



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFİT KATKILI YÜKSEK ALÜMİNALI DÖKÜLEBİLİR
REFRAKTERLERİN MEKANİK ve KİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ersan YILMAZ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

**Danışman
Doç. Dr. Suat YILMAZ**

Kasım, 2007

İSTANBUL

Bu çalışma 03/01/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Suat YILMAZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Enver OKTAY
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. T.Osman ÖZKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ercan AÇMA
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Bu alışma Tübitak Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı (1001) dahilinde 106M318 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim sırasında engin bilgi birikiminden faydalandığım başta değerli hocam Sn. Doç. Dr. Suat YILMAZ' a ve bölümümdeki diğer hocalarıma her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Deneyler aşamasında Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarını kullanma imkanı sağlayan ve yönlendirmelerde bulunan Sn. Yard. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI' ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarından dolayı Sn. Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN' a, deneyler sırasında harcadığı mesai ve gösterdiği sabırdan dolayı Araş. Gör. Sedat İLHAN' a ve diğer araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Yine çalışmalarım sırasındaki katkılarından dolayı Metamin A.Ş.'ye çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca destek ve teşviklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Kasım, 2007

Ersan YILMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER	4
2.2. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER TÜRLERİ.....	4
2.2.1. Geleneksel Dökülebilir Refrakterler.....	5
2.2.2. Düşük ve Çok Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterler	6
2.2.3. Çimentosuz Dökülebilir Refrakterler	7
2.3. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ	8
2.3.1. Alüminyum Alkoksitin Hidrolizi	8
2.3.2. Peptizasyon	8
2.3.3. Jel Oluşumu	9
2.3.4. Alümina Eldesi	10
2.4. GRAFİT.....	10
2.5. REFRAKTERLERİN TERMAL, MEKANİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	11
2.5.1. Termo – Mekanik Özellikler	11
2.5.2. Termal Özellikler	13
2.5.3. Fiziksel Özellikler	15
2.5.4. Kimyasal Özellikler	17

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	20
3.1. GRAFİTİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA KAPLANMASI.....	20
3.1.1. Solün Hazırlanması	20
3.1.2. Alümina ile Kaplanmış Grafit Jelinin Hazırlanması	23
3.2. DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI.....	24
3.3. AÇIK GÖZENEK, SU EMME VE BULK YOĞUNLUK TAYİNİ	26
3.4. SOĞUKTA BASMA MUKAVEMETİ (SBM) TAYİNİ	27
3.5. CÜRUF – REFRAKTER KOROZYON TESTİ	27
4. BULGULAR	29
4.1. FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLER	29
4.1.1. Numunelerin Açık Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluk Sonuçları.....	29
4.1.2. Soğukta Basma Mukavemeti (SBM) Sonuçları	29
4.2. CÜRUF – REFRAKTER KOROZYON TESTİ SONUÇLARI	30
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	41
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Grafitin kristal yapısı.....	10
Şekil 2.2	: Yüksek sıcaklık mikroskobu ile yapılan refrakterlik ölçümünde oluşumların şematik gösterimi	12
Şekil 2.3	: Refrakterlerin 1500 °C' de basınç altında uzun süreli akma davranışları	13
Şekil 2.4	: Bazı refrakter tuğlaların termal genleşmeleri	14
Şekil 2.5	: Sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve arayüzey enerjileri arasındaki temas açısının şematik gösterimi	17
Şekil 2.6	: Ara açısının şematik gösterimi	18
Şekil 3.1	: 550 °C' de 3 saat bekletilmiş jelin FTIR analiz sonucu	21
Şekil 3.2	: 550 °C' de 3 saat bekletilmiş jelin XRD analiz sonucu	22
Şekil 3.3	: 1300 °C' de 1 saat bekletilmiş jelin XRD analiz sonucu	23
Şekil 4.1	: Dökülebilir refrakterlerin korozyona uğramış arayüzey bölgelerinin fotoğrafları	30
Şekil 4.2	: A numunesine ait korozyona uğramış bölgenin ve EDX analizi yapılan noktaların SEM görüntüsü	32
Şekil 4.3	: A numunesine ait EDX çizgisel analiz yapılan bölgenin SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.4	: A numunesine ait EDX çizgisel analiz sonucu	34
Şekil 4.5	: C numunesine ait korozyona uğramış bölgenin ve EDX analizi yapılan noktaların SEM görüntüsü	35
Şekil 4.6	: C numunesine ait EDX çizgisel analiz yapılan bölgenin SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.7	: C numunesine ait EDX çizgisel analiz sonucu.....	37
Şekil 4.8	: F numunesine ait korozyona uğramış bölgenin ve EDX analizi yapılan noktaların SEM görüntüsü	38
Şekil 4.9	: F numunesine ait EDX çizgisel analiz yapılan bölgenin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.10	: F numunesine ait EDX çizgisel analiz sonucu	40

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: Tabular alümina, reaktif alümina ve çimentonun kimyasal bileşimleri (% Ağ).....	24
Tablo 3.2	: Hammadde tane boyut dağılımları ve kullanım oranları	25
Tablo 3.3	: Numunelerin kimyasal bileşimleri (% Ağ)	26
Tablo 3.4	: Pota çeliği cürufunun kimyasal bileşimi (% Ağ.)	27
Tablo 4.1	: Dökülebilir refrakterlerin Açık Gözenek, Su emme ve Bulk yoğunluk sonuçları.....	29
Tablo 4.2	: Dökülebilir refrakterlerin Soğukta Basma Mukavemeti sonuçları...	29
Tablo 4.3	: Dökülebilir refrakterlerdeki cüruf yayınımlı (%).....	31
Tablo 4.4	: A numunesine ait EDX nokta analizi sonuçları	33
Tablo 4.5	: C numunesine ait EDX nokta analizi sonuçları	36
Tablo 4.6	: F numunesine ait EDX nokta analizi sonuçları	39

ÖZET

GRAFİT KATKILI YÜKSEK ALÜMİNALI DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN MEKANİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Refrakter malzemeler demir ve demir dışı metallerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek sıcaklıkta oluşan sıvı fazlar; metal, mat ve özellikle cürufı olan reaksiyonlar refrakterin kullanım ömrünü etkilemektedir. Eriyik cüruf, refrakteri kimyasal olarak çözündürerek veya yayınma yoluyla korozyona uğratmaktadır.

Grafitin ıslatmazlık özelliği sayesinde, tuğla tipi refrakterlerde grafit katkısıyla refrakterin korozyon direnci artırılabilir. Ancak dökülebilir refrakter içindeki grafitin oda sıcaklığındaki karıştırılması ve dökülmesi sırasında fazla su talep etmesi, sonradan refrakterlerin bünyesinde gözenekliliğin artmasına neden olarak, olumsuzluk yaratmaktadır. Proseste yetersizlik, uygulama alanını sınırlı kılmaktadır.

Prosesin geliştirilmesi için yeni yöntemler denenmektedir. Sol-jel tekniği ile yapıda bulunan grafitin alümina ile kaplanarak, bu şekilde dökülebilir refrakterde kullanımı, yeni bir yöntem olarak tez çalışmasının araştırma konusunu oluşturmuştur.

Alüminyum izopropoksit, dört boyunlu reaktörde 90 °C'deki suyla hidroliz edilmiş ve ardından HCl ilavesi ile pH=2,3' e ayarlanarak peptize edilmiştir. Hazırlanan çözeltiye grafit ilavesi ile oluşturulan karışım 15 dak. süre ile karıştırılmıştır. Bu karışım daha sonra 120 °C'de 8 saat bekletilerek çözeltinin jelleşmesi sağlanmış ardından 2 °C/dak. ısıtma hızıyla 550 °C'ye ısıtılmış ve 3 saat bekletilerek alümina kaplı grafit elde edilmiştir. Klasik dökülebilir refrakter üretim yöntemine göre hazırlanan reçete içine alümina kaplı grafit ilave edilerek alüminalı dökülebilir refrakter numuneler üretilmiştir.

Deneysel çalışmalarda “alümina refrakter”, ağırlıkça %3, 6, 9 “grafit katkılı alümina” ve aynı oranlarda hazırlanmış “alümina kaplı grafit katkılı alümina” dökülebilir refrakter numunelerle çalışılmıştır. Hazırlanan örneklerin açık gözenek, su emme oranları, bulk yoğunlukları ve basma mukavemetleri ölçülerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca cüruf korozyon direncini incelemek amacıyla yine aynı numunelerin bu defa DIN 51069’a uygun refrakter potaları üretilmiştir. Erdemir A.Ş. Çelikhane’sinden sağlanan pota cürufu kullanılarak numunelerin cüruf testi için pişirimi yapılmış ve elmas kesicilerde aksel kesilmiştir. Kesilen numunelerin aksel yüzeylerinde cürufun refrakter içindeki korozyonu ve yayılımı makro ve mikro boyutta yapılan analizlerle incelenmiştir.

Tez çalışmasında; sol-jel ile grafitin alümina ile kaplanmasının faydalı olduğu, fiziksel, mekanik ve kimyasal açılardan yapılan detaylı incelemelerin sonucunda “ağ. %6 alümina kaplı grafit katkılı alümina dökülebilir refrakterlerin”, özellikle cüruf dayanımı başta olmak üzere optimal iyi sonuç verdiği görülmüştür.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF MECHANICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GRAPHITE ADDED HIGH ALUMINA - CASTABLE REFRACTORIES

Refractory materials play an important role in the production of ferrous and non-ferrous metals. Liquid phases that form at high temperatures, metal, mate and particularly reactions with slag may affect the service life of refractories. Melted Slag causes corrosion by dissolving refractory or diffusion.

Graphite addition to the refractory increases corrosion resistance due to its wettability. To evaluate this property in graphite added castable refractories excess water is required in mixing and in casting. This situation causes increased porosity in casted refractories and limits their use.

New methods have been investigated to improve process. Hence as a new method, the aim of this work is to plate graphite in matrix with alumina using sol – gel method and then to use as a castable refractory.

Aluminium isopropoxide was hydrolyzed with water at 90 °C in a reactor and peptised with HCl. pH of the solution was adjusted to 2,3. The solution was stirred for 15 minutes after graphite addition. The mixture was held at 120 °C for 8 hours and gelled. Later, the gel was heated up to 550 °C at a rate of 2 °C/min and alumina coated graphite was obtained after 3 hours of heat treatment.

Refractory samples containing 3, 6, 9 wt % graphite and 3, 6, 9 wt % alumina coated graphite were prepared using castable alumina as a matrix refractory material. Open pore percent, water absorbability, bulk density and compression strength of all samples were calculated and compared with the original refractory material. In addition, crucibles were produced as described in DIN 51069 to investigate the corrosion

resistivity against slag. Crucibles were treated with slag obtained from Erdemir A. Ş. Samples were then sectioned and diffusivity and corrosivity of slag was investigated both by macro and micro analyses.

In this work, detailed research carried out physical and chemical properties of the samples revealed that alumina plated graphite with sol – gel process was a useful method for producing graphite containing alumina castable refractories. The sample having 6 wt % alumina coated graphite exhibited the optimum properties and showed a good slag resistance.

1. GİRİŞ

Demir-çelik endüstrisinde entegre işletmelerde veya elektrik ark fırınlı işletmelerde ikincil metalurji ya da pota metalurjisi olarak adlandırılan proses, son 30 yılda önemli gelişmeler göstermiş ve 1990'lı yılların başından itibaren bazik esaslı pota refrakter astar uygulamaları geliştirilmiştir. Magnezya (MgO), alümina (Al₂O₃) ve dolomit refrakter tuğlalar için yapılan araştırmalar sonucu, refrakter tuğlaların, pota içinde aşınma astarı olarak; cüruf bölgesi, sıvı çelik çalışma bölgesi ve tabanda kullanılmasına başlanmıştır. Bu arada yaygın olmasa bile tuğla refrakterlere alternatif olarak pilot çapta ilk dökülebilir pota refrakter astarları denemeye alınmıştır [1, 2].

Önceden su ile karıştırılarak hazırlanan dökülebilir refrakter döküm harcının, pota içindeki hazır şablona dökülmesiyle ve burada betonlaştırılmasıyla, tuğlaya göre önemli avantajlar sağlanmaktadır. Bunlar; tuğla için gerekli presleme ünitesine ve enerjisine gerek duymaması, fırın başında dökülebilir harcın hazırlanarak uygulanma kolaylığı ve güvenli oluşu, taşıma ve depolama kolaylıkları, kullanım sonrası çevreye zararının az olması olarak sıralanabilir. Her ne kadar ince fraksiyona sahip dökülebilir hammaddesi sentetik yollarla üretildiğinden pahalı olsa da, tuğla tipi astarlamanın çeşitli dezavantajları nedeniyle tercih edilmektedir. En başta dökülebilir astarın uzun çalışma ömrüne sahip olması ve daha temiz çelik elde edilmesine olanak sağlaması gibi etkenler sıralanınca, “tuğla”ya göre “dökülebilir” refrakterlerin ekonomik olduğu dahi söylenebilir [2, 3, 4].

1970'lerde MgO tuğla harmanı bileşimine karbon (grafit) ilavesi ile “oksit-karbon” tuğlalar üretilmiş ve günümüzde yaygın olarak kullanılan karbon (grafit) yapıli oksit bazlı tuğlaların özelliklerinin gelişmesine önyak olmuştur [2].

Grafit, ergimiş metale ve cürufa karşı ıslanmazlığı ve yüksek termal iletkenliği ile birçok avantaja sahip önemli bir mühendislik seramik malzemedir. Ancak grafit katkılı dökülebilir refrakterlerin gelişimini ve kullanılabilirliğini engelleyen önemli problemler

bulunmaktadır. Bunlar; hidrofobik yapısı yani düşük su-ıslatabilirliği ve düşük oksidasyon direncidir. Grafitin su-ıslatabilirliğini ve suda yayılımını geliştirmek amacıyla günümüzde çeşitli yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde en etkililerinden birisi hidrofilik yani su-ıslatabilirliği daha yüksek malzemeler ile grafit yüzeyinin kaplanmasıdır [2, 5].

Zhang ve Lee [5] sol-jel yöntemini kullanarak, destile edilmiş suda alüminyum izopropoksit (AIP) ve tetra etil orto silikatın (TEOS) hidrasyonu yoluyla saydam Al_2O_3 , $Al_2O_3 - SiO_2$ ve SiO_2 çözeltileri hazırlamış ve doğal tabaka yapılı grafiti kaplamak için kullanmıştır. Böhmite sol ile kaplanmış grafitli çözeltilerin jel haline getirilmesi için $120\ ^\circ C$ ' de 12 saat kurutulmuş ve $500\ ^\circ C$ ' de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış grafitlerin su-ıslatabilirliği ve oksidasyon direnci incelenmiştir. Al_2O_3 , $Al_2O_3 - SiO_2$ ve SiO_2 kaplamaları grafitlerin su-ıslatabilirliğini geliştirmiş ve SiO_2 kaplı grafit en iyi su-ıslatabilirliği göstermiştir. Tüm kaplamalar, özellikle yüksek sıcaklıklarda ($>1100\ ^\circ C$) grafitlerin oksidasyon dirençlerini geliştirmiştir.

Yoshimatsu ve diğ. [6] tabakalı yapıdaki grafitin yüzeyini sol-jel yöntemiyle Al_2O_3 ile kaplamayı araştırmıştır. İlk olarak hızlı bir karıştırma ile grafit yüzeyi alümina ile kaplanmıştır. Karışım hava ortamında $500\ ^\circ C$ ' de 2 saat ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Islanmazlık; çökelti hacminin, çökelti paket yoğunluğunun ve sudaki hareketli grafitin ölçülmesiyle değerlendirilmiştir. Sonuç ıslanmazlığın geliştirildiğini göstermiştir. Ancak dökülebilir rekrakterlerde kullanımı bildirilmemiştir.

Li ve diğ. [6] tabakalı grafitin oksidasyon direncini geliştirmek amacıyla $ZrO_2-Al_2O_3$ kompozit tozlarıyla çalışmıştır. Kaplanmış grafitte (saflık %98, tane boyutu $<150\ \mu m$) argon veya azot inert atmosferinde $1100\ ^\circ C$ ' de 4 saat ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Kaplanmış grafitin oksidasyon direnci, kaplanmamış grafitte göre geliştirilebilmiştir. $ZrO_2-Al_2O_3$ kaplanmış grafitin su-ıslatabilirlik özellikleri bildirilmemiştir.

Yu [5], benzer bir yöntemle TiO_2 kaplamış ve kaplamada ağırlıkça %5 ten fazla TiO_2 bulunduğu grafitin su-ıslatabilirliğinin daha çok geliştiğini göstermiştir. Ayrıca

zirkonyum oksiklorit ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) sulu çözeltilisinin hidrolizi kontrolünde ZrO_2 kaplamaları da hazırlanmıştır ancak grafitin oksidasyon direncini geliştirmesine rağmen su-ıslatabilirliğindeki etkisi bildirilmemiştir.

Sunwoo [7], zirkonyum oksiklorürün kontrollü hidrolizi ile ZrO_2 kaplı tabakalı grafit tozu üretmiştir. Karıştırma ile homojen ZrO_2 tabakalar elde edilebilmiştir. Hidroliz prosesi sırasında, homojen tabakaların ZrO_2 parçacıklarına dönüştüğü görülmüştür. Bunlar; birkaç nanometre (nm) boyutuna sahip ilk oluşan birincil parçacıklar ve 0,1 mm' den daha büyük boyuta sahip ikincil parçacıklardır. Oksidasyon nedeniyle ağırlık azalması ve yüzey potansiyeli verileri, sulu zirkonyum klorür çözeltilisinin hidrolizi ile grafitin yüzey özelliklerinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.

