

Demir-Çelik Endüstrisinde Kullanılan Karbon Bağlı Alümina-Zirkon-Silikat (AZS) Sürgü
Plakalarının Geliştirilmesi

Melike Metesoy Gülmez

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2016

Developing of Carbon Bonded Alumina-Zircon-Silicate Slide Gate Plates Used in Iron-Steel Industry

Melike Metesoy Gülmez

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

August 2016

Demir-Çelik Endüstrisinde Kullanılan Karbon Bağlı Alümina-Zirkon-Silikat (AZS) Sürgü
Plakalarının Geliştirilmesi

Melike Metesoy Gülmez

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. T. Ennil Bektaş

Bu tez TÜBİTAK Teydeb tarafından '3140949' no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Ağustos 2016

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Melike Metesoy'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Demir-Çelik Endüstrisinde Kullanılan Karbon Bağlı Alümina-Zirkon-Silikat (AZS) Sürgü Plakalarının Geliştirilmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. T. Ennil Bektaş

İkinci Danışman : Prof. Dr. Alpagut Kara

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. T. Ennil Bektaş

Üye : Prof. Dr. Alpagut Kara

Üye : Prof. Dr. Ferhat Kara

Üye : Doç. Dr. İlknur Demiral

Üye : Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Tijen Ennil Köse danışmanlığında hazırlamış olduğum “Demir-Çelik Endüstrisinde Kullanılan Karbon Bağlı Alümina-Zirkon-Silikat (AZS) Sürgü Plakalarının Geliştirilmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 22/08/2016

Melike Metesoy Gülmez

İmza

ÖZET

Refrakter tüketiminin en fazla olduğu sanayi kuruluşu olan demir-çelik endüstrisinde çelik üretimindeki teknolojik gelişmelere paralel olarak daha uzun ömürlü ve dayanımı yüksek refrakter malzeme talebi de artmaktadır. Çelik üretim prosesi boyunca refrakter malzeme tüketiminin en fazla olduğu proseslerden biri de sıvı akış kontrol sistemleridir. Burada refrakterden beklenen özellikler üretilen çelik kalitesinden bağımsız olarak yüksek erozyon, korozyon direnci, ısıl şoka dayanım, mekanik aşınmaya dayanıklı plakalar olmasıdır. Üstün ısıl şok direnci ve kimyasal korozyona karşı dayanımı açısından karbon bağlı sürgü plakaları kullanımda geleneksel seramik bağlı sürgü plakalarına göre daha çok tercih edilmektedir.

Bu tez kapsamında, endüstriyel ürünün elde edilmesi için yapılan literatür araştırmasının ardından uygun hammaddeler seçilerek deneysel çalışmalar başlatılmıştır. Daha sonra, uygun ürün eldesi için farklı parametrelerde reçete tasarımları yapılmıştır. Tüm parametreler için şekillendirme basıncı 1000 kg/cm^2 , 1200°C 'de tünel fırında anti-oksidadif atmosferde pişirim uygulanmıştır. Belirlenen ana parametreler ise; harman içerisinde kullanılacak zirkon miktarı, anti-oksidadant çeşidi ve miktarı son olarak yapıda karbon bağı oluşturacak karbon çeşidi ve miktarıdır. Burada belirlenen parametreler ile varılması hedeflenen amaç şu şekildedir: Parametre 1; zirkon miktarı ile ısıl genleşmesi ölçülerek ısıl şoka dayanımının yorumlanmasıdır. Parametre 2; kullanılacak anti-oksidadantların hem karbonun oksidasyonunun engellenmesi hem de yapıda oluşan viskirların daha yüksek dayanım sağlaması yönünde incelenmesidir. Parametre 3; kullanılan karbon kaynağının çeşidi ve miktarı ile yapıda oluşan karbon bağı ve viskır oluşumunun gözlenmesidir.

Optimum özelliklerin elde edildiği nihai ürün reçetesi ile üretilen sürgü plakasının üç farklı demir-çelik fabrikasında endüstri denemeleri yapılmıştır. Denemeler sonucunda hedeflenen döküm ömürleri karşılanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akış Kontrol Sistemi, Sürgü Plakası, Karbon Bağlı Refrakterler

SUMMARY

Heavy metal industry is one of the biggest consumer of refractory materials among other industries. The industry require more durable and long-lived refractory material in consequence of developing technology increasingly.

One of the most consumable system of the refractory is flow control mechanisms such as slide gate plate throughout the steel manufacturing process. Beside of steel manufacturing quality, high corrosion resistance, thermal shock resistance and chemical corrosion resistance are required characters of slide gate plate. Carbon based slide gate plates are more preferable than ceramic based gate plates due to having superior thermal shock resistance and chemical corrosion.

In order to obtain equivalent characteristic of material, experimental studies were initiated right after researching articles. Due to obtaining proper product, designed different recipes using tunnel type furnace under 1000 kg/cm^2 forming pressure at 1200°C in antioxidant environment. Determined main parameters are; rate of zirconia in blend, rate and type of antioxidant, rate and type of carbon that making carbon bonds in the structure. Aims of the project are; 1) Interpreting of thermal shock resistance of material, measuring thermal expansion trying different zirconia rate. 2) Investigating effects of antioxidant that prevent carbon oxidation and also, “whisker” occurs in material structure that increasing high resistance. 3) Observing carbon bond and “whisker” using different rate and type of carbon.

Slide gate plates were tried in 3 different iron and steel plants to validate optimum properties of refractory material.

Key words: Flow Control System, Slide Gate Plate, Carbon Bonded Refractories

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tamamlamış olduğum tez çalışmam sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. T.Ennil Köse'ye teşekkürlerimi sunarım. Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi, Seramik Araştırma Merkezi Ar-Ge Koordinatörü ve ikinci danışmanım olarak bu teze destek veren bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi Mühendisliği laboratuvarlarını kullanmama olanak sağlayan aynı zamanda bu tez çalışmasının bir TÜBİTAK projesi ile desteklenmesi fikrini ortaya çıkardığından dolayı Sayın Prof. Dr. Alpagut Kara'ya en içten saygılarımı sunarım ve teşekkürü bir borç bilirim.

Ar-Ge&Laboratuar Şefi olarak görevimi sürdürdüğüm SÖRMAŞ Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş'ne yüksek lisansımı tamamlamama olanak sağladığı için, burada görev yapan Genel Müdür Yardımcısı Sayın Hakan Semerci'ye kuruluşun sahip olduğu altyapıyı kullanmama destek verdiği ve refrakter malzemeler endüstrisine attığım ilk adımdan bugüne kadar bilgi ve tecrübesini hiç sakınmadan paylaştan her zorlukta yanımda olan Üretim Müdürü Sayın Ahmet Arpaözü'ne sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının ilk gününden son anına kadar yanımda olan teknik ve psikolojik her zor anımda beni rahatlatan Seramik Araştırma Merkezi'nde görevini sürdürmekte olan ve TEYDEB projesi boyunca birlikte çalıştığım çalışma arkadaşım Uzman araştırmacı Sayın Pervin Gençoğlu'na, son olarak tüm deneysel çalışmalar boyunca bana destek olan SÖRMAŞ laboratuar personeline teşekkürlerimi beyan ederim.

Melike Metesoy

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. REFRAKTER MALZEMELER	2
2.1.Refrakter Malzeme Genel Özellikleri	3
2.1.1.Kimyasal ve minerolojik yapı	3
2.1.2.Genleşme ve çekme.....	3
2.1.3.Yoğunluk ve porozite	4
2.1.4.Fırın sıcaklığında basınca direnç	4
2.1.5.Isıl özellikler.....	4
2.1.6.Isıl çatlama ve parçalanma	4
2.1.7.Mekanik dayanıklılık	4
2.2.Refrakter Malzemelerin Sınıflandırması	5
2.2.1.Kimyasal yapıya göre sınıflandırma	5
2.2.2.Kimyasal karaktere göre sınıflandırma	5
2.2.2.1. <u>Asidik karakterli refrakterler (alümina-silikat grubu)</u>	5
2.2.2.2. <u>Nötral karakterli refrakterler</u>	6
2.2.2.3. <u>Bazik karakterli refrakterler</u>	6
2.2.3.Hammadde orijinine göre sınıflandırma	6
2.2.4.Ergime noktasına göre sınıflandırma	6
2.2.5.ISO ve TSE'ye göre tanımlama ve sınıflandırma	7
2.3.Önemli Refrakter Malzemeler	7
3. SÜRGÜ PLAKASI TANIMI VE ÖZELLİKLERİ	9
3.1.Sürgü Plakası Malzeme Teknolojisi Gelişimi	11
3.1.1.Seramik bağlı pişmiş ve karbon emdirilmiş edilmiş sürgü plakaları	11
3.1.2.Reçine bağlı temperlenmiş sürgü plakaları	11

3.1.3.Karbon bağılı pişmiş sürgü plakaları	12
3.2.Sürgü Plakası Üretim ve Kullanımının Mali Analizi.....	13
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	14
4.1.Karbon Bağılı Alümina Sürgü Plakalarında Kullanılan Hammaddelerin Malzemeye Etkisi	14
4.1.1.Karbonun ve farklı karbon kaynaklarının alümina-karbon refrakterlere etkisi ..	16
4.1.2.Ana agregalar ve agregaların alümina karbon sürgü plakalarının özelliklerine etkileri.....	18
4.1.3.Oksidasyon direnci artırılması ve termo-mekanik özelliklerin geliştirilmesi yönünden Al ₂ O ₃ -C sürgü plakalarına eklenen katkı malzemeleri.....	19
4.1.4.Erozyon ve korozyon direnci	21
4.1.5.Nano boyutta katkıların etkisi	22
4.1.6.Sialon oluşumunun Al ₂ O ₃ -C refrakterlere etkisi.....	23
4.2.Üretilen Çelik Kalitesi ile Kullanılan Sürgü Plakası Malzeme Teknolojisi İlişkisi ..	24
4.2.1.Kalsiyum işlemlili çelikler	24
4.2.2.Yüksek oksijen çeliği	26
4.3.Sürgü Plakası Aşınma Modelleri	27
4.3.1.Çelik akışından kaynaklı fiziksel ve kimyasal reaksiyonlardan kaynaklı korozyon.....	27
4.3.2.Isıl şok	28
4.3.3.Çalışma yüzeyi üzerine çelik yapışması	28
4.3.4.Tıkanma.....	28
4.4.Gelecek Nesil Sürgü Plakaları Malzeme Teknolojisi	29
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
5.1.Malzeme.....	30
5.2.Yöntem.....	31
5.2.1.Yoğunluk ve porozite tayini	33
5.2.2.Soğukta basma dayanımı (C.C.S)	33
5.2.3.Ateş zaiyatının belirlenmesi (L.O.I).....	34
5.2.4.Kimyasal analiz (XRF)	34
5.2.5.Faz analizi (XRD)	34
5.2.6.Mikroyapısal ve mikrokimyasal analiz (SEM-EDX).....	34
5.2.7.Isıl genleşme.....	35

5.2.8.Sıcakta kırılma mukavemeti (HMOR)	35
5.2.9.Korozyon testi	35
5.2.10.Oksidasyon testi	35
5.2.11.Toplam karbon miktarı.....	36
5.2.12.Aşınma testi.....	36
6.BULGULAR VE TARTIŞMA	37
6.1.Kullanılan Hammaddelerin Analizleri.....	37
6.1.1.Kullanılan hammaddelerin XRF analizleri	37
6.1.2.Kullanılan hammaddelerin XRD analizleri.....	37
6.1.3.Kullanılan hammaddelerin SEM-EDX analizleri	37
6.2.Nihai Ürün Eldesi İçin Gerekli Parametre Çalışmaları.....	41
6.2.1.Parametre 1 (zirkon-mullit miktarının belirlenmesi)	41
6.2.1.1.Parametre 1 fiziksel test – kimyasal analiz sonuçları.....	42
6.2.1.2. <u>Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme testi sonuçları</u>	43
6.2.1.3. <u>Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait faz analizi sonuçları (XRD)</u>	45
6.2.1.4. <u>Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait mikroyapısal ve mikrokimyasal analizleri (SEM-EDX)</u>	45
6.2.1.5. <u>Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelerin genel değerlendirmesi</u>	49
6.2.2.Parametre 2 (kullanılacak olan antioksidan çeşidi ve miktarı)	49
6.2.2.1. <u>Parametre 2 kapsamında gerçekleştirilen reçetelere uygulanan fiziksel test – Kimyasal Analiz Sonuçları</u>	50
6.2.2.2. <u>Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme ölçüm sonuçları</u>	52
6.2.2.3. <u>Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait faz analizi sonuçları (XRD)</u> ..	53
6.2.2.4. <u>Parametre 2 kapsamında geliştirilen reçetelere ait mikroyapı analizleri (SEM-EDX)</u>	53
6.2.2.5. <u>Parametre 2 kapsamında geliştirilen reçetelere ait oksidasyon testi</u>	58
6.2.2.6. <u>Parametre 2 kapsamında geliştirilen reçetelerin genel değerlendirmesi</u>	60
6.2.3.Parametre 3 (kullanılacak karbon çeşidi ve miktarı).....	61
6.2.3.1. <u>Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait fiziksel test – kimyasal analiz sonuçları</u>	63

6.2.3.2. <u>Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait ısı genleşme testi sonuçları</u>	64
6.2.3.3. <u>Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait faz analizi sonuçları (XRD)</u>	64
6.2.3.4. <u>Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait mikroyapısal analizleri (SEM-EDX)</u>	65
6.2.3.5. <u>Parametre 3 kapsamında gerçekleştirilen reçetelere ait toplam karbon miktarı ölçüm sonuçları</u>	69
6.2.3.6. <u>Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelerin genel değerlendirmesi</u>	70
6.2.4.Nihai ürün deneysel çalışmaları	70
6.2.4.1. <u>Nihai ürün reçetesi ile elde edilen fiziksel test – kimyasal analiz sonuçları</u>	71
6.2.4.2. <u>Nihai ürün ısı genleşme ölçüm sonuçları</u>	72
6.2.4.3. <u>Nihai ürün faz analizi sonuçları (XRD)</u>	72
6.2.4.4. <u>Nihai ürün mikroyapı analizleri (SEM-EDX)</u>	73
6.2.4.5. <u>Nihai ürün toplam karbon miktarı</u>	74
6.2.4.6. <u>Nihai ürün HMOR testi</u>	74
6.2.4.7. <u>Nihai ürün aşınma direnci test sonuçları</u>	75
6.2.4.8. <u>Nihai ürün oksidasyon testi</u>	76
6.2.4.9. <u>Korozyon testi sonuçları</u>	77
6.2.5.Endüstriyel denemeler.....	78
6.2.5.1. <u>A Demir-çelik fabrikası</u>	78
6.2.5.2. <u>B Demir-çelik fabrikası</u>	80
6.2.5.3. <u>C Demir-çelik fabrikası</u>	81
6.2.5.4. <u>Endüstri denemelerin değerlendirilmesi</u>	83
7.SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR DİZİNİ	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Sıvı çelik döküm ekipmanlarının şematik gösterimi (MPT International, 2007).....	10
4.1. Yüksek oksijen çeliği aşınma modeli (Sugino vd., 1993)	27
4.2. Sürgü plakası açıklığına göre ölü bölge oluşması (Sugino vd., 1993)	28
5.1. Sürgü plakası üretimi akış şeması	33
6.1. Sinter alümina tanelerine ait temsili SEM-EDX analizleri	38
6.2. Zirkon mullit tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi.....	38
6.3. Metalik alüminyum tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi	39
6.4. Metalik silisyum tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi	39
6.5. Grafit (pul) tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi.....	40
6.6. Karbon siyahı tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi	40
6.7. Parametre 1- Reçete 1 farklı bölgelerden alınan SEM görüntüsü	45
6.8. Parametre 1-Reçete 1 farklı bölgelerden alınan temsili EDX-1 analizi	46
6.9. Parametre 1-Reçete 1 EDX-2 analizi.....	46
6.10. Parametre 1-Reçete 2 farklı bölgelerden alınan SEM görüntüsü	47
6.11. Parametre 1-Reçete 2 EDX-1 analizi.....	47
6.12. Parametre 1-Reçete 2 EDX-2 analizi.....	48
6.13. Parametre 1-Reçete 3 farklı bölgelerden alınan SEM görüntüsü	48
6.14. Parametre 1-Reçete 3 EDX-1 analizi.....	49
6.15. Parametre 2 Reçete 1'den farklı büyütmelerde elde edilen temsili SEM görüntüleri.	54
6.16. Parametre 2-Reçete 1 bölgesel oluşan viskerlardan alınan temsili EDX analizi.....	55
6.17. Parametre 2-Reçete 2 mikroyapısında oluşan viskerların ve zirkon fazının matris içinde dağılımını gösteren temsili SEM görüntüsü	55
6.18. Zirkon-mullit ve tabular alümina tanelerinin mikroyapıda dağılımını gösteren temsili SEM görüntüsü ve bu tanelerden alınan EDX analizi.....	56
6.19. Parametre 2 reçete 3'e ait temsili SEM görüntüleri	57
6.20. Oluşan viskerlardan alınan EDX analizi	57
6.21. Oksidasyon testi (% ağ.).....	58
6.22. Reçete 1'in oksidasyon testi sonrası görüntüsü.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

6.23. Reçete 2'nin oksidasyon testi sonrası görüntüsü.....	59
6.24. Reçete 3'ün oksidasyon testi sonrası görüntüsü.....	60
6.25. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 1'in ait farklı büyütmelemler altında elde edilen temsili SEM görüntüleri	66
6.26. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 1'e ait temsili EDX analizi.....	67
6.27. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 2'den farklı büyütmelemler altında alınan SEM görüntüleri	67
6.28. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 2'ye ait temsili EDX analizi.....	68
6.29. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 3 farklı büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri	68
6.30. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 3'e ait temsili EDX analizi.....	69
6.31. Nihai ürün içerisinde zirkon mullitlerin alümina taneleri ile yapıya dağılımı	73
6.32. Nihai ürün içerisinde viskerların mevcudiyetini gösteren temsili SEM görüntüsü....	73
6.33. Nihai ürün içerisinde oluşan viskerlarına ait temsili EDX analizi	74
6.34. Nihai ürün oksidasyon testi grafiği.....	76
6.35. Nihai ürünün oksidasyon testi sonrası görüntüsü.....	77
6.36. Nihai ürün numune 4'ün test sonrası görünümü	78
6.37. 5 Döküm kullanım sonrası sökülen hareketli (alt) plaka.....	79
6.38. 5 Döküm kullanım sonrası sökülen sabit (üst) plaka.....	79
6.39. 5 Döküm kullanım sonrası potadan devre dışı kaldığı durumu.....	80
6.40. 2 döküm sonrası alt ve üst plaka görünümü	81
6.41. Pota hazırlama bölümünde döküm sonrası plakanın kontrol edilmesi.....	81
6.42. 2 döküm sonra sökülen plaka seti.....	82
6.43. 2 döküm sonra çap etrafından araya çelik alması durumu	82
6.44. Gelen potadan plaka sökülmeden önceki durumu.....	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Farklı hammaddeler kullanılarak üretilen sürgü plakalarının fiziksel, kimyasal ve termo-mekanik özellikleri	15
4.2. Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -C refrakterlerin 1790K'de korozyon hızları (g/h).....	22
5.1. Hedeflenen ürün teknik özellikleri	30
6.1 Hammadde XRF analizleri (% ağırlıkça)	37
6.2. Hammadde XRD analizleri	37
6.3. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçeteler	42
6.4. Parametre 1'e göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları	43
6.5. Parametre 1'e göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen XRF analizi (% ağırlıkça).....	43
6.6. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme değerleri	44
6.7. Parametre 1'e göre elde edilen XRD sonuçları.....	45
6.8. Parametre 2 kapsamında geliştirilen reçeteler	50
6.9. Parametre 2 kapsamında yapılan reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları.....	51
6.10. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait XRF analizi (% ağırlıkça)	51
6.11. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme değerleri.....	52
6.12. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait XRD sonuçları.....	53
6.13. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçeteler	62
6.14. Parametre 3 kapsamında gerçekleştirilen reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları	63
6.15. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçete çalışmalarında elde edilen XRF analizi .	63
6.16. Parametre 3 ısıl genleşme değerleri.....	64
6.17. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait elde edilen XRD sonuçları.....	65
6.18. Parametre 3 kapsamında gerçekleştirilen reçetelere ait toplam karbon miktarları.....	69
6.19. Parametreler sonucu belirlenen nihai ürün reçetesi	71

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

6.20. Nihai reçeteye göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları	71
6.21. Nihai reçeteye göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen XRF analizi (% ağı.)..	72
6.22. Nihai ürün ısıl genleşme değerleri (ortalama)	72
6.23. Nihai ürün reçetesine göre elde edilen XRD sonuçları	72
6.24. HMOR test koşulları.....	75
6.25. HMOR test sonuçları	75
6.26. Nihai ürün aşınma direnci test sonuçları	76
6.27. Korozyon testi sonuçları (Parametre 3 ve Nihai ürün).....	78

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Demir çelik endüstrisi refrakter tüketiminin en çok olduğu sanayi koludur. Ortalama olarak ton çelik üretimi başına kullanılan refrakter malzeme miktarı 7 kg seviyelerindedir. Refrakter tüketiminin azalması ve bununla birlikte zaman ve işçilik maliyetlerinin de azaltılması açısından yeni ürünlerin geliştirilerek kullanılabilir hale getirilmesi oldukça önemlidir. Demir çelik endüstrisinde sıvı çelik akış kontrol sistemleri çelik üretim prosesinin refrakter tüketimi açısından önemli olduğu alanlardan biridir. Genel olarak sistem bir mekanizmaya bağlı iç nozul, iki adet sürgü plakası ve kollektör nozuldandır. Potalarda sıvı çeliğin boşaltılması esnasında plakalardan biri sabit, diğeri hareket halindedir. Sürgü plakaları ortalama 1 saat sıvı çelik akışına maruz kaldığı süre içerisinde plakaların döküm deliği etrafındaki aşınma, çatlama ve pullanma gibi deformasyonlara uğramaktadır. Bu aşınma mekanizmalarında plakanın ömrünü belirleyen malzeme ve üretim teknolojisine bağlı termo-mekanik özelliklerdir.

Karbon bağlı sürgü plakaları, geleneksel olarak tanımlanan seramik bağlı sürgü plakalarına kıyasla çok daha üstün korozyon ve erozyon direncine sahiptir. Bu plakaları üstün kılan özellikler ise; yüksek mukavemet, aşınma direnci ve ısıl şok direnci yüksek ürünler, sıvı çelik ve cüruf ataklarına karşı korozyon direnci yüksek ürünler olmalarıdır. Plaka maliyetleri dikkate alındığında bir döküm daha fazla kullanılabilmesi bile sistemde verimliliği önemli ölçüde arttırdığı için plakaların kalitesi tercih nedeni olmaktadır. Bununla birlikte karbon bağlı alümina sürgü plakaları farklı çelik kalitelerinin dökümüne daha uygun olduğu için tercih edilen ve kullanımı daha yaygın olan sürgü plakası kalitesidir.

Seramik bağlı sürgü plakaları ile alınan 2-3 döküm ömürleri termo-mekanik özellikleri geliştirilmiş karbon bağlı AZS (Alümina-Zirkon-Silikat) sürgü plakaları ile 4-6 döküm ömürlere yükseltebilmek bu tezin ana amacını oluşturmaktadır.

2. REFRAKTER MALZEMELER

Kelime olarak Latince’de “inatçı” manasına gelen refrakterin teknolojik tanımı “yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda gaz, sıvı ve katı maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzeme” olarak yapılabilir. Bu tanımdan da anlaşılacağı üzere evlerimizdeki kömür sobalarından çeşitli ağır sanayi fırınlarına kadar tüm ısı işleme fırınlarında refrakter malzeme kullanılmaktadır (DPT, 2008). Refrakter malzemeler ısıya dayanıklı malzeme oldukları için ısı geçirmeyen malzemelerdir. Isı geçişi olmadığından dolayı; yakıt tasarrufu sağlaması, CO₂ salınımını düşürmesi bakımından önemi ile ülke ekonomisine katkısı yüksektir (Yarbil, 2012).

Geleneksel olarak; yüksek sıcaklıkta çalışan fırın ve benzeri ünitelerin yapımında veya içinin kaplanmasında kullanılan, sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal nitelikte çeşitli aşındırıcı etkilere karşı ergimeden ve fiziksel-kimyasal özelliklerini koruyarak dayanabilen malzemelere “Refrakter Malzemeler” denilmektedir (DPT, 2008).

Ancak yukarıda tanımlanan özelliklere sahip metal ve alaşımlar refrakter malzeme tanımının dışında kalmaktadırlar. Refrakter malzemelerde bünye; saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen metal ve alaşım olamaz. Bu yüzden bu malzemeler ISO tarafından şöyle tanımlanmaktadır: “Refrakter Malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500°C olan malzeme ve mamullerdir.”(DPT, 2008).

DIN 51060 standardına göre, refrakter malzemeler üç grupta toplanabilir;

- Refrakter → (min. 500°C)
- Ateşe dayanıklı → (1500°C)
- Yüksek refrakter → (min. 1800°C)

Refrakter malzemeler; seramik, cam, çimento gibi metalik olmayan anorganik malzeme sınıfına girer. Seramik teknolojisinin bir kolu olan refrakter sanayiinde, demir-çelik, demir dışı metaller sanayii, çimento sanayii, seramik ve kimya sanayii gibi temel sanayi kollarının önemli bir yan girdisi olan refrakter malzemeler üretilmektedir.

Fırın tipi, üretim teknolojisi ve üretim cinsine göre fırınlarda uygulanan prosesler değişmekte ve her değişen proses, değişik tür ve özelliklerde refrakter kullanmayı gerektirmektedir. Bu nedenle çok değişik refrakterler üretilmektedir. Refrakter malzemelerin genel özellikleri şöyledir:

- Elektriği iyi iletmezler,
- Yük altında kırılıgandır,
- Erime noktaları yüksektir,
- Havada kararlıdır. Oksidasyona maruz kalmazlar,
- Mikro ve makro yapıda heterojendir (DPT, 2008).

2.1.Refrakter Malzeme Genel Özellikleri

2.1.1.Kimyasal ve minerolojik yapı

Metalurjik işlemlerde kullanılan refrakter malzemeler asidik, bazik ve nötr olmak üzere üç grup altında toplanır. Bünyesinde bulunan SiO_2 'nin bazik bileşenlere oranı malzemenin asitlik derecesini belirler. Bazik karakterdeki cüruflar bazik refrakterlere, asidik cüruflarda asidik refrakterlere etki etmezler. Ancak bu kimyasal özellik yanında malzemenin gözenekliliği önemli rol oynar. Daha gözenekli olan refrakter malzemeler daha çabuk ısınır. Minerolojik yapıya bağlı olarak değişik sıcaklıklarda farklı kristal bünyeler oluşur. Bu nedenle refrakter malzeme yoğunluğunda da değişmeler meydana gelir (Kaya, 2014).

2.1.2.Genleşme ve çekme

Şamot ve magnezit tuğlalar üretimleri sırasında daralma, silika tipi tuğlalar genişleme gösterir. Fazla miktarda hacim değişimi ise çatlamalara neden olur. Çekme olayının meydana gelmesi genellikle malzemenin üretim sırasında yeterli derecede pişmemesinden veya refrakter özelliğinin olmayışından ileri gelir. Genişleme nedeni ise malzemenin yapıldığı hammaddenin tane boyutunun uygun olmamasından kaynaklanır (Kaya, 2014).

2.1.3.Yoğunluk ve porozite

Sıcaklığın yükselmesi ile katı hacimde meydana gelen genişleme ile birlikte porozite azalır. Porozitenin azalması ile refrakter malzeme yumuşar. Bu özellik malzemenin karakterini tayin eder. Porozitenin azalmasıyla orantılı olarak yoğunlukta artış görülür. Refrakter malzemenin yoğunluğunun erime sırasında değişimi büyük önem taşır. Erime olayı ile birlikte hacim değişir ve malzemenin fiziksel özelliklerinde büyük sapmalar olur (Kaya, 2014).

2.1.4.Fırın sıcaklığında basınca direnç

Refrakter malzeme, kullanma sırasında genellikle basınç, gerilme gibi çeşitli kuvvetlerin etkisi altında kalır. Yumuşama sonucu boyut değişikliği olması halinde sakıncalar ortaya çıkar. Bu nedenle, normalde yüksek bir basınçta parçalanmayan malzeme fırın sıcaklığında bu değerden çok daha düşük sıcaklıkta parçalanabilir. Sıcaklığın etki süresi de etkili olmaktadır (Kaya, 2014).

2.1.5.İsıl özellikler

Refrakter malzemelerin ısıl özellikleri özgül ısı, ısıl iletkenlik ve ısıl genişlemedir. Malzemenin özgül ısı ve ısıl iletkenliği kullanılma yerine göre farklı şekilde değerlendirilir. Bazı halde yüksek, bazen de düşük olması arzu edilir. Oysa ısıl genişleme özelliği malzemenin tamamen bünyesinden ileri gelen ısı karşısında genişmeyi temsil ettiğinden fonksiyonel bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, fırın tasarımlarında kullanılan refrakter malzemenin ısıl genişmesi, işletme sırasında bir zarar meydana getirmemesi için doğru şekilde seçilmelidir (Kaya, 2014).

