavemeti (SBM) Testi

Porozite testinde kullanılan numuneler 110°C/24 saat etüvde kurutulmuş ardından mukavemet testine tabi tutulmuşlardır. Her reçete-sıcaklık için 3 ayrı numune test edilmiş ve bu numunelerin test sonuçlarının ortalamaları alınmıştır Numunelerin SBM test sonuçları Çizelge 7.2’de verilmiş, Şekil 7.16’da grafiklendirilmiştir.

Çizelge 7.2 Soğukta basma mukavemeti test sonuçları

Numune	SBM (kg/cm ²)	SBM (N/mm ²)
P-825	694	70.77
P-Ba-825	534.5	54.5
Ca-825	658.5	67.15
P-1350	632	64.45
P-Ba-1350	616.5	62.86
Ca-1350	573.5	58.48
D-B80-1350	776	79.13



Şekil 7.16 Mukavemet, porozite, kütle yoğunluğu ve su emme test sonuçlarının karşılaştırılması

Sıcaklık artışı ile beraber P ve Ca kodlu numunelerde mukavemet porozitenin artmasına bağlı azalmış, P-Ba kodlu numunelerde ise porozitenin azalmasına bağlı artmıştır. Bu tür numuneler için 60 N/mm^2 'lik bir mukavemet yeterli olmaktadır. Numunelerin hepsi bu değere yakın veya üzerindedir. Sonuçlar tolere edilebilir olduğundan yeterlidir.

7.3.3 Termal Şok Dayanımı Testi

Termal şok testi için her reçete-sıcaklık için 3 numune teste tabi tutulmuş bunların ortalama çevrim sayıları değerlendirmeye alınmıştır. Çevrim sayısı 50 olduğunda çevrim yeterli görülmüş ve deney sonlandırılmıştır. Bazı numunelerde 50 öncesi dağılanlar olduğundan çevrim sayısı düşmüştür. Numunelerin termal şok test sonuçları Çizelge 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7.3 Numunelerin termal şok dayanımı test sonuçları

Numune	Ortalama çevrim sayısı
P-825	45
P-Ba-825	50
Ca-825	50
P-1350	50
P-Ba-1350	45
Ca-1350	50
B-80-1350	50

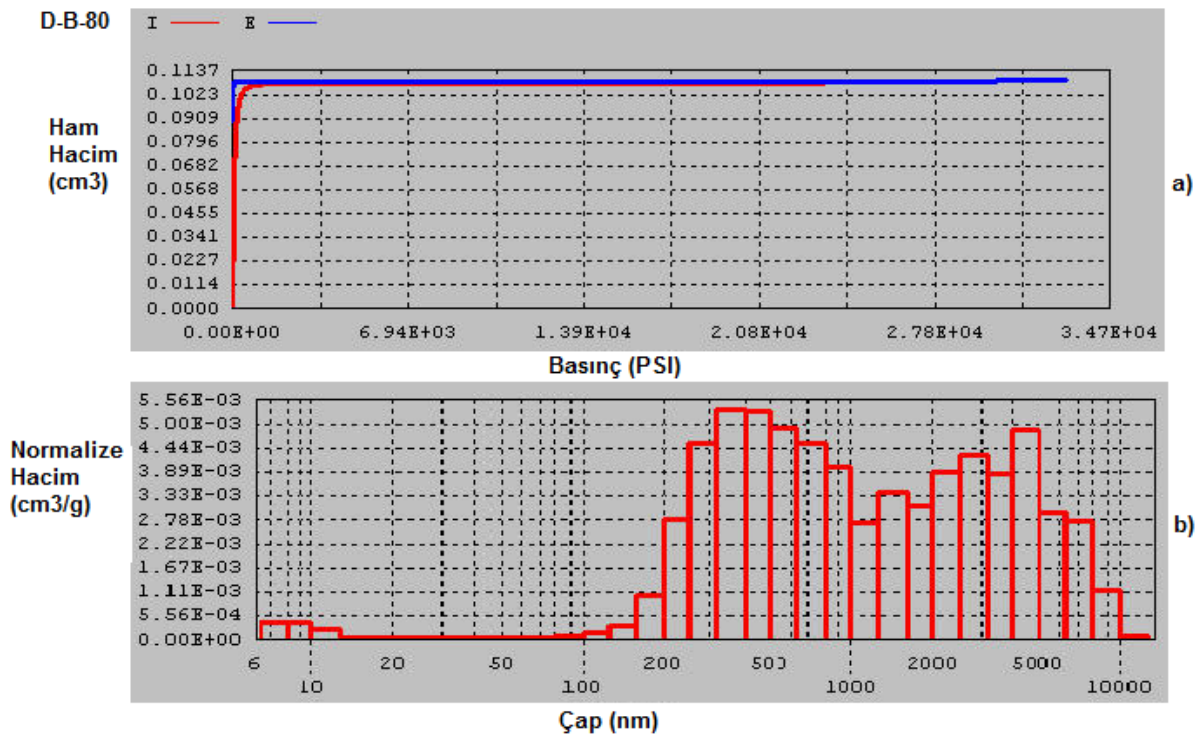
Termal şok testlerini değerlendirirsek, test sıcaklığı alüminyum ergitme ve bekletme fırınlarının ergimiş metal bölgesi işlem sıcaklığından ve temperlenen numunelerin temperleme sıcaklığından yüksektir. Test sırasında temperlenen numuneler bu sebepten ötürü ilk çevrimlerde büyük bir şok etkisi ile karşılaşmış olabilir.

7.3.4 Por Çapı ve Dağılımı Testi

Deneysel çalışma numunelerinden bazılarında por çapı ve dağılımı testi uygulanmıştır. Testler aşağıda resmi verilen Poremaster marka civalı porozimetre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz basınç aralığı 82-22762 kpa aralığıdır.

Deney için kesme ve taşlama işlemleri ile numune yapısı bozulmadan (kıırma ile bozulabilir) 1*1 cm'e yakın ölçülerde silindirik numuneler hazırlanmıştır.

Por çapı ve dağılımı testlerine ait sonuçlar Şekil 7.17-7.18-7.19-7.20'te verilmiştir.

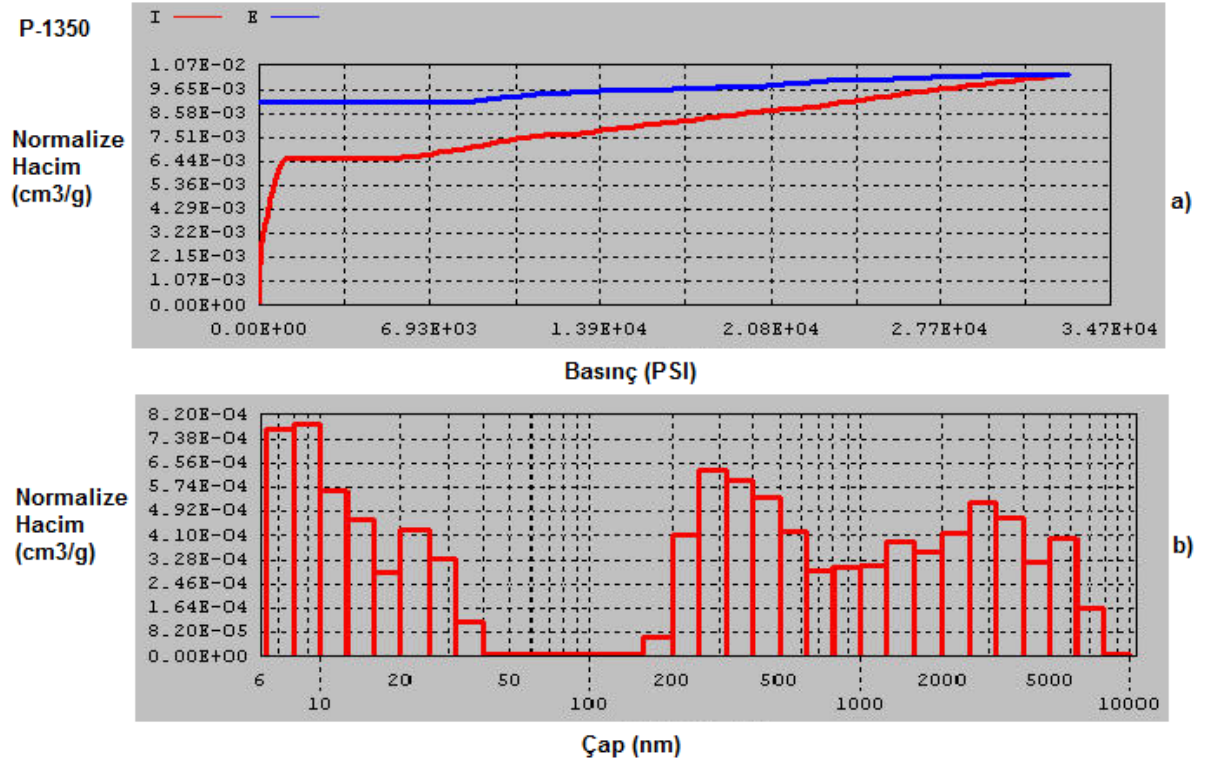


Şekil 7.17 a) D-B80-1350 numunesinde basınç-ham hacim ilişkisi

b) D-B80-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi

Numunelerin por çapı ve dağılımları numunelerin korozyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi için önemli unsurlardandır. Şekillerde a grafikleri basınç değerlerine karşılık civanın belirli hacime nüfuziyetinin kolaylığını göstermekte, b grafikleri ise belirli bir por çapı değerinin miktar olarak hacimsel karşılığını vermektedir.

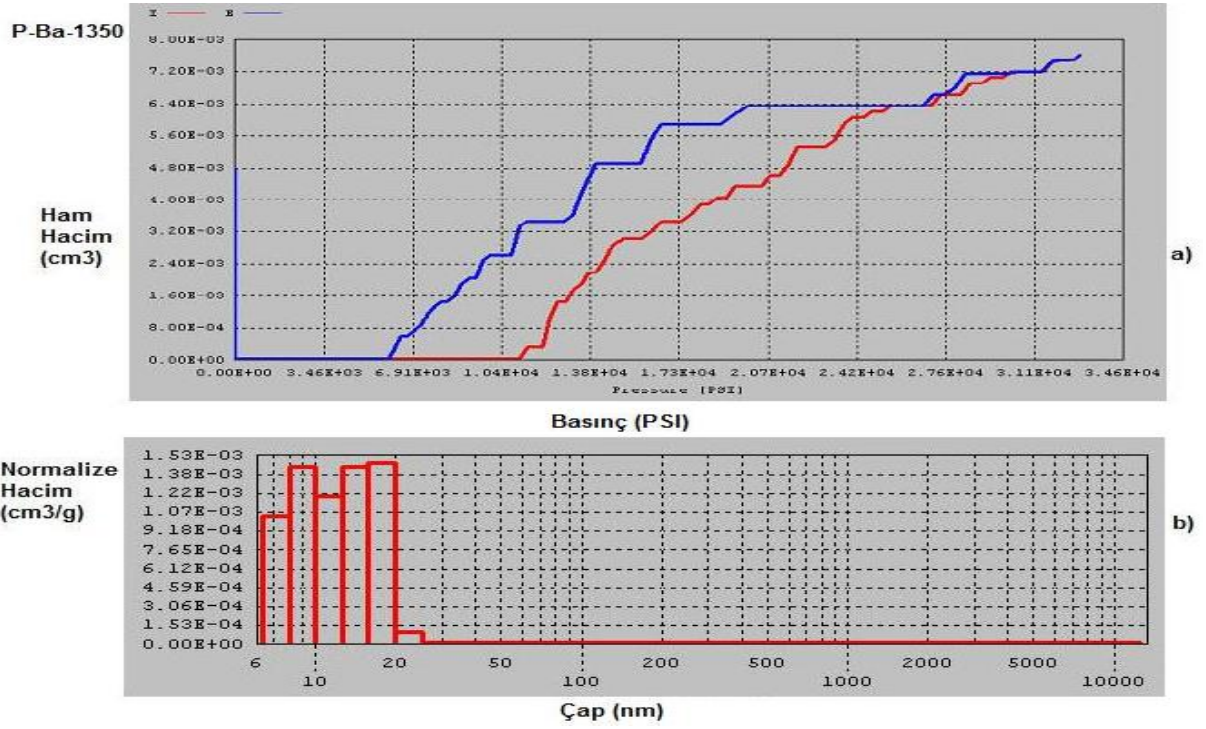
Şekillerde ki grafiklere göre D-B80-1350 numunesine civa girişi çok az bir basınçla olmakta, numunede por çapı büyük porlar yüksek miktarda hacim kaplamaktadır.