Bu tez çalışması kapsamında; ilk olarak grafitin, oda sıcaklıklarındaki su-ıslatabilirliğini geliştirebilmek amacıyla Sol-Jel Yöntemi kullanılarak alümina ile kaplanması planlanmaktadır. Elde edilen alümina ile kaplanmış grafitin değişik oranlarda (Ağ. % 0, 3, 6, 9) katılımıyla çeşitli alümina dökülebilir refrakter beton numuneleri üretilecektir. Daha sonra, çelik çalışma sıcaklığı olan $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' deki sinterlenmesinin ardından; açık gözeneklilik, su emme, bulk yoğunluk, soğukta basma mukavemeti gibi fiziksel özelliklerinin ve cüruf korozyonuna dayanım özellikleri gibi kimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLER

Dökülebilir refrakter betonlar; iri tanelerin ince viskoz bir faz sayesinde birbiri ile bağ yaptığı ve genellikle çimentonun hidrasyon reaksiyonları sonucu sertleşip taneler arasındaki bağ kuvvetinin olduğu iskelet yapısıdır. Matris ve agrega refrakterin özelliğine bağlı olarak birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilir. Malzemenin akış özellikleri ve ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri, agrega, bağlayıcı tipi ve miktarı, dispersan özelliği ve oranı ile tane boyut dağılımından önemli oranda etkilenmektedir.

Tipik bir dökülebilir refrakter beton karışımında;

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

temel girdi malzemelerinden oluşmaktadır. %5 kadar su ile karıştırılan toz, akışkanlaştırılarak kalıpta şekillendirilmesiyle beton gibi dondurulmaktadır [8].

2.2 DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER TÜRLERİ

Dökülebilir refrakterler içerdikleri kireç miktarlarına göre ASTM C 401-91 [9] standardına göre şu şekilde sınıflandırılmıştır.

- Geleneksel Dökülebilirler ($2,5 < \text{CaO}$)
- Düşük Çimentolu Dökülebilirler ($1 < \text{CaO} < 2,5$)
- Çok Düşük Çimentolu Dökülebilirler ($0,2 < \text{CaO} < 1$)
- Çimentosuz Dökülebilirler ($\text{CaO} < 0,2$)

Bu sınıflandırmaya göre; bir miktar çimentonun varlığına rağmen (% 1) yüksek alüminalı çimento (%80 Al_2O_3) muhteva eden dökülebilirler son kategoriye yani çimentosuz dökülebilirler dahil edilebilir [10].

2.2.1 Geleneksel Dökülebilir Refrakterler

Geleneksel dökülebilir refrakterler alüminalı çimentolarla bağlı refrakter agregalarından oluşmaktadır. Bu betonların özellikleri geniş olarak refrakter agreganın ve çimentonun seçimine bağlıdır. Geleneksel dökülebilir refrakterlerde % 15–30 kalsiyum alüminat çimentosu kullanılır. Bu yüksek çimentolu dökülebilirlerin üç önemli dezavantajı vardır.

- İlk olarak, genellikle gözenekli ve açık yapıya sahiptirler çünkü yüksek çimento içeriğinden dolayı çok fazla suya ihtiyaç duyarlar ve bu da mukavemeti oldukça düşürür.
- İkinci olarak, geleneksel dökülebilirler orta sıcaklıklarda (çoğunlukla $538^{\circ}C$ ve $982^{\circ}C$ arası) çimentonun dehidrasyonu yüzünden mukavemette karakteristik bir düşüş gösterir. Mukavemetteki azalmanın olduğu sıcaklık aralığı tam olarak belli değildir. Bu sıcaklık çeşitli faktörlere bağlıdır. Örnek olarak hidratların tipi ve oranı, tavlama sıcaklığı ve ısıtma rejimi gibi.
- Son olarak, geleneksel dökülebilir refrakterlerde mevcut kalsiyum oksit bulabildiği silika ve alüminyum oksit ile reaksiyona girer ve ergime sıcaklığı daha düşük bileşikler oluşturur. Oluşan sıvılar yüksek sıcaklıkta bağ mukavemetini ve korozyon direncini düşürür.

Pişirme sırasında su bünyeden uzaklaşır ve suyun yeri gözenek olarak boş kalır. Mukavemet, gözenek oranına bağlı olarak düşme gösterir. Su oranı belli bir değerin üzerinde ise basma dayanımı ile su oranı arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur. Su oranı belli bir oranın altında ise hidrasyon reaksiyonları tamamlanamadığından mukavemet düşer [10].

2.2.2 Düşük ve Çok Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterler

Düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin gelişimi; çimentonun, silika ve reaktif alümina gibi ince (1–100 µm) partiküllerle yer değiştirmesiyle 1970' lerde başlamıştır. Bu dökülebilir refrakterlerin kurulum esnasındaki üstün özellikleri ve yüksek sıcaklık özellikleri, ince partiküllerin agregalar arasındaki boşlukları doldurabilme kabiliyetinden kaynaklanmakta ve yüksek paketleme yoğunluğunun elde edilmesini sağlamaktadır [11].

Çimento içeriğinin azaltılması ve yüksek paketleme yoğunluğu nedeniyle yüksek oranda alümina içeren dökülebilir refrakterlerdeki su ihtiyacı önemli ölçüde azalmıştır. Bu yüzden düşük ve çok düşük çimento içeren dökülebilir refrakterler geleneksel dökülebilir refrakterlerden daha iyi fiziksel özellikler ortaya koymaktadır. Ayrıca dökülebilir refrakter hammaddelerinin daha ince tane boyut dağılımına sahip olması, karışımın akışkanlığının geliştirilmesine önemli katkı sağlamaktadır [11].

Düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (LCC - low cement castable), % 4–8 kalsiyum alüminat çimento (%1,5 – 2,5 CaO) içermektedir. Bu düşük çimento içeriğinde, döküm için gerekli su miktarı ağırlıkça %3,5' tan (titreşimli döküm) %6,5' a (kendi kendine yayılabilen) kadar değişmektedir. Böylelikle bu ürünler, daha düşük gözeneklilik (%10–15) gösterebilmektedir. Ancak, düşük çimento içeriğine rağmen, bu dökülebilir refrakterler, yüksek sıcaklıklardaki dayanımlarının geliştirilmesi için olması gerekenden daha fazla miktarda CaO içermektedirler [12].

Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler (ULCC - ultra low cement castable) % 4' den daha az kalsiyum alüminat çimentosu (CaO < % 1,5) ve bunların bağlayıcı sistemleri silika ve reaktif alümina gibi çoğunlukla ince partiküllerden oluşmaktadır. Bu tipteki bağlayıcı sistem ile düşük ergime noktalı fazların oluşumunun azaltılması ve yüksek sıcaklıktaki mukavemette artışların elde edilmesi sağlanmaktadır. Çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterler, çok iyi termal mekanik özelliklere sahiptirler, fakat düşük çimento içeriği nedeniyle ayarlama zamanının uzunluğu, ayarlama zamanını hızlandırıcıların kullanımı gerekli kılmaktadır. Bu dökülebilirlerin akışı bileşimin pH' ına ve mevcut olan empüritelerdeki küçük değişikliklere de çok duyarlıdır [12].

2.2.3 Çimentosuz Dökülebilir Refrakterler

Çimentosuz dökülebilir refrakterler (NCC - no cement castable), birçok sıvı pik demir ve sıvı çelikle temas uygulamalarında kullanılmaktadır. Dökülebilirin yapısındaki CaO kaynağının ortadan kaldırılmasıyla, yüksek sıcaklıklarda güvenle kullanılması artmıştır. Bunların fiziksel ve mekaniksel özellikleri, genellikle düşük ve çok düşük çimentolu dökülebilir refrakterlere göre daha düşüktür. Ancak, erken eriyen bileşikler yaparak sistemin akışkanlığını arttıran çimentonun olmayışı ile sıvı metal ve cürüflara karşı daha iyi korozyon direnci göstermektedirler. Çimentosuz dökülebilir refrakterlerde çeşitli bağlayıcı sistemleri kullanılır. Bunlar; kil mineralleri, silika jeller, hidrate olabilen alüminalar ve fosfatlardır [10].

Çimentonun yerine, hidrate alümina kullanıldığında, yapıdaki mikro silikayla birleşerek mullit oluşumu sağlanır. Bu oluşum, yüksek sıcaklıklarda refrakterin mukavemetini geliştirmektedir. Fakat dökülebilirin yerleşme zamanını kontrol etmek için, kalsiyum alüminat çimentosunun küçük ilaveleri genellikle %0,5 civarında hala gerekli olmaktadır. Bunun nedeni, dökülebilir düşük hidrate alümina içeriğiyle yerleşmemektedir. Eğer hidrate alümina ilavesi arttırılırsa, yerleştirme başarısı artar. Bu durumda da iyi akışkanlık sadece aşırı su ile sağlanabilir ki, bu da gözenekliliği yükselterek, olumsuzluk yaratmaktadır [10].

Tüm bağlayıcı sistemlerinde olduğu gibi, hidrate alüminalarında kendine özgü problemleri ve dezavantajları vardır. Örnek olarak; nüfuz edilemeyen yapısından dolayı, düşük sıcaklıklarda, genellikle 200 – 300 °C civarında, patlayarak parçalanma riski bulunmaktadır. Bunun yanında α -alümina içerikli çimentosuz dökülebilirlerin sertleşmesi 18 °C yukarıdaki sıcaklıklarda başlatılmalıdır. Yoksa mukavemet tam olarak geliştirilememektedir. Son bir dezavantajı ise pahalı olmalarıdır [10].

2.3 SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ

Sol - jel yöntemi ile alümina üretimi, başlıca dört aşamada gerçekleşmektedir.

- Alüminyum alkoksitin hidrolizi,
- Saydam bir sol eldesi için peptizasyon,
- Jel oluşumu,
- Alümina eldesi.

2.3.1 Alüminyum Alkoksitin Hidrolizi

Alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit veya alüminyum sekonder bütoksit gibi alkoksitler kullanılmaktadır. Hidroliz işlemi, alkoksitlerin suyla beslenmesi ve kuvvetli karıştırma ile gerçekleşmektedir. Destile su ile sıcak ortamda ($> 80^{\circ}\text{C}$) yapılan çalışmada kullanılan su miktarının alkoksite göre bir hayli fazla olması gerekmektedir [13,14].

Hidroliz aşamasında soğuk su kullanıldığında, istenmeyen reaksiyon:



meydana gelerek, amorf bayerit oluşmaktadır. Hidroliz aşamasında, sıcak su kullanıldığında ise:



reaksiyonu sonucu, arzu edilen hidrolize alkoksit elde edilmektedir [15].

2.3.2 Peptizasyon

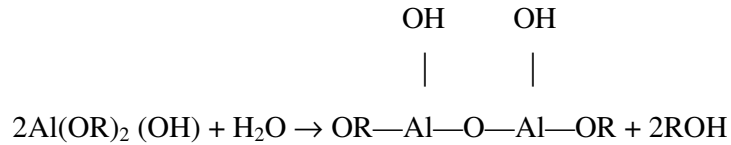
Peptizasyon işlemi, çöktillerin bir çözücü etkisiyle dağıtılmasıdır. Bu çöktillerin dağıtılması ile bir koloidal sol (böhmitik sol) hazırlanmış olur. Peptizasyon işlemi için uygun elektrolit kullanılmalıdır. Elektrolit, taneciklerin elektriksel yüklerini dengeleyerek, taneciklerin tekrar çökmesini engellemektir [16].

Bir çökelti, negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa; OH⁻ iyonları ile, pozitif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa; H⁺ iyonları ile peptizleştirilebilmektedir. Eklenecek asit miktarı, karışımın pH değeri ile ayarlanabilmektedir. Bu miktar, hidroksitleri toz haline çevirip çözümlerine yetecek miktardan çok az olmalıdır. Çökeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptizasyon oluşmamaktadır [17].

Yapılan araştırmalar sonucu, asit cinsinin, pH değerinden daha önemli olduğu saptanmıştır. Örneğin, H₂SO₄ veya HF ilavesinin, pH değeri ne olursa olsun herhangi bir olumlu etkisi görülmemiştir. Asit / alkoksit oranı da önemli olup sonuca etki etmektedir [15].

Yoldaş [16], 1 mol alüminyum sekonder butoksitin 75 °C' deki 100 mol su içerisinde hidrolizi ile oluşan karışıma, 0,0154 ile 0,246 mol arasında değişen miktarlarda HCl ilavesi yapmıştır. Numunelerin üstü kapatılarak 95 °C' deki fırına yerleştirilmiş, farklı aralıklarla incelemiş ve saydam bir sol elde etmek için gereken parametreleri belirlemiştir.

Peptizasyon sırasında;



reaksiyonu gerçekleşmekte ve berrak sol elde edilmektedir. İşlem esnasında üstü kapalı kapların kullanılması ve kuvvetli karıştırma peptizasyonu hızlandırmaktadır [14].

2.3.3 Jel Oluşumu

Jel, sıvısı fazla olan katı ve sıvı fazlar arası bir sistemi ifade etmektedir. Jelleşme olayı, kolloid taneciklerinin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller, birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla tutunarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan çatı şeklinde dokular oluşturmaktadırlar. Peptize solün 90 °C' de bekletilmesiyle jel elde edilmektedir ve 300 °C' ye kadar kararlı kalmaktadır [13].

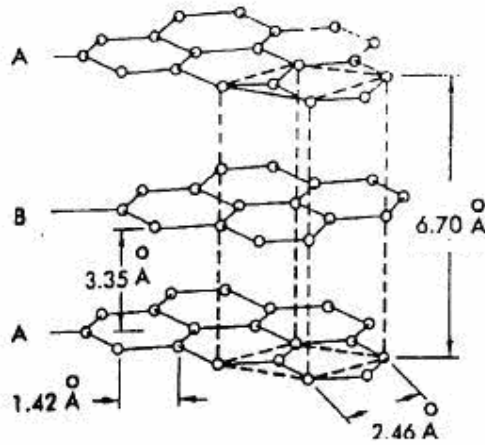
2.3.4 Alümina Eldesi

Bu jelin farklı sıcaklıklardaki pirolizi ile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≤ 475 °C), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≤ 1100 °C) ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≤ 1300 °C) elde edilmektedir. Isıl işlem sırasında çözüldüğü kalan su ve organik malzemeler uzaklaştırılmaktadır. Bağlanma işlemi sırasında çatlamayı önlemek için yavaş, kontrollü ısıtma yapılmalıdır [15, 17].

2.4 GRAFİT

Grafit, yüksek sıcaklıkta mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek buharlaşma sıcaklığı, ıslanmazlık özelliği ve termal şoka karşı dirençli olması gibi üstün özellikleri nedeniyle ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan başlıca malzemeler arasında yer almaktadır. Bununla beraber grafit, bazı istenmeyen özelliklere de sahiptir. Bunlar, yapı ve özelliklerindeki heterojenlik, oksidasyona karşı düşük direnç göstermesi ile gevrek olmasıdır [15].

Karbonun grafit formunun yapısı Şekil 2.1' de gösterilmiştir. Hegzagonal grafit latiste her karbon atomu 4 değerlikli yüke sahiptir. Bunlardan üçü komşu atomlarla güçlü kovalent bağ oluşturmaktadır. Dördüncüsü ise daha gevşek bağlanır. Bu hegzagonal halkaların oluşturduğu tabakalar daha zayıf olan van der Waals kuvvetleri ile bağlanmıştır. Tabakalardaki komşu atomlar (1,42 Å) birbirlerine tabakalar arası mesafeden (3,35 Å) daha yakındır. Bu durum ise kristal yapıda aşırı anizotropiye neden olmaktadır [18].



Şekil 2.1: Grafitin kristal yapısı [6]

Anizotropi, kristal yapının özelliklerini ve üretilen grafiti önemli ölçüde etkiler. Örneğin, karbon düzlemlerine paralel yönde ısı ve elektrik iletkenliği yüksekken dik yönde düşüktür. Termal genleşme ise karbon düzlemlerine paralel yönde düşük, dik yönde daha yüksektir [15].

Grafitin oksidasyonu hammadde ve üretim parametrelerine karşı çok duyarlıdır. Bu parametrelerden en önemlileri tane ve gözenek boyutu ile gözenek cinsidir. Gözenekli grafitin oksitlenme hızı, yoğun olandan daha hızlıdır. Ayrıca oksitleyici gazların akış hızı da oksidasyonu önemli ölçüde etkilemektedir [15].

Grafit ergimiş metal ve cüruf tarafından ıslatmazlık ve yüksek termal iletkenlik gibi birçok avantaja sahiptir. Grafitin düşük su ıslatabilirliği ve oksidasyon direnci grafit içeren dökülebilirlerin uygulanmasını ve gelişimini engellemektedir. Grafitlerin su ıslatabilirliğini ve suda dağılma özelliğini geliştirmek için çeşitli yöntemler araştırılmıştır. En etkililerinden biri daha iyi su ıslatabilirliğine sahip malzemelerle grafit yüzeyini kaplamaktır [6].

