



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİSANSÜSTÜ

TEZ ŞABLONU

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ (AZS)
REFRAKTERLERİN KOROZYON DİRENCİNİN İNCELENMESİ**

İSMAİL ACAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. YASEMEN KALPAKLI**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Al₂O₃–ZrO₂–SiO₂ (AZS)
REFRAKTERLERİN KOROZYON DİRENCİNİN İNCELENMESİ

İsmail ACAR tarafından hazırlanan tez çalışmasıtarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2014-07-01-YL01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez çalışmasında soda-kireç camı fırınlarında yoğun olarak kullanılan AZS (alümina-zirkon-silika) tipi refrakterlerin korozyon davranışları, silimanit ve zirkonya refrakterler ile karşılaştırmalı olarak incelenmiş, kullanılan bu refrakterlerin fiziksel, kimyasal özellikleri ile birlikte cam üretim prosesi operasyon sürecine etkileri açıklanmaya çalışılmıştır.

Öncelikle tez çalışma konumun seçiminde, çalışmış olduğum cam sektörünün gerek maliyet gerekse kalite açısından temel araştırma ihtiyacı olan konularından olması doğrultusundaki talebimi göz önünde bulundurarak bana yardımcı olan ve teşvik eden, tez çalışmamın bütün sürecinin planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, değerli bilgi ve geniş bilimsel tecrübesi ile akademik çalışmalarda temel gerekliliklerin öğrenilmesi konusunda beni ileriye taşıyan, yönlendirme ve bilgilendirmeleri ile çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, tüm deneysel çalışmalarda her daim yanımda olup desteğini hissettiren ve dahası iş yoğunluğumun da etkisi nedeni ile uzun süren yüksek lisans eğitim sürecimde bana gerçek desteği verip kahrımı çeken değerli hocam, tez danışmanım Yrd.Doç.Dr.Yasemen KALPAKLI 'ya sonsuz teşekkürlerimi sunmak isterim.

Mezuniyet sonrası tecrübesiz bir mühendis olarak ilk iş hayatım olarak başlayıp, 4 yıla yakın süre birlikte çalıştığım ve ilerleyen süreçte bana gerek iş hayatım, yüksek lisans eğitim sürecim ve de sosyal hayat yaşantımda desteğini hiç esirgemeyip beni geniş sektör bilgisi ile tecrübe konusunda ileriye taşıyan, her daim yanımda olup desteğini hep hissettiğim Gürallar Artcraft (yeni adı ile LAV) Cam Fabrikası Tic. A.Ş.'nin kıymetli yöneticisi Sn.Necdet GÜVEN Bey'e de sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, insanın doğumu ile başlayan öğrenme ve eğitim hayatında, maddi manevi desteklerini ve dualarını hep üzerimde hissettiğim kıymetli anne ve babama; yaşamın yükünü beraber omuzladığım ve yüksek lisans eğitimimde teşvikçi ve destekçim olan sevgili eşime de şükranlarımı sunarım.

Nisan, 2017

İsmail ACAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	6
BÖLÜM 2	
CAM FIRINLARI	7
2.1 Pota Fırınları	7
2.2 Tank Fırınları	8
2.2.1 Sürekli Çalışan Tank Tipi fırınlar	10
BÖLÜM 3	
CAM SANAYİNDE KULLANILAN REFRAKTERLER	12
3.1 Ergitme Döküm Refrakterler	14
3.1.1 AZS Ergitme-döküm Refrakterler.....	16
3.1.2 AZS Refrakterlerin Korozyonu ve Cam Fırınlara Etkileri.....	18
3.2 Bazik Refrakterler.....	23
3.2.1 Magnezya tuğlalar.....	23
3.2.2 Krom Cevheri İçeren Tuğlalar.....	24
3.2.3 Magnezya-spinel Refrakterler.....	25
3.3 Silika Refrakterler ve Cam Fırınlarda Uygulamaları.....	26
3.4 Zirkon/zirkonya Refrakterler ve Cam Fırınlarda Uygulamaları.....	32
3.4.1 Ergitme-Döküm Zirkonya Refrakterler.....	35

BÖLÜM 4

CAM FIRINLARINDA REFRAKTER UYGULAMASI.....	40
4.1 Refrakter Seçimi.....	40
4.2 Ergitme Bölümü.....	42
4.2.1 Camla Temas Bölgeleri.....	42
4.2.2 Tank Tabanı.....	43
4.2.3 Yan Duvarlar.....	44
4.2.4 Ergitme Bölümü Üst Yapı.....	44
4.2.5 Fırın Çatısı.....	45
4.2.6 Cam Fırınlarında Yan Duvarlar, Portlar, Börnerler.....	46
4.2.7 Cam Fırını Portları.....	47
4.3 Cam Fırını Boğaz Bölümü.....	48
4.4 Cam Fırını Çalışma Bölümü.....	49

BÖLÜM 5

REFRAKTERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ	50
5.1 Porozite.....	50
5.2 Bulk (Hacim) yoğunluğu.....	51
5.3 Soğukta Basınç Mukavemeti.....	52
5.4 Refrakterlik (Yumuşama Sıcaklığı).....	52
5.5 Yük Altında Refrakterlik.....	54
5.6 Isıl Genleşme.....	54
5.7 Isıl İletkenlik.....	55
5.8 Sıcaklık Değişimlerine Dayanım.....	56
5.9 Geçirgenlik.....	57
5.10 Korozyon Direnci.....	58
5.11 Curuf Direnci.....	58
5.12 Kimyasal ve Minerolojik Kompozisyon.....	60

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	61
6.1 Refrakter Numunelerin Hazırlanması.....	61
6.2 Deneyde Kullanılan Curuf Bileşimi.....	64
6.3 Refrakter Numunelerin Kimyasal bileşimleri ve Fiziksel Özellikleri.....	64
6.4 Deneyin Yapılışı.....	67
6.4.1 Curuf Atak Testi-1.....	68
6.4.1.1 Silimanit Refrakter SEM ve EDS Analizleri.....	72
6.4.2 Curuf Atak Testi-2.....	78
6.4.2.1 Silimanit Refrakterde 1550°C sıcaklıkta 72 Saat Sonundaki Cam- Refrakter Etkileşimi.....	81
6.4.2.2 Zirkon Refrakterlerde 1550°C sıcaklıkta 72 Saat Sonundaki Cam- Refrakter Etkileşimi.....	86
6.4.2.3 AZS refrakterlerde 1550°C Sıcaklıkta 72 saat Sonundaki Cam- Refrakter Etkileşimi.....	94
6.4.3 AZS, Zirkon ve Silimanit Refrakter Numuneleri XRD Analizleri.....	100
6.4.3.1 AZS Refrakter XRD Analizi.....	101

6.4.3.2 Zirkon Refrakter XRD Analizi.....	102
6.4.3.3 Silimanit Refrakter XRD Analizi.....	103
BÖLÜM 7	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	104
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	111



°C	Santigrat derece
mm	Milimetre
β	Beta
α	Alpha
V	Hacim
g	Gram
cm ³	Santimetreküp
N	Newton
mm ²	Milimetrekare
Mpa	Megapaskal
K	Kelvin
K.K	Kızdırma kaybı

KISALTMA LİSTESİ

AMZ	Alümina Mullite Zirkon
AR	Anti Reflekte
AZS	Alümina Zirkon Silika
CAZS	Cr ₂ O ₃ İçeren Alümina Zirkon Silika
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
SEM	Scanning electron Microscope
TUBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
YZED	Yüksek Zirkonyalı Ergitme döküm
XRD	X-RAY Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 üçlü faz diyagramı.....	2
Şekil 2.1 Pota Fırını-Çelikhane.....	8
Şekil 2.2 Cam fırınları bölgeleri.....	9
Şekil 2.3 Arkadan ateşlemeli rejeneratörlü cam fırını.....	10
Şekil 3.1 Ergitme döküm refrakter bloklar.....	14
Şekil 3.2 AZS blok refrakterler.....	15
Şekil 3.3 Çeşitli ergitme döküm refrakterlerin korozyon-sıcaklık ilişkisi.....	17
Şekil 3.4 ZrO_2 ve ergitme-döküm AZS malzemelerin lineer termal genleşmeleri.....	17
Şekil 3.5 %32,5 ZrO_2 li AZS refrakter/cam arayüzeyindeki tepkimelerin gelişim şematiği.....	21
Şekil 3.6 Gaz kabarcığı, metal damlası ve cam/refrakter arayüzeyindeki korozyon sürücü gücü arayüzey konveksiyonel akıntıları.....	22
Şekil 3.7 Silikanın kolay ve zor polimorfik dönüşümleri.....	28
Şekil 3.8 Silikanın polimorfik dönüşümleri sırasındaki yoğunluk ve hacim değişimleri..	29
Şekil 3.9 Isıtmanın tekrarlanması ile ergitme-döküm zirkonyanın hacim artışı.....	38
Şekil 5.1 SiO_2 – Al_2O_3 Denge Diyagramı.....	53
Şekil 6.1 Küp refrakter numunelerin ölçüleri.....	62
Şekil 6.2 Curuf atak testleri için hazırlanan numuneler.....	62
Şekil 6.3 Thermo ARL9900 XRF cihazı.....	63
Şekil 6.4 Hassas terazi.....	65
Şekil 6.5 Protherm model laboratuvar tipi kül fırını.....	66
Şekil 6.6 SEM (Taramalı elektron mikroskobu).....	66
Şekil 6.7 XRD (X-ışınları kırınım cihazı).....	67
Şekil 6.8 Deneyde kullanılan cam harmanı.....	68
Şekil 6.9 1350°C de 3 saat sonunda numunelerde Curuf yayılımı.....	70
Şekil 6.10 1550°C de 3 Saat Sonunda_ Numunelerde Curuf Yayılımı.....	70
Şekil 6.11 1350° ve 1550° deki 3 saat sonunda curuf yayılım alanları.....	71
Şekil 6.12 SEM analiz numuneleri.....	71
Şekil 6.13 Silimanit Refrakterin Cam-Refrakter Etkileşimi Genel Görüntü(1550°C de 3 saat ergitme).....	72
Şekil 6.14 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme).....	73
Şekil 6.15 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)EDS analizi.....	73
Şekil 6.16 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme.....	74

Şekil 6.17 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)EDS analizi.....	75
Şekil 6.18 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme).....	76
Şekil 6.19 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölge (1550°C de 3 saat ergitme)EDS analizi.....	77
Şekil 6.20 SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri değişimi.....	78
Şekil 6.21 1550° C de 72 Saatlik Curuf Atak Testleri İçin Hazırlanan Numuneler.....	79
Şekil 6.22 1550° deki 72 saat sonunda curuf yayılım alanları.....	80
Şekil 6.23 1550°C de 72 saat sonunda numunelerde curuf yayılımı.....	80
Şekil 6.24 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 72 saat ergitme).....	81
Şekil 6.25 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi geçiş bölgesi cam yoğun kısım (1550°Cde 72 saat ergitme).....	82
Şekil 6.26 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi cam yoğun kısım EDS analizi (1550°C de 72 saat ergitme).....	82
Şekil 6.27 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi geçiş bölgesi refrakter yoğun kısım (1550°C de 72 saat ergitme).....	83
Şekil 6.28 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi refrakter yoğun kısımEDS analizi (1550°C de 72 saat ergitme).....	84
Şekil 6.29 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi (1550°C de 72 saat ergitme).....	85
Şekil 6.30 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi EDS analizi (1550°C de 72 saat ergitme).....	85
Şekil 6.31 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi genel secondary görüntüsü.....	87
Şekil 6.32 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi genel backscatter görüntüsü.....	87
Şekil 6.33 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi cam bölgesi EDS analizi.....	88
Şekil 6.34 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi backscatter görüntüsü.....	89
Şekil 6.35 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi EDS analizi.....	89
Şekil 6.36 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölge secondary görünümü.....	91
Şekil 6.37 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölge backscatter görünümü.....	91
Şekil 6.38 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölgesi EDS analizi.....	92
Şekil 6.39 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakterden cama genel secondary görüntüsü.....	93
Şekil 6.40 Zirkon refrakter (refrakterden- cama) Zr , Si ve O elementleri ağırlık yüzdeleri.....	94
Şekil 6.41 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakter-cam bölgesi secondary genel görünümü.....	95
Şekil 6.42 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakter-geçiş-cam bölgesi secondary genel görünümü-2.....	95
Şekil 6.43 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakter-cam bölgesi backscatter görünümü.....	96
Şekil 6.44 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 591 alanı EDS analizi.....	96
Şekil 6.45 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 593 alanı backscatter görünümü.....	97

Şekil 6.46 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 593 alanı EDS analizi.....	98
Şekil 6.47 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakterden cama genel backscatter görüntüsü.....	99
Şekil 6.48 AZS refrakter (refrakterden- cama) Zr , Si ve O elementleri ağırlık yüzdeleri.....	99
Şekil 6.49 XRD analiz numune örneği.....	100
Şekil 6.50 Analiz edilen alan.....	101
Şekil 6.51 AZS refrakter XRD analizi.....	101
Şekil 6.52 Zirkon refrakter XRD analizi.....	102
Şekil 6.53 Silimanit refrakter XRD analizi.....	103
Şekil 6.54 AZS, silimanit ve zirkon refrakter numuneleri zamana karşı curuf yayılım alanları.....	105

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Cam fırınları bölgelerine göre kullanılan refrakter tipleri.....	9
Çizelge 3.1 Bazik refrakter tuğlaların bileşimleri ve özellikleri.....	26
Çizelge 3.2 Sıcaklığa bağlı olarak silikanın farklı kristal biçimleri.....	27
Çizelge 3.3 Cam sanayiinde kullanılan bir silika refrakterin özellikleri.....	30
Çizelge 3.4 Bazı yüksek zirkonyalı ergitme-döküm refrakterlerin bileşenleri.....	36
Çizelge 3.5 Çeşitli zirkonya malzemelerin fiziksel özellikleri.....	36
Çizelge 3.6 Ergitme döküm zirkonya (%95ZrO ₂) tuğlanın cam seviyesi korozyon derecesi.....	37
Çizelge 5.1 Bazı önemli refrakterlerin konsantrasyon ve cinsleri.....	54
Çizelge 5.2 Refrakter malzemelerin ısı iletme katsayıları.....	56
Çizelge 6.1 Soda-Kireç cam harmanının kimyasal bileşimi.....	64
Çizelge 6.2 Refrakter Numunlerin Kimyasal Bileşimleri.....	64
Çizelge 6.3 Refrakter numunelerin ölçülen fiziksel özellikleri.....	65
Çizelge 6.4 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme) EDS analizi sonuçları.....	74
Çizelge 6.5 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme) EDS analizi sonuçları.....	75
Çizelge 6.6 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme) EDS analizi sonuçları.....	77
Çizelge 6.7 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi cam yoğun kısım (1550°C de 72 saat ergitme) EDS analizi sonuçları.....	83
Çizelge 6.8 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi refrakter yoğun kısım (1550°C de 72 saat ergitme) EDS analizi sonuçları.....	84
Çizelge 6.9 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi (1550°C de 72 saat ergitme) EDS analizi sonuçları.....	86
Çizelge 6.10 Zirkon refrakter cam bölgesi EDS analiz sonucu.....	88
Çizelge 6.11 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi EDS analiz sonuçları.....	90
Çizelge 6.12 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölgesi EDS analiz sonuçları.....	92
Çizelge 6.13 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 591 alanı EDS analiz sonuçları.....	97

Çizelge 6.14 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 593 alanı EDS analiz sonucu.....	98
---	----



$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ (AZS)
REFRAKTERLERİN KOROZYON DİRENCİNİN İNCELENMESİ

İsmail ACAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Cam sektörü ekipmanları içerisinde cam ergitme fırınları en büyük maliyeti oluşturmaktadır. Fırın maliyetleri kurulum, işletme ve bakım olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Refrakter endüstrisi cam endüstrisi fırınlarının teknik ihtiyacını düşük maliyetle karşılayabilen malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesi yönünde çalışmaktadır.

Bu çalışmada, soda-kireç cam fırınlarında yoğun olarak kullanılan AZS refrakterlerin korozyon dirençleri zirkon ve silimanit refrakterle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Üç tip refrakter numunesi, fırın operasyon sıcaklığı olan 1550°C de 3 saat ve 72 saatlik sürelerle curuf atak testine tabi tutulmuştur. Deney sonucu numunelerin XRD ve SEM analizleri yapılmış ve karşılaştırmalı olarak incelenip yorumlanmıştır.

Sonuç olarak, cam ergitme fırını refrakterlerinin, tamamiyle ergitilmiş cam ile temasta bulunduğu ve güçlü korozif saldırılara maruz kaldığı görülmektedir. Korozif ataklara karşı AZS, zirkon ve silimanit refrakterler içerisinde AZS tipi refrakterin daha dirençli olduğu görülmüştür.

Kullanım ömürleri uzun olan ve cam kalitesini de arttıran $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ (AZS) refrakterlerin cam fırınlarının ergitme bölümü, yan duvarlar..vb. gibi sıcak çalışma

bölgelerinde zirkon ve silimanit refrakterlere göre daha iyi performans göstermesi nedeniyle fırın kampanya ömrü açısından bu alanlarda tercih edilmesinin daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: AZS refrakter, silimant refrakterler, zirkon refrakterler



ABSTRACT

INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE OF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ (AZS) REFRACTORIES

İsmail ACAR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

Glass furnaces have the highest costs in the Glass manufacturing sector equipments. Furnace costs are categorized by setup, operation and maintenance costs. Refractory industry is making hard work for glass industries technical requirements design and development with low costs.

In this study, corrosion resistance of AZS refractories, which are used in glass furnace are investigated and compared with silimanite and zircon refractories. The slug attack experiment test was made to these three types of refractory samples at 1550° degree during 3 hours and 72 hours. After experiment, samples were analyzed with XRD and SEM analysers. Then the results were interpreted.

According to the research shows that, Glass melting furnace refractories are get in touch molten glass under a highly corrosive impacts. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ (AZS) refractories corrosion resistance are higher than zircon and silimanite refractories.

AZS refractories, which have a long lifetime and glass quality improver, are mostly using at the bottom of glass furnace melting area, at side walls..etc. for its effective performance than the others. And using AZS refractories are increasing the glass

furnace's lifetime. So, AZS type refractories using are looks suitable at these zones in the glass furnaces.

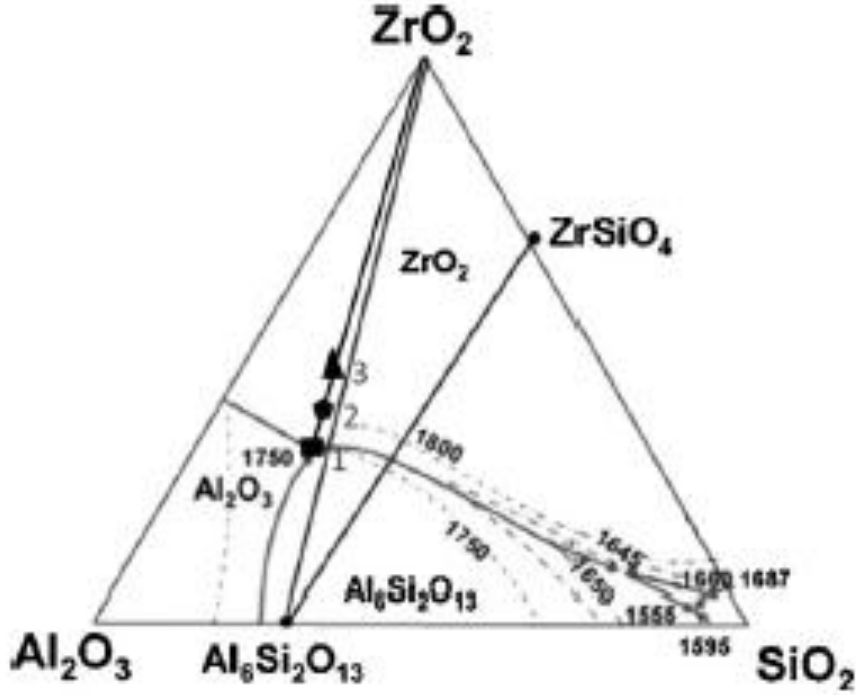
Keywords: AZS refractories, zircon refractories, silimanite refractories



1.1 Literatür Özeti

Cam yapıcı hammaddelerin uygun oranlarda karıştırılarak, elde edilen harman ve cam kırığı ilavesinin, 1500-1600°C de ergitilerek cama dönüştürüldüğü, çalışma havuzu (afinasyon bölgesi) ve forehearth (ergimiş cam aktarım kanalı) bölümleriyle, uygun sıcaklıklara şartlandırılarak imalat makinelerine cam damlası tahsis eden yapıya cam fırını denilmektedir. Pekçok cam fırınında kritik korozyon dirençli materyal olarak fusedcast krom içeren refrakterlerle sağlanmaktadır. Bu refrakterlerin cam korozyon direnci oldukça iyidir. Fakat pekçok sayıda dezavantajları vardır. Bunların arasında camda renklenme, pekçok modern camın hassas redoks sistemi içerisinde birbiriyle etkileşimi sayılabilir. Ayrıca bu refrakterlerin kullanım sonrası atıklarının neden olabileceği ve uzun sürede ortaya çıkabilecek sağlık sorunları nedeniyle kullanımları sınırlanmıştır. Çevresel düzenlemeler cam üretiminde krom refrakterlere alternatif olabilecek diğer kaliteli ve etkin ürünler yönündedir. Elektro fused AZS ve fused-cast AZS molibdenyum kompozit yapılar yüksek performanslı ve çevre dostu yapılardır.

Seçilen oranlardaki zirkonya, silika, alümina, sodyum oksit ve diğer katkıları içeren hammaddelerin karıştırılıp grafit elektrotlu ark fırınında 2000°C nin üzerine ergitildikten sonra oksijen ile köpüklendirilerek hazırlanan AZS refrakter blokların dikkatlice dökümü yapılır. Bütün bu üretim aşamaları mikroyapının gelişmesinde etkindir[1]. Fused cast AZS blokların üretim sürecinde mikroyapının gelişimi ve seçilen alumina-zirkonya-silis kompozisyonun arasındaki optimum ilişki Şekil 1 de verilen üçlü faz diyagramından faydalanarak belirlenir [2].



Şekil 1.1 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 üçlü faz diyagramı [2]

Yapılan araştırmalar cam eritme fırını refrakterlerinin tamamıyla eritilmiş cam ile temasta bulunduğunu ve güçlü korozif saldırılara maruz kaldığını göstermektedir. Bu nedenle kullanıldıkları alanda yüksek korozyon direnci sağlamaları zorunludur. Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 (AZS) refrakterler cam endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanım ömürleri uzundur ve cam kalitesini arttırmaktadır [3-4]. AZS tipi refrakterler alumina, zirkonya ve silimanit esaslıdır. Alüminanın yüksek sertlik ve iyi korozyon direnci yanında zirkonya ile karşılaştırıldığında nispeten düşük bir kırılma dayanıklılığı sergiler. Zirkonya ise yüksek mukavemet ve iyi bir kırılma dayanıklılığı yanı sıra düşük sertliğe sahiptir [5]. ZrO_2 içeren refrakterler ağırlıkça % 31- 42 arasında değişen içeriği ile eritme ve döküm yöntemiyle üretilmektedir, ve çeşitli agresif ortamları karşı yüksek korozyon direnci ile karakterizedir [6]. Ancak AZS refrakterler yapılarındaki ZrO_2 'in 1000°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tetragonalden monoklinik yapısal fazına martensitik dönüşümü nedeniyle %3-5 hacimce değişime uğramaktadır [7-8].

Zirkon ve zirkonya refrakterlerin temel avantajları asit cüruflarına karşı kimyasal etkileşimsizliği ve yüksek termal şok direncidir. Zirkonya zirkosilden elde edilebilir bunun yanında sentetik olarak üretilebilir ve doğada doğal olarak badelit formunda da bulunabilir [9] Zirkonyanın düşük termal iletkenliği ve yüksek erime sıcaklığından

ötürü sürekli döküm endüstrisinde tercih edilmektedir. Dünya genelinde çelik üretimi sürekli döküm metodu ile üretimi popülerlik kazanmaya başlamıştır. Dolayısıyla zirkon, türevi olan zirkonya ve badelit kullanımına olan talep her geçen gün artmaktadır. Zirkonya içeren refrakterler için birçok çeşit pazar oluşmasına rağmen, çelik ve cam üretiminde kullanılan zirkonya içeren refrakterler bunlar arasından en çok popüler olanlarıdır.

Zirkonya, Monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k) olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Monoklinik yapı, oda sıcaklığında 1170°C' ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde yapı tetragonal (t) yapıya dönüşür. Tetragonal yapı da 2300°C' ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklığın üzerinde yapı kübiktir.

Zirkon ve zirkonya içeren aynı zamanda cam üretiminde kullanılan refrakterlerin spesifik özellikleri şunlardır:

- Zirkonyumun ergiyik silika ve silikatlar içinde çözünabilirliği düşüktür. Bu yüzden birçok çeşit camdan gelecek saldırılara karşı zirkon ve zirkonya içeren refrakterler dirençlidir. Zirkonyanın korozyon direncinden dolayı ana kullanım yerleri ocakların en korunmasız alanlarıdır.
- Diğer dirençli bileşiklere karşı Cr_2O_3 , zirkon ve zirkonya cam içinde çözündüğünde cama renk vermez. Bu düz ve diğer bazı cam türleri için çok önemlidir.
- Yoğun sinterlenmiş zirkonya poröz sinterlenmiş refrakterlere oranla çatlamaya karşı daha az direnç gösterir[10].

Tabular refrakter alümina tozu, düşük tane porozite oranı, kontrollü tane boyutu ve şekline sahip aynı zamanda aşırı derecede saf malzemelerdir. Tabular alümina kristalleri ergime sıcaklığının çok az altındaki bir sıcaklıkta yani yaklaşık olarak 1925°C üstü bir sıcaklığa 2 cm. çapına sahip kalsine bayer alümina peletlerinin ısıtılmasıyla üretilirler. Bu ısıtma işlemi ince α - Al_2O_3 kristallerinin büyük hegzagonal ve uzatılmış tablet şekilli kristallere %100'e yakın oranda bir dönüşmesine kadar sürer. Alüminanın tekrar kristallendirilmesi önemli bir olaydır. Tabular alümina kristalleri serttir ve iyi ısı iletkenliğine sahiptir, yoğundur ve aynı zamanda yüksek basma mukavemetine sahiptir. Kırma ve öğütme işlemi ile geniş bir tane boyut aralığına sahip (25µm-6 mm) tabular alümina üretimi gerçekleşir[11].

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

İyi kalite tabular alümina elde edilmesi α - Al_2O_3 'nın büyük kristal yapısına, yüksek miktarda kapalı porozite ve çok az miktarda açık porozite olmasına dolayısıyla buna bağlı olarakta düşük su absorpsiyonuna bağlıdır.

Tabular alümina tamamıyla küçülmüş yoğun bir yapıya sahiptir. Büyük (50 μm 'den 400 μm üstüne kadar) gelişmiş α - Al_2O_3 kristalleri güçlü bir agrega yapısı oluşturur. Alüminanın ergime sıcaklığının çok az altındaki sinterlenme sıcaklığına hızlı ısıtılması esnasında oluşan kapalı porlar tablet şekilli kristallerin yapısında oldukça fazla oranda bulunur. Tabular alümina aşağıdaki fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı refrakter endüstrisinde önemli bir hammaddedir.

- Yüksek kimyasal saflık-sinterlenme süreci sonrası %99.5'in üzerinde saflıkta tabular alümina üretilebilir.
- Nihai kristallerin aşırı derecede sert olması-Moh's skalasında 9; knoop sertliği 2000.
- Düşük görünür porozite.
- Yüksek ergime sıcaklığı-yaklaşık olarak ~ 2050 °C.
- Kimyasal etkileşimsizlik-hidroflorik ve fosforik asit haricinde birçok alkali ve asitler karşı dayanıklılık.
- Göreceli olarak seramik malzemeler göre yüksek ısısal iletkenlik .
- İyi ısısal şok direnci.
- Yüksek elektrik dirençliliği-yüksek sıcaklıklarda ve çok yüksek frekanslarda mükemmel elektrik özellikler.
- Mükemmel hacim kararlılığı
- Seramik, kimyasal ve çimento bağlayıcılar için yüksek reaktif yüzey.
- Yüksek tane mukavemeti.
- İyi aşınma direnci.

Yukarıda bahsedilen özellikler tabular alüminanın refrakterler için mükemmel bir hammadde olduğunu gösterir [12].

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

Cam ergitme tanklarında, korozyif ortam, termal şok ve dayanıklı ve malzemenin sürünerek ilerleme davranışı nedeniyle zayıf termal iletkenliğe ve kontrol edilebilir termal genleşme katsayısına sahip uzun ömürlü refrakterlere ihtiyaç duyulur[13-15].

Cam seramik sistemler için ergitme fırınlarına uygun refrakter seçimi bu sistemlerin korozyon mekanizmalarının incelenip seçilen alana göre yorumlar getiren pek çok çalışma mevcuttur [16-23].

Literatürde yapılan çalışmalarda camın sinterlenmesi esnasında refrakterin uğradığı korozyon sonucu aşınmasına neden olan yapısal bileşenler SEM ve XRD analizlerinin karşılıklı yorumlanması sonucu belirlenmiştir..

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışma, soda-kireç camı fırınlarında kullanılan alümina-zirkon-silika (AZS) tipi refrakterlerin korozyif ataklara karşı dirençlerinin , yine cam fırınlarında tercih edilen silimanit ve zirkon refrakterlerle karşılaştırmalı olarak incelenmesini kapsamaktadır.

Ekonomik amaçlı her yatırımda olduğu gibi, cam fırınlarının tasarımında da hedeflenen; kullanım ömrü, üretim kapasitesi ve ürün kalitesinin maksimizasyonudur. Bunların sağlanabilmesi de herşeyden önce fırının yapımında kullanılan refrakterin uygun seçimine bağlıdır. Çalışma koşulları, fırının farklı kısımlarında oldukça farklıdır. Fırının farklı kısımlarında kullanılan refrakterlerin birbiri ile uyum içinde bulunarak, mümkün olan en uzun fırın ömrünü sağlaması gerekir. Fırının tasarımında optimum refrakter kombinasyonunun sağlanması hem ekonomik bir yatırım sağlanması ve hem de fırın kampanya ömrü, üretim kapasitesi ve ürün kalitesinde maksimum kazancın sağlanmasını sağlayacaktır.

Yapılan bu çalışmada, AZS, zirkon ve silimanit refrakterlerin analizleri yapılarak, cam fırınları tasarımında çalışma koşulları farklı olan fırın bölgelerine uygun ve ekonomik

refrakter seçimlerinin yapılabilmesine yardımcı olabilecek bilgilerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, cam sanayiinde çoğunlukla tercih edilen üç tip refrakterin korozif etkilere karşı davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

AZS, zirkon ve silimanit refrakter numune potaları içerisinde soda-kireç cam harmanı 3 saat ve 72 saat sürelerle ergitilerek, cürufun refrakter içerisine nüfuzu incelenmiştir.

Elde edilen numune örneklerinin SEM görüntüleri izlenmiş, EDS analiz sonuçları çıkarılmış ve XRD analizleri yapılarak sonuçları yorumlanmıştır. Sonuç olarak da; AZS refrakterlerin cam fırınları içerisinde yüksek sıcaklık operasyonlar içeren alanlar için korozyon dirençlerinin ve operasyonel süreçteki performanslarının zirkon ve silimanit refrakterlere göre daha iyi olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 2

CAM FIRINLARI

Cam yapıcı hammaddelerin uygun oranlarda karıştırılarak cam harmanı elde edilmesi ve bu harmanın yaklaşık 1500°C operasyon sıcaklıkları ile ergitilip, afine edildikten sonra şekillendirme prosesine iletilmesi süreçlerini kapsayan yapıya cam fırını denilmektedir.

Cam fırınları,ergitilecek camın miktarına,türüne, fırından beklenen ömüre, kullanılan enerji kaynağına ve arzu edilen enerji etkinlik düzeyine göre çeşitli şekil ve büyüklüklerde imal edilirler [24].

Şekil yönünden cam fırınları, esas olarak pota ve tank fırınları olarak gruplandırmak mümkündür.Kullanılan enerji kaynağına göre ise, fosil yakıtlı ve elektrikli fırınlar olarak sınıflandırılabilirler. Her iki enerji türünün birlikte kullanıldığı cam fırınları ve ya ergitme sistemleri de mevcuttur

2.1 Pota Fırınları

Camın sanayi düzeyinde ergitilmesi ateşe dayanıklı tuğlalardan yapılmış odalarda altta yakılan bir ateşle dışarıda ısıtılan kilden potaların kullanımı ile başlamıştır.Yanma sonucu oluşan enerji potayı ve içindeki cam harmanını ısıtarak camın oluşmasını sağlar.

Zaman içinde cama olan talebin artmasına bağlı olarak potalar büyümüş ve daha karmaşık hale gelmiştir. Bu tip fırınlar, camın elle işlenebileceği küçük kapasitelerde ve ya özel tip camların ergitilmesinde kullanılırlar.Ergitilecek camın türüne göre potalar, açık ve ya kapalı olabilirler.Kapalı potalar camı yanma gazlarının etkisinden koruduğu

gibi, uçucu oranı yüksek bileşenler içeren camların ergitilmesinde buharlaşma kayıplarını da azaltırlar. Pota fırınları sadece tek pota içerebileceği gibi, bir düzine hatta daha fazla da pota içerebilirler. Her bir pota farklı türde camı ergetmek için kullanılabileceği için, her cama uygun çalışma sıcaklığını sağlamak üzere potaların sıcaklığının bağımsız kontrol edilmesi gerekir. Tek potalı fırınlarda bu sorun olmamakla beraber, çok potalı fırınlarda özel sistemlere gerek vardır ve genellikle potaların etrafındaki yanma gazları içine uygun oranlarda soğutma havası ilave edilerek sağlanır.Yakıt olarak gaz, fuel-oil veya Elektrik enerjisi kullanımı mümkündür.Enerji tasarrufu yönünden fırın iyi izole edilmelidir.Fakat ergetme işlemi tamamlandıktan sonra camı hızlı çalışma sıcaklığına soğutmak gereği unutulmamalıdır.



Şekil 2.1 Pota Fırını-Çelikhane

2.2 Tank Fırınları

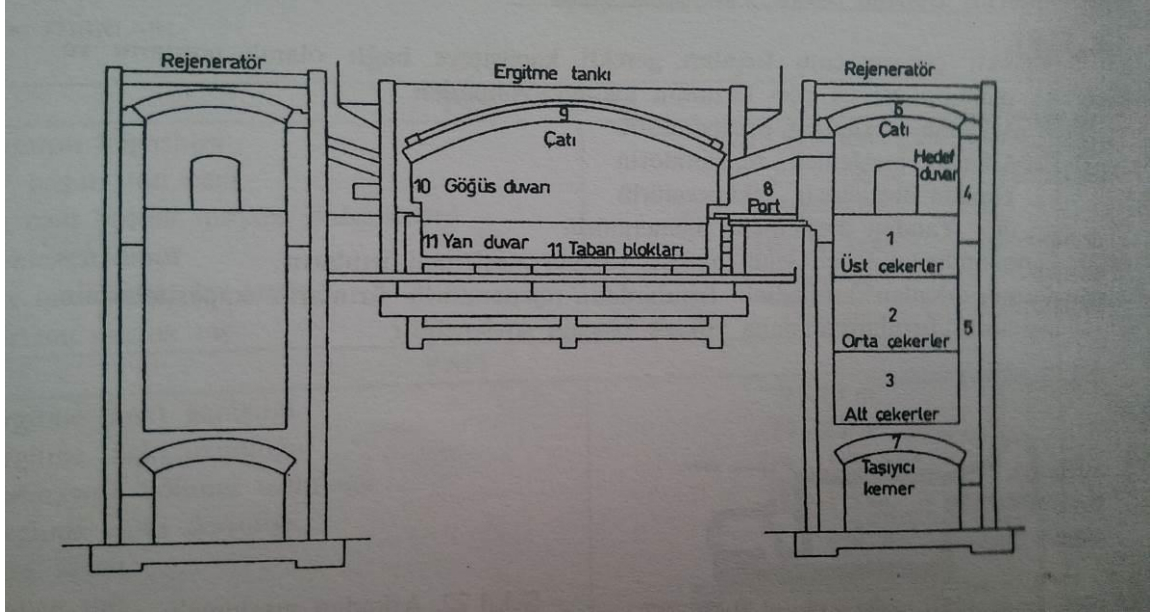
Tank fırınları cam sanayinde 100 yıldan fazla bir süredir kullanılmakta olup, bugün en yaygın kullanılan fırın tipleridir. Pota fırınlarından farklı olarak cam, fırın içinde tek parça potalar içinde değil, doğrudan refrakter bloklardan yapılmış fırın tankı içinde ergitilir.Refrakterlerin niteliği, çalışma koşullarına göre fırının farklı kısımlarında değişir.

Üretilcek camın miktarına ve türüne göre çok farklı şekil ve büyüklükte tank fırınları mevcuttur. Bir cam fırınının seçimi aşağıdaki faktörlere göre yapılır.

- a)- Ergitilecek camın türü
- b)-Ergitilecek camın miktarı

- c)-Camdan beklenen kalite
- d)-Üretim yöntemine bağlı olarak en son ürünün niteliği
- e)-Kullanılacak yakıtın cinsi
- f)- Fırın için ayrılan tesis alanı ve tesisin niteliği

Şekil 2.2’ de cam fırınları bölgeleri görülmektedir.



Şekil 2.2 Cam fırınları bölgeleri [25]

Cam fırın bölgelerinde genellikle tercih edilen refrakter tipleri Çizelge 2.1 ‘de görülmektedir.

Çizelge 2.1 Cam fırınları bölgelerine göre kullanılan refrakter tipleri[25]

Bölge No	Refrakter Tipi	Bölge No	Refrakter Tipi
1	Magnezya tuğla	6	Silika tuğla
2	%90-93 Magnezya	7	%42-45 Al ₂ O ₃ ateş tuğlası
3	%45 Al ₂ O ₃ ateş tuğlası	8	Ergitme döküm, Mullite %96, magnezya tuğla
4	Magnezya-krom	9	%96 Silika tuğla
5	Magnezya-krom	10	Ergitme döküm
11	Ergitme döküm, zirkon	11	Ergitme döküm (taban blokları)

Camın ergitilmesi ve işlenmesi genellikle 24 saat içerisinde tamamlanır. Ergitme için önce cam harmanı ergitme sıcaklığındaki fırına beslenir. Ergitme ve rafinasyon işlemi tamamlanana kadar fırın bu sıcaklıkta tutulur. Daha sonra fırın sıcaklığı çalışma sıcaklığına düşürülerek cam işlenir. Fırının ısıtılması fosil yakıtlı burnerlarla gerçekleştirilir. Günümüz teknolojisinde ağırlıklı olarak doğalgaz kullanılmaktadır. Yanmanın fırın odası içerisinde cama açık gerçekleşmesi nedeniyle, pota fırınlara göre daha yüksek sıcaklığa çıkmak mümkündür. Bu nedenle pota fırınlarda ergitilmesi güç özel camların ergitilmesinde de bu tip fırınlar kullanılabilir.

Tank fırınları her türlü camın ergitilmesine uygun olmayabilirler. Düşük genleşmeli borosilikat camlarının ergitilmesinde, boronun buharlaşmasından dolayı sicim(cord) oluşma olasılığı artacağı için pek uygun değildir. Ayrıca cam seviyesinin işletme şartlarına göre sürekli değişmesinden dolayı refrakter/cam arayüzeyinin sürekli yenilenmesinden dolayı refrakterlerin aşınma hızı artarak camda kalite sorunları oluşabilmektedir.