Şekil 7.18 a) P-1350 numunesinde basınç-ham hacim ilişkisi

b) P-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi

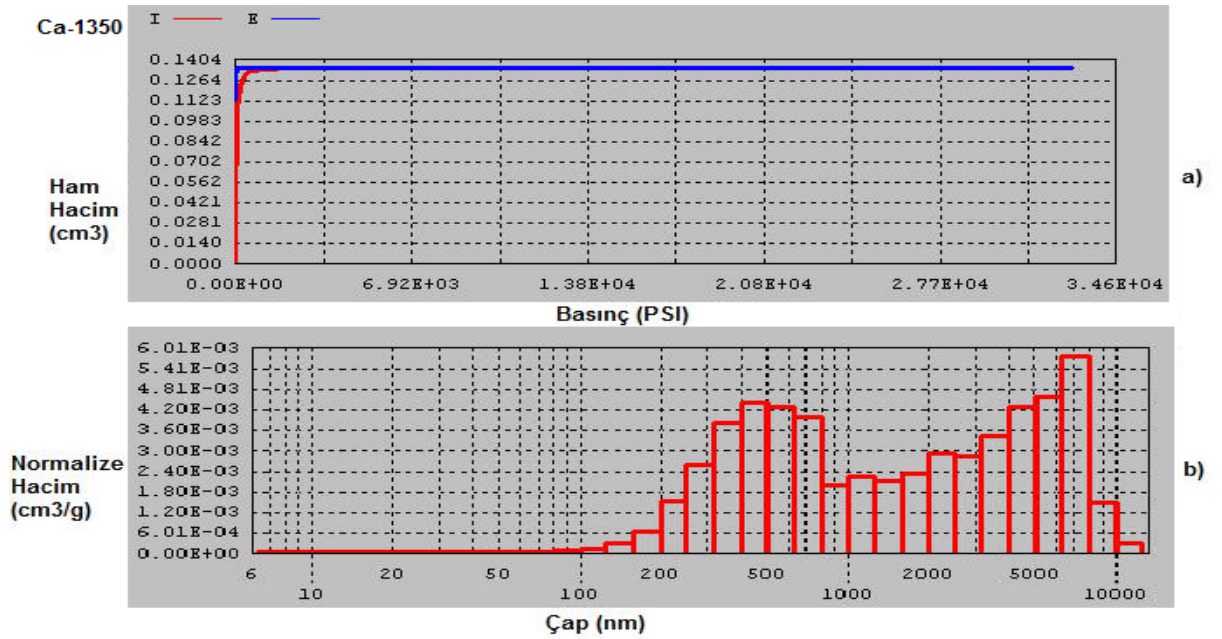
P-1350 numunesine çok düşük bir basınçta dahi belirli bir hacim için civa girişi olmakta; numunede hem yüksek por çapına hem de çok düşük por çapına sahip porlar hacim kaplamaktadır.



Şekil 7.19 a) P-Ba-1350 numunesinde basınç-ham hacim ilişkisi

b) P-Ba-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi

P-Ba-1350 numunesine basınç belirli bir seviyeye gelene kadar dolum olmamakta, çok düşük por çapına sahip porlar hacim kaplamaktadır.



Şekil 7.20 a) Ca-1350 numunesinde basınç-ham hacim ilişkisi

b) Ca-1350 numunesinde çap-normalize hacim ilişkisi

Ca-1350 numunesine civa girişi çok az bir basınçla olmakta; çapı büyük porlar yüksek miktarda hacim kaplamaktadır.

7.4 Analitik Testler

7.4.1 X-ışınları Floresans Spektrometresi (XRF) ve Optik Emisyon Spektrometresi ile Kimyasal Analiz

Refrakter numunelerin kimyasal analizleri Spectro IQ II XRF cihazı ile, alüminyum metalinin ve alaşımın kimyasal analizi ise Hilger Analytical marka optik emisyon spektrometresi ile yapılmıştır. XRF numunelerinden az miktarda alınıp, üzerine eritici flaks malzemesi katılarak platin krozelerde tartılmış; eritiş yöntemi ile analize uygun tabletler hazırlanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 7.4 ve 7.5’de verilmiştir:

%50 alüminalı, %60 alüminalı ve %60 alüminalı fosforik asit katkılı tuğlaların, %50 alüminalı ve D-B80-1350 tuğlasında oluşan siyah bölgelerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Çizelge 7.4 Standart deney umunelerinin (XRF) kimyasal analiz test sonuçları

Element / Bileşik	Numune					
	D-B 80-1350	D-B80-1350 tuğlası siyah yüzeyi	50 alüminalı tuğla	50 alüminalı tuğlada oluşan siyah bölgeler	60 alüminalı tuğla	60 alüminalı P-asitli tuğla
Al ₂ O ₃	78.34	78.14	53.96	75.93	60.45	60.46
SiO ₂	14.58	9.60	40.78	15.72	33.03	33.14
Fe ₂ O ₃	2.05	2.057	1.49	1.08	1.79	1.82
TiO ₂	3.17	2.08	2.1	1.13	2.04	2.13
P ₂ O ₅	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.01
CaO	0.45	0.43	0.33	0.11	0.42	0.17
MgO	0.26	5.88	0.29	5.37	0.78	0.37
K ₂ O	0.37	0.21	0.38	0.10	0.48	0.29
NaO	<0.1	<0.1	0.35	0.21	0.40	<0.28
Ba	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Standart D-B80-1350 standart tuğlasında oluşan siyah bölgenin analizinde ise standart tuğlaya kıyasla SiO₂’nin MgO tarafından redüklendiği görülmüş aynı şekilde Fe₂O₃, TiO₂ miktarlarında azalmanın nedeni ile bu oksitlerinde redüklendiği belirlenmiştir. Burada siyah

bölge analizinde alümina içeriği tuğlanın kendi bünyesindeki miktarla aynı bulunmuştur. Buradan Mg metalinin tuğla bünyesindeki alüminayı redükleyemediği düşünülerek, Al metalinin silikayı redüklediği fakat oluşan alüminanın Mg metali tarafından redüklendiği ve spinel oluştuğu veya Mg metalinin doğrudan silikayı redüklediği sonucuna varılabilir. Bu konuda yorum yapabilmek için alaşım-refrakter arayüzeyi SEM ile detaylı incelenmelidir. (Testlerde D-B80-1350 tuğlasının 1050 kalite alüminyum ile az miktarda da olsa korozyona uğradığı görülmüştür.)

%50 alüminalı tuğlada oluşan siyah bölgenin analizine göre ergimiş alüminyuma Mg metali ilavesi ile korund oluşumu ve silikanın redüksiyon sonucu (MgO ve Al₂O₃ tarafından oluşturulan redüksiyon) silika miktarının azalması yanı sıra MgO oluşumu görülmüştür. Bunun dışında Fe₂O₃, TiO₂ miktarlarında azalma görülmüş bu oksitlerinde redüklenme ihtimali düşünülmüştür.

Çizelge 7.5 Deney numunelerinin (XRF) kimyasal analiz test sonuçları

Element / Bileşik	Numune					
	825 °C			1350 °C		
	P	P-Ba	Ca	P	P-Ba	Ca
Al ₂ O ₃	78.71	69.48	77.41	78.98	69.69	77.79
SiO ₂	10.28	9.70	10.55	10.21	10.82	10.60
Fe ₂ O ₃	2.73	2.62	2.75	2.60	2.76	2.67
TiO ₂	2.99	3.10	3.08	2.96	3.13	3.05
P ₂ O ₅	3.50	3.60	0.15	3.55	3.76	0.13
CaO	0.59	0.47	4.14	0.57	0.48	4.35
MgO	<0.1	<0.1	0.24	<0.1	<0.1	0.26
K ₂ O	0.23	0.23	0.24	0.23	0.24	0.24
SO ₃	<0.1	1.96	0.25	<0.1	<0.1	<0.1
Ba	<0.1	7.62	<0.1	<0.1	7.47	<0.1

Katkılı numunelerin XRF kimyasal analiz test sonuçları Çizelge 7.5'te verilmiştir. Bu değerlere göre P-Ba numunesi hariç karşılaştırmalı teste tabi tutulan P, Ca ve D-B80-1350 standart numuneleri %80 alüminalı tuğla grubuna girmektedir. P-Ba numunesinin barit ilavesi nedeni ile alümina miktarı düşmüş %70 alümina grubuna dahil olmuştur