2.5 REFRAKTERLERİN TERMAL, MEKANİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklara karşı dayanımlarının yanı sıra, proses şartlarının gerektirdiği termal, mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olmalıdırlar. Bu özellikler; refrakterlik, yük altında refrakterlik, termal genleşme, termal şok dayanımı, ısı iletkenlik, bulk yoğunluk, gözenek miktarı ve dağılımı, soğukta basma mukavemeti ve refrakterin cürufa karşı dayanımı şeklinde sıralanabilir [19].

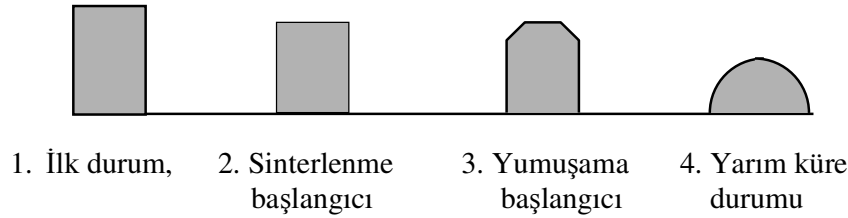
2.5.1 Termo-Mekanik Özellikler

Refrakterlik

Refrakterin ve refrakteri oluşturan hammaddelerin ergime sıcaklığının ve davranışının bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaca yönelik olarak kullanılan test metodlarından birisi, Seger Konileri Metodu'dur. DIN 51063 Standardı Bölüm 1'de esasları belirtilen yöntemeye göre; alümina tabla üzerine dizilen standart seger konileri yanı sıra test edilecek refraktere ait koni şeklindeki numunenin sıcaklık karşısındaki

davranışı incelenmektedir. Burada refrakterin yumuşamaya başladığı sıcaklık, boyun verdiği sıcaklık olarak standart konilerle karşılaştırılması sonucu belirlenmektedir [19,20].

Diğer bir yöntem, yüksek sıcaklık mikroskobu ile yapılan deneylerle belirlenen yöntemdir. Şekil 2.2’de bu deney yöntemi, şematik olarak gösterilmektedir. Burada artan sıcaklık karşısında refrakterde meydana gelen değişimler, sürekli izlenmekte olup, refrakter numunesinin yumuşama davranışı takip edilmektedir. 4 numaralı yarım küre, kritik sınır durumuna gelindiğini göstermektedir ve bu noktadaki sıcaklık, sınır sıcaklığı olarak tespit edilmektedir [1].



Şekil 2.2: Yüksek sıcaklık mikroskobu ile yapılan refrakterlik ölçümünde oluşumların şematik gösterimi [1]

Yük Altında Refrakterlik (t_a -testi) ve Sürünme

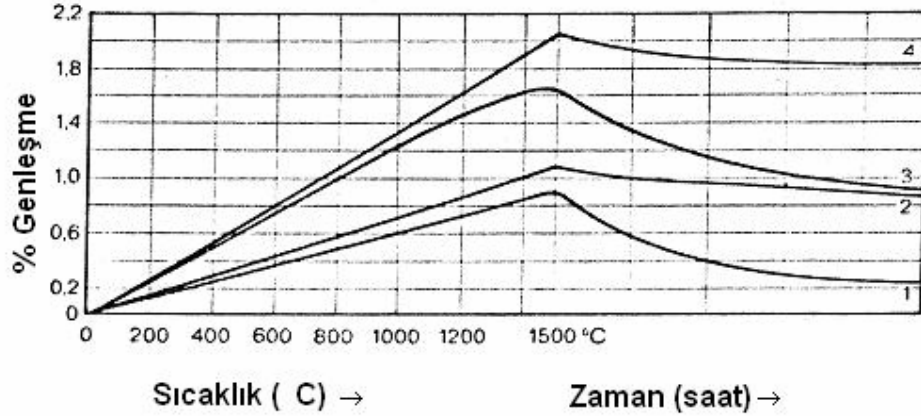
Refrakterlik deneyleri, refrakter malzemelerin yumuşama davranışının belirlenmesinde tek başına yeterli olmamaktadır. Zira pratikte refrakter malzemeler, yüksek sıcaklığın yanı sıra ayrıca mekanik etkilere de uğramaktadırlar. Bu nedenle, kullanım esnasında gerçekte şekil değiştirici yumuşama eğilimi daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır [19].

Kristal yapılı fazın, plastik akma davranışı göstermesi, ancak yüksek sıcaklıkta ve basınç gerilmesi altında meydana gelmektedir. Artan sıcaklık karşısında özellikle bağlayıcı fazların eriyik faz oluşturduğu gözlenmektedir. Refrakterlerdeki yumuşama davranışının başlangıcı, bu tür eriyik fazların oluşmasından sonra belirlenmektedir. Zira yumuşama, eriyik fazın oranının yapı içinde artışı ile birlikte viskozitesinin giderek azalması sonucu kendisini göstermektedir. Kristal fazın yapısının, yumuşama davranışı üzerine önemli etkisi bulunmaktadır. İğne şeklindeki kristallerden oluşmuş refrakterin

yumuşamaya karşı direnci yüksek, buna karşılık yuvarlak yapıli kristallerden oluşmuş refrakterlerin direnci ise daha az olmaktadır. Refrakterin yumuşama eğilimini arttıran fiziksel bir özellik olarak fazla miktarda gözenek görülmektedir. Gözenekli refrakterler, yumuşamaya daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır [19].

Refrakterin yumuşama davranışının belirlenmesi kadar önemli bir başka konu, refrakterin artan sıcaklık karşısındaki deformasyon eğiliminin gözlenmesidir. Özellikle termal genişmelere bağlı meydana gelen maksimum deformasyonların belirlenmesi, refrakter astar örümü sırasında malzeme seçimi gibi konulara ışık tutması açısından önem taşımaktadır [19].

Yük altında refrakterlik (zamana bağlı deformasyon) özelliğinin uzun süreli uygulaması, refrakterin sürünme direncini belirlemektedir. Buna ait esaslar DIN 51053 Bölüm 2’de verilmekte olup, deney metoduna ilişkin sonuçların sergilendiği Şekil 2.3’ te çeşitli refrakterlerin zamana ve sıcaklığa bağlı sürünme davranışları gösterilmektedir [20].



Şekil 2.3: Refrakterlerin 1500 °C’ de basınç altında uzun süreli akma davranışları [20]
(1-yüksek alüminalı, 2-alümina, 3-magnezit-krom tuğla, 4-magnezit tuğla)

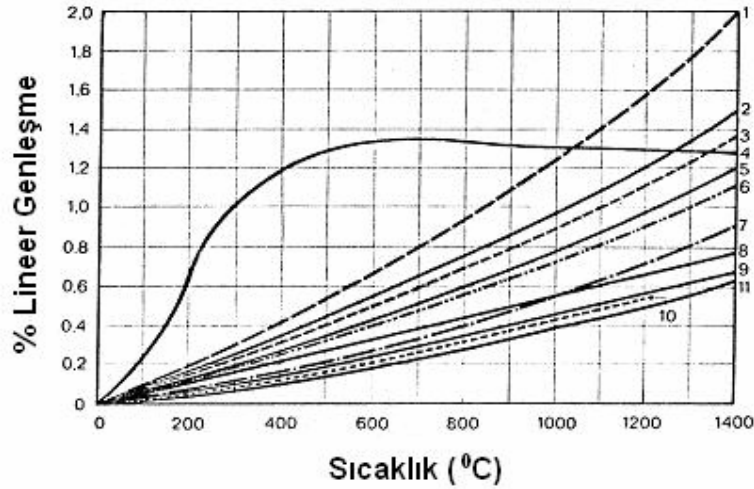
2.5.2 Termal Özellikler

Termal Genleşme

Termal genleşme davranışı, özellikle refrakter astar örümü sırasında oldukça önemlidir. Gerekli genleşme payı dikkate alınmadan örülen refrakter astar sistemi, çalışma koşullarında çatlamalara ve parçalanmalara neden olmaktadır [19].

Termal genleşme katsayısı; $\alpha = [(1/\ell_0) \cdot (d\ell/dT)]$ şeklinde tanımlanmaktadır. ℓ_0 , refrakterin ilk boyunu, $d\ell$, genleşme sonucu oluşan boydaki değişimi, dT , sıcaklıktaki değişimi ifade etmektedir [19].

Şekil 2.4' te bazı refrakterlere ait lineer termal genleşme-sıcaklık davranışları sergilenmektedir. Bu davranışlar, malzemenin türüne göre oldukça farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin; Şekil 2.4' te de görüldüğü gibi, silika refrakter, 700 °C' ye kadar yüksek hızla genleşmektedir. Bu durum, silika refrakterin faz dönüşümü sırasında meydana gelen genleşmelerin bir sonucudur. Diğer refrakter türleri, 1400 °C' ye kadar % 0,5–2 arasında termal genleşmelere uğramaktadır [19, 20]



Şekil 2.4: Bazı refrakter tuğlaların termal genleşmeleri [18]

(1-magnezit, 2-krom-magnezit, 3-kromit, 4-silika, 5-zirkonyumoksit, 6 ve 7-Korund, 8-şamot, 9-silimanit, 10-zirkon, 11-silisyum karbür)

Termal Şok Direnci

Refrakterlerin, ani sıcaklık değişimlerine karşı mekanik direncini belirlediğinden, termal şok direnci, önemli bir özelliği karakterize etmektedir. Periyodik olarak tekrarlanan çevrimlerle termal şok altında refrakter tuğlanın kafes yapısı zedelenmekte, daha sonraki çevrimlerde yapıda çatlak oluşmakta veya parçalanmalar meydana gelmektedir. Termal şok direnci, refrakter malzemenin kimyasal bileşiminden, içerdiği gözeneğe, hammadde tane boyutundan, kristal yapısına kadar birçok özelliğe bağlıdır [19, 20].

Isı İletkenliği

Yüksek sıcaklıkların, özellikle refrakter malzemeler açısından bir başka önemi, ısı iletimi ile ilgili konulardır. Refrakterlerin ısı iletim özelliği; kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi, bileşimin mineralojik yapısı, toplam gözenek, gözenek büyüklüğü, pişme sıcaklığı ve tane yapısına bağlıdır [19].

Isı iletkenlik katsayısı $k = (q/A) \cdot (\Delta x / \Delta T)$ formülü ile ifade edilmekte olup birimi W/mK dir. Burada q; ısıyı, A; kesit alanını, Δx ; mesafeyi ve ΔT ; sıcaklık farkını göstermektedir [20].

2.5.3 Fiziksel Özellikler

Refrakter malzemeler, oda sıcaklığında elastik davranış göstermektedirler. Elastisite sınırına ulaştıklarında maksimum temel çekme gerilmelerin doğrultusunda çatlaklar oluşmakta ve daha sonra kopma meydana gelmektedir. Aşağıda refrakter malzemelerin önemli fiziksel özellikleri ve bunlara uygulanan deney yöntemleri açıklanmaktadır [2, 19].

Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluk

Gözenek, kimyasal dayanım, mukavemet, ısı iletimi ve termal şok gibi özelliklere etkileri bakımından refrakter malzemelerin belirlenmesi ve düşük tutulması istenen önemli bir parametresidir [21].

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

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

Çoğu durumda refrakterin yalnızca açık gözeneklerinin oranının bilinmesi önemli olmaktadır. DIN 51056' da esasları belirtildiği şekilde gerçekleştirilen yöntemde su ve refrakter birlikte kaynatılmaktadır. Böylece suyun refrakterin açık gözeneklerinden içeriye sızması sağlanmaktadır.

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

M_D : Su ile doymuş ağırlık (g)

M_K : Kuru ağırlık (g)

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

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

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

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

d_b : Bulk yoğunluk (g/cm^3)

ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (g/cm^3)

Soğukta Basma Mukavemeti

Soğukta basma mukavemeti, refrakterin basınç gerilmesine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olup, özellikle fırın tabanı ve tabana yakın bölgelerde kullanılan refrakter malzemelerde daha fazla önem kazanmaktadır [21].

Soğukta basma mukavemetine etki eden bir başka etken ise bağlayıcılarıdır. Zira bağlayıcı fazın sebep olduğu camlaşma sonucu soğukta basma mukavemeti ve termal şok direnci olumsuz yönde etkilenmektedir [21].

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

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

σ_{SBM} : Soğukta basma mukavemeti (MPa)

F : Kırılma anındaki yük (N)

A : Numunenin yük uygulanan yüzeyinin alanı (mm^2)

2.5.4 Kimyasal Özellikler

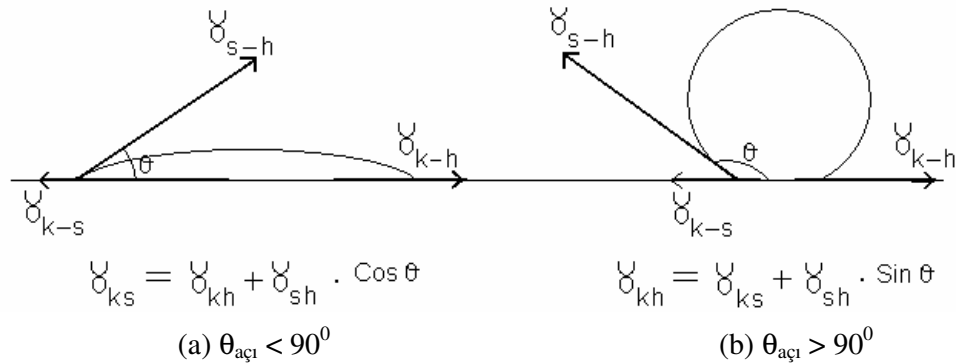
Refrakter malzemelerin fırın ortamındayken gaz, cüruf ve sıvı metalle yaptıkları reaksiyonların iyi anlaşılması bunların etkisinin azaltılmasının ön koşuludur. Cüruf direnci, bir refrakter malzemenin, gaz ve buhar fazı da dahil olmak üzere, her türlü kimyasal etkileşime karşı mukavemetini belirlemektedir. Refrakter tuğla ile temas eden aşındırıcı bileşiklerin kimyasal bileşimleri çok farklı olup, buna bağlı olarak korozyon süreçleri de farklılık göstermektedir [22].

Refrakterlerin cüruf ile etkileşimi genel olarak şu parametrelere bağlıdır: refrakter malzemenin bileşimi, cürufun bileşimi, sıvı cürufun viskozitesi ile ortam sıcaklığı. Ayrıca kimyasal karakter olarak ele alındığında, bazik karakterli refrakterlerin, bazik esaslı cüruflara ve asidik refrakterlerin ise asidik esaslı cüruflara daha dirençli oldukları bilinmektedir [23].

Refrakter astarın temasta olduğu sıvı cüruf tarafından korozyona uğratılması, üç safhadan geçerek meydana gelmektedir. Bunlar aşağıda açıklanmıştır [24].

Refrakter Yüzeyinin Cüruf Tarafından Islatılması

Refrakterlerin cüruf ile etkileşiminde ilk aşama, refrakterin cüruf tarafından ıslatılabilme özelliğidir. Şekil 2.5' de görüldüğü üzere, yüzey geriliminin meydana getirdiği temas açısına (θ) bağlı olarak ıslatılabilme olayında iki farklı durum söz konusudur.



Şekil 2.5: Sıvı cüruf, refrakter ve hava yüzey gerilimi ve arayüzey enerjileri arasındaki temas açısının şematik gösterimi; (a) Islatma, (b) Islatmazlık durumunu göstermektedir [25, 26].

γ_{ks} = katı – sıvı arasındaki arayüzey enerjisi (N/m)

γ_{kh} = katı – hava arasındaki arayüzey enerjisi (N/m)

γ_{sh} = sıvı – hava arasındaki yüzey gerilimi (N/m)

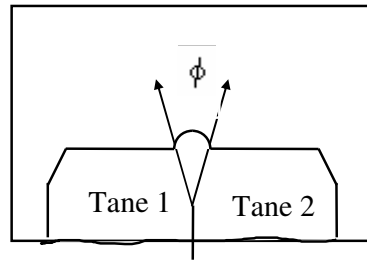
Temas açısının 90° ' den küçük olduğu durumda, sıvı cüruf, refrakter yüzeyi üzerinde yayılma gösterir ve refrakteri ıslatır. Cüruf korozyonunun gerçekleşmesi için önce bu ıslatmanın meydana gelmesi gerekmektedir ki; genelde sıvı-katı sistemlerinde böyle bir durum gözlenmektedir. Eğer temas açısı 90° 'den büyükse; cüruf, refrakter yüzeyi üzerinde damlalar şeklinde kalacak ve ıslatma olayı meydana gelmeyecek yani refrakter korozyonu az oranda gerçekleşecektir.

Cürufun Gözeneklere Dolması

Cüruf – refrakter ara yüzeyinde ıslatma gerçekleştikten sonra, sıvı cüruf, refrakterin yüzeyindeki açık gözeneklerden içeriye sızmaya başlar. Bu aşamada, refrakterin açık gözenek oranı ve boyutu önemli rol oynar ve gözenek oranı ile boyutu düştükçe cüruf etkileşimine direnç artar.

Cürufun Refrakter Taneleri Korozyonu

Refrakterin gözeneklerinden içeri sızan cürufun etkisinde, birbirlerine komşu iki refrakter tanesinin arasındaki aralığın açısal durumu belirleyici olmaktadır. Şekil 2.6' dan görüldüğü gibi, ara açısı (ϕ) küçüldükçe tanelerin arasına giren cüruf ile teması artacaktır. Ara açısının çok küçülmesiyle, cüruf iki tane arasına ince bir tabaka halinde girmiş olacak ve taneleri hızla birbirinden ayıracaktır.