2.1.6.İsıl çatlama ve parçalanma

Sıcaklık değişimlerine dayanım ısıl şoka dayanım olarak tanımlanır. İşletme esnasında ısıtma ve soğutma veya sıcaklık salınımları malzemenin yüzeyi ve merkezi arasında sıcaklık farkları ve bunun sonucu olarak da genişleme gerilmelerine sebep olur. Bir cisim her tarafından soğutulduğunda yüzey boyunca çekme gerilmeleri ve merkezinde basma gerilmeleri meydana gelir. Oluşan ısıl gerilmeler, malzemenin dayanımını aşarsa çatlaklar meydana getirerek malzemenin parçalanması ile sonuçlanır (Kaya, 2014).

2.1.7.Mekanik dayanıklılık

Refrakter malzemelerin soğukta basınç dayanımına malzemenin yapısı ve özellikle gözenek miktarı etkir. Refrakterler oda sıcaklığında pek az şekil değiştirme gösterirler.

Yüksek sıcaklıkta farklı tane büyüklüğü ve gözenek dağılımı ile yapıdaki değişik fazların arasındaki gerilmeler nedeniyle çatlaklar oluşabilir. Mekanik dayanım ve aşınma direnci yaklaşık 1000°C'ye kadarki sıcaklıklarda durumunu muhafaza eder. Daha yüksek sıcaklıklarda cam fazının artmasıyla birlikte aşınma dayanımı azalır (Kaya, 2014).

2.2.Refrakter Malzemelerin Sınıflandırması

Refrakter malzemeler esas alınan pek çok kritere göre sınıflandırılabilen ve pratikte bu sınıflandırmalar az veya çok yaygınlıkta kullanılmaktadır. Sınıflandırma için dikkate alınan kriter değiştikçe yeni bir sınıflandırma ortaya çıkacağından, refrakterlerin sınıflandırılması çok güçtür. Çünkü dikkate alınacak kriterler çok fazladır ve yapılacak sınıflandırmaların birçoğunda bazı sınıflar birbiri içine girmektedir. Bütün bunlara rağmen, refrakterler hakkında somut bir fikir verebilmek için, değişik kriterlere göre yapılan dört çeşit sınıflandırma aşağıda verilmiştir.

2.2.1.Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

- Silis (Kuars)
- Alumina Silikatlar (Şamot)
- Magnezyum Bazlılar (Manyezit)
- Kromit Bazlılar (Kromit)
- Karbon Bağlılar (Grafit)
- Zirkon Bileşikleri (Zirkonyum Oksit)
- Karbür ve Nitrürler
- Diğer Oksitler

Bu sınıflandırma refrakterliği veren esas madde kriter olarak alınmıştır (DPT, 2008).

2.2.2.Kimyasal karaktere göre sınıflandırma

2.2.2.1.Asidik karakterli refrakterler (alümina-silikat grubu)

Refrakter kil veya kaolinin pişirilmesiyle elde edilen ve esas olarak Al_2O_3 ve SiO_2 'den oluşan, plastikliği olmayan ve suyla hidrolize olmayan ve ıslanmayan bünye.

- Şamot
- Silika (SiO_2)

- Silimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)
- Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- Zirkon ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)
- Zirkonya (ZrO_2) (DPT, 2008)

2.2.2.2. Nötral karakterli refrakterler

- Boksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
-
- Alümina (Al_2O_3)
- Karbon (Karbon bileşenli refrakterler: zift, grafit, katran)
- Silisyum Karbür (SiC)
- Kromit (Cr_2O_3) (DPT, 2008)

2.2.2.3. Bazik karakterli refrakterler

- Manyezit (MgO periklas kristali)
- Manyezit-Krom (MgO ve Cr_2O_3)
- Dolomit ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$)
- Fosterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)
- Krom-Manyezit (Cr_2O_3 ve MgO)
- Kromit (Cr_2O_3) (DPT, 2008)

2.2.3. Hammadde orijinine göre sınıflandırma

- Doğal Refrakterler
- Sentetik Refrakterler

Berilyum oksit, silisyum karbür gibi bazı refrakterler yalnız sentetik, magnezitlerde olduğu gibi bazı refrakterler ise hem doğal ve hem de sentetik olarak üretilmektedir.

2.2.4. Ergime noktasına göre sınıflandırma

- Normal Hizmet Refrakterleri (Ergime noktası $1580-1780^\circ\text{C}$ arasında olanlar)
- Ağır Hizmet Refrakterleri (Ergime noktası $1780-2000^\circ\text{C}$ arasında olanlar)
- Süper Hizmet Refrakterleri (Ergime noktası 2000°C 'nin üzerinde olanlar)

2.2.5.ISO ve TSE'ye göre tanımlama ve sınıflandırma

ISO (International Standard Organization) (uluslararası) ve buna dayanan TSE'nin (Türk Standartları Enstitüsü) tanımlama ve sınıflandırması oldukça farklıdır. Uluslararası kabul görmüş söz konusu tanımlama ve sınıflandırmanın üretici ve tüketici kuruluşlar tarafından kullanılması ve sanayi dalında dil ve terim birliğini sağlamaya yardımcı olacaktır. ISO 1927-1975 (E), ISO 1109-1975 (E), TSE 2335 ve TSE 2334'e göre bu tanımlama ve sınıflandırma aşağıdaki gibidir:

“Ateşe dayanıklı (refrakter) malzeme; metallere ve metal alaşımları dışında olup, ateşe dayanıklılık sıcaklığı 1500°C'den az olmayan malzeme ve mamullerdir.” (Saç kaplı tuğlalarda olduğu gibi içinde metalik kısımlar bulunabilir.)

İzolasyon malzemesi için ISO 2245-1978 (E) ve ISO 2477-1973 (E) standartları hazırlanmıştır (DPT, 2008).

2.3.Önemli Refrakter Malzemeler

Refrakter malzemeler; kullanım yerlerinin özelliklerine ve beklenen şartlara uyum sağlamak üzere iki şekilde üretilmektedir.

- Şekillendirilmiş Refrakter Malzemeler (tuğla ve plakalar)
- Şekilsiz Refrakter Malzemeler (monolitikler)

Şekillendirme; belli reçetelere göre hazırlanan harmanlar kullanım yerinde kaplaması düşünülen refrakter örgünün şekline uygun tasarlanan standart kalıplar [ISO (International Standard Organization), VDZ (Vereinigte Deutsche Zement)] ve özel şekilli kalıplar kullanılarak preslenir. Tuğla tiplerine göre kurutularak “Kimyasal Bağlı”, pişirilerek “Pişmiş”, temperlenerek ziftli veya reçineli “Karbon Bağlı” tuğlalar üretilir.

Değişik refrakter agregalarının (şamot, kalsine boksit, ergitilmiş alümina, tabular alumina, sinter magnezit, vb.) uygun tane boyutuna kırılıp, gerekir ise uygun bağlayıcılarla karıştırılarak elde edilen ürüne “Monolitik Refrakter Malzeme” denir.

Son zamanlarda monolitik refrakter malzemeler yerleştirme ve tamirlerinin daha kısa sürede ve daha az iş gücüyle olması, yekpare oluşu, düşük ısı geçirgenlikleri, yüksek ısı şok dayanımları, maliyetlerinin düşük olması ve kullanım yerinde duruşların asgariye indirilmesiyle üretim ve kapasite artışlarını sağlaması nedenleriyle tuğlaların yerini almaktadır. Monolitik malzemeler aşağıdaki tiplere ayrılırlar:

Dövme Malzeme: Dövme malzeme kullanılmadan önce yapışma özelliği olmayan, kuru veya kullanmaya hazır hale getirilmiş, içerisinde kimyasal veya organik bir bağlayıcı bulunan taneli malzemelerdir. Hazırlanmış oldukları gibi veya nemlendirdikten sonra, bazen elle, genellikle uygun bir mekanik yöntemle tokmaklanarak veya sıkıştırılarak uygulanır.

Kalıplanabilir Malzeme: Kalıplanabilir malzeme, biçimlendirilmeden kullanılmaya hazır plastik hale getirilmiş ve içinde kimyasal veya organik bir bağlayıcı bulunan karışımdır. Elle veya mekanik dövme ile uygulanırlar.

Dökme Malzeme: Dökme malzeme, kullanılmadan önce farklı tane boyutları kullanılarak su ile karıştırılmaya hazır hale getirilmiş karışımlardır. Bu karışımlarda hidrolik veya kimyasal bir bağlayıcı bulunur ve değişik yoğunlukta bir karışım olarak dökme, vibrasyon veya doldurulup sıkıştırma suretiyle uygulanır.

Tabanca ile Püskürtme Malzemesi: Kullanılmadan, yapışıcı olmayan ve nemlendirildikten sonra veya püskürtme sırasında nemlendirilen elle veya makine ile püskürtülmeye hazır hale getirilmiş karışımlardır.

Örgü Malzemesi: Pudra halinde öğütülmüş refrakter malzeme ve uygun oranda toz bağlayıcı ile karıştırılmış hazır örgü harcı, kullanım yerinde su ile uygun kıvamda hazırlanarak tatbik edilebilmektedir.

Bir diğer şekli ise; herhangi bir toz bağlayıcı ilave edilmeden, kullanım yerinde hazırlanan sıvı bağlayıcı ile uygun kıvama getirilen örgü harcı uygulamasıdır (DPT 2008: Kaya, 2014).

3. SÜRGÜ PLAKASI TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Sürgü plakası, sürekli döküm çelik üretimi için en önemli refrakter malzemelerden biridir ve hassas, güvenli akış kontrolü ile karakterize edilir (Labadie vd., 2012).

İlk sürgü plakası 1885 yılında Amerikalı David D. Lewis'in ergimiş çelik akışını kontrol etmek için kullanımını tanımladığı patent başvurusu ile ortaya çıkmıştır. Bazı başarısız girişimlerden sonra Almanya'da 1964 yılında döküm işleminde kullanılmış ve 1965 yılında Japonya'da ticari bir işletmede ve 1970'li yıllarda demir-çelik endüstrisinde tüm potalarda sürgü plakası kullanımı başlamıştır (Sugino vd., 1993).

Günümüzde sürgü plakalarının kullanım yerini anlatan ve sıvı akış kontrol sistemi akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.

Sürgü plakaları özellikleri ve avantajları;

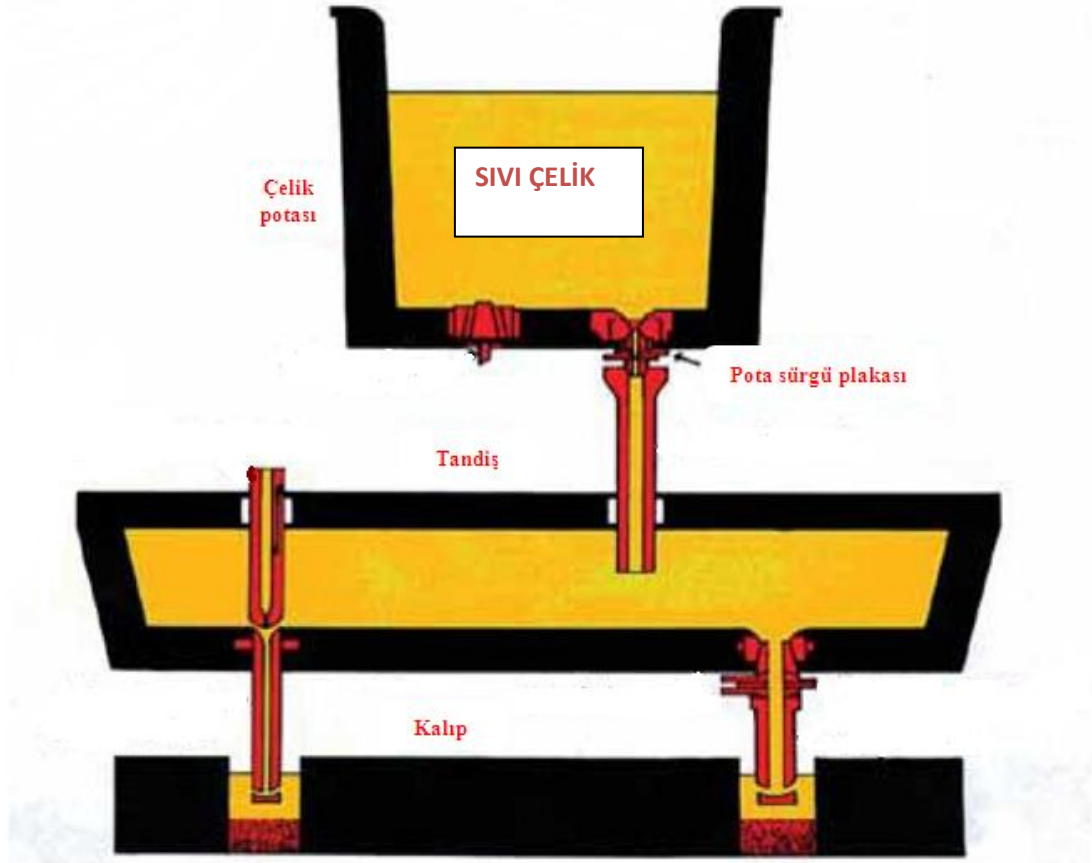
- Mekanik dayanımları yüksektir.
- Aşınma dirençleri yüksektir.
- Ergimiş çelik ve curuf korozyonuna karşı dayanıklıdır.
- Isıl şoka karşı dirençlidir (Fushimi, 1995)
- Sürekli döküm oranını arttırmaktadır.
- Daha temiz çelik üretmeyi sağlar.
- Güvenlidir ve kullanımı kolaydır.
- Refrakter maliyetlerini azaltmaktadır (Sugino vd., 1993).

Sürgü plakalarının maruz kaldığı etkiler;

- Eriyik çelikten kaynaklanan hızlı ısıtmadan dolayı ısıl gerilme çatlakları
- Eriyik çelik akışından dolayı delik çapının artması
- Eriyik akışından dolayı korozyon ve delik kenarlarında aşınma
- Kayma yüzeylerinde korozyon ve pürüzlenmenin oluşması
- Çatlaklardan hava girişi ile oksidasyon oluşması

Sürgü plakalarından beklenen performans kriterleri;

- Isıl şoklara dayanımı yüksek olmalı
- Eriyik çelik ve curuf korozyonuna dayanım yüksek olmalı
- Aşınmaya dayanım yüksek olmalı
- Yüksek sıcaklıklarda ve hızlı akışlarda sıcakta kırılma mukavemeti yüksek olmalı
- Yüksek hacim ağırlık ve düşük görünür gözenek olmalı
- Operasyon sıcaklığında boyutsal kararlılık olmalı
- Çok düzgün yüzey özellikleri olmalı ve özellikle delik yüzeylerinde herhangi bir pürüz olmamalı
- Çok iyi oksidasyon direnci olmalıdır.



Şekil 3.1. Sıvı çelik döküm ekipmanlarının şematik gösterimi (MPT International, 2007)

3.1.Sürgü Plakası Malzeme Teknolojisi Gelişimi

Sürgü plakası üretimi 3 farklı malzeme teknolojisi ile gerçekleştirilir.

- Seramik bağlı pişmiş ve emdirme edilmiş sürgü plakaları
- Reçine bağlı temperlenmiş sürgü plakaları
- Karbon bağlı pişmiş sürgü plakaları

3.1.1.Seramik bağlı pişmiş ve karbon emdirilmiş edilmiş sürgü plakaları

- Plakaların ilk teknolojisi olarak kabul edilir.
- Kullanılan hammaddeler; manyezit ya da alümina esaslı olabilir, bazı özelliklerini geliştirmek için katkı malzemeleri ilave edilebilir. Örnek: zirkon, spinel.
- Kuru preste şekillendirilen plakalar klasik pişirme yöntemi kullanılır.
- Pişme işlemi tamamlandıktan sonra emdirme işlemi uygulanır.
- Emdirme işlemi katran veya reçine ile yapılabilir.
- Emdirme öncesi poroziteleri yüksektir (%12-14) (Kononov vd., 2011).

3.1.2.Reçine bağlı temperlenmiş sürgü plakaları

- Hammadde türü alümina ya da manyezit olabilir.
- Bağlayıcı olarak reçine kullanılır.
- Kullanılan ana karbon kaynağı grafitir.
- Yüksek sıcaklıkta pişirilmez sadece temperleme işlemi uygulanır.
- İstenildiği takdirde özelliklerini geliştirmek amacıyla katran emdirmesi yapılabilir.
- Porozitesi seramik bağlı sürgü plakalarına oranla düşüktür.
- Elde edilen döküm sayısı seramik bağlı pişmiş plakalara göre avantaj sağlamadığı için fazla gelişme göstermemiştir.

Çelik üretim teknolojilerinin gelişmesi, üretim kapasitesinin artması gibi nedenlerden dolayı zaman kaybı ve işçilik maliyetlerini azaltmak adına yeni bir sürgü plakası türüne duyulan ihtiyaç artmıştır. Mevcut seramik bağlı ve reçine bağlı plakalar ile yapı değişikliği olmaksızın kullanılan katkılar ile belirli bir seviyeye kadar ilerleme kaydedilmiştir. Döküm sayısında büyük bir değişiklik elde edilemediği için sürgü plakası teknolojisinde yapısal bir değişikliğe gidilmiş ve yeni bir tür ve bu çalışmanın amacı olan karbon bağlı sürgü plakası ortaya çıkmıştır.

3.1.3.Karbon bağı pişmiş sürgü plakaları

- Kullanılan hammadde türleri alümina ya da manyezit olabilir.
- Alümina karbon sürgü plakası türü günümüzde kullanımı en yaygın olan sürgü plakası türüdür.
- Karbon doğrudan olarak harmanın içine katılır. Karbonun farklı modifikasyonları karbon bağı oluşturmak için kullanılabilir.
- Genellikle karbon kaynağı olarak pul grafit kullanılır.
- Birincil bağ yapısında katran (sıcak proses) ya da reçine (soğuk proses) vardır. Bağ yapısı pişirme sırasında meydana gelen karbon bağı ve seramik bağıdır.
- Harman hazırlandıktan sonra kuru pres yöntemiyle şekillendirilir.
- Yapıda bulunan karbonun oksidasyonunun engellenmesi amacıyla pişme, indirgen atmosferde ya da kokun içine gömülerek yapılır. Alümina karbon sürgü plakalarının pişme sıcaklıkları seramik bağı pişmiş emdirmeli plakalara göre nispeten daha düşüktür. Bunun sebebi ise karbon ve diğer katkı malzemelerinin oksidasyonundan kaçınılmak istenmesidir. Aynı zamanda oksijensiz ortamda karbon bağının oluşumuna izin vermektir (Fushimi,1995).

Kompozisyonda organik bir bağlayıcı ilave edilir ve koklaştırma sırasında yüksek sıcaklıkta bağ oluşarak ilave karbon elde edilir. Bağlayıcının ilave edilmesinin sebebi seramik bünyeye dayanım kazandırmaktır. Genellikle bağlayıcı olarak fenolik reçine kullanılır. Karbon kaynaklı bağlayıcıların ıslanmazlık özelliğinden dolayı plakanın çalışma yüzeyinde metal ve cüruf tarafından ıslatıldığında çalışma kabiliyetini artırır.

Karbon bağı yapıda kristal haldeki alümina grafit partikülleri ile kuvvetli bir bağ oluşur. Karbon bağı plakalarda seramik bağı plakalara göre daha yüksek yoğunluğa sahip olması ve daha küçük boyutlu porlara sahip olması ile ayırt edilir. Dolayısıyla toplam por yüzey alanı düşüktür ve buda korozyon direncinin artmasını sağlar.

Karbon bağı plakalarda plaka dayanımı arttırmak için alümina-zirkon-grafit plakalar geliştirilmiştir. Bu nedenle kompozisyona farklı sentetik zirkonya hammaddeleri ilave edilir. % 2-6 oranında yapılacak ilave ile plakanın korozyon direncini, refrakter ürünün ısı dayanımını arttırmaktadır. Bu şekilde üretilen refrakterlerde 2-4 döküm rahatlıkla alınır (Kononov vd., 2011).

Refrakter malzemelerinin gelişmesi ile bu karbon bağlı plaka kompozisyonlarına antioksidan ilavesi de yapılmaktadır. Bu antioksidanlar plakanın kullanımı sırasında metalik yanma sağlamak için kullanılır. İkincil refrakter bağlar servis sırasında oluşur. Bu bağın oluşması refrakter çeşidine ve antioksidan çeşidine göre değişir. Metalik ilaveler plakanın kullanımı sırasında oksitlenir. Okside olan bu metaller refrakterin hacminin artmasına ve porozitenin düşmesine ve gaz geçirimsizliğinin düşmesine sebep olur.

3.2.Sürgü Plakası Üretim ve Kullanımının Mali Analizi

Türkiye, demir-çelik üretiminde dünyada ilk 10 a girmekte ve 2013 verilerine göre yıllık 35.000.000 ton sıvı çelik üretmektedir. Toplam sürgü plakası tüketimine bakıldığında 327 ton sıvı çelik başına ortalama 1 plaka tüketildiği hesaplanabilir. Türkiye’de bulunan 28 adet demir-çelik üreticisinin sürgü plakası tüketimleri baz alındığında yıllık ortalama 106,800 adet sürgü plakası tüketildiği tespit edilmiştir. Sürgü plakası adet fiyatı ortalama 50€ olarak hesaplandığında yıllık ciro 5.350.000,00€ olmaktadır. Mevcut yurtiçinde tek üretici firmada geleneksel seramik bağlı sürgü plakası üretimiyle Türkiye içerisinde yaptığı satışlar ithal edilen plakaların %10’u civarında olmasıyla yıllık cirosu 535.000,00 € civarındadır. Karbon bağlı AZS sürgü plakası üretimi ile sürgü plakası ithalatı ilk yılın sonunda %5 oranında azaltılması hedeflenmektedir.

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yapılan literatür araştırmaları ile hedeflenen karbon bağı AZS sürgü plakalarının fiziksel-kimyasal özellikleri, mikroyapısal karakteri, ısıl davranışları ile yapılan çalışmalar incelenmiş bunlardan edinilen bilgiler ile maudil ürünlerin özelliklerini belirlemek ve yapılacak deneysel çalışma için bir temel oluşturmak hedeflenmiştir.

4.1.Karbon Bağlı Alümina Sürgü Plakalarında Kullanılan Hammaddelerin Malzemeye Etkisi

Karbon bağı alümina sürgü plakaları istenilen özelliklere göre alümina, karbon ve diğer hammaddeler karıştırılarak hazırlanır. Ana hammaddeler aşağıda verilmiştir;

- Alümina esaslı hammaddeler (sinter alümina, ergitilmiş alümina, mullit, vs.)
- Zirkonya esaslı hammaddeler (zirkonya, zirkonya-mullit, alümina-zirkonya, zirkon, vs.)
- Silika esaslı hammaddeler (silika, kil, vs.)
- Metalik hammaddeler (silisyum, alüminyum, alüminyum-magnezyum ya da silisyum-alüminyum alaşımları, vs.)
- Karbon hammaddeler (doğal grafit, yapay grafit, katran, kok ve karbon siyahı gibi amorf grafit, vs.)
- Diğer hammaddeler (silisyum karbür, bor karbür, vs.) (Shikano, 1998)

Fushumi'nin (1995) çalışmasında farklı hammaddeler kullanılarak üretilen sürgü plakalarının bazı özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı hammaddeler kullanılarak üretilen sürgü plakalarının fiziksel, kimyasal ve termo-mekanik özellikleri

	Alümina-Karbon	Yüksek Alümina	Alümina-Zirkonya-Karbon	
Kimyasal kompozisyon (% ağı.)				
SiO₂	5,6	9,5	-	0,8
Al₂O₃	80,3	88,0	82,1	77,8
C	10,0	-	6,8	8,5
ZrO₂	-	-	7,8	9,5
Görünür porozite (%)	7,0	15,7	5,2	5,9
Hacim Ağırlık (g/cm³)	3,00	2,94	3,31	3,27
Soğukta basma mukavemeti (MPa)	160	105	170	177
Kırılma dayanımı (MPa) (oda sıcaklığı)	24	14	33	32
Kırılma dayanımı (MPa) (@1400°C)	17	8	23	21
Isıl genişleme (@1000°C)	0,63	0,65	0,70	0,71

4.1.1.Karbonun ve farklı karbon kaynaklarının alümina-karbon refrakterlere etkisi

Çevre mevzuatlarının 1975'lerden sonra önem kazanmasıyla katran veya zift gibi malzemelerin kullanımı azalmıştır (Fushimi, 1995). Bu nedenle yeni karbon kaynaklarının kullanıldığı karbon bağlı alümina-karbon malzemeler çalışılmıştır.

Karbon içeren refrakterler mükemmel ısı, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olduklarından dolayı metalürji endüstrisinde yüksek hizmet refrakterleri ve işlevsel olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. En büyük avantajları karbonun ergimiş cüruf tarafından ısıtılmama özelliğidir. Bu özellik refraktere yüksek erozyon direnci sağlamaktadır. Karbon aynı zamanda yüksek ısı iletkenliği sayesinde etkili bir ısı şok direnci özelliğini de refraktere sağlamaktadır. Karbon, metalik Si ve metalik Al ile kolayca reaksiyona girerek Al_4C_3 , SiC, Al_4O_4 ve Al_4SiC_4 fazlarını oluşturmakta ve bu fazlar yardımıyla sertlik ve dayanımı artırarak refraktere daha yüksek mekanik özellikler verir. Al_2O_3-C refrakterler için farklı karbon kaynakları genellikle karbon siyahı, pul grafitir ve ayrıca fenolik reçine de karbon kaynağı olarak görülebilir (Paul, 2014).

Yukarıda verilen karbon kaynakları farklı yapıda oldukları için performansları ve refrakter içerisinde üstlendikleri rolleri de birbirlerinden farklıdır. Zift ya bağlayıcı olarak ya da gözenekli oksit malzemelerin gözeneklerini doldurmak için kullanılabilir. Reçine de genellikle bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Pul grafit refraktere cüruf direnci ve ısı şok direnci vermektedir. Karbon siyahı ise dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır (Rand vd., 2004).

Karbonun sürgü plakası üretiminde kullanım avantajları:

1. Yüksek ergime noktası
2. Düşük metal ve cüruf ısıtmadan dolayı yüksek korozyon direnci
3. Düşük ısı genleşme katsayısından dolayı yüksek ısı şok direnci
4. Yüksek ısı iletkenlik
5. Düşük elastik modülü
6. İyi kayma özelliği

Karbonun sürgü plakasında kullanımının dezavantajları:

1. Karmaşık üretim prosesi
2. İstenen mekanik mukavemeti elde etmede zorluk
3. 450°C' de oksidasyon başlaması
4. Yüksek maliyet (Fushumi, 1995; Shikano, 1998)

Fan vd. (2011) farklı karbon kaynakları kullanıldığında metalik Si tozu ile elde edilen SiC morfolojisinin değiştiğini raporlamıştır. Karbon kaynağı olarak karbon siyahı kullanıldığında oluşan SiC tanelerinin küre şeklinde olduğu pul grafit kullanıldığında SiC viskerlarının/fiberlerinin oluştuğu ve fenolik reçine pirolizi ile SiC oluştuğunda yine visker şeklinde meydana geldiği görülmüştür.

Matris içinde SiC fazının oluşması refrakterin mekanik özellikleri üzerine pozitif bir etkisi olur. 1000°C'de meydana gelen bağ sadece karbon tarafından olan bağlıdır. Karbon tarafından oluşturulan bu bağ fenolik reçineden gelen bağlıdır bu nedenle de farklı karbon kaynaklarından bağımsız olarak mekanik özellikler üzerinde çok fazla değişim olmaz. Sıcaklık arttıkça, matris içinde SiC fazı oluşur. Pul grafit kullanılan refrakterlerde karbon siyahı kullanılan refrakterlere göre daha yüksek bir itici güç ve yer değiştirme gözlenmiştir. Bunun sebebi ise pul grafit içeren refrakterlerde daha kıvrımlı SiC oluşması ve pul grafitin kayma mekanizmasının iyi olmasıdır (Cooper vd., 1985). Ayrıca, daha büyük spesifik yüzey alanı oluşmasından dolayı yük iletim mekanizmasını da artırmaktadır (Mahfuz vd., 2004). SiC morfolojisine göre SiC viskerleri SiC tanelerinden daha iyi mekanik özellikler sağlamaktadırlar.