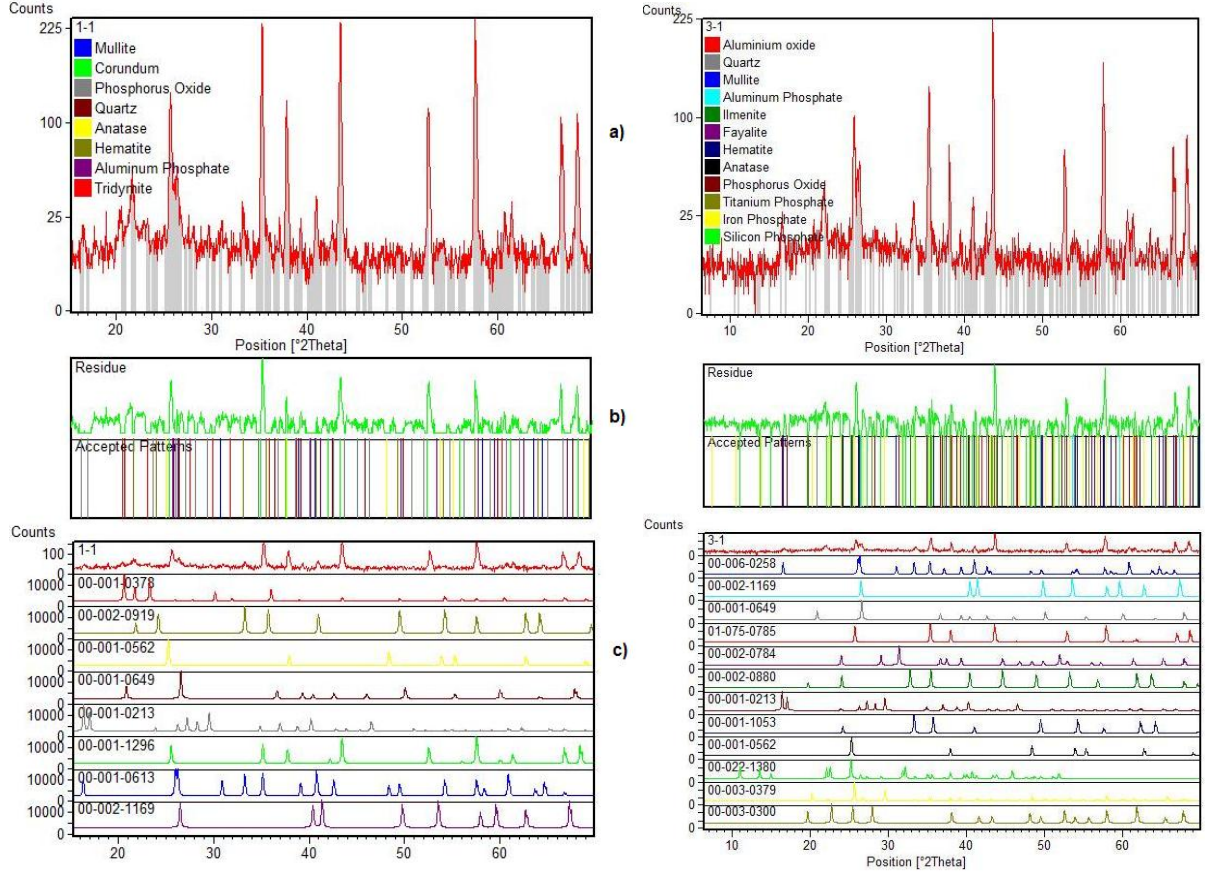
Çizelge 7.6 Metal ve alaşımın kimyasal analiz test sonuçları

Numune	Element						
	Al	Mg	Si	Fe	Ti	Pb	Cr
Al	98.84	0.004	0.59	0.41	0.10	-	-
Al-5Mg Alaşımı (Test sonrası alınan)	96.43	1.62	1.20	0.55	0.44	0.26	0.12

Korozyon deneyi sonunda D-B80-1350 Tiegel test numunesinde ki alaşımdan alınan parçalardan ve saf alüminyum parçalarından yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre banyoya katılan %5 Mg metalinin bir kısmı alaşım bünyesinde mevcuttur. Bir kısmı ise yukarıda bahsedildiği gibi refrakter yapıya (veya refrakter alaşım ara yüzeyine) oksit halde geçmiştir; banyodaki metalik silis miktarının artması buna bağlı olarak gelişen bir olaydır.

7.4.2 X-Işınlari Difraksiyonu (XRD)

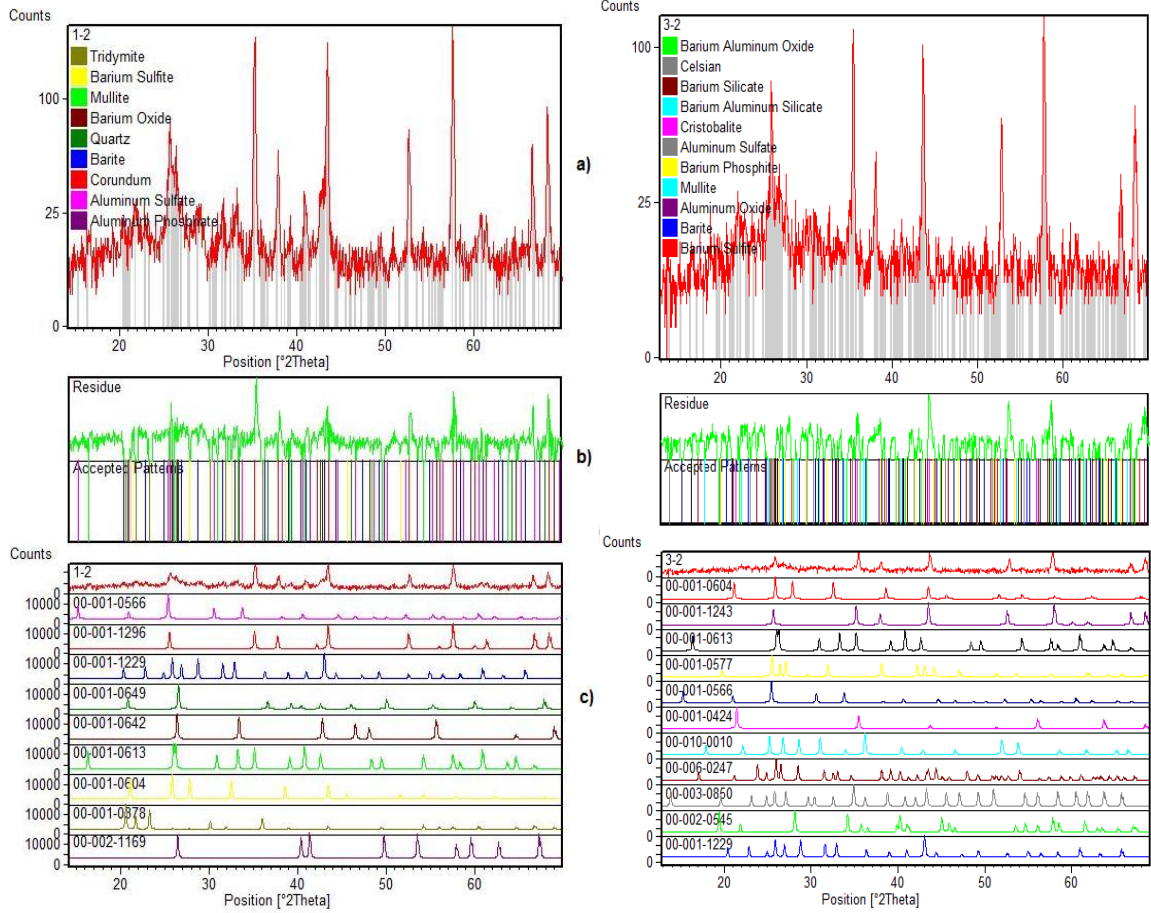
Numunelerin faz analizi sonuçları aşağıda detaylandırılmıştır. Sonuçlar ICDD 2004 kartları bilgisayar ortamında taratılarak bulunmuştur. Şekil 7.21-7.22-7.23-7.24'de verilen kodlar için bileşik/mineral adı ve kimyasal formüller Çizelge 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.21 P-825 (solda) ve P-1350 numunelerinin a) faz karşılaştırma diyagramları
b) kabul edilen paternleri
c) faz referans kart numaraları

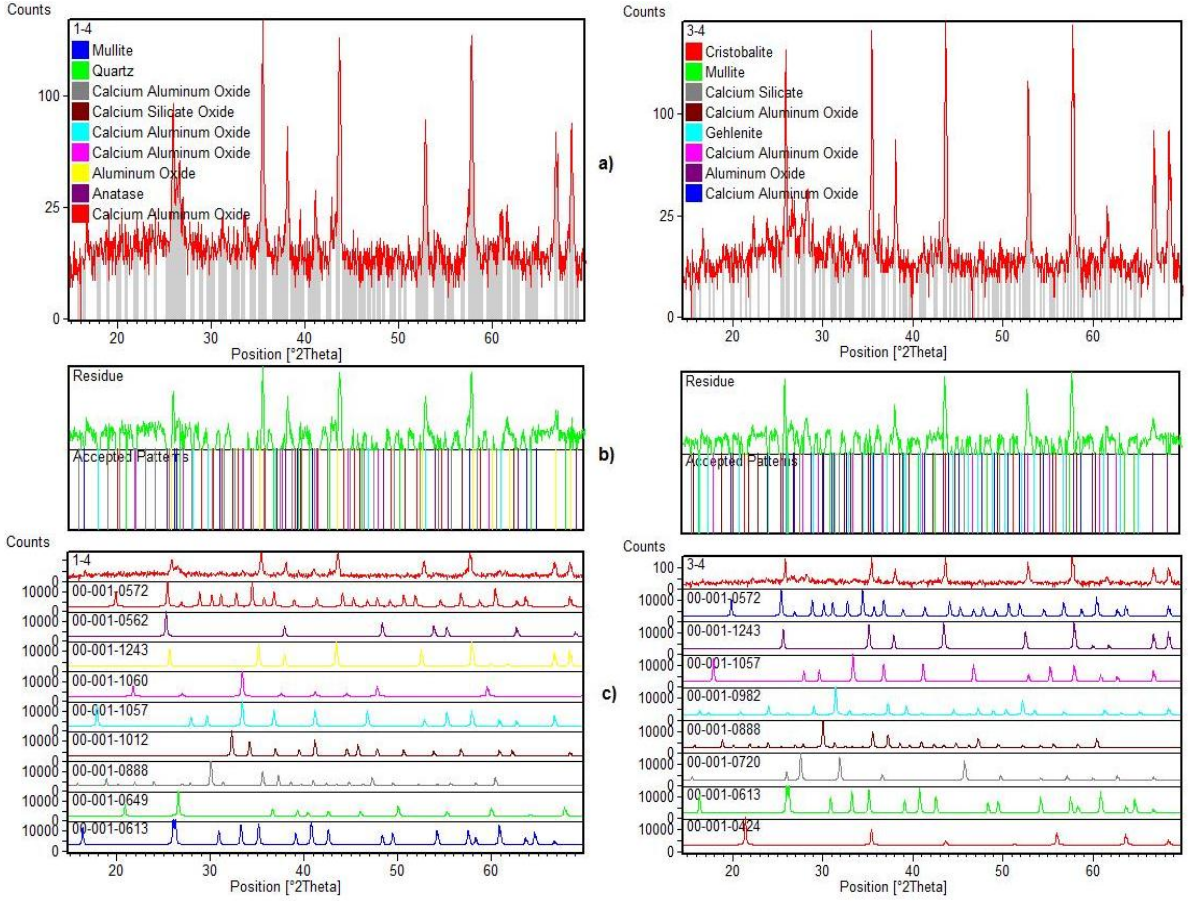
P kodlu numunelerde bulunan fazlar incelendiğinde fosfat bağının (P_2O_5 , $AlPO_4$ vd.) yanı sıra korund, mullit, silika (değişik formları) titan ve demir oksitler, titan fosfatlar ve demir fosfatlar görülmüştür. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça safsızlıklarında fosfat bağı ile reaksiyona girdiği bu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Fosfat, tüm yapıyı sarmaktadır.

Çizelge 5.6'ye göre Çin boksitinde mullit fazı bulunmaktadır; bu sebeple temperlenen numunelerde de mullit oluşum sıcaklığına ulaşılmamasına rağmen mullit fazı görülmüştür.