Şekil 2.6: Ara açısının şematik gösterimi [25]

Refrakterlerin sıvı metal veya cüruf ile korozyonunu etkileyen parametrelerin başında sıcaklık gelmektedir. Sıcaklığın yükselmesi, cürufun viskozitesini düşürmesinin yanı sıra reaksiyonun hızını arttırarak etkileşimin hızlanmasına neden olmaktadır [27].

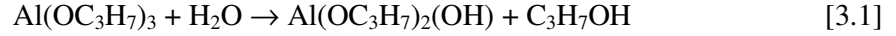
Cürufun kimyasal bileşiminin refrakter aşınmasında önemli bir yeri vardır. Aynı zamanda ergime sıcaklığını, ötektik noktaya doğru düşürecek bileşimler ve bünyede bulunan cüruf fazı etkisi yapan diğer oksitlerin miktarları da refrakter aşınmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Refrakter malzemelerin etkileri açısından bakıldığında, kimyasal karakterinin yanında gözenekliliği de önemli bir özelliktir. Yüksek gözenekli tuğlalardan örülen bir astarın bünyesine sıvı metal veya cüruf hızla nüfuz eder ve reaksiyon yüzeyi malzemenin derinliklerine ilerler. Bu nedenle refrakter malzemenin üretiminde gözenekliliğin azaltılması için tane iriliği dağılımının optimize edilmesi gerekmektedir. Bunun için, iri tanelerle ince taneler karıştırılarak granülasyon etkisiyle yüksek paketlenme sağlanmaya çalışılmaktadır [27].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 GRAFİTİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA KAPLANMASI

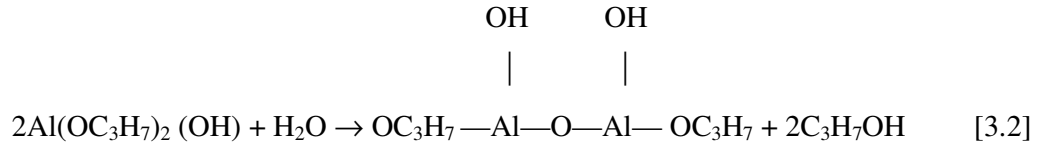
3.1.1 Solün Hazırlanması

Alümina kaynağı başlangıç alkoksit malzemesi olarak, toz halindeki AIP (alüminyum izopropoksit ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) Aldrich, $\geq \% 98$) kullanılmıştır. Sol-Jel yöntemiyle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eldesi için literatürde tavsiye edilen yöntemle araştırmaya başlanılmıştır. Bunun için 15:0,1 (saf su: alüminyum izopropoksit) mol oranına göre, 4 boyunlu 1000 ml hacmindeki reaktörde, manyetik karıştırıcı ısıtıcıyla $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılmış 270 ml saf su içinde 20,4 g alüminyum izopropoksit 30 dak. süre ile karıştırılarak çözündürülmüştür. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir [6,13]:



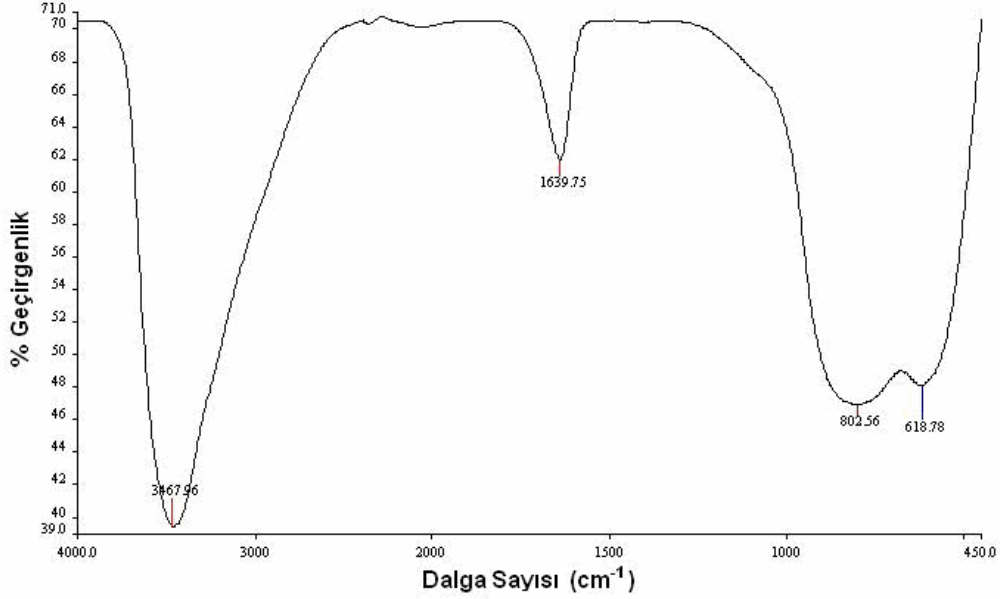
Sonra peptizleşmenin gerçekleşmesi için $\% 10$ 'luğa seyreltilen HCl (Merck, $\% 37$) ilave edilmiş ve $\text{pH}=3$ 'e ayarlanmıştır. Ardından sol, 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Literatürde [6], bu şekilde bahsedilmesine rağmen arzulanan çözünmeyle saydam bir çözelti elde edilememiş, AIP taneleri dibe çökelmiştir.

Bu aşamada, çözünmeyi sağlamak için pratik arayışa girilmiş ve asit (HCl) miktarı artırılarak çözünme izlenmeye alınmıştır. Saydam bir çözelti elde edildiğinde, çözeltinin pH 'ı 2,3 olarak ölçülmüştür. Peptizasyon aşamasının kimyasal reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir:



Elde edilen böhmitik solün jelleşmesi için etüvde $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 8 saat bekletilmiştir. Sonra jel numunesi, sıcaklık kontrollü Sistem Teknik (540-95-07) model fırında $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$

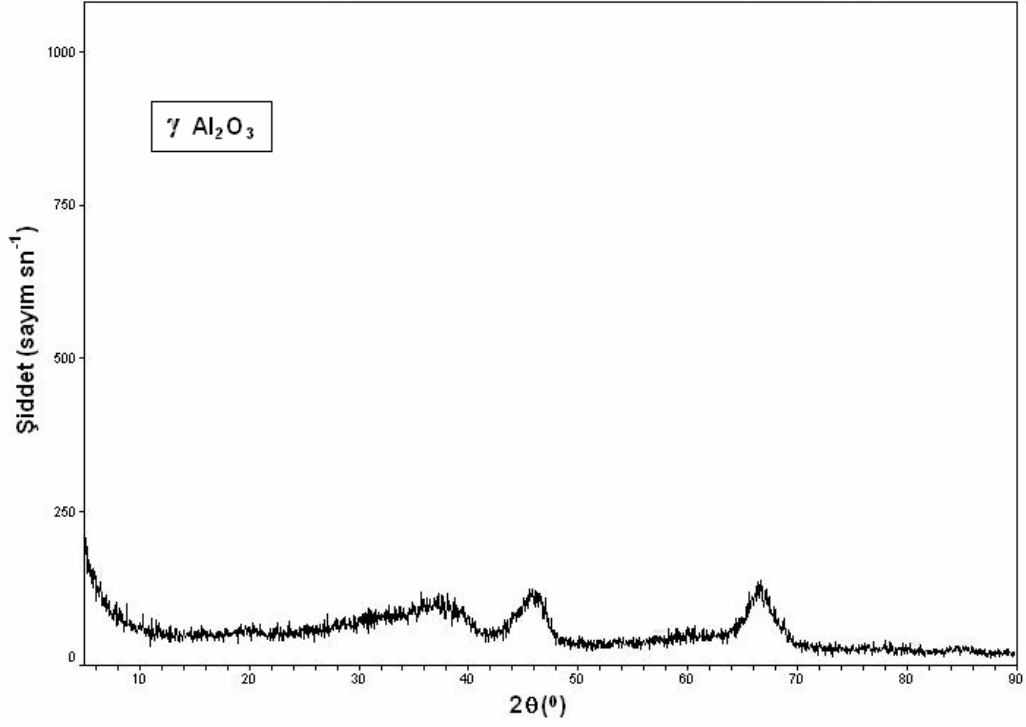
ısıtma hızıyla 550 °C' ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3 saat tutulmuştur. Ardından beklendiği gibi, γ - Al₂O₃ elde edilip edilemediğini belirlemek için FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. Kullanılan FTIR cihazı ATI Unicam Mattson 1000 markadır.



Şekil 3.1 : 550 °C' de 3 saat bekletilmiş jelin FTIR analizinin sonucu

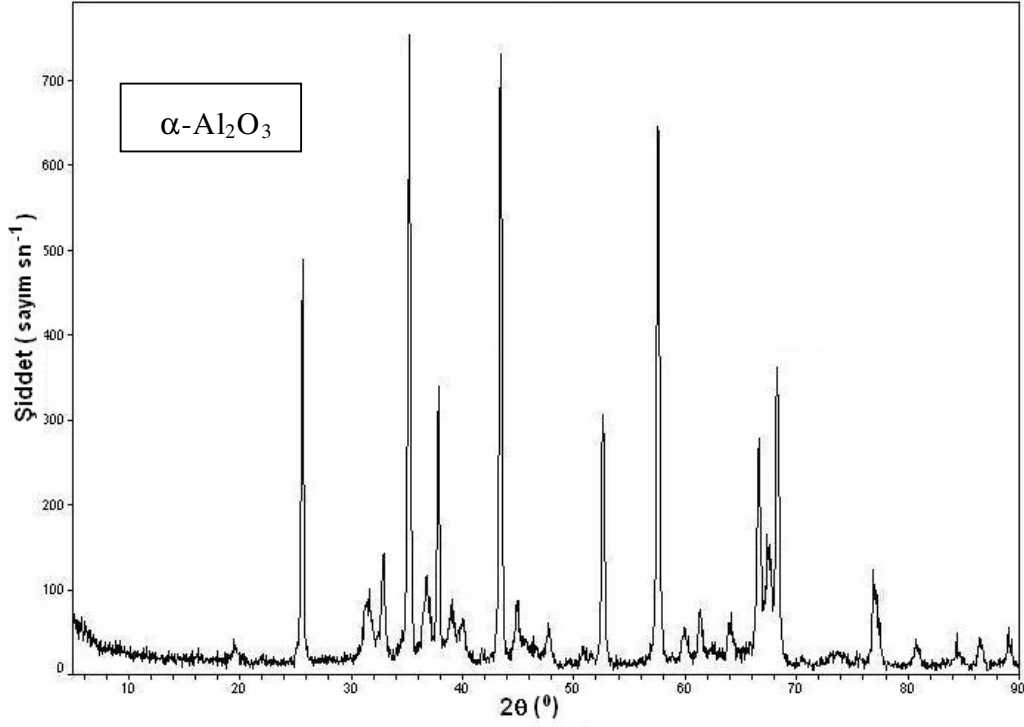
Analiz sonucunda, 3468 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹ dalga sayılarında bulunan piklerin O – H bağlarına, 803 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin Al – O – Al bağlarına ve 619 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan pikin ise Al – O bağlarına ait olduğu tespit edilmiştir [28].

XRD analizi ise, Cu - K_α monokromatik ışını kullanılarak Rigaku D/Max – 2200 / PC marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2'de analiz sonucu verilmektedir. Görüldüğü gibi yapı beklendiği gibi amorf olup, belirgin pikler γ - Al₂O₃'yü işaret etmektedir.



Şekil 3.2: 550 °C' de 3 saat bekletilmiş jelin XRD analiz sonucu (PDF: 4-875)

Ardından nihai hedef olan α -Al₂O₃'ya dönüştürmek için bu numune, sıcaklık kontrollü, SFL marka HTCF 940A model laboratuvar tipi fırında 10 °C/dak ısıtma hızı ile 1300 °C' ye ısıtılmış, burada 1 saat bekletildikten sonra soğuması sağlanmıştır. Numunenin son haline yapılan XRD analizi sonucu Şekil 3.3' te sergilenmektedir. Görüldüğü gibi, çalışmalar sonucu Sol-Jel tekniği ile alkoksitten başlayarak, nihai ürün olan α -Al₂O₃'nın üretilebildiği belirlenmiştir.



Şekil 3.3: 1300 °C' de 1 saat bekletilmiş jelin XRD analiz sonucu (PDF: 74-1081)

3.1.2 Alümina ile Kaplanmış Grafit Jelinin Hazırlanması

Refrakter numunelerde kullanılmak üzere alümina kaplanmış grafit üretmek amacıyla; Bölüm 3.1.1'de açıklandığı gibi böhmitik sol üretimi için 650 ml destile su 90 °C' ye ısıtılmış ve 50 g alüminyum izopropoksit ilave edilerek çözündürülmüştür. pH=2,3'e ayarlamak üzere çözeltiliye 26 ml % 10'luk HCl ilave edilmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen saydam çözelti, 400 g kadar tabakalı yapıdaki grafitle 15 dak. süre ile karıştırılarak grafit yüzeyleri ıslatılmaya çalışılmıştır. < 200µm tane iriliğine sahip grafit hammaddesi, ≥ %95 C içermekte olup, Çin orijinlidir.

Böhmitik sol kaplanmış grafit karışımı, solün jelleşmesi için etüvde 120 °C'de 8 saat bekletilmiştir. Elde edilen alümina jeli ile kaplanmış grafit, 2 °C/dak ısıtma hızıyla 550 °C' ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3 saat tutulmuştur.

3.2 DÖKÜLEBİLİR REFRAKTER NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI

Numunelerde kullanılan temel hammaddeler; iri – yassı alümina kristallerine sahip Almasis (eski adıyla Alcoa) ürünleri; T60 kalitesinde tabular alümina, A 1000 SG kalitesinde reaktif alümina, akışkanlığı artırmak amacıyla mikrosilika, hidratlaşabilir alümina ve bağlayıcı olarak da CA – 14 W kalite kalsiyum alüminat çimento ile Çin orijinli doğal tabakalı grafit (\geq %95 C) hammaddeleridir. Tablo 3.1’ de tabular alümina (T60), reaktif alümina (A 1000 SG) ve kalsiyum alüminat çimentonun (CA – 14 W) kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 3.1: Tabular alümina, reaktif alümina ve çimentonun kimyasal bileşimleri (Ağ-%)

HAMMADDE	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
Tabular alümina (T60)	> 99,40	---	< 0,08	< 0,09	< 0,02	< 0,04
Reaktif alümina (A 1000 SG)	99,84	0,03	0,02	0,03	0,02	0,06
Çimento (CA – 14 W)	71 - 73	0,20	26 - 28	0,30	0,15	0,25

Kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları ve numune içinde kullanım oranları Tablo 3.2’ de verilmiştir. Burada; A, grafit katkısı içermeyen düşük çimentolu dökülebilir refrakteri, B-C-D, sırasıyla ağırlıkça % 3, 6, 9 grafit katkılı düşük çimentolu dökülebilir refrakterleri ve E-F-G ise sol-jel yöntemiyle alümina kaplanmış, sırasıyla ağırlıkça % 3, 6, 9 grafit katkılı aynı tip düşük çimentolu dökülebilir refrakterleri ifade etmektedir.

Tablo 3.2: Hammadde tane boyut dağılımları ve kullanım oranları

HAMMADDELER	Tane boyutu dağılımı	A	B	C	D	E	F	G
		(% Ağ.)						
Tabular alümina	1 – 5 mm	45	45	45	45	45	45	45
	0,2 – 1 mm	19	16	13	10	16	13	10
	0 – 0,2 mm	11	11	11	11	11	11	11
Reaktif alümina	0 – 0,02 mm	13	13	13	13	13	13	13
Hidratlaşabilir alümina	---	5	5	5	5	5	5	5
Mikrosilika	0 – 0,06 mm	5	5	5	5	5	5	5
Çimento	0 – 0,045 mm	2	2	2	2	2	2	2
Grafit	0 – 0,2 mm	0	3	6	9	0	0	0
Al ₂ O ₃ kaplanmış grafit	---	0	0	0	0	3	6	9
Su	---	5,4	7,0	8,9	10,4	6,6	7,9	10,0

Hobart tipi mekanik karıştırıcı içinde önce kuru olarak karıştırılan numunelere ardından Tablo 3.2' de belirtilen oranlarda su ilave edilerek yaklaşık 5 dak. kadar daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, kaplanmamış grafit içeren numunelerin tümünde, dökülebilir hale gelmesi için gereksinim duyduğu su miktarı, kaplanmış numunelere göre daha fazla olmuştur. Örneğin; grafit içermeyen dökülebilir numunesi A için harcanması gereken su miktarı baz alındığında, % 6 kaplanmamış grafit içeren C'nin karıştırılmasında, % 65 daha fazla su kullanırken, % 6 kaplanmış grafit katkılı F'de bu oran, % 46'ya düşürülmüştür. Bu durum, hidrofobik grafitin alümina ile kaplanması sonucu, su-ıslatılabilirliğinin geliştirilebildiğini göstermektedir.