Al₂O₃-C refrakterlerde sabit karbon oranı, grafit ve oksitle iyi ıslanma gibi özelliklerinden dolayı genellikle çok etkin bir bağlayıcı olan fenolik reçine kullanılır. Fakat fenolik reçine ısıtma prosesi esnasında izotropik camsı karbona dönüşür. Daha sonra reçine gevrekleşir ve malzeme içinde ısıl gerilmeler artar. Buna ek olarak, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ ve H₂O gibi gaz fazları organik grupların dönüşümü sırasında salınır ve bu refrakter malzemenin mikroyapısını bozar (Trick, 1995; Wang vd., 2002; Bafekrpour vd., 2012; Jiang vd., 2010). Çeşitli karbon kaynaklarından grafit yapısının oluşumunu hızlandırmak için kobalt, demir, nikel gibi geçiş metalleri katalizör olarak kullanılır. Luo vd. (2012) Al₂O₃-C refrakterler için nikel katalizörlüğünde fenolik reçineyi bağlayıcı olarak kullanma üzerine bir araştırma yapmışlardır. Fakat Ni katalizörlüğünde fenolik reçinenin piroliz sıcaklığı 450°C'den 1050°C'ye çıkmış ve ancak bu sıcaklıkta kristal grafit karbonlar elde

edilmiştir. Özellikle çok duvarlı karbon nanotüplerin kademeli olarak oluşumu raporlanmıştır. Bu koklaştırma sıcaklığına göre karbon nanotüplerin oluşma miktarı ve morfolojisi oldukça fazla çeşitlilik göstermektedir. Karbon nanotüplerin oluşumundan dolayı nikel katalizörlüğünde fenolik reçine kullanılan refrakterlerin mekanik özellikleri önemli derecede gelişmiştir.

Ultra ince mikrokristal grafit (UMCG) Al_2O_3 -C refrakterler içerisinde pul grafit ile değiştirilerek kullanılabilir. Doğal mikrokristalli grafitin alfa- Al_2O_3 tozlarıyla (mikron boyutunda) beraber, yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütülmesi, ultra ince mikrokristalli grafit (UMCG) tozlarını oluşturur. Wang vd. (2014) elastikiyet modülü (MOE), soğukta kırılma mukavemeti (CMOR) gibi mekanik özelliklerin UMCG kullanılan refrakterlerde kullanılmayanlara göre daha iyi olduğunu raporlamışlardır. Mikroyapısal olarak Al_2O_3 -C refrakterler değerlendirildiğinde UMCG etkilendiği ortaya çıkmıştır. SiC viskerları, AlN ve AlC_4 oluşumu UMCG varlığında hızlanmıştır, çünkü UMCG grafitte göre daha reaktiftir (Paul, 2014).

4.1.2. Ana agregalar ve agregaların alümina karbon sürgü plakalarının özelliklerine etkileri

Sinter alümina genelde ana agrega olarak kullanılır. Bunun yanında ergimiş alümina, sinter mullit gibi hammaddeler de ana agrega olarak kullanılabilir. Kompozisyonlarda ZrO_2 genellikle, ısıl şok direnci ve korozyon direncini arttırmak için kullanılan bir diğer agregadır (Fushimi, 1995).

Zirkon mullit, genellikle zirkonya kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kristal fazları genellikle müllit ve badeleyittir ve ısıl genleşme katsayısı müllitten daha düşüktür (Şekil 4.1). Sürgü plakalarının çelik döküm prosesinde kullanımı sırasında, çelik ilk sürgü plakasına temas ettiğinde plakada çeliğin geçtiği yerde sıcaklık $1600^\circ C$ 'yi bulmaktadır. Diğer bölgeler oda sıcaklığında kaldığı için merkezde çekme gerilmeleri refrakterin mukavemetinden daha yüksek olmaktadır. Sonuçta çatlaklar meydana gelmektedir (Fushimi, 1995). Zirkon-müllit agregası kullanıldığında ısıl genleşme katsayısı düşük olduğu için bünyenin ısıl genleşmesini düşürerek ısıl şok direncini artırır.

Zirkon-müllit bazlı sürgü plakasının korozyon direnci refrakterin çelik ile temas etmesiyle düşer. Bu durumlarda alümina zirkon agregası kullanılır. Alümina-zirkon mikroyapısında monoklinik zirkon korund taneleri içinde dağıtılmıştır. Monoklinik

zirkonya 1000°C sıcaklığında genişlemeye maruz kalmasıyla alümina-zirkon refrakterde mikro çatlaklar oluşur ve refrakterin elastikliğini düşürür. Elastikiyetin düşmesi de ısı şok dayanımının artması anlamına gelmektedir. Zirkon agrega olarak kullanıldığında ısı şok direncini artırır. Zirkonun küçülmesinin ve genişmesinin 1600°C’de normal değerlerden yüksek olması çatlamalara neden olmaktadır. Genellikle alümina-karbon malzemelerinin pişirim sıcaklığı düşüktür (1200°C). Düşük sıcaklıkta pişirim yapılmasının nedeni antioksidan atmosferde karbon bağın oluşması için karbonun ve ilavelerin oksidasyonunun engellenmesi içindir (Fushimi, 1995). Sasaka vd. (2009) yapmış oldukları çalışmada FeO içeren cürufa karşı Al₂O₃-ZrO₂-C sürgü plakasının kullanılan ZrO₂ miktarı ile ürün özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Farklı miktarlarda ZrO₂ içeriğine göre sürgü plakaları hazırlanmıştır. Tüm hammaddelerin tane boyutları sabit kalacak şekilde hazırlanan kompozisyonlarda korozyon direnci, ısıl genişleme katsayısı, kopma dayanımı ölçülmüştür. Sonuçlara göre ZrO₂ içeriği düştüğünde mukavemet, ısıl genişleme katsayısı ve eğme mukavemetinin arttığı görülmüştür. ZrO₂ miktarı düştüğünde korozyon dayanımı düşer. FeO, ZrO₂ ile birleştiğinde düşük ergime noktalı bir bileşik oluşturur. Fakat Al₂O₃ ile birleştiğinde erime noktası daha yüksektir. ZrO₂ miktarı azaltıldığında kopma dayanımı artmaktadır. Fakat reçeteden tamamen çıkarılırsa kopma dayanımı çok düşük değerlere gelir. ZrO₂’nin yapıda kullanılmasında kopma dayanımı ve ısı şok değerlerinin yüksek olmasının nedeni olarak mikroyapıda mikro çatlak oluşturarak büyük çatlakların yönlerinin saptırılması ile sağladığı belirtilmiştir. Fazla ilave edildiğinde mukavemeti düşürdüğü için kopma dayanımını da düşürerek olumsuz etkiye sebep olmaktadır. Dolayısıyla ZrO₂’nin optimum ilave miktarı Sasaka vd. (2009) ‘nin yaptığı deneysel çalışmalarda yaklaşık % 4-7 olarak belirlenmiştir.

Liu Qing-Cai vd. (2008) Al₂O₃-C refrakterlere ZrO₂ ilavesi ile araştırmaları sonucunda refrakterin oksidasyon direncinin arttığını ayrıca ZrO₂ varlığının mekanik dayanımı geliştirdiğini raporlamışlardır.

4.1.3.Oksidasyon direnci arttırılması ve termo-mekanik özelliklerin geliştirilmesi yönünden Al₂O₃-C sürgü plakalarına eklenen katkı malzemeleri

Birçok alümina-karbon malzemelerin hasar görmesi oksidasyondan kaynaklanır. SiC ve B₄C gibi karbürler ya da Si ve Al gibi metaller oksidasyonu önlemek için ve mekanik mukavemeti arttırmak için ilave edilir (Fushimi, 1995). Al₂O₃-C refrakterlerine

katkı olarak kullanılan en yaygın katkı metalik Al ve Si'dir. Bu katkıları kabul gören derecede performans sağlar ve ekonomiktirler (Javadpour vd., 2006). Korozyon direnci ve sıcak mukavemetin geliştirilmesi için Al₂O₃-C refrakterlerde ZrO₂ katkısı kullanılır (Fan vd., 2012). Değişik özellikler elde etmek için, sertlik ve mekanik direnç için silis ve mikrosilika gibi farklı katkıları denenmiştir. Nano boyuttaki katkıları, örneğin; nano grafen, çok duvarlı karbon nanotüpleri, Al₂O₃-C refrakterlerde denenmiş ve sürgü plakalarında performansı arttırdığı görülmüştür.

Si veya Al ilave edildiğinde yapıya refrakterin sıcak dayanımı artmaktadır (HMOR). Bu metaller pişirme sırasında karbon veya azot ile reaksiyona girer ve SiC viskerleri veya Al₄C₃ kristalleri oluşturur. Bu kristaller mikroyapıda agregatları arasındaki boşlukları doldurur. Reaksiyonları:



Hava atmosferinde pişirme yapıldığında karbon oksitlenerek CO veya CO₂'ye dönüşür. SiC veya B₄C yapıda varsa, CO deoksidi olarak tekrar karbona dönüşür. Bu malzemeler korozyonu önleyerek yüksek sıcaklıkta refrakter yüzeyinde yüksek ergime sıcaklığına sahip camı fazın oluşmasını ve refrakterin oksidasyonunu engeller.

Al₄C₃ ya da AlN, Al metalinin antioksidan gibi davranarak CO' in deoksidi olmasıyla oluşur.



Literatürde antioksidanlar için yapılan çalışmalarda CO (1530°C), SiC (1570°C), B₄C (1660°C), ZrC (1900°C) ve Al₄C₃'ün antioksidan gibi davrandığı tespit edilmiştir (Fushimi, 1995).

J. Javadpour vd. (2006) metalik alüminyum kullanımının Al₂O₃-C refrakterlerde mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde olumlu etkileri olduğunu raporlamışlardır. Bu katkıları eklendiği zaman farklı sıcaklıklarda farklı sonuçları vermektedir. Metalik Si içeren

numunelerde oluşan SiC daha iyi mekanik özelliklerin ve oksidasyon direncinin en temel sebebidir (Kawakami, 1988). Metalik Al içeren numunelerde alüminyum karbür ve nitrür oluşturur ve bu da numunenin oksidasyon direncini geliştirir. Fakat, yüksek miktarda Si eklenmesi oksidasyon direncinde yüzeyde gittikçe artan SiO₂ katman formu oluşturur. Yüksek sıcaklıkta alüminyum karbür miktarı azalır ve doğal olarak refrakterin dayanımı da azalır.

ZrO₂-SiC'ün Al₂O₃-C refrakterlere eklenmesi bu refrakterlerin ısı şok direnci, oksidasyon direnci ve sıcak mukavemet özelliklerini geliştirmektedir. MaBei-yue ve Yu Jing-ku (2007) ZrO₂-SiC ilavesinin refrakterin basma mukavemeti, ısı pullanma direnci ve yoğunluğunu geliştirdiğini raporlamışlardır. Fan vd. (2012) silis, mikrosilika ve bunların Al₂O₃-ZrO₂-C refrakterlerdeki kombinasyonunu araştırmışlardır. Çalışma sonucunda silisin mekanik dayanımı arttırdığını raporlarken diğer yandan mikrosilikanın sertliği geliştirdiğini tespit etmişlerdir. Daha sonra bu araştırmacılar mikro silika ve silisin birlikte kullanıldığı zaman eşzamanlı olarak sertlik ve dayanım için daha iyi sonuçlar verdiğini raporlamışlardır.

4.1.4.Erozyon ve korozyon direnci

Ergimiş metal ve silis katkılı Al₂O₃-C refrakterler arasında olan reaksiyon kinetiği Sasai vd., (1995) tarafından araştırılmıştır. Bu araştırmacılar ergimiş çelik ve refrakter arası reaksiyon hızı CO ve SiO gazının ergimiş çelik ve refrakterin ara yüzünde oluşan oksit gaz filminde refrakter gözeneklerinin içinde difüzyonu ile kontrol edilir. Reaksiyon hızı ergimiş çelik ve refrakter arasındadır ve bu hız çelik kalitesine bağlıdır. Araştırmacıların raporuna göre deokside ajanı olarak titanyum kullanılan çelik öldürme işleminde meydana gelen çelik kalitesindeki reaksiyon alümina kullanılarak yapılan işlemle elde edilen çelik kalitesine göre daha hızlı olmaktadır. Refrakterlerin Ti ile muamele edilen çelikte reaksiyona girmeleri refrakter yüzeyi gözenekli oksit filmi tarafından kesintili bir şekilde kaplandığı için reaksiyon hızlı olmaktadır. Fakat Al ile muamele edilen çeliklerde refrakter yüzeyi yoğun bir oksit film tabakasıyla kaplandığı için reaksiyon yavaş olmaktadır.

Al₂O₃-C refrakterlerin erozyon direnci zirkonya (ZrO₂) ilavesi ile geliştirilir. Zirkonya ilavesi refrakterin ergimiş çelik içerisinde çözünmesini engeller. Liu vd. (2008) zirkonyanın refrakterin korozyon direncini geliştirmesi konusunda araştırma yapmışlardır. Hem AZ hem de AC refrakterlerde korozyon hızı ergimiş banyo sıcaklığı ve banyo içerisinde demir oksit oranı arttıkça artar. Korozyon hızı döner test metodunda yarı sabit

daldırma metoduna göre %30 fazladır. İlk olarak grafit okside olur daha sonra katman oluşumu bozulur. Bu olay alümina karbon refrakterlerin demir ile indirgenme ile korozyon mekanizmasıdır. AZ refrakterler için korozyon mekanizması refrakter ve eriyik arası etkileşim ve refrakter bileşenlerinin eriyik içerisindeki ayrışmasıdır. Liu vd. (2008) FeSiO_3 , ZrSiO_4 ve CaSiO_3 gibi yeni bileşiklerin alümina zirkonya refrakter sistemi ve eriyik arasındaki etkileşim sırasında bozulan katman içinde oluştuğunu raporlamışlardır.

Demir banyosu ile eriyik indirgenmede koşullar yüksek fırında olan indirgenmeyle karşılaştırıldığında çok daha karmaşıktır. Yüksek fırın ve demir banyosu ile eriyik indirgenme için refrakterlerin korozyon davranışları farklıdır (Liu 1996; 1998). Liu vd., (2008) farklı cüruf testleri ile ZrO_2 ilave edilmiş Al_2O_3 -C refrakterlerin korozyon hızlarını (Çizelge 4.2) açıklamışlardır.

Çizelge 4.2. Al_2O_3 - ZrO_2 -C refrakterlerin 1790K'de korozyon hızları (g/saat)

ZrO₂ (%)	0,11	1,5	3	6	9
Yarı sabit	1,24	1,15	1,02	0,93	0,89
Döner test	1,63	1,62	1,31	1,27	1,12
Yüksek fırın	0,68	0,69	0,65	0,66	

Al_2O_3 - ZrO_2 -C refrakterler içinde zirkonya oranı genellikle %6-9 arasında değişir. Tablodan açıkça görüldüğü üzere ilave edilen zirkonya oranı arttıkça refrakterin korozyon hızı düşmektedir. Yarı sabit daldırma sisteminde döner teste göre yaklaşık %30 daha az bir korozyon hızı görülmektedir.

Al_2O_3 -C refrakterlerin korozyon direnci CaB_6 , B_4C ve kilden sentezlenen Al_2O_3 - SiO_2 kompoziti ile de geliştirilebilir (Zheng vd., 2004; Li ve Qiu, 2007; Yu, 1997). Buna ek olarak ZrO_2 ve SiC tozu kendi sertlik ve korozyon dirençli yapılarından dolayı Al_2O_3 -C refrakterlerin özelliklerini geliştirir (Jiang vd., 2007; Yang vd., 2007).

4.1.5.Nano boyutta katkıların etkisi

Aneziris vd. (2009) ve Luo vd. (2012) araştırmaları sonucunda karbon nanotüpler ilave edilmiş Al_2O_3 -C refrakterlerin karbon nanotüp ilave edilmeyenlere göre daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduklarını bulmuşlardır. Diğer nano boyutta karbon kaynakları,

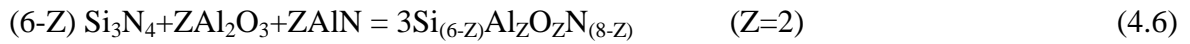
grafen oksit nano levhaların (GONs) özellikle fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle seramik matrisli kompoziti içinde daha dikkatle elde edildiler (Hvizdos vd., 2013; Wang vd., 2011; Centeno vd., 2013).

GONs eklenmesiyle refrakterler mükemmel mekanik özelliklere ve ısı pullanma dayanımına sahip hazırlanabilir (Zhu vd., 2013; Wang vd., 2014). GONs yüksek yüzey alanına ve yüksek reaktifliğe sahiptir. Bu nedenle Al ve Si tozu gibi diğer katkıları ile kolayca reaksiyona girerek seramik viskerler oluşturur. Bu viskerler refrakterleri sağlamlaştırır ve sertlik kazandırır (Dudcezig vd., 2012; Aneziris vd., 2007). Luo vd. (2012) Al_2O_3 -C refrakterler içerisinde çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) kullanımının 800-1200°C arası işirim sıcaklığı arasında mekanik özellikleri arttırdığını, fakat 1400°C pişirim sıcaklığında önemli ölçüde düşürdüğünü raporlamışlardır. Sadece pul grafit kullanılan refrakterlerin yanı sıra %0,05 oranında MWCNTs içeren refrakterler daha iyi mekanik özellikler göstermektedir. Fakat MWCNTs miktarı %0,1'den %1'e kadar kullanıldığı zaman özellikler kötüleşmektedir. MWCNTs'nin dayanım ve sertlik mekanizması ve 800-1000°C arasında oluşan seramik fazların fazlalığı mekanik özelliklerin geliştirilmesinin altında yatan sebeplerdir. 1200°C ve 1400°C'de MWCNTslerden uyarılmış SiC viskerlerinin miktarı ve morfolojisi gelişmeler için sebeptir. Yüksek miktarda MWCNTs kullanımı malzemenin mekanik özelliklerini MWCNTs'nin topaklaşması sebebiyle kötüleştirir. Wang vd. (2014) pul grafit ve grafit oksit nano levhaları karşılaştırdıklarında GONs'ların daha yüksek reaktiflikleri olduğunu ve bu nedenle daha düşük sıcaklıkta daha fazla miktarda seramik viskerlerin oluştuğunu bulmuşlardır. 800°C'de GONs güçlendirme etkisine sahiptir. 1000-1400°C'de GONs'lar güçlendirme etkisini oluşan viskerler ve pul grafit ile gerçekleştirir. Bu güçlendirme etkilerinden dolayı da mekanik özellikler gelişir.

4.1.6. Sialon oluşumunun Al_2O_3 -C refrakterlere etkisi

Al_2O_3 -C refrakterlerde bazı kapsamlarda korozyon direncini artırır ama karbonun oksidasyonu en büyük problemdir. Bu yüzden karbonun oksidasyonunun engellenmesi için Al ve Si gibi katkı maddeleri eklenir. Eğer sırasıyla Al ve Si eklenirse AlN ve SiC viskerleri yapıda oluşur. AlN sıcakta kırılma mukavemetini artırır fakat ısı şok direnci zayıf kalır. Aynı şekilde SiC viskerleri ısı pullanma direncini artırırken sıcakta kırılma mukavemeti için zayıf kalırlar. Bu nedenle Zhu vd. (2013) Si ve Al birlikte eklendiği durumda Ni katalizörlüğünde düzlem yapıda β -Sialon oluşumunu tespit etmişlerdir. Al ve

oksijenin silisyum nitrür içindeki difüzyonu β -Sialon oluşumuna yol açar. β -Sialon varlığında HMOR değeri artar. β -Sialon, ısı pullanma direncini ve sıcak mukavemeti geliştirir. Li vd. (2006) 1500°C’de O-Sialonu sentezlemişler ve bu Al_2O_3 -C refrakterlerin yüksek sıcaklıktaki dayanımlarını geliştirmiştir. O-Sialon oluşumu ile taneler ve matriks arası viskerler ile sıkıca bağlanmıştır. Refrakterin kırılğan yapısı geliştirilmiş ve aynı zamanda büyük çapta viskerlerin bulunması ısı pullanma ve oksidasyon direncini önemli ölçüde arttırmış olur. Metalik Si ile karşılaştırıldığında metalik Al için reaksiyonların Gibbs serbest enerjisi düşük olduğundan azot, oksijen, karbon gibi içinde bulunduğu atmosferde daha kolay veya daha çabuk reaksiyona girer. 1000°C’ye ulaşmadan metalik silisin nitrifikasyon ya da karbonizasyon reaksiyonları gerçekleşmeyecektir. Silisyum nitrür ancak azotun kısmi basıncının daha fazla olduğu durumda oluşur. Sialon alümina ve nitrürler arası olan reaksiyonla oluşur;



Yüksek azot kısmi basıncı olmadan β -Sialon oluşması zordur. Çünkü gerekli olan silisyum nitrür oluşması iken yüksek azot kısmi basıncı yokken bu oluşum gerçekleşmez ve silis kolayca SiC oluşturur. Böylece araştırmacılar nano boyutta Ni’i katalizör olarak kullanarak düşük azot basıncında silisin nitrifikasyonunu gerçekleştirerek AlO’nun Si_3N_4 içerisinde difüzyonunu hızlandırır ve β -Sialonun düzlem yapıda oluşmasını sağlar. Araştırmacılar, Sialon fazının oksidasyon direncini arttırdığını Sialonun oksidasyonu gerçekleşse bile bu olayın sonrasında mullit yapısının oluşacağını, oluşan mullitin de seramik bağlarını güçlendireceğini raporlamıştır.

4.2. Üretilen Çelik Kalitesi ile Kullanılan Sürgü Plakası Malzeme Teknolojisi İlişkisi

4.2.1. Kalsiyum işlemlili çelikler

Kalsiyum işlemi genellikle çeliğin içindeki demir dışı içerikleri uzaklaştırmak, kirlenmeyi ve genelde sülfür içeriğini kontrol etmek için popüler hale gelen bir yöntemdir (Sugino vd, 1993; Labadie vd., 2012).

Sürgü plakası refrakterleri kalsiyum işlemlili çeliklerde normal dökümlere göre daha fazla aşınmaktadır ve çapta ve çalışma yüzeyinde daha çok korozyon sergilemektedir (Sugino vd., 1993).

Yüksek kaliteli temiz çelikler elde etmek için düşük içerikli kalsiyum ikincil metalürji proseslerinde inklüzyonların, deoksidasyonun ve kükürtsüzleştirmenin modifikasyonu için kullanılır. Fakat diğer taraftan, bu kalsiyumun varlığı refrakter sürgü plakasının aşınmasını hızlandırır, bu sayede kalsiyumun varlığı refrakterin maliyeti üzerindeki yüksek etkisinin bir parçası olarak kabul edilir.

Labadie vd. (2012)'e göre sürgü plakasındaki kalsiyum atakları ile oluşan iki farklı aşınma korozyon mekanizması analiz edilir. Birincisi, çelik içinde çözülmüş oksijen ile kalsiyumun birleşimi yoluyla gerçekleşen kalsiyum oksit oluşumu ile ilişkilidir, daha sonra kalsiyum oksit refrakterin yapısında bulunan silika ve alümina ile reaksiyona girer ve döküm sıcaklığında (1560°C) sıvı olan düşük ergime noktasına (<1395°C) sahip bileşikler oluşturur. 1550°C'ye kadar olan ve toz SiCa içeren korozyon testleri, buna ilaveten refrakter malzemesindeki kalsiyum birleşiminin belirlenmesi, potadaki kabuk yüzey oluşumu ve pota çukuru çevresindeki camsı faz oluşumu gözlemiştirlerdir. Bu davranışlar Ca ile refrakter bileşikleri arasındaki ilişki ile ilgilidir. Sentetik cüruf ile yapılan yapılan korozyon testi düşünüldüğünde; I nolu malzemenin daha düşük cüruf korozyon direncine ve refrakterin yapısındaki bozulmaya sahip olduğu belirlendi: çatlaklar, demir konsantrasyonları ve yüzey çatlama. CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin faz dengesi diyagramına göre, kalsiyum oksit refrakter fazları ile reaksiyona girer ve düşük erime noktasına sahip bileşikler oluşturur, örneğin; anortit ve gehlenit. Bu bileşikler yüksek oranda korozyon aşınmasına neden olur. Kalsiyum buharı ile meydana gelen sürgü plakası aşınması bu parçaların maruz kaldığı diğer bir korozyon mekanizmasıdır. Ca buharı çelik dökümü sırasında, sistem kısmen açık bir şekilde çalıştığında doğrudan sürgü plakalarının “ölü bölge” lerine doğru ilerler. Sürgü plakasının yapısında bulunan refrakter oksitleri kalsiyum ile, refrakter matrisinin destabilizasyonu (dengesizleştirme) ile ve yüzeydeki korozyon nedeniyle oluşan aşınma ile azaltılır. Reaksiyonlar şunlardır:



Laboratuvarda yapılmış olan farklı ısı işlemlere bağlı olarak, Si-Ca içerisinden pota kapağında kalsiyum tespit edilmiştir. Bu olgu 1440°C de buharlaşma derecesine ve 842°C de buhar oluşumuna sahip Ca buharı oluşumu ile ilişkilidir. İşlemler 1000°C de yapılmıştır ve ortalama olarak %1 CaO ve maksimum %1,7 CaO içeriği belirlenmiştir.

Sürgü plakasının farklı aşınma mekanizmaları her bir çelik üretimi operasyonu (çelik kompozisyonu, döküm sıcaklığı, akma belvermesi gibi) ve üretimde kullanılan refrakter malzeme ile ilişkilidir. Yapılan testler boyunca, $Al_2O_3-ZrO_2-C$ malzemelerinin üç çeşidinin Ca etkisi ile oluşan hassaslığı desteklenmiştir. Bu durum her iki korozyon mekanizmasında da geçerlidir: CaO ve Ca buharı oluşumu. I numara olarak belirlenen malzeme sentetik cüruftan dolayı en düşük korozyon direncine sahiptir. Bunun sebebi, var olan silikanın alümina ve kalsiyum oksit ile etkileşime girerek düşük ısı dayanıklılığı fazlarının oluşumuna neden olmasıdır. Yapılan çalışma farklı sürgü plakalarının operasyon zamanlarını belirlemek için temel bir çalışma olarak düşünülür; fakat diğer proses parametreleri (Ca ppm, döküm hızı, oksijen aralığı gibi) de dikkate alınmalıdır.

Sonuç olarak, kalsiyum işlemleri çelik dökümünde kullanılacak bir sürgü plakası söz konusu ise bu sürgü plakası ya CaO ile düşük ergime noktalı bileşik oluşturmayan bir kompozisyona sahip olmalı veya CaO'in penetre olamayacağı kadar küçük por yapısına sahip olmalıdır (Sugino vd., 1993). Bu malzemeler de;

- Manyezit, manyezit-spinel
- Silis içermeyen alümina karbon
- Zirkonya karbon olabilir (Sugino vd., 1993).

4.2.2.Yüksek oksijen çeliği

Yüksek oksijen içeriğine sahip ergimiş çelik için Al-C sürgü plakaları kullanıldığı zaman karbon (ya plaka ya da karbon bağındaki) çelik içindeki FeO tarafından oksidasyona maruz kalır. Bu durumda matris yapısı zayıflar ve yüksek sıcaklık mukavemeti ve aşınma direnci azalır, yüksek plaka tahribatı ile sonuçlanır (Şekil 4.1). Yüksek oksijen çeliği üretimi söz konusu olduğunda olması gerekenler daha yüksek korozyon direncine sahip plakalardır. Bu sebeple daha düşük karbonlu ve antioksidan katkı plakalar kullanılarak daha iyi sonuçlar elde edilebilir (Sugino vd., 1993; Fushimi, 1995).



Şekil 4.1. Yüksek oksijen çeliği aşınma modeli (Sugino vd., 1993)

4.3.Sürgü Plakası Aşınma Modelleri

Sürgü plakası aşınma modelleri kullanılan sürgü plakası tipine ve şekline, uygulamaya ve işletme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Üretilen çelik türüne göre ve dökümün sürekli ya da ingot olmasına da bağlı olarak doğru kalitede sürgü plakasının seçimi oldukça önemlidir. Sürgü plakasının aşınma modellerinden her birinin tek başına etkisi yanında bir araya geldiklerinde çoklu bir aşınma ve kullanım ömrünü azaltmak yönünde etki gösterirler (Sugino vd., 1993).

4.3.1.Çelik akışından kaynaklı fiziksel ve kimyasal reaksiyonlardan kaynaklı korozyon

Plakalar hem çeliğin akışı esnasında fiziksel olarak erozyona uğrar, hem de refrakter plaka yapısındaki mineral oksitler ile çeliğin içinde olan elementler kimyasal reaksiyona girip korozyona uğrar. Bu reaksiyonlar sırasında düşük ergime noktasına sahip bileşikler oluşarak delik çapının genişlemesine sebep olurlar. Bunlara ek olarak delik çapının genişlemesinde çelik kalitesine ve curuf kompozisyonuna bakmaksızın plakaların birden fazla kullanımlarında işletmesel faktörlerde etkili olmaktadır. Bunlardan bir tanesi de pota hazırlama aşamasında deliğin oksijenle temizlenmesidir (Sugino vd., 1993).