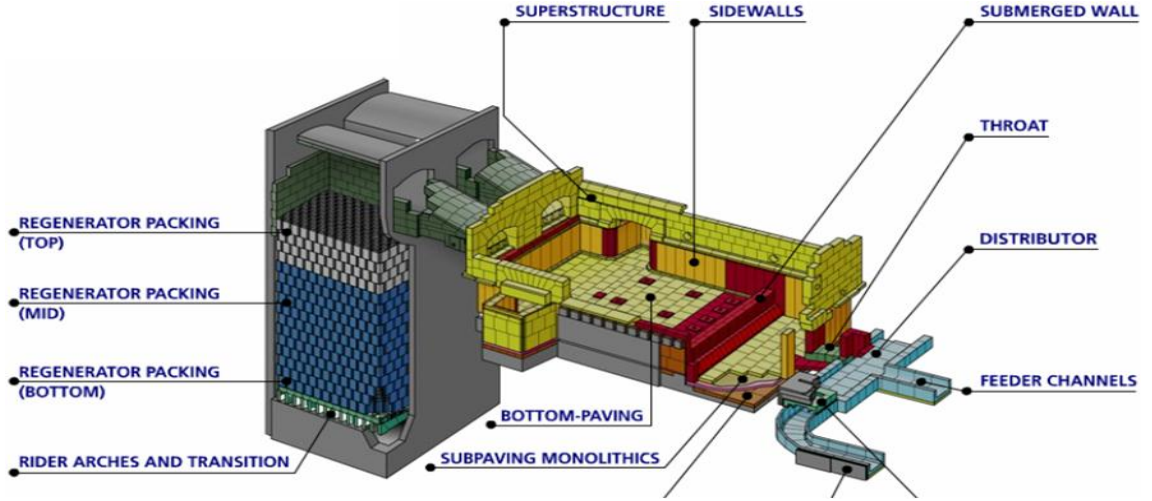
2.2.1 Sürekli Çalışan Tank Tipi fırınlar

Sürekli çalışan cam fırınları, gerekli kapasiteye bağlı olarak portların ve burnerların konumu ve ısı geri kazanım tekniği yönünden

- Arkadan ateşlemeli, reküperatörlü
- Arkadan ateşlemeli, rejeneratörlü
- Yandan ateşlemeli, reküperatörlü
- Yandan ateşlemeli, rejeneratörlü

olarak gruplandırılabilirler. Genel olarak, yandan ateşlemeli fırınların kapasitelerinin arkadan ateşlemeli fırınlardan, rejeneratörlü fırınların kapasitelerinin de reküperatörlü fırınlardan daha yüksek olacağı söylenebilir.

Arkadan ateşlemeli rejeneratörlü cam fırını Şekil 2.3 'de görülmektedir.



Şekil 2.3 Arkadan ateşlemeli rejeneratörlü cam fırını [26]

Rekuperatörlü fırınlar genellikle düşük ve nispeten orta kapasiteli fırınlardandır. Ergitme alanları 70m^2 , kapasiteleri de 200ton/gün civarına kadar çıkabilir. Çevresel etkiler yönünden, bilhassa NOx emisyonu açısından rekuperatörlerin yakma havası ön ısıtma sıcaklıklarının düşük olması nedeni ile rekuperatör uygulamasının avantajlı olabileceği belirtilmekte ve daha yüksek kapasiteli cam fırınlarına uygulanmaları söz konusu olabilmektedir.

Arkadan ateşlemeli fırınların kapasiteleri; alev geometrisi, alevden harmana ısı transferi ve ergitme hızı açısından, normal olarak 75m^2 ergitme alanı ve 200 ton/gün kapasiteye kadar çıkabilirse de, bugün 450 ton/gün kapasiteye kadar arkadan ateşlemeli fırınlar yapılabilmektedir. Fırın yanlarının serbest olması ve yerleşimin darlığı nedeni ile, bilhassa birkaç üretim hattı olan tesisler için uygundur.

En büyük kapasiteli fırınlar float düz cam fırınlarıdır. Yandan ateşlemeli ve rejeneratörlüdürler. Toplam alanı 500m^2 nin ve kapasitesi 900 ton/gün'ün üzerinde float fırınları mevcuttur.

CAM SANAYİNDE KULLANILAN REFRAKTERLER

Refrakterleri, genel olarak yüksek sıcaklıklarda çalışan fırınların yapımında veya astarlanmasında kullanılan, metalik olmayan malzemeler olarak tanımlayabiliriz. Cam, çelik, çimento sanayii v.b. gibi kullanım alanlarından bağımsız olarak, refrakterlerden beklenen: ısıya dayanıklılık, termal şoka dayanıklılık, korozyona dayanıklılık v.b. gibi çeşitli ortak özellikler vardır. Bunlardan başka cam sanayinde kullanılan refrakterlerin, camda renk, taş, sicim ve kabarcık gibi cam hatalarına neden olmaması arzu edilir. Fırın ömrü yönünden en önemli kriter korozyon dayanımıdır. Bu konuda, refrakter malzemelerin kontrolü için çeşitli test yöntemleri geliştirilmiştir[27].

Cam fırınları, fırının farklı bölgelerinde oluşması beklenen fiziksel ve kimyasal çalışma koşullarına göre seçilen farklı özellikte refrakter malzemelerden müteşekkil kompozit yapılardır. Operasyonel faktörler her ne kadar önemli ise de, fırın ömrünü etkileyen en önemli faktör refrakter seçimidir. Fırının bazı kısımlarında camın korozyon etkisi daha çok hissedilirken, bazı bölgelerinde alkali buharlarının ve harman taşınmasının etkisi daha yüksektir. Fırının belli bölgeleri de hızlı ısı değişimlerinden kaynaklanan termal şok etkisine maruz olup, refrakterlerin yıpranmasına korozyon yanında çatlama, ufalanma da önemli rol oynayabilir. Bu etkileri göz önüne alarak uygun refrakter kullanmak sureti ile fırın ömrünün dengelenmesi gerekir. Yani fırının farklı bölgelerinde kullanılacak refrakterlerin, fırın ömrünü maksimize edecek şekilde gerek tür, gerekse kalite

yönünden birbiri ile uyumlu olması zorunludur. Yoksa bazı kısımların erken yıpranması fırında zamansız tamirlere ve üretim kayıplarına neden olabilir.

Fırın yapımında kullanılacak refrakterlerin seçimi; ergitilecek camın türüne, fırının tipine, büyüklüğüne, çekilecek camın miktarına ve fırından beklenen ömre bağlıdır. Kullanılacak yakıtın türü ve bileşimi de önemlidir. Gerek fırın ömrü gerekse camın kalitesi yönünden en kritik refrakterler, fırında camla ve ergitme ortamı ile temas halinde olan refrakterlerdir. Camla temas halindeki tuğlaların seçiminde aşağıdaki hususların göz önüne alınması gerekir.

- Camın korozyon etkisi
- Sıcaklık seviyesi
- Konveksiyonel akıntılar ve camın hareketi
- Atık cam v.b. ile fırına girebilecek döküntü metallerin etkisi
- Üretilcek ürüne göre kabul edilebilir kabarcık, taş v.b. gibi cam hatalarının seviyesi

Üst yapıda kullanılan refrakterlerin seçiminde; sıcaklık seviyesi, kimyasal buharlar (alkali v.b.) taşınma ve sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan termal etkiler göz önüne alınması gereken faktörlerdir. Kimyasal etkiler sonucu bu refrakterlerde oluşacak korozyon camda kalite sorununa, yada fırının erken yıpranmasına neden olabilir.

Cam sanayinde kullanılan refrakterleri, nitelikleri ve fonksiyonları yönünden aşağıdaki şekilde gruplandırabiliriz.

- Ergitme döküm(fused cast) refrakterler
- Bazik refrakterler
- Silika refrakterler
- Kromoksit refrakterler
- Zirkon, zirkonya refrakterler
- Ateş tuğlası ve yüksek alüminalı refrakterler
- İzolasyon refrakterleri

3.1 Ergitme Döküm Refrakterler

Bu malzemeler uygun hammaddelerin elektrik fırınlarında ergitilerek, uygun kalıplara dökülüp şekillendirilmesi ile üretilirler. Kalıp malzemenin seçimi çok önemlidir, çünkü sıcaklık AZS malzemelerde 1800 °C, yüksek alüminalı malzemelerde 2000 °C ve magnezya-krom malzemelerde 2500 °C'e kadar çıkabilir. Ergitme döküm AZS malzemeler bağlayıcılığı döküm kumu kalıplarda üretilirken, alümina ve diğer yüksek sıcaklık kompozisyonları için grafit kalıplar kullanılır. Çünkü 2000 °C üzerindeki sıcaklıklarda kum hemen ergir. Pahalı grafit kalıpların oksitlenmesini engellemek için dökümden sonra bloklar hemen kalıplardan çıkarılarak tavlama ortamına gömülür. [28] Bazı durumlarda örneğin; rejeneratör çeker elemanlarının üretilmesi gibi, fazla sayıda ince kesitli döküm yapılan durumlarda, metal kalıpların kullanılması da mümkündür[29] Tavlama işlemi bloğun büyüklüğüne göre birkaç gün sürebilir. Tavlama işlemi biten blokların, yüzeyleri temizlenerek gerekirse elmas testerelerle kesilmek sureti ile, yapıdaki yerlerine göre, ek yerlerinde açıklık bırakılmayacak şekilde dizimleri sağlanır ve uygulama sırasında karışmamaları için de numaralandırılırlar. Ergitme döküm refrakter bloklar Şekil 3.1 'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Ergitme döküm refrakter bloklar [26]

Ergitme döküm refrakterler, cam fırınlarında genellikle cam havuzunda camla temas malzemesi olarak ve fırın üst yapısında kullanılırlar. Fırının ömrü açısından kritik öneme sahip, ek yerlerinin sayısını azaltmak için büyük bloklar halinde üretilirler. AZS blok refrakterler Şekil 3.2’ de görülmektedir.



Şekil 3.2 AZS blok refrakterler [26]

Döküm sırasında soğumadan kaynaklanan büzülme ile blok içinde, döküm ucunda bir boşluk oluşur. Bu boşluğun ve konumunun kontrol edilmemesi durumunda, camın korozyon etkisi sonucu aşınmanın bu boşluğa oluşması ciddi sorunlara neden olabilir. Blok içinde boşluğun konumunu ve kalite yönünden başka yapısal hataların olup olmadığını ultrasonik ve radyoaktif hasarsız kontrol yöntemleri ile tespit etmek mümkündür[30]

Ergitme döküm malzemelerin ilk örnekleri 1920’ lerde boksitin ergitilmesi ile elde edilen yüksek alüminalı malzemelerdir. Günümüzde bu malzemelerde, gerek kimyasal çeşitlilik, gerekse kalite yönünden çok önemli gelişmeler olmuştur. Cam sanayinde bu malzemelerden kaynaklanan taş ve kabarcık oluşumu gibi önemli cam hataları görülmüşse de, ergitme-döküm blokların üretiminde oksidasyon yönteminin uygulanması ve döküm tekniğindeki gelişmeler bu sorunları büyük ölçüde ortadan

kaldırmıştır. Üretim teknolojisindeki gelişme sonucu blok kalitesindeki gelişme ile 1m^3 fırın ergitme alanından çekilebilecek kümülatif cam miktarı giderek artış göstermiştir.

Ergitme döküm malzemelerin yapısı, birbiri ile temas halindeki kristallerden oluşan bir iskelet ile, oranı malzemenin türüne göre değişen camsı bir fazdan oluşur. Malzemenin özellikleri, özellikle fiziksel ve mekanik özellikler açısından büyük oranda bu yapıyı oluşturan kristalin ana fazlarının özelliğine bağlıdır. Yoğunlukları döküm boşluğu göz önüne alınmazsa teorik boşluğa yakındır. Termal genleşmeleri değişken olup, ana fazların kristal yapılarıncı belirlenir. Termal iletkenlikleri bağlı refrakterlerden daha yüksektir.[30]

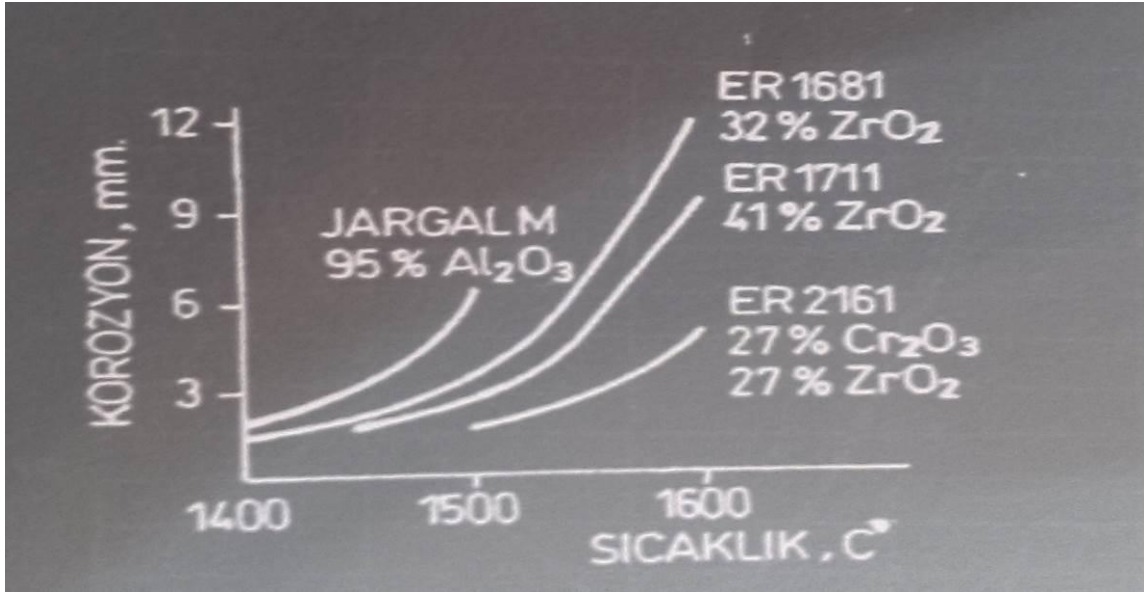
3.1.1 AZS (Alümina-Zirkonya-Silika) Ergitme-Döküm Refrakterler

Cam fırınlarında, özellikle cam havuzlarında en yaygın kullanılan ergitme-döküm malzemelerdir. Bileşimleri alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), ve silika (SiO_2)' dan müteşekkil AZS malzemelerdir. Bileşime Cr_2O_3 ilavesi korozyon dayanımını artırır.

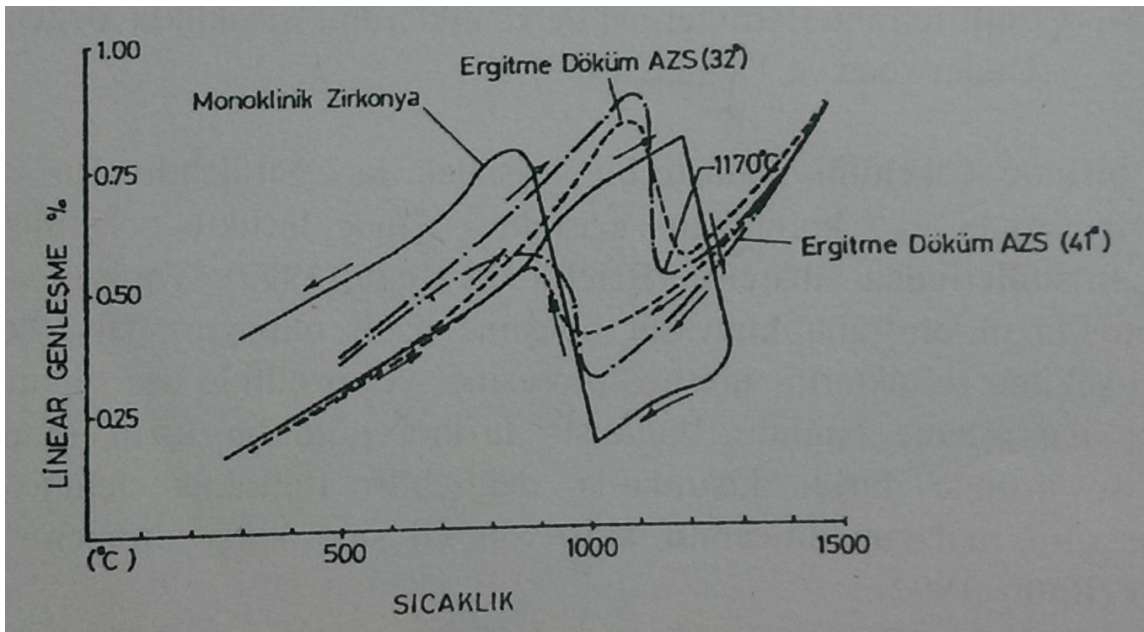
Minerolojik olarak AZS malzemelerin yapısı Korondum (Al_2O_3), badalit (ZrO_2) ve camsı bir fazdan oluşur. Mikro seviyede ise, bunların yanında α -korondum ve badalitin birlikte çökeldiği üçüncü bir kristalen faz görünür. Bu, yapı olarak yarı ötektik bir yapıda α -korondum kristalleri içinde birlikte çökelmiş, yönelimli ince badalit kristallerinden ibarettir.[31] Yapısal yönden bu birlikte çökelmiş fazın oluşumu kimyasal bileşime bağlı olmayıp, daha çok oldukça karmaşık bir şekilde refrakterin üretim prosesine ve özellikle de soğutma/tavlama aşamalarındaki ısı işleme bağlıdır. Bağımsız fazlara göre bu fazın oranı üründen ürüne ve aynı üründe farklı kısımlarda değişebilir. Refrakter içinde bu fazın oranının artmasının, malzemenin camın korozyon etkisine karşı direncini arttıracığı belirtilmektedir.

AZS malzemelerin camın korozyon etkisine karşı dayanımları, büyük oranda bileşimdeki zirkonyaya bağlıdır ve içeriğindeki zirkonya oranı arttıkça artar. Şekil 3.3'de çeşitli ergitme-döküm refrakterlerin korozyonlarının sıcaklıkla değişimleri görülmektedir. Zirkonya aynı zamanda AZS malzemelerin zayıf yönlerinden biridir, çünkü zirkonya içeriğinin artması malzemenin termal şoka olan dayanımını azaltır. Bu durum, Şekil 3.4' de görüldüğü gibi , zirkonyanın termal genleşme/büzülmesinin lineer olmayışından

kaynaklanır. Bu açıdan bünyedeki camı faz çok önemlidir. Çünkü zirkonyanın bu düzensizliğini kompanse eder. Diğer yandan camı faz AZS malzemelerin aynı zamanda en zayıf kısmıdır. Korozyonda önce o çözünür. Sonra alümina, en sonunda da zirkonya takip eder. Dolayısı ile, zirkonya içeriği düşük malzemelerin korozyon dayanımı düşükken, zirkonya içeriği yüksek fakat camı faz içeriği düşük malzemelerin termal şok dayanımı ise yetersizdir.



Şekil 3.3 Çeşitli ergitme döküm refrakterlerin korozyon-sıcaklık ilişkisi [26]



Şekil 3.4 ZrO₂ ve ergitme-döküm AZS malzemelerin lineer termal genleşmeleri[32]

Cam fırınlarında üretimi arttırmanın en birincil yolu sıcaklığı arttırmaktır. Bu durum refrakter malzemeleri zorlamaktadır. Hatta AZS ergitme-döküm malzemelerin teknolojik üst sınırına ulaşmış olabileceğine işaret edilmektedir. Çünkü refrakter üzerinde artan strese bağlı olarak AZS malzemelerden kaynaklanan cam hatalarının arttığı gözlenmektedir.

3.1.2 AZS Refrakterlerin Korozyonu ve Cam Fırınlarına Etkileri

Fırının ilk devreye girişinde camda AZS blokların yüzeylerindeki kirlilikten, yüzeydeki yapısal düzensizliklerden, poroziteden, yüzeyde kalmış olabilecek kalıp malzemeleri ile cam malzemeler arasındaki tepkimelerden ve camla refrakter arasındaki bileşim farkları nedeniyle fırın içerisinde cam hataları oluşabilmektedir. Fakat sıcaklığın artışına bağlı olarak AZS refrakterlerden kaynaklanan cam hataları, daha çok refrakterden gaz çıkışı ve camsı fazın kusulmasından kaynaklanmaktadır[33].

Normal koşullarda korondum ve zirkonya kristallerini bağlayarak yapısal esneklik sağlayan ve aynı zamanda kristal fazları çevrenin reaktif ajanlarından koruyan camsı faz, artan sıcaklık ve strese bağlı olarak, bünyeden kusularak refrakterin korozyonunu hızlandırdığı gibi, camda da kalite hatalarına neden olmaktadır. Kusulmada refrakter bünyesindeki gaz serbestleşmesinin önemli bir rolü olduğu düşünülmektedir. Her ne kadar oksidan üretim yöntemi ile indirgen ajanların büyük oranda oksitlenmesi sağlanmakta ise de, bu gaz serbestleşmesinin , az miktarda bile olsa; karbon, zirkonyum-oksi-karbonitrür ($ZrO_{2-2x-2y} \quad C_xN_y$) vb. gibi indirgen empuritelerin oksitlenmesinden; Fe, Ti, Cr gibi çok değerlikli metal bileşiklerinin redoks tepkimelerinden, ya da refrakter eriyiği içinde çözünmüş gazların sıcaklığın artması ile tekrar serbestleşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Serbestleşen gazların bileşiminin havayla benzerlik göstermesi veya oksijence zengin olması son olasılığın önemini arttırmakta ise de , oksijenin yokluğunda kusmanın çok daha az olması, kusmada sürücü gücün oksijenle tepkime sonucu gaz oluşumu olduğunu düşündürmektedir[34].

Kusma problemi sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklığın sık sık değişmesi kusma hızını arttırır. AZS malzemeler arasında %41 ZrO_2 içeren refrakterler, gerek kusmaya gerekse partikül

erezyonuna karşı en dayanıklı olanlardır. Bunlar, sadece %12-13 kristaller arası camsı faz içerirler.

Refrakter korozyonu için sadece sıcaklık yeterli bir etken değildir. Bunun için sıcaklıkla birlikte alkali, toprak alkali ve bor gibi korozi ajanlara ihtiyaç vardır. Termal korozyonun mekanizmaları, çeşitli refrakter bileşenlerinin cam eriyiği içine difüzyonu, bunların eriyik içinde çözünmesi ve refrakterce zenginleşmiş camın refrakter/cam arayüzeyinden konveksiyonel akıntılar ile taşınmasıdır. Yaygın olarak üç konveksiyon akıntısı söz konusudur. Bir güç uygulamasından kaynaklanan konveksiyon akıntısı ve yoğunluk ve arayüzey enerjilerinin farklılaşmasından kaynaklanan konveksiyon akıntılarıdır.

Refrakter/cam arayüzeyinde, ısı kayıpları dolayısı ile camın soğuması ve refrakterin cam içerisinde çözünmesi sonucu cam yoğunluğunun artması nedeni ile, cam dibe doğru akar. Fosil yakıtlı fırınlarda yüzeydeki cam her daim en sıcaktır. Arayüzeydeki camın dibe doğru akması, yüzeydeki sıcak camın refrakter yüzeyine doğru akmasına neden olur ve maksimum refrakter aşınması, metal seviyesinde sıcaklığın en yüksek olduğu bölgede gerçekleşir. Elektrikli fırınlarda ise, en sıcak nokta elektrotların civarındadır ve elektrotların yerleşim biçimine göre aşınma profili farklı olabilmektedir.

Korozyon bir kimyasal tepkime ile başlar, fakat refrakter/cam arayüzeyinde bir tepkime tabakasının oluşması ile hızla yayılım kontrollü bir prosese dönüşür. Bundan sonra korozyonun hızı bu tepkime tabakasının kalınlığına ve niteliğine bağlıdır.

Kinetik olarak sıcaklık arttıkça korozyon artar. Prosesin hızını belirleyen alkali ve toprak alkali iyonlarının refrakter yüzeyine taşınmasıdır. Camsı faz, iyonların bünye içine yayılımı için en düşük dirençli yolu oluşturur ve alkali iyonlarının kristalen alüminaya (korondum yapı) ulaşmasını sağlar. Alkali iyonları, camsı fazın viskozitesini düşürerek akıcılığını arttıracak gibi, alüminanın da çözünmesini sağlar. Bir kez yüzeydeki kristalen alümina fazları çözündü mü, oluşan alüminaca zengin bir cam matriks içinde dallı, iri zirkonya kristallerinden oluşmuş arayüzey tabakası korozyona karşı dayanıklı bir bariyer oluşturarak, kristalen yapının çözünmesini yavaşlatır. Alüminanın varlığı zirkonyanın silikat eriyikleri içindeki çözünmesini azaltır. Alkalilerin etkisi ile alümina sürekli refrakterden arayüzeye taşındığı için de, arayüzeyde alüminaca zengin cam ve zirkonya

kristallerinden oluşan daha dengeli bir tabaka oluşur ve çalışma koşullarının sabit ve dengeli olduğu koşullarda bu oluşan tabaka refrakterin korozyonunu önler. Cam seviyesi, kaynatma ve elektrotların civarı gibi cam hareketinin ve konveksiyonel akıntıların fazla olduğu bölgelerde ise, bu arayüzey tabakası sürekli cam tarafından taşındığı için bu bölgelerde refrakterin aşınması daha hızlıdır. Bu etki, sıcaklığın sık sık değişmesi sonucu kusmadaki artma ile birlikte düşünüldüğü zaman, özellikle camın sık sık değiştirildiği şişe camı fırınlarında ve günlük tanklarda çok önemli olabilir. Refrakter yüzeyinin sürekli yenilenmesi ile artan korozyona bağlı olarak serbestleşen ve cam içinde çözünmeyen zirkonya kristalleri cam havuzu içinde birikebilir, ve camda kalite hatalarına neden olabilir. Yüksek sıcaklıkta cam/refrakter arayüzeyindeki tepkimeler şematik olarak Şekil 3.5’ de gösterilmiştir. AZS refrakter/ cam arayüzeyinin kalınlığı borosilikat camlarında soda-kireç camlarına göre daha fazladır. Bu da refrakteri korozyona ve aşınmaya daha duyarlı kılar.

Cam fırınlarında üç bölgede refrakterin korozyonu daha hızlı gerçekleşir[35],

- Tank boylarının metal seviyesi civarında (flux line)
- Tank tabanlarında; ergimiş atık metal damlacıklarından kaynaklanan aşağıya doğru oyulma
- Boğazın tavanı gibi aşağıya bakan tuğla yüzeylerinde gaz kabarcıklarından kaynaklanan yukarı doğru oyulma

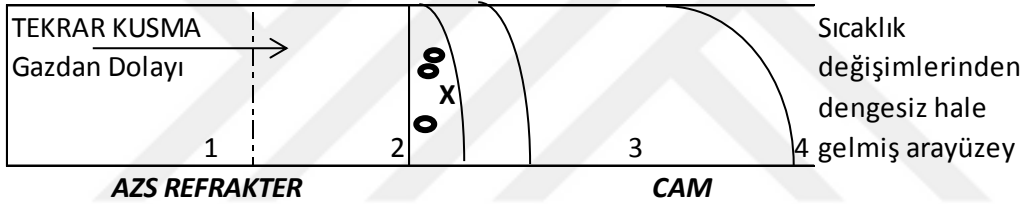
Bunların her üçü de aynı mekanizma; üçlü malzeme (cam, metal/kabarcık ve refrakter) sıvı sınırındaki arayüzey konveksiyon güçlerinin sonucu gerçekleşir. Bu konveksiyon güçleri cam ve tepken yüzey gerilimlerinin bir eşitlenmesi prosesi sonucu, bir çok durumda arayüzey yayılım tabakasının kalınlığının azalmasına neden olarak, refrakterin korozyonunu hızlandırır.

ZON-1	Z.2	ZON -3	ZON-4
-------	-----	--------	-------

AZS Refrakter

CAM

ZON	1	2	3	4
TANIMI	AZS Ergitme Döküm Refrakter	Altere Ergitme Döküm AZS CAM FAZ	Tepkime Passivasyon zonu	CAM (Soda-Kireç)
KİMYASAL ANALİZİ				
ZrO ₂ + HfO ₂	32.5	32	2.5	0.1
SiO ₂	14.3	13.9	42	65
Al ₂ O ₃	52	52	29	3
Na ₂ O	1	1.2	14	13,5
CaO+MgO	< 0.1	0.6	9.5	15.8
KRİSTAL ANALİZİ	Badalit Korondum Cam Fazı	Badalit Korondum Cam Fazı	Badelit CAM	CAM



ZON- X: Yeni kusulmuş cam fazı + gaz kabarcıkları

ZON 1	Z. 2	ZON 3 Tekrar oluşmuş	ZON 4
-------	------	-------------------------	-------

AZS REFRAKTER

CAM

ZON - Y: Zon X ve yeniden kusulmadan sonra ayrılan eski 3.zon'dan kaynaklanan cam düğmesi, Zirkonya çekirdek ve içersinde gaz kabarcıkları içerir.

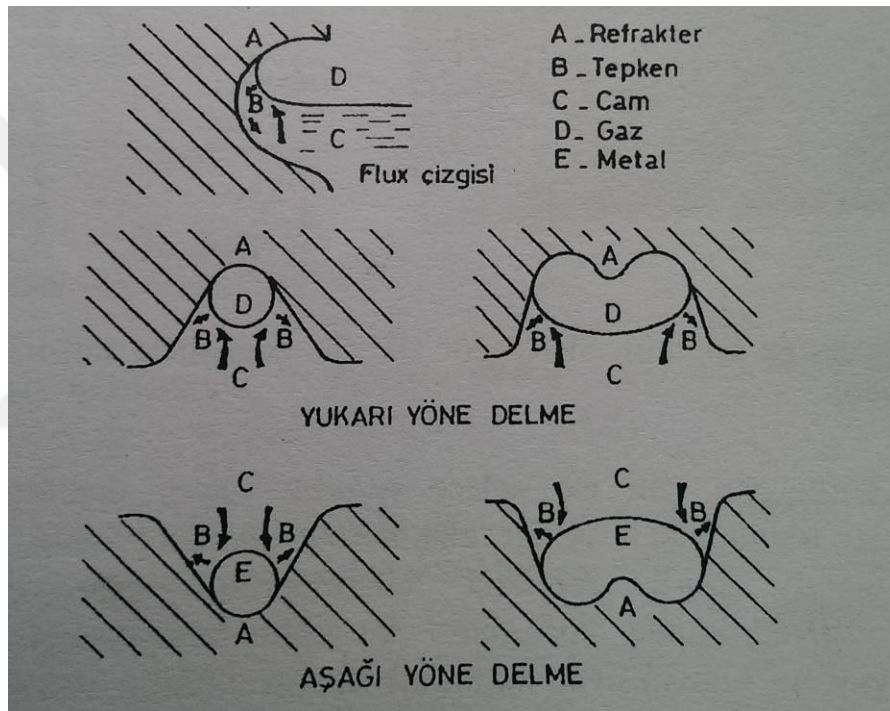
Şekil 3.5 %32,5 ZrO₂' li AZS refrakter/cam arayüzeyindeki tepkimelerin gelişim şematiği [36]

Cam fırını tabanlarında ergimiş metal damlalarının delme etkisine karşı, esas taban döşemesinin altında zirkon tuğla ve/veya zirkon içeren harçlar kullanılır. Zirkon metal damlasını hapsederek , aşağıya doğru delinme etkisini önler.

Metalin bu delme etkisi, sıvı metalin oldukça altere olmuş, refrakter/cam arayüzeyine yaslanarak aşağıya doğru oyduğu üç malzeme sınırında oluşan konveksiyonel

kuvvetlerden kaynaklanır. Metalin mahsuriyeti ile aşağıya doğru oyulma prosesinin sürücüsü olan konveksiyonel kuvvetleri kontrol altına alınmaktadır.

Ergimiş metalin refrakteri aşağıya doğru oyma prosesinde daha düşük yüzey gerilimli cam eriyiği (C) (Şekil 3.6) , yüzey gerilimi nispeten daha yüksek olan tepkime tabakasını (B) kuşatmak ister. Bu da arayüzeyde konveksiyonel akıntıların oluşmasına neden olur. Bu akıntılar bir yandan arayüzeydeki yayılım tabakasını incelttiği gibi, bir yandan da arayüzeye taze cam akışına neden olur. Her iki etki de metal damlasının etrafındaki korozyonu artırır. Korozyona neden olan konveksiyonel akıntı şematiği Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6 Gaz kabarcığı, metal damlası ve cam/refrakter arayüzeyindeki korozyon sürücü gücü arayüzey konveksiyonel akıntıları [35]

Zirkon tuğla veya harç kullanılması durumunda ise, üç fazlı bir delme mekanizması hala söz konusu olmakla birlikte, faz sınırlarındaki konveksiyon akıntılarının yarattığı kuvvetler cam/zirkon arayüzey yayılım tabakasının kalınlığını büyük oranda azaltamaz. Daha çok, bu oldukça yüksek vizkoziteli tabakayı, metalin içinde bulunduğu oyuğun ağzına doğru taşıyarak, deliğin ağzını kapatmak sureti ile metali hapseder. Bu sayede, üç fazlı sıvı sınırı değiştirilerek, esas faz yayılım tepkimesine geri dönmüş olur, yani camdan refaktere ve refrakterden cama metalin zirkon tarafından kuşatılma hızının

sıcaklık, refrakterin yoğunluğu ve metal damlasının büyüklüğüne bağlı olduğu düşünülmektedir [35].

Termal şok ve erezyon etkisinin nispeten yüksek olduğu port tabanları ve benzeri yerlerde , erezyonla termal şok dayanımını dengelemek için, camsı faz içeriği nispeten daha yüksek ve orta düzeyde % 34-37 ZrO_2 içeren malzemeler uygun olabilir [37]. Boğaz gibi korozyon etkisinin yüksek olduğu bölgelerin, etkinin en fazla olduğu kısımlarında ise camın etkisine karşı direnci çok yüksek molibden folyo takviyeli ergitme döküm blokların kullanılması mümkündür.

3.2 Bazik Refrakterler

Bu gruptaki refrakterler, özellikle bazik cürufların etkilerine karşı dayanıklı oldukları için bu adla tanımlanırlar. Cam sanayinde kullanılan bazik refrakterler esas olarak üç gruba ayrılabilirler.

- Magnezya (MgO)
- Magnezya- krom (> 50% MgO) ve krom- magnezya (< 50% MgO)
- Magnezya – spinel ve forsterid

Kimyasal davranışları yönünden aslında, krom içeren magnezya ve magnezya tuğlaların bazik, forsterid ve krom tuğlaların da nötr olarak değerlendirilmeleri mümkündür.

3.2.1 Magnezya Tuğlalar

Magnezit ($MgCO_3$) cevherinden veya deniz suyundan elde edilen $Mg(OH)_2$ 'nin sinterlenmesi ile elde edilen magnezya nın uygun tane boyutlarında boyutlandırıldıktan sonra, uygun bağlayıcılarla preslenip, hammaddenin saflık derecesine göre 1500-1800 ° C arasında pişirilmesi ile üretilirler. Bileşiminde MgO yanında farklı miktarlarda Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 bulunabilir.

Magnezya tuğlaların esas bileşeni periklas (MgO) mineralidir ve bunun özellikleri büyük oranda tuğlaların özelliklerini belirler. Periklasın en önemli özellikleri:

- Yüksek ergime sıcaklığı, yaklaşık 2800°C
- Yüksek termal iletkenlik

- Yüksek termal genleşme, 1400°C de 2%
- Ayrıca herhangi bir faz değişimi göstermez

Magnezya tuğlaların üretiminde bağlayıcı olarak kireç kullanılır.Yüksek kaliteli magnezya tuğlalar dikalsiyum silikat bağlıdır. Dikalsiyum silikatın ergime noktası 2130°C dir. Harman karışımının iyi hazırlanmaması durumunda yapıda forsterid ve montiselid bağı oluşabilir. Bunlardan forstredidin ergime noktası 1900°C ve montisellitin ise 1500°C dir[38].

3.2.2 Krom Cevheri İçeren Bazik Tuğlalar

Krom içeren bazik tuğlaların cüruf etkisine ve termal şoka dayanımları oldukça iyidir. Bileşimindeki magnezya oranına bağlı olarak, krom cevheri içeren magnezya tuğlalar, magnezya- krom ve krom-magnezya olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Krom cevheri kimyasal olarak genellikle $RO.R_2O_3$ şeklinde ifade edilir.Burada RO: MgO ve FeO, R_2O_3 ise: Cr_2O_3 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 'ü ifade eder. Bileşimindeki demir oksit ağırlıklı olarak FeO şeklindedir.Bileşiminde bunlardan başka olivin, serpantin ve talk gibi çeşitli hidrate magnezyum silikatlar bulunur.

Eğer krom cevheri sinter magnezya olmadan pişirilirse, bileşimindeki FeO, Fe_2O_3 e oksitlenir ve bileşimdeki $RO-R_2O_3$ dengesi bozularak, biri MgO ve R_2O_3 'den müteşekkil spinalden, diğeri de fazla R_2O_3 oksitlerinin oluşturduğu bir katı çözeltiden oluşan iki katı faz oluşur. Krom cevheri magnezya ile birlikte pişirildiği zaman ise, MgO, Fe_2O_3 'e oksitlenen Fe Onun yerine Krom spinale girer ve aynı zamanda spinal yapıyı korumak üzere yeni oluşan Fe_2O_3 ile birleşir. Yeni spinel, esas olarak $MgO.R_2O_3$ bileşimindedir. Dolayısı ile, krom cevherinin sinter magnezya ile tepkimesi ile spinel minerallerinin refrakterliğini artırır, çünkü MgO'in Cr_2O_3 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 ile oluşturduğu spinellerin ergime sıcaklığı FeO'in oluşturduğu benzer spinellere göre daha yüksektir. Ayrıca magnezyanın krom cevheri içersindeki ergime noktası düşük gang silikatları ile tepkimeye girerek, bunların da oldukça refrakter forstredi minerallerine ($2MgO.SiO_2$) dönüşmelerini sağlar.Magnezyanın bu etikleri nedeni ile, magnezya-krom ve krom-magnezya refrakterler, 100% krom cevherinden üretilen refrakterlere göre daha iyi sıcak dayanım ve yüksek sıcaklık yük direncine sahiptirler[38].

3.2.3 Magnezya- Spinel Refrakterler

Spinel, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bileşimindeki minerallerin ismi olmakla birlikte, genel bir tanım olarak kübik sistemde kristallenen $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ bileşimindeki malzemeleri tanımlamak için kullanılmaktadır.

Magnezya-spinel tuğlalar, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bileşimindeki malzemelerdir ve bileşimdeki maddelerin çeşitli şekillerde birleştirilmesi ile elde edilirler. Örneğin; Magnezya'ya alümina ilavesi, pişirildiği zaman ince alümina ve magnezya taneleri tepkime sonucunda aralarında spinel bağı oluştururlar. Bir diğer alternatif, magnezya ya spinel ilavesidir. Bu, elde edilen maddenin sinterlenmiş magnezya ya göre daha iyi kavlama dayanımına sahip olmasını sağlar. Spinel ilavesi, magnezya nın, sıcaklık değişimi ve ortamdaki kimyasal etkilerden kaynaklanan kavlamasını azalttığı gibi, termal genleşme katsayısını da düşürerek termal gerilimlerini azaltır. Magnezya-spinel tuğlalar çatlak oluşumu ve gelişmesi yönünden magnezya-krom tuğlalardan daha iyidirler.