Döküme hazır hale getirilen düşük çimentolu dökülebilir refrakter harcı, 50x50x50mm boyutlarında hazırlanmış ve 3000 devir/dak. titreşim hızına sahip olan masaya sabitlenmiş metal kalıba dökülmüş ve 4 dak. süreyle titreşim uygulanmıştır. Döküm sonrası kalıplar, oda sıcaklığında bekletilerek harcın katılarak betonlaşması sağlanmıştır. Daha sonra etüv içinde 105 °C' de 24 saat bekletilerek tam kuruması sağlanmıştır. Ardından numuneler, sıcaklık kontrollü, maksimum 1800 °C' ye çıkabilen SFL marka HTCF 940A model laboratuvar tipi fırında, 10 °C/dak hızla 1600 °C' ye

ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Numunelerin kimyasal bileşimleri (Ağ. %)

% Ağırlıkça	A	B	C	D	E	F	G
Al ₂ O ₃	93,50	90,50	87,50	84,50	90,50	87,50	84,50
C	0,00	3,00	6,00	9,00	0,00	0,00	0,00
C + Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	3,00	6,00	9,00
SiO ₂	4,83	4,83	4,83	4,83	4,83	4,83	4,83
MgO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
CaO	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Fe ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Na ₂ O + K ₂ O	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40

Açık gözeneklilik, su emme, bulk yoğunluk ve soğukta basma mukavemeti gibi fiziksel testler için 50x50x50mm boyutlarında kübik, cüruf korozyonu testi için ise aynı boyutta fakat potalı numuneler hazırlanmıştır.

3.3 AÇIK GÖZENEK, SU EMME ve BULK YOĞUNLUK TAYİNİ

Bir kenarı 50mm uzunluğunda küp şeklindeki numunelerin açık gözenek ve su emme oranını belirlemek için DIN 51056 [29] normuna uygun deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kuru ağırlıkları tartılan numuneler, su dolu bir kap içerisine konarak 4 saat kaynatılmıştır. Kaynatma sonrasında, su ile doymuş ağırlıkları alınmıştır. Daha sonra, numunelerin suya daldırıldıkları haliyle ölçülen askı ağırlıkları tartılmış ve kaydedilmiştir. Deneylerde her numune tipinden üçer örnekle çalışılmış ve ortalama değerleri dikkate alınmıştır. Açık gözeneklilik ve su emme oranları, Eşitlik 2.2 ve 2.3’e göre hesaplanmıştır.

Numunelerin bulk yoğunlukları, DIN 51065 [30] normuna uygun olarak Eşitlik 2.4’e göre hesaplanmıştır.

3.4 SOĞUKTA BASMA MUKAVEMETİ (SBM) TAYİNİ

Refrakterlerin soğukta basma mukavemeti için A, B, C, D, E, F ve G numunelerinden üçer adet alınmış ve DIN 51067 [31] standardına uygun olarak oda sıcaklığında Eşitlik 2.5'e göre belirlenmiştir. Testler Atom Teknik marka 200 t maksimum yükleme kapasiteli basma cihazında yapılmıştır.

3.5 CÜRUF – REFRAKTER KOROZYON TESTİ

Üretilen dökülebilir refrakter numunelerinin cüruf dayanımının nasıl gerçekleştiğini görmek ve oluşacak korozyonun mekanizmasını ortaya koymak için Pota Yöntemi diye bilinen DIN 51069 Bölüm 2 [32] standardına uygun olarak cüruf – refrakter korozyon testi uygulanmıştır.

Cüruf olarak, Erdemir A.Ş. çelikhanesinden temin edilmiş pota cürufu kullanılmıştır. Deneylerde, cüruf etkinliğini arttırmak için öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Agat havanda öğütüldükten sonra, 100 µm elekten elenmiş ve elek altı kullanılmak üzere ayrılmıştır. Cürufun kimyasal bileşimi Tablo 3.4' te verilmiştir. Görüldüğü gibi, baziklik oranı yüksek bir cürufu çalışılmıştır. Baziklik oranı = 3,11'dir.

Tablo 3.4: Pota çeliği cürufunun kimyasal bileşimi (%Ağ.)

FeO + Fe₂O₃	17,66	P₂O₅	0,617
SiO₂	14,32	S	0,221
MnO	4,62	Na₂O	0,001
Al₂O₃	14,02	K₂O	0,107
CaO	32,87	TiO₂	0,483
MgO	7,01	Cr₂O₃	0,114

Dökülebilir pota refrakteri numuneleri, içlerine cüruf şarjı yapılmış olarak, sıcaklık kontrollü, maksimum 1800 °C'ye çıkabilen SFL marka HTCF 940A model laboratuvar

tipi fırında 10 °C/dak. hızla 1600 °C' ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. DIN 51069'da belirtildiği gibi; cürufle etkileşmiş dökülebilir refrakter numuneleri, elmas kesici yardımıyla aksel olarak kesilerek cüruf yayınma alanları ortaya çıkarılmıştır.

Makro düzeyde göz ile ilk muayenenin ardından, cüruf yayınma miktarlarının kantitatif analizi için cüruf – refrakter korozyon yüzeyleri bilgisayar ortamına alınmıştır. Bunun için, HP ScanJet 3970 model tarayıcıdan yararlanılmış ve cüruf yayınma yüzeyleri, bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Daha sonra MVH-ImagePCv7 [33], görüntü analizi yazılımının kullanımıyla, renk farkına dayalı olarak, yüzeydeki cüruf yayınım alanlarının analizleri yapılmıştır.

Makro analizin ardından, mikroskobik incelemeye geçilmiştir. Cürufun, çelik çalışma sıcaklıklarında refraktere olan korozif davranışını irdelemek amacıyla numunelerin cüruf yayınma yüzeyleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Jeol JSM 5910 LV) ile incelenmiştir. Ayrıca bu bölgedeki elementel dağılımı belirlemek amacıyla da enerji dağılımlı X-ışını spektrometre (EDX) (Jeol JSM 5910 LV) analizleri yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLER

4.1.1 Numunelerin Açık Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluk Sonuçları

Grafit katkısı içermeyen düşük çimentolu dökülebilir refrakterin (A), ağırlıkça % 3, 6, 9 grafit katkılı düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin (B-C-D) ve sol-jel yöntemiyle alümina kaplanmış ağırlıkça % 3, 6, 9 grafit katkılı düşük çimentolu dökülebilir refrakterlerin (E-F-G) açık gözenek, su emme ve bulk yoğunluk sonuçları sırasıyla Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Dökülebilir refrakterlerin Açık Gözenek, Su emme ve Bulk yoğunluk sonuçları

Numune Adı	Açık Gözenek (%)	Su Emme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A	16,06	5,23	3,66
B	20,28	7,08	3,59
C	26,98	10,31	3,58
D	29,30	11,59	3,58
E	18,11	6,23	3,61
F	25,90	9,72	3,59
G	30,35	12,22	3,57

4.1.2 Soğukta Basma Mukavemeti (SBM) Sonuçları

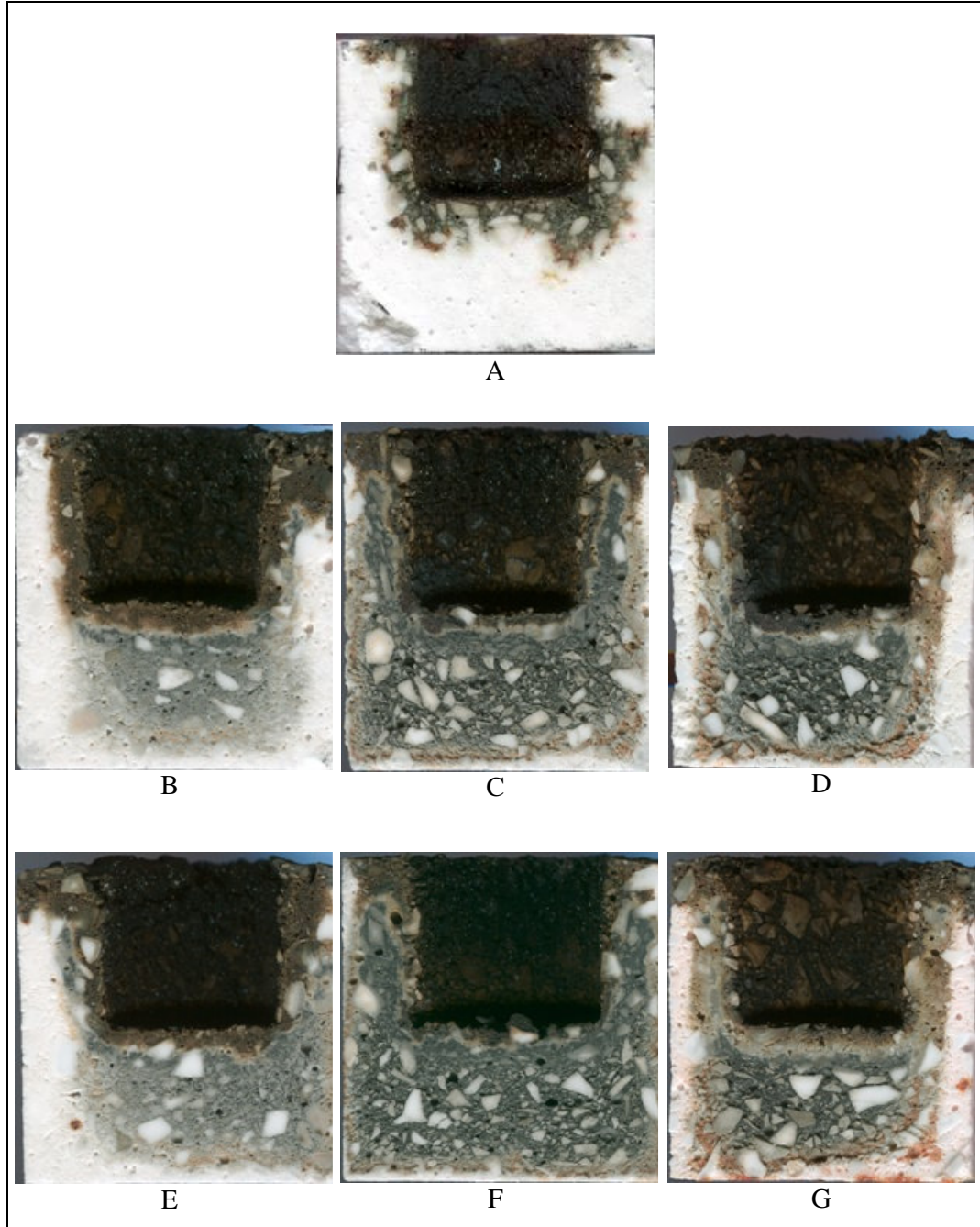
Dökülebilir refrakterlere (A, B, C, D, E, F ve G) ait Soğukta Basma Mukavemeti sonuçları, Tablo 4.2’de sergilenmiştir.

Tablo 4.2: Dökülebilir refrakterlerin Soğukta Basma Mukavemeti sonuçları

Numune	A	B	C	D	E	F	G
SBM (MPa)	128,00	79,40	29,50	18,00	84,80	40,50	17,40

4.2 CÜRUF – REFRAKTER KOROZYON TESTİ SONUÇLARI

Numunelerin korozyona uğramış bölgelerini gösteren arayüzey fotoğrafları Şekil 4,1' te gösterilmiştir.



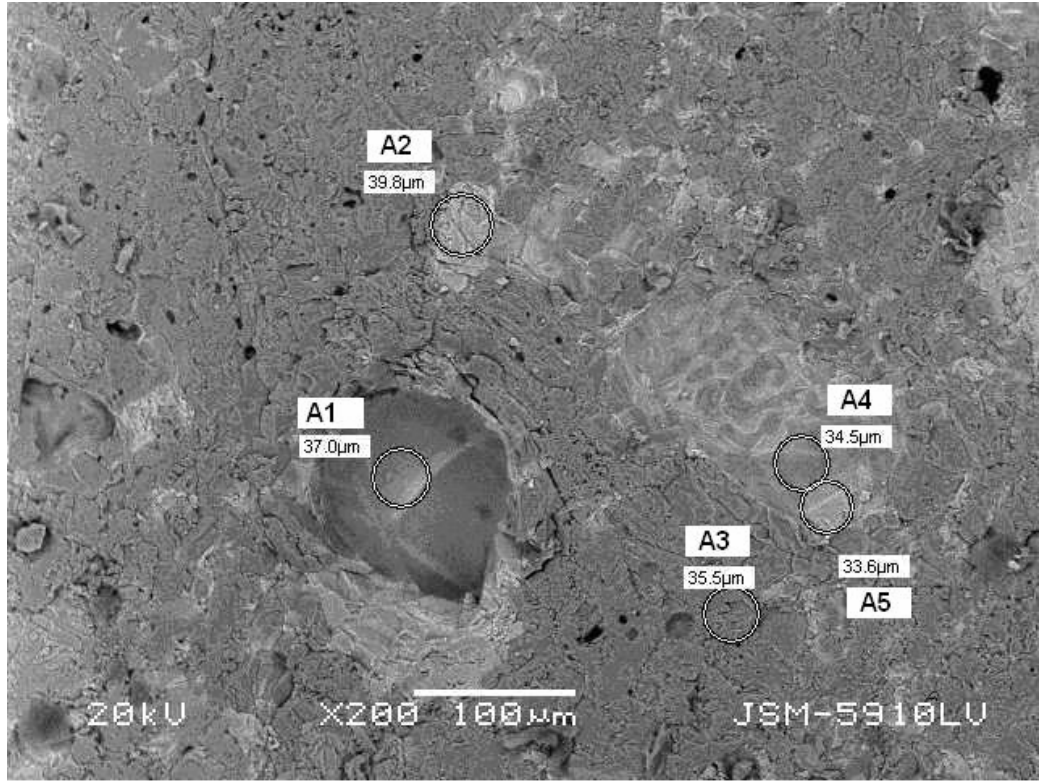
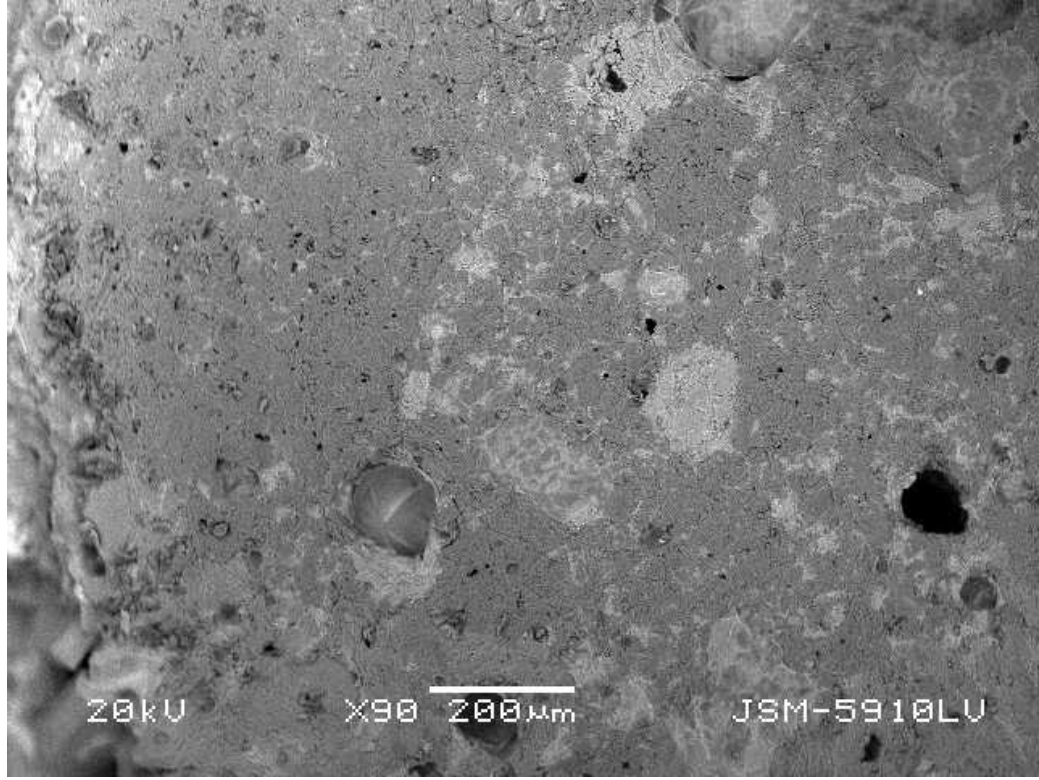
Şekil 4.1: Dökülebilir refrakterlerin korozyona uğramış arayüzey bölgelerinin fotoğrafları

Numunelerin arayüzeyindeki cüruf yayınma alanlarının toplam alana oranı Tablo 4.3' te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Dökülebilir refrakterlerdeki cüruf yayınımmı (%)

Numune	A	B	C	D	E	F	G
% Cüruf Yayınma Alanı	23,30	22,84	16,41	17,67	20,03	12,34	11,41

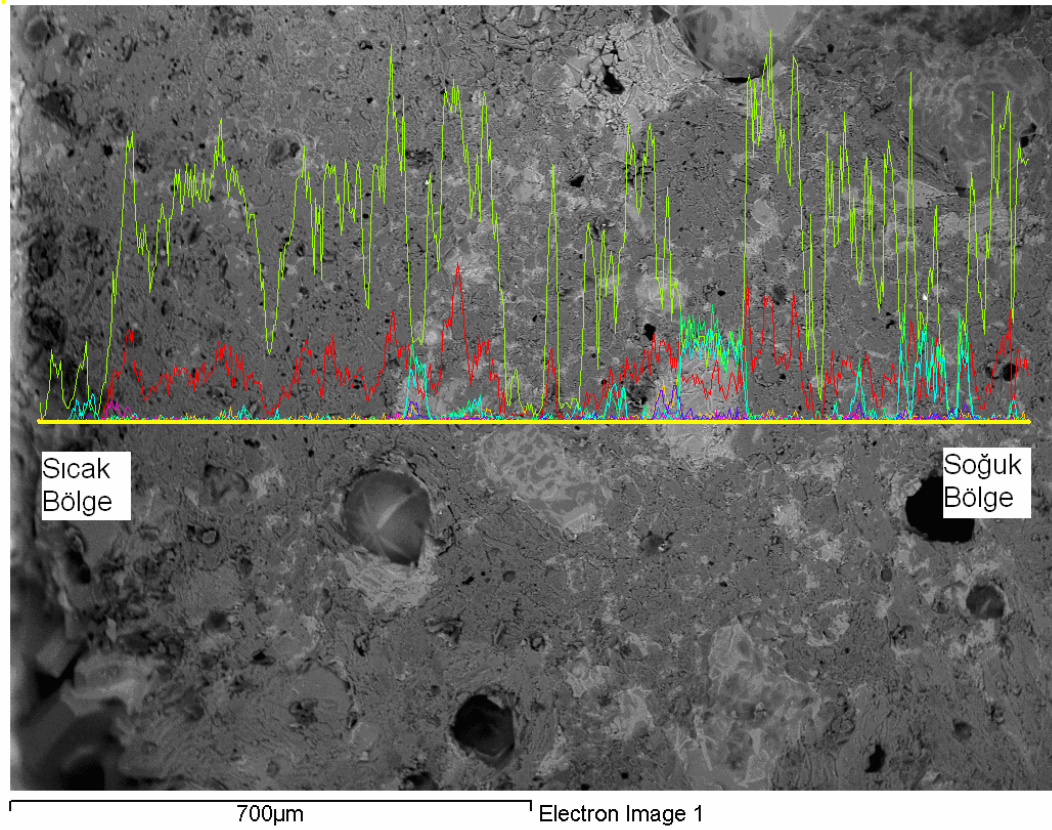
A numunesinin cürufla etkileşim bölgesinin SEM görüntüsü, bu bölgedeki farklı noktaların EDX analizleri ve sıcak bölgeden iç kısma doğru çizgisel analizi Şekil 4.2, Tablo 4.4 ve Şekil 4.3' de gösterilmiştir. C numunesinin; Şekil 4.4, Tablo 4.5 ve Şekil 4.5' de ve F numunesinin ise; Şekil 4.6, Tablo 4.6 ve Şekil 4.7' de verilmiştir.