4.3.2. Isıl şok

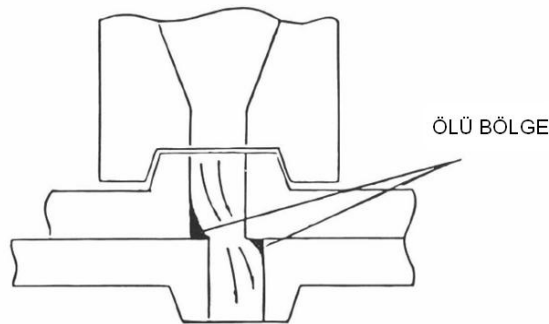
İlk kullanımında plakanın dış yüzeyi oda sıcaklığında olmasına rağmen çeliğin ilk akışıyla karşılaştığında ani olarak 1600°C'ye yükselir. Bu ani yükselişin doğal sonucu olarak plakanın dış çevresindeki alan yapısal kapasitesinin üzerinde gerilir ve delik çapının merkezinden başlayarak radyal çatlaklar meydana gelmeye başlar. Mevcut plaka malzemeleri ile ilgili olarak çatlak oluşumunun engellenmesi zordur ve denemeler, yapılan çalışmalar çatlakların daha fazla büyümesini önlemek ve kullanım esnasında muhtemel problemlerden kaçınmak için çatlakların hangi yönde gelişeceğini kontrol etmek üzerinedir. Çatlaklar dışında ısıl şoktan kaynaklanan başka bir aşınma şekli ise pullanmadır. Refrakter malzemede bölgesel olarak birkaç mm kalınlığında pullanma ve soyulmalar meydana gelir (Sugino vd., 1993).

4.3.3. Çalışma yüzeyi üzerine çelik yapışması

Sürgü plakalarının birden çok kez kullanımı esnasında bazı zamanlarda plakanın üzerine çelik yapışması gözlemlenir. Çelik, plaka yüzeyine yapıştığında plaka hareket ettikçe plakalar arası boş alanlar oluşturur. Bunun sonucu olarak çelik sızması problemi ortaya çıkar. Bu problem en çok paslanmaz çeliğin daha düşük viskozitesinden dolayı paslanmaz çelik dökümünde ortaya çıkar. Çelik yapışması probleminin engellenmesine karşı ise alümina-karbon plakalar önerilmektedir (Sugino vd., 1993).

4.3.4. Tıkanma

Sürgü plakasının kısık kullanılması durumunda döküm hızı kararlı hale geldiğinde plakanın açıklık oranı korunur ve çelik akışının tutulduğu yerde ölü bir bölge oluşur (Şekil 4.2). Ölü bölgedeki prosesin ilerlemesiyle metal olmayan kalıntılar deliğin tıkanmasına yol açarlar. (Sugino vd., 1993).



Şekil 4.2. Sürgü plakası açıklığına göre ölü bölge oluşması (Sugino vd., 1993)

4.4. Gelecek Nesil Sürgü Plakaları Malzeme Teknolojisi

Yüksek saflıkta sentetik malzemeler (sialon'lar, nanomalzemeler) kullanılarak üretilen refrakter malzemeler kullanılabilir. Bu refrakterlerde metalik fiberler kullanılarak refrakter yapısının geliştirilmesi mümkün olabilir. Plaka tasarımlarının geliştirilerek şekilsel gelişmeler olabilir. Oksit olmayan seramik bağlayıcılar (nitür, sialon'lar) doğrudan harmana katılabilir ya da kullanım esnasında oluşabilir. Modern ekipmanların kullanımı ile etkin şekillendirme gerçekleştirilebilir (izostatik pres, sıcak ekstrüzyon). İndirgen atmosferde pişirim gerçekleştirilebilir (Fushimi, 1995).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılan literatür araştırmaları ve endüstride kullanılan ürün teknik özelliklerinin araştırılması neticesinde yapılacak deneysel çalışma sonunda elde edilmesi hedeflenen nihai ürün özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Hedeflenen ürün teknik özellikleri

Nihai Ürün Özellikleri	Hedef değerler
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	≥ 3,0
Açık Gözeneklilik (%)	4 - 7
Soğukta Basma Dayanımı (MPa)	≥ 100
Sıcakta Kırılma Mukavemeti (HMOR) (MPa)	≥ 15
Karbon içeriği (%)	≥ 6,00
Al ₂ O ₃ (%) *	≥ 75,0
SiO ₂ (%) *	5-15
ZrO ₂ (%)*	5-15
Fe ₂ O ₃ (%)*	0,2-0,4
Performans (Çelik potalarında alınan döküm sayısı)	4-6

*Kızdırma kaybı yapıldıktan sonra yapılan analiz neticesi % ağırlıkça elde edilen neticedir.

5.1.Malzeme

Hedeflenen değerleri elde etmek için ana agrega olarak sinter alümina (Almatis, % 99,0) kullanılmıştır. Alümina karbon sürgü plakasında zirkonya oranının nihai ürün özelliklerine etkisini incelemek üzere zirkon mullit (Refra System), karbon kaynağı olarak hem grafit (Teknografit, % 94,5) hem de karbon siyahı (Themaks, %99,9) kullanılmıştır. Metalik katkılar; antioksidan olarak metalik silis (Possehl, %99,9), metalik alümina (Possehl, %99,9) ve bor karbür (ESK Ceramics) seçilmiştir. Bağlayıcı olarak ise sıvı ve toz fenolik reçine (Momentive) kullanılmıştır.

5.2.Yöntem

Refrakter malzemeler hammadde ve ürün çeşitliliği olarak oldukça geniş bir yelpazeye sahiptir. Kullanılan hammaddeler doğrudan doğal cevher değil çoğunlukla ısı işlem görmüş (sinterlenmiş veya ergitilmiş) yarı mamül şeklindedir. Sürgü plakası üretim yöntemi bir noktaya kadar klasik şekilli refrakter malzemeler ile örtüşmektedir. Kullanılacak hammaddeler mikserde karıştırılır, uygun basınçta hidrolik preslerde şekillendirilir ve daha sonra önce içinde bulundurduğu uçucuların uzaklaşması amacıyla kurutulur son olarak da sinterleme gerçekleştirilir. Deneysel çalışmalarda uygulanan proses işlemleri sürgü plakası üretim teknolojisi ile gerçekleştirilmiştir. Mikserde harman hazırlama ile elde edilen karışım kuru presleme metoduyla 1000 kg/cm^2 basınçla preslerde şekillendirilmiştir. Şekillendirilen ürünler tünel kurutma fırınlarında 200°C ' de kurutulduktan sonra, tünel fırınlarda 1200°C ' de kalsine petrokoka gömülerek pişirilmiştir. Sürgü plakası üretiminde ise tünel fırından pişirme sonrası çıkan ürünler nihai ürün değil yarı mamül halindedir. Sürgü plakasının nihai ürün haline gelmesi için yapılması gereken işlemler ise sırasıyla aşağıdaki gibidir;

1) Delme

Plakaların göbeğine radyal matkap ile çap açılarak akış deliği oluşturulur.

2) Reçine Emdirme

Çap açılan plakalar sepetlere dizilerek emdirme kazanına yerleştirilir. 15 dk. Boyunca - 700 mmHg vakum işlemi uygulanarak tankım içerisine reçinenin (Momentive) dolması sağlanır. Reçinenin tank haznesine dolması sağlandıktan sonra, 5,8 – 6 bar basınç uygulanarak bu şekilde 24 saat beklenir.

3) Koklaştırma

Emdirme kazanından çıkan tuğlalar, 300°C 'de koklaştırılır. Fırın brülörleri 7,5 saat boyunca açık tutulur. Daha sonra brülörler ve baca kapalı tutularak kendiliğinden soğumaya bırakılır. Toplam işlem süresi 16 saattir.

4) Montaj

Koklaştırmadan alınan plakaların yüksek alüminalı harç ile alt ve üst plaka saclarına montajı yapılır.

5) Taşlama

Montajı tamamlanan alt plakaların yüzeyleri yüzey taşlama tezgahlarında ölçüye göre taşlanır. Montajı tamamlanan üst plakaların yüzeyleri ve kelleleri yüzey taşlama tezgahlarında ölçüye göre taşlanır.

6) Tornalama

Yüzey taşlaması yapılan plakaların sacları, nihai ölçüye göre tornalanır.

7) Döküm

Alt plakaların nozul kısmına vibrasyon masalarında castable malzeme dökülür. Dökümü tamamlanan plakalar kurutma fırınında 2-3 gün temperlenir.

8) Set Oluşturma

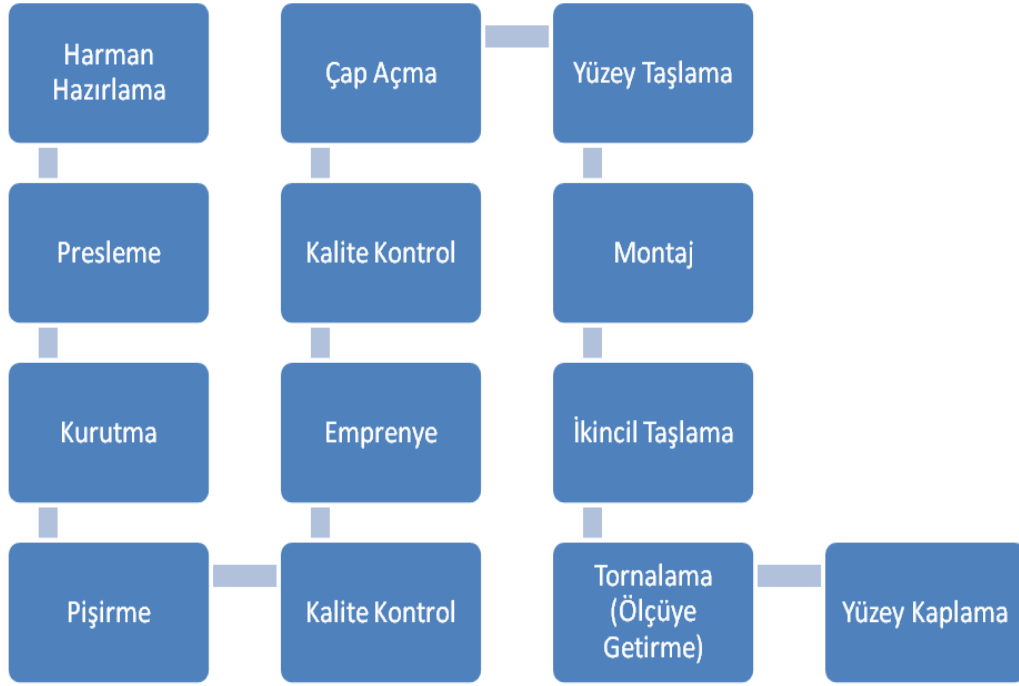
Alt ve üst plakaların yüzeylerine grafit sürüldükten sonra aralarına karton atılarak set oluşturacak şekilde bağlanır.

9) Paketleme

Set halindeki plakalar sandıklara istiflenir.

Genel refrakter üretim prosesine ek üretim süreçleri bulunan sürgü plakaları için, emdirme ve saca montaj işlemleri mevcuttur. Bu tez kapsamında ise mevcut üretim prosesine göre farklılık, malzeme teknolojisinde olacağı için emdirme işleminde kullanılacak malzeme değişiklik gösterecektir.

Bahsi geçen kalite kontrol işlemleri ise rutin olarak refrakter için uygulanan yoğunluk, porozite, mukavemet gibi testlerdir. Genel üretim prosesi işe Şekil 5.1'de verilmiştir. Tüm proses işlemlerinden sonra elde edilen ürün nihai üründür.



Şekil 5.1. Sürgü plakası üretimi akış şeması

5.2.1. Yoğunluk ve porozite tayini

50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde numuneler hazırlanır. Bu numune etüvde kurularak kuru ağırlık (M_1) tartılarak kaydedilir. Daha sonra kaynar kazana atılarak 2 saat kaynar suda bekletilen numune kazandan çıkarıldıktan sonra soğuk suda yarım saat bekletilir. Terazide askıdaki ağırlığı (M_2) alınır ve kaydedilir. Son olarak havadaki doygun ağırlığı (M_3) tartılarak kaydedilir. Bu ASTM C-020 standardına uygun olarak yapılan ölçüm metodudur. Hesaplamalar ise aşağıda belirtildiği gibidir;

$$\text{Hacim Ağırlık (g/cm}^3\text{)} = M_1 / (M_3 - M_2) \quad (5.1)$$

$$\text{Açık Gözeneklilik (\%)} = [(M_2 - M_1) / (M_2 - M_3)] * 100 \quad (5.2)$$

5.2.2. Soğukta basma dayanımı (C.C.S)

50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde numuneler hazırlanır. Bu numune etüvde kurutulur. ASTM C-133 standardına uygun olarak cihaza yerleştirilen numuneye düzenli artan yük verilerek numunenin kırıldığı yük soğukta basma dayanımı olarak kaydedilir. Soğukta basma dayanımının birimi N/mm^2 dir ve yük / yüzey alanı olarak ifade edilir.

5.2.3.Ateş zaiyatının belirlenmesi (L.O.I)

Hammadde ve şekillendirilmiş karbon ihtiva eden ürünlerden alınan numunelerin fiziksel ve kimyasal su, organik ve uçucu bileşenlerinin uzaklaştırılması işlemidir. Ateş kaybının doğru biçimde tayin edilmesi için öncelikle fiziksel suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için hammadde ya da ürünler halkalı öğütücüde öğütülür ve sonra nem almaları ihtimaline karşı 110°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bekletilir. Darası bilinen ve değişmez kütledeki porselen krozelere 4±05 gr numune tartılarak konulur ve ağırlığı kaydedilir. Porselen krozeler 1000°C sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilir ve soğuduktan sonraki tartımla hesaplanan kütle kaybı ağırlıkça ateş kaybı (L.O.I) olarak ifade edilir.

5.2.4.Kimyasal analiz (XRF)

Hammadde ve pişmiş sürgü plakalarının kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesinde X-ışınları floresans spektroskopi yöntemi (XRF) kullanılmıştır. Analizi yapılacak olan numuneler 63 mikron altına öğütülmüş ve ateş zayıtları belirlendikten sonra platin krozelerde lityumtetraborat ilavesi ile eritiş yapılmış ve kimyasal bileşenleri Spektro marka Xepos model XRF cihazı ile belirlenmiştir.

5.2.5.Faz analizi (XRD)

Hammaddelerin mineralojik, pişmiş ürünlerin faz analizinde X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) kullanılmıştır. Hammaddeler ve pişmiş bünyelerden alınan numuneler 63 mikron altına öğütülerek toz haline getirilmiş veya pişmiş bünyelerden alınan numuneler yığınsal halde analize tabi tutulmuştur. Analizler Rigaku marka Rint 2000-H serisi XRD cihazında Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen CuK α monokromatik ışınımı ($\lambda=1,54046\text{\AA}$) ile gerçekleştirilmiştir. Analiz 2°/dk tarama hızı ile 2 θ =10-70° arasında yapılmıştır.

5.2.6.Mikroyapısal ve mikrokimyasal analiz (SEM-EDX)

Mikroyapı görüntülerini elde etmek için ham ve pişmiş bünyelerden hazırlanan kırık, parlatılmış ve % 5 "lik HF ile dağlanmış yüzeylerden alınan numuneler incelenmiştir. Hazırlanan numune yüzeyleri Sputter Coater marka kaplama cihazında altın-paladyum ile kaplanmıştır. Analizler, enerji saçılımlı X-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss marka EVO 50 EP model ve Zeiss marka SUPRA 50 VP model taramalı elektron mikroskoplarıyla gerçekleştirilmiştir. Atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlar ve ikincil elektronlarla görüntülemeler yapılmıştır. Ayrıca oluşan kristallerin,

kalıntı fazların ve camsı fazın kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi için EDX analizi ve dağılımlarının görüntülenmesi için elemental haritalama uygulanmıştır.

5.2.7. Isıl genleşme

Sürgü plakalarının ısıl genleşme katsayıları Netesh marka DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile tayin edilmiştir. Numuneler hazırlanıp şekillendirildikten sonra ilgili fırın rejimine göre pişirilmiştir. Numunelerin boyutları elmas diske sahip kesme cihazında 5x5x50 mm'ye (genişlik x kalınlık x uzunluk) getirilmiş, kenar paralellikleri sağlanmış ve cihaza yerleştirilerek 10°C/dak ısıtma hızıyla 1450°C tepe sıcaklığına çıkılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.8. Sıcakta kırılma mukavemeti (HMOR)

Kırılma mukavemeti (MOR) refrakter malzemelerin oda sıcaklığında esneme dayanımlarını vermektedir. Üç nokta eğilme testi ile uygulanan metodu ile birimi kg/cm² olacak şekilde ölçümü tamamlanır.

HMOR ise MOR ile aynı test olup sadece yüksek sıcaklıkta numuneye uygulanır. İlgili standardı ASTM C-133-7'dir. Tez kapsamında HMOR testi Almanya'da akredite bir laboratuvar olan DIFK laboratuvarına yaptırılmıştır.

5.2.9. Korozyon testi

Hazırlanan sürgü plakalarının pilot ölçekte cürufa dayanımlarını test etmek amacıyla belirtilen prosedürde DIFK (Deutsches Institut für Feuerfest and Keramik GmbH)'te yaptırılmıştır. Açıklanan prosedür ise; düzgün sekizgen elde edilecek şekilde numune tuğlalar indüksiyon ocağına yerleştirilmiştir. Ocağın ortasına 7,5 kg yüksek kalite çelik tartılarak konulmuş ve eritilmiştir. Eriyik toplamı 11,1 kg olana kadar üzerine çelik ilavesi yapılmıştır. 2,5 saat sonunda test sıcaklığı olan 1650°C'ye eriyikle ulaşılmıştır. Daha sonra üzerine 700 g cüruf konulmuş ve 1 saat sonra konan cüruf değiştirilmiştir. Bu işlem bir kere tekrar ettirildikten sonra test sonlandırılmıştır.

5.2.10. Oksidasyon testi

Kullanılan antioksidanların karbonun oksitlenmesine etkisini görmek için ağırlık kayıpları referans alınarak malzemelerin ne kadar oksitlendiği ölçülmüştür. Test, DIFK'te yaptırılmıştır. Test, bir uluslararası standarda bağlı olmadan DIFK'in kendi bünyesinde belirlediği metot ile gerçekleştirilmiştir. Uygulama sıcaklığı 1000°C (oksidatif atmosfer)

olup test numuneleri 30 mm çapında 100 mm uzunluğunda silindirik halde hazırlanmıştır. Test süresi ise 19,5 saattir.

5.2.11.Toplam karbon miktarı

ISO 21068-2 standardına göre test DIFK'te yaptırılmıştır.

5.2.12.Aşınma testi

Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta olmak üzere iki farklı sıcaklık koşulunda DIFK'te yaptırılmıştır. Ürün emdirme ve koklaştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığında yapılan test ASTM C-704'e uygun olarak yüksek sıcaklıktaki (1300°C) ise ISO 16282 standardına göre yaptırılmıştır. Sonuçlar izelge 7.8'de verilmiştir.

6.BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1.Kullanılan Hammaddelerin Analizleri

6.1.1.Kullanılan hammaddelerin XRF analizleri

Kullanılan hammaddelere yapılan XRF analizi sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Hammadde XRF analizleri (% ağırlıkça)

Hammadde adı	L.O.I (*)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
Sinter Alümina	-	99,00	0,28	0,17	-
Zirkon Mullit	-	53,71	12,98	0,23	30,68
Metalik Al	-	98,33	0,64	0,39	-
Metalik Si	-	0,23	99,43	0,22	-
Grafit	94,80	-	-	-	-
Karbon Siyahı	99,95				

*L.O.I : Kızdırma kaybı

6.1.2.Kullanılan hammaddelerin XRD analizleri

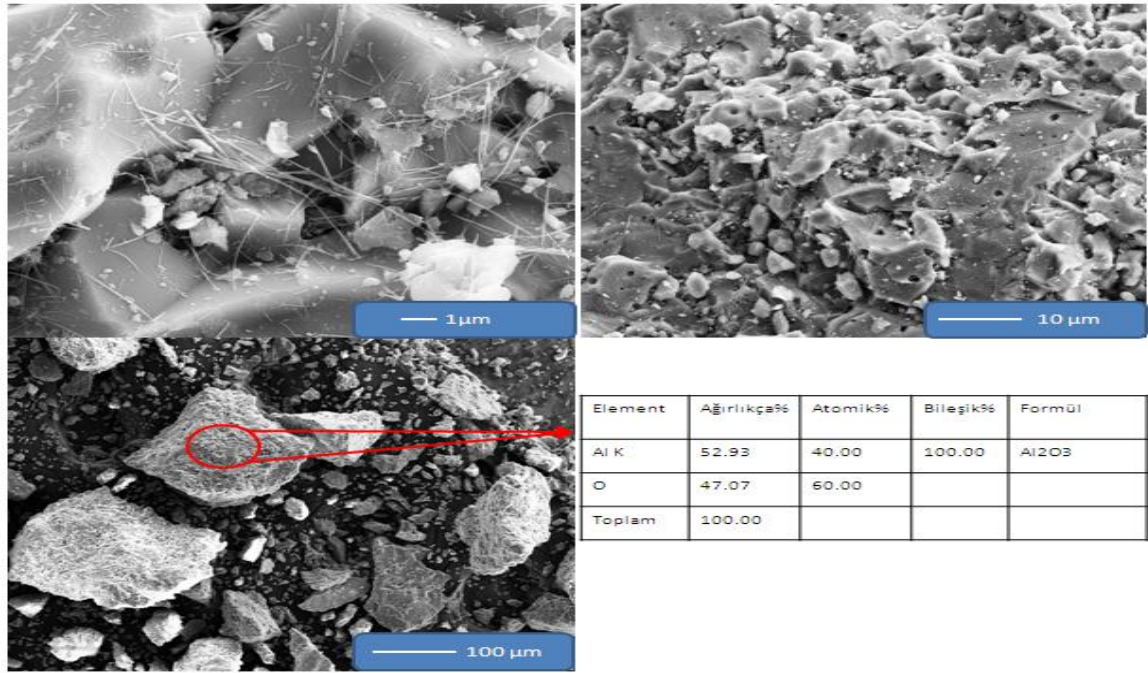
Kullanılan hammaddelere yapılan XRD analizi sonuçları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Hammadde XRD analizleri

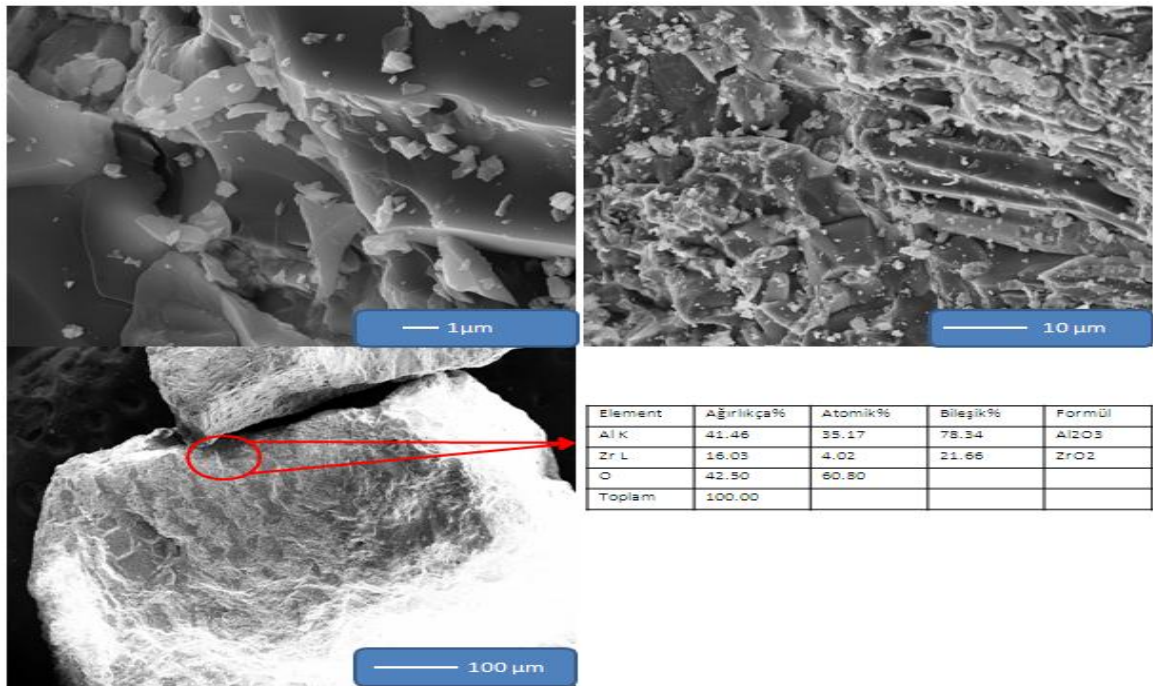
Hammadde adı	Tespit edilen fazlar
Sinter alumina	Korund
Zirkon Mullit	Korund, Badeleyit
Metalik Al	Aluminyum
Metalik Si	Silisyum
Grafit	Grafit
Karbon Siyahı	Karbon

6.1.3.Kullanılan hammaddelerin SEM-EDX analizleri

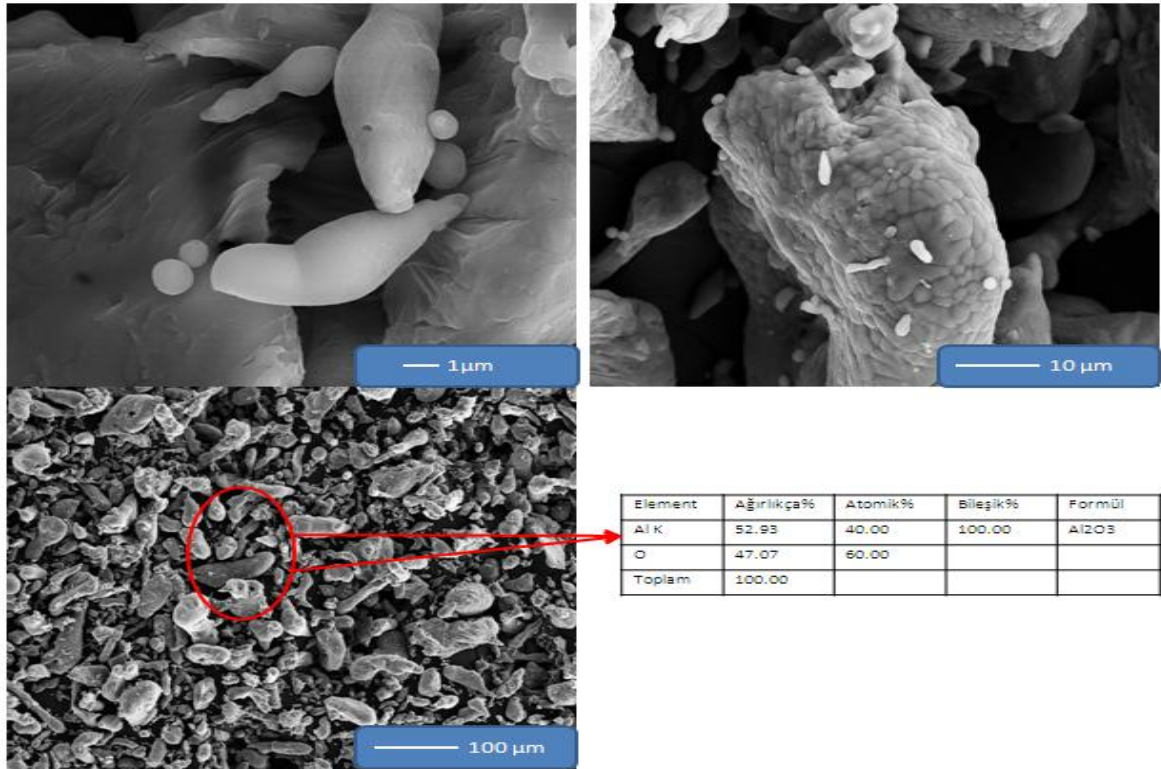
Şekil 6.1 ve 6.6 arasında verilmiştir.