Minimum silikat fazı içeriklerinden dolayı, magnezya-alumina spinel tuğlaların bir spinel yapı ile çevrili yuvarlak periklas tanelerinden oluşan yapılarının kimyasal korozyona karşı dirençleri iyi ise de, bu özellik bir dereceye kadar daha düşük soyulma direnci ile dengelenmek zorundadır[39].

Spinel esaslı bir diğer malzemedir magnezya oranınca zengin ergime-döküm bir malzemedir. Yapı olarak yoğun spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) kristalleri ve ikinci derecede presipite olmuş periklas (MgO) fazlarından ibarettir. Kimyasal bileşimi; %44.9 MgO , %53.6 Al_2O_3 , %0.44 SiO_2 , %0.23 Na_2O ve %0.35 CuO dan oluşur. Bağlı malzemelere göre daha yoğun ve düşük poroziteli bir malzemedir.

Bu gruptaki bir diğer malzeme de forstrettir. Esas bileşeni yüksek ergime noktasına sahip (yaklaşık 1890°C) magnezyum ortosilikattır ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). En önemli hammaddesi, forsterit ve fayalitin ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) karışık bir minerali olan olivindir. Fakat bu konuda sadece FeO içeriği maksimum %8 olan olivinler kullanılır. Üretim sırasında olivine magnezya ilavesi ile, bileşimdeki demir oksit magnezyum ferrite ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), silikanın tamamı da forsterite dönüştürülür.

Forsterit tuğlaların demir oksit içeren cürüflara karşı dirençleri, 1400°C 'e kadar oldukça iyidir. Cam fırını rejeneratörlerinin alkali ortamlarında forsterit tuğlaların yüzeyinde

herhangi bir sıvı faz oluşmaz. Eğer ortamda sülfat varsa, periklas içermeyen forsterit tuğlalar daha iyi iş görür. Ergimiş ve sinterlenmiş spinel ilavesi termal şok dayanımını geliştirir.

Büyük oranda bazik karakterlerinden dolayı forsterit tuğlalar, herhangi bir temas tepkimesi oluşturmada magnezya, krom-magnezya ve krom refrakterlerle birlikte kullanılabilirler. Fakat silika tuğlalarla 1450°C'nin üzerinde tepkimeye girerler. Alümina tuğlalarla ise, 1250°C'nin üzerinde ara yüzeyde tepkime sonucu eriyik oluşur. Bu gibi durumlarda bir ara tabaka olarak kromit tuğlalar kullanılabilir [40]. Bazik refrakter tuğlaların bileşim ve özellikleri Çizelge 3.1 'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Bazik refrakter tuğlaların bileşimleri ve özellikleri [41]

Özellikler	Manyezit	Kromanyezit	Dolomit	Forsterit
MgO %	80-90	25-30	30-40	10-25
CaO %	2-3	1-2	57-62	1-2
Al ₂ O ₃ %	0,5-2	5-10	0,5-3	10-20
Fe ₂ O ₃ %	4-8	10-15	1	12-20
CrO ₃ %	-	20-45	-	30-45
SiO ₂ %	1-3	3-7	1-6	4-8
Porozite %	15-24	15-30	18-22	12-25
Refrakterlik	1600-1730	1500-1600	1500-1700	1400-1600
Basma dayanımı MPa	30-80	20-30	50	20-60
Isıl genleşme				
Katsayısı 10 ⁻⁶ /K	140	95	-	115

3.3 Silika Refrakterler Ve Cam Fırınlardaki Uygulamaları

Silika tuğlalar esas olarak silisyum dioksit (SiO₂) ve ya daha güncel ifadesi ile silikadan üretilirler. Esas hammaddesi yüksek saflıklı kuarstır. Üretimde bağlayıcı olarak %2 civarında kireç kullanılır. Kuarsın kimyasal bileşimi ve saflığı çok önemlidir. Özellikle alümina ve alkali içeriğinin çok düşük olması gerekir, çünkü bunlar tuğlanın kullanım sıcaklığını büyük oranda düşürürler [40].

Silika esaslı malzemelerin gerek üretimi gerekse uygulaması ile ilgili en önemli sorun silikanın farklı kristal şekillerinde bulunabilmesi; Kuars, tridimit ve kristobalit ve sıcaklığa bağlı olarak bir kristal şeklinden diğerine dönüşmesi neticesi oluşan hacim

değişimleridir. Sıcaklığa bağlı olarak silikanın kristal biçimleri Çizelge 3.2 'de gösterilmiştir.

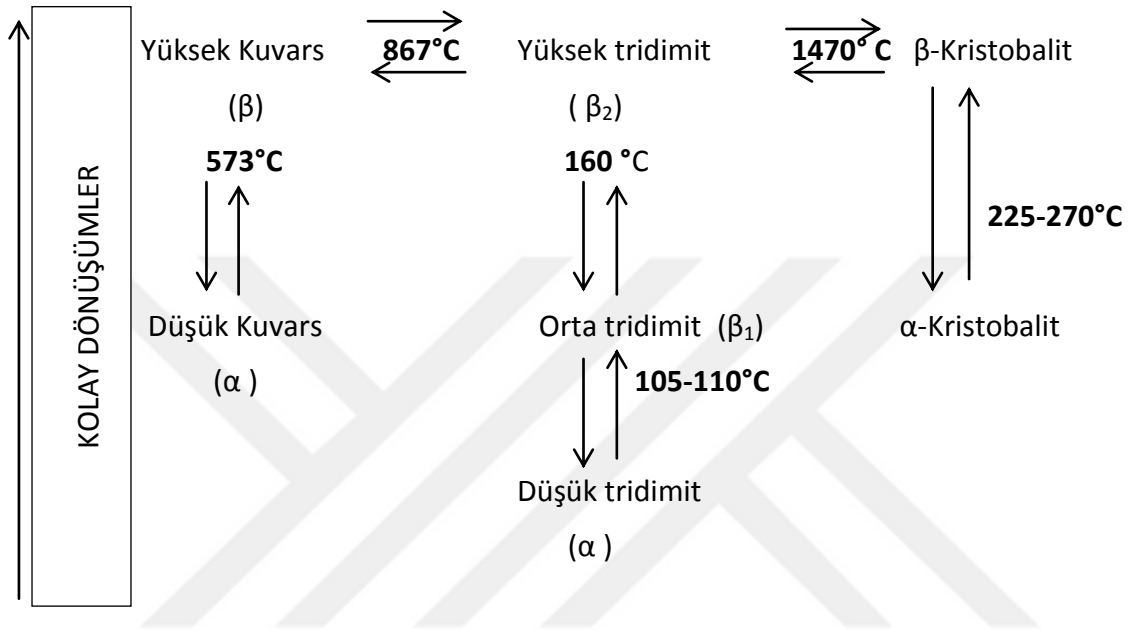
Çizelge 3.2 Sıcaklığa bağlı olarak silikanın farklı kristal biçimleri [42]

Silikanın (SiO ₂) Halleri	Uygulama Sıcaklığı ° C 'dan	Uygulama Sıcaklığı ° C 'a	Kristal Şekli
Alçak kuars (α)	-273	573	Trigonal
Yüksek kuars (β)	573	867	Hekzagonal
Tridimit α	-273	64	Ortorombik
Tridimit β1	64	117	Ortorombit
Tridimit β2	117	163	Hekzagonal
Tridimit β3	163	210	Hekzagonal
Tridimit β4	210	457	Hekzagonal
Tridimit β5	457	1470	Hekzagonal
Alçak kristobalit	-273	272	Hekzagonal
Yüksek kristobalit (β1)	272	1470	Hekzagonal
Yüksek kristobalit (β2)	1470	1723	Kübik

Silikanın ergime sıcaklığı 1723°C olup, silika tuğlalar 1450-1500°C sıcaklıklarda, birkaç hafta süren bir plana göre pişirilirler. Pişirme sırasında kuarsın tamamen tridimit ve kristobalite dönüşmesi çok önemlidir. Bu kristal yapı dönüşümleri zor dönüşümlerdir, fakat her poliformun alçak sıcaklık yüksek sıcaklık halleri arasındaki dönüşümler kolay dönüşümlerdir. Polimorfik dönüşümler sonucu pişme sonunda tuğlanın hacminde %15' e varan artış olur. Zor dönüşümler olan polimorfik dönüşümler Şekil 3.7' de gösterilmiştir.

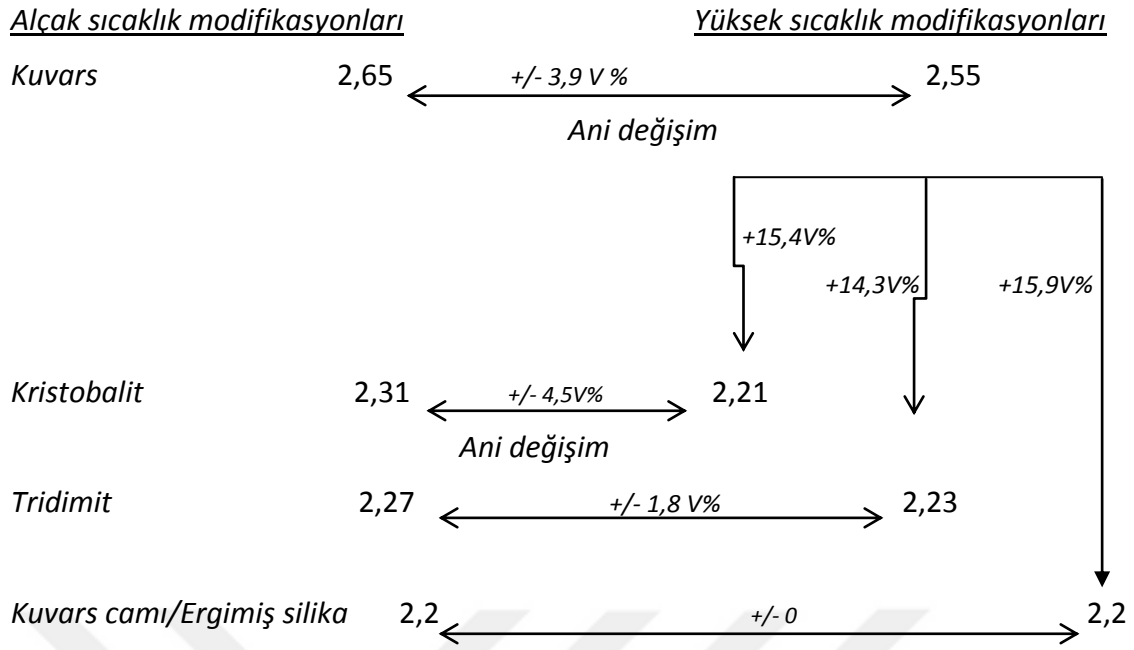
Pişmiş tuğlada silikanın bütün hallerinin bulunması mümkünse de, yüksek kaliteli bir silika tuğla da kuarsın tamamı ile tridimit ve kristobalite dönüşmüş olması arzu edilir. Tuğlanın sıcaklık altındaki davranışı büyük oranda tridimit/kristobalit oranına bağlıdır.

Dönüşümün oranını tuğlanın yoğunluğundaki değişimle izlemek mümkündür, çünkü pişme sonucu kuarsın dönüşüm oranına bağlı olarak tuğlanın yoğunluğu azalır. En son değer yaklaşık 2.33 gr/cm³ 'dür. Pişme sırasında kuarsın tam olarak dönüşmemesi, tuğla boyutlarında düzensizliğe neden olabileceği gibi, cam fırını ısıtıldıktan sonra genişlemenin sürmesine ve çatıda açılmalara neden olabilir[42].



Şekil 3.7 Silikanın kolay ve zor polimorfik dönüşümleri[43]

Silika tuğlaların tersinir termal genişmeleri minerolojik bileşime bağlıdır, çünkü silikanın farklı kristallerinin genişleme özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Kuars 573°C' de dönüşüm gösterirken, tridimit 117°C ve kristobalit 225°C-270°C arasında alçak sıcaklık halinden yüksek sıcaklık haline dönüşür. Silikanın polimorfik dönüşüm aşamalarındaki hacim ve yoğunluk değişimleri Şekil 3.8' da görülmektedir.



Şekil 3.8 Silikanın polimorfik dönüşümleri sırasındaki yoğunluk ve hacim değişimleri [40]

Silika refrakterler , cam fırınlarında daha çok fırın üst yapısında ve çatıda kullanılırlar. Aynı zamanda rejeneratörlerin üst bölümlerinde de kullanılabilirler. Dolayısı ile, fırındaki yerleri aktif buharların, tozların ve yüksek sıcaklığın hakim olduğu kısımlardır. Yüksek refrakterlik özelliği, mekanik dayanımı ve ergime noktası sıcaklığına kadar bütünlüğünü koruyabilme özellikleri yanında, fırın üst yapı ve çatısında kullanılmasının en büyük avantajı, bileşiminin camın esas yapısı olan silika ile aynı olması nedeni ile, refrakterde üst yapıdan cam içerisine düşecek bir parçanın camda kalite sorununa neden olmamasıdır. Cam sanayiinde kullanılan bir silika tuğlanın bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.3 'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Cam sanayiinde kullanılan bir silika refrakterin özellikleri [44]

KİMYASAL BİLEŞİM	AĞIRLIKÇA ORAN (%)
SiO ₂	96.0
Al ₂ O ₃	0.6
CaO	2.3
Na ₂ O + K ₂ O	0.25
Kalıntı kuars	< 1
FİZİKSEL ÖZELLİKLER:	
Pirometrik Koni Eşleniği	33 SK
Pirometrik Koni eşleniği	1730 °C
Kütle Yoğunluğu	1.80 g/cm ³
Gerçek Yoğunluk	2.32 g/cm ³
Görünür Porozite	21.5 %
Soğuk Kırılma Dayanımı	30 N/mm ²
Y.A.R. ISO t 0.5	1645 °C

Cam sanayiinde silika esaslı refrakter malzemeler fırın inşaatı yanında başka amaçlarla da kullanılmaktadır. Bu konuda önemli bir malzeme ergimiş(fused) silikadır. Bu yüksek saflıklı silikanın çok ince öğütüldükten sonra çamur haline (slip) getirilip plaster kalarında şekillendirildikten sonra yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile üretilir. Bu şekilde çok farklı şekillerde refrakter malzemenin üretilmesi mümkündür.

Ergimiş silikanın korozyon ve kimyasal dayanımı çok yüksek olup, opal ve borosilikat camı gibi asidik camların korozyon etkisine karşı dayanıklıdır.Yüksek termal şok dayanımı nedeni ile herhangi bir ön ısıtmaya tabi tutulmadan cama daldırılabilir. 1150°C nin altında , oksidan koşullarda sıcaklığın sürekli değiştiği ortamlarda kullanılabilir. Bu sıcaklığın üstünde kristalen fazlara dönüşmekle birlikte, sıcaklıkta önemli bir değişme olmadığı sürece özelliklerini 1650°C ye kadar korur.

Cam üretiminde, float camı (düz cam) tesislerinde radyal blok olarak , opal ve borosilikat camların ergitilmesinde , kanallarda açılım elemanları olarak (tüp,planjer,

karıştırıcılar ve orifis halkası..vb), optik ve kurşunlu camların ergitilmesinde, kroze olarak ve robot veya elle cam çekmede ve cam tutma elemanları olarak kullanılabilir.

Enerji tasarrufu yönünden bakıldığında ise, cam fırınlarının ve fırın çatılarının izolasyonu çok önemlidir. Geleneksel olarak silika çatı izolasyonu, normal çatı üzerine sızdırmazlık için ince bir zirkon veya silika harcı uygulandıktan sonra birkaç sıra silika izolasyon tuğlası ve daha sonra da bir veya daha fazla sıra izolasyon ateş tuğlası ile yapılır. Son olarak da çatı yine izolasyon özleliği olan bir harçla kapatılır. Böyle bir izolasyonla ısı kayıplarını 4800W/m^2 den 1670W/m^2 ye düşürmek mümkündür[45].

Çatıda izolasyon uygulamasının en büyük endişesi, izolasyon sonrası silika çatı tuğlalarının refrakterin çalışma sıcaklığının üzerinde aşırı ısınması endişesidir. Bunun, izolasyonun ağırlığı ile birleştiğinde refrakterde akma (creep) deformasyonunu artırabileceğinden kaygılanılmaktadır. Bunu önlemek için de, izolasyon sonrası silika çatının sıcaklığının, çatı kalınlığının $1/3$ 'de $1400-1500^\circ\text{C}$ ' yi aşmaması gerektiği düşünülmektedir.

Buna karşılık cam fırınları çatı izolasyonu konusunda uzman firmaların araştırmacıları, yaptıkları araştırma ve çalışmalar sonucunda çatı izolasyonunun bir tehlike içermediğini, ısı kayıplarını %90 oranında düşürebilecek seviyeye kadar, güvenli bir şekilde silika çatılara izolasyon uygulanabileceğini idda etmektedirler[45]. Ve bu izolasyonun, geliştirilen silika esaslı (%92 SiO_2) ve düşük yoğunluklu ($0,5\text{ gr/cm}^3$) monolitik yalıtım malzemesi ve "sıfır-ekyeri zerojoints" çatı inşaa yöntemi ile mümkün olduğunu belirtmektedirler. Bu yolla ısı kayıplarının $500-600\text{ W/m}^2$ 'ye düşürülmesinin mümkün olduğu ileri sürülerek, yöntemin yaklaşık 46 cam fırınında başarı ile uygulandığını belirtmektedirler. Yalnız, silika çatı izolasyonunun, fırının daha projelendirilmesi aşamasında camın kimyasal kompozisyonu ve sıcaklık gibi diğer önemli parametrelerle beraber ele alınması gereği ve çatının örülmesi sırasında ek yerlerinde açıklık kalmaması önemle vurgulanmaktadır.

Etkin izolasyonun sadece enerji tasarrufu sağlamayacağı, aynı zamanda cam ergitme prosesini de geliştireceği, çünkü iyi izole edilmiş bir çatının , izole edilmemiş bir çatıya göre iki katı daha fazla ısıyı soğuracağı ve bu biriken ısıнын fırın içinde ısı dalgalanmalarına karşı tampon işlevi görerek, fırın içinde sıcaklığın sabit kalmasını

sağlayacağı, bunun da camın ergitilmesini ve homojenitesini geliştireceği belirtilmektedir. Çatıdan cam eriyiğine ve harmana ısı ışıınımı camın ergitilmesi için en önemli enerji kaynağıdır. Çatının sürekli yüksek ısınıı muhafaza etmesi bu enerjiyi arttırarak camın ergime süresini hızlandıracaktır.

Bir düz cam fırınında, 250mm. kalınlığında, ısı ile sertleşen izolasyon harç uygulaması sonucu, çatıdan oluşın ısı kayıpları 4800W/m^2 den 450W/m^2 'ye düşürölerek, kayıplar %90,6 oranlarında önlenebilmektedir[46]. Yöntem cam sanayiinde enerji tasarrufunu teşvik amacı ile , ' İngiliz Çevre Bakanlığı enerji Etkinliğı En İyi Uygulama projesi' çerçevesinde, uygulamanın yaygınlaştırılması amacıyla teşvik edilmektedir[48].

3.4 Zirkon/Zirkonya Refrakterler ve Cam Fırınlarında Uygulamaları

Zirkon, ergimiş mullite-alümina refrakter kompozisyonu içerisine az miktarda işlenebilirliğı iyileştirmek amacıyla ilk olarak 1927 yılında eklenmiştir.1942 yılında da eğer silika yerine kısmen kullanılırsa refrakterin korozyon direncini arttırdığı ispatlanmıştır[49]. Yıllar boyunca refrakter kompozisyonu ve işleminde gerçekleşen teknolojik gelişmeler ile ergimiş $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS) refrakterlerin performanları oldukça iyileştirilmiştir. Gelişmiş ürün boşluksuz, %25 cam fazı ile % 30-42 zirkonya lı oksitlenmiş malzeme içeriklidir. Zirkonya genel olarak daha sağlam bir yapıya sahip olduğundan yapının korozyon direncini de arttırmaktadır. Yüksek zirkonya içerikli AZS kompozisyonları kısmen maliyetli olmakla birlikte, az miktarda zirkonya zirkonyum-silikat yerine tercih edilmektedir.Aynı zamanda yüksek seviyede zirkonya ilavesinin bazı üretim zorlukları da beraberinde getirdiğı bilinmektedir. Çalışmalarda elde edilen hipoteze göre alümina ve zirkonyanın soda-kireç camları içerisindeki çözünürlükleri arasında çok fark görülmemekle birlikte yinede alüminanın çözünme hızı zirkonyaya göre biraz daha yüksektir.Bu durum da refrakter yüzeyinde doymun-alüminalı bir arayüzey oluşturmaktadır.Düşük çözünürlüklü zirkonyanın alümina ya doymun arayüzey içeren soda-kireç cam fazına ilave edilmesi bu arayüzeyi daha durağan ve sağlam bir yapıya dönüştürmekte ve bu sayede de refrakterin korozyon direncini arttırmaktadır.Daha fazla silika ya da zirkonya ilavesi ise, alümina iyonları doymun olan camsı faz arayüzeyinde çözünemeyeceğı için korozyon direncini azaltıcı yönde de etki edebilmektedir.Dolayısı ile optimum karışım alümina ve zirkonya nın korozyon

direncine etkisi daha yüksektir.Yapılan çalışma sonuçlarına bakıldığında da; yüksek zirkonya içeriğinin (%50 den fazla) korozyon direncini arttırmadığı görülmektedir[50].

Zirkon ($ZrSiO_4$)'un ZrO_2 ve SiO_2 ye ayrışması camsı fazın sertleşmesini güçlendirici özellik katmaktadır.Zirkon normalde ergime noktası olan $1675^{\circ}C$ sıcaklığa kadar herhangi bir yapısal değişim geçirmemektedir. Ancak refrakter yüzeyindeki bazı kirliliklerin bulunması bu sıcaklık derecesini düşürebilmektedir.Refrakterlerin mekanik ve termal özelliklerin ZrO_2 ve ya $ZrSiO_4$ ilavesi ile arttığı görülmektedir. Mekanik özelliklerin artışı yayılan çatlakların uç kısımlarındaki alanlarda tetragonal yapıdan monoklinik(kristal)yapıya dönüşümle açıklanmaktadır [51].

Zirkon/zirkonya refrakterlerin cam fırınlarındaki kullanım alanları da, zirkonun yukarıda belirtilen mekanik ve termal yapıdaki iyileştirici etkileri ve optimum kullanımı ile oluşan korozyon direncine dayanımı arttırıcı özelliklerinden dolayı oldukça yaygındır. Döküm Alümina-mullite-zirkon (AMZ) refrakterler cam fırınlarında, forhearth, çalışma havuzu,cam besleme kanalları, plunger, spout..vs. gibi bir çok ekipman ve alanda geniş kullanım bölgelerine sahiptirler[52].

Genel bir ifade olarak,camda taş hatası oluştma olasılığı yüksek mineral veya maddelerin camın korozyon direnci etkisi en iyi cam temas refrakterleri olabileceğini söyleyebiliriz. Bu anlamda, CrO_2 ve ZrO_2 belkide en dayanıklı taşlardır.

Krom oksit içeren malzemeler, çok geniş bir spektrumda değişik cam cam bileşimleri için korozyona en dayanıklı malzeme olmasına rağmen, camda renk oluşturma potansiyellerinden dolayı yüksek kalite cam üretimine pek uygun değildirler. Halbuki zirkonya camda herhangi bir renk oluşturmadağı gibi AZS refrakterinde en önemli bileşenidir. Fakat AZS refrakterlerde, yaklaşık %40 'ın üzerindeki zirkonya oranları korozyon dayanımı/ekonomiklik sınırına ulaşır.

Refrakter olarak iki zirkonyum minerali özellikle önemlidir; zirkonya veya badalit (ZrO_2) ve zirkon, zirkonyum silikat ($ZrSiO_4$). Bunlardan zirkon %65 ZrO_2 ve %33 SiO_2 içerir ve zirkonyanın aksine, çalışma sıcaklığı $1800^{\circ}C$ nin altındaki sıcaklıklarla sınırlıdır. Çünkü bu sıcaklıkta ZrO_2+SiO_2 'ye bozunur. Bileşimdeki diğer maddelere bağlı olarak bozulma daha düşük sıcaklıklarda başlayabilir. $1000^{\circ}C$ deki lineer genleşmesi %0,45 olup, mullite ve özellikle zirkonya'dan düşüktür. Termal iletkenliği zirkonya ya göre daha yüksektir ve

elastisiteleri yetersiz olmasına rağmen zirkon tuğlaların termal şok dayanımları çok iyidir.

Zirkon tuğlalar, cam fırınlarında üst yapıda ve fırın tabanında emniyet tabakası olarak kullanılırlar. Üst yapıda, özellikle b rnerler bölgesinde silikaca zengin akıntıları emerek bunları etkisiz hale getirebilirler. Zirkonyum silikat ve ergitilmiş silikadan yapılan tuğlalar termal şoka karşı dayanıklı olup, bilhassa sıcak tamir işlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Zirkonya-mullit refrakterlerin cam eriyiklerine karşı dayanımı daha da yüksektir ve fırın üst yapısında ve taban döşemesi olarak iyi iş g r rl r. Ayrıca yakıt atıklarına ve bilhassa V_2O_5 'in etkisine karşı dayanıklıdırlar. Zirkonya oldukça refrakter bir oksittir. Ergime noktası $2680 \pm 15^\circ C$ 'dir. Üç polimorfik hali vardır. Düşük sıcaklıkta ($< 1000^\circ C$) dengeli hali monokliniktir. Daha yüksek sıcaklıklarda tetragonal hale dönüşür ve $1200-2370^\circ C$ arasında tamamen tetragonaldır. Bunun üstündeki sıcaklıklarda ise, ergime noktasına kadar kübik yapıdadır.

Refrakter konusunda zirkonya ile ilgili teknolojik tartışmalar, genellikle zirkonyanın monoklinik-tetragonal dönüşümü ile ilgilidir. Bu dönüşümün yaklaşık olarak %12 hacim değişimi ile gerçekleşmesi gerekirse de deneysel olarak ölçülen değerler %8 civarındadır [40]. Bu hacim değişikliği zirkonya refrakterlerin kullanım özelliklerini büyük oranda etkiler. Asıl önemlisi bu değişimin, ısıtmada büzülme soğutmada ise genleşme şeklinde olmasıdır. Bu dönüşüm dış basınç ve i  gerilimlerden büyük oranda etkilenir ve dönüşüm sıcaklığı kayma gösterir. Soğutma sırasında tetragonal-monoklinik dönüşüm, genellikle $1000-800^\circ C$ arasında gerçekleşir ve dönüşüm sırasında ortaya çıkan gerilimler normal sinterlenmiş zirkonyanın çatlayıp ufalanmasına neden olabilir. Bu nedenle saf zirkonya seramik malzemelerin üretilmesi zordur. Bağlı veya sinter bünyelerin termal genleşmeleri ergitme-döküm malzemelere göre daha düzenli olup, termal iletkenlikleri de daha düşüktür.

Zirkonyanın bu yıkıcı hacim değişiminin etkisini azaltmak için üç yöntem geliştirilmiştir[53].

1.Zirkonya tanelerinin viskoz ve plastik bir kabukla çevrelenmesi,  rneğin AZS malzemelerde olduğu gibi bünyede çok az camsı bir fazın teşekkülü.

2. İyon çapı Zr^{+4} ile yaklaşık olarak benzer başka uygun oksitlerin az miktarda ilavesi ile tetragonal veya kübik zirkonyayı oda sıcaklığında dengeli hale getirerek polimorfik dönüşümleri tamamen ortadan kaldırmak. Bu konuda en yaygın kullanılan dengeleyici oksitler: MgO, CaO, TiO_2 ve diğer nadir toprak oksitleri olan Yterbiyum ve Lantanyumdur. Bunlar tek tek ve ya birkaçı birlikte kullanılabilir. ZrO_2 refrakterin özellikleri kullanılan dengeleyicinin tipine ve miktarına bağlıdır. Dengeleyici ayrıca, sinterlenme yeteneğini ve korozyon dayanımı da etkiler. Malzemenin gücü ve termal şok dayanımı dengeleme derecesine bağlıdır. Eğer ZrO_2 %100 dengelenmiş kübik fazdan ibaretse, bu durumda malzeme tam dengelenmiş olarak adlandırılır.

3. Dönüşüm sonucu bünyede oluşan gerilimi dağıtmak için yapı içinde mikro çatlaklar oluşturma.

Uygulamadaki zirkonya refrakterlerin büyük çoğunluğu bu özelliklerin bir veya daha fazlasına haizdir. Zirkonyanın kısmi dengelenmesi veya seramik malzemelerin zirkonya ile güçlendirilmesi seramik sektörünün en çok araştırılan konuları arasındadır.

3.4.1 Ergitme-Döküm Zirkonya Refrakterler

Yüksek zirkonya içeren ergitme-döküm refrakterler (YZED) 1970'lerde özellikle cam elyaf destekli betonlarda kullanılmak üzere, alkaliye dayanıklı cam elyafların ergitilmesi için geliştirilmişlerdir. Bu elyafların kendileri de genellikle zirkonya içerirler. Yüksek ergime noktası, kimyasal tepkisizlik, ıslanmazlık ve düşük termal iletkenlik bu malzemenin refrakter olarak kullanımını uygun olan özelliklerdir.

Yüksek zirkonyalı ergitme-döküm bazı refrakterlerin bileşimleri çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Bazı yüksek zirkonyalı ergitme-döküm refrakterlerin bileşenleri [53]

Bileşenler	Marka-1	Marka-2	Monofrax Z	ER1195
ZrO ₂	94,1	93-95	94	94
SiO ₂	3,30	3,5-5	3,60	4,50
Al ₂ O ₃	0,60	0,3-1	0,60	0,85
TiO ₂	0,06	—	0,40	< 0,3
P ₂ O ₅	—	0,05-0,15	—	—
Na ₂ O	0,04	0,3-0,5	—	0,35
Fe ₂ O ₃	0,05	—	0,20	—
Diğer	yaklaşık 1,2	0,4-0,6	1,20	—

Bu malzemelerin mikrodokuları, cam bir fazla çevrili (yaklaşık %6) badalit kristallerinden oluşur. Cam fazın etkili olabilmesi için kristallenmesini önleyecek şekilde cam içinde moleküler Al₂O₃/SiO₂ oranının 1.0'ın altında tutulması gerektiği belirtilmektedir [53]. Uygun sıcaklık viskozite ilişkisini sağlamak için camsı faz B₂O₃, P₂O₅ ve TiO₂ gibi başka oksitlerin ilavesi ile düzenlenmektedir. Bu malzemelerin bazılarının fiziksel özellikleri çizelge 3.5 de görülmektedir.

Çizelge 3.5 Çeşitli zirkonya malzemelerin fiziksel özellikleri [53]

Bileşenler	Ergitme-Döküm		%40 ZrO ₂ AZS
	Marka-1	Marka-2	
Kütle yoğunluğu (g/cm ³)	5,25-5,45	5,25-5,59	3,93
Görünür porozite (%)	0,5-1,0	0,4-0,7	0,90
Soğuk kırılma dayanımı (Mpa)	294-490	490,00	354-562
Termal genleşme (%)			
1000°C	0,68	0,41	0,91
1200°C	0,31	0,50	0,77
1500°C	0,44	0,63	—
Termal iletkenlik			
1000°C (W/mK)	2,57	2,44	2,84
1200°C (W/mK)	2,50	2,80	2,91
Elektrik direnci			
1000°C	12000	5000	600
1200°C	640	270	260
1500°C	210	100	120

Refrakterlerin cam tarafından korozyonu cam-refrakter arayüzeyinin sürekli yenilenmesi ile gerçekleşir. Onun için korozyon, bu yenilenmenin daha hızlı olduğu, yoğun konveksiyon akıntısı veya camın sürekli hareketinin söz konusu olduğu koşullarda daha yüksektir. AZS malzemelerde refrakter-cam arayüzeyi bir geçiş zonu içerir. Yüzey, çözünmemiş zirkonya kristallerinden dolayı kabadır. Zirkonya refrakterlerin camla arayüzeyleri ise düzgün ve korozyon ürünlerinden arıdır. Bu nedenle zirkonyanın birinci korozyon mekanizmasının, $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ veya CaZrSiO_5 gibi alkali veya toprak alkali zirkonyum silikat bileşiklerinin oluşumu ile, zirkonyumun doğrudan çözünmesi şeklinde olduğu sanılmaktadır. Camsı faz çözünse bile zirkonya tanelerinin sıkı içeriğinin bu tanelerin yüzeyden ayrılmasını önleyeceği düşünülmektedir. Bu nedenle yüksek zirkonya ergitme-döküm malzemelerin korozyon dayanımı daha yüksek olup, borosilikat camları gibi agresif camların üretimi için daha uygundur. %40 AZS ile mukayese edildiğinde, yüksek zirkonyalı ergitme-döküm malzemelerin bütün camlara karşı dayanımları aynı değildir. Yüksek alkali ve toprak alkali camların korozyon etkisi oldukça yüksektir. Yüksek zirkonyalı malzemelerin maliyetinin AZS malzemelere göre çok daha yüksek olduğu göz önüne alındığında, bir çok cam için ergitme-döküm zirkonya refrakterlerin gerek teknik, gerekse ekonomik yönden uygun olamayacağı düşünülebilir. Ergitme döküm zirkonya refrakterin cam seviyesi korozyon derecesi Çizelge 3.6'da görülmektedir.

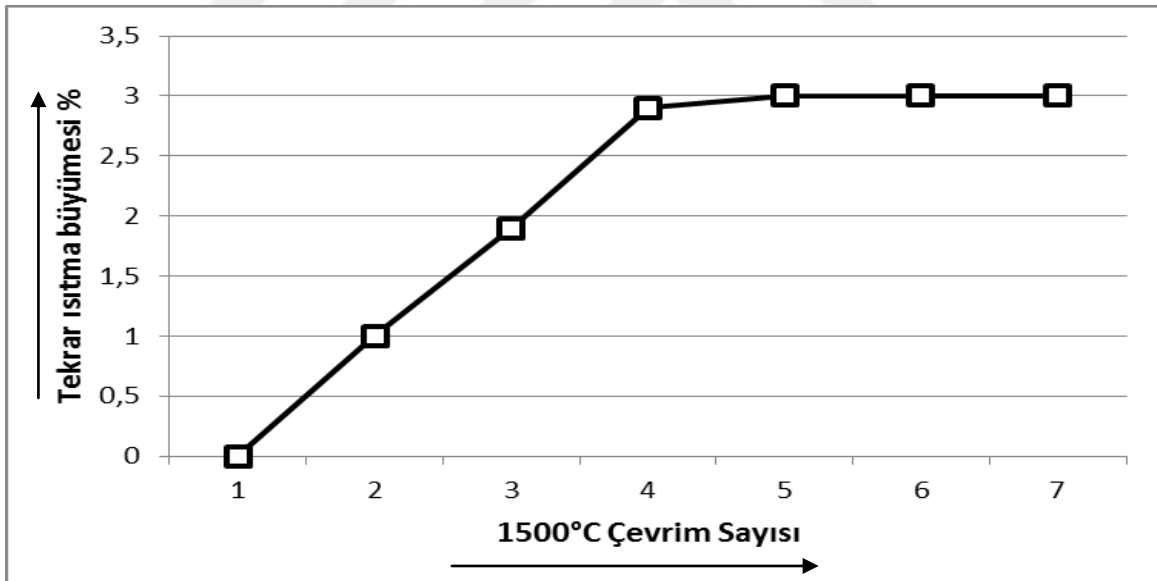
Çizelge 3.6 Ergitme döküm zirkonya (%95ZrO₂) tuğlanın cam seviyesi korozyon derecesi [53]

CAM	%40 ZrO ₂ AZS =100' karşı Korozyon Derecesi	Hata Potansiyeli
Soda-kireç	81	Çok düşük
TV ekranı	37	Çok düşük
Opal borosilikat	73	Çok düşük
Florürlü opal	121	Çok çok düşük
7740 pyrex	315	Çok çok düşük
E-camı	175	Çok düşük
Kurşunlu kristal	4	Çok çok düşük
Yalıtım cam yünü	115	Çok düşük

Ergitme-döküm zirkonya malzemelerin kabarcık oluşturma potansiyeli iyi oksitlenmiş AZS refrakterlere göre biraz daha iyidir. Termal iletkenliği AZS malzemelerden düşük, elektirik direnci ise eşit veya daha yüksektir.

Zirkonyanın polimorfik dönüşümlerinden dolayı, ergitme-döküm malzemelerin termal şoka karşı hassas olduğu unutulmamalıdır. Buna rağmen AZS blokların kullanıldığı fırınların ısıtılmasında uygulanan 4-7 günlük planlara uygun olarak, en az iki sefer ısıtmanın ve soğutmanın mümkün olduğu belirtilmektedir [53].

Ayrıca soğutma havasının uygulanabileceği ve bunun ısıtmanın mümkün olduğu kadar ilk aşamalarında başlatılması gerektiği ifade edilmektedir. Fakat termal şoka hassasiyetlerinden dolayı, ergitme-döküm zirkonya malzemelerin besleme hücresi ve ısı değişimine açık yerlerde kullanılmamalarında yarar vardır. 150°C ve üzerinde ısı değişikliklerinin söz konusu olduğu yerlerde kullanılmaları özellikle tehlikelidir. Polimorfik dönüşüm bölgesinde her ısıtıp soğutma hacminde sürekli bir artışa neden olur. Hacim artış grafiği Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9 Isıtmanın tekrarlanması ile ergitme-döküm zirkonyanın hacim artışı [53]

Bu tetragonal-monoklinik polimorfik dönüşümün neden olduğu soğuma genleşmesi ile yapının sürekli açılmasından kaynaklanır. Hacimsel büyüme yapıda mikro çatlakların oluşmasına ve gelişmesine neden olurken, bunun devamı, eğer ürün yapısal olarak iyi optimize edilmemişse, malzemenin tamamen dağılması ile sonuçlanabilir.

Yapısal dengelilik yanında, YZED refrakter blokların kalitesi ile ilgili olarak, üretim sırasında eriyiğin yeterince oksitlenmemesi, blokların tam doldurulamaması ve yine oksitlenme koşulu ile bağlı olarak, indirgen koşullar altında empuritelerin indirgenmesi ile metalik modüllerin oluşma riski göz önünde bulundurulması gereken önemli hususlardır. Bu metalik modüller yüksek sıcaklıkta kabarcık oluşma riskini artırır. Bunun için refrakter bileşiminin fosfor içermemesi gerektiği belirtilmiştir [54].

Cam temas bloklarının büyük çoğunluğu için soğuk yüzey sıcaklığı dönüşüm sıcaklığının altında iken, blok bünyesinde belli bir kesim dönüşüm sıcaklığındadır. Fırın sıcaklığının sık sık değişmesi, bu bölgenin blok içinde kaymasına neden olarak, bünyede normal ısı değişimlerinin yarattığı gerilimlerin ötesinde gerilimlerin oluşmasına neden olabilir. Sıcaklık değişiminin hacim üzerindeki bu etkisi, daha az seviyede bile olsa ergitme döküm AZS ve kısmen dengelenmiş bağlı zirkonya refrakterlerde görülebilir.

Ergitme-döküm yüksek zirkonya refrakterler, laboratuvar kabı, fırın kabı ve E-camı gibi sert borosilikat camların, bazı cam seramikler dahil çeşitli alüminasilikat camların, elektronik/fotomask bileşimlerin, AR camı ve ergime noktası yüksek, yüksek dayanımlı bir alüminasilikat elyaf camı olan S-camının ve florürlü opal camları gibi eşitli özel camların ergitileceği fırınlarda uygulanabilir. Harman örtüsü iyi kontrol edilmek koşulu ile soğuk yüzeyli elektirk fırınlarında da kullanımları mümkündür.