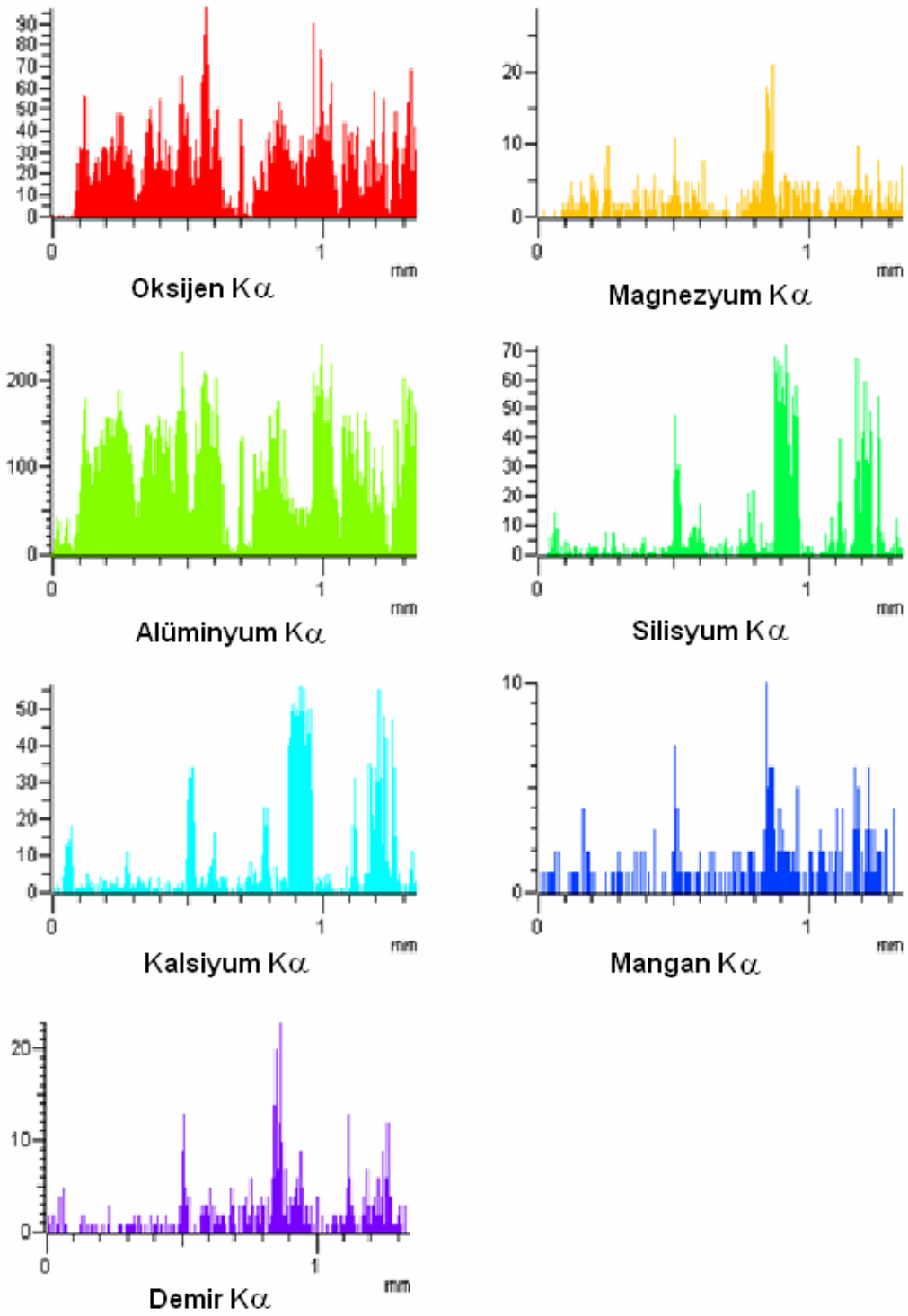
Şekil 4.2: A numunesine ait korozyona uğramış bölgenin ve EDX analizi yapılan noktaların SEM görüntüsü (X90 ve X200)

Tablo 4.4: A numunesine ait EDX nokta analizi sonuçları

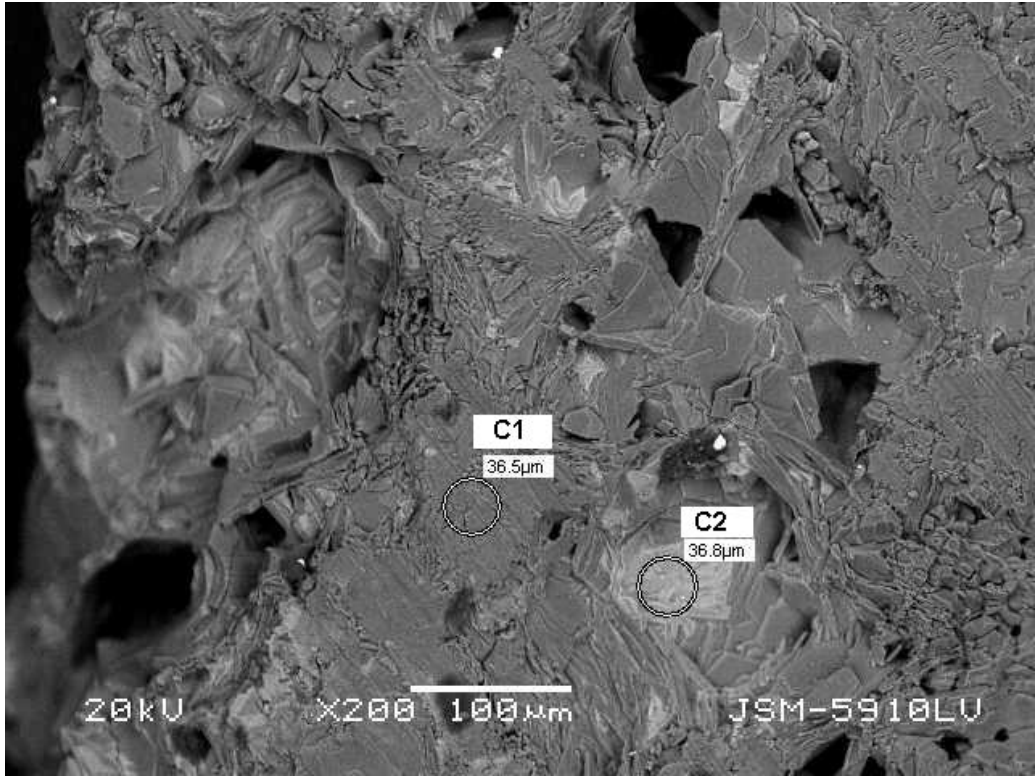
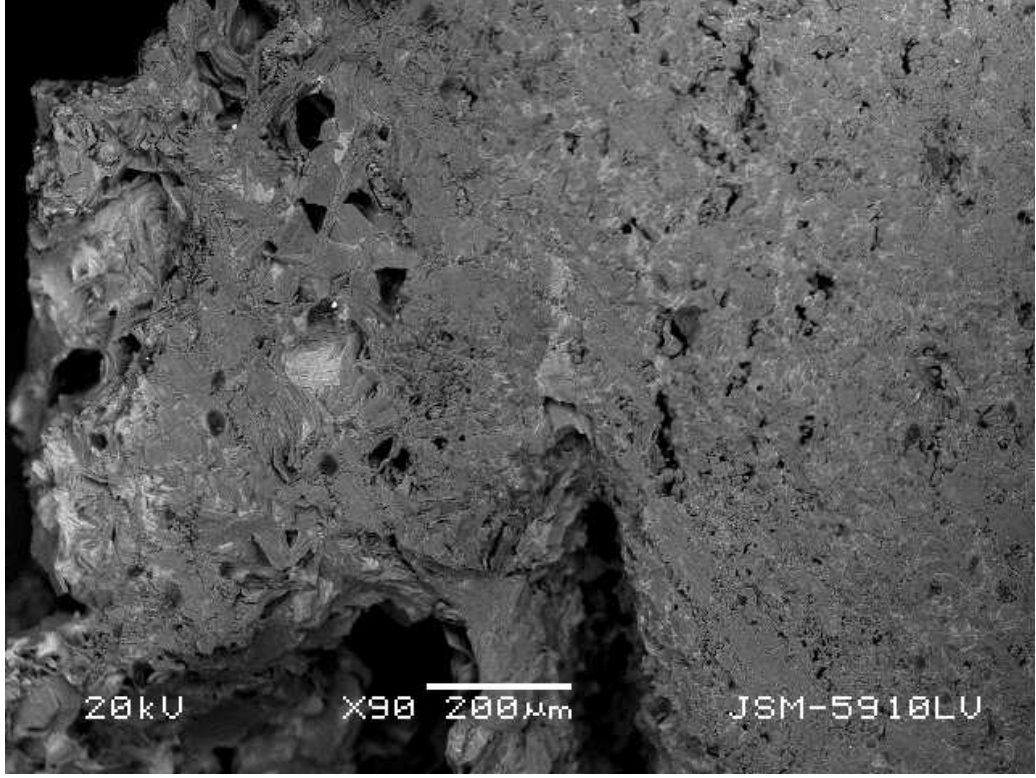
% Ağırlıkça	A1	A2	A3	A4	A5
O	37,44	45,26	46,18	51,68	50,22
Mg	0,53	0,30	---	---	0,32
Al	12,67	12,96	53,82	47,22	13,40
Si	8,30	16,75	---	---	16,35
Ca	7,14	20,97	---	---	16,62
Mn	3,50	1,27	---	---	1,29
Fe	30,42	2,48	---	1,10	1,80



Şekil 4.3: A numunesine ait EDX çizgisel analiz yapılan bölgenin SEM görüntüsü



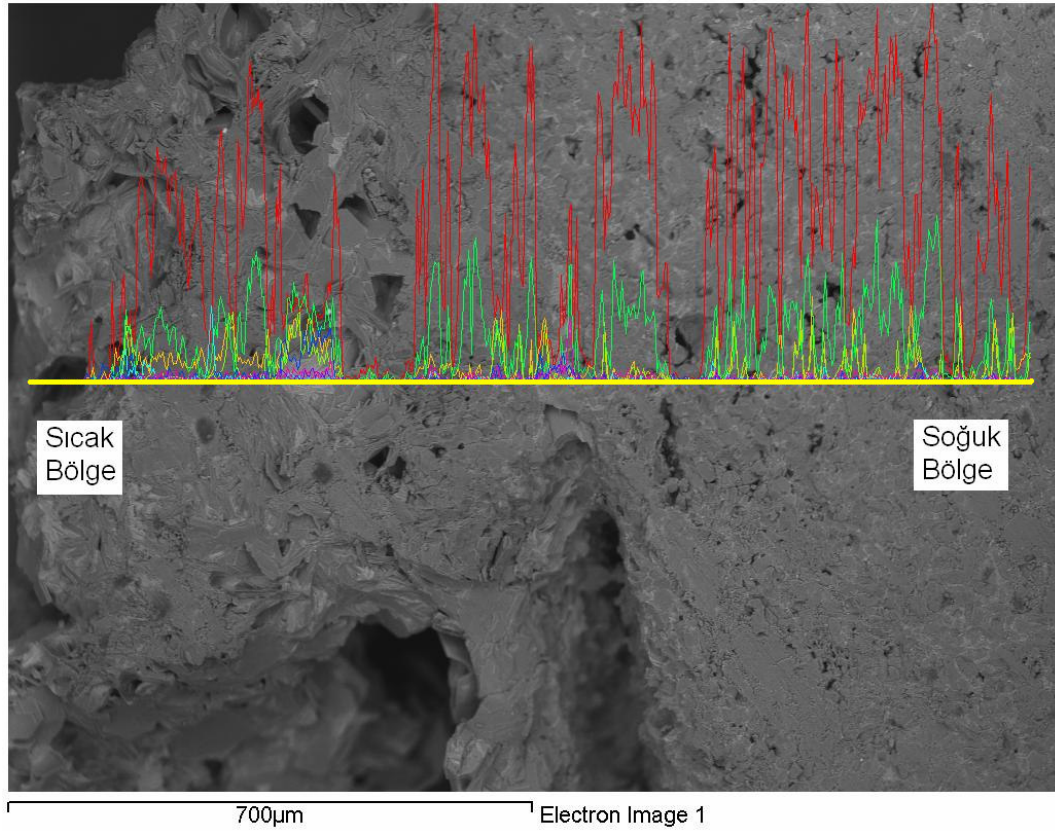
Şekil 4.4: A numunesine ait EDX çizgisel analiz sonucu



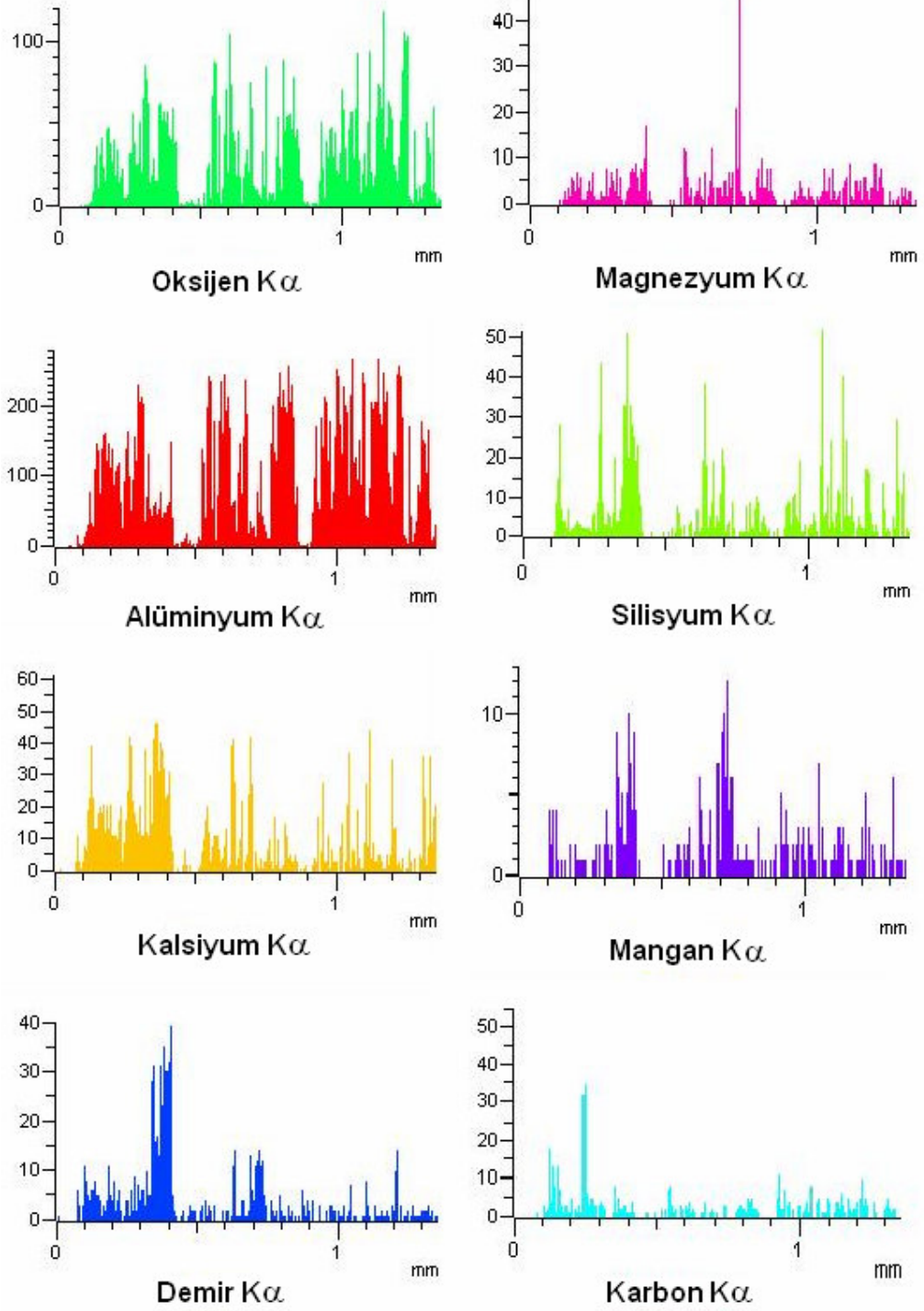
Şekil 4.5: C numunesine ait korozyona uğramış bölgenin ve EDX analizi yapılan noktaların SEM görüntüsü (X90 ve X200).