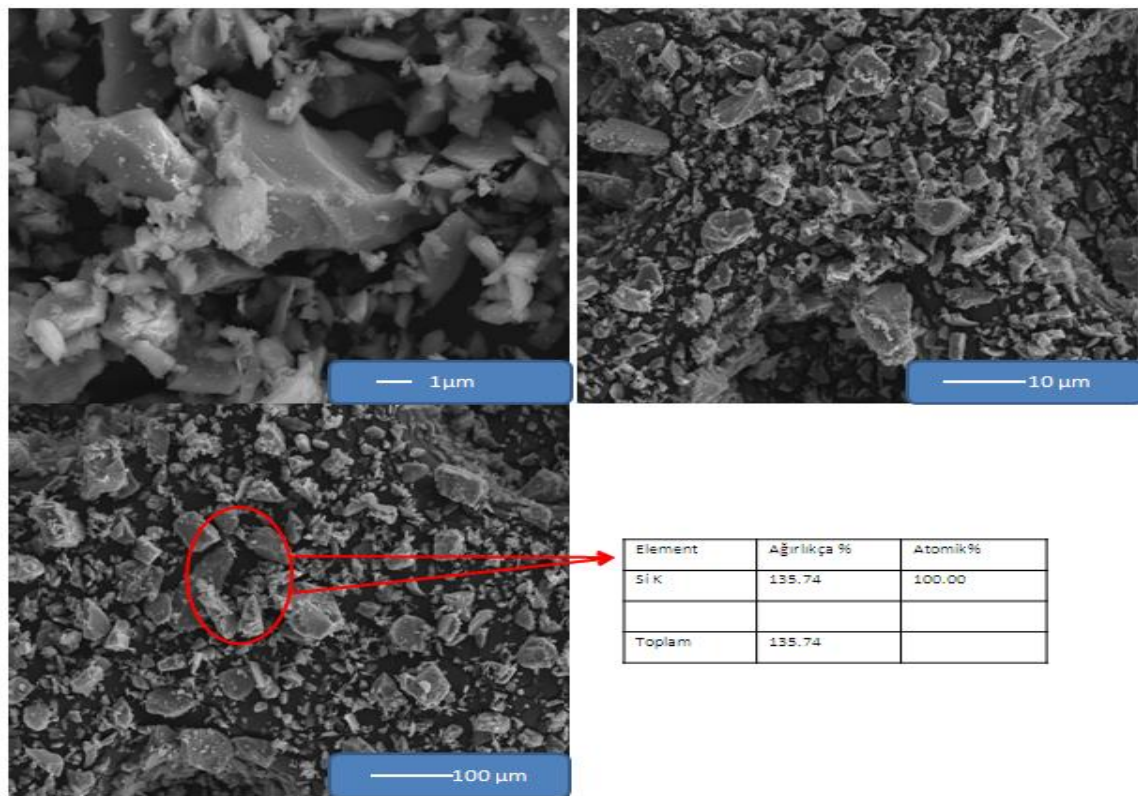
Şekil 6.1. Sinter alümina tanelerine ait temsili SEM-EDX analizleri



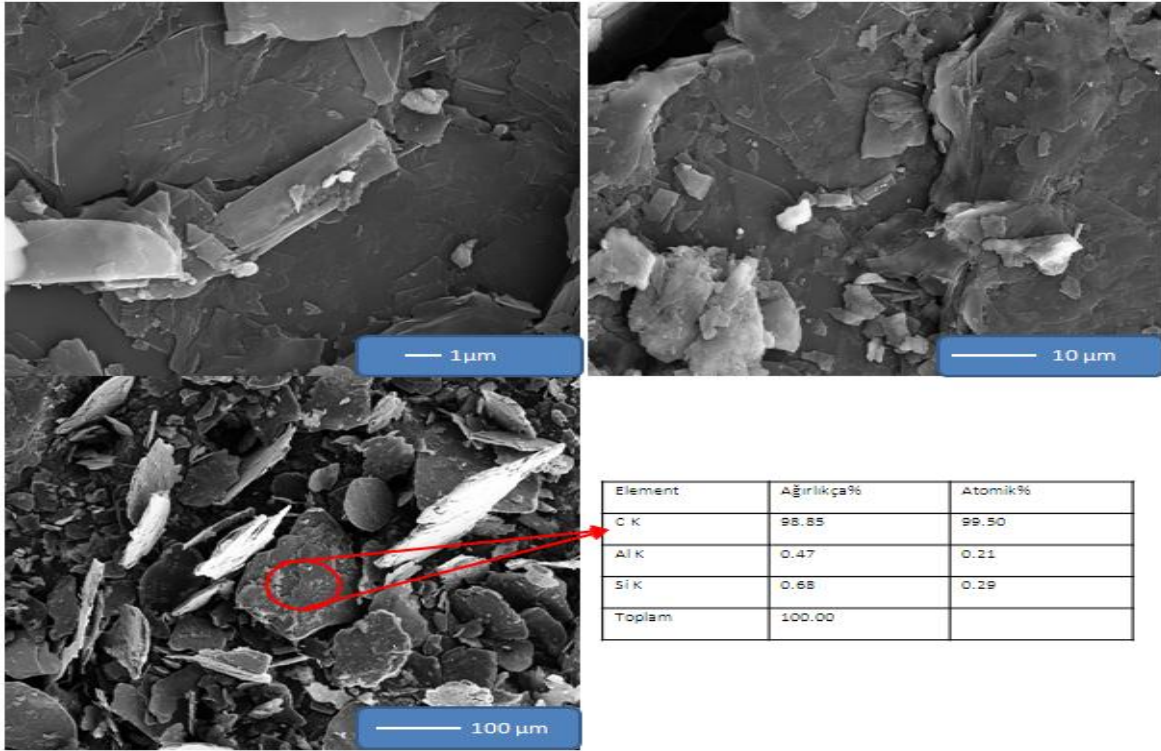
Şekil 2.2. Zirkon mullit tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi



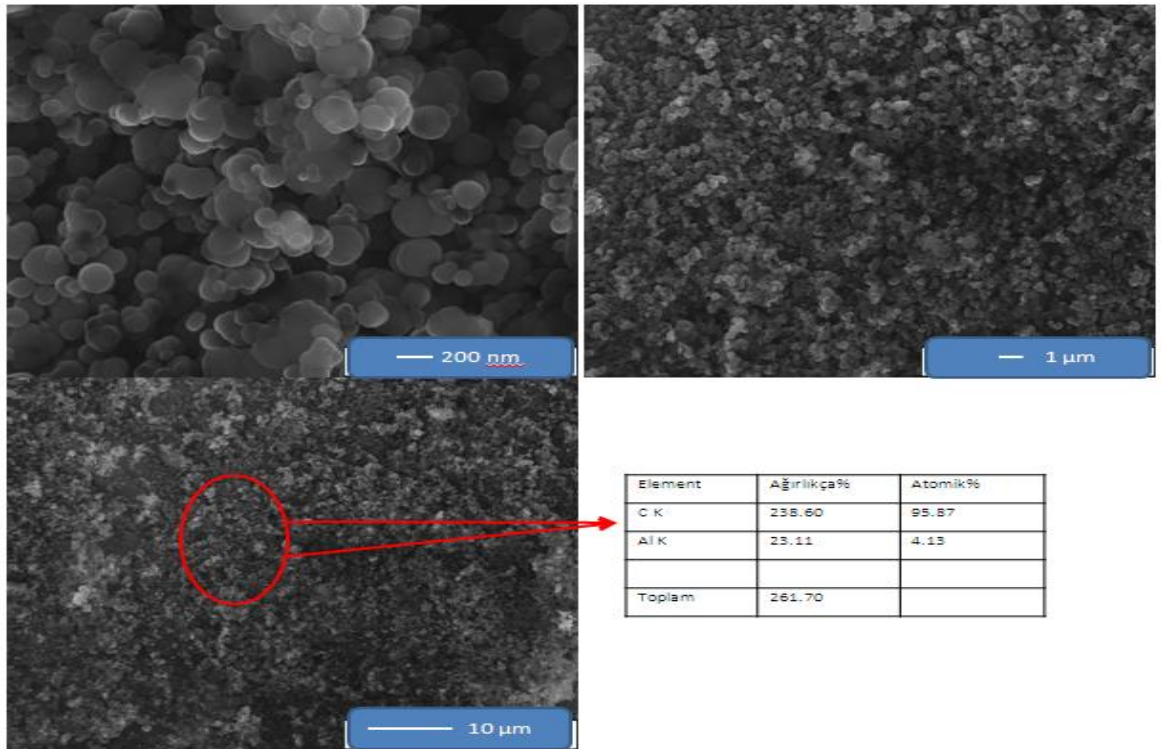
Şekil 6.3. Metalik alüminyum tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi



Şekil 6.4. Metalik silisyum tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi



Şekil 6.5. Grafit (pul) tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi



Şekil 6.6. Karbon siyahı tanelerine ait temsili SEM-EDX analizi

6.2.Nihai Ürün Eldesi İçin Gerekli Parametre Çalışmaları

Yapılan literatür araştırmaları neticesinde karbon bağlı alümina sürgü plakası için hedef teknik özellikler belirlenmiştir. Bu teknik özelliklere ulaşabilmek için uygun hammadde tedariki yapılmış ve tedarik edilen hammaddelere uygun test analizler yapılmıştır. Yapılan bu analiz ve araştırmalar sonucu belirlenen ana parametreler ana agregalar, kullanılması gereken antioksidan çeşitleri ve miktarları, kullanılması gereken karbon kaynaklarının çeşidi ve miktarlarıdır. Bağlayıcı olarak tek çeşit reçine kullanılmıştır. Pişirim sonrası emdirme için kullanılacak reçine de tek çeşit olarak belirlenmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan parametreler, zirkon-müllit miktarı (parametre-1), antioksidan çeşidi ve miktarı (parametre-2), karbon kaynağı çeşidi ve miktarıdır (parametre-3). Yapılan literatür araştırmaları ve mesleki tecrübe neticesinde alümina karbon sürgü plakalarında önemli mola noktaların içerdiği zirkon miktarı, karbon çeşitliliği ve içereceği antioksidan miktarı olduğu tespit edilmiştir. Buradan hareketle belirtilen parametreler üzerinde çalışılmaya karar verilmiştir.

6.2.1.Parametre 1 (zirkon-mullit miktarının belirlenmesi)

Yapılan literatür araştırmalarına dayanarak karbon bağlı alümina sürgü plakaları içerisindeki zirkonya miktarı ısıl şok dayanımını arttırdığı ve refrakterin ergimiş çelik içerisinde çözünmesini engellediği ortaya konmuştur. Ayrıca Sasaka vd. (2009)'nin yapmış olduğu çalışmada kullanılması gereken optimum zirkonya oranının nihai üründe %7 seviyelerinde olduğuna değinilmiştir.

Buradan yola çıkarak Parametre 1 için uygulanan reçete Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçeteler

Hammadde	Tane Boyutu	PARAMETRE 1		
		Deneme 1 (% ağırlıkça)	Deneme 2 (% ağırlıkça)	Deneme 3 (% ağırlıkça)
Sinter Alümina	0,02 - 2,00 mm	52,50	45,00	37,50
İnce Sinter Alümina	< -325 mesh	26,00	26,00	26,00
Zirkon-Mullit	0,70 - 2,50 mm	15,00	22,50	30,00
Metalik Silis	<0,070 mm	2,00	2,00	2,00
Metalik Alümina	< 100µm	1,00	1,00	1,00
Bor Karbür	-100 mesh	0,50	0,50	0,50
Grafit (pul)	< 100 mesh	1,00	1,00	1,00
Karbon Siyahı	Pellet	1,00	1,00	1,00
Karbon Siyahı	Öğütülmüş	0,50	0,50	0,50
Reçine	Sıvı + toz	4,25	4,25	4,25
		103,75	103,75	103,75

6.2.1.1. Parametre 1 fiziksel test – kimyasal analiz sonuçları

Uygun standartlar kullanılarak yapılan test sonuçları Çizelgeler 6.4 ve 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Parametre 1'e göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları

Parametre 1	Hacim Ağırlık (g/cm ³)	Porozite (%)	C.C.S (N/mm ²)
Deneme 1	3,06	15,96	106,6
Deneme 2	3,09	14,78	112,1
Deneme 3	3,08	15,85	111,4

Hacim ağırlık, porozite ve mukavemet değerleri emdirme yapılmamış ürünlerden elde edilen değerler olduğu için hedef porozite değerlerinden daha yüksek değerler çıkmıştır.

Çizelge 6.5. Parametre 1'e göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen XRF analizi (% ağırlıkça)

Parametre 1	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
Deneme 1	3,25	6,34	87,97	4,77	0,07
Deneme 2	4,48	4,98	86,44	7,38	0,07
Deneme 3	4,06	8,29	80,25	9,52	0,07

Yapılan reçete çalışmalarında %15-30 oranında zirkon mullit kullanılarak nihai üründe %5-10 arası zirkonya olması hedeflenmişti. Bu hedeflerin gerçekleştiği yapılan XRF analizi ile ortaya konmuştur.

6.2.1.2. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme testi sonuçları

Parametre 1'e göre elde edilen ısıl genleşme değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme değerleri

Isıtma sırasında dl/L0 (%)							
Parametre 1	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Deneme 1	0,10	0,25	0,41	0,57	0,76	1,20	1,47
Deneme 2	0,10	0,25	0,41	0,57	0,75	1,00	1,15
Deneme 3	0,10	0,25	0,41	0,57	0,74	0,92	1,12

Soğutma sırasında dl/L0 (%)							
Parametre 1	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Deneme 1	0,45	0,58	0,74	0,90	1,03	1,21	1,40
Deneme 2	0,23	0,36	0,52	0,67	0,76	0,94	1,13
Deneme 3	0,26	0,37	0,51	0,66	0,74	0,93	1,12

Alümina-zirkonya- karbon bazlı sürgü plakalarının literatürde 1000°C' deki ısıl genleşme katsayısı değerleri % 0,70, % 0,71 değerlerinde çıkmaktadır. Yapılan ölçümlerde numunelerin % genleşme değerleri soğutma sırasında 0,74-0,76 arasında ölçülmüştür. Literatürde belirtilen değerlere yakın çıkması benzer proses işlemlerinden ve benzer hammaddelerin kullanıldığını göstermektedir. Elde edilen değerlerde farklı zirkon miktarlarının kullanılmasıyla ısıl genleşme katsayısının değişmediği gözlenmiştir. Soğutma eğrilerinin farklı çıkması ürünler içerisinde zirkon miktarına göre açıklandığında daha düşük miktarda zirkon kullanımıyla soğutma eğrisinin ısıtma eğrisinden daha farklı çıktığı görülmüştür. Zirkon miktarının artmasıyla zirkonun polimorfik dönüşümünden kaynaklanan küçük çatlamların daha fazla olması ve genleşme büzülme eğrilerinin değiştiğini göstermektedir.

Aynı zamanda ısıl genleşme katsayıları göstergesi ısıl şok dayanımı yönünden de yorumlanabilir. Düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olan refrakter malzemeler sıcaklık değişimlerinde gerilmeleri azaltır. Dolayısı ile ısıl gerilme çatlakları daha az meydana geleceğinden ısıl şok direnci artmış olur.

6.2.1.3. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait faz analizi sonuçları (XRD)

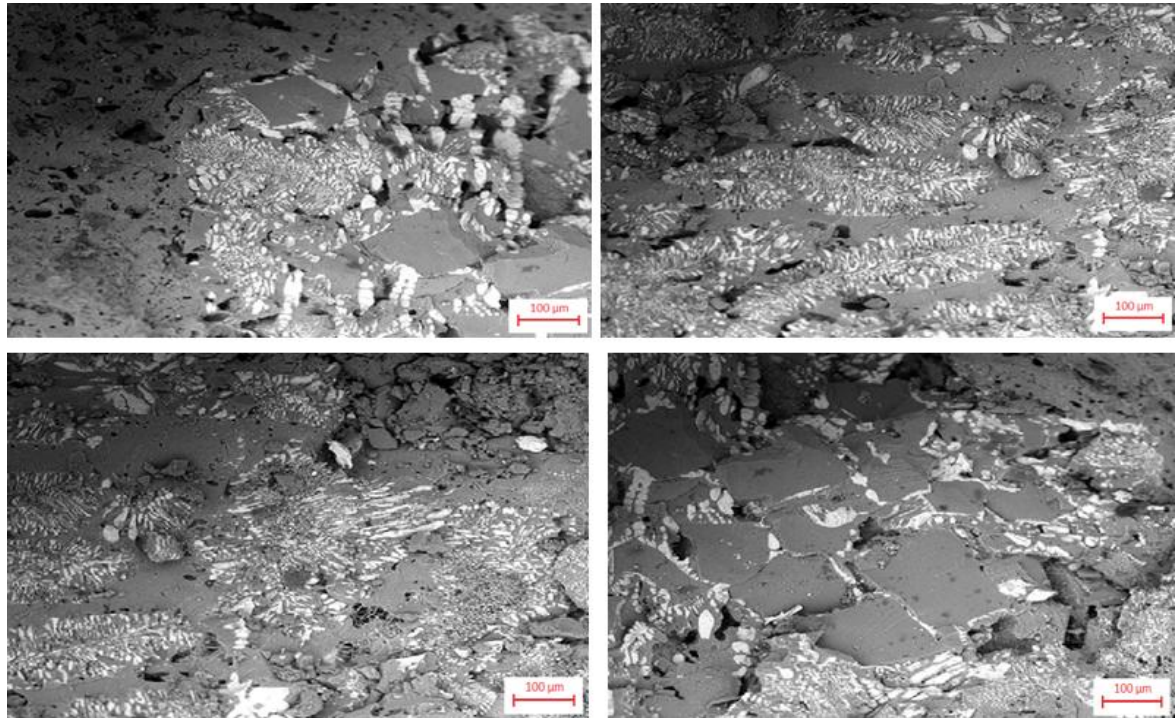
Parametre 1'e göre elde edilen faz analizi (XRD) sonuçları Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Parametre 1'e göre elde edilen XRD sonuçları

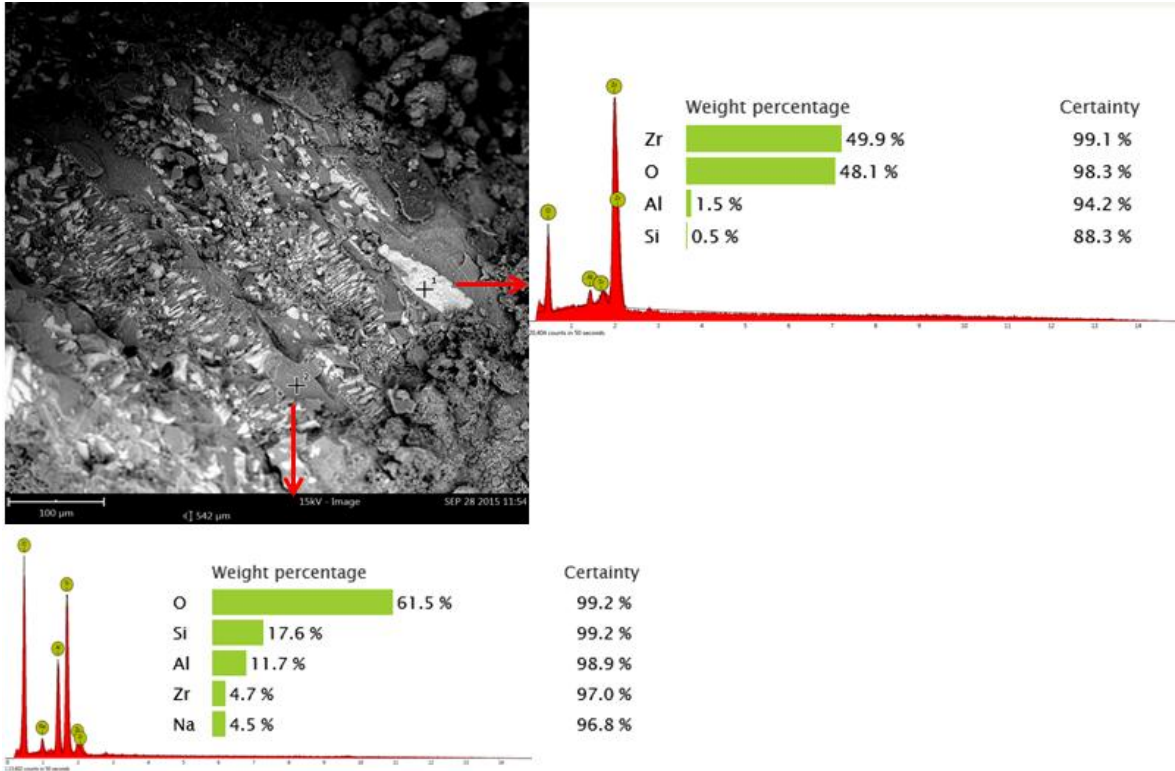
Parametre 1	Korund (Al₂O₃)	Baddaleyit (ZrO₂)	Grafit (C)
Deneme 1	+	+	+
Deneme 2	+	+	+
Deneme 3	+	+	+

6.2.1.4. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelere ait mikroyapısal ve mikrokimyasal analizleri (SEM-EDX)

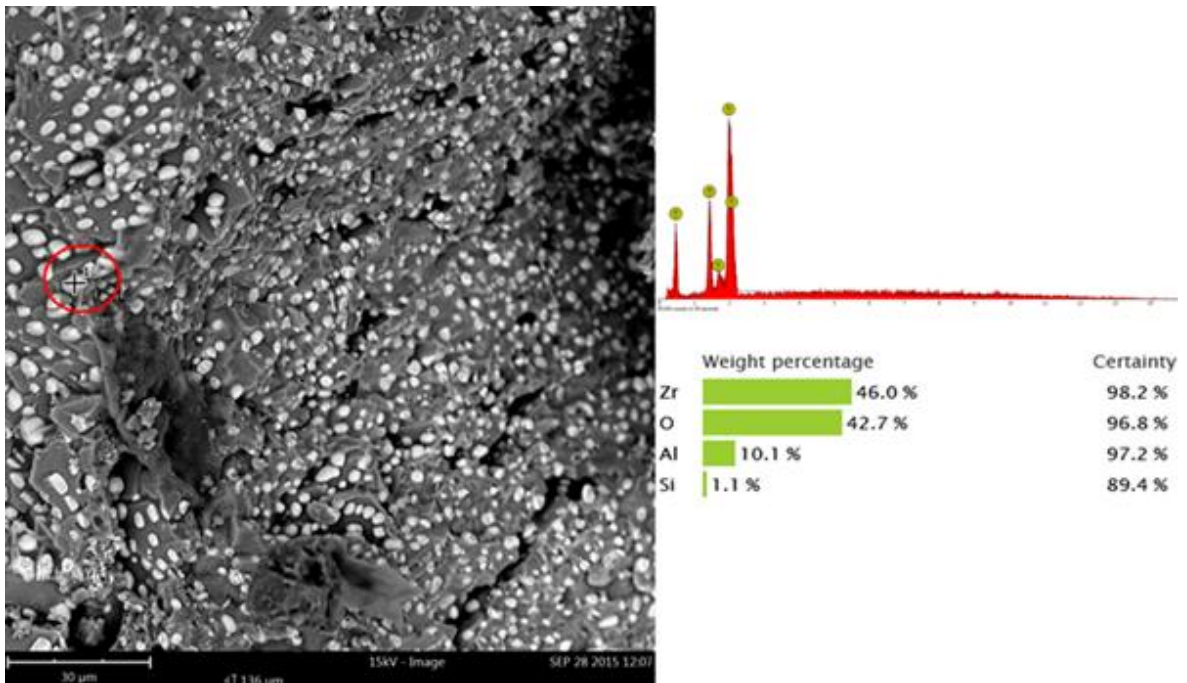
Mikroyapı analizlerinde özellikle zirkon mullit tanelerinin alümina taneleri arasındaki yerleşimi, literatür ile olan zirkon tanelerinin benzerliği ve kullanım miktarının değişmesiyle yapıda bir değişim olup olmadığıdır. Parametre 1'e ait SEM-EDX analizleri Şekil 6.7 - 6.14 arasında verilmiştir.



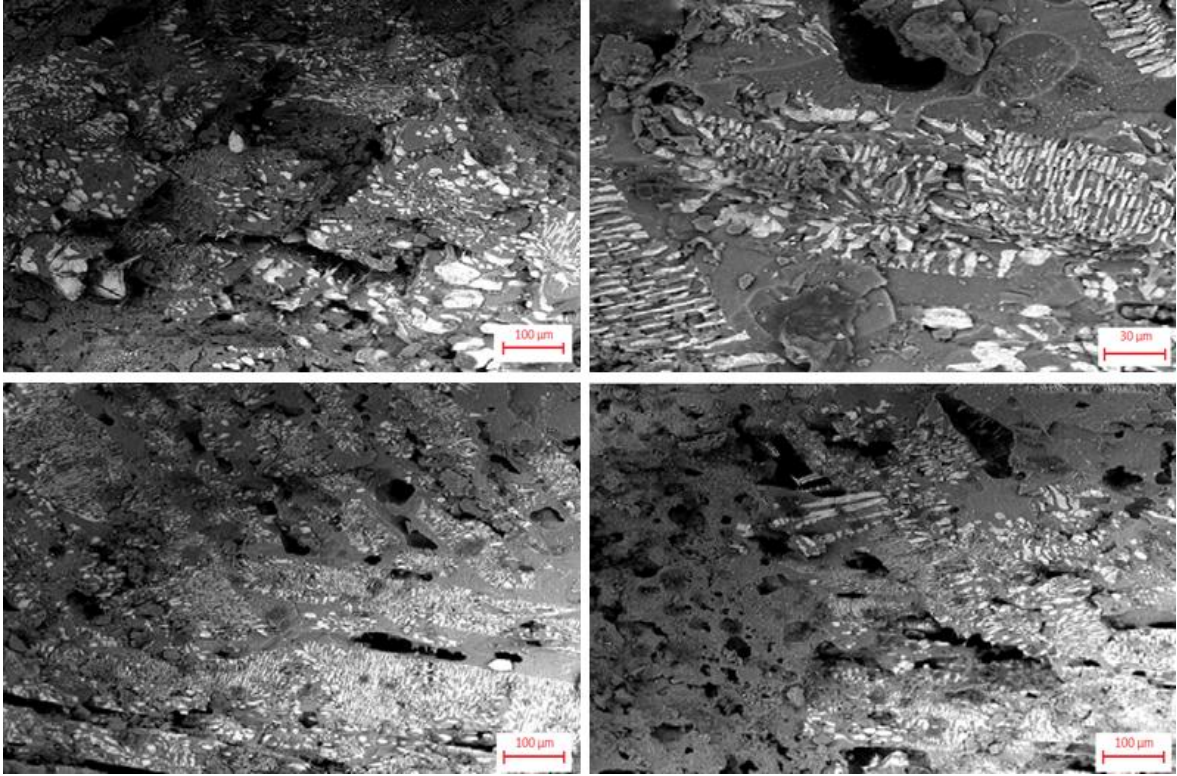
Şekil 6.7. Parametre1- Reçete 1 farklı bölgelerden alınan SEM görüntüsü



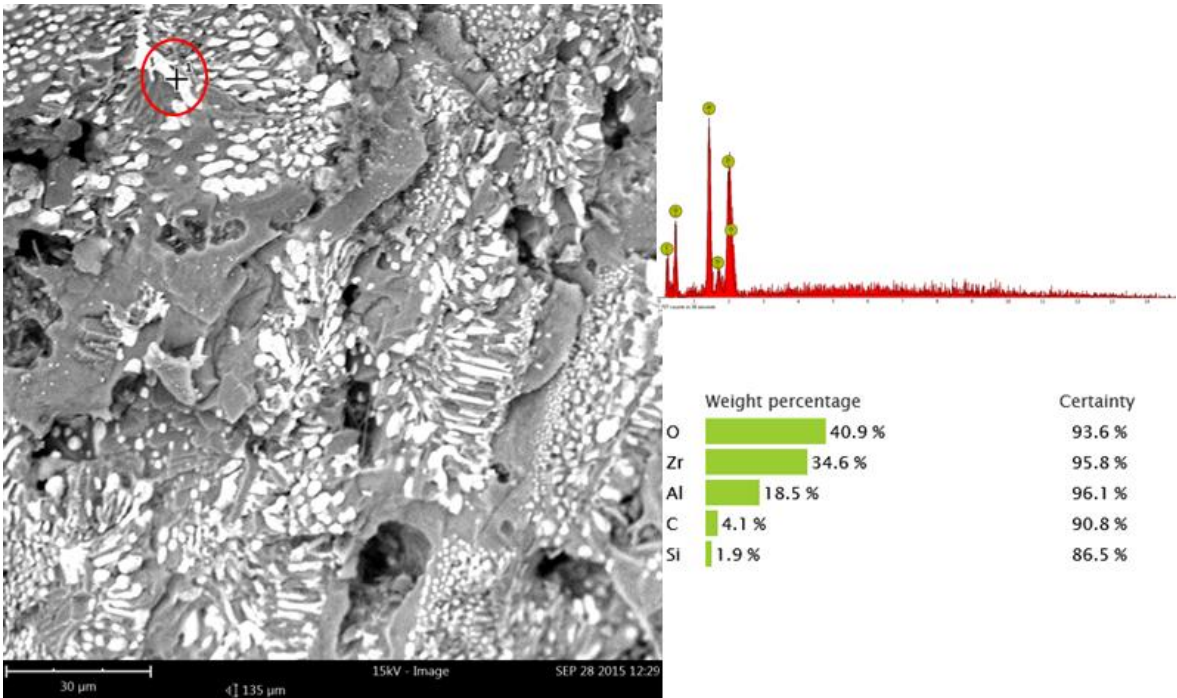
Şekil 3.8. Parametre 1-Reçete 1 farklı bölgelerden alınan temsili EDX-1 analizi