Kalay oksit elektrotların kullanıldığı, normal AZS malzemelere korozyon sonucu cam içinde feldispatoid-lösit sicim oluşması nedeni ile cam hatalarının %30'lara kadar çıkabildiği ve elektrot bloklarının metal delmesi sonucu çok çabuk yıprandığı ve elektirkli kurşunlu kristal camı fırınında, elektrot bloğu olarak AZS yerine YZED refrakterlerin kullanılması cam hatalarını çok büyük oranda azalttığı gibi fırın kampanya ömrünü de uzatmıştır. Bunun üzerine YZED malzemenin fırının diğer kısımlarında da kullanılmasına karar verilmiştir [55].

CAM FIRINLARINDA REFRAKTER UYGULAMASI

Ekonomik amaçlı her yatırımda olduğu gibi, cam fırınlarının tasarımında da hedeflenen; ömür, üretim kapasitesi ve ürün kalitesinin maksimizasyonudur. Bunların sağlanabilmesi herşeyden önce fırının yapımında kullanılan refrakterin uygun seçimine bağlıdır. Çalışma koşulları, fırının farklı kısımlarında oldukça farklıdır. Fırının farklı kısımlarında kullanılan refrakterlerin , birbiri ile uyum içinde, mümkün olan en uzun fırın ömrünü sağlaması gerekir. Fırının tasarımında optimum refrakter kombinasyonunun sağlanması özel itina ister. Bu, koşulların daha ağır olduğu kısımlarda daha kaliteli ve pahalı refrakterlerin, koşulların nispeten daha hafif olduğu kısımlarda ise göreceli olarak kalitesi daha düşük ve ucuz malzemelerin kullanılmasını gerektirir. Böylece fırın ömrünü etkilemeden yatırım maliyetinin düşürülmesi sağlanabilir[55].

İyi tasarlanmış dengeli bir fırın, olası çalışma parametrelerinin fırın inşa edilmeden önce, daha proje aşamasında açıkça tanımlandığı ve koşullara uyacak şekilde her fırın bölgesi için en uygun refrakterin seçildiği fırındır. Fırının tasarımında çalışma süresince gündeme gelmesi olası değişikliklerin de göz önüne alınması gerekir. Çünkü fırının çalışması sırasında yapılacak her türlü değişim örneğin; fuel-oil'den gaza geçmek gibi, fırının ömrünü uzatabileceği gibi erken yıpranmasına da neden olabilir.

4.1 Refrakter Seçimi

Refrakter seçimi, ilgili bölgede çalışma sıcaklığının seviyesine, cam harmanının bileşimine ve dolayısı ile fırın içindeki kimyasal ortama ve cam üretim prosesinin tipine

göre değişir. Fırının büyüklüğü, fırından beklenen ömür ve camdan beklenen kalite seviyesi de göz önüne alınması gereken önemli parametrelerdir.

Düz cam, cam kap-şışe, kurşunlu cam, cam elyaf, sodyum silikat ve özel camlar gibi farklı cam türlerinin üretim koşulları arasında, harman kompozisyonu ve buna bağlı olarak fırın ortamının kimyası kadar, fırın karakteristikleri yönünden de önemli farklılıklar vardır. Bu farklar her tür cam için refrakter seçiminin özğün olmasını gerektirir. Aynı türden camların ergitildiği tesisler arasında da harman kompozisyonu ve fırının çalışma koşulları açısından önemli farklılıklar olabilir. Örneğin, düz cam ve şışe cam, her ikisi de bileşim yönünden esas olarak silika-soda-kireç camı olmalarına rağmen, bu camları ergitmek için yapılan fırınlar arasında gerek yapı, gerekse camdan beklenen kalite nitelikleri yönünden refrakter seçimi açısından önemli farklar vardır. Bu hususlar, refrakter seçiminde genel kurallar oluşturmayı zorlaştırmaktadır. Her durumda, geğmiş tecrübeler ve inşa edilecek fırında olması muhtemel koşullar göz önüne alınarak karar verilmek durumundadır.

Refrakter seçiminde, özellikle son yıllarda önemli hale gelen bir diğer hususta fırında kullanılacak hurda cam miktarıdır. Bu husus özellikle şışe camı fırınları için önemlidir. Çünkü bugün çevre duyarlılığının artması ile gelişmiş ölkelerde birçok şışe camı fırınında hurda cam oranı %20-25 seviyesinden %85-90 oranlarına kadar artmıştır. Hurda cam miktarındaki artış, gerek refrakterin aşınması, gerekse cam kalitesi yönünden yararlar sağladığı gibi dezavantajlara da haizdir.

Hurda cam kullanımı, öncelikle cam hammaddesinden ve ergimesi için daha düşük sıcaklık gerektirdiğinden yakıttan tasarruf sağlamaktadır. Refrakterler açısından ise, sıcaklıktaki olası bir düşüş, refrakterdeki aşınmayı azaltarak, fırının çalışma ömrünü uzatabilir. Sıcaklıktaki düşüş, aynı zamanda fırın ömrünü etkilemeden fırının bazı kısımlarında daha düşük kaliteli refrakterlerin kullanımına da olanak sağlayabilir. Hurda cam kullanımının artmasının bir diğer etkisi de yanma atıklarının düşmesi olacaktır, çünkü enerji gereksinimindeki azalma gerekli yakma havası miktarını da azaltacağı için fırından atılan gazların miktarı da azalacaktır. Bu da çekerlerde daha az aşınmaya neden olarak, fırının ömrünü uzatabilir. Emisyon seviyesinin düşmesi aynı zamanda çevresel kirlenmeyi de azaltacaktır.

Yüksek hurda cam kullanımının olumsuz yönü ise, atık cam içindeki kiriliklerden dolayı cam içinde oluşabilecek ,taş, sicim vb. gibi cam hataları yanında, özellikle atık metallere kaynaklanan, fırın tabanında, ‘aşağıya doğru delme’ etkisi nedeni ile refrakterlerin erken yıpranması olabilir. Hurda cam içinde bulunabilecek alüminyum, demir,nikel,kurşun gibi metaller ve organik maddeler camın kalitesini olduğu kadar fırın astarını da etkileyerek fırının ömrünün kılmasına neden olabilir.

4.2 Ergitme Bölümü

Pratikte en yaygın ergitilen cam soda-kireç camı olarak tabir edilen, düz cam, cam kap-şışe, ampul kavanozu vb. gibi $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ esaslı camlardır. Bu camların ergitildiği fırınların ergitme bölümlerinin karakteristik ortamını belirleyen, yüksek sıcaklık ve alkali buharı etkisidir. Özellikle harman beslendiği uca yakın kısımlarda, gazlarla harman taşınmasından kaynaklanan aşınma etkileri de söz konusudur. Ergitme bölümünün bütün kısımlarında kullanılan refrakterlerde benzer özelliklere, cam eriyiği ile kimyasal uyum, yüksek sıcaklık dayanımı ve korozyona karşı direnç, gerek vardır.

4.2.1 Camla Temas Bölgeleri

Cam kalitesi yönünden fırının en hassas bölgesi ergitme tankının camla temas halinde olan kısımlarıdır [56]. Yüksek sıcaklık korozyon dayanımlarından dolayı, soda-kireç cam fırınlarının ergitme tankı yan duvarlarında, taban döşemelerinde, kaynatma ve elektrot bloklarında, besleme hücresi ve köprü duvarlarında ergitme döküm AZS malzemelerin kullanılması mümkündür. Bu malzemelerin korozyon dayanımı ZrO_2 içeriğinin artması ile artar. Örneğin; %36,4 ve %39,5 ZrO_2 içeren malzemelerin korozyon dayanımları %33 ZrO_2 içeren malzemeye göre sırası ile %25 ve 35 daha fazladır. Tank içinde farklı bölgelerde, mevcut stres seviyesine göre farklı bileşimde malzemelerin kullanılması gerekir. AZS malzemeler içinde korozyon dayanımı en yüksek olan %41 ZrO_2 içeren malzemedir. Bundan daha yüksek korozyon dayanımına gerek duyulan yerlerde, eğer camın renk faktörü müsaitse Cr_2O_3 içeren AZS malzemeler (CAZS) kullanılabilir. Boğaz bu yönden fırının en kritik kısmını oluşturur.

Orta düzeyde (yaklaşık %36) zirkonya içeren malzemeler, AZS malzemeler arasında termal şok dayanımı en yüksek olan malzemelerdir. Bu özellik, elektrot ve besleme hücresi bloklarının seçiminde önemlidir.

Cam ergitme tanklarında, refrakterlerle ilgili değerlendirme kriterleri;

- Tank ömür faktörleri; metal seviyesindeki korozyon direnci, cam altındaki korozyon direnci, yukarıya doğru delinme direnci ve termal şok direnci
- Kalite faktörleri; camsı fazı kismama ve renk oluşturmama şeklinde sıralanabilir.

4.2.2 Tank Tabanı

Taban döşemesi olarak genellikle %32-33 ZrO_2 içeren boşluksuz ve temas yüzeyleri taşlanmış AZS bloklar kullanılır. Döşemenin altında ise, koşulların ağırlığına göre destek tabaka veya tabakalar ve cam sızmalarının ve metal atıklarının 'aşağı delme' etkisine karşı zirkon tuğla ve/veya harç tabakaları bulunur. Yalıtım cam yünü fırınlarında krom-alümina harçların kullanılması da mümkündür. Örneğin; bir float camı tankının tabanı, normal olarak iki refrakter tabakasından oluşur. Döşeme ve alt döşeme genellikle ergitme döküm AZS ve zirkondur. Bunun altında ise izolasyon ateş tuğlası tabakası bulunabilir. Bazı durumlarda bir silimanit tabakası ve daha sonra alümina-silikat ateş tuğlası kullanılması da mümkündür.

Float cam fırınlarındaki 1225°C'lik taban sıcaklığına karşılık, şişe camı fırınlarında taban sıcaklığı daha yüksektir (1430°C). Bu nedenle fırın tabanında daha fazla tabakaya gerek vardır. Ayrıca bu fırınlarda tank tabanı hurda camla gelebilecek ergimiş metal atıklarının neden olabileceği problemlerle de baş etmek zorundadır. Bu nedenle şişe camı fırınlarında fırın tabanı altta ekstra koruma için kullanılan bir harç tabakası ile birlikte iki tabaka ergitme-döküm tabakadan oluşturulabilir. Ayrıca bunun altında da bir döküm tabakası ve daha altta izolasyon tuğlalarından taşıyıcı tabaka bulunur.

Taşıyıcı tabakaların standart tuğlalardan harçla örülerek yapılması mümkünse de, gerek ek yerlerinin sayısını azaltmak, gerekse yapım kolaylığı açısından, genellikle düzgün yüzeyli büyük bloklar kullanılır. Standart tuğlaların kullanımında güvenlik zaafını aşmak ve örümde harç gereksinimini ortadan kaldırarak örüm hızını arttırmak için geliştirilmiş, özel şekilli tuğlalar da mevcuttur [57]. Cam temas bölgelerinde koşullar çok agresif olduğu için, alt katmanlar hariç refrakter örümünde harç kullanılmaz, çünkü yan duvar ve döşemede bu zayıf noktaların oluşmasına neden olabilir. Buna karşılık tank blokların birbirini çok iyi karşılayacak şekilde hesaplanıp, düzenlenmeleri gerekir.

4.2.3 Yan Duvarlar

Tank havuzu yan duvarlarında koşullar fırın boyunca değişir. Buna bağlı olarak refrakter seçimi de değişmek zorundadır. Ateşleme bölgesinde, yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımlarından dolayı ZrO_2 içeriği yüksek AZS bloklar kullanılır. Zirkonya içeriğine bağlı olarak bu malzemelerin kabarcık oluşturma ve zirkonya serbestleşmesi olasılıkları yüksekse de, bu bölgede cam eriyiğinin sıcaklığının yüksek olması kristalen fazların ergimesini sağladığı gibi, kabarcıklarında yükselerek camdan uzaklaşması mümkündür. Yan duvarlarda normal olarak %32-33 ZrO_2 'li AZS bloklar tercih edilir. Besleme hücresi köşeleri, kaynatma blokları ve elektrot blokları gibi aşınmanın daha yüksek olduğu kısımlarda, daha yüksek ZrO_2 içeren AZS malzemeler veya krom oksit içeren CAZS ergitme döküm malzemelerin, hatta ergitme krom oksit blokların uygulanması mümkündür.

4.2.4 Ergitme Bölümü Üst Yapı

Üst yapı fırının cam seviyesinin üzerinde kalan yan, ön ve arka duvarları portlar, port boğazı ve çatıdan oluşur. Fiziksel ve kimyasal koşullar fırın boyunca önemli farklılıklar gösterir. Ergitme prosesi ile kimyasal uyumluluk, yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon direnç ve herhangi bir deformasyona uğramadan yoğun bir şekilde izole edilebilme üst yapıda kullanılabilecek tuğlalarda aranan en önemli özelliklerdendir. Bunu sağlamak için üst yapı koşullara göre değişen çeşitli refrakterlerden oluşan kompleks bir yapıdır.

Üst yapı açısından önemli faktörler,

- Tank ömür faktörleri: harman taşınmasına direnç, aşınmaya direnç ve termal şoka direnç
- Cam kalite faktörleri: alkali dayanımı, cam faz kusmama, yalıtımda etkinlik.

Oksi yakıt TV, aydınlatma camı ve kurşunlu kristal cam fırınlarında, harman taşınmasının yoğun olduğu gerçek fırın koşullarında yapılan araştırmalar, üst yapı malzemesi olarak α - β alümina ergitme döküm malzemenin AZS refrakterlerden daha uygun olacağını göstermiştir[58].

4.2.5 Fırın Çatısı

Soda-kireç cam fırınlarında çatı sıcaklığı 1580°C ye kadar çıkabilir. Hakim ortam sıcaklık yanında alkali buhar etkisidir. Dolayısı ile kullanılacak refrakterlerin iyi sıcak dayanım ve yüksek sıcaklık dengeliliği yanında, alkali etkisine karşı da dayanıklı olması gerekir. Çatının şeklinden dolayı, malzemenin aynı zamanda akma direncinin de çok iyi olması beklenir, çünkü 1600°C' e kadar yüksek sıcaklıklarda formunu muhafaza etmek zorundadır. Alkali buharlarının etkisine karşı tuğlaların poroziteleri düşük ve örüm sırasında ek yerlerinde boşluk oluşturmayacak şekilde yüzeylerinin de düzgün olması gerekir.

Çatıda en yaygın kullanılan malzeme %96'dan fazla SiO₂ içeren, yüksek kalite silika refrakterlerdir. Aynı zamanda camın esas bileşenini oluşturduğu için silikanın kullanımı camda herhangi bir kalite sorununa neden olmaz. Silikanın sıcak dayanım, akmaya ve oksitlere karşı direnci iyi olup, deforme olmadan büyük oranda izole edilebilir. Maliyeti de nispeten düşüktür. Silika çatıların kalınlığı, normal olarak 12 inçtir, fakat 13,5 , 15 ve hatta 18 inçlik çatılarda mevcuttur.

İzolasyon malzemesi olarak, genellikle silika izolasyon tuğlaları ve yine silika esaslı plastik izolasyon malzemeleri kullanılır. Daha dışta alümina silikat izolasyon tuğlalarının kullanılması da mümkündür. Yalnız silika/alümina silikat arayüzey sıcaklığı hiçbir zaman silika-alüminanın tepkimeye girebileceği sıcaklığa ulaşmamalıdır. Korozif buharların izolasyon tabakasına ulaşarak yoğunlaşıp çatıda fare deliği tipi bozulmaya neden olmaması için silika çatı ile izolasyon arasına, zirkon veya silika esaslı bir harçla sızdırmazlık tabakası oluşturulması gerekir. Zirkon harç silika izolasyonla alümina silikat izolasyonunu ayırmak içinde kullanılabilir.

İzolasyon uygulamasında izolasyon seviyesinin, tuğla yüzeyini aşırı ısınarak, alkali buharlarının etkisi ile akmasına enden olmayacak düzeyde tutulması gerekir.

Son yıllarda yaygınlaşan oksî-yakıt fırınlarında, çalışma koşullarına bağlı olarak çatı malzemesi olarak silika tuğlalar yetersiz kalabilmektedir. Bu durumda ergitme döküm AZS malzemeler veya α - β ve β alümina ergitme döküm malzemeler tercih edilebilir.

Cam elyaf fırınlarının çatılarında mevcut koşullarda, sinter veya ergitilmiş mullit refrakterler silikadan daha dayanıklı olup, bu fırınların çatı ve duvarlarında yaygın

olarak kullanılmaktadır. Isıya dayanıklı borosilikat camı fırınlarının çatılarında ise zirkon refrakterler silikadan daha iyi performans gösterirler.

Doğrudan ateşlemeli küçük fırınlar, elektirkli cam elyaf fırınları, sırça fırınları ve sodyum silikat fırınları gibi özel durumlarda, yüksek alüminalı alümina-silikat ve %72 Al_2O_3 içeren mullit gibi başka tip tuğlaların kullanımı mümkündür. Mullit ergitme döküm veya sinter mullit şeklinde olabilir. Uygun olması durumunda sinter mullit tercih edilir, çünkü maliyeti daha ucuzdur. Genel olarak bu tip refrakterler daha düşük maksimum çalışma sıcaklığını ve izolasyon seviyesini gerektirse de, daha yüksek uçucu seviyelerine ve çalışma basınçlarına direnç sağlarlar.

4.2.6 Cam Fırınlarında Yan Duvarlar, Portlar ve Börnerler

Yan duvarlar, üst yapının cam temas seviyesinin üstünde kalan kısmını oluşturular. Koşullar fırının uzunluğu boyunca değişir, ve tabi buna bağlı olarak kullanılacak refrakter malzemelerde değişiklik gösterir. Ateşleme bölgesinde sıcak uçta ortam çok agresiftir. Yanma gazları ile harman taşınması önemli bir faktördür. Taşınma, harman bileşenleri yanında cam ve alkali de içerir. Dolayısı ile sıcaklığın yanında refrakterin, alkali ve camın korozyon etkisine dayanıklı olması gerekir.

Korozyon dayanımlarından dolayı, genellikle ergitme-döküm AZS malzemeler tercih edilir. %33-41 ZrO_2 içeren değişik AZS malzemelerin, değişen çalışma koşullarına göre seçimi mümkündür. Ergitme-döküm malzemelere bir alternatif, yüksek sıcaklık dayanımlarından dolayı börner bloğu olarak da kullanılabilecek, sinter veya ergitme mullit tuğlalardır. Bunlar, yüksek kimyasal dayanımları ve partikül taşınmasına dirençlerinden dolayı yan duvarlarda kullanılabilirler. Üst yapıda kullanılabilecek bir diğer malzeme de zirkondur. Bu malzeme, alümina ve silika içeren yapıları birbirinden ayırmak için inert bir tabaka olarak kullanılmaktadır.

Harman tozuma etkisinin yoğun olduğu besleme hücresi bölgesinde ve arkadan ateşlemeli fırınların ön-yan ve ön cephe duvarlarında ergitme-döküm α - β alümina bloklar, toz etkisinin, düşük alkali buharı etkisinin yüksek olduğu bölgelerde ise β -alumina blokların kullanılması mümkündür. Cam faz ve zirkonya içermeyen α - β alümina blokların termal şok dayanımları AZS malzemelerden daha düşüktür. Fakat bu

blok içinde termal farklılaşmayı azaltan uygun yalıtımla telafi edilebilir. Ayrıca blok boyutlarının küçük tasarlanması da blok içindeki termal stresi minimize edecektir.

Üst yapının performansında, kullanılan yakıtın türü de önemlidir. Fuel-oil özellikle sülfür ve vanadium içeriği yüksek olanlar kullanıldığı zaman α - β alümina malzemeler AZS malzemelerden daha uygun olabilir.

Float cam fırınlarında besleme, bir besleme hücresi yerine fırının arka cephesi boyunca yapılır. Yüksek kapasiteler göz önüne alındığında, yüksek enerji arka duvar ve çatı sıcak yüzeyindeki refrakter malzemeleri zorlar. Bu nedenle bu bölgede yüksek kaliteli refrakterlere ihtiyaç vardır. Bunun yerin arkada hava ile soğutulan silika tuğlalardan yapılmış asma duvarların kullanılabileceği belirtilmektedir. Asma duvar hava ile soğutulduğu için, silika tuğlanın kalınlığı nispeten ince, 275mm civarında olabilir [59].

Üst yapıda yaygın olarak zirkonya içermeyen yüksek alüminalı, hava ile sertleşen yapı harçları kullanılmaktadır. Harman taşınmasının az olduğu port tabanlarında da yüksek alüminalı dökülebilir harçlar kullanılmaktadır.

4.2.7 Cam Fırını Portları

Fırının yandan ya da arkadan ateşlemeli olma durumuna göre, fırının yanlarında ya da arkasında olabilen portların işlevi yanma gazlarının hızını arttırarak reküperatör ya da rejeneratörlere çıkışlarını sağlamaktır. Portlar, gazlarla taşınan alkali, kireç ve silika gibi partiküllerin etkisi yanında gazların sıkışmasından kaynaklanan kazınma etkisine de maruzdur. Fuel-oil den kaynaklanabilecek V_2O_5 yanında SO_x gibi asidik gazların etkileri de söz konusu olabilir. Camsı faz içeriği düşük, yoğun ve sık dokulu refrakterlere gerek vardır.

Genellikle porozitesi düşük ve gaz atıklarının etkilerine dayanıklı ergitme-döküm malzemeler kullanılır. Port girişleri gibi kritik bölgelerde %36-41 ZrO_2 içeren ergitme-döküm boşluksuz bloklar maksimum ömür sağlar.

Kuruluğun ve yüksek termal şok dayanımının en önemli kriter olduğu port boğazı bölgesinde %36 ZrO_2 AZS ve β alümina bloklar en iyi refrakter dengesini sunar. Bu bölgede düşük kuma özelliği önemlidir, çünkü temiz damlamayan malzemeler harman tozu birikimini ve alkali yoğunlaşmasını minimize eder. Yalıtım uygulanacaksa kuru bir

refraktere gereksinim daha çok yüksektir, çünkü yalıtım ısı farklılaşmasını azaltıp, cam fazı içeren refrakterin sıcaklığını arttırarak camsı fazın kusulmasını hızlandırır. Arzu edilen bir diğer özellik de alkali dayanımıdır.

%36 ZrO_2 içeren ergitme-döküm AZS malzemeler, yaklaşık %14 camsı faz içerirler ve AZS malzemeler içerisinde en yüksek termal şok dayanımına sahiptirler. Harman taşınmasının fazla olduğu yerlerde kullanılmaları mümkündür. Camsı faz içermeyen β alümina diğer bütün ergitme-döküm malzemelerden daha çok termal şok toleransına sahiptir ve bu konuda birçok bağlı malzemedenden de daha üstündür. Sodaya doymuş bir malzeme olduğu için , sıcak alkali ortamlarında fevkalade kuru ve dengelidir. %100 kristalen yapısından dolayı da herhangi bir akma olmadan kolayca yalıtılabilir. Bu nedenle float cam fırınlarının ve yandan ateşlemeli fırınların rafinasyon bölümü üst yapılarının port ve port boğazı kemerlerinde, arkadan ateşlemeli fırınlarda ise, port boğazı kemerlerinde kullanılabilir.

4.3 Cam Fırını Boğaz Bölümü

Boğaz cam fırınının en kritik bölgesidir. Genellikle ergitme döküm AZS bloklarından yapılır. Bilhassa kapak bloğu olarak, yüksek zirkonyalı (%39,5 -41) bloklar tercih edilmelidir. Malzemenin kimyasal bileşimi kadar kristallografi yapısı da önemli olup, ince taneli ve düzgün kristal yapılı bloklar daha iyi ömür sağlar.

Boğaz, besleme hücresi köşeleri, elektrot ve kaynatma blokları gibi aşınmanın fazla olduğu bölgelerde, düşük bloklu ve boşluğun yeri zararsız bölgeye gelecek şekilde ayarlanmış ya da boşluksuz blokların kullanılması gerekir. Boğazda kesinlikle boşluksuz bloklar kullanılmalıdır.

Koşulların daha ağır olduğu durumlarda krom içeren AZS malzemelerin kullanılması mümkündür. Örneğin; şişe camı fırınlarında genellikle ergitme-döküm %41 ZrO_2 içeren AZS bloklar kullanılır, fakat özellikle renkli camlarda ve renk hassasiyetinin müsaade ettiği durumlarda korozyon dayanımı arttırmak için krom içeren ergitme döküm blokların kullanılması mümkündür. Renk kaybı ile kromun istenmediği durumlarda molibden takviyeli AZS bloklar kullanılabilir.

4.4 Cam Fırını Çalışma Bölümü

Çalışma bölümünde koşullar ergitme bölümüne göre daha iyidir. Çünkü partikül taşınması olmadığı gibi, sıcaklık koşulları da nispeten daha düşüktür (1300°C civarında). Bu nedenle bu bölgede yüksek zirkonyalı malzemeler kullanılmaz, çünkü sıcaklık ve zaman refrakterden gelen taş, kabarcık.vb. gibi cam hatalarının çözünmesi ve rafinasyonu için yeterli değildir.

Cam kalitesi ve ergitilen camın ne kadarının temiz ürüne dönüşeceği büyük oranda çalışma bölümündeki refrakter seçimine bağlıdır. Camda oluşabilecek kabarcık, sicim, taş vb. gibi hatalardaki her azalma satılabilir ürün oranını arttıracaktır.

Fırının rafinasyon ve çalışma bölümünde, alkali buhar ve yoğunlaşma etkisi damlamayı hızlandırarak taş ve sicim oluşumuna neden olabilir. Tamamı ile kristalen, camsı faz içermeyen α - β ve β alümina refrakterler bu bölümlerde, fırın üst yapısında gerek duyulan yüksek sıcaklık tepkimesizliğini sağlarlar. %32-33 ZrO₂ içeren, düşük zirkonyalı ergitme-döküm AZS malzemelerin bünyesinde ağırlık olarak camsı faz %18 civarındadır, fakat yoğunluğu düşük olmasından dolayı, hacimsel olarak oranı %25'e kadar çıkabilir. Korozyonun fazla olduğu koşullarda önce bu camsı faz etkilenir ve camın kalitesi yönünden en olumsuz etkiyi gösterir. Yoğun olarak yalıtılmış α - β ve β alümina refrakterlerin kullanımı AZS malzemelerden kaynaklanabilecek camsı faz kusulmasını ve damlama problemini ortadan kaldırdığı gibi, ergitme-döküm ve bağlı AZS malzemelerle oluşabilecek zirkonya taş ve sicim gibi cam hataları da oluşmaz.

Soda-kireç camı fırınlarında, çalışma bölümünde cam temas tuğlası olarak, genellikle en uygun malzeme ergitme-döküm α - β alümina refrakterlerdir. 1370°C de AZS refrakterler korozyon dayanımına eşdeğer özellik gösterirken, float camı kanal sistemlerinde ve TV camı kanallarında yaygın olarak karşılaşılan daha düşük çalışma bölümü sıcaklıklarında daha iyidirler. Borosilikat ve bazı kurşunlu cam fırınlarında karşılaşılan özel çalışma koşullarında ise AZS malzemeler daha uygun olacaktır.

REFRAKTERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Refrakter ürünlerin özellikleri genel olarak kimyasal kompozisyonları ve yapıları tarafından belirlenir. Burada belirtilen yapı terimi/refrakter malzemeleri oluşturan bileşenlerin-tipini, miktarını, boyutunu, şeklini ve düzenini belirtmektedir. Yani refrakter malzemeyi oluşturan mineraller ve bunların partikül boyut dağılımı refrakter malzemelerin özelliklerini etkiler. Refrakter malzemelerde istenen özellikler, çoğu standart haline getirilmiş olan çeşitli testler uygulanarak araştırılır. Elde edilen değerler uygulanan test metotlarına bağlıdır[60].

5.1 Porozite

Tuğla içindeki gözenek hacminin malzeme hacmine oranı % por oranını verir. Seramik malzemeler içinde iki tür porozite olabilir. Bunlar;

a) Görünür veya açık, porozite: Yüzeyle bağlantısı olan porlara denir. Malzemedeki mevcut açık porların toplam malzeme hacmine oranı ile bulunur.

b) Kapalı porozite: Yüzey ile bağlantısı olmayan porlardır. Malzemedeki mevcut kapalı porların toplam malzeme hacmine oranı ile bulunur. Görünür porozite ile kapalı porozitenin toplamı malzemedeki gerçek veya toplam poroziteyi verir. Seramik malzeme sinterlenmeden önce malzemede mevcut bütün porlar açık porlardır. Fakat malzeme sinterlendiğinde açık porların hacmi azalır ve çoğu açık por kapalı pora dönüşür. Ham malzemedeki porların yapısının pişirilmiş malzemedeki porların yapısı üzerine etkisi büyüktür. Görünür porozitesi düşük olan refrakterler, cürufun ve fluks'ın refraktere sızmasına karşı daha dayanıklıdır. Ayrıca korozyona ve erozyona karşı da daha dayanıklıdır. Isıl iletkenlikte poroziteden etkilenir. Tipik olarak yalıtkan

refrakterler daha çok poroziteye sahiptirler. Bunun nedeni porların düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları nedeniyledir. Refrakter malzemenin gözenekliliği azaldıkça, cüruf ya da fırın gazları içerisindeki tozlara dayanıklılığı o nispette artmaktadır. Refrakter malzemenin dayanımı refrakter malzemedeki por miktarı azaldıkça artar. Birçok refrakterin görünür porzitesi %20–30 arasında değişir. Refrakter malzemede gözenekliliği azaltmak daha yüksek basınçlı hidrolik presler kullanmakla mümkündür. Gözenekliliğin azalmasıyla, özgül ağırlıkta artar. Hafif şamot tuğlalarda gözeneklilik %50-70, özgül ağırlık 1 t/m³'tür. Normal şamot tuğlada gözeneklilik %25, özgül ağırlık ise 2,25 t/m³ kadardır.

5.2 Bulk (Hacim) Yoğunluğu

Refrakter malzemelerin ne kadar ısı depolayabileceğini hesaplayabilmek için bulk yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Bulk yoğunluğu şöyle tarif edilir; Bulk Yoğunluğu = Kütle/Bulk Hacmi = Kütle (Katı Hacmi+Porozite Hacmi), (gr/cm³) Malzemenin yoğunluğunu birkaç faktör etkiler. Bunlar,

1. Elementlerin boyutu ve atomik ağırlığı,
2. Kristal yapıdaki atomların paketlenme sıklığı
3. Mikro yapıdaki porozite miktarı,

Malzemenin yoğunluğundan bahsederken farklı terimler kullanılabilir. Bunlar; kristallografik yoğunluk, teorik yoğunluk, hacim yoğunluğu, özgül ağırlık, relatif yoğunluk. Bunların her biri farklı manalar ifade etmektedir. Relatif yoğunluk; hacim yoğunluğunun teorik yoğunluğa oranı olarak tanımlanır ve genelde % teorik yoğunluk olarak ifade edilir.

Seramik malzemelerin birçoğu birden fazla faz içerir. Bu fazların her birini kristallografik yoğunluğu farklıdır ve genel bir kristallografik yoğunluk kavramı bu karışık fazlar ve porları içeren malzeme için uygun bir bilgi vermez. Bu durumda hacim yoğunluğundan bahsedilir.

Hacim yoğunluğunun bilinmesi porozitenin hesaplanabilmesi, refrakter astarının ağırlığının hesaplanması, depolanacak ısı miktarının hesabı vb. için gereklidir. Hacim yoğunluğu malzemenin teorik yoğunluğundan etkilenir. Refrakter seramik malzemelerin yoğunlukları 2.2 gr/cm³ (fused silika) 5.9 gr/cm³ (ZrO₂) arasında değişir.

Porozite ile relatif yoğunluk arasında direkt bir ilişki vardır. Relatif yoğunluk artarsa malzemenin porozitesi düşük demektir. Dolayısı ile porozite için bahsedilen özellikler hacim yoğunluğu için de geçerlidir. Örneğin malzemenin hacim yoğunluğu düşükse ısı iletkenlik düşük, yalıtkanlık ise yüksektir.

Belirli boyutlara sahip refrakter astarının ısı depolama kabiliyeti direkt olarak malzemenin hacim yoğunluğuyla orantılıdır. İyi bir yalıtkan refrakter malzemeyi (yani düşük hacim yoğunluğuna sahip) istenilen sıcaklığa getirmek için daha az, ısıya gereksinim, vardır.

5.3 Soğukta Basınç Mukavemeti

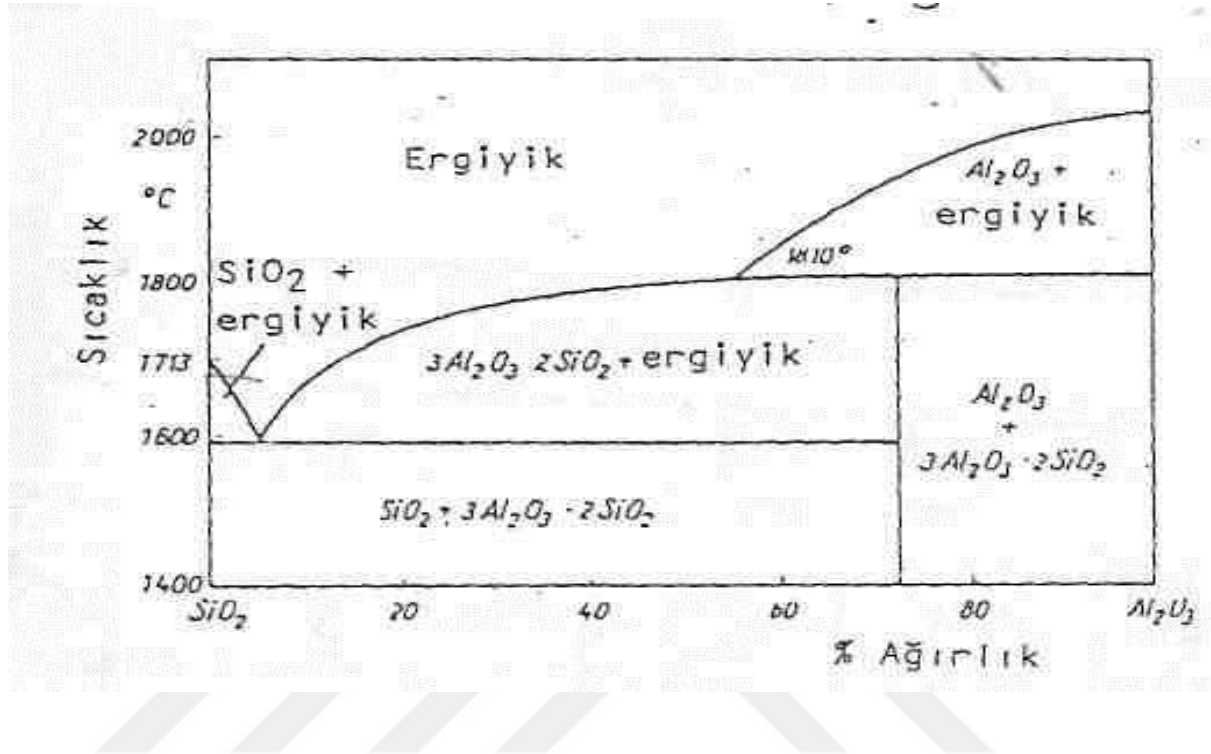
Soğukta basınç mukavemet değeri malzemenin sinterleşme derecesini gösterir. Pişmiş tuğla yüzeyinin cm^2 ' sine yapılan basınç kuvveti ile ölçülür ve kg/cm^2 olarak ifade edilir. Tuğlaların üretimi sırasında maruz bırakıldıkları presleme basıncı, iyi pişirme ve tuğla kalitesi ile yakından ilgilidir. Soğukta basınç mukavemeti değerine; hammaddenin karakteristiği, tane dağılımı ve pişirilme sıcaklığı etki eder.[25]

Refrakter: malzemelerin soğukta ezme dayanımına, yapının dokusu ve gözenek miktarı oldukça fazla etki edebilir. Kural olarak camsı fazın miktarının yükselmesiyle dayanım artar. Alışılmış tarzdaki üretimde ulaşılan basma dayanımı değerleri fırın içerisinde kullanım için yeterlidir. Taşıma esnasında kayıpları önlemek için en azından 3 MPa dayanım gereklidir. Ayrıca, eğer refrakter malzeme bir itme fırınında ya da makara tabanlı fırında taban kaplama malzemesi olarak kullanılıyorsa, soğukta basma dayanım değeri, bir ölçüde aşınma dayanımı için de esas teşkil eder. İlk yaklaşım olarak, mekanik dayanım ve aşınma direnci yaklaşık 1000°C 'a kadar durumunu korur. Daha yüksek sıcaklıklarda camsı fazın artmasıyla birlikte aşınma dayanımı azalır.

5.4 Refrakterlik (Yumuşama Sıcaklığı)

Refrakter malzemenin en önemli özelliğidir. Refrakterlik değeri, refrakter malzemenin yumuşamaya veya deformasyona başladığı sıcaklığı gösterir. Refrakter malzemeler için net bir ergime sıcaklığı noktası yoktur. Çünkü bu malzemeler çok bileşenli malzemelerdir. Sıcaklığının artmasıyla refrakter malzemelerde boy kısalması ve daha sonra da yumuşama görülür. Yumuşayan refrakter malzemenin sıcakta dayanımı çok

azalır ve sıfıra yakın bir değere düşer. Bu olayların meydana geldiği sıcaklık ne kadar yüksekse refrakter malzeme o kadar iyidir. Refrakterlik değeri mekanik mukavemeti göstermez.



Şekil 5.1 SiO₂ – Al₂O₃ denge diyagramı [61]

Şekil 5.1' de SiO₂ ve Al₂O₃ karışımı ile elde edilen refrakter malzemelere ait denge diyagramı ve malzeme grupları görülmektedir. % 4–12 Al₂O₃ konsantrasyon aralığında, ötektik noktadan dolayı ergime sıcaklığı çok düşüktür ve bu malzemeler fırınlarda kullanılmazlar. Oldukça yüksek miktarda SiO₂ ihtiva eden, ötektik altındaki karışımlar çok az miktarda bağlayıcı ile kullanılırlar ve bu refrakterlere silika adı verilir. Bu malzemeler yaklaşık 1550°C'a kadar rintlüklerini korurlar ve ergime sıcaklığına yaklaşıldığında ancak yumuşama gösterirler. Buna karşılık %12-45 arasında Al₂O₃ ihtiva eden, ötektik üstü karışımlar Şamot olarak adlandırılırlar ve yumuşama olayı konsantrasyona bağlı olarak 1200-1300° C sıcaklıklarında başlar ve sıcaklık artıka boy ksalması giderek artar ve 1300-1600° C arasında ergimeye ulaşır. Şamot ve silika refrakterler endüstri fırınlarında en çok kullanılan sıcaklığa dayanıklı malzemelerdir.

Fiyatları da diğer refrakterlere nazaran daha ucuzdur. Çizelge 5.1’de bazı önemli refrakterlerin konsantrasyon ve refrakter cinsleri görülmektedir.