Şekil 7.22 P-Ba-825 (solda) ve P-Ba-1350 numunelerinin a) faz karşılaştırma diyagramları
b) kabul edilen paternleri
c) faz referans kart numaraları

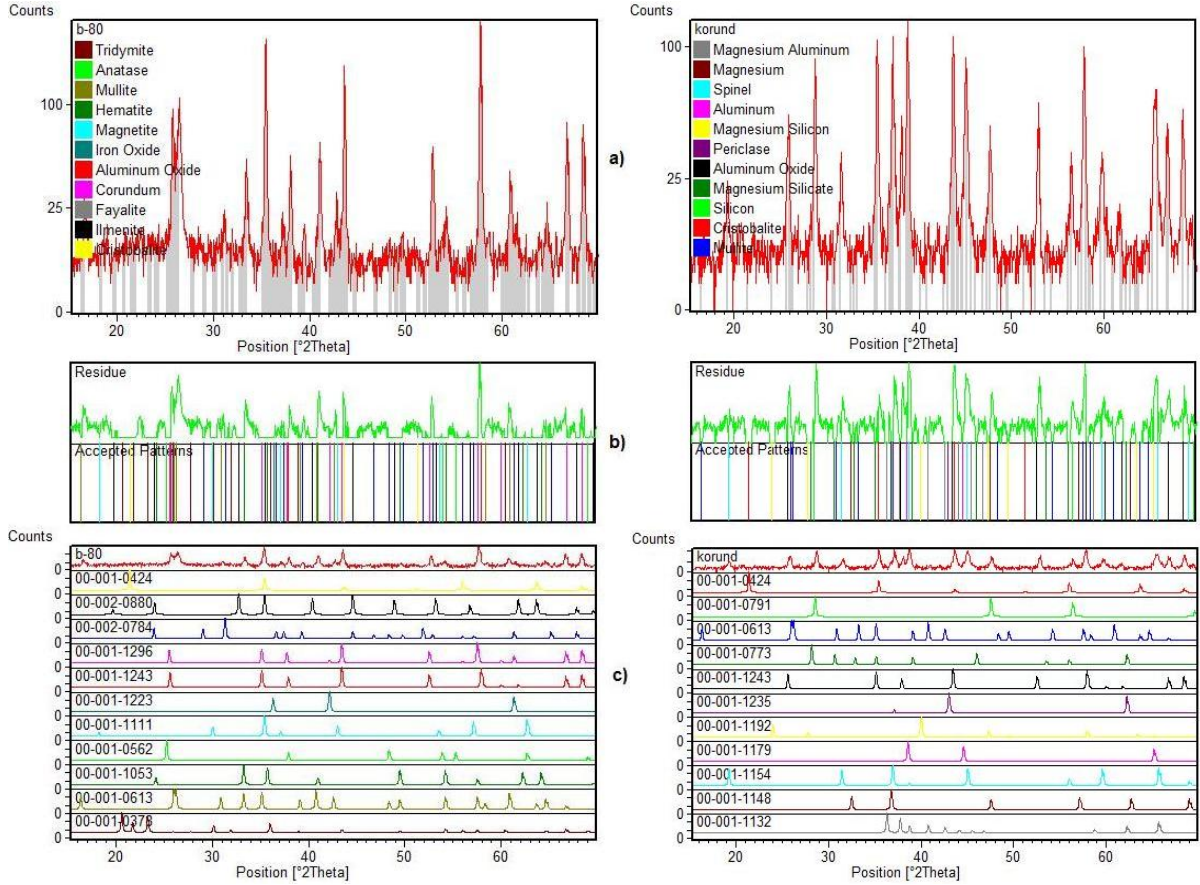
P-Ba kodlu numunelerde düşük sıcaklıkta korund, mullit ve barit yanı sıra alüminyum sülfat, alüminyum fosfat, silika görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta ise barit fazı dışında baryum silikat, baryum alüminat ve baryum alümina silikat (celsian) gibi yeni fazların yanı sıra baryum sülfat, baryum fosfat ve alüminyum fosfat olduğu görülmüştür. Korund ve mullit temel fazlar mevcuttur. Yüksek sıcaklıkta korund miktarında azalma görülmüş buna sebep olarak oluşan yeni fazlar düşünülmüştür.



Şekil 7.23 Ca-825 (solda) ve Ca-1350 numunelerinin a) faz karşılaştırma diyagramları
 b) kabul edilen paternleri
 c) faz referans kart numaraları

Ca kodlu numunelerde düşük sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıkta kalsiyum alüminat ve kalsiyum silikat fazlarının varlığı gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta korund miktarında azalma görülmüştür. Buradan kalsiyum oksit in alümina ile reaksiyona girdiği sonucuna varılmıştır.

Kalsiyum silikat fazının temperleme sıcaklığında oluşamayacağı dolayısı ile bu fazın çimento bünyesinden geldiği faz diyagramları ile yapılan incelemelerde görülmüştür. Fakat ötektik noktalarının bünyedeki safsızlıklar nedeni ile düşebileceği göz önüne alındığında yüksek sıcaklık pişirimlerinde kalsiyum alüminat (C_xA_y), kalsiyum silikat (C_xS_y) veya kalsiyum alümina silikat ($C_xA_yS_z$) fazlarının oluşumu gerçekleşebilir.



Şekil 7.24 D-B80-1350 (solda) ve D-B80-1350 siyah numunesinde test sonrası oluşan korund-spinel numunelerinin a) faz karşılaştırma diyagramı
b) kabul edilen paternleri
c) faz referans kart numaraları

D-B80-1350 kodlu numunede korund ve mullit ana fazları dışında silika, demir ve titan oksit bileşikleri görülmüştür.

D-B80-1350 test tuğlasında oluşan siyah bölgelerde; korund, mullit, silika, spinel, magnezyum oksit, silis, alüminyum görülmüştür. Burada kimyasal analiz değerleri de dikkate alındığında silisin bir miktar redüklenebildiği, MgO oluşumu olduğu, titan oksitlerin redüklendiği anlaşılmaktadır.

Analizlerde silika için düşük eşleşmelerde diğer formlar ve titanyum dioksit için Rutile formu da tespit edilmiştir. Faz karşılaştırma diyagramlarından görülebileceği gibi numunelerin x-ışını kırınım diyagramında mevcut bazı pikler için eşleşme olmamıştır. Bunun, referans kartlarındaki eksiklikten (bu fazlara ait kartların olmaması) kaynaklandığı düşünülmektedir.

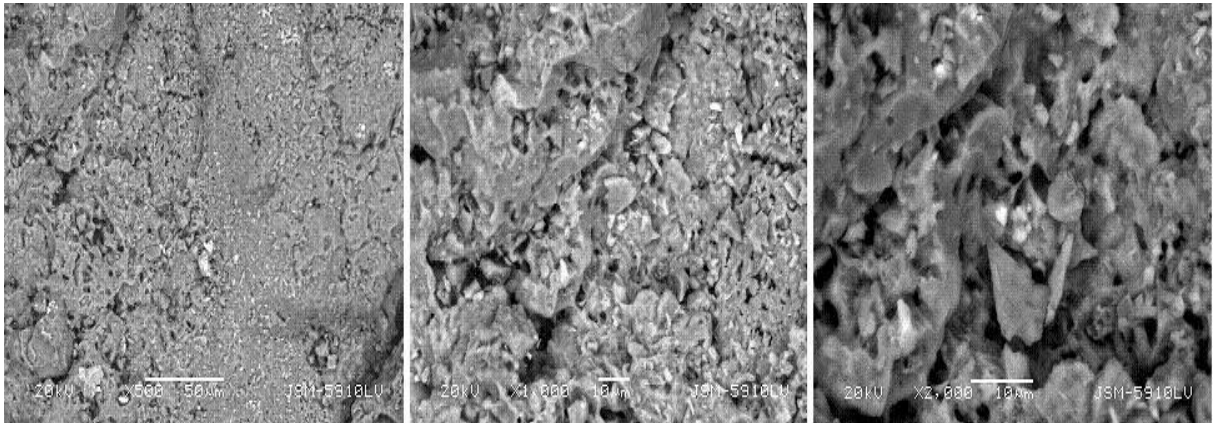
Çizelge 7.7 Referans kart numaralarının ait veriler

Referans kart numarası	Bileşik / Mineral adı	Kimyasal formülü	Referans kart numarası	Bileşik / Mineral adı	Kimyasal formülü
00-001-0378	Tridimit	SiO ₂	00-003-0850	Celsian	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
00-001-0613	Mullit	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	00-006-0247	Baryum Silikat	BaSiO ₃
00-001-1296	Korund	Al ₂ O ₃	00-010-0010	Baryum Alüminyum Silikat	Ba-Al-Si-0
00-001-0213	Fosfor Oksit	P ₂ O ₅	00-001-0424	Kristobalit	SiO ₂
00-001-0649	Kuvars	SiO ₂	00-001-0577	Baryum Fosfat	Ba-P-O
00-001-0562	Anatas	TiO ₂	00-001-1243	Alüminyum Oksit (Korund)	Al ₂ O ₃
00-002-0919	Hematit	Fe ₂ O ₃	00-001-0720	Kalsiyum Silikat	CaSiO ₃
00-002-1169	Alüminyum Fosfat	AlPO ₄	00-001-1053	Hematit	Fe ₂ O ₃
00-001-0604	Baryum Sülfat	BaSO ₃	00-001-1111	Magnetit	Fe ₃ O ₄
00-001-0642	Baryum Oksit	BaO ₂	00-001-1223	Demir Oksit	FeO
00-001-1229	Barit	BaSO ₄	00-002-0784	Fayalit	Fe+2SiO ₄
00-001-0556	Alüminyum Sülfat	Al(SO ₄) ₃	00-002-880	Ilmenit	Fe+2TiO ₃
00-001-0572	Kalsiyum Alüminyum Oksit	Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈	00-001-0791	Silis	Si
00-001-0888	Kalsiyum Alüminyum Oksit	Ca(AlO ₂) ₂	00-001-1132	Magnezyum Alüminyum	Mg ₂ Al ₃
00-001-1012	Kalsiyum Silikat Oksit	Ca ₂ SiO ₄	00-001-1148	Magnezyum	Mg
00-001-1057	Kalsiyum Alüminyum Oksit	5CaO.3Al ₂ O ₃	00-001-1154	Spinel	MgAlO ₄
00-001-1060	Kalsiyum Alüminyum	3CaO. Al ₂ O ₃	00-001-1179	Alüminyum	Al

	Oksit				
01-075-0785	Alüminyum Oksit (Korund)	Al_2O_3	00-001-1235	Periklas	MgO
00-006-0258	Mullit	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	00-001-0773	Magnezyum Silikat	$MgSiO_3$
00-002-0545	Baryum Alüminyum Oksit	$BaAl_2O_4$	00-001-1192	Magnezyum Silis	Mg_2Si
00-001-0982	Gehlenit	$2CaO \cdot Al_2O_3$	00-022-1380	Silisyum Fosfat	$Si_3(PO_4)_4$
00-003-0300	Titanyum Fosfat	TiP_2O_7	00-003-0379	Demir Fosfat	$FePO_4$

7.5 Taramalı Elektron Mikrokobisi (SEM) ve Enerji Dispersif X-Işını Spektrometresi ile Mikroanaliz

Numunelerin SEM görüntüleri Jeol marka JSM-5910LV SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. SEM görüntülerinde geri saçılan elektronlar ile (BEI) düşük vakumda çalışılmıştır. Numunelerin mukavemet testi sonrası elde edilen 0-1 mm. büyüklüğündeki tanelerden görüntüler ile görüntülere ait genel ve noktasal EDS analizleri Çizelge 7.8-7.14 arası ve Şekil 7.25-7.38 arası verilmiştir.