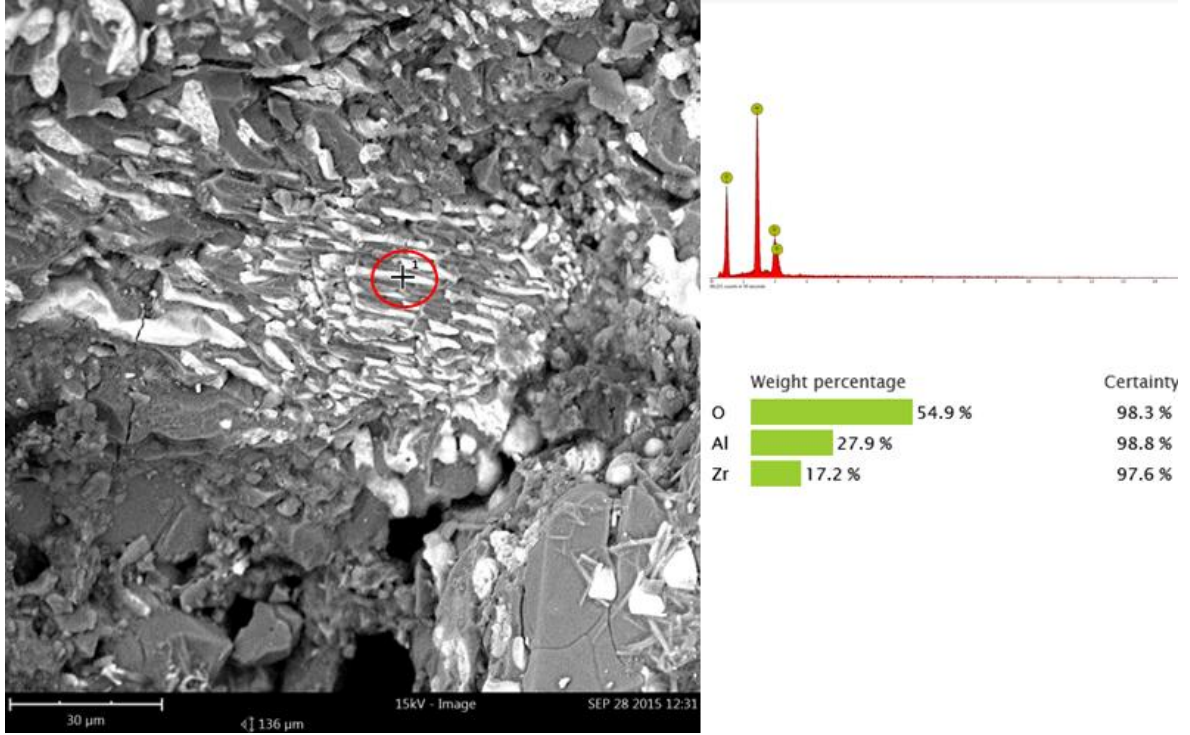
Şekil 6.9. Parametre 1-Reçete 1 EDX-2 analizi



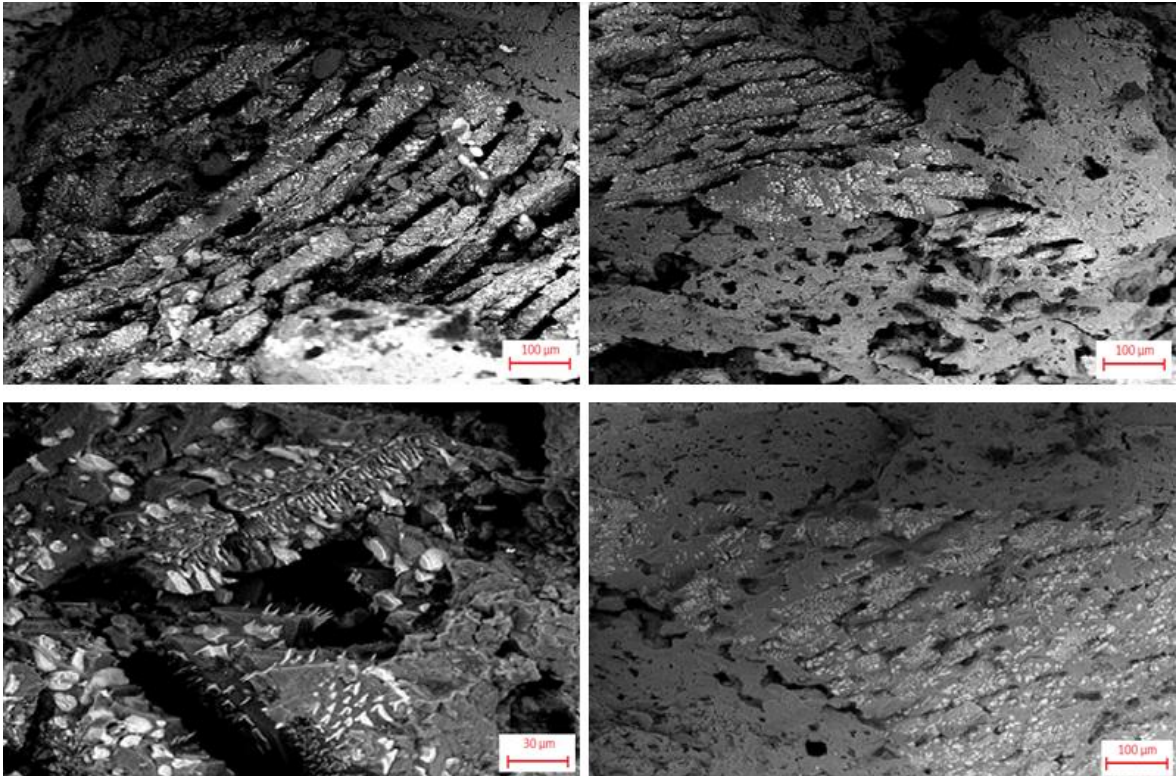
Şekil 6.10. Parametre 1-Reçete 2 farklı bölgelerden alınan SEM görüntüsü



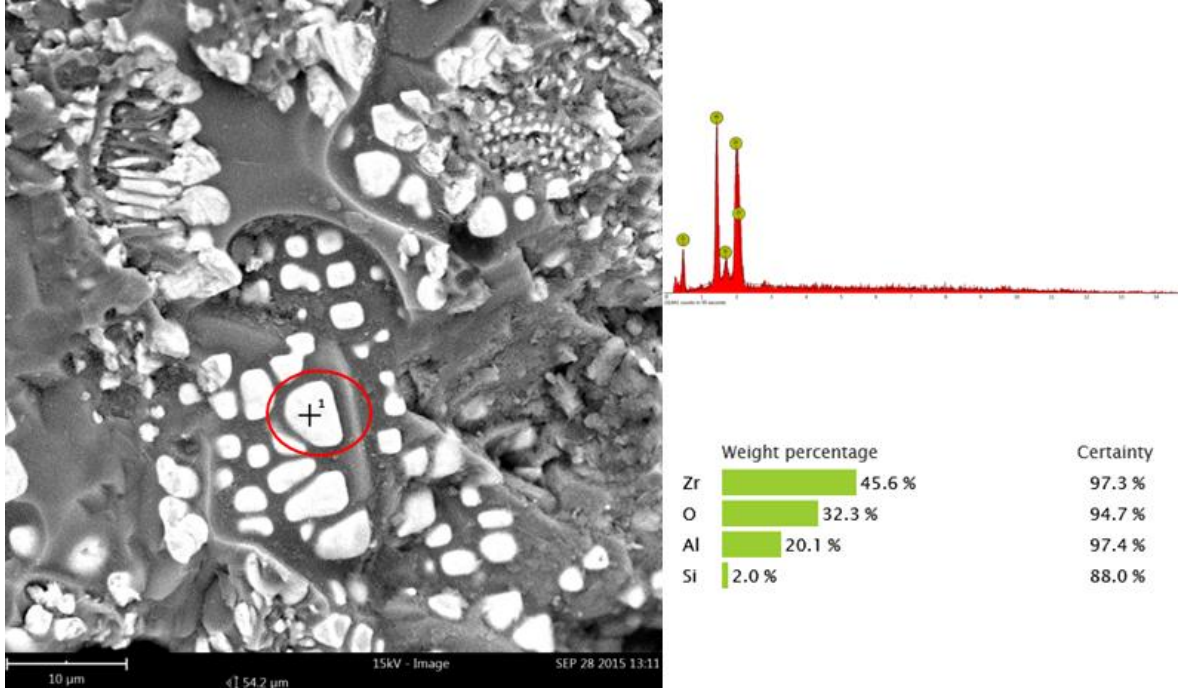
Şekil 6.11. Parametre 1-Reçete 2 EDX-1 analizi



Şekil 6.12. Parametre 1-Reçete 2 EDX-2 analizi



Şekil 6.13. Parametre 1-Reçete 3 farklı bölgelerden alınan SEM görüntüsü



Şekil 6.14. Parametre 1-Reçete 3 EDX-1 analizi

6.2.1.5. Parametre 1 kapsamında geliştirilen reçetelerin genel değerlendirme

1. Parametre sonuçları göze alındığında zirkon mullit oranının düşük kullanılması ile ürün maliyeti düşürülebileceği görülmüştür. Alınan test sonuçlarında fiziksel testler yorumlandığında hacim ağırlık, porozite ve mukavemet değerleri her üç reçetenin de birbirine yakın çıkmıştır. Isıl genleşme sonuçları yakın çıktığı için dolayısıyla ısıl şok dirençleri de birbirine yakın olacaktır. Dolayısıyla fazla zirkon mullit kullanımı maliyet artışından ziyade plaka özelliklerine ekstra bir iyileşme sağlamayacaktır. Mikroyapı analizleri ile de muadil ürünler ile benzer görüntüler elde edilmiştir. Soğuma sırasında 1 numaralı reçetenin ısıl genleşmesi %1'in üzerinde çıktığından dolayı ve bu değer literatürde bulunan değerlere göre yüksek olduğu için sonuçlar birbirine yakın olsa bile diğer parametrelerin etkisini daha net incelemek adına çalışmalara Reçete 2 ile devam edilmesine karar verilmiştir.

6.2.2. Parametre 2 (kullanılacak olan antioksidan çeşidi ve miktarı)

Parametre 2'de ulaşılması amaçlanan nokta kullanılacak olan metalik katkıların cinsi ve miktarının belirlenmesidir. Parametre 2 olarak tasarlanan reçeteler Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Parametre 2 kapsamında geliştirilen reçeteler

Hammadde	Tane Boyutu	PARAMETRE 2		
		Deneme 1 (% ağırlıkça)	Deneme 2 (% ağırlıkça)	Deneme 3 (% ağırlıkça)
Sinter Alümina	0,02 - 2,00 mm	45,00	45,00	45,00
İnce Sinter Alümina	< -325 mesh	26,00	26,00	26,00
Zirkon-Mullit	0,70 - 2,50 mm	22,50	22,50	22,50
Metalik Silis	<0,070 mm	2,00	3,00	
Metalik Alümina	< 100µm	1,00		3,00
Bor Karbür	-100 mesh	0,50	0,50	0,50
Grafit (pul)	< 100 mesh	1,00	1,00	1,00
Karbon Siyahı	Pellet	1,00	1,00	1,00
Karbon Siyahı	Öğütülmüş	0,50	0,50	0,50
Reçine	Sıvı + toz	4,25	4,25	4,25
		103,75	103,75	103,75

Parametre 1 kapsamında kullanılacak olan zirkon-mullit miktarının %22,5 olarak belirlenmesinden sonra Parametre 2 için B₄C sabit antioksidan olarak tutulmuş metalik Si ve metalik Al ile çizelgede belirtilen reçetelere uygun çalışmalar yapılmıştır. Bu reçetelerde 1 nolu reçetede, metalik Si ve Al birlikte, 2 nolu reçetede sadece metalik Si ve 3 nolu reçetede sadece metalik Al kullanılmıştır. Fiziksel testler, mikroyapı analizi sonuçları yorumlanarak bir sonraki aşama olan Parametre 3'e geçiş yapılmıştır.

6.2.2.1. Parametre 2 kapsamında gerçekleştirilen reçetelere uygulanan fiziksel test – Kimyasal Analiz Sonuçları

Uygun standartlar kullanılarak yapılan test sonuçları Çizelge 6.9 ve Çizelge 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.9. Parametre 2 kapsamında yapılan reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları

Parametre 2	Hacim Ağırlık (g/cm ³)	Porozite (%)	C.C.S (N/mm ²)
Deneme 1	3,06	15,09	131,6
Deneme 2	3,07	14,44	146,7
Deneme 3	3,10	13,22	160,1

Metalik katkıların etkilerinin görülmesi amacıyla yapılan çalışmada yoğunlukların çok fazla değişmediği, sadece metalik Al'un kullanıldığı reçete 3'de yükselme görülmüş olup bunun sonucunda soğukta basma mukavemet değerinin de arttığı tespit edilmiştir. Reçete 3'te en yüksek yoğunluk ve mukavemet değerleri elde edilmiştir.

Literatürde bakıldığında, metalik Si' in kullanıldığı çalışmalarda porozitenin arttığı ve yoğunluğun düştüğü, metalik alüminyumun kullanıldığı reçetelerde daha fazla visker oluştuğu için yoğunluğu arttığı söylenmektedir. Çünkü Al içeren bünyelerde karbür (Al₄C₃) oluşumu Si içeren bünyelere (SiC) göre daha kolaydır. Her ikisinin kullanıldığı reçetelerde (Al₄SiC₄) alüminyum ve silisyum karbür oluşmaktadır (Paul, 2014). Fakat reçetede kompozisyona göre değişiklik gösterebilir. Bazı durumlarda her iki metalin birlikte kullanıldığı durumda Si, Al metalinin karbür oluşumunu baskılayarak daha düşük miktarda visker oluşturabilir. Oluşturduğu viskerlerden dolayı Al₄SiC₄ ve Al₄C₃ viskerleri mukavemeti ve bağlı olarak mekanik özellikleri arttırmaktadır. Fakat Al metali ile oluşan karbürlerin hidrate olma özelliği SiC'e göre daha fazla olduğu için reçetede her iki metalden katkı sağlamak için iki antioksidan aynı anda ilave edilerek çalışmalara devam edilmiştir. Bu ürünlerin pişirilmesi sırasında reçeteye ilave edilen reçine sayesinde yüksek sıcaklıkta karbon bağı oluşması için tünel fırında kok atmosferinde pişirim yapılmıştır. Bu durumda karbür oluşumu daha kolay gerçekleşmektedir.

Çizelge 6.10. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait XRF analizi (% ağırlıkça)

Parametre 2	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
Reçete 1	2,26	7,0	82,6	9,0	0,3
Reçete 2	2,80	8,8	81,5	8,4	0,2
Reçete 3	2,26	2,9	88,7	7,0	0,2

Reçetelerin kimyasal analiz sonuçlarında ilave edilen metalik malzemelere göre SiO₂ ve Al₂O₃ değerlerinde değişme olmuştur, diğer yandan C miktarının XRF cihazıyla tespit edilememesinden dolayı bu değerlerde C içeriğine göre değişiklik olabilir.

6.2.2.2. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme ölçüm sonuçları

Isıl genişlemeye etkinin kullanılan zirkon mullit oranı ile daha çok ilişkili olduğu bilinmektedir. Fakat yine de kullanılan antioksidan etkisinin de incelenmesi açısından ilgili reçetelerin ısıl genleşme ölçümleri Çizelge 6.11'de görülmektedir. Reçete 1, Parametre 1'de seçilen reçete ile aynıdır ve sonuçlar birbirini desteklemektedir. Fakat aynı zirkon mullit kullanımı ile farklı antioksidanların etkisi incelenirse sadece metalik Si kullanılan reçete en düşük ısıl genleşme değerini vermiştir. Buradan yapılan yorumla ısıl şoka etkinin diğer reçetelere göre daha iyi olabileceği olabilir. Fakat her üç reçetenin de sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında kullanılabilir olduğunu göstermektedir (1000°C'de elde edilen sonuçları dikkate alınmaktadır).

Çizelge 6.11. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme değerleri

PARAMETRE 2							
Isıtma sırasında dl/L0 (%)							
Reçete adı	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Reçete 1	0,10	0,25	0,4	0,57	0,76	1,00	1,18
Reçete 2	0,11	0,26	0,42	0,58	0,77	0,98	1,18
Reçete 3	0,11	0,27	0,45	0,85	0,91	1,10	1,25
Soğutma sırasında dl/L0 (%)							
Reçete adı	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Reçete 1	0,32	0,46	0,6	0,74	0,81	0,98	1,17
Reçete 2	0,32	0,42	0,55	0,68	0,77	0,96	1,16
Reçete 3	0,36	0,5	0,66	0,81	0,87	1,03	1,22

6.2.2.3. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait faz analizi sonuçları (XRD)

Her üç reçeteye ait XRD analizleri göz önüne alındığında sadece Reçete 2'de (yalnızca %2 oranında metalik Si kullanıldığında) silis piki bulunmuştur. Diğerlerinde sadece ana fazlar olan korund, baddaleyit ve grafit pikleri görünmektedir. Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Parametre 2'ye göre geliştirilen reçetelere ait XRD sonuçları

Parametre 2	Korund (Al₂O₃)	Baddaleyit (ZrO₂)	Grafit (C)	Silis (Si)
Reçete 1	+	+	+	
Reçete 2	+	+	+	+
Reçete 3	+	+	+	

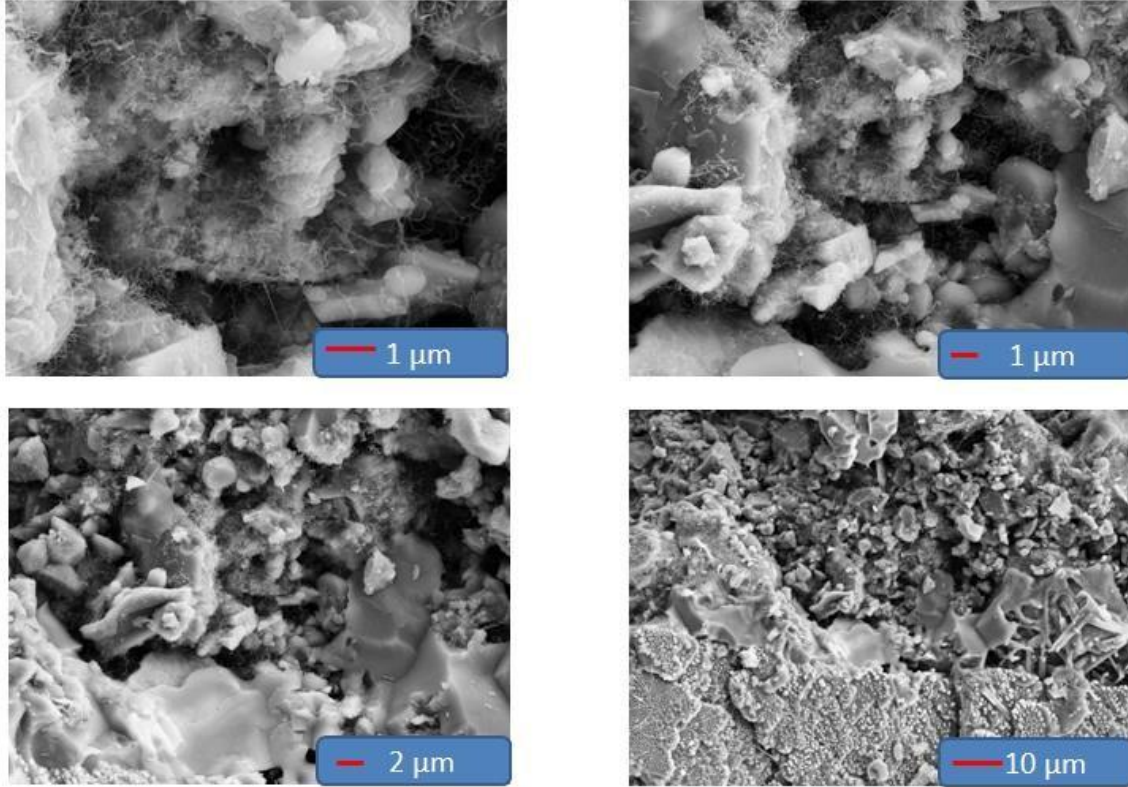
Bu sonuçlardan, literatürdeki bilgileri de doğrularak metalik silisin karbür oluşturması metalik alüminyuma göre daha zor olduğu ve reçetede metalik Si olarak kaldığı tespit edilmiştir. Faz analizleri sonucunda metalik katkılardan dolayı oluştuğu düşünülen viskerlerin tespit edilememesi, cihazın minör fazları tespit edememesi ya da background altında kalmasından dolayı açıklanabilir. Bunu doğrulamak için elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi yapılarak bu viskerlerin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 6.15-6.20).

6.2.2.4. Parametre 2 kapsamında geliştirilen reçetelere ait mikroyapı analizleri (SEM-EDX)

Mikroyapı analizlerinde üzerinde hassasiyetle durulan husus visker oluşmasının sağlanıp sağlanmadığı ve hangi reçete kullanıldığında yoğun viskerlerin oluştuğudur. Bunu sebebi antioksidan kullanımının SiC, Al₄C₃ gibi bileşikler oluşturarak karbonun oksitlenme riskini azaltmak olduğu gibi aynı zamanda bu bileşikler ile oluşturulan viskerler ile yapıya dayanım sağlamaktır. Şekil 6.15 - 6.20 arasında Parametre 2 reçetelerine ait mikroyapı görüntüleri EDX analizleri verilmiştir.

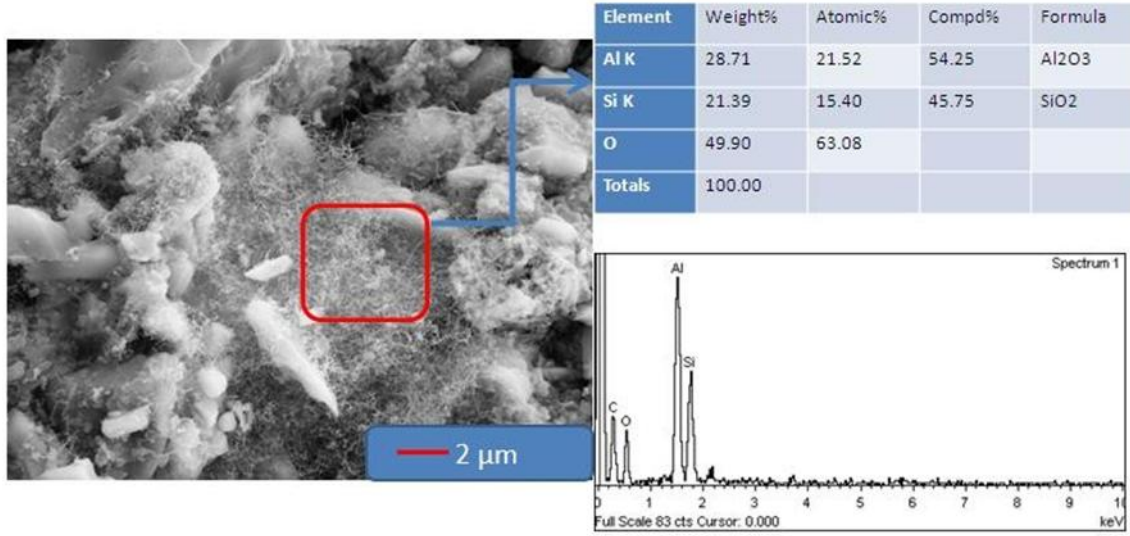
Parametre 2 kapsamında SEM analizlerinde oluşan visker yapıları ve oluşum mekanizmaları incelenmiştir. Metalik silisyum ile SiC viskerinin oluşması için SiO₂'nin karbotermal redüksiyonuyla SiC visker sentezi için genellikle Fe, Ni, Cu, Au gibi metaller kullanılmaktadır. Bu katalistler, karbotermal redüksiyon sırasında ergiyerek sıvı damlacıklar oluşturmaktadır. C ve Si içeren gazlar, bu damlacıklar üzerinde adsorbe olmakta, C ve Si sıvı içerisinde çözünmekte ve sıvı-katı arayüzeyinde çökelmektedir.

Böylece SiC visker büyümesi gerçekleşmektedir. Bu mekanizma, gaz-sıvı-katı (VLS) mekanizması olarak bilinmektedir. SiC sentezi, katalist kullanılmadan gerçekleştiğinde ise visker büyümesi gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu ilk oluşan SiC çekirdeğinin üstünde gerçekleşmektedir. Bu tür büyüme şekli ise gaz-katı (VS) mekanizması olarak literatürde yer almaktadır (Çetinkaya, 2011)



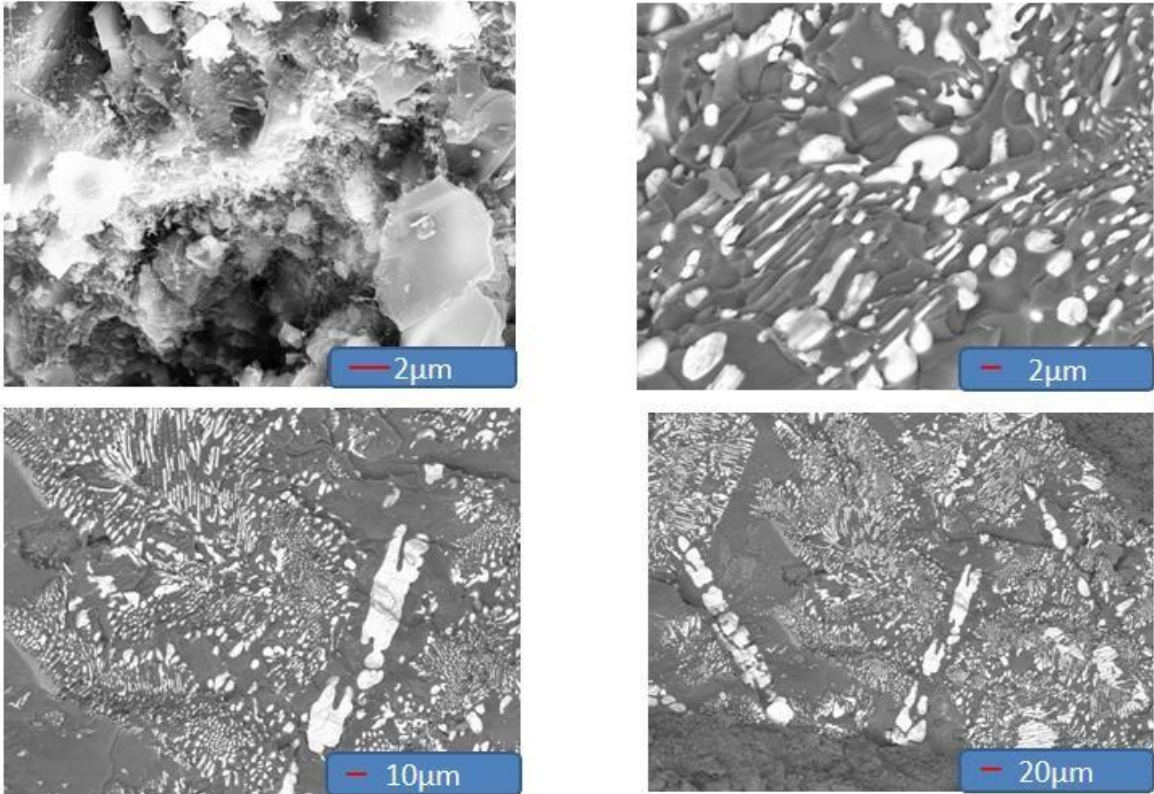
Şekil 4.15. Parametre 2 Reçete 1'den farklı büyütmelede elde edilen temsili SEM görüntüleri

% 2 Si ve % 1 metalik Al kullanıldığı 1 numaralı reçetede yoğun miktarda viskerların oluştuğu ayrıca diğer mikroyapılara benzer korund ve korund taneleri arasında gömülü zirkon taneleri görülmektedir.



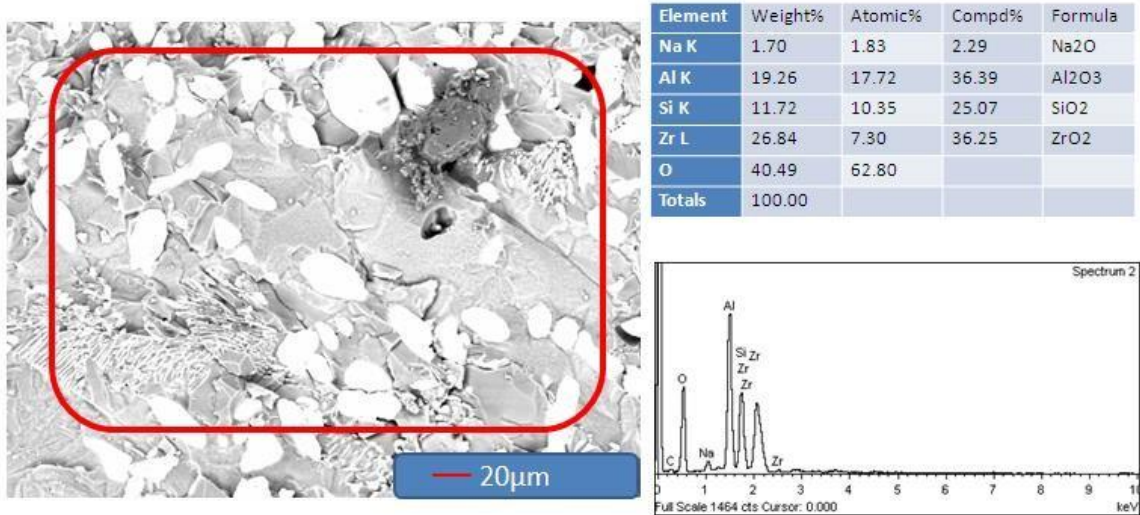
Şekil 6.16. Parametre 2-Reçete 1 bölgesel oluşan viskerlardan alınan temsili EDX analizi

EDX ile yapılan mikrokimyasal analizlerde metalik Al ve metalik Si'nin birlikte karbür fazları oluşturduğu düşünülmektedir.