Tablo 4.5: C numunesine ait EDX nokta analizi sonuçları

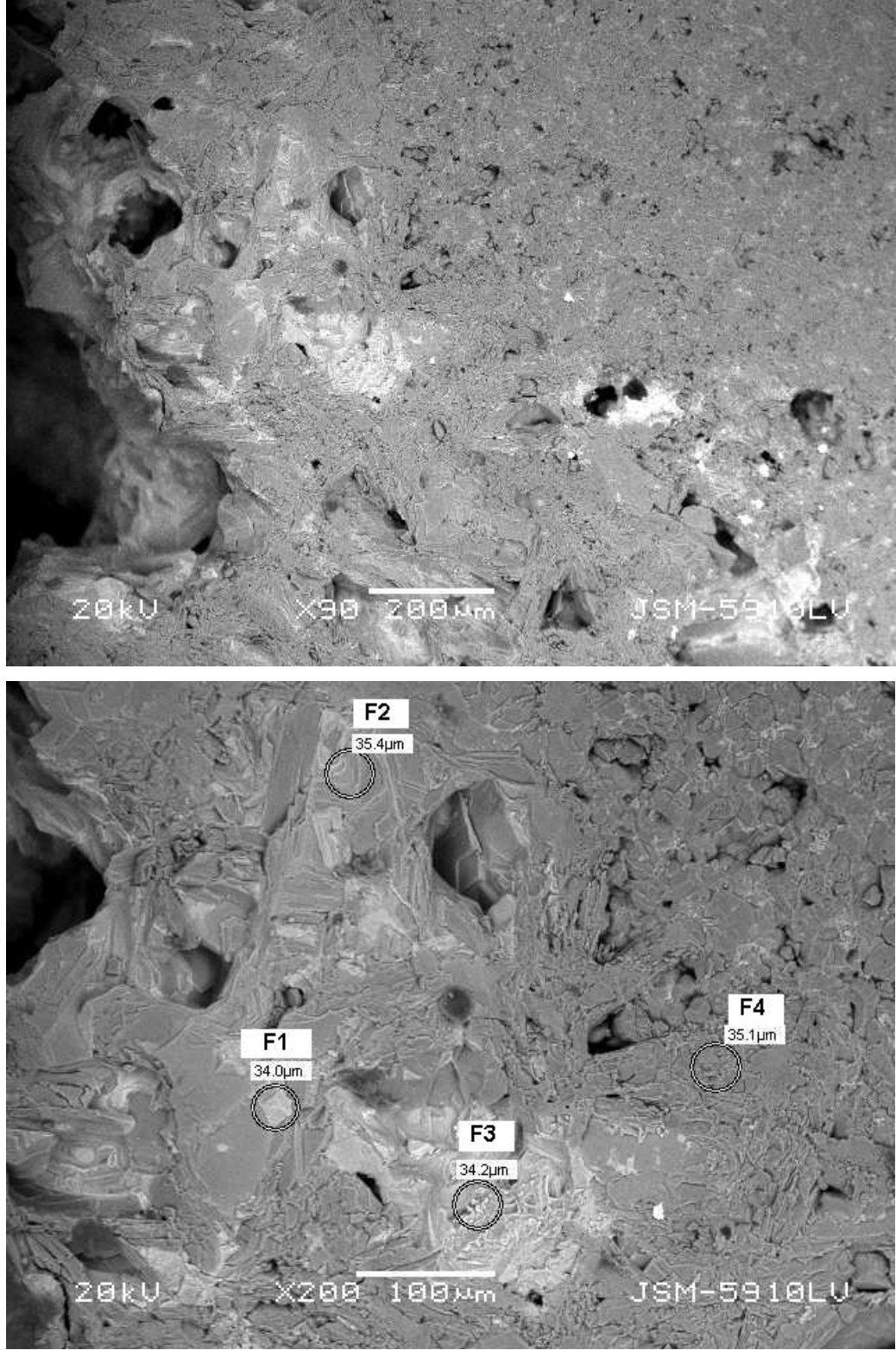
% Ağırlıkça	C1	C2
C	9,61	3,58
O	46,48	42,27
Mg	0,38	1,62
Al	35,16	14,05
Si	0,88	5,49
Ca	5,11	8,39
Mn	---	3,47
Fe	2,38	21,12



Şekil 4.6: C numunesine ait EDX çizgisel analiz yapılan bölgenin SEM görüntüsü



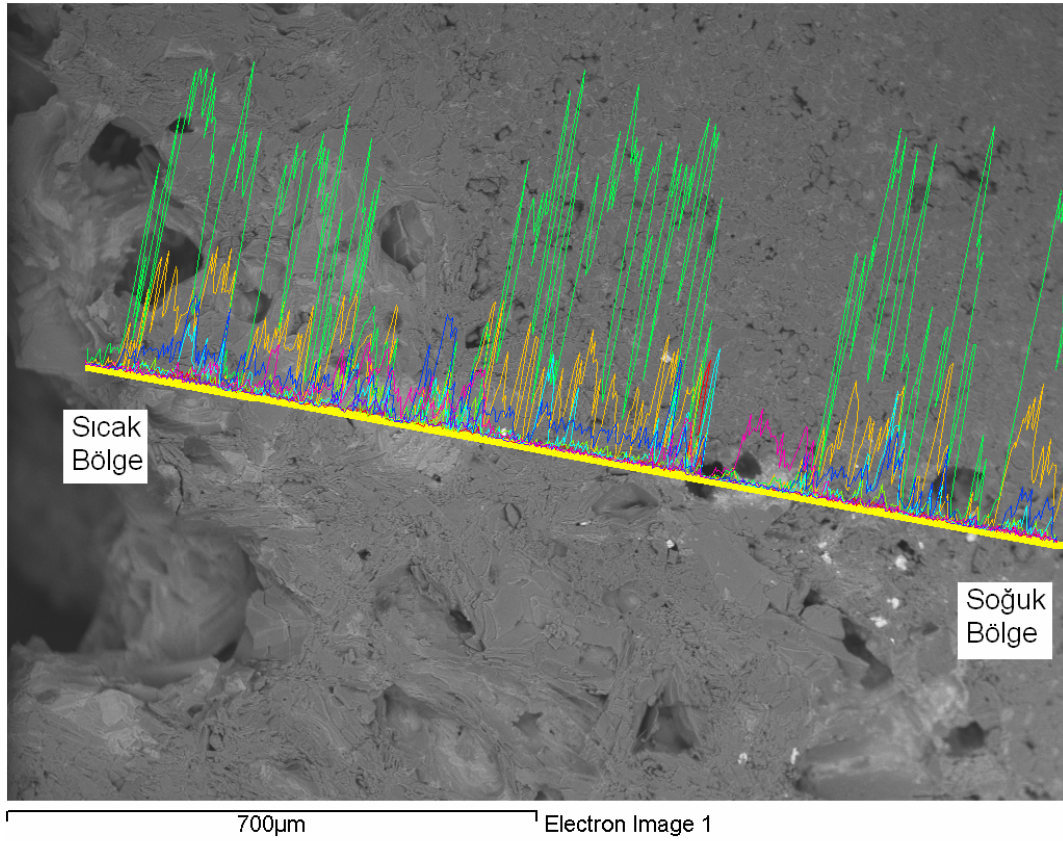
Şekil 4.7: C numunesine ait EDX çizgisel analiz sonucu



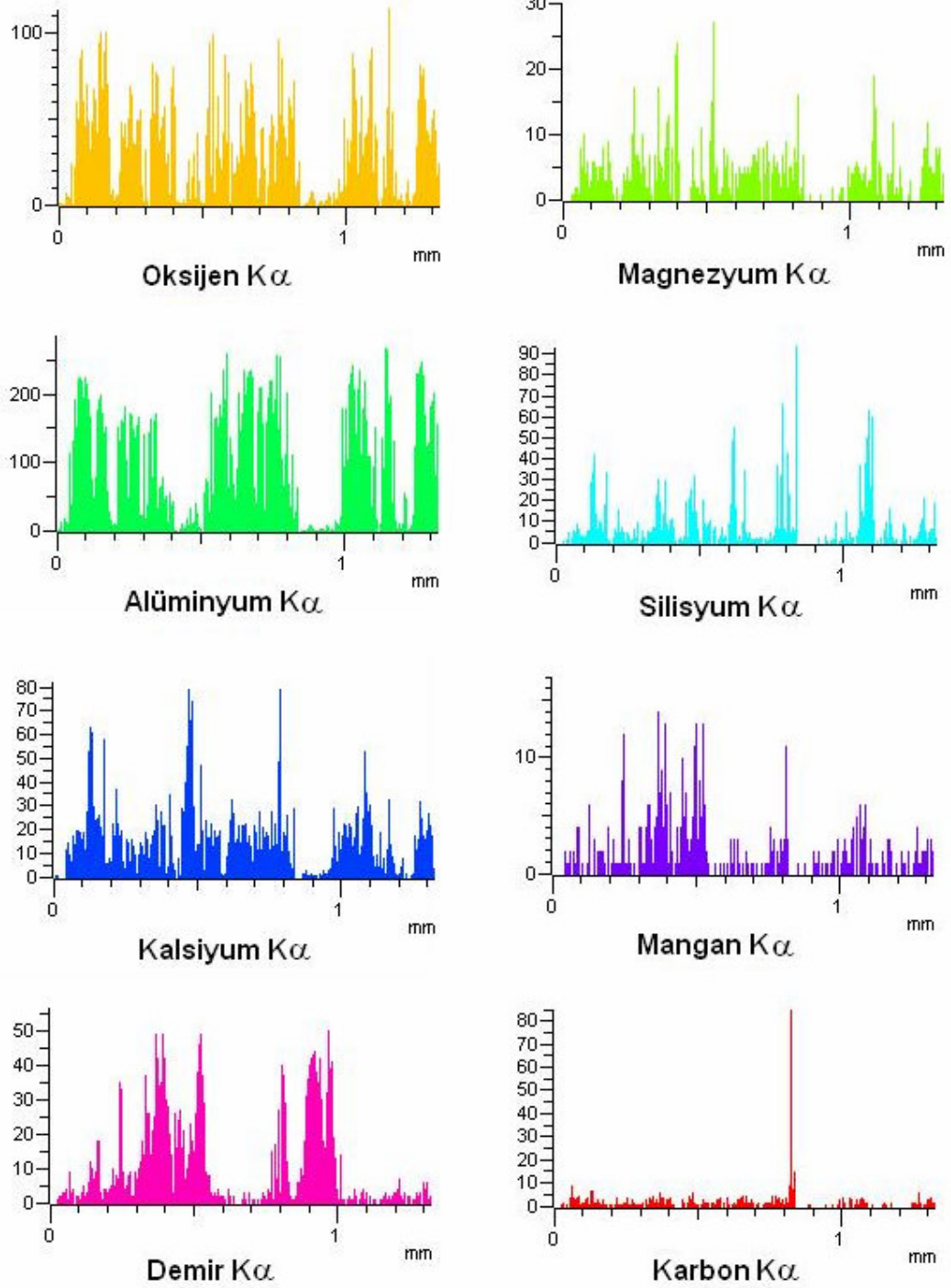
Şekil 4.8: F numunesine ait korozyona uğramış bölgenin ve EDX analizi yapılan noktaların SEM görüntüsü (X90 ve X200).

Tablo 4.6: F numunesine ait EDX nokta analizi sonuçları

% Ağırlıkça	F1	F2	F3	F4
C	4,12	4,54	3,58	5,70
O	33,63	45,51	35,87	48,45
Mg	1,81	0,81	1,40	---
Al	15,42	15,08	7,75	42,54
Si	4,48	5,90	5,49	---
Ca	9,24	15,21	17,40	3,31
Mn	2,67	1,93	3,69	---
Fe	28,62	11,01	24,82	---



Şekil 4.9: F numunesine ait EDX çizgisel analiz yapılan bölgenin SEM görüntüsü



Şekil 4.10: F numunesine ait EDX çizgisel analiz sonucu

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde malzeme kalitelerindeki ve uygulamalarındaki önemli gelişmeler sonucu, çelik üretim proseslerinde dökülebilir refrakterlerin kullanımı, sergilediği üstün özellikler nedeniyle yaygınlaşmaktadır. Bu tip refrakterlerin cürufıyla temas bölgelerinde de güvenle kullanılabilmesi için cürufa karşı dayanıklılığının artırılması gereklidir. Bu çalışmada grafitin dökülebilir refrakterlere farklı oranlarda ilavesinin refrakterlerin fiziksel ve cürufa karşı dayanım özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Aşağıda sol-jel tekniğiyle grafitin alümina ile kaplanması, refrakterlerin hazırlanışı sırasındaki parametrelerin kontrolü ile fiziksel ve kimyasal korozyon özellikleri, yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ışığında irdelenmektedir.

Sol-jel yöntemiyle alümina jelinin hazırlanması aşamaları, hassasiyetle takip edilmeyi gerektirmektedir. Zira, alkosit:su:asit dengesi kritik olup, literatürdeki çeşitli örneklerde verilen yol haritasının sonuca götürdüğü teyit edilmesine karşın, kullanılan malzeme oranlarının aynı eşdeğerliliği sergilemediği görülmüştür. Literatür bilgisine dayalı yürütülen ilk etap çalışmalarda asit miktarının yetersiz olması sebebiyle saydam bir çözelti elde edilememiştir. Bu aşamadan sonra, AIP'nin tam çözünerek homojen bir çözelti elde edilebilmesi için kullanılan asit miktarı (HCl) artırılarak, çözelti izlenmeye alınmış ve bu çalışmada kullanılan hammaddelerden yola çıkılarak, alümina üretimi için gerekli optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Bölüm 3.1.1'de açıklandığı gibi; 90 °C' ye ısıtılmış 270 ml saf su içinde 20,4 g AIP 30 dak. süre ile karıştırılarak hidrolize edilmiştir. Daha sonra sisteme HCl ilavesiyle pH<3'ün altına indirilip karıştırmaya devam edilmiştir. Saydam çözelti eldesi için karıştırma işlemi sürerken asit ilavesi, pH=2,3'ü gösterene kadar devam etmiştir. pH=2,3'ü gösterdiğinde, çözelti saydam bir görünüme kavuşmuştur. Böylece peptizasyon işlemi başarıyla tamamlanmış ve böhmitik sol elde edilmiştir. Elde edilen böhmitik solün, grafit ile mekanik ortamda karıştırılmasının ardından jelleştirme çalışmaları başlatılmıştır. 120 °C' deki 8 saat kurutma işlemini, 550 °C' deki ısı işlem takip etmiştir. Şekil 3.1'de verilen 550 °C' de 3 saat bekletilmiş jelin FTIR analizi sonucunda 803 cm⁻¹ dalga boyunda pikin

Al – O – Al bağlarına ve 619 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pikin ise Al – O bağlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.2’de verilen XRD analizi sonucu, amorf yapı içinde belirginleşen piklerin $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ’yü ifade ettiği, böylece alüminanın kararsız yapılarından $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ’nın elde edilebildiği anlaşılmıştır. Son olarak, jelin $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ’deki 1 saatlik ısıtma işlemi yapıldıktan sonra yapılan XRD analizi sonucunda, Şekil 3.3’de görüldüğü gibi nihai hedef olan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’nin elde edildiği tespit edilmiştir.

Bölüm 3.2’de dökülebilir refrakter numunelerinin hazırlanışı anlatılmaktadır. Burada, Tablo 3.2’de görüldüğü gibi; ana refrakter matris (agrega) olarak, ~ ağı. % 75 tabular alümina, sinterlenmeyi kolaylaştırıcı ince tane dağılımına sahip ağı. % 13 reaktif alümina, su ıslatılabilirliği ve akıcılığı arttıran ağı. % 5 hidratlaşabilir alümina, akıcılığı destekleyen ağı. % 5 mikrosilika, düşük oranda çimento (%ağı. 2) dökülebilir karışım bileşimini oluşturmaktadır. Seçilen bu bileşim ticari olarak standart kullanıma uygun olan bir reçetedir. Karışım bileşimine ayrıca ağı. % 3, 6, 9 oranlarında hem kaplanmamış hem de kaplanmış grafit katkısı sağlanarak, elde edilen yapının çelik çalışma sıcaklığında başta cüruf dayanımı olmak üzere özelliklerinin geliştirilmesi istenmektedir. Son olarak, karışımın dökülebilir hale getirilebilmesi için su kullanılmaktadır.