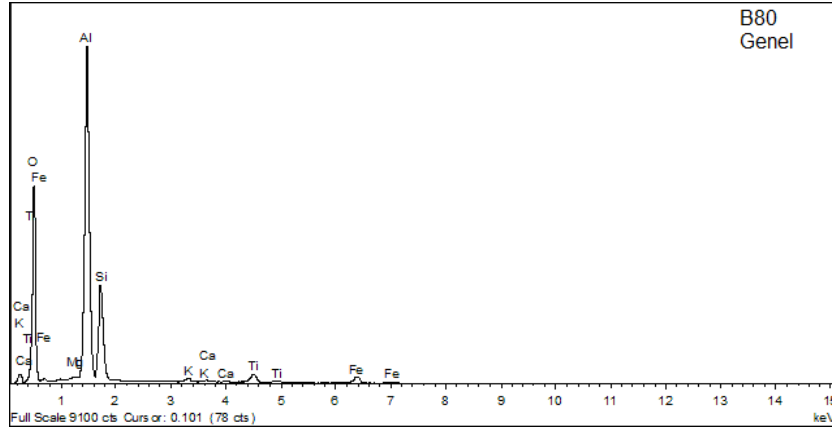
Şekil 7.25 D-B80-1350 numunesinin SEM görüntüleri

D-B80-1350 numunesinde yapının porozlu olduğu görüntülerdeki karanlık bölgelerden seçilebilmektedir. Koyu gri renkli taneler korund-mullit taneleri iken, beyaz renkli bölgelerin

Ti veya Fe esaslı birleşikler olabileceği düşünülmektedir. SEM incelemesinde atom ağırlığı yüksek elementlerin bulunduğu bölgeler beyaz renkte görülmektedir.

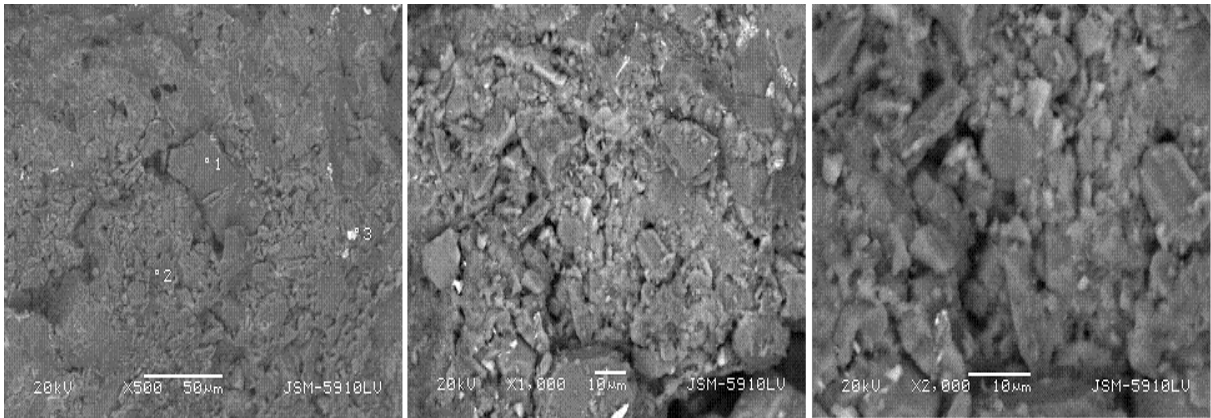
Çizelge 7.8 D-B80-1350 numunesinin genel EDS analizi

Bölge	Element							
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Mg	Ca
Genel	55.40	28.33	11.36	2.34	1.74	0.33	0.29	0.20



Şekil 7.26 B80 numunesinin EDS genel analiz diyagramı

Genel analizde saptanan Al-Si-O bölgesi mullit-korund içerikli bir bölgenin varlığını düşündürmektedir.



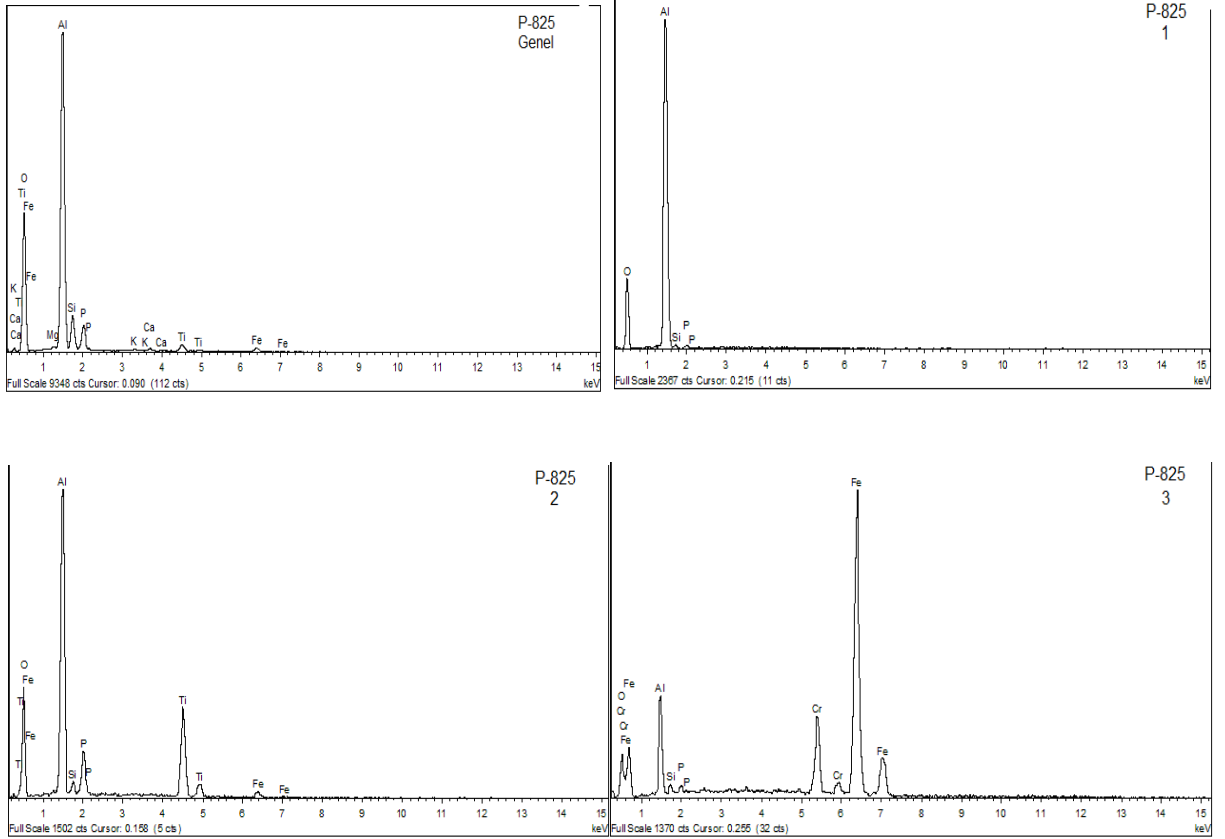
Şekil 7.27 P-825 numunesinin SEM görüntüleri

P-825 numunesinde gözenekliliğin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun dışında yapıda çok yönlü uzantılara sahip bağlanmalar görülmüştür. Bunlar muhtemelen fosfat esaslı bağlardır.

Muhtemelen bu kılcal bağlanmalar ile beraber porozite sonuçlarında düşüş olmuştur. Ayrıca yapıda büyük çaplı porlar da görülmektedir.

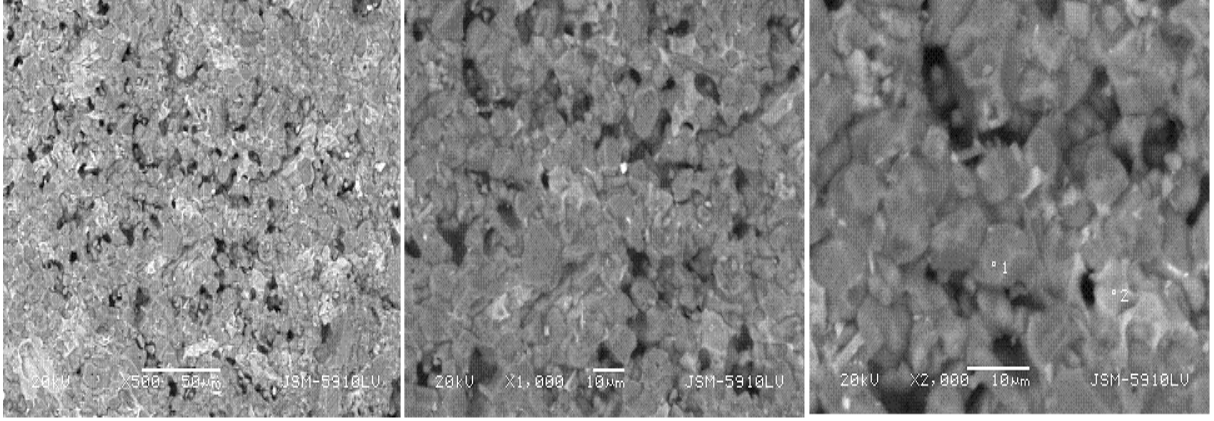
Çizelge 7.9 P-825 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri

Bölge	Element									
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Mg	Ca	P	Cr
Genel	52.30	33.82	5.47	1.60	1.64	0.21	0.29	0.41	4.37	
1	43.53	54.21	1.21						1.05	
2	49.10	25.68	1.39	1.96	17.18				4.69	
3	5.97	9.73	0.86	71.86					0.54	11.04



Şekil 7.28 P-825 numunesinin EDS analiz diyagramları

EDS analizlerinde kılcal bölgelerin fosfat oranı yüksek bölgeler olduğu görülmektedir. Koyu gri-siyah bölgeler muhtemelen korund bölgeleridir. Beyaz bölgelerin ise demir esaslı bölgeler olduğu belirlenmiştir.