Çizelge 5.1 Bazı önemli refrakterlerin konsantrasyon ve cinsleri [60]

Konsantrasyon (% Wt)	Bileşen	Refrakter cinsleri
1-5	Al ₂ O ₃	Silika
12-22	Al ₂ O ₃	Asit şamot
22-32	Al ₂ O ₃	Yan asit şampt
32-45	Al ₂ O ₃	Bazik şamot
45-66	Al ₂ O ₃	Silimanit
66-78	Al ₂ O ₃	Mullit
78-94	Al ₂ O ₃	Korund
94-100	Al ₂ O ₃	Monofrax

5.5 Yük Altında Refrakterlik (Yük Altında Yumuşama Sıcaklığı)

Refrakter tuğlalar yüksek sıcaklıklarda yük altında mukavemet ihtiyaç duyarlar. Bunun sebebi; gerçek kullanımda refrakterlerin hepsi az veya çok bir yüke maruz kalırlar. Fiziksel olay olarak adlandırılan, malzemenin yük altında yumuşamasına veya yük altındayken yumuşamanın başladığı sıcaklığa yük altında refrakterlik denir. Yüksek sıcaklık çalışmalarında yük altında refrakterlik değerinin göz önüne alınmasında fayda vardır. Yük altında refrakterlik özellikle ergime ve yumuşama noktalan birbirinden farklı refrakterlere uygulanır. Yük altında refrakterliğe etki eden faktörler; hammaddenin özelliği, tane boyu dağılımı ve malzemenin pişme sıcaklığıdır.

5.6 Isıl Genleşme

Isıl genleşme bir malzeme sabitidir ve genel olarak seramiğin içerdiği temel bileşen tarafından saptanır (örneğin; SiO₂, MgO). Silika ve ZrO₂ içeren seramikler hariç, pişmiş refrakter ürünler düz bir ısı genleşme eğrisine sahiptirler. Refrakter malzemelerin genleşme dereceleri kimyasal kompozisyonları ile ilgilidir. Kullanılan refrakter malzemeler içerisinde MgO en yüksek ısı genleşme katsayısına, fused veya amorf

silika' da en düşük ısı genleşme katsayısına sahiptir. Buna karşın silisli cam $5 \times 10^{-7} \text{ 1/K}$ ile çok düşük ve lineer genleşme gösterir, bu sebeple de sıcaklık değişimlerine dayanıklıdır.

5.7 Isıl İletkenlik

İçerisinde yakıt yakılan, refrakter bir fırın duvarının minimum ısı iletkenliğe sahip olması arzu edilir. Böylece fırın içerisindeki ısının dışarıya sızması minimize edilir Buna karşılık, endirekt olarak ısıtılan hücre fırınlar ya da potalarda, ısının içeriye iyi geçebilmesi için refrakter malzemenin imkân nispetinde yüksek ısı iletkenliğe sahip olması gerekir. En yüksek sıcaklık fırın duvarının iç yüzeyinde ve en düşük sıcaklık ise fırın duvarının dış yüzeyinde olur. Sıcaklık fırın duvarının kalınlığına bağlı olarak azalarak değişir.

Fırın duvarlarında birim alandan dışarıya sızan ısı miktarı; fırının iç ve dış sıcaklıkları arasındaki fark ve refrakter malzemenin ısı iletkenliği ile doğru orantılı, duvar kalınlığı ile ters orantılı olarak değişir, Duvarın dış yüzeyine ısıyı izole eden bir malzeme (asbest levha); koymak suretiyle, kaybedilen ısı miktarı büyük oranda azaltılabilir. Bu şekilde sıcaklık değeri artar fakat sıcaklığın yükselmesi refrakter malzemenin ömrünü azaltır. Konstrüktörler, çalışma sıcaklığı, yakıt tasarrufu ve fırın ömrünü göz önünde tutarak ekonomik çalışma koşullarını sağlayacak şekilde dizayn ve malzeme sağlamalıdır. Refrakter malzemeler içerisinde SiC çok yüksek ısı iletkenliğe sahiptir. Genel olarak ısı iletkenlik; kimyasal kompozisyona, poroziteye, sıcaklığa, kristalin kompozisyona ve mevcut kristalin ve camsı fazın tipine bağlıdır. Genel kural olarak ısı iletkenlik kristalin oksitler için artan sıcaklıkla düşer, fakat amorf malzemeler için artan sıcaklıkla artar. Hidratlaşmış kalsiyum alüminat bileşikler içeren dökülebilir ve püskürtülebilir refrakter malzemelerin ısı iletkenlikleri oldukça farklıdır. Kalsiyum alüminat çimentosundan hidratlaşmış su uzaklaştırılırsa, ısı iletkenliği oldukça düşer [60].

Refrakter malzemelerde porozite oranı arttıkça ısı iletkenlik düşer ayrıca porların büyüklüğünün ve dağılımının da ısı iletkenliğe etkisi vardır. Bunların yanında ısı iletkenlik, tuğla harmanının mineralojik bileşimine, tanecik boyutlarına ve pişirme sıcaklığına da bağlıdır. Bununla birlikte özellikle poroz ürünlerde fırın atmosferinin de ısı iletkenlik üzerine etkisi büyüktür[60].

Sayılan bu etkenlerden dolayı her refrakter malzemenin ısı iletkenliğinin mutlak değeri çok farklıdır. Refrakter ürünlerin ısı iletkenlikleri; 0.05 W/m.K (seramik fiberler)'den, 100 W/m.K' e kadar değişebilir. Aşağıda Çizelge 5.2' de refrakter malzemelerin ısı iletme katsayıları gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 Refrakter malzemelerin ısı iletme katsayıları [60]

Malzeme	Özgöl ağırlık kg/m ³	Sıcaklığa bağlı olarak ısı iletme katsayısı (W/m.k)					
		0°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
Şamot tuğla	1850	0,87	0,96	1,05	1,14	1,23	1,33
silika tuğla	1850	0,87	1,02	0,28	1,34	1,47	1,65
Silimanit	2400	1,71	1,64	1,58	1,53	1,51	1,49
Hafif ateş tuğlası	775	0,17	0,21	0,24	0,29	0,34	0,38
Hafif ateş tuğlası	1100	0,36	0,39	0,44	0,18	0,52	0,6
Silimanit hafif tuğla	1100	0,23	0,26	1,17	0,3	0,35	0,42
İzolasyon tuğlası	1450	0,087	0,109	0,13	0,15	0,172	
İzolasyon tuğlası	700	0.153	0,167	1,181	0,199	0,216	
Vermikulit tuğla	600	0.151		0,181	0,197	0,224	
Alüminyum	2700	229	229	232,6	35		
Dökme demir	7600	50	46,5	40,7	35		
Çelik %1,3 °C	7850	45	45	38	350		
Bakır	9830	387	372	360	151		
Pirinç	8500	112	134	145			
Porselen	2290	1,2					
Grafit							

5.8 Sıcaklık Değişimlerine Dayanım (Termal-Isıl Şoklara Dayanım)

Refrakter malzemenin önemli bir özelliğidir İşletme esnasında ısıtma ve soğutma veya sıcaklık salınımları, malzemenin yüzeyi ve merkezi arasında sıcaklık farkları ve bunun sonucu olarak da ısıl genleşme gerilmeleri meydana gelir.

Örneğin, bir cisim her tarafından soğutulduğunda, yüzey boyunca çekme gerilmeleri ve merkezinde ise basma gerilmeleri meydana gelir Bu tip ısıl işlemler sırasında meydana gelen gerilmeler malzemenin dayanımını aşarsa, çatlaklar ya da kopmalar meydana getirerek malzemeyi tahrip eder

Gerilmelerin akma ile yok olması ancak yüksek kullanım sıcaklıklarında mümkündür Örneğin şamot tuğlasında yaklaşık 950°C de bulunan camsı fazın dönüşüm sıcaklığının üzerinde olabilir. Refrakter malzeme daha düşük sıcaklıklarda kırılmalıdır. Bundan dolayı

900- 1100°C arasında sıcaklık değışikliklerine karşı hassastır. Termal şoka mukavemet refrakter malzemenin kırılmadan ve şekil değıştirmeden sıcaklık değışimlerine karşı koyabilme özelliğidir.

Döner fırınlar uygun işletme rejimlerinde 1dk içinde 1.35–2 devir yaparlar. Bu dönüş esnasında fırın tuğla örtüsü en az iki defa sıcak fırın gazlarına ve yine en az iki defa da soğuk pişme malzemesine maruz kalır. Yani fırın tuğla örtüsü hem ısınır hem de soğur ve olay periyodik olarak fırının çalışma süresinde devam eder durur.

Kullanım esnasında, cüruf nüfuzuyla malzemenin yapısı ve kimyasal bileşimi değışirse, refrakter malzemenin sıcaklık değışimlerine dayanımı da etkilenebilir. Bu durumda daha çok plaka formunda kopmalar meydana gelir.

Bazı durumlarda da cürufa tuz ve cam eriyiğı gibi eriyik akışları ya da uçan küllerin etkisiyle, refrakter malzemede tahribat meydana gelir. Eriyik akışı ve refrakter malzemenin kimyasal bileşimi ne kadar çok benzerse, kimyasal potansiyel fark sıfıra doğru azalacağından, reaksiyon miktarı o ölçüde az olur. Burada, "Faust Kaidesi" olarak tanımlanan asitli cüruflarda, asidik refrakter malzemeler ve bazik cüruflarda, bazik refrakter malzemelerin kullanılması kuralı geçerlidir[25].

Isıl şok direnci testine tesir eden etkileri şöyle sıralayabiliriz

- Numune ve test koşulları,
- Tuğla taneleri arasındaki bağın zayıflığı,
- Tuğlanın bünyesindeki gerginlikler,
- Farklı ısı genleşme gösteren tabakaların, zonlarının olması,
- Hammaddenin orijini, pişirme sıcaklığı ve densifikasyonu,
- Tuğlanın yabancı maddeleri bünyesine alması

5.9 Geçirgenlik

Refrakter malzemeden bir gazın geçiş oranını belirtir. Eğer geçecek gaz refrakter malzemeye reaksiyona girecekse bu özellik önem kazanır. Gaz refrakter malzemede porlardan geçtiğinden dolayı, geçirgenlik özelliğine refrakterdeki porların boyutu ve dağılımının önemli etkisi vardır.

5.10 Korozyon Direnci

Temel olarak korozyon maddelerinin ve refrakter malzemelerin kimyasal bileşiminden etkilenir. Porozite, por boyut dağılımı ve refrakter malzemenin mineral yapısı reaksiyon kinetiğini belirler. Refrakter malzemelerin korozyonu spesifik işletme koşullarından büyük oranda etkilenir (fırın atmosferi, sıcaklık, astandaki sıcaklık gradyenti, ilave sıcaklık değişikliklerinden dolayı çatlak oluşumu, korozyon ortamının statik ve dinamik hareketi). Bu nedenle laboratuvar ortamında yapılarak elde edilen cüruf testi sonuçları deney ortamı, normal çalışma ortamı oluşturulmadan yapılmışsa çok sınırlıdır.

Refrakter ürünler 3 temel korozyon stres türüne maruz kalırlar;

a)-Atmosferin Etkileri ve Atmosferdeki Değişiklikler: Refrakter malzemelerin bileşenlerinden birinin balansında meydana gelen değişiklik (örneğin, demir oksit) ve V_2O_5 gibi maddelerin absorpsiyonu tuğla yapısında gevşemelere neden olur. Çok düşük miktarlarda metalik demirin veya demir oksidin şamot veya boksit gibi ürünlerdeki mevcudiyeti karbonun, karbon monoksitten (500–700°C) ve metandan (>900°C) oluşmasını sağlar. Ayrıca oluşan kristalizasyon basıncı tuğla yapısını bozar (CO parçalanması). Buharlaşma prosesi redükleyici atmosfer altında hız kazanır.

b)-Buharlar, Uçan Tozlar ve Yoğunlaşıcı Atakları: Bu sınıfta korozyon maddeleri refrakter malzeme ile yanma gazlarıyla taşınması neticesinde temas ettirilirler. Belirli sıcaklık zonlarında mevcut olan komponentler refrakterlerle reaksiyona girer. Bu tür korozyon ıslatmayı, difüzyonu, doyurmayı (impregnation), ergimiş damlacıkların oluşmasını ve periyodik ergimeyi ve katılaşmayı içerir.

c)-Cüruf, Ergimiş-Sıvı ve Diğer Akıcı Ortam Tarafından Ataklar: Cüruf ve ergimiş sıvılar tarafından-neden olunan korozyon prosesi, aynı zamanda ve yerde oluşan ve genelde tamamlayıcı bir yolla interaksiyona giren olayların sonucudur (ıslatma, eritme, difüzyon, serbest ve zorlanmış konveksiyon). Erken aşınma üçlü faz bölgesinde gerçekleşir [62].

5.11 Cüruf Direnci (Cüruf Testleri)

Refrakter malzemenin cüruf ile reaksiyon derecesini bulabilmek için uygulanabilecek birçok metot vardır. Birçok metot olmasının sebebi ise cürufun refrakter malzeme

üzerindeki etkisinin çok yönlü olmasıdır. Örneğin, cürufun refrakteri çözücü etkisi, erozif etkisi, ıslatma etkisi, refrakterin cürufu ıslatma etkisi, gibi.

- Pota Metodu: Bu test yönteminde test edilecek 50mm*50mm*50mm ölçülerinde refrakter malzemenin yüzeyinde 25 mm derinliğinde 25 mm çapında bir oyuk hazırlanır. Buraya oyuk içerisini dolduracak belli miktarda ince öğütülmüş cüruf doldurulur Numune fırında belli bir sıcaklığa ısıtılır ve burada belirli, bir süre bekletilir Refrakter malzeme oyuk açılan yerden ikiye ayrılır ve cürufu refrakter arasındaki reaksiyon derecesi tespit edilir[28].

- Cüruf Damlatma Testi: Hazırlanan cüruf çubuklar sıcak bir fırına su soğutmalı ceketler içerisinden beslenir. Cüruf ergir ve yatayla 30°'lik açı yapacak şekilde yerleştirilmiş numune üzerine damlar. Cürufun refrakteri ıslatıp, ıslatmamasına göre cüruf refrakter üzerinde geniş bir alana yayılır veya sadece dar bir alanı kaplar.

- Cüruf Tuğla Piramidi (Ergime Saptamaları): Refrakterlerin cüruf içerisinde çözünmesin hakkında bir fikir verir. Seri halinde tuğla - cüruf karışımı piramitleri hazırlanır. Bunların ergime dereceleri saptanır. % cüruf- ergime sıcaklığı grafiği çizildiğinde refrakter ile cüruf arasında ötektik bir formasyonun olduğu görülür.

- Diğer Cüruf Test Metodu: Bir silindir kap (iki ucu da açık) test edilecek refrakter ile astarlanır. Bu silindir yatayla açı yapacak şekilde eğilir. Silindir döndürülür ve silindir döndürüldükçe bir brülörle alt ucundan ısıtılır, cüruf ise üst taraftan akıtılır. Cüruf ile refrakter arasında reaksiyon olur. Bu testte refrakterde korozyon nedeniyle oluşacak kaybın derinliği ölçülür.

Cüruf atağına etki eden faktörler şunlardır;

- Hammadde orijini (genel olarak fırın karakterine göre fırın astarı seçmek şarttır),
- Refrakterin porozitesi ne kadar düşük ise cüruf atağı o kadar azdır,
- Refrakterin bünyesindeki zayıf bağlar cüruf atağını arttırır.
- Cürufun refrakteri korozyon ve erozyona uğramasını (aşındırmasını) önlemek için refrakterin ısıtılmaması gereklidir. Böylece refrakterin cürufa karşı dayanıklılığı artar, ayrıca refrakter yüzeyinin cürufu kaplanmasıyla cüruf atağı önlenmiş olur.
- Sıcaklık arttıkça cüruf atağı da artmaktadır. Dolayısıyla refrakter ile cüruf arasındaki reaksiyon hızlanmaktadır ve de cüruf vizkozitesi düşerek aşındırması da artmaktadır[60].

5.12 Kimyasal ve Mineralojik Kompozisyon

Bu özellik klasifikasyon ve çalışma koşulları için bir temel oluşturmaktadır. Refrakter malzemenin belirli koşullar altında ne kadar dayanabileceğini gösterir. Örneğin; şamotta ve yüksek alüminalı refrakterlerde, alümina oranı arttıkça refrakterük genelde artar. Empüritelerin varlığı veya soda, potas-, kireç, demir oksit gibi ikincil oksitlerin mevcudiyeti düşük ergime sıcaklığına camsı fazlara yol açtığı için refrakterliği düşürür. Bununla birlikte kimyasal kompozisyon korozyon direncinin belirlenmesinde de etkilidir. Örneğin; asit refrakterler; bazik flukslar, bazik cüruflar ve bazik refrakterlerle reaksiyona giren önemli miktarda silika içerirler. Safsızlıkları düşük olan saf malzemelerde, kimyasal kompozisyon teknolojik özelliklere göre ikinci planda yer alır[60].

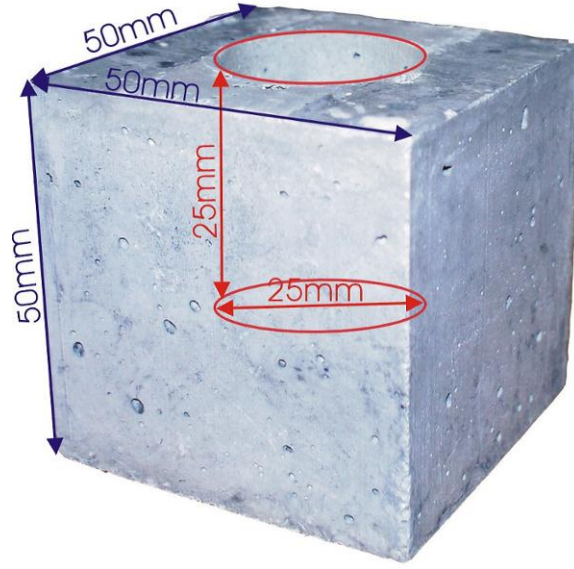
BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, Türkiye 'de sofracanı (tableware) ve cam ambalaj üreticisi olarak faaliyet gösteren eski ünvanı ile Gürallar Artcraft ,yeni ünvanı ile LAV Tic.A.Ş. firmasının cam fırınlarında kullanmakta olduğu refrakter tipleri kullanılmıştır. Sektörde kullanılan refrakterler genellikle yurt dışı üretimi olup çeşitli ülkelerden temin edilmektedir. Deneyde kullanılan refrakterler de bir Fransız firması olarak Hindistan da faaliyet gösteren Saint-Gobain'in SEFPRO fabrikasında üretilmiştir. Refrakter numuneleri uygun standartlarda hazırlanıp üzerlerinde oluşturulmuş potalara kimyasal bileşimi belirli olan cam harmanı konularak 1350° ve 1550 ° de 3 saat ve 1550 ° de 72 saat sürelerde ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Belirtilen sürelerde sonunda refrakterler de oluşan cam-refrakter etkileşimleri analiz edilerek SEM ve EDS sonuçları incelenip yorumlanmıştır.

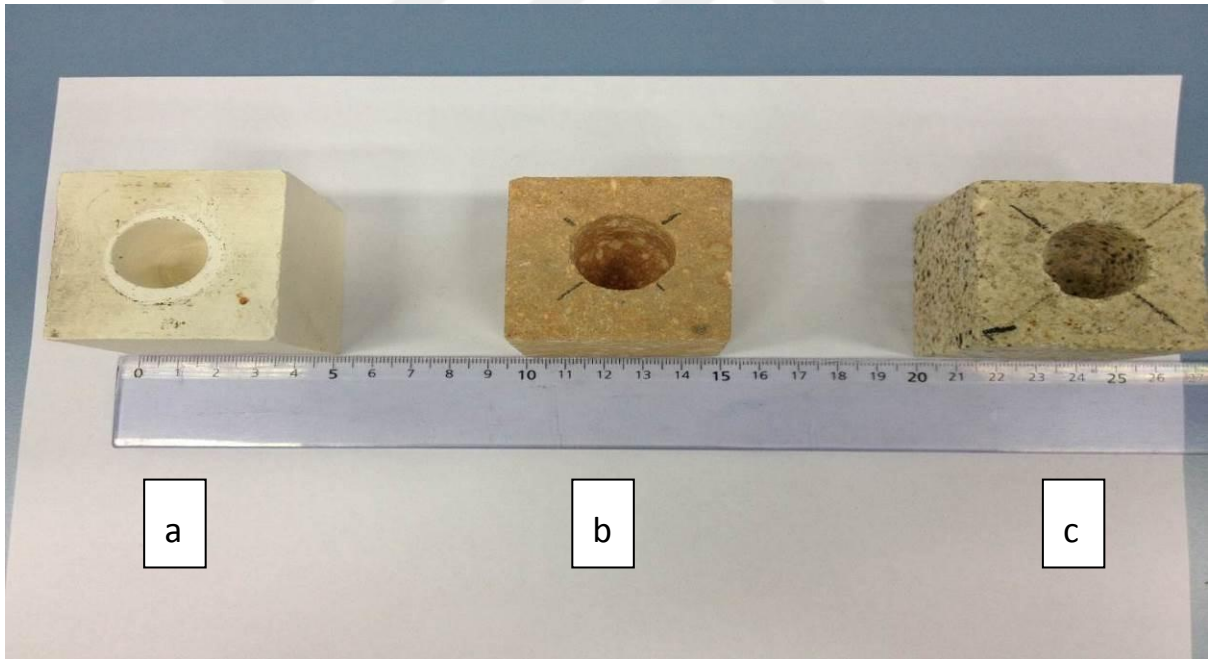
6.1 Refrakter Numunelerin Hazırlanışı

Tez çalışmasında AZS (alümina-zirkon-silika), zirkon ve silimanit olmak üzere 3 tip refrakterin her birisinden 2 adet olmak üzere toplam 6 adet refrakter numunesi hazırlandı. Numuneler , TS EN ISO 21079-1 ve bu standart da atıf yapılan TS 4899 EN 993-16: (Yoğun şekillendirilmiş refrakter ürünler-Deney metotları-Kısım 16) standardında belirtildiği şekilde 50mm*50mm*50mm lik küpler şeklinde refrakter kesim makinası ile kesilerek, ortalarına 25mm derinlikli 25mm çapında potalar oluşturularak Şekil 6.1' de görüldüğü gibi deney için hazırlandı.



Şekil 6.1 K p refrakter numunelerin  l  leri

Curuf atak testleri için hazırlanan AZS (alümina-zirkon-silika), zirkon ve silimanit refrakterler Şekil 6.2’de görülmektedir.



Şekil 6.2 Curuf atak testleri için hazırlanan numuneler

a) AZS Refrakter b) Zirkon Refrakter c) Silimanit Refrakter

6.2 Deneyde Kullanılan Curuf (cam harmanı) Bileşimi

Yapılan deneyde LAV Tic.A.Ş. firmasının harman hazırlama ünitesi prosesinde dozajlı bant ve tartım sistemleri ile hazırlanarak cam fırınlarda sofr camı imal etmek için kullanılan cüruf (cam harmanı) kullanılmıştır. Ana hammaddesi silis kumu (SiO_2) olan harmanın kimyasal bileşiminin analizi Şekil 6.3 de görülen Thermo ARL9900 marka XRF cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 6.3 Thermo ARL9900 XRF cihazı

XRF cihazı kalker ve kil programlaması olmak üzere iki tip okuma gerçekleştirmektedir ve her iki okuma için elde edilen bileşim sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Soda-Kireç cam harmanının kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K.K.	Na ₂ O	K ₂ O	Na(Eq)	SO ₃
Kimyasal Kompozisyon 1*	61.85	1.31	0.57	8.41	3.06	0.00	10.86	0.55	11.22	0.29
Kimyasal Kompozisyon 2**	63.59	1.73	0.43	7.81	4.85	0.00	10.07	0.56	10.44	0.39

6.3 Refrakter Numunelerin Kimyasal Bileşimleri ve Fiziksel Özellikleri

Deneyde kullanılan üç tip refraktere ait kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3 'de verilmiştir. Veriler, üretici firma kaynaklarından elde edilmiştir.

Çizelge 6.2 Refrakter numunelerin kimyasal bileşimleri [63]

Refrakter/Bileşen	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	ZrO ₂ %	Na ₂ O %	CaO, TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %
AZS	50,9	15	32,5	1,3	0,2	0,1
ZİRKON	-	31,5	66	-	2,4	0,1
SİLİMANİT	62	37	-	-	-	1

1 1* XRF cihazı Kalker Programı okuması

2 2** XRF cihazı Kil Programı okuması

Çizelge 6.3 Refrakter numunelerin ölçülen fiziksel özellikleri [63]

Refrakter/ Bileşen	Yığın Yoğunluğu kg/m ³	Görünür Porozite %	Soğuk Kırılma Dayanımı N/mm ²	Yük altında Refrakterlik °C	Termal Genleşme % (°C)	Isıl İletkenlik [k]/kgK
AZS	3720	1	200	1700	0,3 (1000)	0,96
ZİRKON	3600	16	>70	1580	0,45 (1000)	2
SİLİMANİT	2500	15	>70	1600	0,50 (1000)	1,7

Deneysel çalışma da ayrıca refrakter numunelerin potalarında ergitilecek cam harmanı miktarı tartımı için Scaltec SB31 tip hassas terazi (Şekil 6.4) ve Protherm model ergitme fırını kullanılmıştır (Şekil 6.5).



Şekil 6.4 Hassas terazi



Şekil 6.5 Protherm model laboratuvar tipi kül fırını

Ayrıca kül fırınında yapılan ergitme işlemleri sonucunda refrakter numunelerin cam-refrakter etkileşimleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Malzeme Enstitüsü'nde bulunan Şekil 6.6 da görülen taramalı elektron mikroskobu (SEM) laboratuvarında mikro yapı görüntüleri Jeol JSM-6335F tip SEM cihazı kullanılarak çekilmiştir.



Şekil 6.6 SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

Ergitme işlemi sonucunda SEM görüntüleri alınan numunelerden köşe kesit alınarak geçiş bölgesi denilen refrakter-cam arayüzeyinin XRD grafikleri de yine TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Malzeme Enstitüsü'nde yer alan katı ve toz örneklerin yapılarındaki çeşitli kristal formlar hakkında bilgi veren Philips X'pert Pro model XRD(X-ışınları kırınım cihazı) ile de malzemenin içerdiği fazlar ve konsantrasyonlarına ait grafikler çizilmiş ve yorumlanmıştır. Şekil 6.7 analizde kullanılan XRD cihazı görülmektedir.



Şekil 6.7 XRD (X-ışınları kırınım cihazı)

6.4 Deneyin Yapılışı

Deneyel çalışma, bölüm 5.11 de belirtilen cüruf direnci test metodlarından 'pota metodu' ile TS EN ISO 21079-1 ve bu standart da atıf yapılan TS 4899 EN 993-16: (Yoğun şekillendirilmiş refrakter ürünler-Deney metotları-Kısım 16) standardında belirtildiği şekilde 50mm*50mm*50mm lik küpler şeklinde refrakter kesim makinası ile kesilerek, ortalarına 25mm derinlikli 25mm çapında potalar oluşturulup, bu potalara tartımı belli cam harmanını yerleştirip, 1350°C ve 1550 °C 'lerde 3 saat ve 1550 °C de 72 saat sürelerde ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Ergitme işlemi sonucunda refrakter numuneler orta kesitlerinden ikiye kesilerek refrakter içerisine cam nüfuzları incelenmiş, cüruf yayılım alanları grafiği oluşturulmuş ve yorumlanmıştır. Ayrıca silimanit refrakter için 1550 °C 'de 3 saat ergitilmiş refrakter numunesinden ve AZS, zirkon, silimanit refrakterlerin, 1550 ° de 72 saat süreyle içerisinde cam harmanı eritişi yapılan refrakterler numunelerinin kesitlerinden alınan parçaların da SEM cihazı ile

mikro görselleri incelenmiş , analiz grafikleri yorumlanmıştır. XRD analizi ile de faz konsantrasyonları grafiği elde edilerek yorumlanmıştır.

Endüstriyel cam fırınları genel olarak 1550 °C sıcaklıklarda işletilmektedir. Dolayısı ile cam endüstrisinde refrakterlerden beklenen performans; sabit sıcaklıklarda (ki bu sıcaklık genellikle yukarıda belirtilen 1550 °C dir) korozif etkilere dayanım süresi yönündedir. Bu nedenle refrakterlerin 1350° ve 1550 ° sıcaklıklarda 3 saat ergitilmiş numunelerinin her birisine SEM ve EDS analizi yapılmayıp, endüstriyel işletme şartları ile uyumlu olarak gerçeğini yansıtmayı açısından, 1550°C operasyonel işletme sıcaklığında ve zamana bağlı oluşan korozyon etkilerinin incelenmesi amaçlanıp, en düşük korozyon performansı beklenen silimanit refrakterin 1550 ° deki 3 saatlik numunesi ile; AZS, silimanit ve zirkon refrakterlerin 1550 ° 72 saat ergitme sürelerindeki numunelerinin SEM görüntüleri alınarak EDS grafikleri oluşturulmuştur.

6.4.1 Curuf Atak Testi-1

AZS, Zirkon ve Silimanit refrakterler için aşağıdaki belirtilen miktarda harman numunesi hazırlanmıştır; (Numune miktarı seçiminde refrakter pota alanını optimum seviyede dolduracak ve cam harmanı bileşenlerinden olan cam kırığı oranı da, orijinal cam harmanı reçetesinde kullanılan, cam kırığı miktarı olan %18-25 aralığına uygun olacak şekilde bir harman miktarı seçilmiştir). Cam harmanı potalara konularak 1350°C ve 1550°C ler de aşağıdaki süre ve sıcaklıklarda ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Deneyde kullanılan cam harmanı Şekil 6.8 de görülmektedir.



Şekil 6.8 Deneyde kullanılan cam harmanı

Hazırlanan harman numunesi: 4 gr cam harmanı + 1 gr cam kırığı = 5 gr numune

AZS,silimanit ve zirkon refrakter numunelerinin potalarına yerleştirilen cam harmanı İlk olarak 1350°C sıcaklığa aşağıdaki şekilde ulaşacak şekilde kül fırınında 3 saat ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Aynı ısıtma şartları ile 1550°C sıcaklığa da ulaşılıp numuneler bu sıcaklıkta da 3 saat bekletildikten sonra fırın soğumaya bırakılmıştır.

Kül fırınında 1350°C sıcaklığa aşağıdaki şekilde ulaşılmıştır;

- Öncelikle 20 °C /dk ile 800 °C sıcaklığa çıkılmıştır
- Sonrasında 10°C /dk ile 800C den 1350 °C ye çıkılmıştır
- 1350 °C de 180 dk beklenilmiş
- Son olarak fırın 20°C/dk ile soğumaya alınıp yaklaşık oda sıcaklığına (20°C) dek soğutulmuştur

Kül fırınında 1550°C sıcaklığa aşağıdaki şekilde ulaşılmıştır;

- Öncelikle 20 °C /dk ile 800 °C sıcaklığa çıkılmıştır
- Sonrasında 10°C /dk ile 800C den 1550 °C ye çıkılmıştır
- 1550 °C de 180 dk beklenilmiş
- Son olarak fırın 20°C/dk ile soğumaya alınıp yaklaşık oda sıcaklığına (20°C) dek soğutulmuştur

Ergitme işlemi sonunda numuneler fırından alınıp orta kesitten ikiye kesilerek cüruf yayılım alanları incelenmiş ve grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.9 ve şekil 6.10'da 1350°C ve 1550°C de ergitme işlemleri sonucunda ortadan ikiye kesitleri alınan refrakter numunelerin son durumları görülmektedir.



a

b

c

Şekil 6.9 1350°C de 3 saat sonunda numunelerde curuf yayılımı

a) AZS refrakter b) Zirkon refrakter c) Silimanit refrakter



a

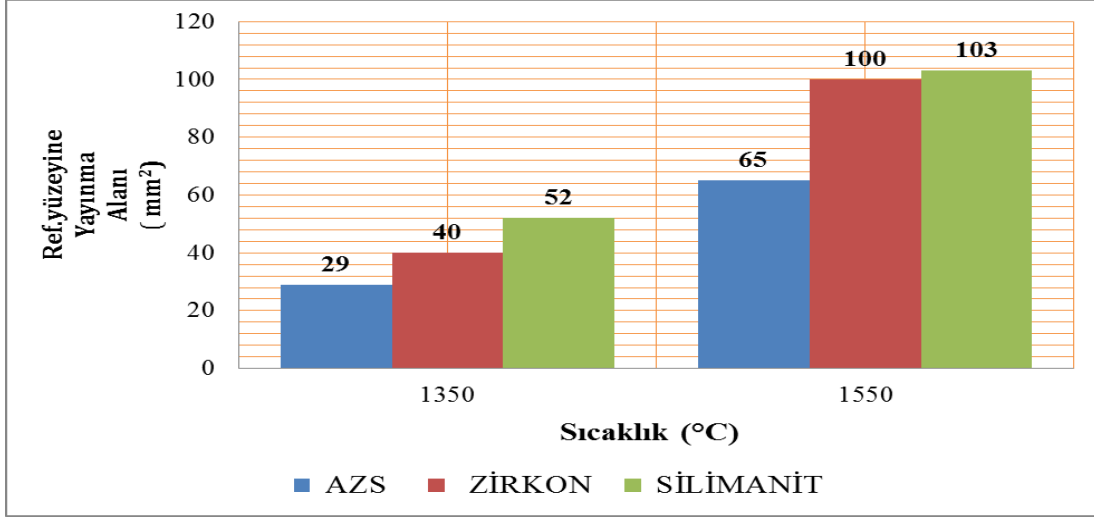
b

c

Şekil 6.10 1550°C de 3 Saat Sonunda numunelerde curuf yayılımı

a) AZS refrakter b) Silimanit refrakter c) Zirkon refrakter

Her iki sıcaklık için numune görselleri incelendiğinde süre aynı kaldığı halde, sıcaklığın artışı refrakter içerisine cüruf nüfuzu artışı hızlandırmıştır. Cüruf yayılım alanları milimetrik kağıt ile hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.11’de 1350°C ve 1550°C de ergitme işlemi sonunda oluşan curuf yayılım alanları grafiği görülmektedir.



Şekil 6.11 1350° ve 1550° deki 3 saat sonunda curuf yayılım alanları

Şekil 6.11 deki grafiğe bakıldığında; 1350°C de en az cüruf yayılımının 29mm² alanla AZS refrakterde, en fazla yayılım ise 52mm² yayılım alanı ile silimanit refrakterde olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 1550°C ye artışı ile, oluşan camsı fazın yine 103mm² alan değeri ile en fazla silimanit refraktere nüfuz ettiği gözlenmiştir. Buna karşılık 1550°C de AZS refrakter numuneleri içerisine cam nüfuzu alanı 65mm² ye artmış olsa da silimanit refrakter kadar geniş bir nüfuz alanı oluşturmadığı görülmektedir.

Elde edilen numune kesitlerinin curuf yayılım bölgelerinden köşe kesit alınarak SEM analiz cihazında incelenmiş ve elde edilen EDS analizleri yorumlanmıştır. Şekil 6.12 de ergitme işlemi sonucu analiz edilen refrakter numune köşe kesitleri görülmektedir.



a

b

c

Şekil 6.12 SEM analiz numuneleri

a) AZS Refrakter b) Zirkon Refrakter c) Silimanit Refrakter

6.4.1.1 Silimanit Refrakter SEM ve EDS Analizleri

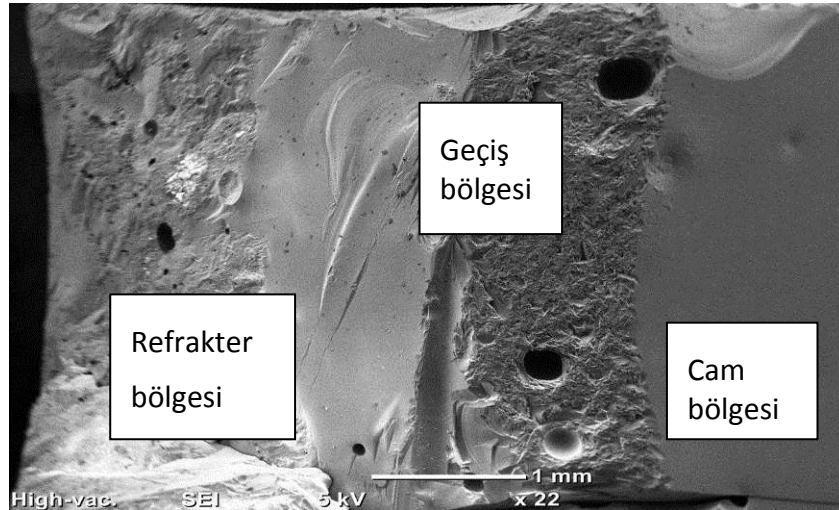
1550°C sıcaklıkta 3 saat süre ile potalarında cam harmanı (curuf) ergitme işlemi uygulanan refrakter numunelerinin SEM analizleri; cam bölge, refrakter-cam etkileşimi (geçiş) bölgesi ve refrakter bölge olacak şekilde 3 nokta olarak analiz edilmiştir. Belirtilen bölgelerin açıklamaları aşağıda verilmiştir.

Cam Bölgesi: cam harmanının potaya konulup uygun sıcaklığa ulaşıldığında ergimeye başlayarak camsı fazın olduğu ve refraktere nüfuz etmeyen kısmının oluşturduğu sadece cam fazın görüldüğü bölgedir.

Cam-Refrakter Bölgesi: Geçiş bölgesi olarak da tanımlanan curufun refrakter içerisine nüfuz etmeye başladığı ilk nokta ve nüfuzun bittiği son nokta arasında kalan korozyon etkilerinin görüldüğü alandır.

Refrakter Bölge: curufun korozyon etkisinin bittiği ve sadece refraktere ait özelliklerin görülmeye başladığı alandır.

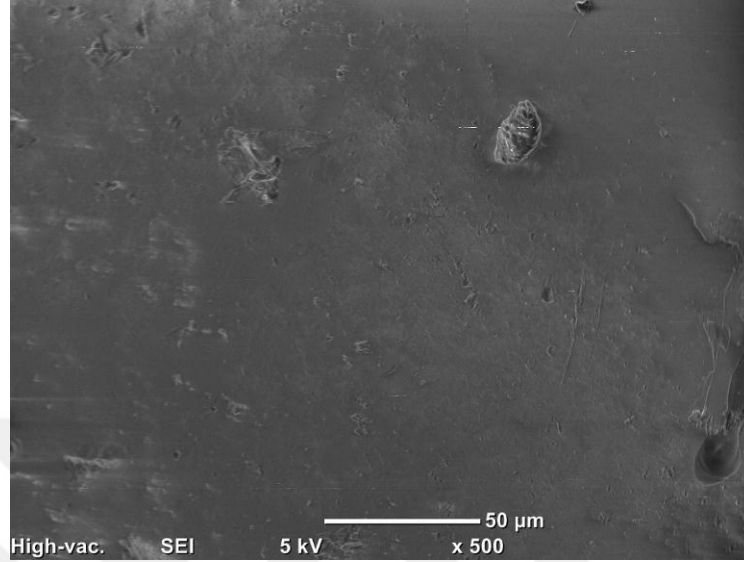
Şekil 6.12 de silimanit refrakter numunesinin 1550°C de 3 saat ergitme işlemi sonucundaki refrakter-cam etkileşimine ait genel SEM secondary görüntüsü görülmektedir.