Kaplanmamış grafit içeren refrakter numunelerinin tümünde, dökülebilir hale gelmesi için gereksinim duyulan su miktarı, kaplanmış numunelere göre daha fazla olmuştur (Tablo 3.2). Örneğin; grafit içermeyen dökülebilir numunesi A için harcanması gereken su miktarı baz alındığında, ağı. %6 kaplanmamış grafit içeren C numunesinin karıştırılmasında, %65 daha fazla su kullanırken, ağı. %6 kaplanmış grafit katkılı F’de bu oran, %46’ya düşürülmüştür. Bu durum, hidrofobik grafitin alümina ile kaplanması sonucu, su-ıslatılabilirliğinin geliştirilebildiğini göstermektedir. Daha az su içermesi, kaplanmış grafit katkılı dökülebilir refrakterlerin pişme sonrası daha az gözenekliliğe sahip olacağından, fiziksel, mekanik ve cüruf dayanımı açısından avantaj sağlamaktadır.

Nitekim bu durum, Tablo 4.1’de net olarak görülmektedir. Grafit içermeyen A numunesi hazırlanırken, en az su ile karıştırılıp, döküldüğü için % 16 değeri ile en düşük açık gözeneğe sahiptir. Grafit miktarı arttıkça gözenek miktarı, % 30 değerlerine kadar çıkmaktadır. Artışın sebebi, yukarıda açıklandığı gibi, grafitin ıslanmazlık özelliği

sonucu, akışkanlığını sağlamak üzere daha fazla su talep etmesidir. Bu anlamda, grafitin alümina ile kaplanmasının önemi vardır. Zira, alümina ile kaplanmış grafitin, su-ıslatılabilirliğini bir miktar arttırdığı, Tablo 3.2' deki değerlerden görülmektedir. Dökülebilir karışımında kullanılan su miktarı ile refrakterin gözenekliliği arasında kurduğumuz ilişkinin, ağ. %3 ve 6 kaplanmamış ve kaplanmış katkı numunelerde gerçekleşmekte olduğu ve kaplanmış grafit katkı numunelerde, kaplanmamışa göre yaklaşık % 2,17'ye kadar daha az gözeneklilik elde edilebildiği gözlenmektedir. Gözden kaçırılmaması gereken husus, kaplanmış grafit jelindeki bağlı suyun, pişirme sırasında yok olması sonucu oluşan ek boşluk da buna dahildir. Ancak, aynı durumun %ağ. 9 katkı numunelerde, ufak bir sapmaya neden olduğu görülmektedir. Nispeten yüksek bir miktar olan ağ. %9 kaplanmış grafit katkı *G* numunesinde, bağlı suyun pişirme sırasında yok olması sonucu, ağ. %9 kaplanmamış grafit katkı *D*'ye göre biraz yüksek gözeneklilik oluşmuştur. Meydana gelen bu olaya, refrakter harmanına kaplanmış grafit katkısının sınırları olacağını gösteren bir husus olarak dikkat edilmelidir. Aynı sonuçlar, doğal olarak % su emme ve bulk yoğunluk değerlerine de yansımıştır.

A numunesinin açık gözenekliliğinin, diğer numunelere göre düşük olması soğukta basma mukavemetinin (SBM) yüksek çıkmasına neden olmuştur (128 MPa). Diğer numuneleri karşılaştırdığımızda: E'nin basma mukavemeti, B'nin basma mukavemeti değerinden ~ % 7 daha yüksektir. G'nin ise D'ye göre basma mukavemeti değerinde gelişme sağlanamamıştır. Ancak, C ve F numunelernin basma mukavemeti değerleri karşılaştırıldığında C'ye göre F'nin basma mukavemeti değeri % 37 artmıştır. Mukavemet artışında ve elde edilen kısmi düşük gözeneklilikte, grafit yüzeyinde sol-jel ile üretilmiş mikron altı boyuttaki alümina taneleri ile alümina matrisi arasında gerçekleşen katı hal sinterlenmesi reaksiyonunun da etkili olduğu düşünülmektedir.

Dökülebilir refrakterlere DIN 51069'a uygun olarak ve 1600 °C' de 2 saat tutularak yapılmış cüruf korozyonu testi sonuçları, Bölüm 4.2'de açıklanmıştır. Şekil 4.1'deki makro boyutta gözle yapılan ilk incelemelerde, grafit katkı refrakter numunelerin cürufa karşı korozyon dayanımları, katkısız A'ya göre yüksek olduğu net olarak görülmektedir. Bu durum, grafitin ıslanmazlık özelliğinin bir sonucudur [23, 24, 25, 26]. Grafitin, cürufa karşı ıslanmazlık özelliğinin refrakterlik açısından önemi büyüktür. Zira, Şekil 2.5'te açıklandığı gibi; yüksek sıcaklıklarda, grafit içeren refrakterin

yüzeyine temas eden sıvı cürufun, yüzey gerilimine bağlı oluşan ıslatma açısının (θ) büyümesi sonucu, cürufun etkinliği sınırlanarak, refrakter içlerine yayınması engellenebilmektedir.

Kaplanmamış (B, C, D) ve alümina kaplanmış grafit katkılı numuneler (E, F, G) incelendiğinde, kaplanmış grafit katkılı refrakterlerin cüruf dayanımının daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.1’de refrakterlerin cürufla korozyona uğramış arayüzeylerinin fotoğrafları yer almaktadır. Refrakterlerdeki grafit, pişirme sırasında oksitlenmektedir. Oksitlenme, atmosfere açık dış yüzeylerde yüksek olurken refrakterin içlerine doğru azalmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi; grafitin oksitlenmesi, kaplanmış numunelerde, kaplanmamışa göre bir miktar daha düşük gerçekleşmiştir. Burada refrakter içinde kaplanmış grafit yüzeyindeki mikron altı alümina tanelerinin, matrisle daha iyi sinterlenerek yüksek paketlenmesi sonucu, grafitin açık atmosfere karşı daha korunaklı hale geldiği düşünülmektedir.

Şekil 4.1’de ayrıca, cüruf – refrakter ara yüzeyi arasındaki kimyasal çözünme ve yayınma bölgeleri rahatlıkla görülebilmektedir. A’nın en yüksek olmak üzere ve B, C, D numunelerinde cüruf yayınma derinliği E, F, G numunelerine göre daha yüksektir.

Bölüm 3.5’ te anlatılan cüruf yayınma alanının tespitine yönelik yapılan inceleme sonucu, Tablo 4.3’te verilmiştir. Kantitatif analiz sonuçlarına göre; tüm kaplanmış grafit katkılı numunelerin, kaplanmamış grafit katkılılardaki karşılıklarına göre cüruf dayanımları yüksektir.

Deneylerde kullanılan cüruf, endüstriyel çelik potası cürufu olup, baziklik oranı yüksektir ve içeriğinde %17,6 FeO + Fe₂O₃ bulunmaktadır (Tablo 3.4).

Katkısız A’nın SEM-EDX analizi sonuçları incelendiğinde; alümina matris yapısı içinde cüruftan gelen FeO, Fe₂O₃, MnO ile SiO₂ ve CaO gibi bileşiklerin yayındığı gözlenmiştir. Sıcak bölge denilen, cüruf-refrakter temas yüzeyine yakın bölgelerde Fe ve Mn konsantrasyonunun, Ca ve Si’ dan daha yüksek olduğu görülürken, Ca ve Si yayınımının Fe ve Mn’dan daha derinlere uzandığı gözlenmektedir. Fe²⁺ ve Fe³⁺ yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerde, cürufta az miktarda bulunan Mn²⁺ ve kısmen

Mg^{2+} 'un yoğunluğu artmaktadır. Böylece, cüruftan gelen FeO, Fe_2O_3 , MnO ve MgO ile matristeki Al_2O_3 'nın reaksiyonları sonucu, demirce zengin (Fe, Mn, Mg). $(Fe, Al)_2O_4$ kompleks spinel yapısı oluşmaktadır. Şekil 4.2' de A1' de görüldüğü gibi, oluşan kompleks spinel katı eriyiğinin çapı, 100μ 'u geçmektedir. Oluşan demirce zengin spinel yapısının, ergime sıcaklığı nispeten matrise göre düşüktür ve bu bölgede cürufun etkinliğinin artmasına yol açmaktadır. Spinel fazının çevresinde CaO ve SiO_2 görülmektedir. Bunlar, spinel kafes yüzeylerindeki Al iyonları ile reaksiyona girerek, CA (kalsiyum alüminat) fazlarını ve CAS (kalsiyum-alümina-silikat) fazlarını oluşturmaktadır [34].

Cüruf – refrakter temas yüzeyine yakın bölgede yoğunlaşan spinel reaksiyonları, iç kesimlere doğru yerini CAS yayınına bırakmaktadır. Buralarada meydana gelen ergime sıcaklığı düşük camsı silikat yapısı, sistemin viskozitesini düşürerek, cüruf yayınıma derinliğini daha da artırmaktadır.

Benzer kimyasal korozyon mekanizması, kaplanmamış ve kaplanmış grafit katkılı refrakterlerde de gerçekleşmiştir. Ancak farklı olarak refrakterlerdeki grafitin, ıslanmazlık özelliği sayesinde, cürufun etkinliğini, cüruf – refrakter ara yüzeyinde sınırda tuttuğu gözlenmektedir. Ayrıca camsı eriyiğin penetrasyonu engellenirken, cüruftan gelen CaO ile matristeki Al_2O_3 'nın reaksiyonları sonucu, ergime sıcaklığı nispeten yüksek CA fazlarının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.4-C1 ve Şekil 4.6-F4). Böylece sistemin viskozitesi yükselmekte ve cürufun yayınıması engellenmektedir.

Kaplanmış grafit katkılı numunede bu oluşum daha belirgindir. Zira, Şekil 4.6-F4'e dikkat edilecek olursa, meydana gelen fazın CA_6 fazı olduğu rahatça görülür. CA_6 , kalsiyum-alüminat fazları içinde en yüksek refrakterlik özelliği gösteren yapısıdır (Terg: $1803^{\circ}C$) ve refrakter için yararlıdır. CA_6 , ergime sıcaklığı yüksek bir faz olarak, refrakteri cüruf korozyonuna karşı korumaktadır [34].

Cürufa karşı genelde grafit katkılı tüm numuneler, katkısız göre yüksek dayanım göstermiştir. Ancak, alümina kaplanmış grafit katkılı refrakterlerin, belirgin olarak performansı daha iyidir. Bunun nedeni, dökülebilir karışımında kullanılan suyun azalması sonucu elde edilen düşük gözeneklilik ve yüksek mekanik mukavemetin,

refrakter kalitesini geliştirdiği dűřünülmektedir. Ayrıca, sol-jel ile mikron altı boyutta elde edilmiş alüminanın, matrisle iyi sinterlenmesi sonucu, performansın arttırıldığı anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak; gerek fiziksel, mekaniksel ve gerekse cürufa karşı dayanımları ağısından ađ. % 6 alümina kaplanmış grafit katkılı dökülebilir refrakterlerin optimum olarak en iyi sonucu verdiği belirlenerek, elik cürufu ile temas edilen aşınma astarı bölgelerinde kullanımı tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

1. KARHUT, G., *Monolithische Pfannenzustellung bei VOEST-Alpine stahl Linz GmbH-Betriebserfahrungen und metallurgische Ergebnisse*, Veitsch-Radex Rundschau, pp.494-511, Heft1-2 (1994)
2. SCHULLE, W., 1990, *Feuerfeste Werkstoffe*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH
3. KRIECHBAUM, G.W., WOHRMEYER, C., ROUTSCHKA, G., 1995, New Spinel Materials for Refractory Linings in the Steelmaking Sector, *ALCOA Firması Ürün Tanıtım Yayını*
4. PETZOLD, A., ULBRICHT, J., 1994, Feuerbeton und Betonartige Feuerfeste Massen und Materialien, *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*.
5. ZHANG, S., LEE, W.E., 2003, Improving The Water-Wettability and Oxidation Resistance of Graphite Using Al_2O_3/SiO_2 Sol-Gel Coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 1215–1221.
6. HUIQING, H.E., 2002, Optimization of Antioxidant Additives in Carbon – Containing Castables, *Du Diplome De Philosophiae Doctor (Ph.D.)*, Universite De Montreal, Ecole Polytechnique De Montreal.
7. SUNWOO, S., KIM, J.H., LEE, K.G., KIM, H., 2000, Preparation of ZrO_2 Coated Graphite Powders, *Journal of Materials Science*, 35 3677 – 3680.
8. KARAKAŞ, U., 2004, Kalsiyum Alüminatın Spinel Esaslı Dökülebilir Refrakterlerde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

9. ASTM C 401-91, (2005), Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories, American Society for Testing and Materials
10. GÖĞTAŞ, C., 2004, Kendi Kendine Yayılabilen Düşük Çimentolu Dökülebilir Refrakterlerin Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
11. OTROJ, S., BAHREVAR, M.A., MOSTARZADEH, F., NILFOROSHAN, M.R., 2005, The Effect of Deflocculants on The Self-Flow Characteristics of Ultra Low-Cement Castables in Al_2O_3 -SiC-C System, *Ceramics International*, 31 647-653
12. ESANU, F., 2000, Self Flowing Refractory Castables: Study of The Hydraulic Bond and Ceramic Matrix Formation, *Ph.D. Thesis*, The University of British Columbia.
13. SEVİNÇTAV TARAR, S., 1993, Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
14. YANG, Q., 1999, Composite Sol-Gel Ceramics, *Ph.D. Thesis*, The University of British Columbia.
15. GEÇKİNLİ, A.E., 1992, *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası
16. YOLDAŞ, B.Ü., 1975, Alumina Sol Preparation from Alkoxides, *American Ceramic Society*, 54 289-290
17. KREBS, J.K., 2000, Luminescent Properties of Trivalent Ytterbium Ions in Sol-Gel Produced Alumina, *Ph.D. Thesis*, The University of Georgia
18. CAMPBELL, I.E., SHERWOOD, E.M., 1919, *High-Temperature Materials and Technology*, John Wiley and Sons, Inc.

19. SALMANG, H., SCHOLZE, H., 1983, *Keramik*, Springer Verlag, 2 118-130
20. DIDIER, 1974, *Feuerfeste Baustoffe und Ihre Eigenschaften*, Didier Werke AG
21. YILMAZ, S., 1998, Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Çelik Potası Refrakter Astarının İncelenmesi ve Geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
22. CHESTERS, J.H., 1973, *Refractories: Production and Properties*, The Iron and Steel Institute
23. HOFFMANN, D.H., 1980, Slag Attack on Refractories, *Interceram*, 484-486
24. ÖZGEN, S., 1992, Metalurji Fırınlarında Refrakter Korozyonu, *I. Ulusal Endüstriyel Fırınlar Konferansı Bildiriler Kitabı*, Yıldız Teknik Üniversitesi
25. FORD, W.F., 1967, *The Effect of Heat on Ceramics*, McLaren and Sons Ltd.
26. YILMAZ, S., 2006, Corrosion of High Alumina Spinel Castables by Steel Ladle Slag, *Ironmaking and Steelmaking*, 33 151-156
27. AGST, J., 1986, Die feuerfesten Baustoffe
28. CHANDRADASS, J., BALASUBRAMANIAN, M., Sol – Gel Processing of Alumina Fibres, *Journal of Materials Processing Technology*, 173 275–280.
29. DIN 51056, (1973), Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Bestimmung des offenen Porenraumes, Normen des Deutschen Normenausschusses für keramische Roh- und Werkstoffe, Deutsches Institut für Normung

30. DIN 51065, (1973), Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Bestimmung der Rohdichte, Normen des Deutschen Normenausschusses für keramische Roh- und Werkstoffe, Deutsches Institut für Normung
31. DIN 51067, (1973), Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Blatt 1: Bestimmung der Druckfestigkeit bei Raumtemperatur (KDF) an feuerfesten Werkstoffen mit einer Gesamtporosität bis 45 Vol. -%, Normen des Deutschen Normenausschusses für keramische Roh- und Werkstoffe, Deutsches Institut für Normung
32. DIN 51069, (1973), Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Vergleichende Prüfung des Verhaltens feuerfester Steine gegen den Angriff fester und flüssiger Stoffe bei hoher Temperatur, Blatt 2 (Vornorm): Tiegelverfahren (TV), Normen des Deutschen Normenausschusses für keramische Roh- und Werkstoffe, Deutsches Institut für Normung
33. MVH-ImagePCv7, *Measuring Vegetation Health Software and Guides*, Görüntü Analizi Programı, <http://mvh.sr.unh.edu/software/software.htm> [Ziyaret Tarihi: 12 Temmuz 2007]
34. CHO, M.K., HONG, G.G., LEE, S.K., (2002), Corrosion of Spinel Clinker by CaO – Al₂O₃ – SiO₂ Ladle Slag, *Journal of European Ceramic Society*, 22 1783–1790

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bakırköy / İstanbul’ da doğdum. 1996 yılında Alibeyköy Lisesinden Mezun oldum. 1998 yılında İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladım. 2003 yılında lisans öğrenimini bitirerek, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladım. Halen Akman Döküm A.Ş.’ de Teknik Hizmetler Müdürü olarak çalışmaktayım.