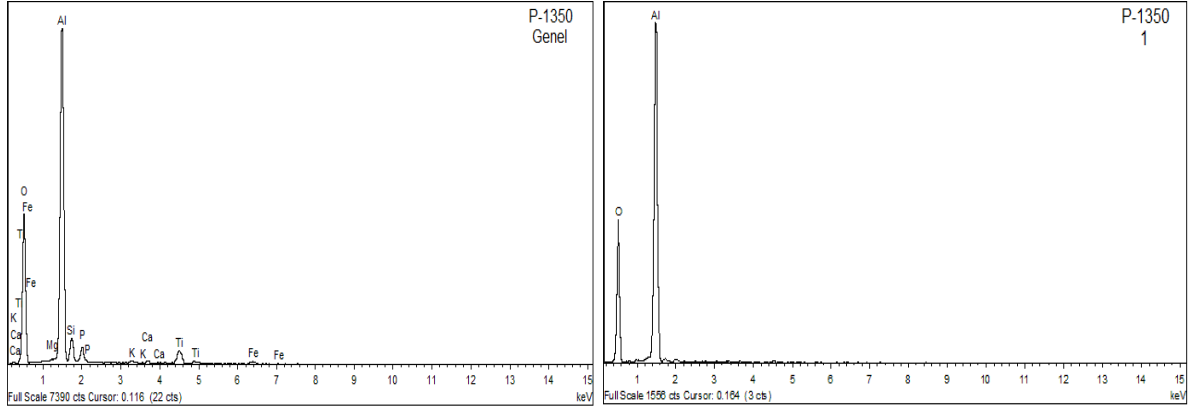


Şekil 7.29 P-1350 numunesinin SEM görüntüleri

P-1350 numunesinde, P-825 numunesine göre porozitenin arttığı gözlemlenmiştir. Yapıda boşlukları gösteren siyah bölgeler rahatlıkla görülebilmektedir. Ayrıca sıcaklık etkisiyle tane yapısının da değiştiği, yapının birbiri içine daha sıkı girdiği görülmüştür. Yani taneler hem büyümüş hemde homojen bir şekilde birbirine kenetlenmişlerdir. Fosfat bağının tane sınırlarını sardığı görülmektedir. Bununla beraber tane sınırları dikkatle incelendiğinde bir sinterleşmenin (sıvı faz) olduğu görülmektedir. Oluşan bu seramik bağa rağmen numunenin mukavemet sonuçları P-825'e göre düşük olmuştur. P-1350 numunesinde kimyasal bağ kuvvetinin etkisi belirleyici olmuş, sonuçlara göre kimyasal bağın zayıfladığı düşünülmüştür.

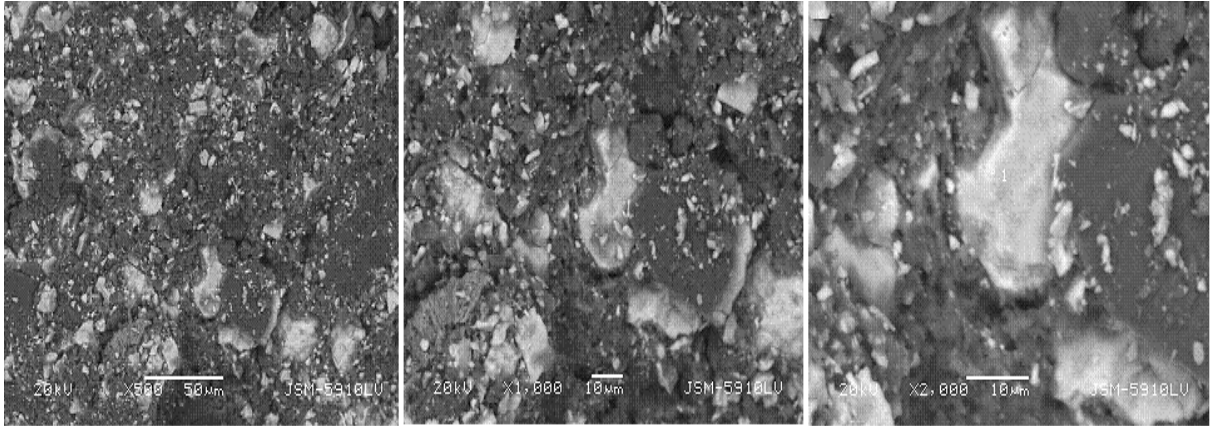
Çizelge 7.10 P-1350 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri

Bölge	Element								
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Mg	Ca	P
Genel	54.35	34.15	3.72	1.16	3.22	0.22	0.20	0.45	2.52
1	55.83	44.18							
2	55.32	24.10	2.42		17.13	1.03			



Şekil 7.30 P-1350 numunesinin EDS analiz diyagramları

EDS genel analizlerini incelersek numunenin teorik bileşimine yakın sonuçlar çıkmıştır. Noktasal incelemede ise 1 numaralı bölgenin korund bölgesi olduğu görülmektedir. 2 numaralı bölge ise Al-Ti esaslı bir bölgedir; burada muhtemelen bir sıvı faz sinterlemesi olmuştur. Çizelge 5.6'ya göre Çin boksitinde alüminyum titanat fazları mevcuttur. Bu bölgenin varlığı XRD sonuçlarında görülememiştir.

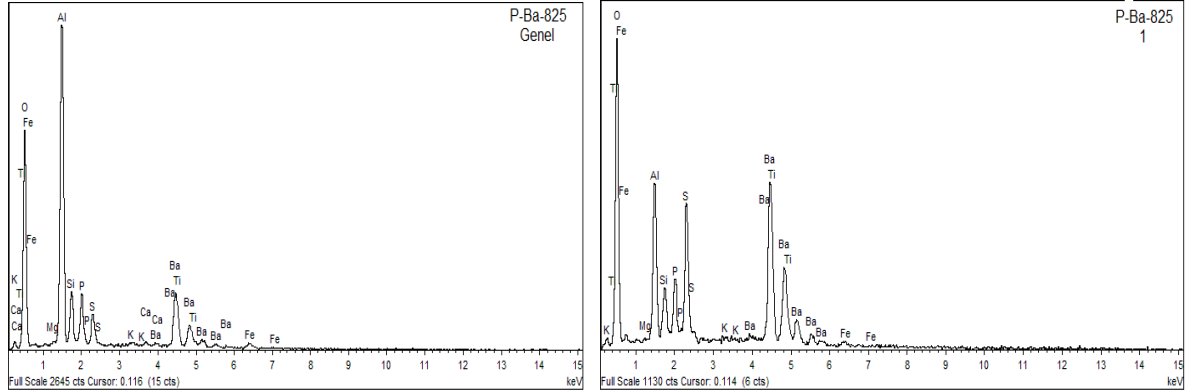


Şekil 7.31 P-Ba-825 numunesinin SEM görüntüleri

P-Ba-825 numunesinde yapıdaki porozitenin oldukça düştüğü gözlemlenmiştir. Beyaz gri renkli bölgeler Ba tanelerini, siyah ve gri renkli bölgeler ise korund ve mullit fazlarını göstermektedir.

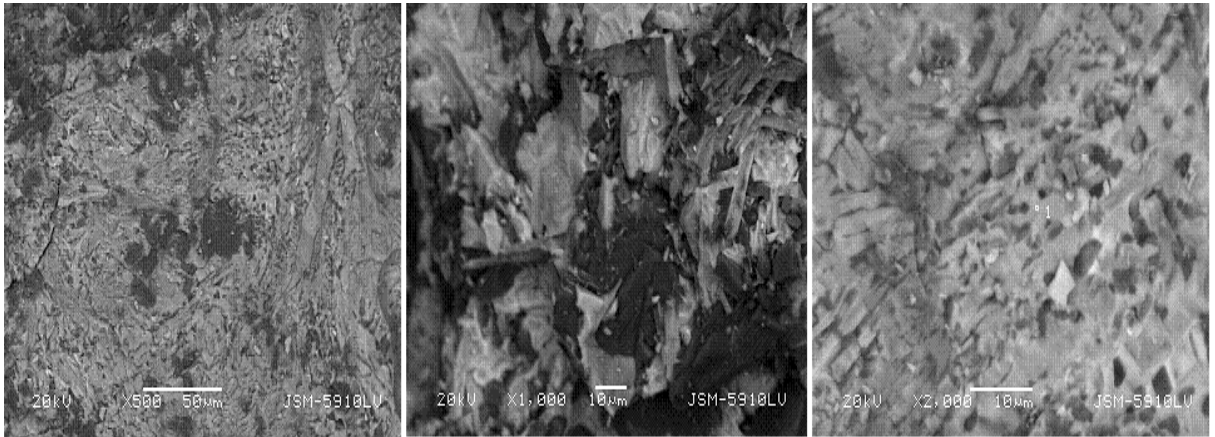
Çizelge 7.11 P-Ba-825 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri

Bölge	Element										
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Mg	Ca	P	Ba	S
Genel	43.65	23.23	4.63	1.05	1.46	0.21	0.20	0.38	4.70	17.80	2.68
1	37.26	9.13	2.53	0.77	1.32				3.62	37.69	7.67



Şekil 7.32 P-Ba-825 numunesinin EDS analiz diyagramları

EDS analizlerine göre yapıda Ba ve S belirgin şekilde mevcuttur. Fe-Ti gibi safsızlıkları dikkate almazsak Ba taneleri ile alümina esaslı taneler arasında bir reaksiyon olasıdır.



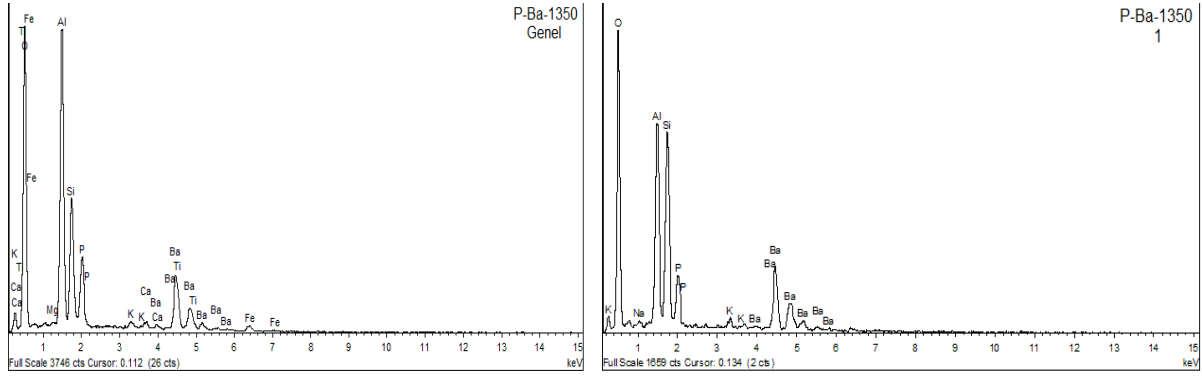
Şekil 7.33 P-Ba-1350 numunesinin SEM görüntüleri

P-Ba-1350 numunesini incelediğimizde en düşük porozite gözlemlenmektedir. Burada hacimce büyüyen yeni fazların oluştuğu belirlenmiştir. Görüntülerden kristal yapılarda bir

değişim olduğu görülmektedir (P-Ba-825'e göre). Buna, oluşan yeni fazlar sebep olarak gösterilebilir. Baryum ve fosfatın tüm yapıyı sardığı düşünülmektedir.