Şekil 6.13 Silimanit refrakterin cam-refrakter etkileşimi genel görüntü
(1550°C de 3 saat ergitme)

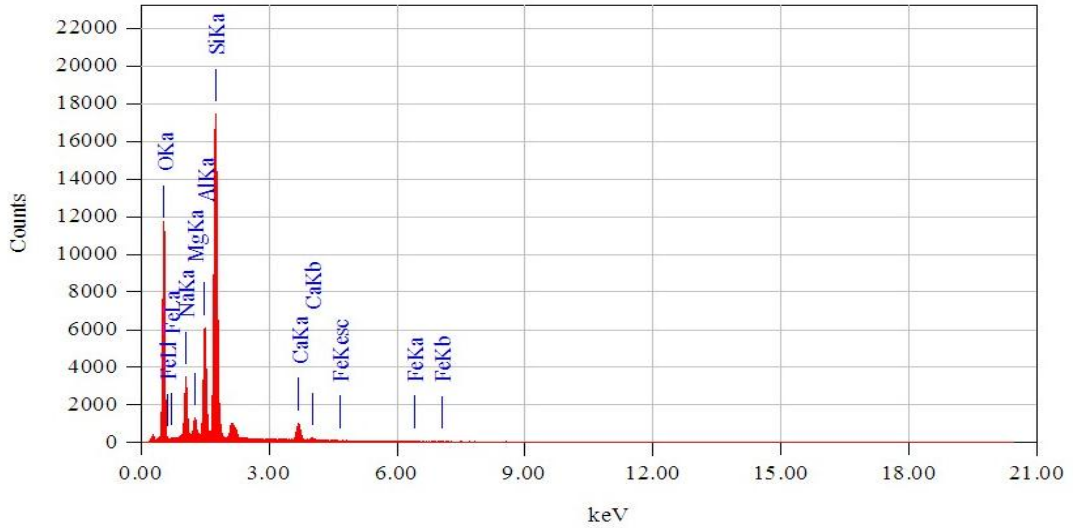
Şekil incelendiğinde sağdan sola doğru yukarıda da bahsedilen üç bölgenin ; cam bölgesi- geçiş bölgesi ve refrakter bölgesi olarak varlığı açıkça görülmektedir. Korozyon

etkilerin görüldüğü alan geçiş bölgesi dediğimiz camın refrakter içerisine nüfuz ettiği bölgedir. Her bir bölgeye ait SEM görüntüleri ve bu bölgelere ait EDS analiz sonuçları aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.



Şekil 6.14 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)

Aşağıda Şekil 6.15 de verilen EDS analizi incelendiğinde cam harmanının ergimesi ile oluşan cam fazının bileşimiyle örtüşen %63,66 SiO₂ , % 2,92 MgO değerleri, camsı fazın yoğun olarak görüldüğünü doğrulamaktadır.



Şekil 6.15 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)

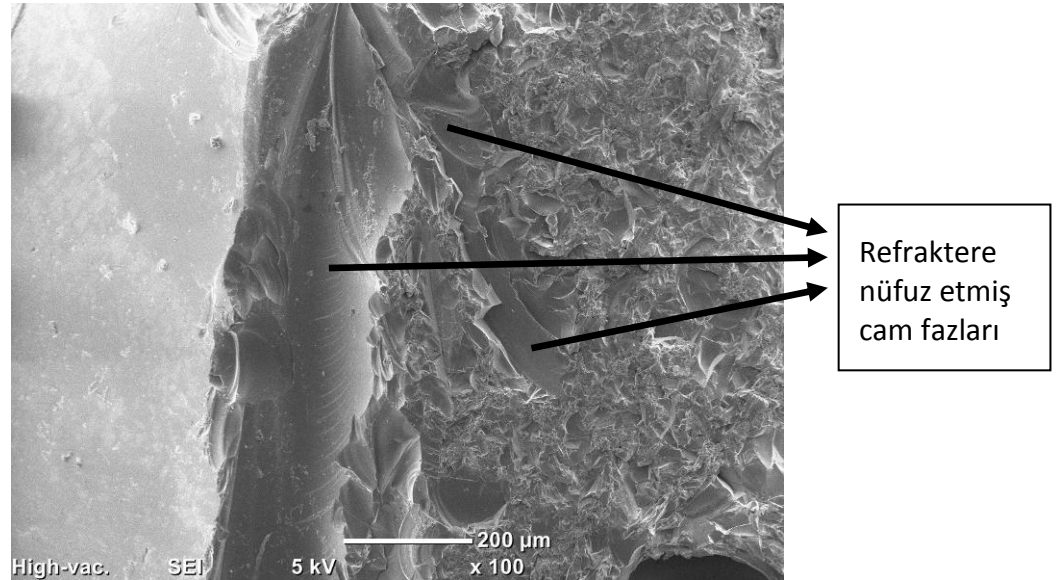
EDS analizi

Çizelge 6.4 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)

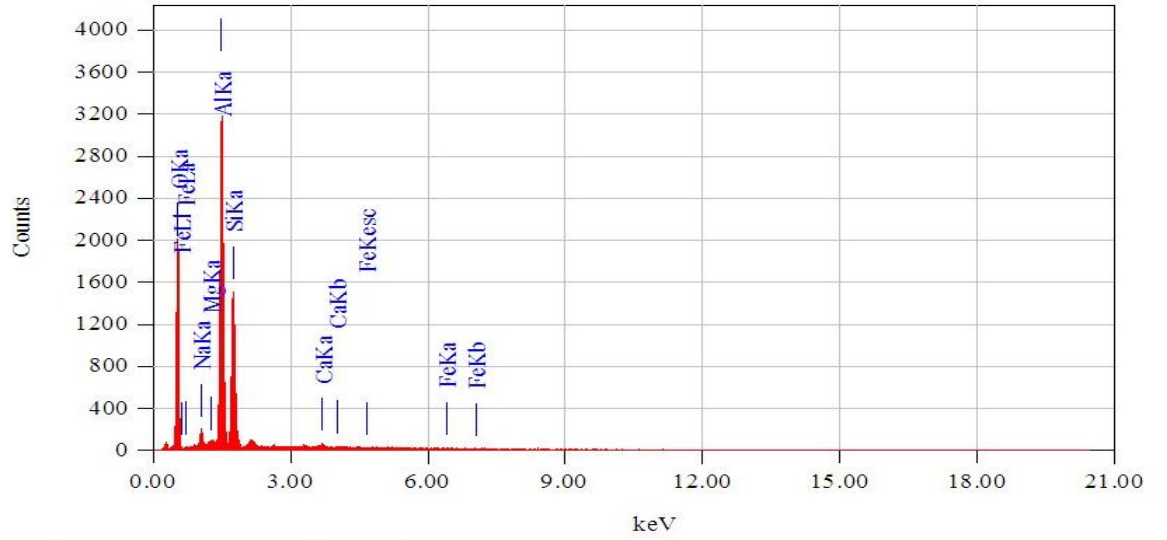
EDS analizi sonuçları

Bileşenler	(%) Ağırlık
Na ₂ O	20.79
MgO	2.92
Al ₂ O ₃	18.48
SiO ₂	63.66
CaO	3.85
FeO	0.30
Toplam	100

Şekil 6.15 ve Çizelge 6.4 birlikte incelendiğinde EDS analiz sonuçlarının cam fazı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Cam harmanı bileşiminde bulunan yaklaşık % 63 oranındaki SiO₂ bileşeni varlığı, analiz edilen bölgede cam yoğunluklu bir faz olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6.16 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)



Şekil 6.17 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)

EDS analizi

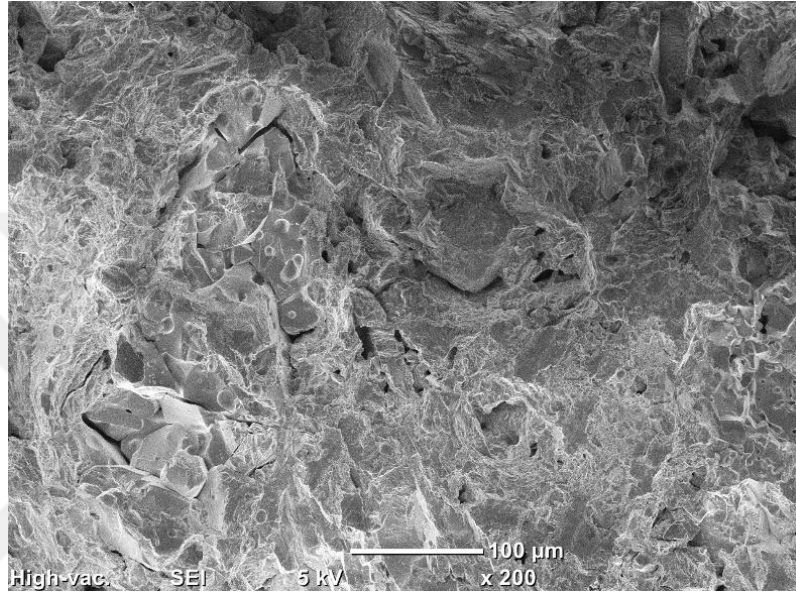
Çizelge 6.5 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)

EDS analizi sonuçları

Bileşenler	(%) Ağırlık
Na ₂ O	10.6
MgO	2.3
Al ₂ O ₃	24.52
SiO ₂	57.66
CaO	5.33
FeO	0.08
Toplam	100

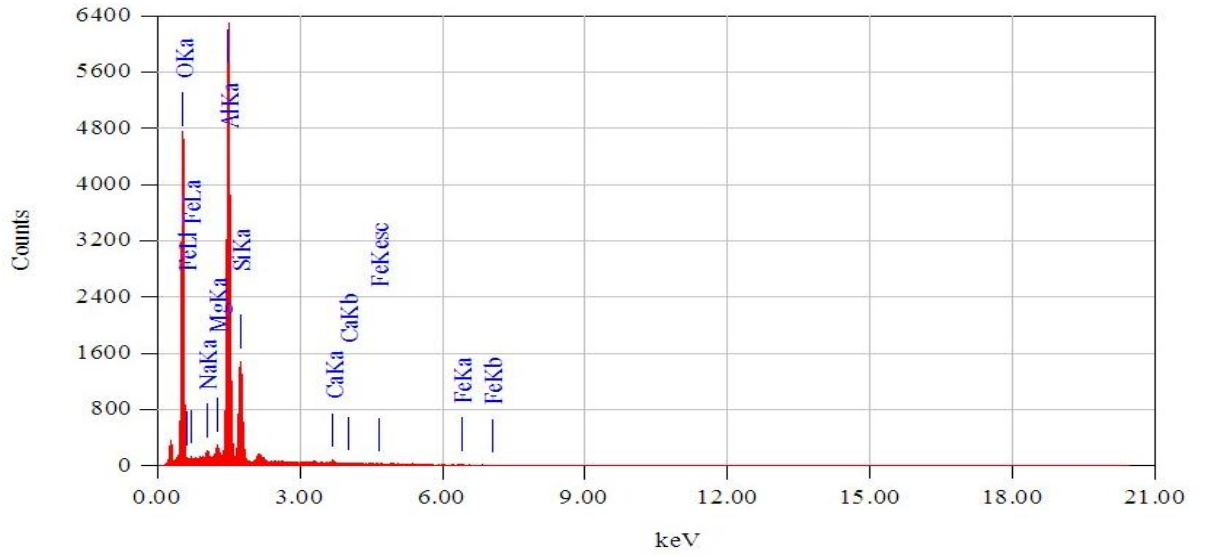
Şekil 6.16’da geçiş bölgesine ait SEM görüntüsü görülmektedir. Mikro görüntüde refrakter içerisine nüfuz etmeye başlamış olan camı fazlar görülebilmektedir. Şekil 6.17 ve Çizelge 6.5’te belirtilen alana ait EDS analiz grafiği ve sonuçları görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde de camı faz varlığının göstergesi olan SiO₂ bileşenindeki azalma ve buna bağlı olarak silimanit refrakter kimyasal bileşiminde daha fazla bulunan

Al_2O_3 oranının % 18,48 den %24,52 ye artışı incelenen bölgede hem camı fazın varlığını hem de refrakter özelliklerin görüldüğünü doğrulamaktadır. Cam refrakter içerisine nüfuz etmeye başlamış ve dolayısı ile korozyon etkileri de görülmeye başlamıştır. Aşağıda Şekil 6.18’de ise refrakter bölge olarak adlandırılan alanın SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 6.18 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)

Şekil 6.18 deki secondary görüntüsü incelendiğinde daha yoğun bir refrakter yapının varlığı açıkça görülmektedir. Bağlar arasında camı faz varlığı nerede ise yok denecek kadar azalmıştır. Ayrıca refrakter üzerindeki küçük porozite boşukları da belirgindir.



Şekil 6.19 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölge (1550°C de 3 saat ergitme)
EDS analizi

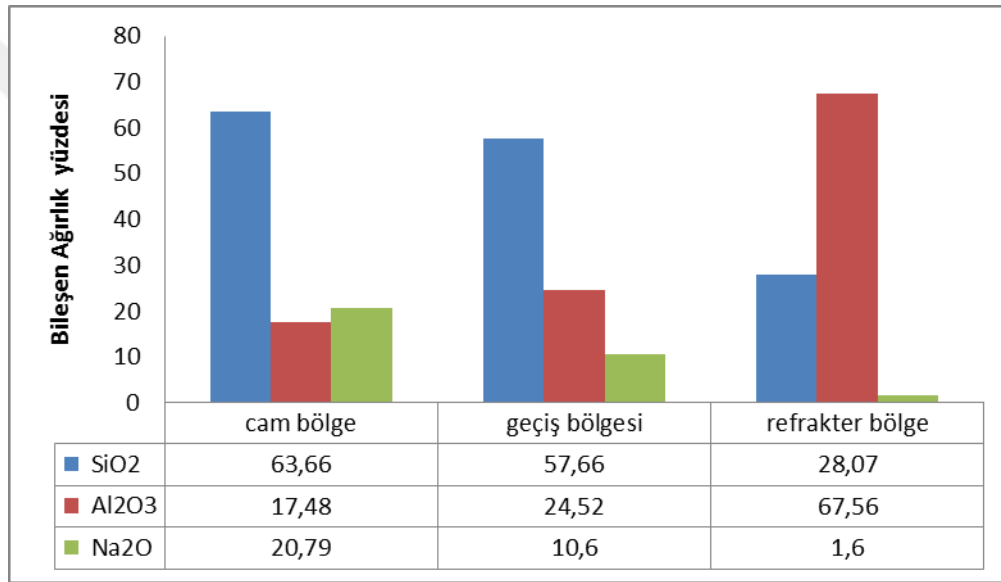
Çizelge 6.6 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi (1550°C de 3 saat ergitme)
EDS analizi sonuçları

Bileşenler	(%)Ağırlık
Na ₂ O	1.60
MgO	1.61
Al ₂ O ₃	67.56
SiO ₂	28.07
CaO	0.69
FeO	0.46
Toplam	100

Şekil 6.19 'daki refrakter bölge EDS analizi ve Çizelge 6.6'da verilen EDS analiz sonuçları birlikte yorumlandığında; %67,56 oranındaki Al₂O₃ varlığı, ağırlıklı bileşimin silimanit refrakter bileşimine yakın olduğunu doğrulamaktadır. Buradan da anlaşılacağı üzere

refrakter bölge olarak adlandırılan bu alanda camın refraktere nüfuzunun olmadığı, dolayısıyla korozyon etkilerinin bu bölgede sonlandığı belirlenmiştir.

Silimanit refrakter numunesi içerisinde eritilen cam harmanının 1550°C de 3 saat eritme işlemi sonucunda; analiz edilen üç bölge de belirgin faz tanımlamamıza olanak gösteren ana refrakter ve cam harmanı bileşenleri olan SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O için % ağırlık değişimleri grafiksel dağılımı da şekil 6.20’de görülmektedir. Garif incelendiğinde, camsı bölgeden refrakter bölgeye doğru SiO_2 bileşiğinde azalış buna bağlı olarak da refrakter özelliklerin göstergesi olan Al_2O_3 bileşiğindeki artış açıkça görülmektedir.



Şekil 6.20 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O bileşenlerinin ağırlık yüzdeleri değişimi

6.4.2 Cüruf Atak Testi-2

AZS, zirkon ve Silimanit refrakterler için aynı şartlarda hazırlanan numune potalarına cam harmanı konularak bu kez 1550° C de 72 saat beklenerek eritme işlemi uygulanmıştır. Diğer tüm şartların aynı kaldığı durumda zamana bağlı olarak refrakter numunelerinde meydana gelen cüruf yayınımları ve refrakter mikro yapısına etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 6.21’ de 1550° C de 72 saatlik cüruf atak testi için hazırlanan numuneler görülmektedir.



a) silimanit

b) zirkon

c) AZS

Şekil 6.21 1550° C de 72 saatlik cüruf atak testleri için hazırlanan numuneler

Uygun standartlarda hazırlanan numune potalarına, cüruf atak testi-1 de uygulanan yaklaşımla yine pota alanını optimum dolduracak seviye ve miktarda, ayrıca cam harmanı bileşenlerinden olan cam kırığı oranı da, orijinal cam harmanı reçetesinde kullanılan cam kırığı miktarı olan %18-25 aralığına uygun olacak şekilde harman numunesi konulmuştur.

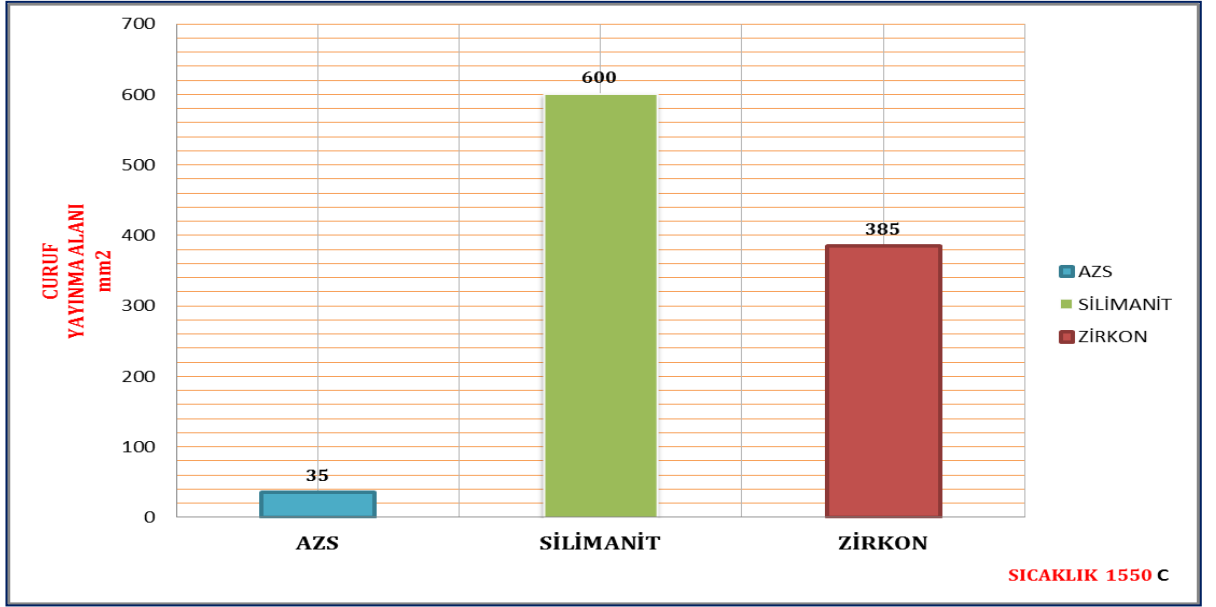
Hazırlanan harman numunesi: 4 gr cam harmanı + 1 gr cam kırığı = 5 gr numune

Her bir refrakter numune potalarına yerleştirilen cam harmanı ergitme işlemi için, 1550° C sıcaklığına aşağıdaki ısıtma diyagramı ile çıkılmış ve 1550° C de 72 saat süre ile beklenilmiştir.

1550°C ye;

- 20°C /dk ile 800°C sıcaklığa kadar çıkılmıştır
- 10°C/dk ile 800°C den 1550°C ye çıkılmıştır
- 1550°C de 72 saat süre ile beklenilmiş
- Son olarak fırın 20°C/dk ile oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur

Ergitme işlemi sonunda numuneler fırından alınıp orta kesitten ikiye kesilerek cüruf yayılım alanları çıkarılıp incelenmiş ve milimetrik kağıt ile hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Şekil 6.22 'de AZS, zirkon ve silimanit refrakterlerin 1550°C de 72 ergitme işlemi sonucunda yüzeylerinde oluşan cüruf yayınımlarının alanları grafiği gösterilmektedir.



Şekil 6.22 1550° deki 72 saat sonunda curuf yayılım alanları

Şekil 6.22 incelendiğinde refrakter numune yüzeylerinde oluşan korozif etkinin 600mm²'lik yayılım alanı ile en fazla silimanit refrakterde en az ise AZS refrakterde meydana geldiği görülmektedir. Cüruf fırınında ısıl işlem sonucunda ortadan ikiye kesitleri alınan refrakterlerin görüntüleri de aşağıda şekil 6.23'de görülmektedir.



a

b

c

Şekil 6.23 1550°C de 72 saat sonunda numunelerde curuf yayılımı

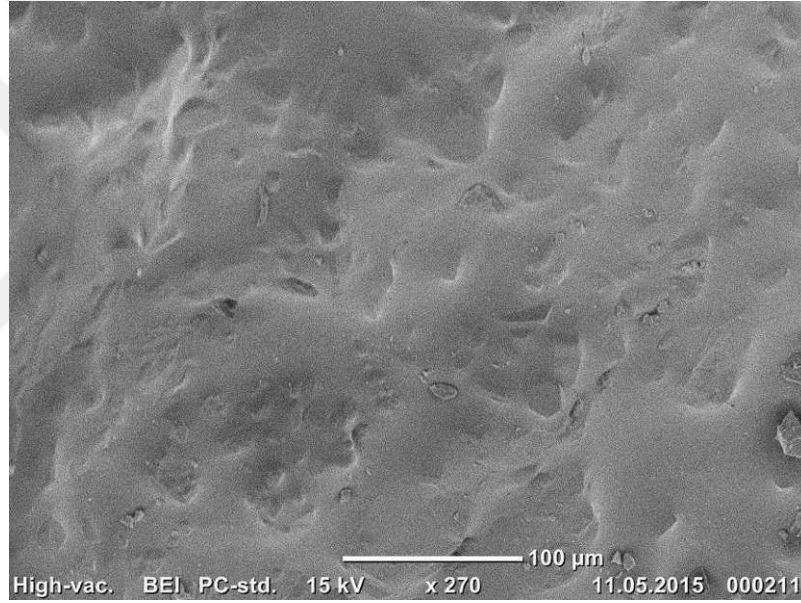
a) AZS b) Zirkon c) Silimanit

Şekil 6.23' deki kesit görselleri incelendiğinde de silimanit refrakter içerisine cüruf yayılımının daha geniş alanda gerçekleştiği açıkça görülmektedir. AZS refrakter ise cüruf ataklarına karşı daha dirençli kalmış görünmektedir.

6.4.2.1 Silimanit Refrakterde 1550°C sıcaklıkta 72 Saat Sonundaki Cam-Refrakter Etkileşimi

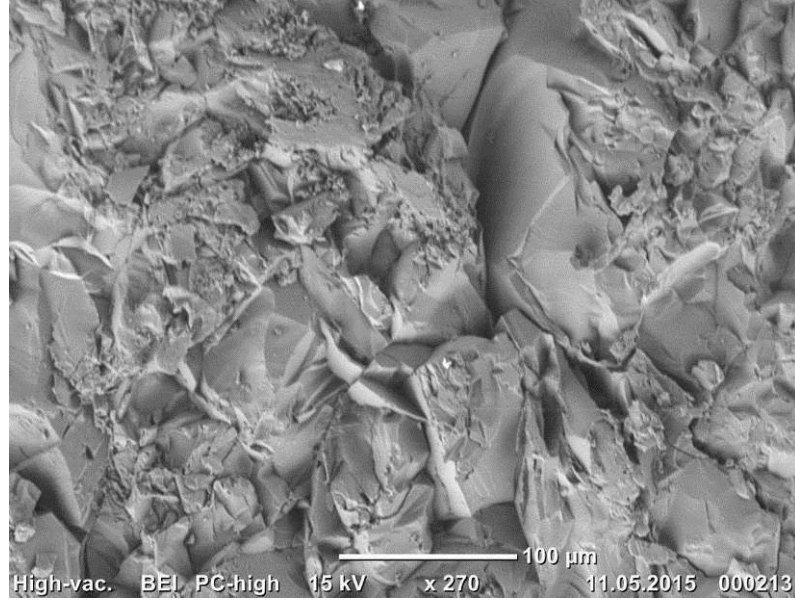
Silimanit refrakter numunesi içerisine konulan cam harmanının, 1550°C de 72 saat süre ile ergitme işlemi sonucunda oluşan refrakter içerisine curuf yayılımı incelenmiştir. İnceleme işlemi şekil 6.23’de görülen kesit numunelerin JSM-6335F model SEM cihazında, cam bölgesi, geçiş bölgesi ve refrakter bölgesi olarak 3 alanda analiz edilerek ve değerlendirilerek yapılmıştır. Belirtilen bölgelerin EDS grafikleri elde edilip yorumlanmıştır.

Şeki 6.24’de silimanit refrakterin cam bölgesi ve 6.25’de de geçiş bölgesi cam yoğun kısımların secondry görüntüleri görülmektedir.

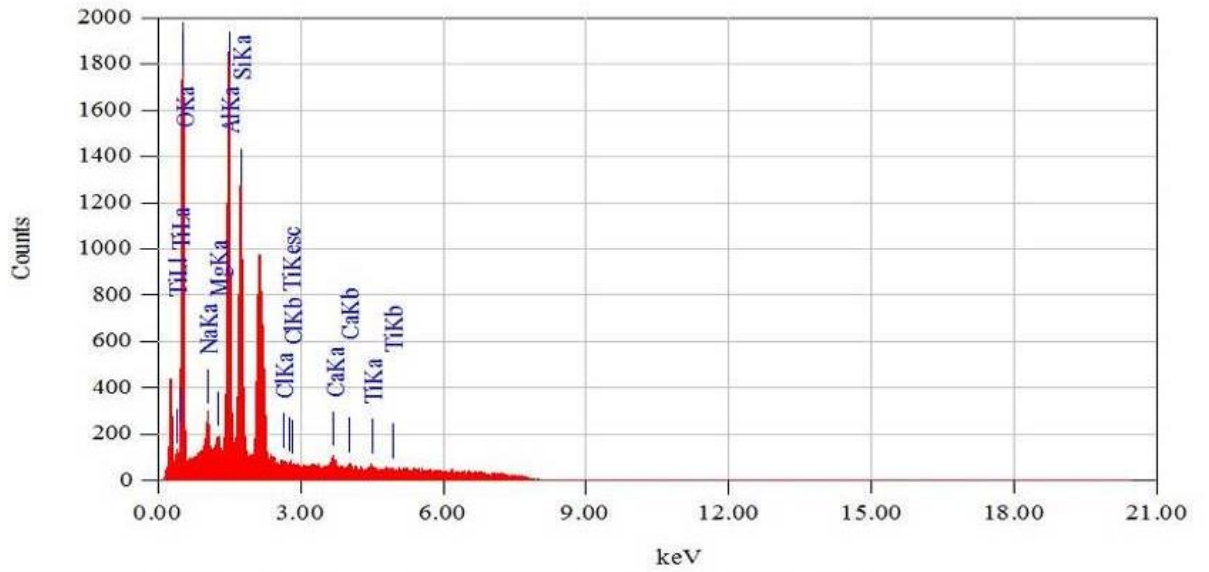


Şekil 6.24 Silimanit refrakter numunesi cam bölgesi (1550°C de 72 saat ergitme)

Şekil 6.24 ‘de incelenen SEM görüntüsünde cam yoğun fazın bulunduğu görülmektedir. Yüzeydeki düzgün cam fazı bu bölgede henüz refrakter içerisine nüfuz etmeye başlamamıştır.



Şekil 6.25 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi geçiş bölgesi cam yoğun kısım (1550°C de 72 saat ergitme)



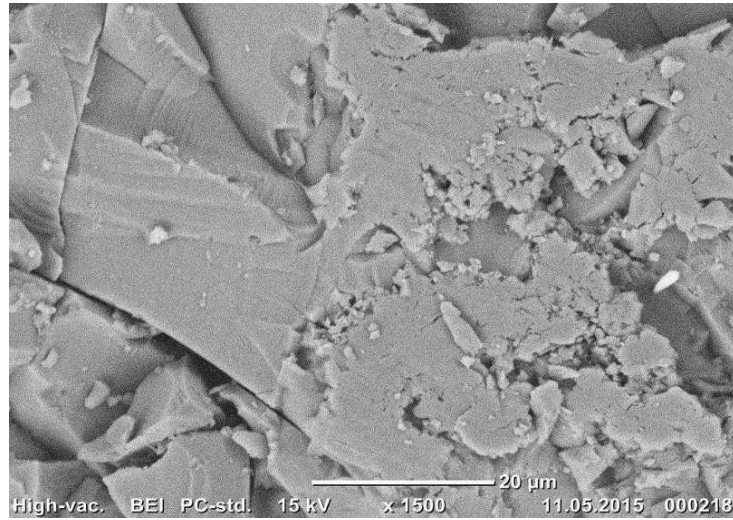
Şekil 6.26 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi cam yoğun kısım
EDS analizi (1550°C de 72 saat ergitme)

Aşağıdaki Çizelge 6.7’de belirtilen bölgenin EDS analiz sonuçları görülmektedir

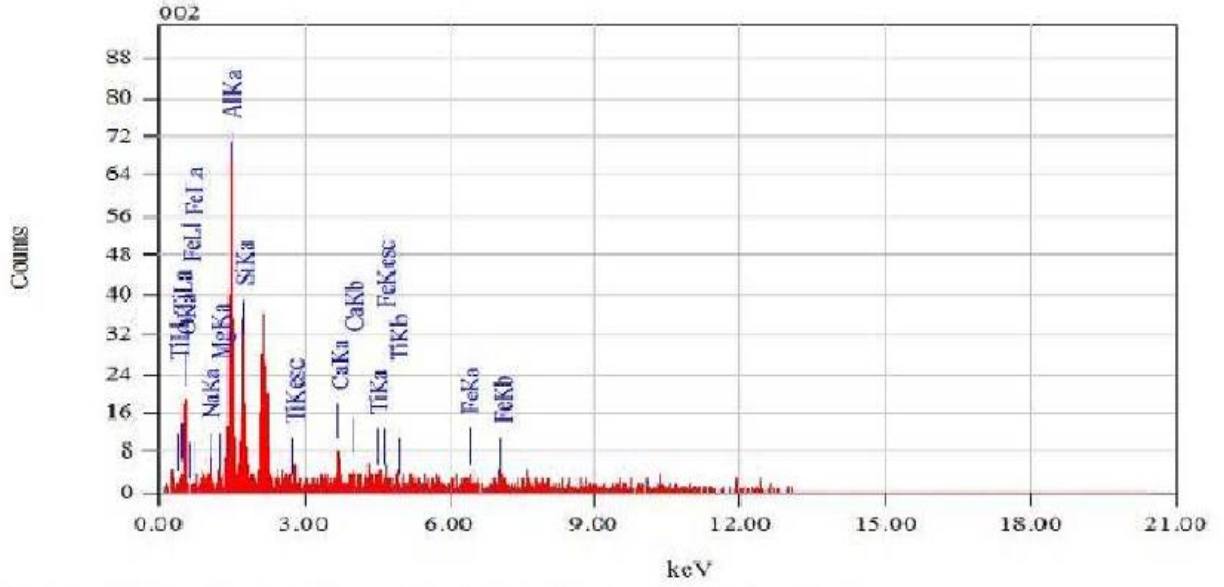
Çizelge 6.7 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi cam yoğun kısım
(1550°C de 72 saat ergitme) EDS analizi sonuçları

Bileşenler	(%)Ağırlık
Na ₂ O	5,18
MgO	1,19
Al ₂ O ₃	44,76
SiO ₂	45,11
CaO	1,89
TiO ₂	0.60
Toplam	100

Şekil 6.25, Şekil 6.26 ve Çizelge 6.7 birlikte incelendiğinde belirtilen bölgede cam fazın refrakter içerisine nüfuz etmeye başladığını ve bölgenin korozyon etkilerinin ilk başladığı noktalara yakın bir alanı temsil ettiği görülmektedir. %44,76 Al₂O₃ ve %45,11 SiO₂ oranlarına bakıldığında hem refrakter özellikler hemde camsı faz birlikte bulunmakla beraber SiO₂ oranındaki kısmi fazlalık bölgenin cam yoğun faz olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 6.27 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi geçiş bölgesi refrakter yoğun kısım
(1550°C de 72 saat ergitme)



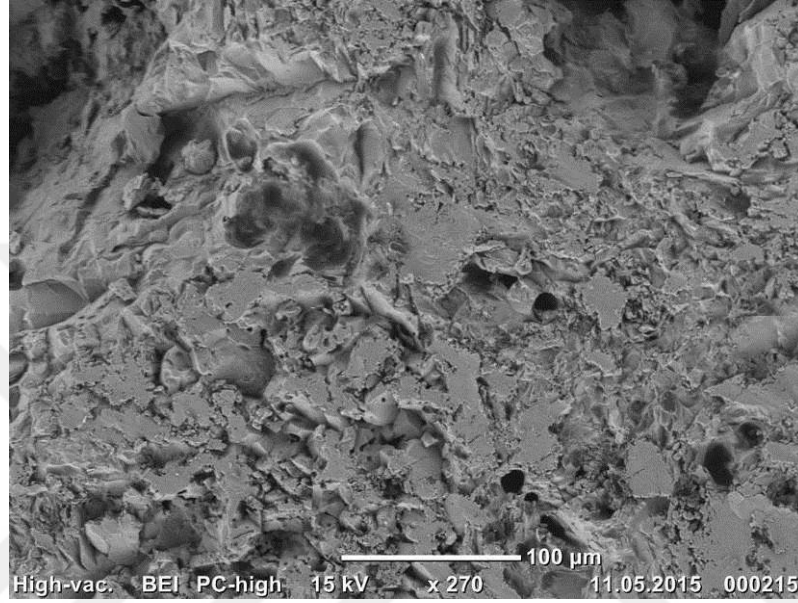
Şekil 6.28 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi refrakter yoğun kısım
EDS analizi (1550°C de 72 saat ergitme)

Yukarıdaki şekil 6.27 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi cam bölgesi refrakter yoğun kısım secondary görüntüsü ve şekil 6.28 bu bölgeye ait EDS grafiği gösterilmektedir.

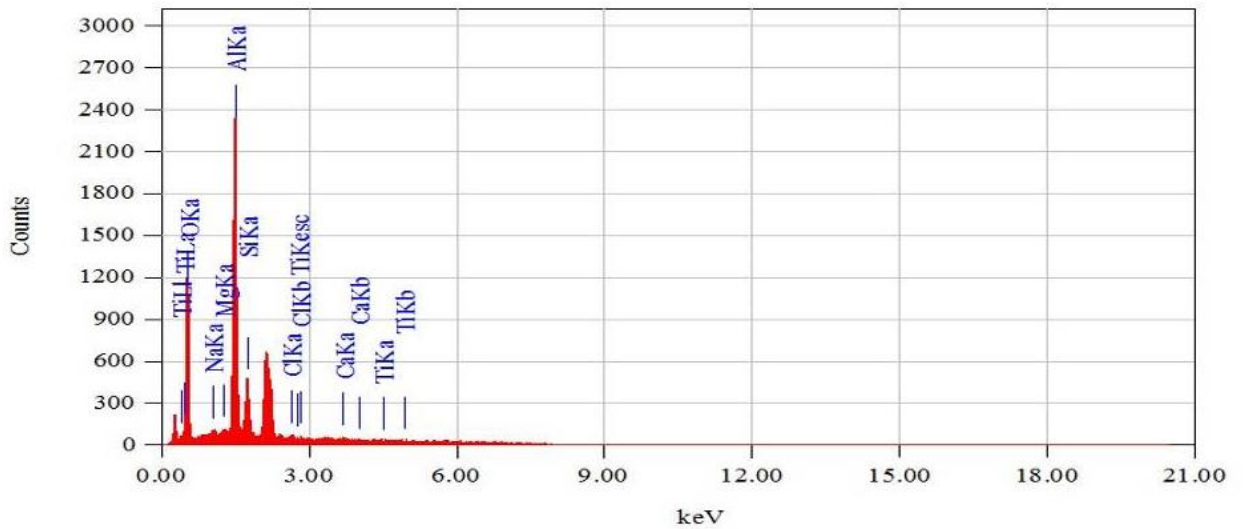
Çizelge 6.8 Silimanit refrakter numunesi geçiş bölgesi refrakter yoğun kısım
(1550°C de 72 saat ergitme) EDS analizi sonuçları

Bileşenler	(%)Ağırlık
Na ₂ O	2,17
MgO	2,42
Al ₂ O ₃	51,33
SiO ₂	33,89
CaO	6,06
FeO	0,84
TiO ₂	3,30
TOPLAM	100

Şekil 6.28 EDS grafiği ve Çizelge 6.8'deki EDS analizi sonuçlarına bakıldığında Al_2O_3 oranlarında artışın başladığı ve buna mukabil SiO_2 oranlarında azalma olduğu gözlenmiştir. Al_2O_3 bileşiği oranının %44,76 dan %51,33 e artışı ve buna mukabil SiO_2 oranının %45,11 den %33,89 değerine azaldığı görülmektedir. Bu durum bize refrakter içerisine cam faz nüfuzunun gerçekleştiği son noktaya yani refrakter özelliklerin görülmeye başladığı noktaya yakın olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6.29 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi (1550°C de 72 saat ergitme)



Şekil 6.30 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi EDS analizi
(1550°C de 72 saat ergitme)

Yukarıdaki şekil 6.29 Silimanit refrakter numunesine ait refrakter bölgesi secondry görüntüsünü ve şekil 6.30 bu bölgeye ait EDS grafiğini göstermektedir.

Çizelge 6.9 Silimanit refrakter numunesi refrakter bölgesi (1550°C de 72 saat ergitme)
EDS analizi sonuçları

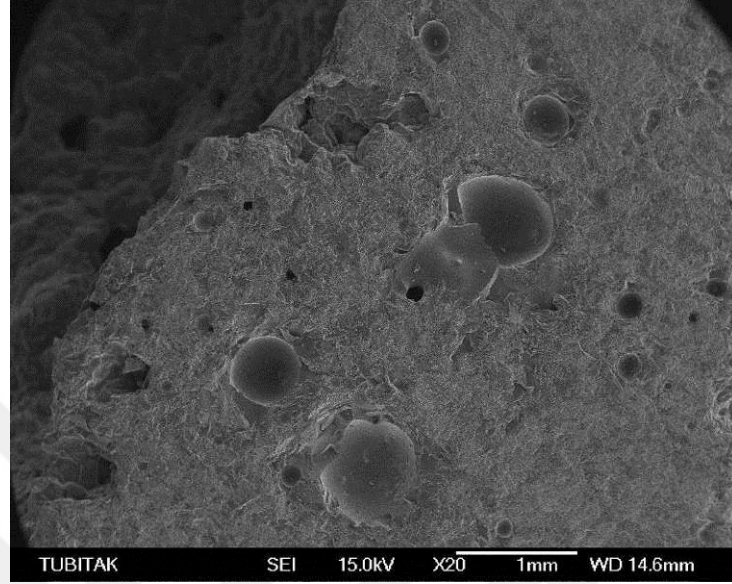
Bileşenler	(%)Ağırlık
Na ₂ O	1,49
MgO	0,90
Al ₂ O ₃	72,92
SiO ₂	23,27
CaO	0,81
Cl	0.46
Toplam	100

Çizelge 6.9 da görülen EDS analiz sonuçlarına bakıldığında belirtilen bölgede artık cam nüfuzunun neredeyse kalmadığını ve bileşimin refrakter bileşimine daha yakın olduğu görülmektedir.%72,92 ağırlıklı Al₂O₃ oranı yaklaşık refrakter kimyasal bileşimi ile uyumludur

6.4.2.2 Zirkon Refrakterlerde 1550°C sıcaklıkta 72 Saat Sonundaki Cam-Refrakter Etkileşimi

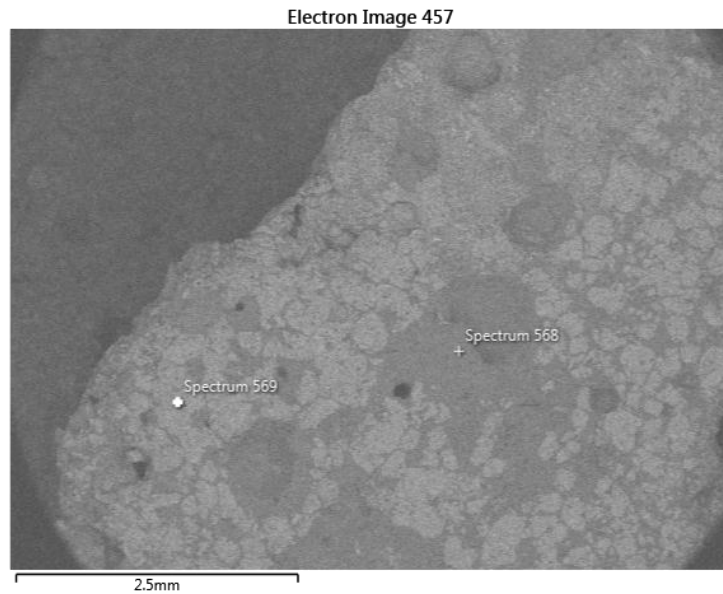
Zirkon refrakter numunesi içerisine konulan cam harmanının 1550°C de 72 saat süre ile ergitme işlemi sonucunda, refrakter içerisine oluşan curuf yayınıncı incelenmiştir. İnceleme işlemi, Şekil 6.23’de görülen kesit numunelerin JSM-6335F model SEM cihazında, cam bölgesi, geçiş bölgesi ve refrakter bölgesi olarak 3 alanda analiz edilip değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir. Belirtilen bölgelerin EDS grafikleri elde edilip yorumlanmıştır.