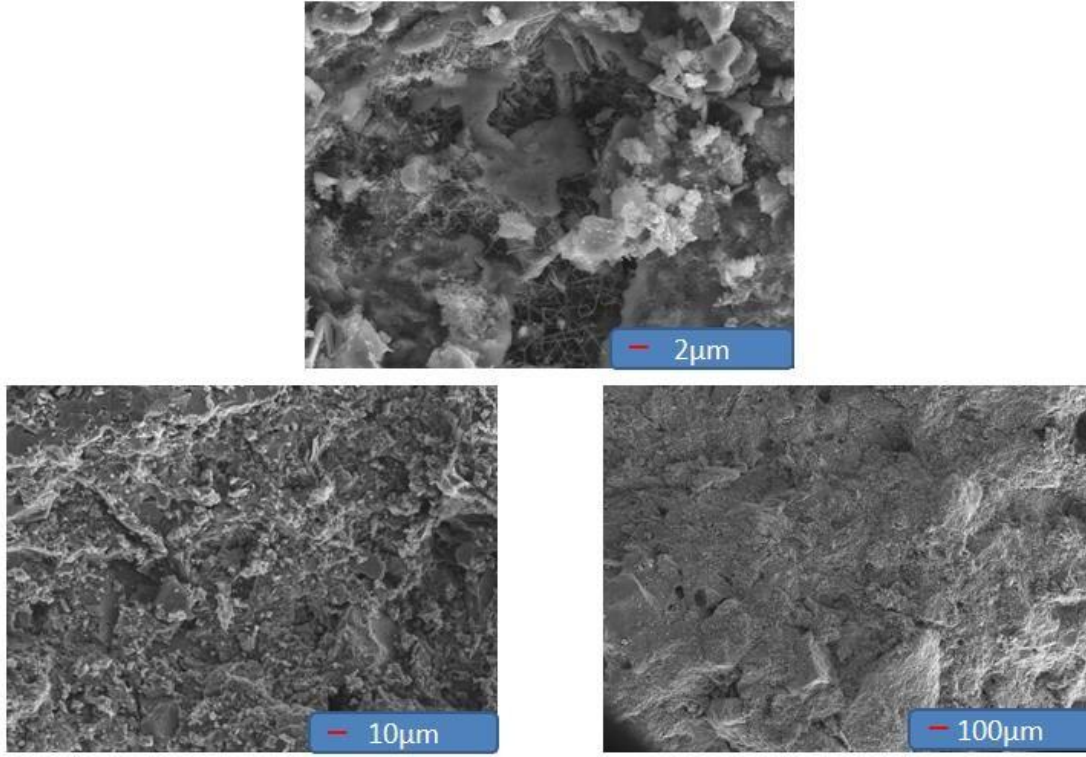
Şekil 6.17. Parametre 2-Reçete 2 mikroyapısında oluşan viskerların ve zirkon fazının matris içinde dağılımını gösteren temsili SEM görüntüsü

Sadece metalik silisyumun kullanıldığı 2 numaralı reçetede her iki metalin kullanıldığı reçeteye göre daha az visker oluşumunun meydana geldiği ve SEM görüntülerindeki yüksek kontrasta sahip alanların zirkon taneleri, diğer alanların ise alümina taneleri olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde zirkon tanelerinin atom ağırlıklarının yüksek olması kontrastın fazla olmasını sağlamakta ve daha beyaz görüntüler elde edilmektedir. Zirkon mullit, 3000°C dolaylarında ergime (füzyon) tepkimesi ile $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ve korund (Al_2O_3) reaksiyonu sonucu gerçekleşip zirkonya ve silisin ayrılarak alümina ve silis arasında mullit fazının oluşması neticesinde elde edilir. Mullitin ergime noktası 1890°C ve zirkonyanın ergime noktası 2700°C olduğu için bu fazlar birbirinden ayrılırken baddaleyit önce ayrılarak sinter alümina etrafında toplanmakta arkasından mullit yapıya sonradan yerleşmektedir.



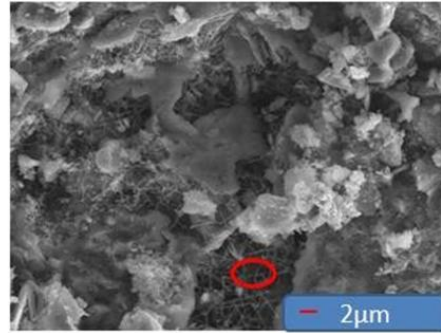
Şekil 6.18. Zirkon-mullit ve tabular alümina tanelerinin mikroyapıda dağılımını gösteren temsili SEM görüntüsü ve bu tanelerden alınan EDX analizi

Genel mikrokimyasal analizi de bu durumu teyit etmekte olup ilave edilen hammadde oranları EDX sonuçlarında görülmektedir.

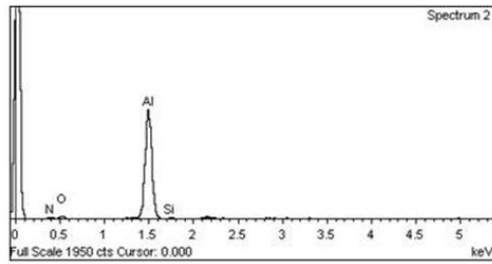


Şekil 6.19. Parametre 2 reçete 3'e ait temsili SEM görüntüleri

Sadece metalik alüminyumun kullanıldığı 3 numaralı reçetede, yoğun miktarda oluşmuş Al_4C_3 viskerleri görülmektedir.



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	51.68	39.04	97.64	Al_2O_3
Si K	1.10	0.80	2.36	SiO_2
O	47.22	60.16		
Totals	100.00			



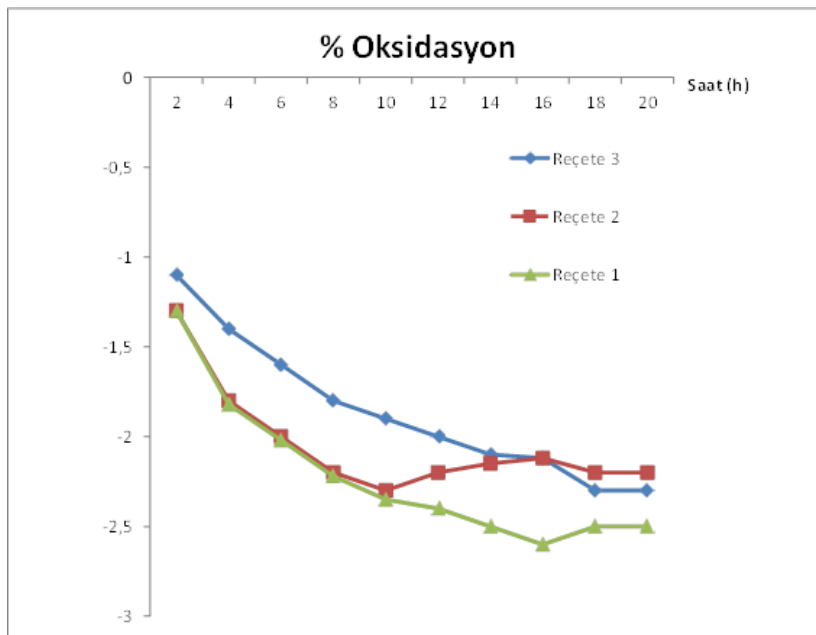
Şekil 6.20. Oluşan viskerlardan alınan EDX analizi

Alınan görüntüler incelendiğinde en çok visker oluşumunun Reçete 1’de diğer bir deyişle her iki antioksidanın kullanıldığı durumda elde edilmiştir.

Literatürden yapılan araştırmaya göre alüminyum karbür (Al_4C_3) oluşumu kolay hidrate olmasından dolayı metalik Si daha çok tercih edilmektedir. Bununla birlikte metalik Al eklenmesi SiC oluşumunu desteklemekle birlikte metalik Si eklenmesi de Al_4C_3 oluşumunu bastırmaktadır (Hamamoto vd., 2012). Al_4C_3 oluşum sıcaklığı $1000^\circ C$ civarında başlamaktadır. Bu nedenle $1000^\circ C$ üzerinde pişirim sıcaklığı uygulanacaksa metalik Al kullanımına dikkat edilmelidir. Metalik Si kullanımı literatürde geniş yer kapladığından, yapıda SiC oluşmasını sağlayıp aşınma direncini arttıracığı düşünüldüğünden ve farklı pişirim sıcaklıkları da deneneceğinden ayrıca her iki antioksidanın kullanıldığı reçetede visker oluşumlarının arttığı gözlemlendiğinden Reçete 1 ile Parametre 3’e geçilmesine karar verilmiştir.

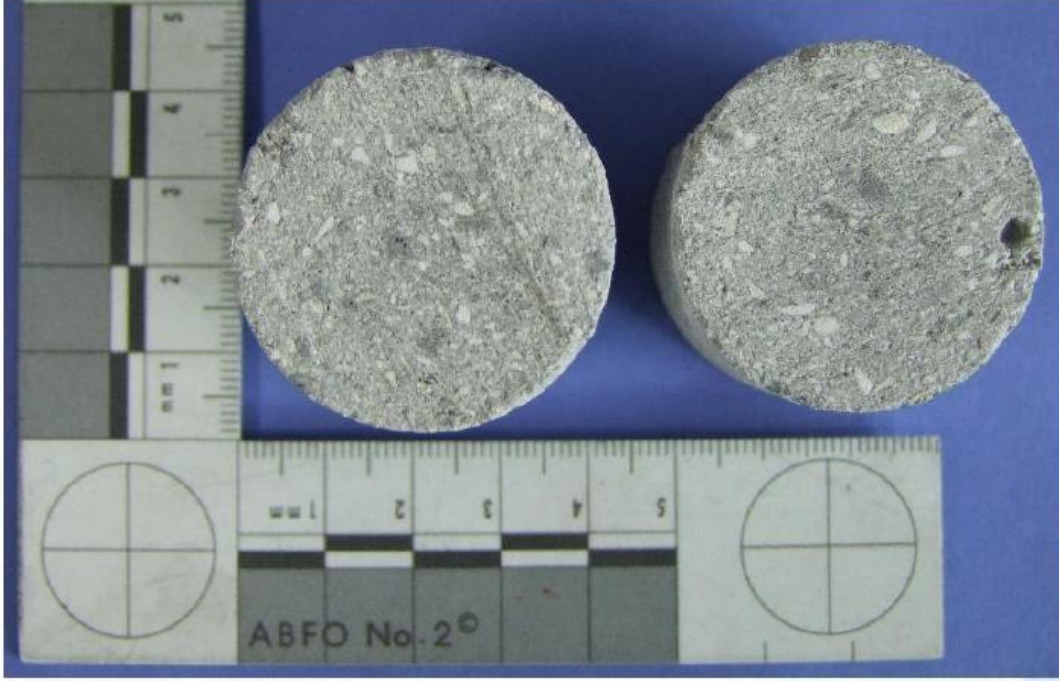
6.2.2.5. Parametre 2kapsamında geliştirilen reçetelere ait oksidasyon testi

Kullanılan antioksidanların karbonun oksitlenmesine etkisini görmek için ağırlık kayıpları referans alınarak malzemelerin ne kadar oksitlendiği ölçülmüştür. Çıkan sonuçların grafiği ise Şekil 6.21’de verilmiştir.

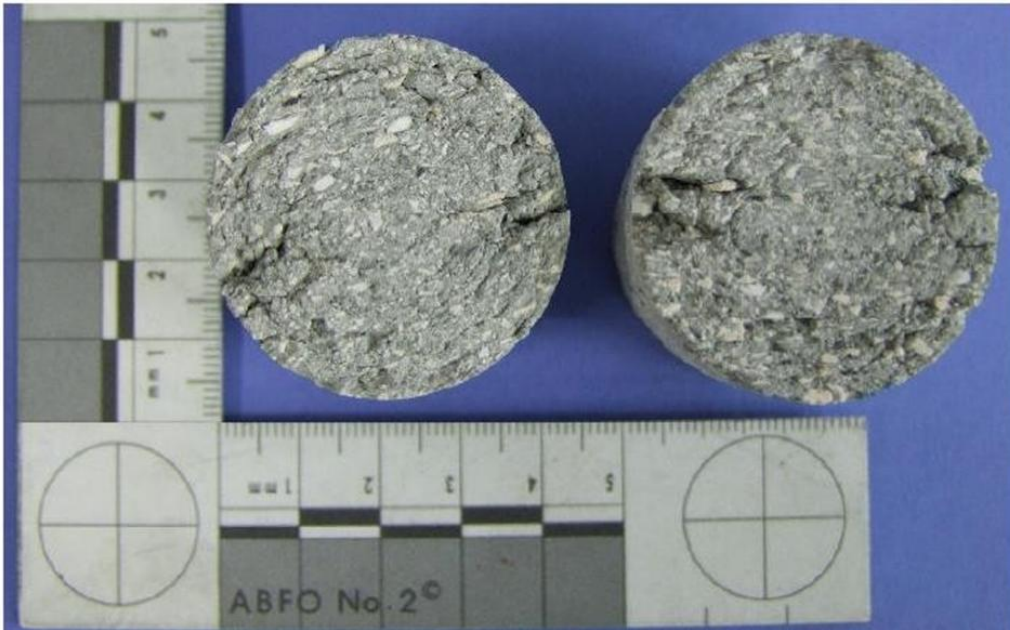


Şekil 6.21. Oksidasyon testi (% ağırlık kaybı)

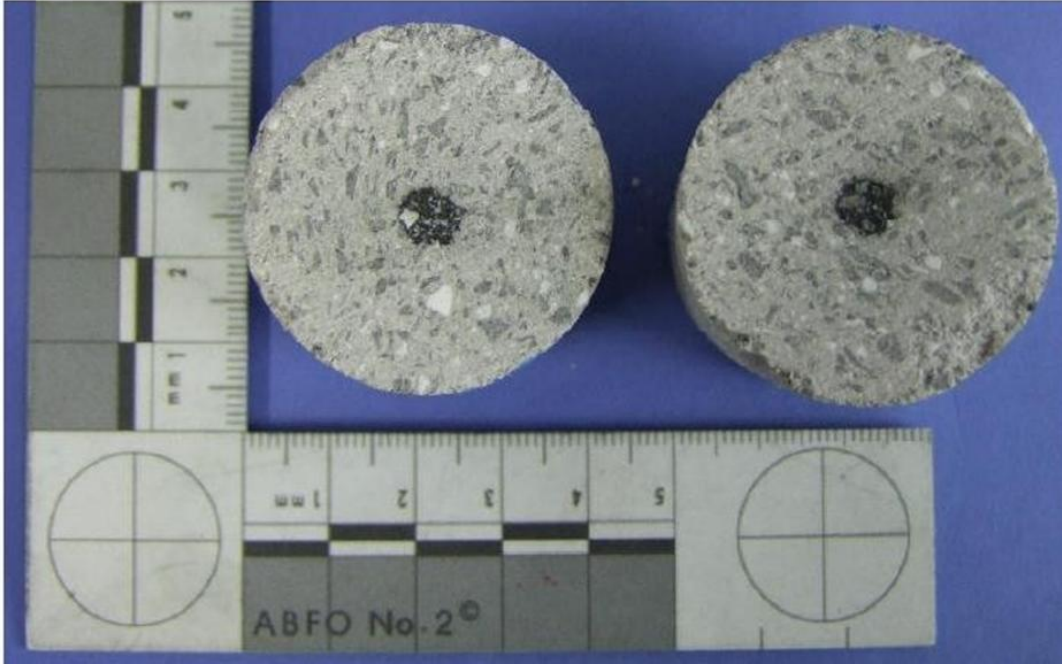
Bu grafiğe göre sadece metalik Al kullanılan reçetede oksidasyon hızı yavaş ve ağırlık kaybı en düşük gözükmektedir. Metalik Si kullanımı oksidasyon hızını ve miktarını arttırmıştır. Şekil 6.23'de görüldüğü üzere sadece metalik Si kullanımı ile test sonrası reçetede de tahribat fazla gözükmektedir.



Şekil 6.22. Reçete 1'in oksidasyon testi sonrası görüntüsü



Şekil 6.23. Reçete 2'nin oksidasyon testi sonrası görüntüsü



Şekil 6.24. Reçete 3'ün oksidasyon testi sonrası görüntüsü

Şekil 6.22-6.24'de verilen görüntüler incelendiğinde metalik alüminyumun kullanım sonrasında hala yapıda karbonun kaldığı görülmektedir. Dolayısıyla en iyi sonucu metalik Al vermiştir. Fakat alüminyum karbürün kolay hidrate olmasından dolayı her ikisinin kullanıldığı reçete üzerinde çalışılmasına karar verilmiştir. Literatür araştırmalarında da optimum sonuçların Al+Si kombinasyonu ile elde edildiği tespit edilmiştir (Paul, 2014). Oksidasyon direnci karbür oluşumunun artmasıyla artmaktadır. Dolayısıyla metalik Al'nin oluşturduğu viskerlardan dolayı bu reçetelerde oksidasyon direnci daha yüksektir.

6.2.2.6. Parametre 2 kapsamında geliştirilen reçetelerin genel değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalar neticesinde tüm testler kendi içlerinde değerlendirildiğinde birbirlerine göre üstün ve zayıf olunan noktalar belirlenmiştir.

Fiziksel testler göz önünde bulundurulduğunda sadece metalik Al'nin kullanıldığı Reçete 3'te diğerlerine göre daha yüksek hacim ağırlık ve C.C.S değerleri elde edilirken diğerlerinde elde edilen sonuçlar da karbon bağlı AZS sürgü plakası için kabul edilebilir değerler aralığındadır. Metalik Al içeren numunenin daha yüksek sonuçlar vermesi kullanılan grafit ile tepkimeye girmesi ve bağ yapma eğiliminin daha fazla olmasından dolayı yapıya daha mukavim hale getirmesiyle açıklanabilir. Bunun yanı sıra

mikroyapı incelemesinde elde edilen SEM görüntülerinde her iki antioksidan kullanıldığında daha fazla visker oluşturduğu görülmüştür. Oksidasyon incelemesinde ise en yavaş oksitlenen reçetenin yine sadece metalik Al kullanılan reçete olduğu görülmüştür. Her iki metalin birlikte kullanıldığı durumda numunelerin metalik Si' ye daha az oksitlendiği görüntülerden anlaşılmaktadır. Isıl genleşme ölçümlerinde ürünlerin birbirine benzer değerlere sahip olduğu sadece küçük bir farkla 2 numaralı reçetesinin daha düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla ısıl şoka dayanımın yüksek olması beklenmektedir. Ürünlerin fiziksel, mekanik ve mikroyapısal özelliklerinden yola çıkılarak Parametre 2 ve reçete 1 ile farklı karbon ilavelerinin etkisinin incelendiği Parametre 3'e geçilmesine karar verilmiştir.

6.2.3.Parametre 3 (kullanılacak karbon çeşidi ve miktarı)

Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçeteler ile ulaşılması amaçlanan husus kullanılacak olan karbon kaynaklarının cinsi ve miktarının belirlenmesidir. Parametre 3 olarak tasarlanan reçeteler Çizelge 6.13'de verilmiştir.

Çizelge 6.13. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçeteler

		PARAMETRE 3		
Hammadde	Tane Boyutu	Deneme 1 (% ağırlıkça)	Deneme 2 (% ağırlıkça)	Deneme 3 (% ağırlıkça)
Sinter Alümina	0,02 - 2,00 mm	45,00	45,00	45,00
İnce Sinter Alümina	< -325 mesh	26,00	26,00	26,00
Zirkon-Mullit	0,70 - 2,50 mm	22,50	22,50	22,50
Metalik Silis	<0,070 mm	2,00	2,00	2,00
Metalik Alümina	< 100µm	1,00	1,00	1,00
Bor Karbür	-100 mesh	0,50	0,50	0,50
Grafit (pul)	< 100 mesh	1,00	2,00	
Karbon Siyahı	Pellet	1,00		2,00
Karbon Siyahı	Öğütülmüş	0,50	0,50	0,50
Reçine	Sıvı + toz	4,25	4,25	4,25
		103,75	103,75	103,75

Literatür bilgileri araştırılarak ve karbon içeren tuğlalarda mevcut tecrübelerine dayanarak karbon miktarı düşük tutulduğu takdirde yoğunluğun düştüğü bilinmektedir. Bu nedenle miktar olarak % 2 karbon miktarı seçilerek türleri arasında farklı çalışmalar yapılarak sonuçları yorumlanmıştır.

6.2.3.1. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait fiziksel test – kimyasal analiz sonuçları

Uygun standartlar kullanılarak yapılan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.14 ve Çizelge 6.15’de verilmiştir.

Çizelge 6.14. Parametre 3 kapsamında gerçekleştirilen reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları

Parametre 3	Hacim Ağırlık (g/cm³)	Porozite (%)	C.C.S (N/mm²)
Reçete 1	3,04	17,05	123,2
Reçete 2	3,09	14,82	140,0
Reçete 3	3,08	15,81	133,8

Reçete 1, Parametre 2-Reçete 1 ile aynı reçetedir. Aynı şekilde Parametre 1-Reçete 2 ile de aynı reçetedir. Sonuçlar genel aralıkları birbirine benzerlik gösterdiği için ve sürgü plakasından beklenen hedeflenen aralıklarda olduğu için Parametre içinde reçeteler arası seçim yapmada kesin bir ölçüt niteliği taşımamaktadır. Bu nedenle fiziksel test sonuçları değerlendirmesi ile hepsinin sonuçları kullanıma uygundur.

Soğukta basma mukavemetinin yüksek çıkmasının nedeni, plaka grafitin kullanılmasıyla matriste kayma etkisi yaptığı için mekanik mukavemet yüksek çıkmaktadır. Bunun dışında karbon siyahına göre yoğunluğu da arttırmaktadır (Paul, 2014).

Çizelge 6.15. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçete çalışmalarında elde edilen XRF analizi

Parametre 3	L.O.I	SiO₂	Al₂O₃	ZrO₂	Fe₂O₃
Reçete 1	2,55	7,42	84,0	6,9	0,1
Reçete 2	1,70	7,13	82,2	7,7	0,1
Reçete 3	1,90	5,34	85,8	7,7	0,1

Kimyasal analiz sonuçlarında önemli bir farklılık tespit edilmemiştir. Daha öncede belirtildiği üzere karbon miktarının belirlenememesinden dolayı ateş zayıatları karbon açısından yorum yapılmasını engellemektedir.

6.2.3.2. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait ısıl genleşme testi sonuçları

1000°C’de test sonuçları karşılaştırıldığında en düşük ısıl genleşme değerine sahip olan reçete 3’tür. Sıcaklığa bağlı olarak ısıl genleşme değerleri Çizelge 6.16’de verilmektedir.

Çizelge 6.16. Parametre 3 ısıl genleşme değerleri

PARAMETRE 3							
Isıtma sırasında dl/L0 (%)							
Reçete adı	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Reçete 1	0,1	0,25	0,41	0,58	0,78	1,16	1,31
Reçete 2	0,1	0,26	0,42	0,58	0,79	1,17	1,34
Reçete 3	0,1	0,26	0,42	0,58	0,77	1,1	1,24
Soğutma sırasında dl/L0 (%)							
Reçete adı	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Reçete 1	0,40	0,54	0,69	0,84	0,93	1,12	1,31
Reçete 2	0,41	0,54	0,69	0,84	0,95	1,14	1,33
Reçete 3	0,31	0,44	0,59	0,74	0,84	1,03	1,23

6.2.3.3. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait faz analizi sonuçları (XRD)

Parametre 3’e ait faz analizleri sonuçları Çizelge 6.17’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre Reçete 1 ve 2’de yalnızca korund ve badaleyit fazına rastlanırken Reçete 3’te bu fazlara ek olarak SiC de saptanmıştır.

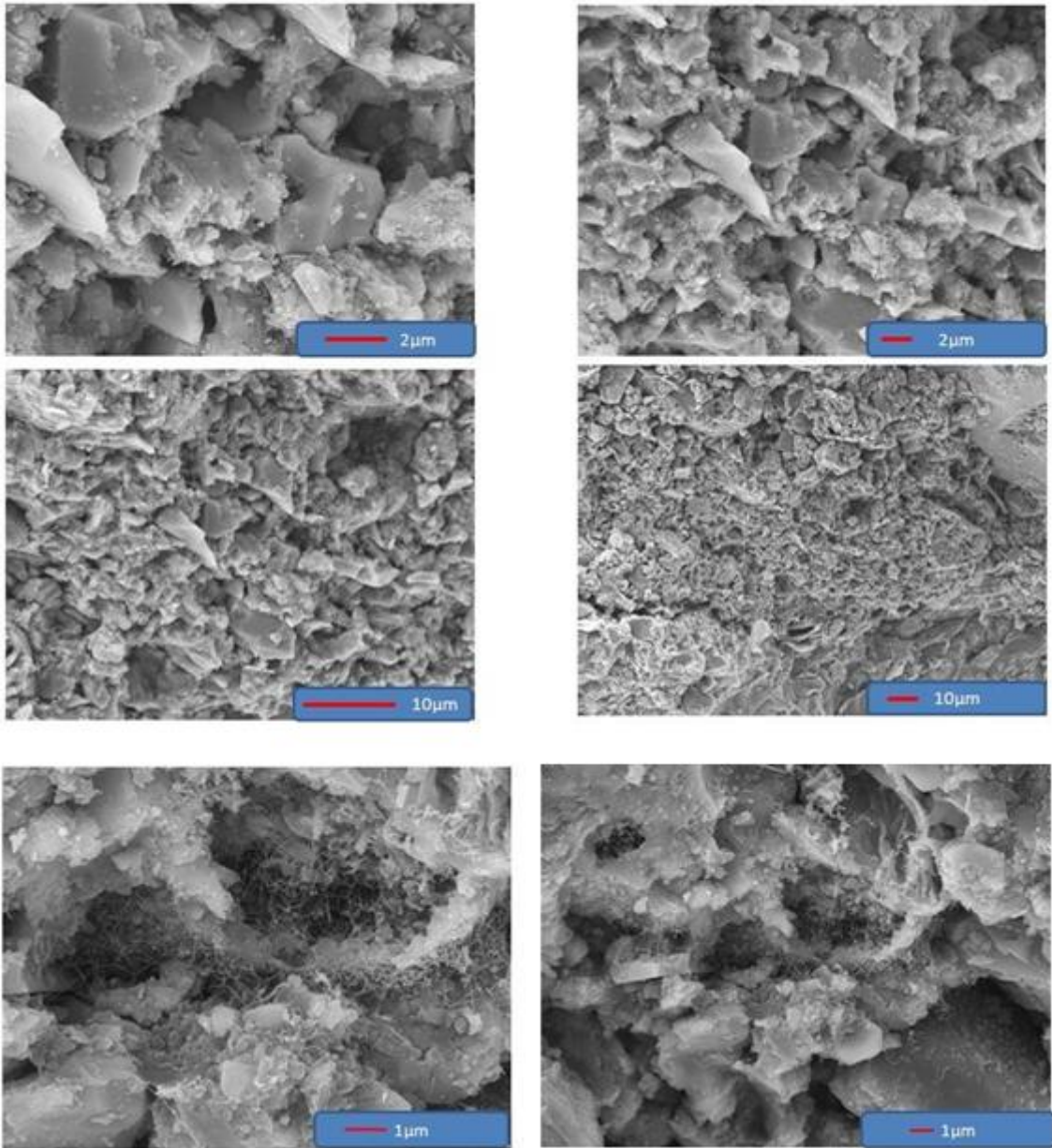
Çizelge 6.17. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait elde edilen XRD sonuçları

Parametre 3	Korund (Al₂O₃)	Baddaleyit (ZrO₂)	Silisyum Karbür (SiC)
Reçete 1	+	+	
Reçete 2	+	+	
Reçete 3	+	+	+

Reçetelerin faz analiz sonuçlarına bakıldığında, temel hammadde ilavelerinden dolayı korund ve baddaleyit fazları çıkması normal olup metalik silisyumun karbon siyahı ile reaksiyonunun plaka grafitte göre daha kolay olmasından dolayı SiC fazının oluştuğu düşünülmektedir.