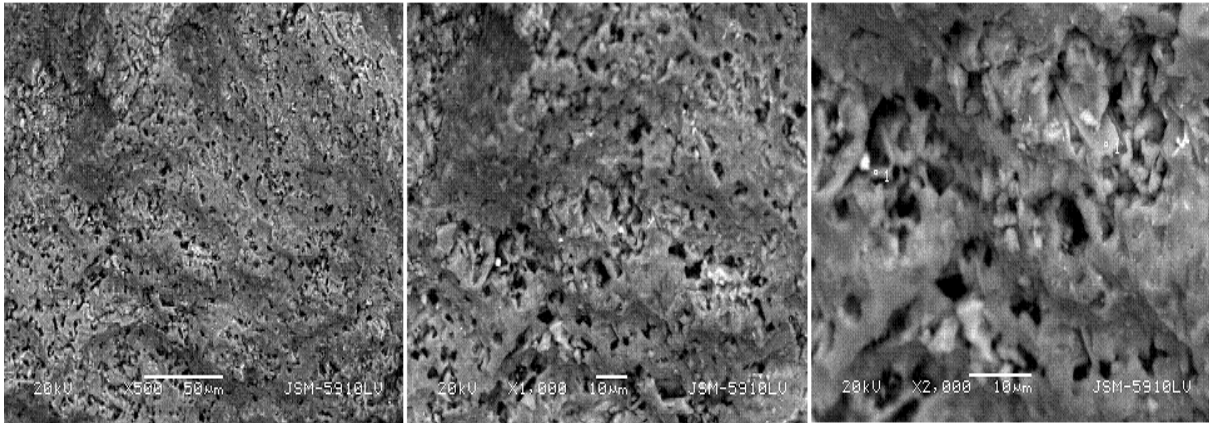
Çizelge 7.12 P-Ba-1350 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri

Bölge	Element											
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Mg	Ca	P	Ba	S	Na
Genel	49.78	17.60	8.77	1.11	1.57	0.44	0.19	0.48	5.39	14.67	-	
1	46.57	13.09	13.29			0.65			4.52	21.26	-	0.62



Şekil 7.34 P-Ba-1350 numunesinin EDS analiz diyagramları

EDS analizlerine göre sülfür gözlemlenmemiş yapıda büyük oranda Al-Si-Ba-P esaslı fazların olduğu faz analizi sonuçları da dikkate alınarak tahmin edilmiştir. Fakat XRD faz analizi sonuçlarına göre sülfür yapıda mevcuttur.

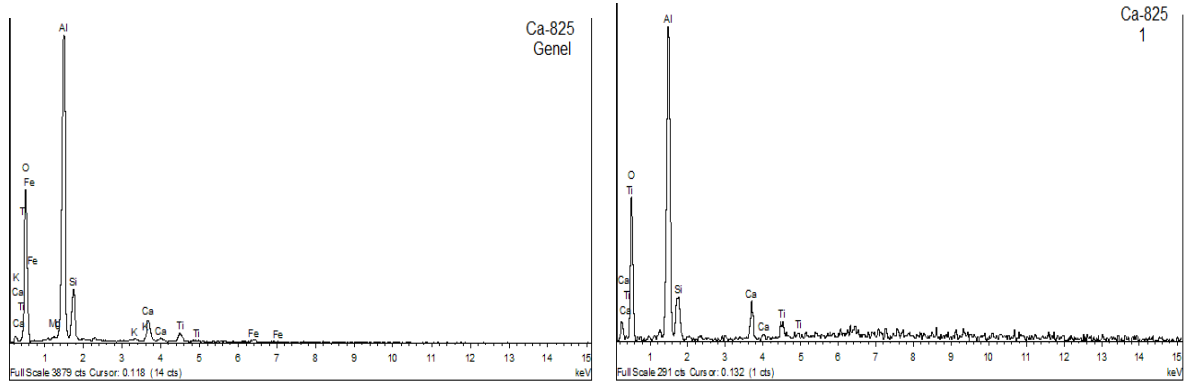


Şekil 7.35 Ca-825 numunesinin SEM görüntüleri

Ca-825 numunesinde yüksek gözeneklilik görülmektedir. Yapıda siyah-koyu gri bölgeler korund tanelerini ifade etmektedir. Sivri ve dallantılı açık gri-beyaz bölgeler Ca esaslı bölgeleri göstermektedir.

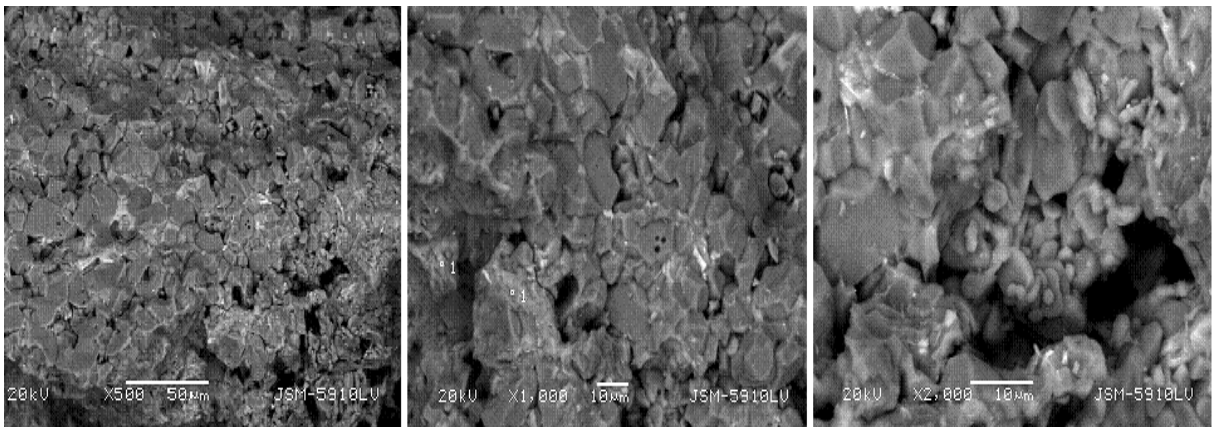
Çizelge 7.13 Ca-825 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri

Bölge	Element							
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Mg	Ca
Genel	55.89	29.90	7.23	0.98	1.92	0.21	0.31	3.56
1	57.63	28.41	5.54		3.43			5



Şekil 7.36 Ca-825 numunesinin EDS analiz diyagramları

EDS analizlerine göre kalsiyum alüminat veya kalsiyum alümina silikatların bulunması beklenebilir.

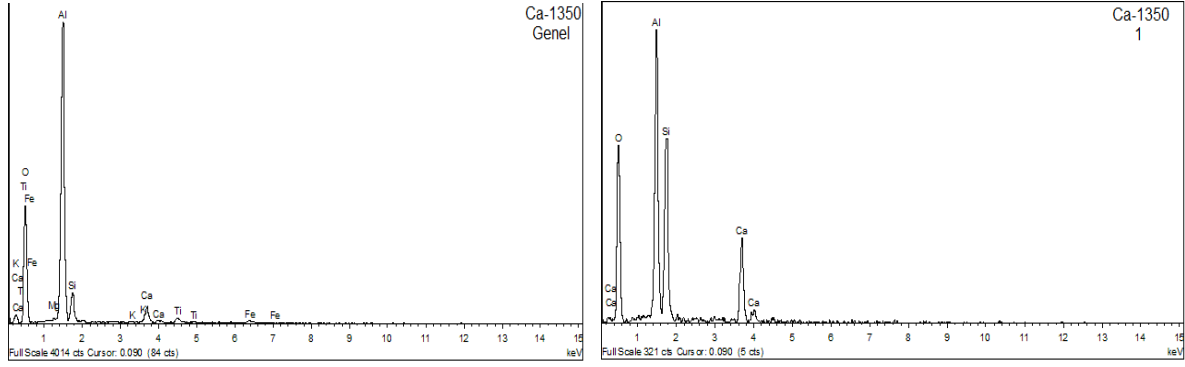


Şekil 7.37 Ca-1350 numunesinin SEM görüntüleri

Ca-1350 numunesinde yapıda porozitenin fazlalığı belirgindir. Bunun dışında bu porların boyutlarının büyük olduğu görülmektedir. Kalsiyum tanelerinin sivri yapılarını yavaş yavaş kaybettiği ve küresellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 7.14 Ca-1350 numunesinin genel ve noktasal EDS analizleri

Bölge	Element							
	O	Al	Si	Fe	Ti	K	Mg	Ca
Genel	52.90	36.06	5.44	1.23	0.92	0.20	0.26	2.97
1	55.18	18.18	16.61					9.63
2	52.54	20.53	16.34					10.59



Şekil 7.38 Ca-1350 numunesinin EDS analizi diyagramları

EDS analizlerine göre kalsiyum alüminat veya kalsiyum alümina silikatların yapıda bulunması muhtemeldir. Sıcaklık arttıkça C_xA_y ve $C_xA_yS_z$ fazlarının bağ yapılarının dolayısı ile formüllerinin değişmesi beklenebilir.

8. DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

- Yüksek alüminalı alümina-silikat refrakterlere standart kalite dışında farklı hammadde/katkı malzemesi katılarak ergiyik alüminyum penetrasyonuna karşı dirençleri bu çalışma ile değerlendirilmiştir.
- Metal seviyesinde ki infiltrasyon probleminin katkı malzemeli tuğlalar ile önlenemediği, metal banyosu-dış atmosfer ara yüzeyindeki redüksiyon ve oksidasyon sonucu refrakter yüzeye yapışma probleminin fosfat bağlı yüksek sıcaklıkta pişmiş numune dışında olmadığı görülmüştür.
- Korozyon testlerinde Mg katkısı ile alaşımın refrakter malzemeye karşı saldırgan durum aldığı görülmüştür.
- Alüminyum ergitme prosesinde refrakter malzemenin görünür gözeneklilik ve por çapı miktarları düşük olmalıdır. Fiziksel bu özelliklerin dışında malzemedeki mevcut fazlar alaşım banyosuna göre termodinamik olarak kararlı olmalıdır. Bu çalışmanın sonuçları bunları göstermektedir. Refrakter malzemeye infiltrasyon olması halinde poroz bölgelerde korund tabakası oluşumu söz konusu olacaktır. Hacimce büyük olan bu yeni faz tuğlada stres oluşturacak, termal dökülmelere neden olabilecektir.
- Standart kalite %80 alüminalı kil bağlı D-B80 tuğlasının alüminyum penetrasyonuna ve korozyonuna karşı yetersiz kaldığı görülmektedir.
- Sadece, fosfat bağlı tuğlaların işletme koşullarında başarı oranının düşük olacağı düşünülmektedir. Fosfat bağının tek başına yeterli olmayacağı özellikle por çapı test sonuçlarına göre gözlemlenmiştir. Fosfat bağında oluşacak kimyasal veya seramik bağ dışında poroziteyi azaltıcı bir katkı bulunmamaktadır. Fosfat bağlı tuğlada termodinamik kararlılık sağlayabilecek fazlar mevcut değildir.
- Alüminyum endüstrisinde kullanılacak refrakterlerde mullit oluşumunun, refrakteri korozyona korumasız duruma getirdiği P-1350 numunesi Tiegel korozyon testi sonuçları dikkate alındığında görülmektedir.
- Barit katkılı numunelerde Baryum alümina silikat (Celsian veya hexacelsian), ve Baryum oksit ve Baryum alüminat gibi yeni oluşan hacimce büyümeye neden olan fazlar poroziteyi azaltmış, baryum termodinamik kararlılık ve yüzey ıslanmazlığı sağlamıştır. Bu nedenle infiltrasyon görülmemiştir.