Aşağıda Şekil 6.31’de zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi genel secondary görüntüsü görülmektedir.



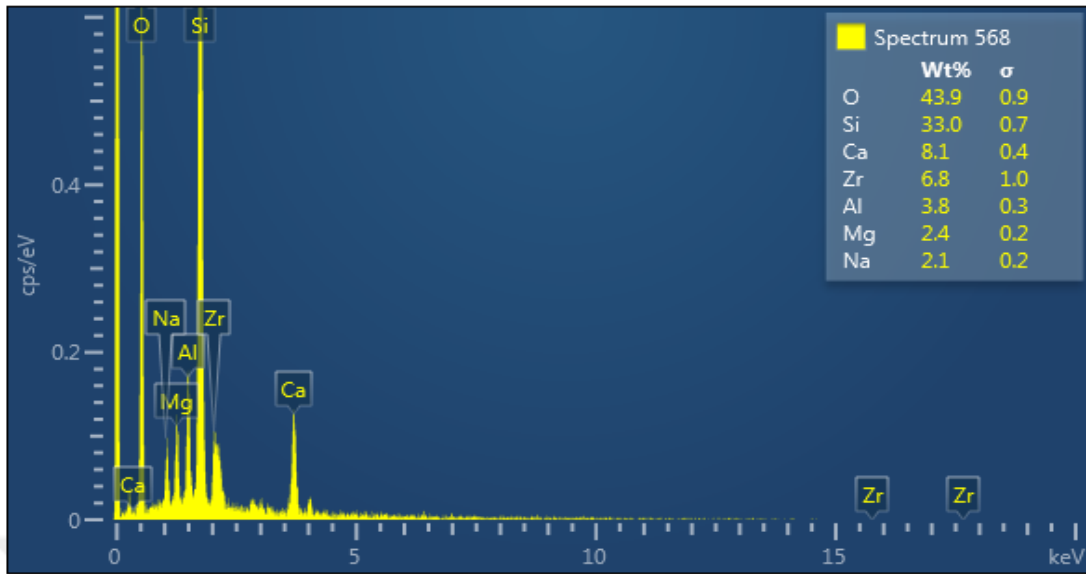
Şekil 6.31 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi genel secondary görüntüsü

Aşağıda Şekil 6.32 de ise zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi genel backscatter görüntüsü görülmektedir. Şekil 6.32 incelendiğinde zirkon refrakterde cam-refrakter etkileşiminde cam fazı ve refrakter bölgeleri görülebilmektedir. Görüntüdeki beyaz alanlar zirkon bileşenlerini koyu siyah alanlar ise cam fazı bölgelerini göstermektedir.



Şekil 6.32 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi genel backscatter görüntüsü

Şekil 6.32' deki spectrum 568 kodlu bölgenin EDS analiz grafiği şekil 6.33 de verilmiştir.

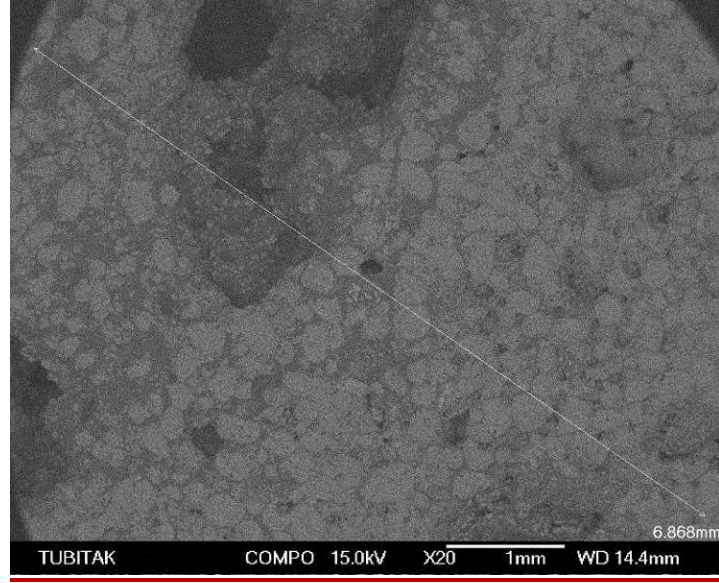


Şekil 6.33 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi cam bölgesi EDS analizi (1550°C de 72 saat ergitme)

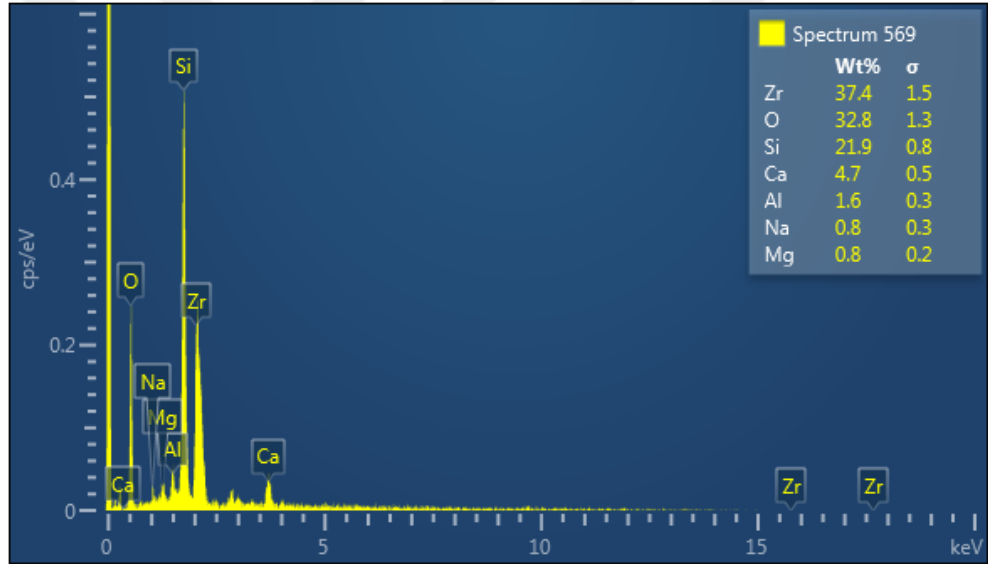
Çizelge 6.10 Zirkon refrakter cam bölgesi EDS analiz sonucu(1550°C de 72 saat ergitme)

Bileşenler	(%)Ağırlık
O	43,9
Na ₂ O	2,1
MgO	2,4
ZrO ₂	6,8
SiO ₂	33
CaO	8,1
Al ₂ O ₃	3,8
Toplam	100

Çizelge 6.10 incelendiğinde belirtilen bölgede cam yoğunluğunun varlığı görülmektedir. SiO₂ bileşik değerinin yüksek oluşu Cam fazı bileşimi ile EDS analizi sonuçlarının uyumlu olduğunu göstermektedir. Soda-kireç cam kompozisyonundan da görüleceği üzere cam fazın varlığında yüksek Si oranı ile birlikte ,cam harman bileşimindeki NaCO₃ dan ve MgCO₃ dan gelen Na₂O ve MgO oksitleri de görülmektedir. EDS sonuçları da bunu doğrular niteliktedir.



Şekil 6.34 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi backscatter görüntüsü



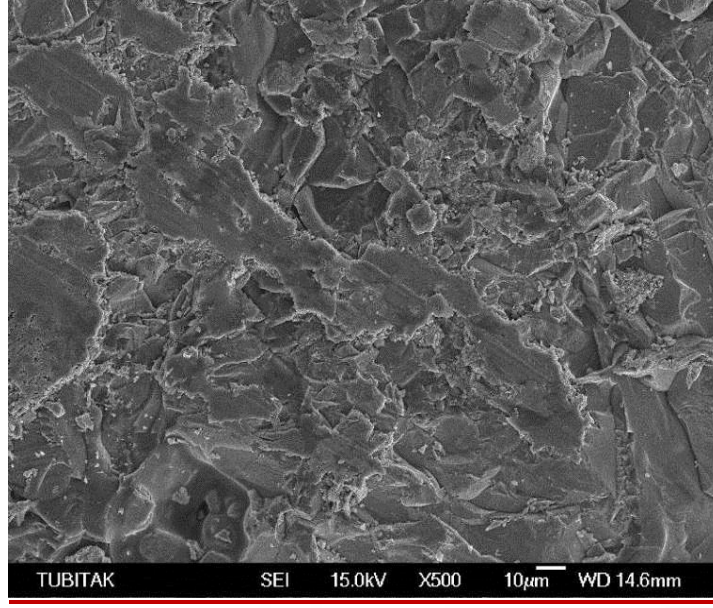
Şekil 6.35 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi EDS analizi
(1550°C de 72 saat ergitme)

Aşağıda Çizelge 6.11’de Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi EDS analiz sonuçları görülmektedir.

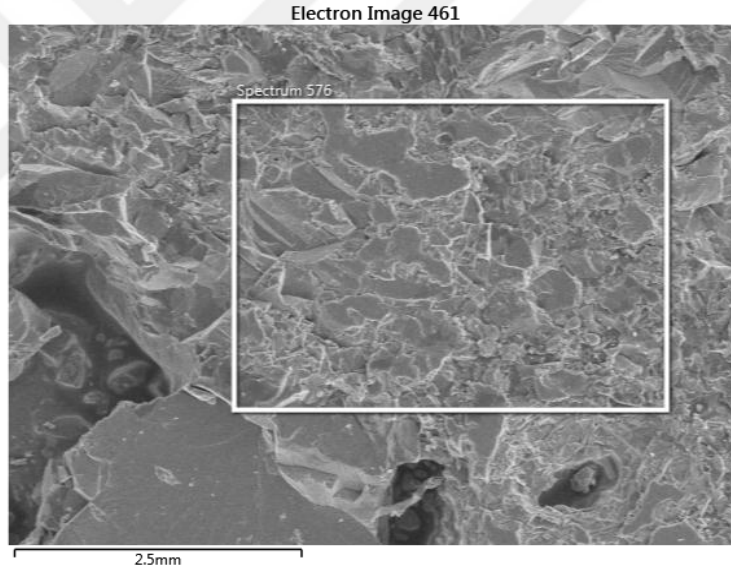
Çizelge 6.11 Zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi EDS analiz sonuçları

Bileşenler	(%)Ağırlık
O	32,8
Na ₂ O	0,8
MgO	0,8
ZrO ₂	37,4
SiO ₂	21,9
CaO	4,7
Al ₂ O ₃	1,6
Toplam	100

Şekil 6.34’de zirkon refrakter cam-refrakter etkileşimi geçiş bölgesi backscatter görüntüsü ve Çizelge 6.11’de ise zirkon refrakter numunesi içerisinde ergiyen cam harmanının geçiş bölgesi EDS analiz sonuçları görülmektedir. Geçiş bölgesinde, cam nufuzu refrakter içerisine doğru giderek azalmış ve SiO₂ bileşenindeki %33 değerinden %21,9 değerine azalışa paralel olarak ZrO₂ bileşiğindeki %6,8 den %37,4 değerine artışı ilgili bölgede halen cam ve refrakter bileşenlerinin birlikte görüldüğünü doğrulamaktadır. Geçiş bölgesi faz bileşimi incelendiğinde sadece Zirkon refrakter bileşiminde bulunan Zr elementi oranındaki artış ve buna paralel olarak sadece soda-kıraç camı kompozisyonunda var olan MgO ve Na₂O elementlerinin bileşimlerindeki düşüş refrakter yoğun bölgede olduğunu göstermektedir. Geçiş bölgesi ile EDS analizi sonuçları uyumludur.

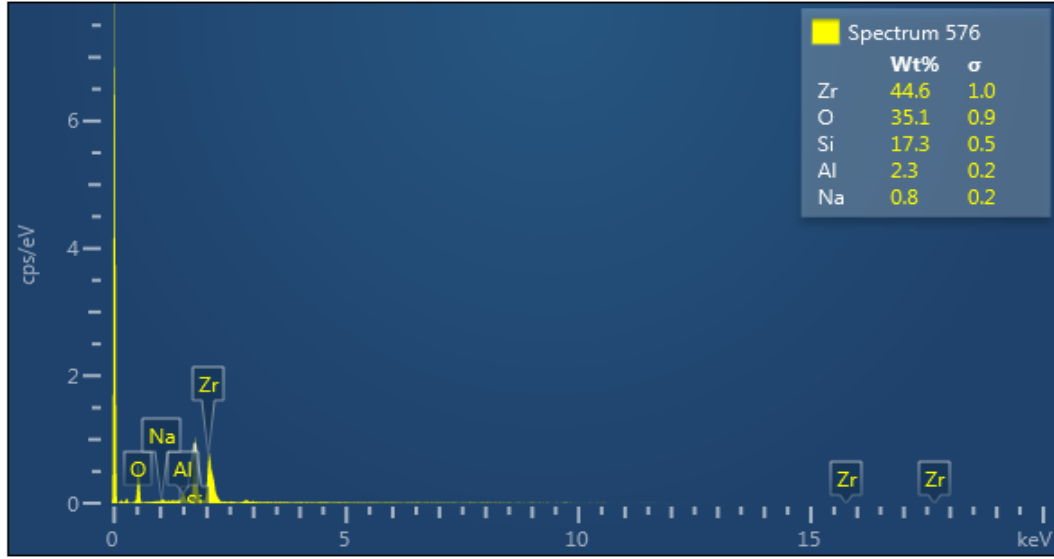


Şekil 6.36 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölge secondary görünümü



Şekil 6.37 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölge backscatter görünümü

Şekil 6.36 ve şekil 6.37’de de refrakter yoğun bölgeye ait secondary ve backscatter görüntüleri görülmektedir. Refrakter yoğun kısım incelendiğinde artık cam fazı giderek kaybolmuş ve refrakter bileşiminin daha belirgin olduğu görülmektedir. Görüntü üzerindeki işaretli bölgede (spectrum 576) refrakter yapının tamamıyla hakim olmaya başladığı ve bu bölgede artık camın refrakter içerisine nüfuzunun hemen hemen tamamlanmış olduğu görülmektedir.



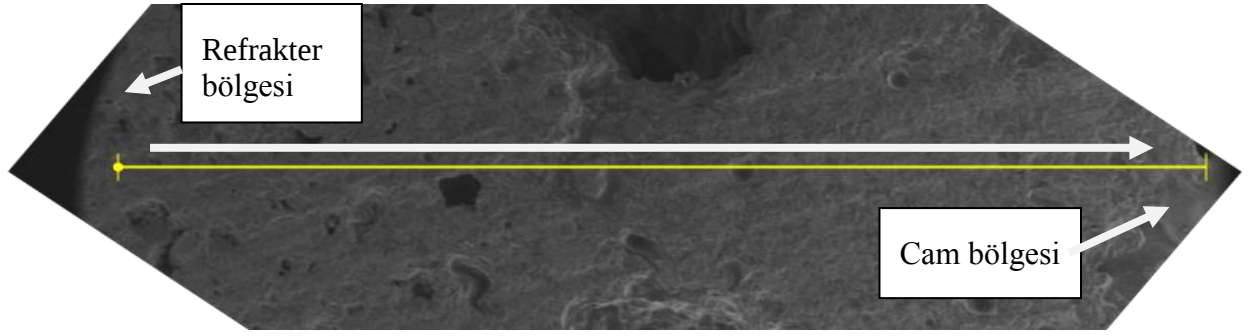
Şekil 6.38 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölgesi EDS analizi (1550°C de 72 saat ergitme)

Çizelge 6.12 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi refrakter bölgesi EDS analiz sonuçları

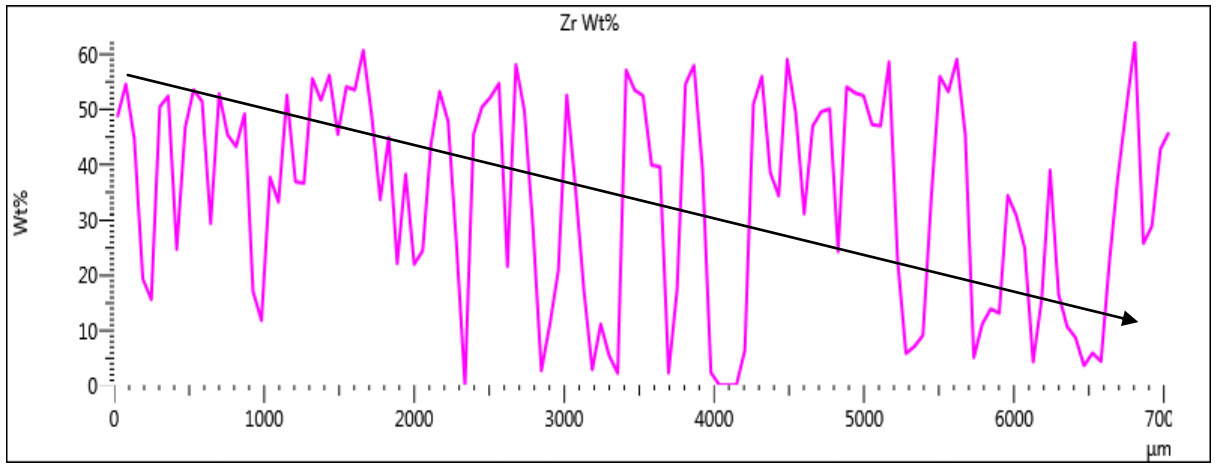
Bileşenler	(%)Ağırlık
O	35,1
Na ₂ O	0,8
ZrO ₂	44,6
SiO ₂	17,3
Al ₂ O ₃	2,3
Toplam	100

Şekil 6.38'deki EDS analizi ve Çizelge 6.12'deki spectrum alanının faz bileşimi incelendiğinde , zirkon refrakter ana bileşeni olan ZrO₂ bileşiğinin %34,7 değerinden %44,6 değerine artışı ve yine cam harmanı ana bileşeni olan SiO₂ bileşiği oranındaki azalış bölgenin refrakter bölgesi olduğunu doğrulamakta olup, görüntüdeki faz bileşimi ile EDS analizi sonuçları uyumludur.

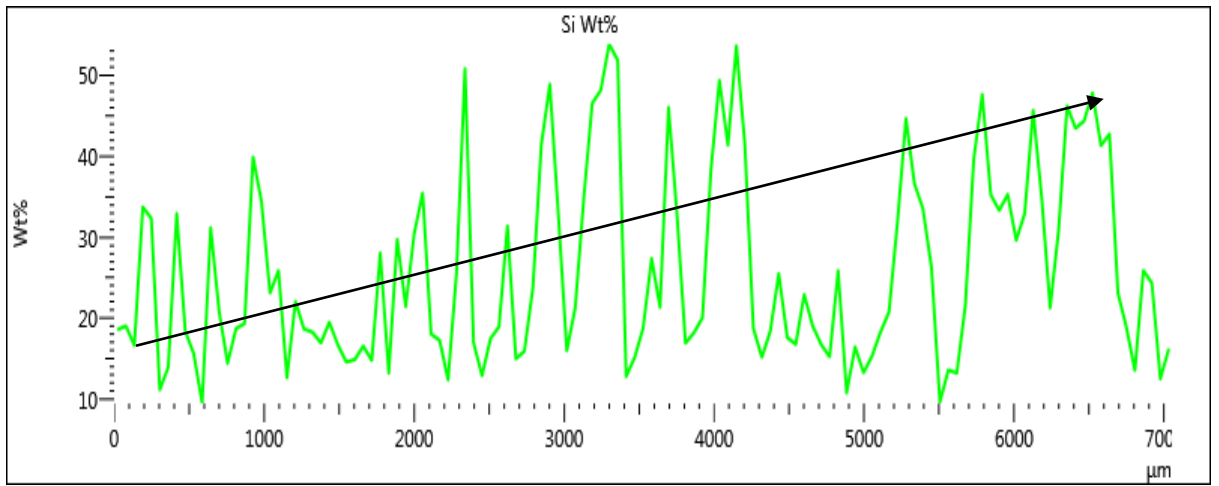
Aşağıdaki Şekil 6.39'da ise zirkon refrakter kesitinin refrakterden cam bölgesine doğru secondary görüntüsü görülmektedir. Şekil 6.39 da ise bu bölgedeki Zr , Si ve O elementlerinin ağırlık yüzdeleri grafiği verilmiştir.



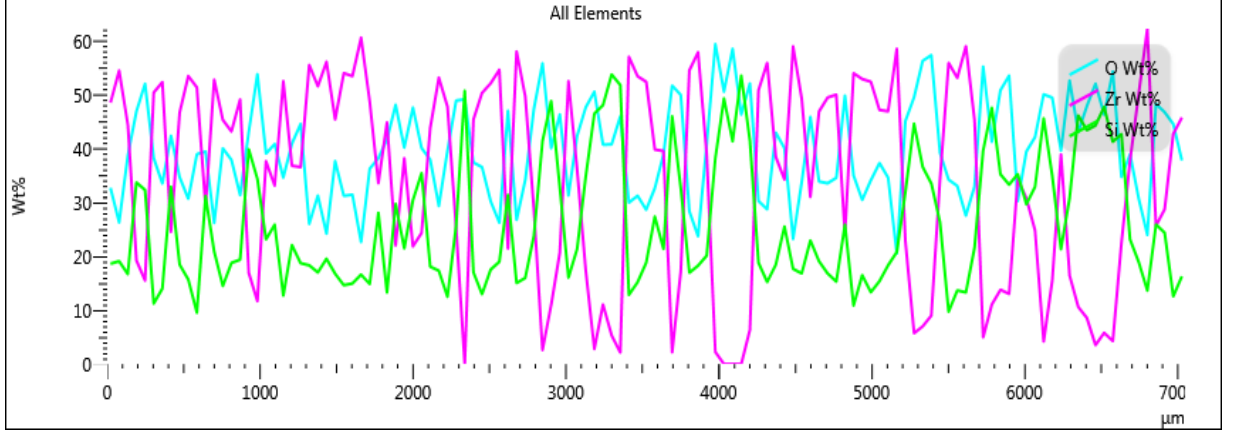
Şekil 6.39 Zirkon refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakterden cama genel secondary görüntüsü



Zr elementi



Si elementi



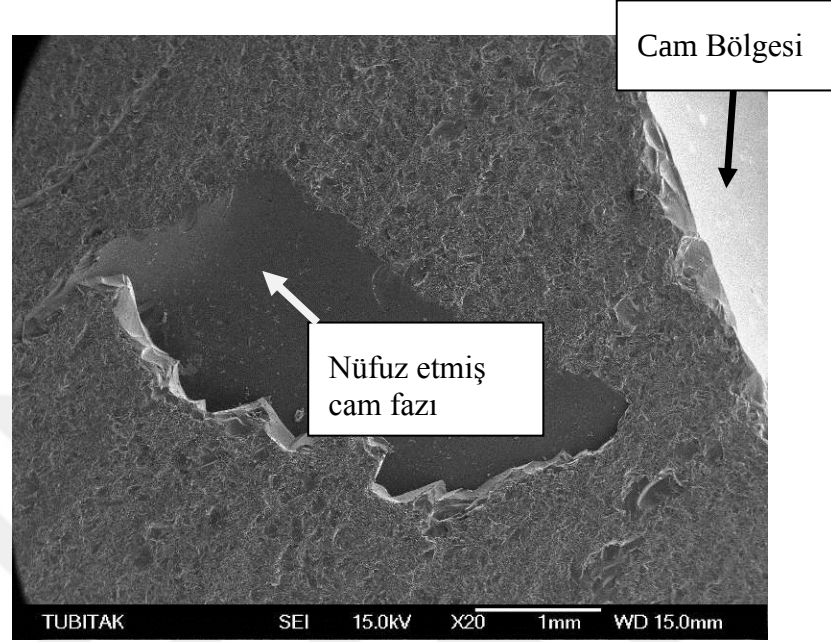
Şekil 6.40 Zirkon refrakter (refrakterden- cama) Zr , Si ve O elementleri ağırlık yüzdeleri

Şekil 6,40'da zirkon refrakter (refrakterden –cama) Zr, Si ve O elementleri ağırlık yüzdeleri grafiği görülmektedir. Analiz grafiklerine bakıldığında, içerisinde soda-kireç cam harmanı ergitilerek analizi yapılan zirkon refrakterin, tüm yüzeyinde refrakter bölgeden ergimiş cam bölgesine doğru, Zr (zirkon) miktarlarında ciddi bir düşüş ve buna paralel olarak da bize cam fazı varlığını ispatlayacak olan Si (Silisyum) miktarlarındaki artış dikkati çekmektedir. Yaklaşık 1000 mikron mesafesinden sonra cam fazı bileşimleri görülmeye başlamış ve cam yoğun bölgeye kadar bileşen miktarı artarak devam etmiştir. Bu da bize zirkon refrakter içerisinde ergimiş olan soda-kıraç camının refrakterin korozyon direnci ölçüsünce içerisine nüfuz ettiğini ve etkin koroziv yayınma alanını tamamıyla refrakterin karakteristik dayanım özelliklerinin belirlediğini göstermektedir.

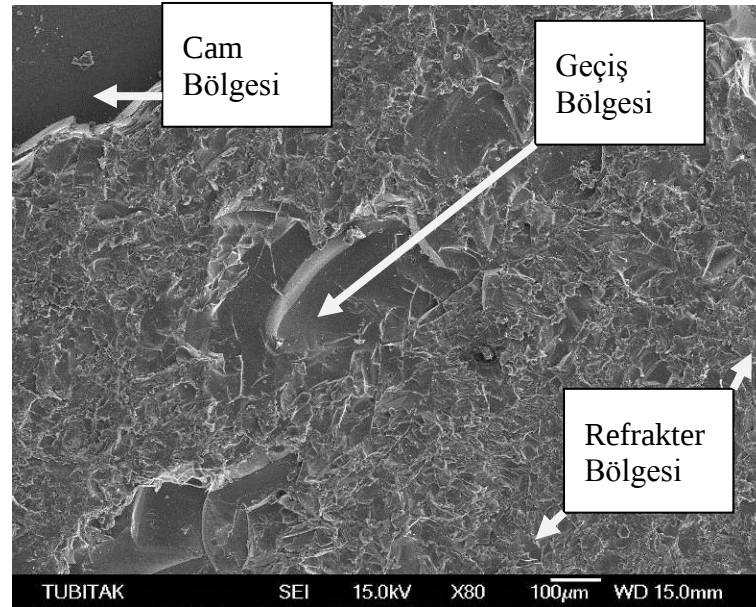
6.4.2.3 AZS Refrakterlerde 1550°C Sıcaklıkta 72 Saat Sonundaki Cam-Refrakter Etkileşimi

AZS (alümina-zirkon-silika) refrakter için de yukarıda silimanit ve zirkon refrakterlere uygulanan deneysel işlemler aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. AZS refrakter numunesi içerisine konulan cam harmanının 1550°C de 72 saat süre ile ergitme işlemi sonucunda refrakter içerisine oluşan curuf yayınıncı incelenmiştir. İnceleme işlemi şekil 6.23'de görülen AZS kesit numunelerin JSM-6335F model SEM cihazında, cam bölgesi, geçiş bölgesi ve refrakter bölgesi olarak 3 alanda analiz edilip değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir. Belirtilen bölgelerin EDS grafikleri elde edilip yorumlanmıştır.

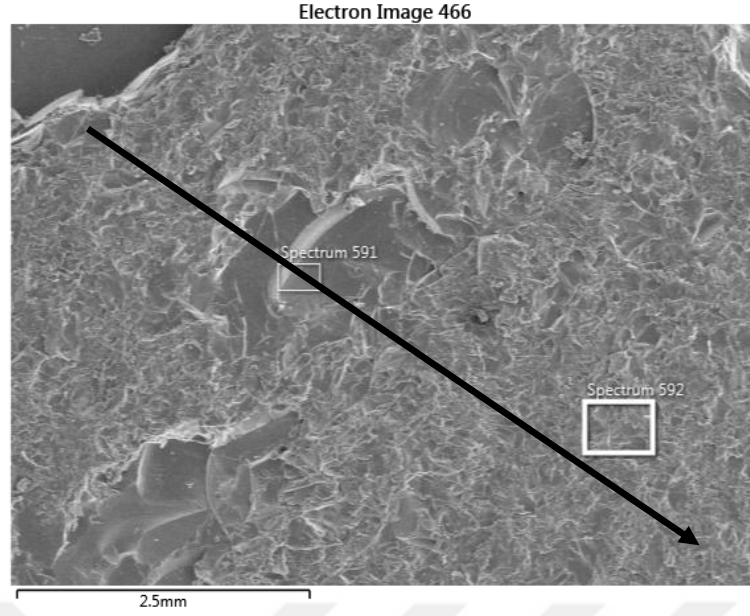
Aşağıdaki Şekil 6.41 ve şekil 6.42 de AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimine ait genel secondary görüntüleri ve şekil 6.43’de backscatter görüntüsü görülmektedir. Refrakter yapıdaki cam fazı bölgesi , geçiş bölgesi ve refrakter bölgesi açık olarak görülebilmektedir.



Şekil 6.41 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakter-cam bölgesi secondary genel görünümü

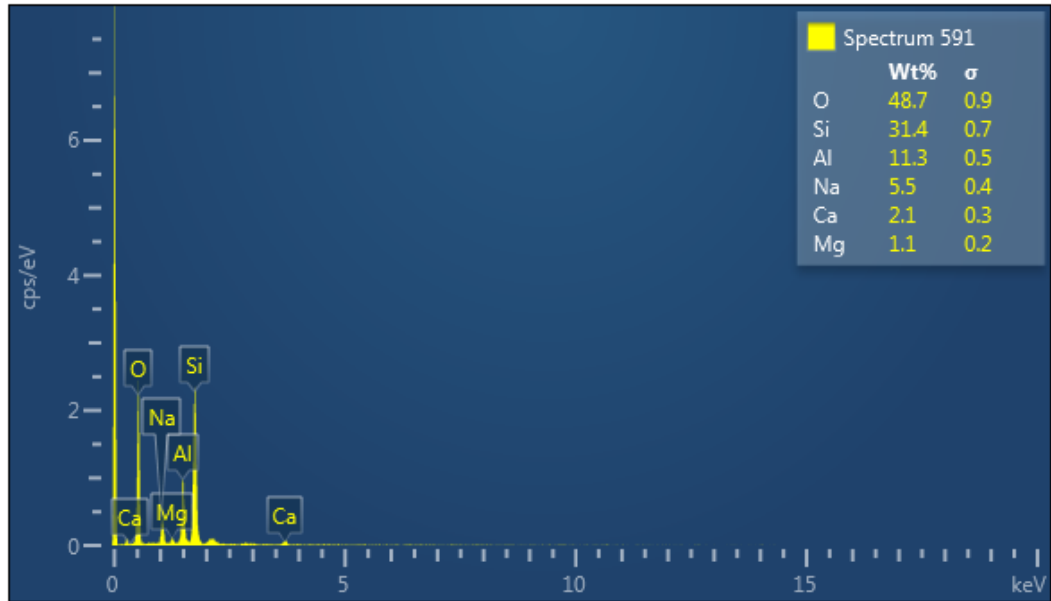


Şekil 6.42 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakter-geçiş-cam bölgesi secondary genel görünümü-2



Şekil 6.43 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakter-cam bölgesi backscatter görünümü

Şekiller incelendiğinde AZS refrakter numunesi içerisine cam nüfuzunun kısmende olsa gerçekleştiğini ancak sadece refrakterin zayıf noktalarındaki belli kısımlarda kaldığı görülmektedir. Buna karşılık refrakter yapının genel olarak korunduğu da görülebilmektedir. Şekil 6.43 üzerindeki spectrum 591 ve spectrum 593 bölgelerinin EDS analiz sonuçları Şekil 6.44’de verilmiştir.

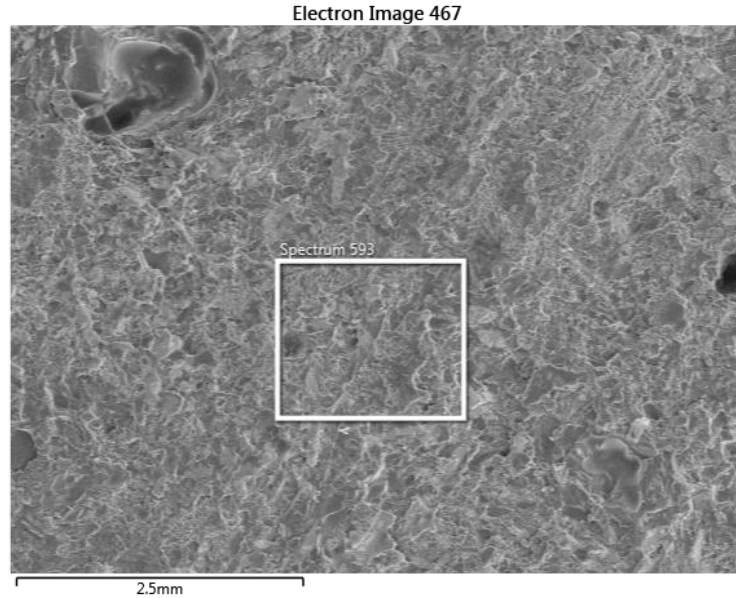


Şekil 6.44 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 591 alanı EDS analizi

Çizelge 6.13 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 591 alanı EDS analiz sonuçları (1550°C de 72 saat ergitme)

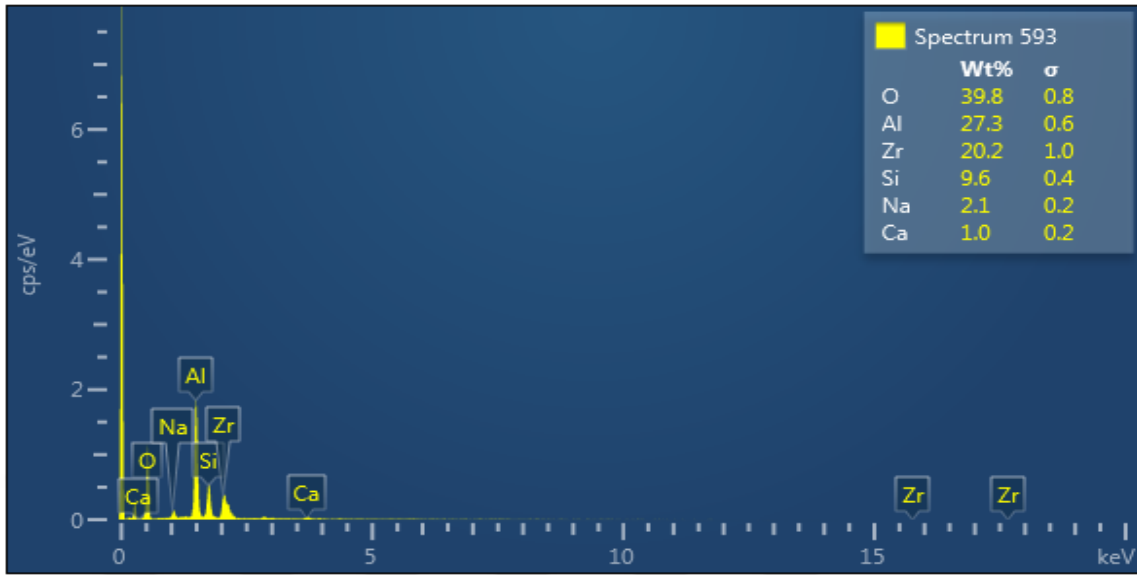
Bileşenler	(%)Ağırlık
O	48,7
Na ₂ O	5,5
SiO ₂	31,4
Al ₂ O ₃	11,3
CaO	2,1
MgO	1,1
Toplam	100

Çizelge 6.13'deki EDS analiz sonucu incelendiğinde , ilgili alanda (spectrum 591) Şekil 6.43'den de görüleceği üzere cam fazı yoğunluğu göze çarpmaktadır. Bu bölgede camın refrakter içerisine azda olsa nüfuz ettiğini Si (silisyum) bileşiminin kimsen yüksek olması (%31,4) ve yine soda-kireç cam harmanı kompozisyonunda var olan CaO-MgO bileşiklerinin varlığı doğrulamaktadır.



Şekil 6.45 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 593 alanı backscatter görünümü

Şekil 6.45 incelendiğinde refrakter yoğun bölgenin varlığı açıkça görülmektedir.İşaretli alan (spectrum 593) için EDS analiz sonuçları Şekil 6.46 da görüldüğü gibidir.