- Refrakter çimentosu katkılı numunelerde çimento yüksek poroziteye rağmen kararlılık, alüminyum infiltrasyonuna ve korozyona karşı direnç göstermektedir. Bu CaO bileşeninin termodinamik kararlılığı ve yeni oluşan veya mevcut fazlar ile sağlanabilmektedir. Bununla beraber yüksek poroziteye rağmen korozyon deneylerinde elde edilen olumlu sonuç çimento ilavesi ile oluşan veya çimentonun kendi yapısından gelen fazların refrakter malzemede yüzeyin ıslanmazlık özelliğini geliştirdiğini düşündürmektedir. Özellikle kalsiyum alüminat (C_xA_y) fazlarının oluşumu veya bulunması bu açıdan önem taşımaktadır.
- Alüminyum ergitme prosesinde kullanılan flakslar refrakter tahribatında ve korozyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Korozyon deneylerinin ergiyik banyoya flaks edilerek yapılması ve flaksın etkilerinin incelenmesi ileriki çalışmalar için planlanmaktadır.
- Çimento, refrakter üretiminde büyük oranda şekilsiz refrakterlerde kullanılmaktadır. Bu çalışma da şekilli refrakterlerde çimentonun kullanılabilirliği denenmiş ve olumlu sonuç alınmıştır.
- Alüminyum ergitme fırınlarında son dönemlerde şekilli refrakterlerin yanı sıra şekilsiz refrakterlerde yüksek miktarlarda kullanılmaktadır. Çalışmaların dökülebilir refrakterler üzerine de devam ettirilmesi tuğlaya uygun harç üretimi de dikkate alındığında yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Afshar S., ve Allaire, C., (1996), "The Corrosion Resistance of Refractories by Molten Aluminium", JOM, 48[5]:23-27
- Afshar S. ve Allaire C., (2000), "The Corrosion of Refractory Aggregates by Molten Aluminium", JOM 52[5], 43-46.
- Allaire, C., (2000), "Refractories for Molten Aluminum Confinement", Canadian Ceramics, vol. 69[1]:20-36
- Allaire, C., (2001), "Mechanism of corundum growth in refractories exposed to Al-Mg Alloys", Aluminium Transactions, Vol.3, No.1:105-120
- Allaire, C. ve Guermazi, M., (2000a) "Corrosion of furnace refractories by molten aluminium", Modern Casting 90[4]:45-48
- Allaire, C., ve Guermazi, M., (2000b) "Protecting Refractories against Corundum growth in aluminium treatment furnaces", Light Metals 2000 TMS, 685-691
- Banarjee, S. (1998), Monolithic Refractories: a comprehensive handbook, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- Barin, I., (1993), "Thermodynamic Data of Pure Substances", VCH Verlagsgesellschaft mgH, Germany.
- Breval, E., Aghajanian, M.K. ve Luszcz, S.J., (1990), "Microstructure and Composition of Alumina/Aluminum Composites Made by Directed Oxidation of Aluminum," Journal of the American Ceramic Society, 73 [9], 2610-2614.
- Brondyke K. J., (1953) "Effect of molten aluminium on alumina-silica refractory" Journal of the American Ceramic Society 36[5]:171-174.
- Candan, E., (2002), "Effect of Alloying Elements to Aluminium on the Wettability of Al/SiC system", Turkish Journal of Engineering Environment and Science, 26:1-5
- DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (2001), Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakter), Ankara
- Ebacher, V., Pelletier, R., ve Allaire, C., (2005) "Experimental Investigation on Stress Corrosion of Refractories Exposed to Liquid Aluminium", Light Metals 2005 TMS, 905-908.
- Furness, G., ve Pygall, C. F., (1983) "Hot face refractory failure in aluminium melting and holding furnaces", Transactions of the Journal of the British Ceramic Society 82:213-215.
- Furness, G., ve Forde, A. J., (1999), "Molten metal contact testing of mortar joined furnace bricks" Light Metals 1999, 128th TMS Annual Meeting, Warrendale TMS, 97
- Gökçe, A.S., (2003), Antioksidan Katkıların Magnezya-Karbon Refrakterlerin Oksidasyon Davranışına Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Hagenschulte, H., ve Heumann, T., (1994), "Diffusion, the Kirkendall effect and vacancy jump frequency ratios in dilute Al-Zn alloys", Journal of Physics: Condens. Matter, 6:1985-1998
- Hatch, J. E., (1988), "Aluminium. properties and physical metallurgy", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, USA
- <http://www.cirlaboratory.com/e-bellyband-test.htm>
- <http://www.cirlaboratory.com/e-immersion-test.htm>

JANAF, (1985), "Thermodynamic Tables", 3rd Ed. American Ceramic Society, American Institute of Physics and National Bureau of Standards.

James, G. Hemrick, William, L. Headrick, ve Klaus-Markus, Peters, (2008), "Development and Application of Refractory Materials for Molten Aluminum Applications", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5 [3]:265–277

Jeschke P., (1966), "Texture analysis of basic refractory brick", *Journal of the American Ceramic Society*, 49[7]:360-363.

Koshy, P., Gupta, S., Sahanajwalla, ve Edwards, P., (2008), "Effect of Silica on High-Temperature Interfacial Phenomena of Monolithic Refractories with Al Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Volume 39B, 331-339

Kristalis, P., Coudurier, L., ve Eustathopoulos, N., (1991), "Contribution to the study of reactive wetting in the CuTi/Al₂O₃ system", *Journal of Materials Science*, 26[12]:3400-3408.

Lee, W. E., ve Moore, R. E., (1998) "Evolution of in-situ refractories in the 20th century", *Journal of the American Ceramic Society*, 81[6] pp.1385-1410.

Lee, W. E. ve Zhang, S., (2000) "Refractories-Liquid Interaction", *The 9th Symposium on Refractories for the Aluminium industry*, Oprea G. (Ed) TMS, Warrendale, PA, 177–87.

Leon, C. A., Lopez, V. H., Bedolla, E., ve Drew, R. A. L. (2002), "Wettability of TiC by commercial aluminium alloys", *Journal of Materials Science*, 37:3509-3514.

McEvoy J., Williams R. H., ve Higginbotham I. G., (1976) "Metal/non-metal interfaces- The wetting of magnesium oxide by aluminium and other Metals" *Journal of Materials Science* 11:297-302.

Najafi, H., Sarpoolaky, H., ve Golestani-Fard, F., (2005) "Effects of titanium oxide addition of the properties of alumina spinel refractory castable" *UNITECR '05 - Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories: 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories*, 2006, 138-140

Newkirk, M.S., Leshner, H.D., White, D.R., Kennedy, C.R., Urquhart, A.W. and Claar, T.D., (1987)., "Preparation of Lanxide™ Ceramic Matrix Composites: Matrix Formation by the Directed Oxidation of Molten Metals," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 8 [7-8], 879-885

Nicholas, M. G., Valentine, T. M., ve Waite, M. J., (1980), "The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements", *Journal of Materials Science*, 15:2197-2206.

Oliveira, M., Agathopoulos, S., ve Ferreira, J.M.F., (2002), "The influence of BaO additives on the reaction of Al₂O₃-SiO₂ ceramics with molten Al and Al-Si alloys", *Acta Materialia* 50:1441–1451.

Oliveira, M., ve Ferreira, J. M. F., (2003), "Structural and mechanical characterisation of MgO-, CaO- and BaO- doped aluminosilicate ceramics", *Materials Science and Engineering A*, 344:35-44

Pereira, P. F. A., ve Baldo, J. B., (1997) "A low-cement aluminium silicate refractory castable with improved resistance to molten aluminium and cryolite"; *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR '97) New Orleans, LA*, 1667–76

Perepelitsyn, V. A., Sizov, V. I., Rytvin, V. M., ve Ignatenko, V. G., (2007), "Wear-Resistant refractories in aluminum pyrometallurgy", *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 48, No. 4: 242-245

- Raić, K. T., Husović, T. V., Jančić Radmila, (2004) “Elements of Refractory Corrosion in Secondary Aluminium Melting Furnaces”, Association of Metallurgical Engineers Serbia and Montenegro (AME), Metalurgija-Journal of Metallurgy Vol. 10, 37-50
- Resende, W. S., Zirpoli, C., Da Silva, G. L., ve Sucupira, S. A., (Ocak/Şubat 2002) “New Refractories for aluminium melting furnaces”, Refractories Applications and News 7[1]:20-24
- Routschka, G. (1997), Pocket Manual Refractory Materials, Vulkan-Verlag, Essen/Germany.
- Robie, R. A., Hemingway, B. S., ve Fisher, J. R., (1978), “Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar pressure and at higher temperatures”, Geological Survey Bulletin 1452, US Government Printing Office, Washington USA 1978.
- Robinson, P. ve McCartney, E. R., (1964) J. Am. Ceram. Soc, 47 [11] 587-592 .
- Quesnel, S., Afshar, S., ve Allaire, C., (1996), “Corrosion of refractories at the bellyband of aluminium melting & holding furnaces” Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting Warrendale, Pennsylvania, 1996, Warrendale, Pennsylvania, TMS, 661-667.
- Quesnel, S., Allaire, C., ve Afshar, S., (1998), “Criteria for choosing refractories in aluminium holding and melting furnaces”, Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting Warrendale, Pennsylvania TMS, 1391-1402.
- Santillan-Aquilar, Joaquin, (2008), “Wetting of Al₂O₃ by Molten Aluminum: The Influence of BaSO₄ Additions”, Journal of Nanomaterials Vol:2008.
- Schacht, C.H (2004), Refractories Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Siljan, O.-J., Rian, G., Pettersen, D. T., Solheim A., ve Schoning C., (Kasım/Aralık 2002), “Refractories for molten aluminium contact Part I: Thermodynamics and kinetics”, Refractories Applications and News, 7[6]:17-25.
- Siljan O.-J., ve Schoning C., (Ocak/Şubat 2003) “Refractories for molten aluminium contact Part II: Influence of pore size on aluminium penetration” Refractories Applications and News, 8[1]:21-29
- Stock D. F., ve Dolph J. L., (1959), “Refractories for Aluminium Melting Furnaces” Ceramic Bulletin, 38[7]:356-360.
- The American Foundrymen’s Society, Inc., (1994), Refractories Manual (Second Edition), Printed in U.S.A,
- The Technical Association of Refractories Japan, (1998), Refractories Handbook, Published by The Technical Association of Refractories Japan (TARJ), Tokyo.
- Tonnesen, T. ve Telle, R., (2005) “Structural changes of LCC and ULCC by melt and vapour corrosion in aluminium dross recycling processes”, 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories, Orlando Florida, ACS syf: 642-646
- Wynn, A. M., (1992) “Testing of castable refractories for resistance to molten aluminium alloys”, British Ceramic Transactions Journal, 91:153-158
- Yeprem, H.A., (2003), Dolomit Refrakter Üretiminde Kullanılacak Yerli Bir Dolomitin Sinterleme Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	16.06.1985	
Doğum yeri	Zonguldak	
Lise	2000-2003	Karadeniz Ereğli Anadolu Lisesi
Lisans	2003-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2007-Halen Haznedar Refrakter Sanayii A.Ş

Katıldığı Kongreler ve Yayınları

“Grafit İlavesinin Dolomit Refrakterlerin Özelliklerine Etkisi”, VII. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 26-28 Kasım, 738-745, Afyon, 2008

H. Aygül Yeprem, Yasin Genç, “Effect of Graphite Addition on Resin Bonded Dolomite Refractories”, MP Material Testing, 51 (3), 323-326, 2009