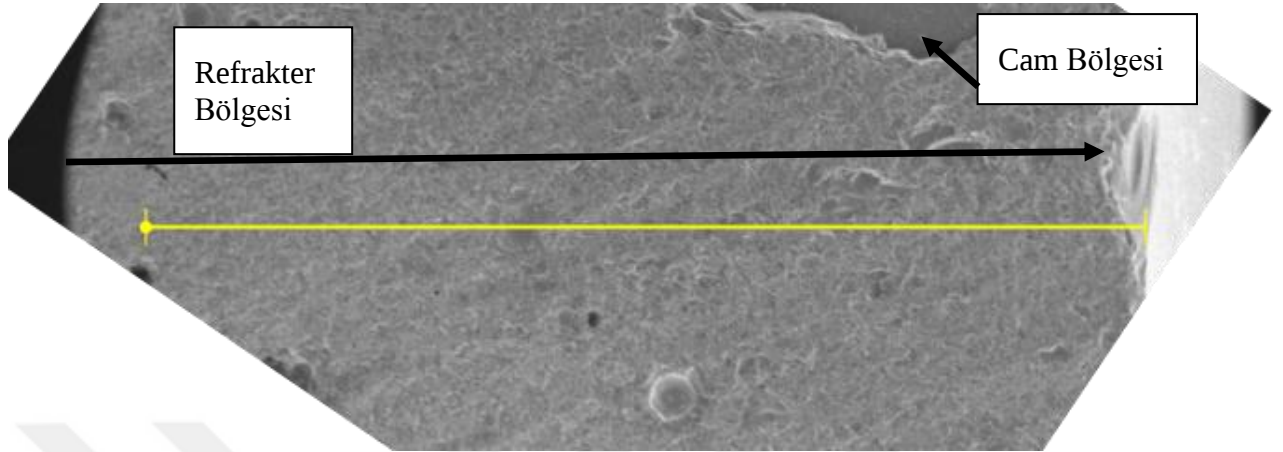
Şekil 6.46 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 593 alanı EDS analizi

Çizelge 6.14 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi spectrum 593 alanı EDS analiz sonucu (1550°C de 72 saat ergitme)

Bileşenler	(%)Ağırlık
O	39,8
Na ₂ O	2,1
SiO ₂	9,6
Al ₂ O ₃	27,3
CaO	1
ZrO ₂	20,2
Toplam	100

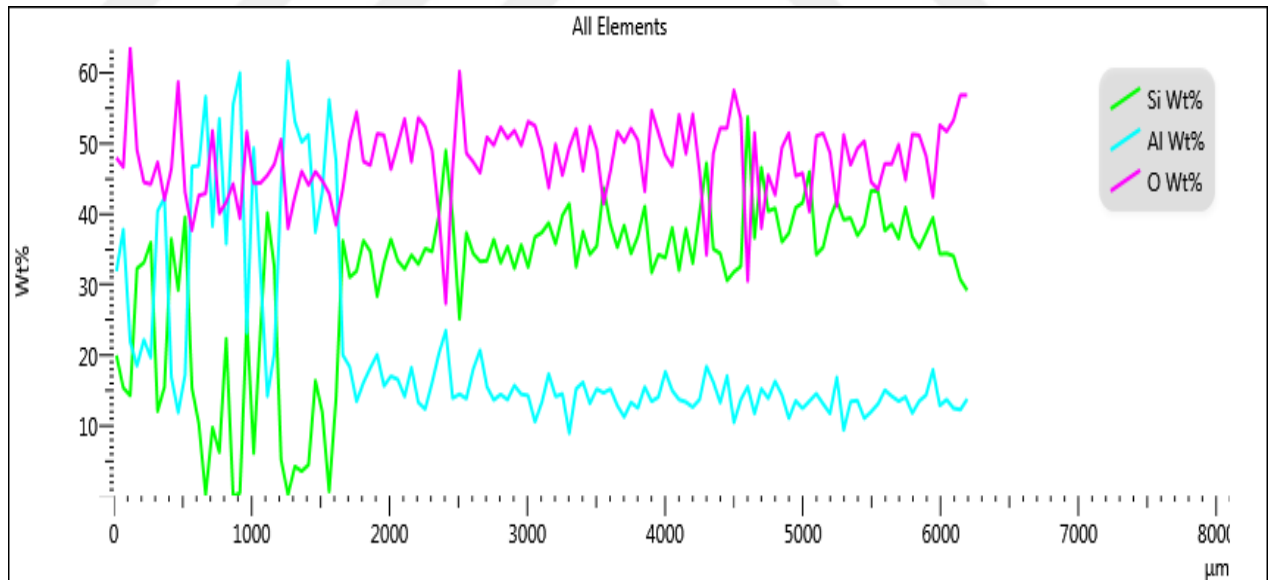
Çizelge 6.14'deki EDS analiz sonucu incelendiğinde; AZS refrakter bileşimimizde var olan Zr (Zirkon) elementinin %20,2 oranında varlığı , aynı zamanda cam fazı bileşiminde yüksek oranda bulunan SiO₂ bileşiği oranının %31,4 den %9,6 değerine azalması ve de Na ve Ca element miktarlarındaki azalma refrakter yoğun bölgede olduğunu göstermektedir. AZS refrakter ana bileşenlerinden olan Al (alüminyum) yüzde miktarının da bu bölgede artış gösterdiği görülmektedir. Cam nüfuzu belirtilen alanda

hemen hemen sona ermiş ve refrakter özellikleri ağırlıklı görülmeye başlamıştır. Refrakter bölgeden cama doğru genel backscatter görüntüsü de Şekil 6.47 'de görülmektedir.



Şekil 6.47 AZS refrakterin cam-refrakter etkileşimi- refrakterden cama genel backscatter görüntüsü

Belirtilen alanda analiz edilen elementlerin yüzde ağırlık grafiği de Şekil 6.48'de gösterilmiştir.



Şekil 6.48 AZS refrakter (refrakterden- cama) Zr , Si ve O elementleri ağırlık yüzdeleri

Şekil 6.48'deki analiz garifikleri incelendiğinde; içerisinde soda-kireç cam harmanı ergitilerek analizi yapılan AZS refrakterin, tüm yüzeyinden, refrakter bölgeden ergimiş

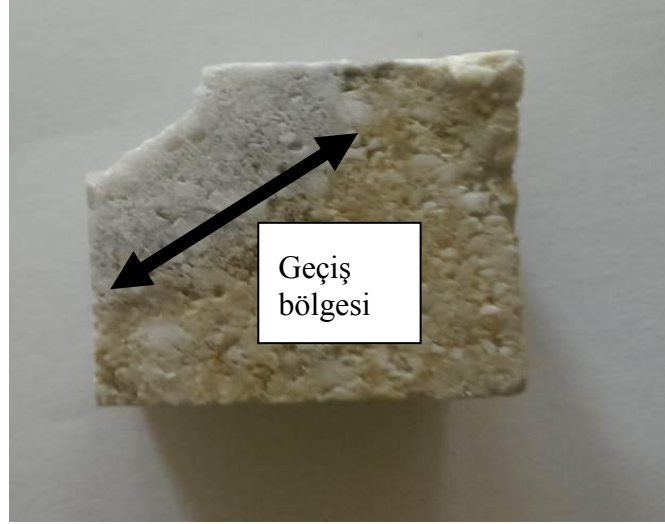
cam bölgesine doğru, Alüminyum (Al) miktarlarında ciddi bir düşüş ve buna paralel olarak da bize cam fazı varlığını ispatlayacak olan Si (Silisyum) miktarlarındaki artış dikkati çekmektedir. Yaklaşık 1600 mikron mesafesinden sonra cam fazı bileşimleri görülmeye başlamış ve cam yoğun bölgeye kadar Si miktarı artarak devam etmiştir. Zirkon refrakter elementel analizinde ise ilk camsı fazın görülmeye başladığı mesafe 1000 mikron olarak ölçülmüştü. Dolayısı ile SEM görüntüsü refrakter kısımdan cam kısma incelendiği için buradan anlaşılmaktadır ki; AZS refrakterlerde curufun korozyon etkisi daha yavaş olmaktadır ve refrakter içerisine nüfuzu daha kısa mesafelerde kalmaktadır. Bu da refrakterin diğer tip refrakterlere oranla korozif etkilere karşı daha dirençli olduğunu doğrulamaktadır.

6.4.3 AZS, Zirkon ve Silimanit Refrakter Numuneleri XRD Analizleri

AZS, zirkon ve silimanit refrakterlerin XRD analizleri TUBİTAK Malzeme Bilimleri Enstitüsünde yapılmıştır. Curuf yayınının gerçekleştiği cam-refrakter arası geçiş bölgesi olarak tanımlanan alandan (Şekil 6.49) alınan toz örneklerle yapılan test sonuçları ve yorumları aşağıdaki şekildedir.



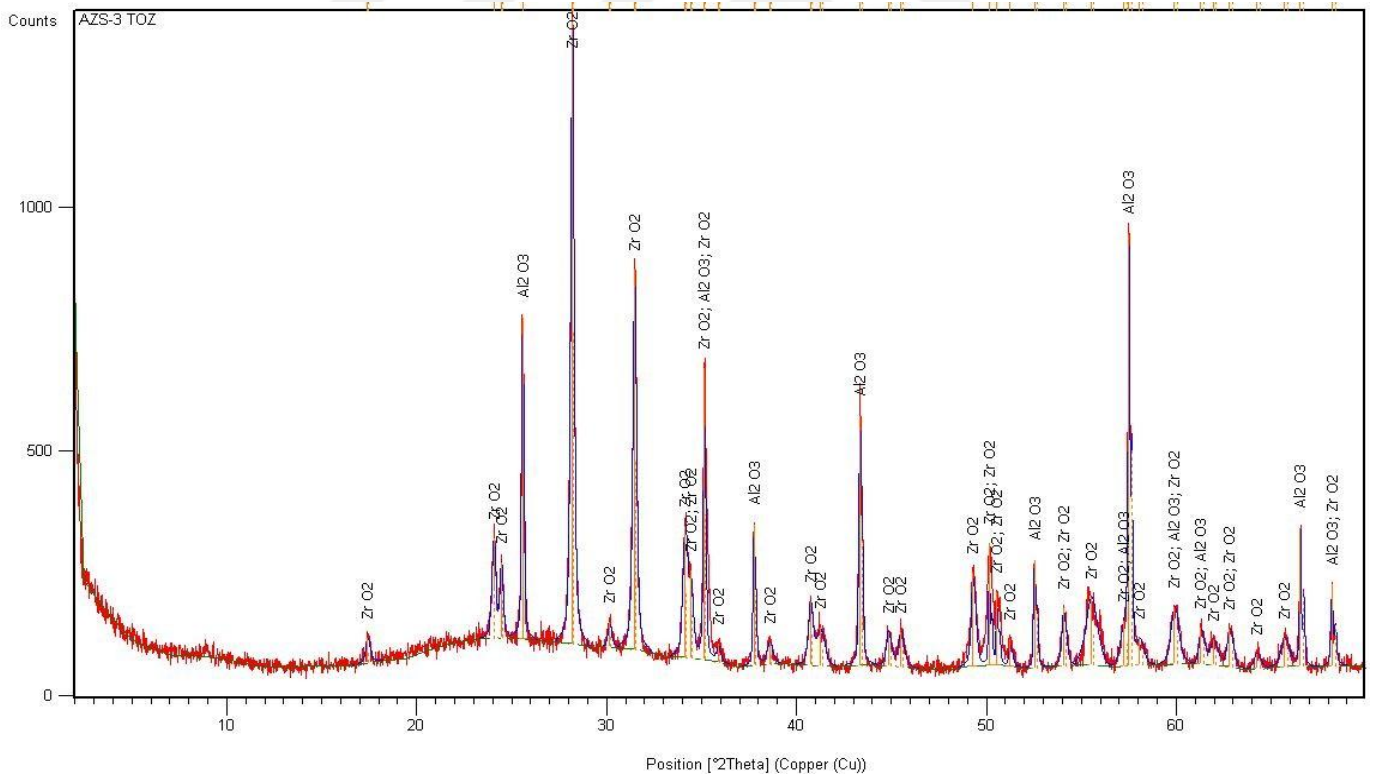
Şekil 6.49 XRD analiz numune örneği



Şekil 6.50 Analiz edilen alan

6.4.3.1 AZS Refrakter XRD Analizi

AZS refrakterin XRD analiz sonuç grafiği Şekil 6.51’de görülmektedir.

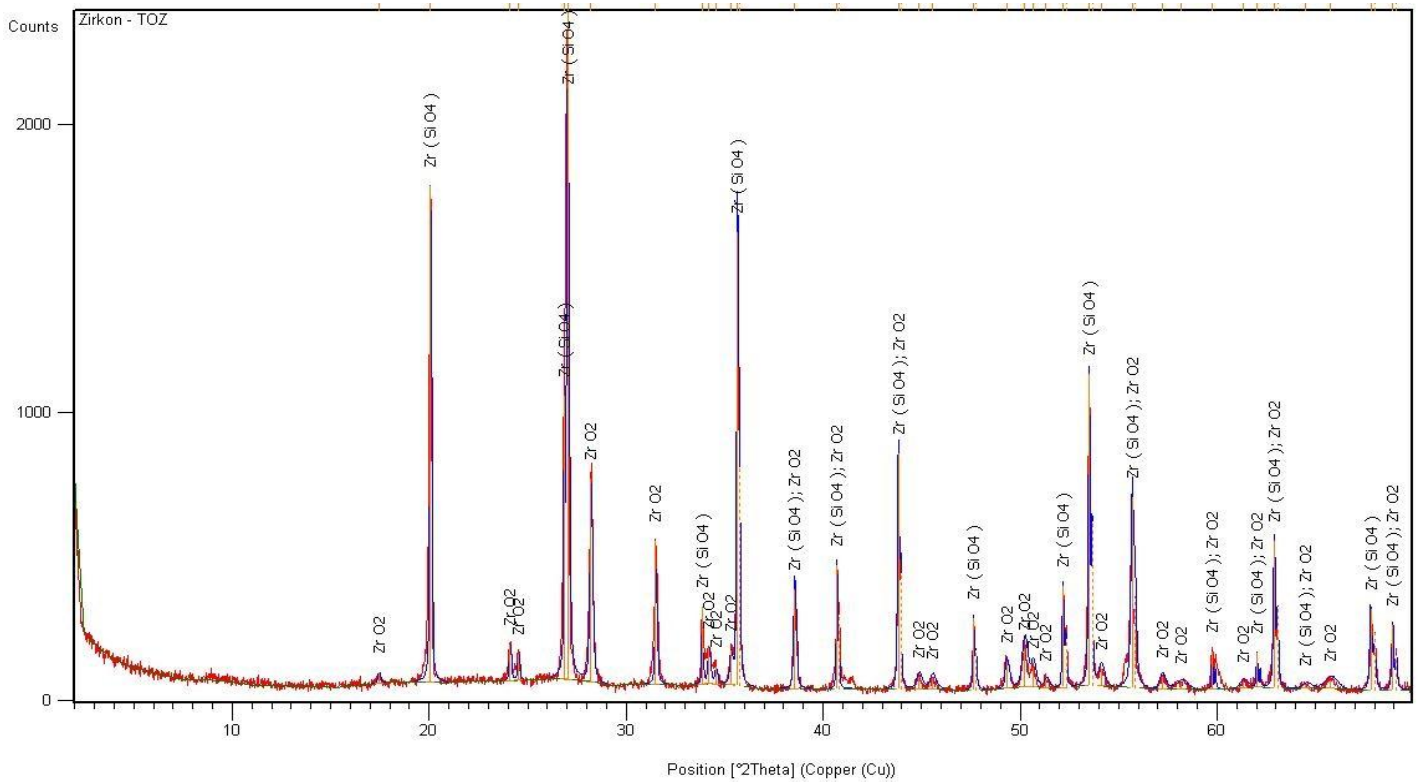


Şekil 6.51 AZS refrakter XRD analizi

Analiz sonucu incelendiğinde; AZS refrakter kimyasal bileşiminde bulunan Al_2O_3 (alümina) ve ZrO_2 (zirkon) bileşiklerinin, cam-refrakter geçiş bölgesinden alınan numunede daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da bize curufun refrakter içerisine çok fazla yayılım gösteremediğini, bu gölgede refrakterlik özelliklerinin baskın kaldığını ve dolayısıyla AZS refrakterin refrakterlik özelliklerinin korozif etkilere dayanımda oldukça başarılı olduğunu ispatlamaktadır.

6.4.3.2 Zirkon Refrakter XRD Analizi

Zirkon refrakterin XRD analiz sonuç grafiği Şekil 6.52’de görülmektedir.



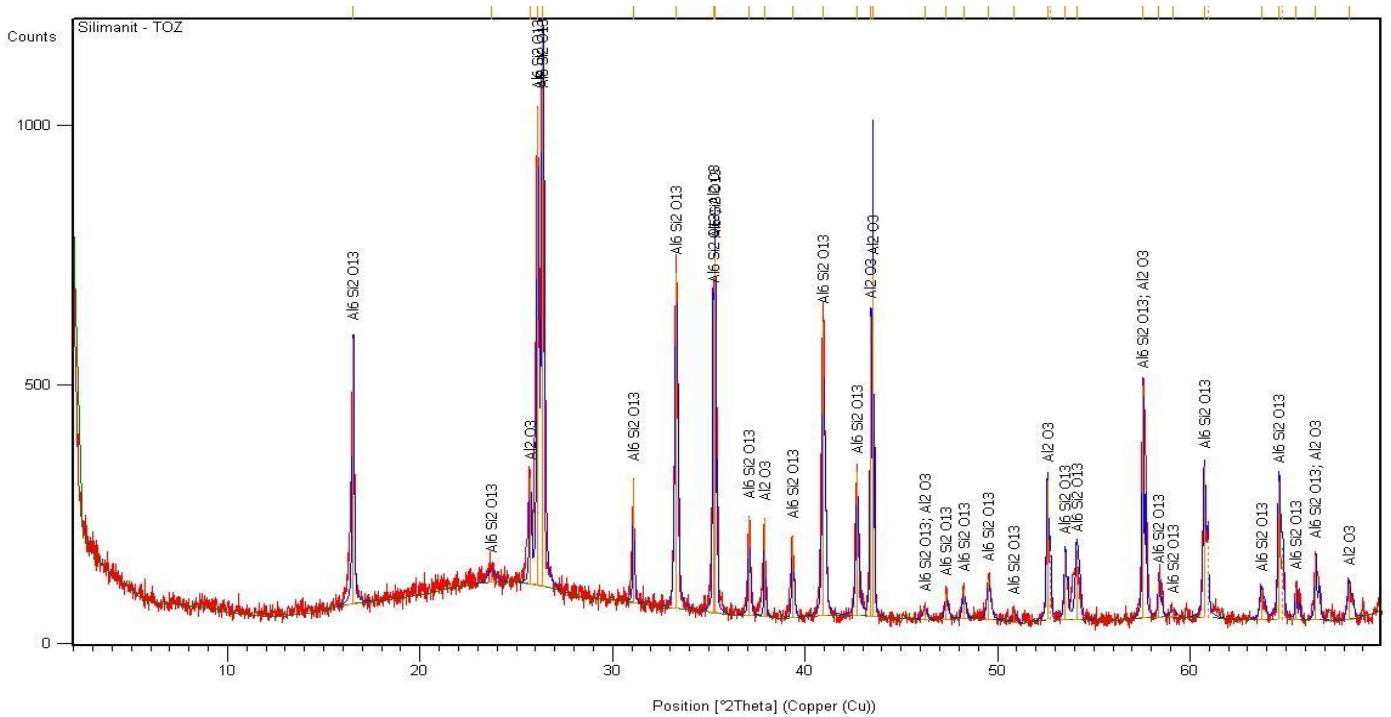
Şekil 6.52 Zirkon refrakter XRD analizi

Zirkon refrakter XRD analizine göre geçiş bölgesinde, zirkon refrakter kimyasal bileşimindeki ZrO_2 bileşiği görülmekle beraber cam harmanı bileşiminden gelen SiO_2 ile; $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Zr}(\text{SiO}_4)$ reaksiyonu sonucunda oluşan $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ bileşiklerine de rastlanmıştır. Bu da bize refrakter içerisine curufun yayılım gösterdiğini ispatlamaktadır. Piklere bakıldığında refrakterin kendi bileşimindeki ZrO_2 bileşiklerinin

de ortamda mevcut olması refrakter bölgenin varlığını dolayısı ile korozif etkinin var olmakla birlikte sınırlı olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile zirkon refrakter curuf ataklarına karşı dayanıklı olmakla beraber, AZS refrakterin göstermiş olduğu performansı gösteremediği görülmektedir.

6.4.3.3 Silimanit Refrakter XRD analizi

Silimanit refrakterin XRD analiz sonuç grafiği Şekil 6.53’de görülmektedir.



Şekil 6.53 Silimanit refrakter XRD analizi

Silimanit refrakter XRD analiz grafiği incelendiğinde , ağırlıklı olarak $Al_6Si_2O_{13}$ (mullite) bileşiği yoğun olarak görülmektedir. Refrakter kimyasal bileşiğinde yer alan SiO_2 (silisyum dioksit) ve Al_2O_3 (korundum) yapının cam harmanında mevcut olan SiO_2 ile reaksiyonları ile oluşmuş olan mullite yapı varlığı bize curufun refrakter içerisine oldukça fazla nüfuz ettiğini, dolayısıyla refrakterin korozyon direncinin AZS ya da Zirkon refrakterler kadar başarılı olmadığını ispatlamaktadır. Refrakter ana bileşeni olan Al_2O_3 ’ün de oldukça sınırlı piklerle görülmesi cam-refrakter geçiş bölgesinden alınan numune örneğinde refrakterlik özelliklerin oldukça azaldığını, eriyiğin refrakter içerisine geniş alanda nüfuz ettiğini doğrulamaktadır.

BÖLÜM 7

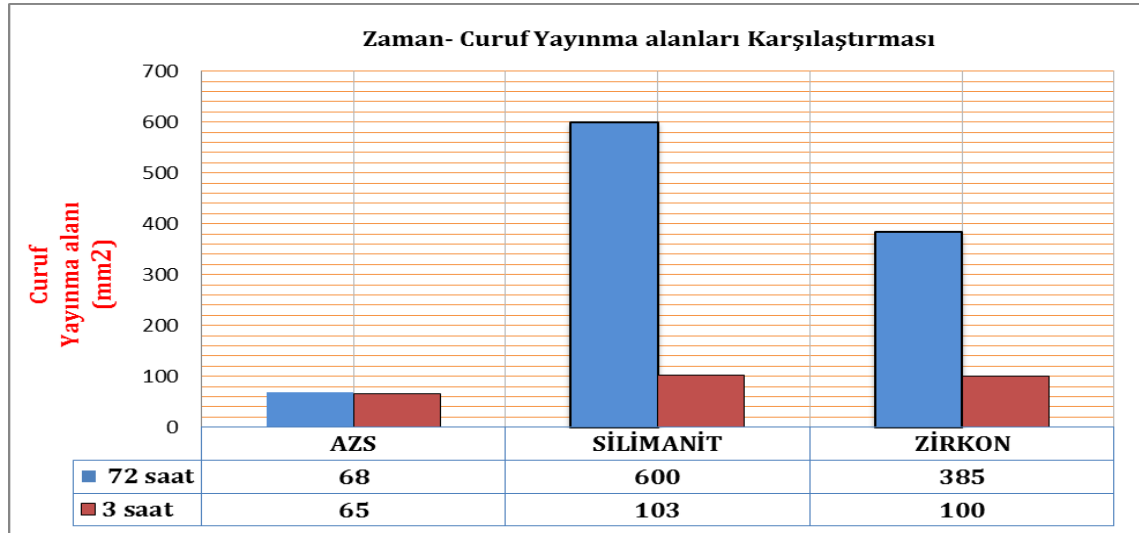
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; sofracamı da denilen cam eşyası üretiminin sağlandığı ,soda-kireç cam fırınları olarak bilinen endüstriyel fırınların çeşitli bölgelerinde kullanılan AZS, Zirkon ve Silimanit refrakterlerin, cam üretim prosesi esnasında curuf (cam harmanı) ile teması süresince maruz kaldıkları korozyon etkilerinin ve bu etkilere verdikleri tepkilerin deneysel incelemesi yapılmıştır. Deneyde ilk olarak 3 adet refrakter numunesi için 1350°C ve 1550°C lik sıcaklıklarda 3 saat süre ile oluşan curuf atakları incelenmiş, aynı sürede değişen sıcaklık ile curufun korozyon etkisinin 1550°C de Zirkon ve Silimanit refrakterde AZS refrakterlere göre daha büyük artış gösterdiği görülmüştür. Cam ergitme fırınları genel olarak, kullanılan harmanı bileşiminin ergitilmesi ve cam elde edilmesi koşulunu sağlayan sıcaklık olan, yaklaşık 1550°C operasyon şartlarında işletilmektedir. Bu nedenle de fırın kampanya ömrünü asıl belirleyen etkenin değişen sıcaklık farkları ile beraber daha çok, refrakterlerin curuf ataklara, reaksiyon gazlarına (alümina buharları..vs) gibi korozyon etmenlere maruziyet süresinin olduğu tecrübe ve bilimsel çalışmalarla sabit görülmektedir. Dolayısı ile projede yapılan çalışmanın asıl amacı; 1550°C de AZS, zirkon ve silimanit refrakterlerin 3 saat ve 72 saat süreyle curuf etkileşimlerinin karşılaştırılmalı olarak incelenmesi ve bu sayede cam fırınlarında, fırın ömrünü belirleyecek kritik bölgelere doğru refrakter seçimlerinin yapılması adına realist bir fikir oluşturmaktır. Basit bir örnekleme ile ortalama 150 ton/gün kapasiteli bir cam fırınının montajındaki refrakter maliyeti yaklaşık olarak 7-8 milyon TL gibi büyük miktarlarda yatırım gerektirdiği düşünüldüğünde, doğru refrakter seçiminin hem fırın prosesi, hem ürün kalitesi ve de fırın kampanya ömrünün en verimli olabilmesi açısından oldukça önemli ve ciddi bir konu olduğu anlaşılmaktadır.

Yapılan proje çalışmasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Refrakter numunelerin 1550°C de 3 saatlik curuf atak testi sonucunda, camı fazın en fazla nüfuz ettiği silimanit refrakter, en az nüfuz ettiği AZS refrakter olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar curuf yayılım alanları grafiği Şekil 6.11' de görülmektedir. Zirkon refrakter kimyasal bileşiminde ağırlıklı bulunan ZrO_2 bileşiği ve silimanit refrakterde ise Al_2O_3 bileşiğidir. Bu bileşiklerin tek başına korozif etkilere dayanımlarının, her iki bileşiği de optimum miktarlarda bünyesinde bulunduran AZS refrakterlere göre düşük olduğu görülmektedir. Bilimsel bir çok kaynakta da belirtilmiş olan ve refraktere dayanım olarak olumlu katkıları bulunan ZrO_2 için bir optimum değer mevcuttur. Aşırı fazlalığı ve ya azlığı korozif etkilere dayanımın aleyhinedir.

- Refrakter numuneler içerisinde aynı cam harmanının yine 1550°C de ergitilerek aynı koşullar altında sadece zaman faktörünün değiştirilerek 72 saat curuf atak testine tabi tutulması sonucunda da, curuf yayılım alanlarının yine silimanit ve zirkon refrakterlerde daha fazla olduğu ve 3 saatlik bekleme süresine göre daha fazla artış gösterdiği görülmüştür. Deney sonuçları da göstermiştir ki; koşullar aynı kalmış olsa dahi geçen süre ile refrakter aşınmaları artmakta ve bu silimanit refrakterlerde daha fazla, zirkon özellikli refrakterlerde kısmen ve AZS de daha düşük olarak seyretmektedir. Aşağıda Şekil 6.54'te zaman değişkenine bağlı olarak oluşan curuf yayılım alanları grafiğini üç refrakter numunesi için görmekteyiz.



Şekil 6.54 AZS, silimanit ve zirkon refrakter numunelerin zamana karşı curuf yayılım alanları

- Sonuç olarak; endüstriyel cam fırınları operasyonlarında, cam harmanının(curuf) yaklaşık 1550°C’lerde 15-20 saat gibi uzun sürelerle ergitilerek camsı fazın oluşturulduğu cam fırın tabanları ve yan-alın duvarlarında, hem camsı fazın hareketi hem de gerçekleşen bir dizi reaksiyon sonucunda oluşan alümina buharları..vb ataklarla ciddi korozyon etmenleri meydana gelmektedir. Bu durumda, korozyon direncinin yüksek olduğu yapılan çalışmalarda da açıkça görülen AZS (Alümina-zirkon-silis) bileşimli refrakterlerin bu bölgelerde tercih edilmesinin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü refrakter aşınmaları sadece fırın kampanya ömrünü kısaltmakla kalmayıp, aynı zamanda aşınıp kopan her refrakter parçasının mamül de bir kalite problemi yani cam literatüründeki ismi ile cam hataları olarak ortaya çıkacağı unutulmamalıdır. Bu şekilde meydana gelecek refrakter kaynaklı cam hatalarının da yaklaşık tüm gün üretimini etkileyebilecek boyutta uzun süreli ve zararlı olacağı iyi bilinmelidir. Ayrıca geri dönüşüm olarak, harman bileşiminde kullanılan %20 oranlarında cam kırığı ile işletilen endüstriyel cam fırınlarında, refrakter kaynaklı hata içeren cam kırığı geri dönüşüm malzemelerinin tekrar kullanılması, mevcut kalite sorunlarını mükerrer kılacağından ciddi işletim problemleri ve enerji maliyeti zararlarına da yol açabilecektir.

- [1] Cabodi,I.,Gaubil M., C. Morand ve Escaravage,B., (October 2008). "Very Low Exudation AZS Product Foglass Furnace Superstructures", Eur. J. Glass Sci. Technol. A , 49 (5): 221-224.
- [2] Ondik, H.M. ve McMurdie, H.F., "Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems", 1st edition, The American Ceramic Society, USA, 1998.
- [3] Bychkov,E.V. (1999). "Baddeleyite–Corundum refractories for the glass industry, Refractories and Industrial Ceramics", 40: 69–71.
- [4] Chernina, L.L., Yavtukhovich, N.A. , Oleinikova, A.N. ve Ignatov, V.E. , (1969). "Some features of the Service of Bakor Refractories, Glass and Ceramics" 26: (2) 14–16.
- [5] Sarkar, D., Adak, S., Chu, M.C., S.J. Cho, N.K. ve Mitra, (2007) . "Influence of ZrO₂ on the Thermo-mechanical Response of Nano-ZTA, Ceramics International" ,33 : 255–261.
- [6] Othman, A.G.M., Nour, W.M.N., (2005). "Recycling of Spent Magnesite and AZS Bricks for the Production of New Basic Refractories, Ceramics International", 31: (8) 1053–1059.
- [7] Rafferty, A., Alsebaie,A.M.,A.G. Olabi, T. (2009). "Properties of Zirconiatoughened–Alumina Prepared via Powder Processing and Colloidal Processing Routes", Journal of Colloid and Interface Science, 329: 310–315.
- [8] Nieman, G.W., Weertman, J.R. ve Siegel, R.W., (1991). "Journal of Materials Research 6", 1012–1027.
- [9] Keegan, N, (1998). "Raw Materials for the Refractories Industry" , 4th Edition Raw Materials Survey, England
- [10] Bengisu,M., (2006). Seramik Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayın No: 895,Teknik Yayınlar Dizisi: 69
- [11] William E. Lee ve Mark Rainforth,W., (1994). Ceramic Microstructures and Property Control by Processing, Chapman & Hall, London, England

- [12] Hart,L.D.,(1990). Alumina Chemicals Science and Technology Handbook, American Ceramic Society, U.S.A.
- [13] Li,H., Cheng, J. ve Tang, L.,(2008). "Corrosion of electrocast AZS refractories by CAS Glass–Ceramics Melting", Journal of Non-Crystalline Solids; 354: 1418–23.
- [14] Aksel, C., Dexet,M., Logen,N., Porte, F., Riley, F.L. ve Konieczny, F.,(2003). "The Influence of Zircon in a Model Aluminosilicate Glass Tank Forehearth Refractory", Journal of European Ceramic Society; 23: 2083–8.
- [15] Sedlacek, J., Jamnický, M. ve Lokaj J., (2003). "Microstructural Analysis and Properties of Fused Cast Zirconia Refractories Corroded in Lead Glass", Solid State Phenomena, 90–91: 253–8.
- [16] Va'zquez, G.I., Carbajal, J.L.,Rodríguez Galicia, J.C. Rendo'n, A., Ngeles, J. Ve Lo'pez C.,Gutiérrez Chavarri'a, C.A., (2012). "Microstructure and Mechanical Behavior of Alumina–Zirconia–Mullite Refractory Materials", Ceramics International, 38: 1617–1625.
- [17] Laetitia,P.,Michel,B., ve Ryckelynck,D., (2012). "Numerical Simulation of the Cooling-Down of High-Zirconia Fused-Cast Refractories", Journal of the European Ceramic Society 32: 3941–3947.
- [18] Fredericci , C., Zanotto ,E.D. ve Ziemath, E.C.,(2000). "Crystallization Mechanism and Properties of a Blast Furnace Slag Glass, Section 2. Glass-ceramics and crystallization process", Journal of Non-Crystalline Solids 273: 64-75
- [19] Rahimi,R.A., Ahmadi,A., Kakooei ,S. ve Sadrnezhaad, S.K.,(2011). "Corrosion Behavior of $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ Refractories in Lead silicate Glass Melts", Journal of the European Ceramic Society 31: 715–721.
- [20] Pena,P., Criado,E., Bakali ,J.J. ve Baudín,C., (2011). "Dynamic Corrosion of $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ and Cr_2O_3 -Containing Refractories by Molten Frits", Part II: Microstructural study, Journal of the European Ceramic Society 31: 705–714.
- [21] Patapy,C., Gault,C., Huger,M. ve Chotard,T., (2009). "Acoustic Characterization and Microstructure of High Zirconia Electrofused Refractories", Journal of the European Ceramic Society 29: 3355–3362.
- [22] Fredericci,C. ve Morelli, M.R.,(2000). "Corrosion of AZS and AZ Crucibles in Contact with a Blast-Furnace Slag-Based Glass", Materials Research Bulletin 35: 2503–2514
- [23] Rendtorff, N. M., Hipedingerac, N. E., Scianab, A. N.ve Agliettiab, E. F., (2012)., "Zirconia Reinforcement of Cement Free Alumina Refractory Castables by Two Routes", Procedia Materials Science 1: 403 – 409
- [24] Doyle P.J., (1979)., "Glass Making Today", particullis press, England
- [25] Harris-Rees.K.,(1991)., "Refractories in the Glass Industry", Industrial Min., Aug., p.35.

- [26] SEFPRO-Saint Gobain, (2009). Electrofused Refractories For Glass Furnaces, France
- [27] Dunkle.M.,(1994). "Corrosion Test-A very Important Investigation Method for the Selection of refractories for Glass Tanks",Glasstech Ber., Glass Sci.Tech.67, No: 67-325.
- [28] Davis.R.E. ve D.,(1989). "What You Should Know About Fusion-Cast Refractories", Glass Ind., Aug., p.14.
- [29] Whittaker,I.R.(1993). "Fusion Cast Refractories for the Glass Industry, Glass Tech.", 34(4): 129
- [30] Bury, B., (1992). "Improvement in sidewall block Reliability", Glass, Feb., 10: 61.
- [31] REFEL, (1992). "Fused Cast Refractory for Glass Contact-Some Aspecys of Corrosion Machanism", REFEL NEWS., No: 3.
- [32] Underwood, W.A ve Thomas, E.A. (1986). "How to Avoid Problems When Applying AZS Refractories", Glass Ind., September., 14.
- [33] Walrod, D, (1990). "How Furnace Operation Affects AZS Glass Phase Exudation", Glass Ind., July.,19.
- [34] Machintoshh, J.R ve Rotto, P.C, (1999). "Is There a Difference Between Exudation and Corrosion?", Glass. Feb., 10: 14.
- [35] Underwood, W.A ve Tracy, W.J.(1992). "How Encapsulation Controls Drilling in Tank Bottoms", Glass Ind.,Sept.,p.27.
- [36] REFEL, (1990). "Glass Quality: What can We Expect from Fused-Cast Refractories" , REFEL NEWS, Nr.2.
- [37] Nakayama, R. ve Brown, R.W, (1975). "Furnace Super Stracture Refractory Practice and Insulation Practive", Glass, July, p.236.
- [38] Harbison,W.,(1996). Handbook of Refractory Practive, Harbison-Walker Refractories Company, pittsburg, PA.15219.
- [39] Power, T., (1985). "Refractories in the Glass Industry", Industrial Min., Nov., 71.
- [40] Didier,W.,(1990). "Refractory Materials and Their Properties", Wiesbaden-Germany.
- [41] Yapı Malzemesi Ders Notları,
<http://www.haddemetal.com/tr/Download/Refrakter%20Malzemeler.pdf> , 10 Ağustos 2016.
- [42] Ruelle,J. ve D.(1998). "Residual Quartz in Silica Bricks", Glass Prod.Tech.Int.,23.
- [43] Aksoy, A.İ, (1980). "Seramiğin Fiziksel Kimyasal ve Minerolojik Temel Bilgileri", Genel Seramik Teknolojisi Seminer Notları, 1: 46, İstanbul Porselen Sanayi A.Ş.
- [44] Ruelle,J.,(1996). "The Quality of Silica Refractories",Glass Mach.Plants&Access., 2:110.
- [45] Lutskanov,S.,(1995)., "Eliminating Rat Holes in Furnace Silica Crowns", Glass, Jan., 26.

- [46] Agrawal,J.K., Mehrota, S.K ve Lutskanov,S.,(1991). "Fuel Savings Recorded at Indian Sheet Glass-Works", Glass Int.Sept.,16.
- [48] ETSU, (1997).The Glass Container Industry, 2th Edtn., Energy Consumption Guide 27, Harwell, Didcot, Oxfordshire, England
- [49] Field,T.E., (1942).US Patent no: 2271366, January, 27
- [50] Ito,A., Endo,S., Brown,R.W., ve Sandmayer,K.H., (1980). Ceram.Bull.59, 746.
- [51] Orange,G.,Fantozzi,G.,Cambier,F.,Leblud,C.,Anseau,M.R.veLeriche,A.,(1985). "High Temperature Mechanical Properties of Reactionsintered Mullite/Zirconia and Mullite/Alumina/Zirconia Composites",J.Mater.Sci.20: 2533-2540.
- [52] Manfredo,L.J. veMcNally, R.N.,(1984). "The Corrosion Resistance of High ZrO₂-Fusion-castAl₂O₃-ZrO₂-SiO₂ Glass Refractories in Soda-Lime Glass,J.Mater.Sci.19: 1272-1276
- [53] Davis,A.D ve Wehrenberg,T.M,(1990). "How High Zirconia Refractories are Used in the Glass Industry", Glass Ind.Sept., 20.
- [54] Zanolli,A, Duvierre, G ve Sertain, E, (1992). "Refractories for Special Glasses", Glass Ind.,sept., 12.
- [55] Duvierre,G.,Sertain,E. ve Reber,A.,(1993). "Advantages of Using High Zirconia Refractories in Lead Crystal Glass electric Furnace",Glass Tech.,Vol.34, No:5,Oct., 181.
- [55] Doyle, P.J., (1979). Glass Making Today, Particullis Press, England
- [56] Scully,P., (1992). "Refractory Performance in Container Glass Melting, Glass", Feb., 55.
- [57] Brammer,S., Richez.G.ve Ruelle,J., (1998). "Shaped Bricks for Furnace Bottoms",Glass Machinery Plants, 1: 121.
- [58] Winder,S.W,Selkregg,K.R. ve Gupta,A., (1999). "Refractory Selection for Oxy-fuel Glass Melting Service", Glass ind., April, 19.
- [59] Jarvis, D.A.(1996). "Creating Efficient Refractory System", Glass, Oct., 433.
- [60] Şahin,A., (2012), Refrakterler Ve Endüstriyel Fırınlar, www.malzemebilimi.net, 11 Şubat 2016
- [61] Kocabağ, D., (1999). Cam Fırınları-Malzemeler,Teknolojiler, Prosesler, 93138, İ.T.Ü Kütüphanesi, İstanbul
- [62] Tang, L., (2008). "Corrosion of Electrocast AZS Refractories By CAS Glass-Ceramics Melting", Science Direct, 1418-1423
- [63] S.I.G.M.A, (2009). Refractory Glues And Hardeners, Italy.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsmail ACAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 01/01/1982 - Gediz
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : egeli.06@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Fen bilimleri	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Mühendislik	Ankara Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	MNA Anadolu Lisesi	2001

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016 - ...	AkçanSA Çimento San.Tic.A.Ş	Üretim Şefi
2013-2016	AkçanSA Çimento San.Tic.A.Ş	Üretim Mühendisi

2010-2013	Gürallar Artcraft Cam San.Tic.A.Ş.	Üretim Mühendisi
2008-2009	Gediz Hazır Beton Tic.A.Ş.	Üretim Mühendisi

YAYINLAR

Bildiri

1. Acar,İ. ve Kalpaklı,Y.,(2016). "Sofracamı Üretim Fırınlarında Kullanılan Silimanit Refrakterlerin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi", IMSTEC 2016-International Conference on Material Science and Technology , 6 April 2016, Kapadokya/Nevşehir

Proje

1. Acar, İ. ve Kalpaklı, Y., (2016)., "Al₂O₃ -ZrO₂-SiO₂ (AZS) Refrakterlerin Korozyon Direncinin İncelenmesi" , BAP Projesi, Yıldız Teknik Üniversitesi , BAP Koordinatörlüğü, İstanbul