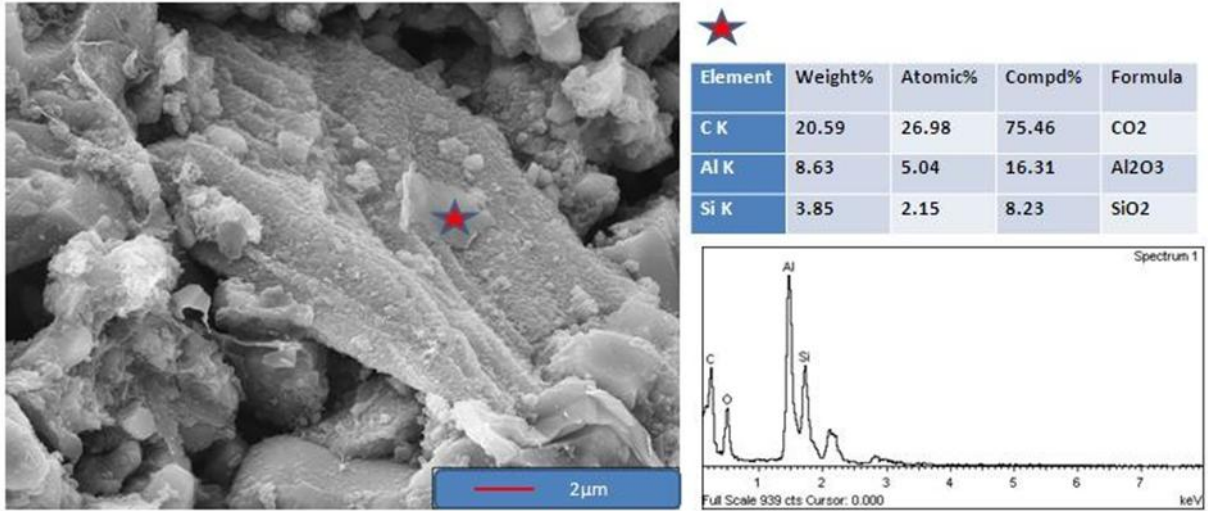
6.2.3.4. Parametre 3 kapsamında geliştirilen reçetelere ait mikroyapısal analizleri (SEM-EDX)

Mikroyapı analizleri incelendiğinde grafit ve karbon siyahının yapı içerisindeki durumları gösterilmiştir. Kullanılan miktarların düşük olmasına rağmen SEM ile farklı büyütme kullanılarak grafit ve karbon siyahının mikroyapıdaki mevcudiyeti incelenmiştir. Reçetelere göre elde edilen temsili görüntüleri Şekil 6.25 - 6.30 arasında verilmiştir.

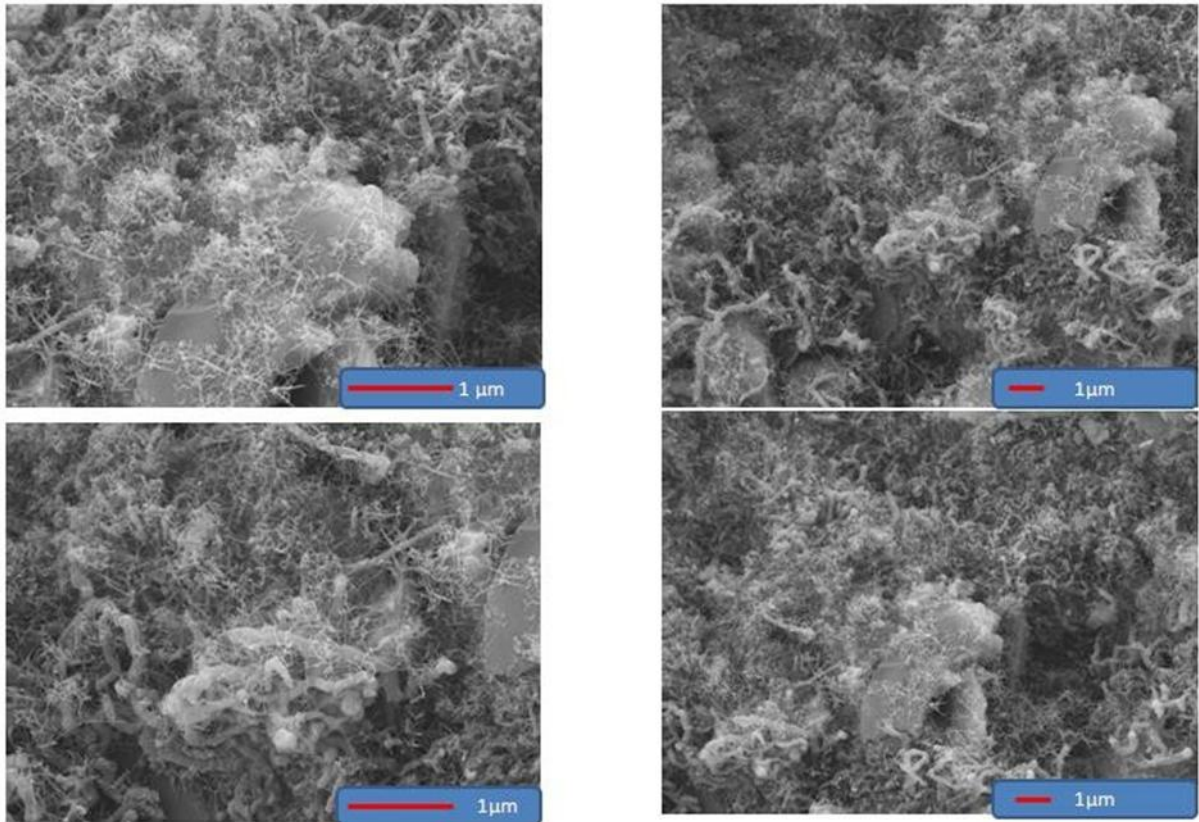


Şekil 6.25. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 1'in ait farklı büyütme altında elde edilen temsili SEM görüntüleri

Mikroyapı analizlerinde alümina taneleri içerisinde gömülü olan zirkon taneleri ve fiber görünümlü viskerlerin yoğun olduğu görülmektedir.



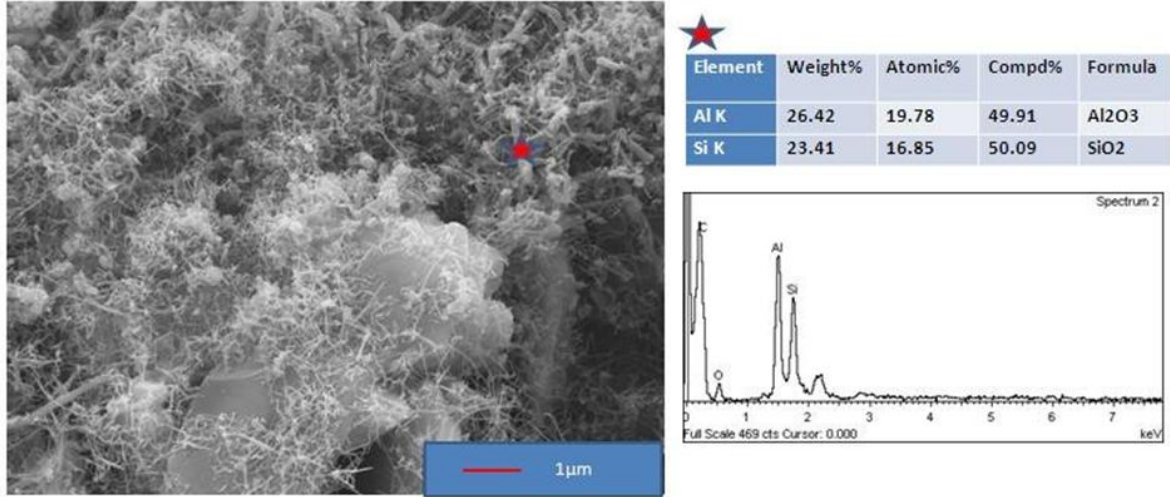
Şekil 6.26. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 1'e ait temsili EDX analizi



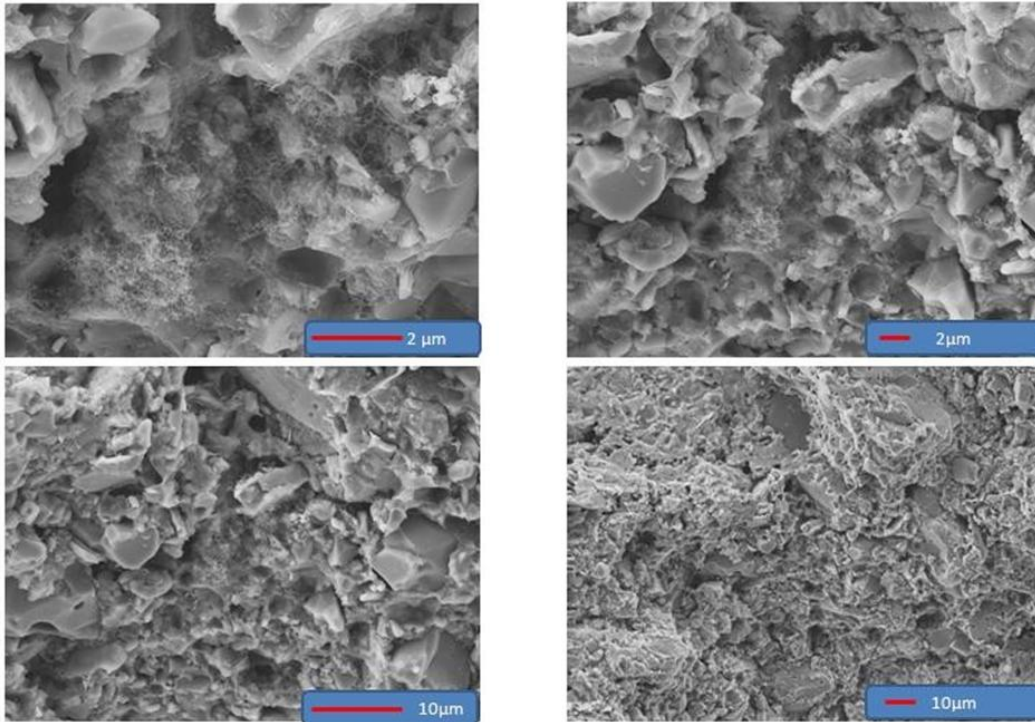
Şekil 6.27. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 2'den farklı büyütme altlarında alınan SEM görüntüleri

Reçete 2'de sadece pul grafitin kullanılmasıyla viskerlerin çok yoğun olduğu görülmüştür. Mevcut literatür içerisinde tespit edilmiş olup deneme sonuçlarında ve mikroyapısal analizler ile desteklenmiştir. Plaka grafitin reaktivitesinden dolayı visker oluşumunu arttırdığı ve bağlı olarak mekanik mukavemeti de arttırdığı görülmektedir.

Mukavemet artışı sadece karbon kaynağıyla değil, aynı zamanda metalik katkıya da bağlıdır. Dolayısıyla ilave edilen karbon kaynakları karbür oluşumu için çekirdekleştirici etki yaparak mekanik özelliklere katkı sağlamaktadır.

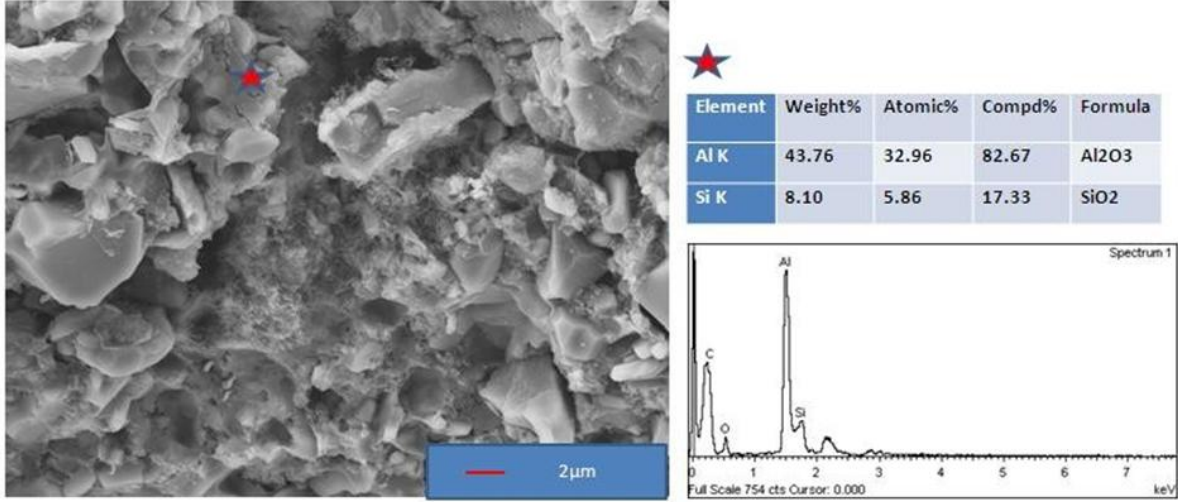


Şekil 6.28. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 2'ye ait temsili EDX analizi



Şekil 6.29. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 3 farklı büyütmeledeki SEM görüntüleri

Sadece karbon siyahının reçeteye ilave edilmesiyle elde edilen mikroyapı görüntülerinde diğer reçetelerde olduğu gibi yoğun bir visker oluşumu gözlenmemiştir. Bundan dolayı pilot ölçekli denemesi yapılacak olan çalışmada hem plaka grafit, hem de karbon siyahı kullanılmıştır.



Şekil 6.30. Parametre 3 kapsamında geliştirilen Reçete 3'e ait temsili EDX analizi

6.2.3.5. Parametre 3 kapsamında gerçekleştirilen reçetelere ait toplam karbon miktarı ölçüm sonuçları

ISO 21068-2 standardına göre test DIFK'te yaptırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.18'de verilmiştir.

Çizelge 4. Parametre 3 kapsamında gerçekleştirilen reçetelere ait toplam karbon miktarları

Parametre 3	C (toplam) [%ağırlıkça]
Reçete 1	4,36
Reçete 2	3,90
Reçete 3	4,00

Reçete 1'de en yüksek karbon miktarı tespit edilmiştir. Reçete 2'de plaka grafitin reaktivitesinin yüksek olmasından dolayı metalik Al ve metalik Si ile daha kolay reaksiyona girerek karbür oluşturmaktadır. Karbon siyahının reaktivitesi daha düşük olduğu için reaksiyona giren miktar daha azdır.

6.2.3.6.Parametre 3 kapsamında gerçekleştirilen reçetelere ait genel değerlendirme

Parametre 3 reçetelerinde elde edilen fiziksel, mekaniksel ve mikroyapı görüntülerinde karbon kaynağının önemli olduğu reaktivitesi fazla olan bir kaynak kullanıldığında visker oluşumunun arttığı görülmüştür. Plaka grafitin kullanılmasıyla elde edilen reçetelerde çok fazla visker oluşumu tespit edilmiş olup bu reçetede soğukta basma mukavemetinin arttığı görülmektedir. Grafitin pul yapısı ve katmanları arasında güçlü bağların oluşması elastik modülünün oldukça yüksek olmasına sağlamaktadır. Elastik modülünün yüksek olması sebebiyle özellikle büküldüğü zaman kırılmadan önce esnemesine ve plastik bir deformasyon oluşur (Rand vd., 2004). Bu sebeple sadece grafit kullanılan Reçete 2’de soğukta basma mukavemet değerleri yüksek çıktığı düşünülmektedir. Grafitin visker oluşumu ve mekanik özelliklere katkı sağlamasının yanı sıra karbon siyahının da dolgu malzemesi görevi gördüğü ve oksidasyon direncinin grafitte göre daha iyi olması sebebiyle (Shikano, 1998) nihai ürünün elde edileceği reçetede Reçete 1’in kullanımına karar verilmiştir.

6.2.4.Nihai ürün deneysel çalışmaları

Belirlenen 3 adet parametre altında üçer adet reçetenin fiziksel, kimyasal, minerolojik ve ısıl testlerinden alınan neticelere göre bir adet nihai reçete belirlenmiştir. Belirlenen bu reçete Çizelge 6.19’da tekrar verilmiştir.

Çizelge 6.19. Parametreler sonucu belirlenen nihai ürün reçetesi

		Nihai Reçete
Hammadde	Tane Boyutu	%
Sinter Alümina	0,02 - 2,00 mm	45,00
İnce Sinter Alümina	< -325 mesh	26,00
Zirkon-Mullit	0,70 - 2,50 mm	22,50
Metalik Silis	<0,070 mm	2,00
Metalik Alümina	< 100µm	1,00
Bor Karbür	-100 mesh	0,50
Grafit (pul)	< 100 mesh	1,00
Karbon Siyahı	Pellet	1,00
Karbon Siyahı	Öğütülmüş	0,50
Reçine	Sıvı + toz	4,25
		103,75

6.2.4.1. Nihai ürün reçetesi ile elde edilen fiziksel test – kimyasal analiz sonuçları

Çizelge 6.20 - 6.21’de nihai ürün reçetesi ile elde edilmiş değerler verilmiştir.

Çizelge 6.20. Nihai reçeteye göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen fiziksel test ortalama sonuçları

Nihai Reçete	Hacim Ağırlık (g/cm³)	Porozite (%)	C.C.S (N/mm²)
Ortalama	3,11	11,88	184,2

Çizelge 6.21. Nihai reçeteye göre yapılan reçete çalışmalarında elde edilen XRF analizi (% ağ.)

Nihai Reçete	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
Ortalama	3,67	9,19	81,50	7,39	0.09

Tez deneysel çalışma başlangıcında hedeflenen değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Tüm değerler reçine emdirme ve koklaşma öncesi değerleridir.

6.2.4.2. Nihai ürün ısıl genleşme ölçüm sonuçları

Çizelge 6.22’de nihai ürün reçetesi ile elde edilmiş değerler verilmiştir.

Çizelge 6.22. Nihai ürün ısıl genleşme değerleri (ortalama)

Nihai ürünün ısıl genleşme katsayı değerleri							
Isıtma sırasında dI/L0 (%)							
Nihai Ü.	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Reçete 1	0,21	0,34	0,49	0,64	0,76	0,95	1,14
Soğutma sırasında dI/L0 (%)							
Nihai Ü.	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Reçete 1	0,09	0,24	0,39	0,55	0,69	0,88	1,12

Yapılan parametre çalışmalarında olduğu gibi literatürde bulunan sonuçlar ile paralellik gösteren sonuçlar elde edilmiştir. Üç adet yapılan testin ortalama sonuçları çizelgede verilmiştir.

6.2.4.3. Nihai ürün faz analizi sonuçları (XRD)

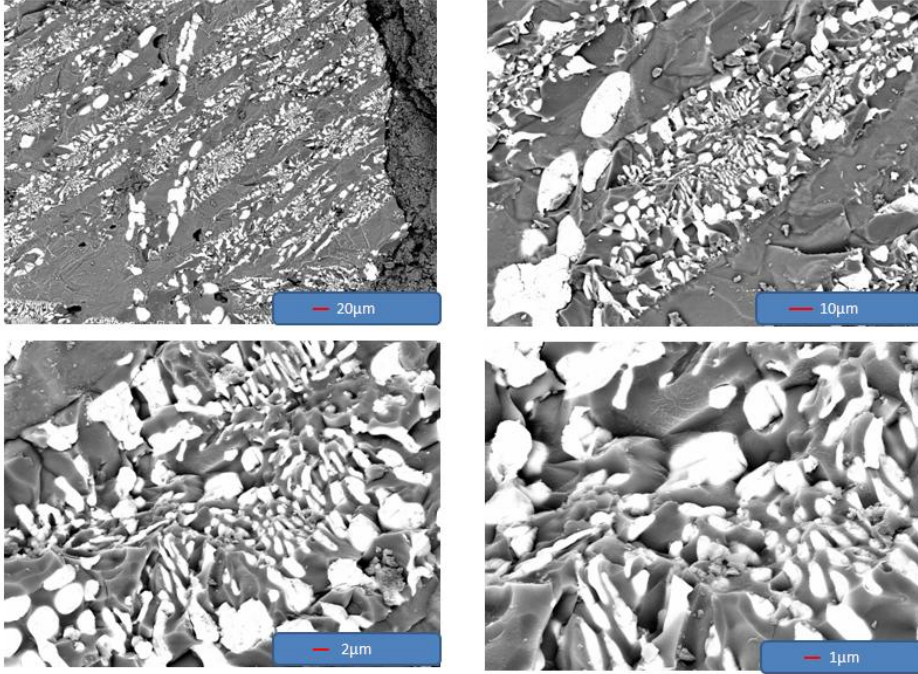
Çizelge 6.23’de nihai ürün reçetesi ile elde edilmiş değerler verilmiştir.

Çizelge 5. Nihai ürün reçetesine göre elde edilen XRD sonuçları

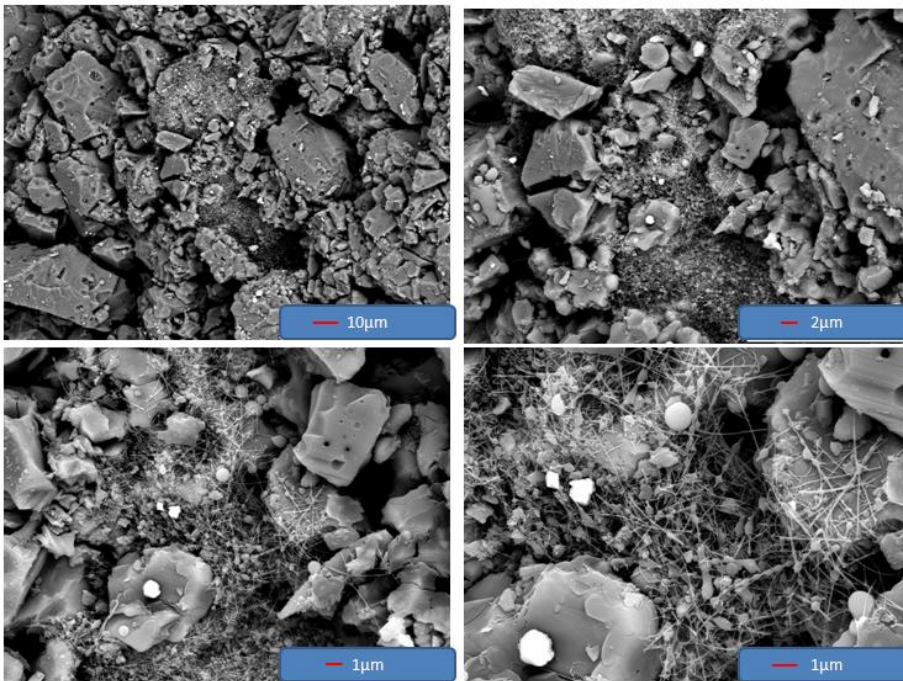
Nihai Ürün	Korund (Al ₂ O ₃)	Baddaleyit (ZrO ₂)	Silis (Si)
Reçete 1	+	+	+

6.2.4.4. Nihai ürün mikroyapı analizleri (SEM-EDX)

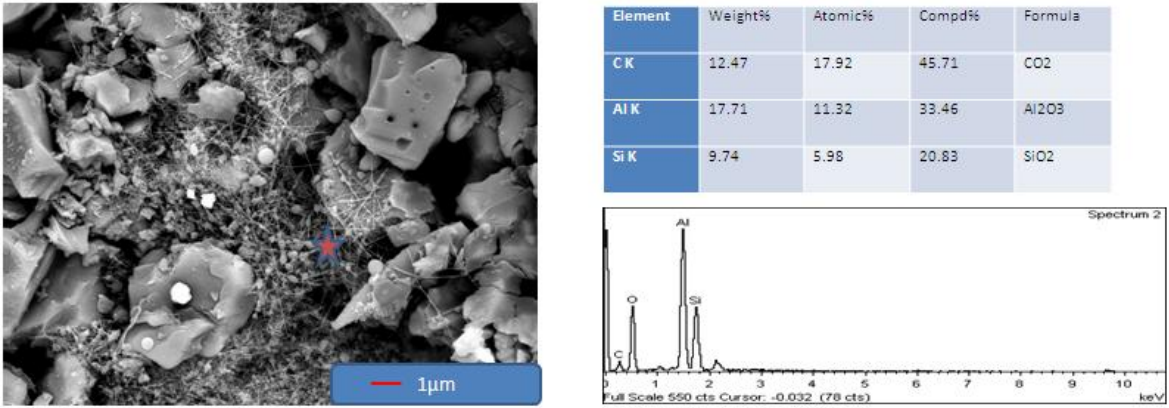
Nihai ürüne ait temsili mikroyapı görüntüleri Şekil 6.31 - 6.33 arasında verilmiştir.



Şekil 6.31. Nihai ürün içerisinde zirkon mullitlerin alümina taneleri ile yapıya dağılımı



Şekil 6.32. Nihai ürün içerisinde viskerların mevcudiyetini gösteren temsili SEM görüntüsü



Şekil 6.33. Nihai ürün içerisinde oluşan viskerlarına ait temsili EDX analizi

Nihai ürünün mikroyapı özellikleri diğer parametre çalışmalarında elde edilen reçetelerden farklı değildir. Alümina taneleri arasında gömülü zirkon tanelerinin dağılımı ve aralarda metalik katkılardan ve karbon katkılarında dolayı visker oluşumlarının yoğun olduğu görülmektedir. Her iki metalin birlikte ilave edilmesinden dolayı Al ve Si metallerini birlikte içeren visker oluşumları mikrokimyasal analizlerde tespit edilmiştir.

Bu maddeden sonra verilecek olan her test analiz işlemi reçine emdirme ve koklaştırma proses adımları gerçekleştirildikten sonraki değerlerdir.

6.2.4.5.Nihai ürün toplam karbon miktarı

Parametre 3'te reçeteler arası değerlendirme yapılırken kullanılan karbon kaynağına göre sürgü plakası içerisinde bulunan toplam karbon miktarları DIFK'te ölçtürülüp sonuçları bölüm 6.2.3.4'de sunulmuştu. Aynı standart (DIN EN ISO 21068-2) uygulanarak yapılan analiz neticesinde nihai üründe reçine emdirme ve koklaştırma işlemleri bitmiş numunenin sonucu % ağırlıkça 8,88 olarak ölçülmüştür. Parametre 3'te her üç reçete için alınan sonuçların ortalaması % 4,09 olduğundan reçine emdirme ve koklaştırma işlemleri ile ürün içerisindeki toplam karbon oranı %100'den daha fazla bir artış göstermektedir.

6.2.4.6.Nihai ürün HMOR testi

EN 993-7 standardına göre DIFK'te yaptırılmıştır. Test Koşulları Çizelge 6.24'de verilmiştir.

Çizelge 6.24. HMOR test koşulları

Test Adı	Üç nokta eğilme testi
Destekler arası uzaklık	125 mm
Isıtma Hızı	300 K/h
Maksimum sıcaklık	1500°C
Maksimum sıcaklıkta tutma süresi	1 saat
Yük hızı	0,15 MPa/s

Test sonuçları Çizelge 6.25’de verilmiştir.

Çizelge 6.25. HMOR test sonuçları

Sıcaklık	Nihai Ürün	HMOR (MPa)
1500°C	Numune 1	15,5
1500°C	Numune 2	13,9
1500°C	Numune 3	13,4

Ortalamada 14,3 MPa olan HMOR değeri yapılan literatür araştırmalarında karşılaşılan 13,2- 24,0 MPa aralığında olduğu için mevcut reçete ile elde edilen ürünün HMOR değeri literatüre göre düşük oluşturmaktadır. HMOR değerlerinin iyileştirilmesi için matris ve taneler arasında bağlanma kuvvetlerinin artması ile mümkün olmaktadır. Dolayısıyla burada hem kompozisyon hem de sinterleme kinetikleri devreye girmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda sinterleme koşulları ve kompozisyon çalışmaları yapılarak daha iyi değerlerin alınması sağlanması planlanmaktadır.

6.2.4.7.Nihai ürün aşınma direnci test sonuçları

Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta olmak üzere iki farklı sıcaklık değerinde DIFK’te yaptırılmıştır.

Oda sıcaklığında yapılan test ASTM C-704’e uygun olarak yüksek sıcaklıktaki (1300°C) ise ISO 16282 standardına göre yaptırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.26’da verilmiştir.

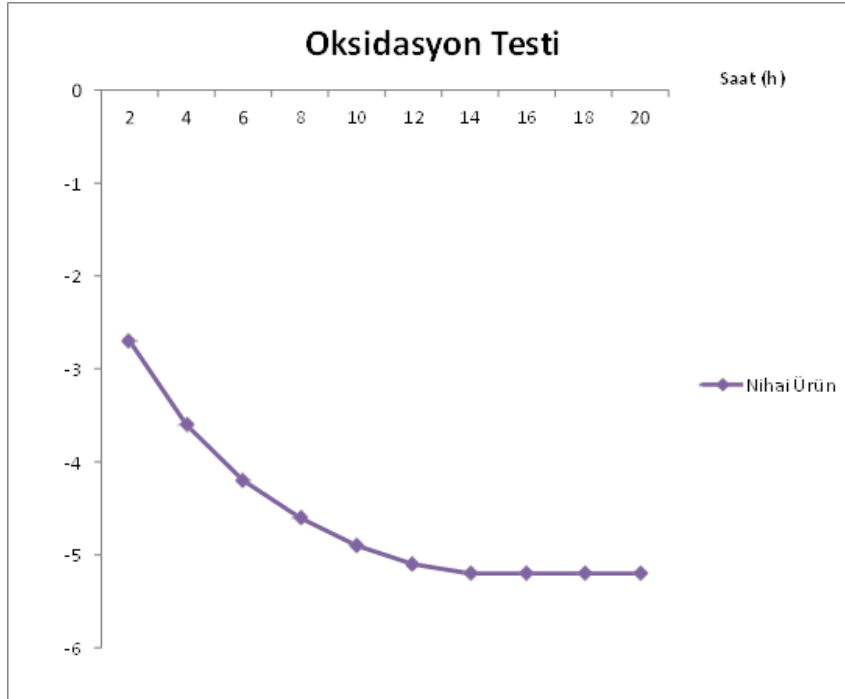
Çizelge 6.26. Nihai ürün aşınma direnci test sonuçları

Test Koşulları	Hacim Ağırlık (g/cm ³)	Aşınma (cm ³)	Test Yönü (°)
Oda Sıc.	3,09	3,17	90
1300°C	3,13	1,79	90

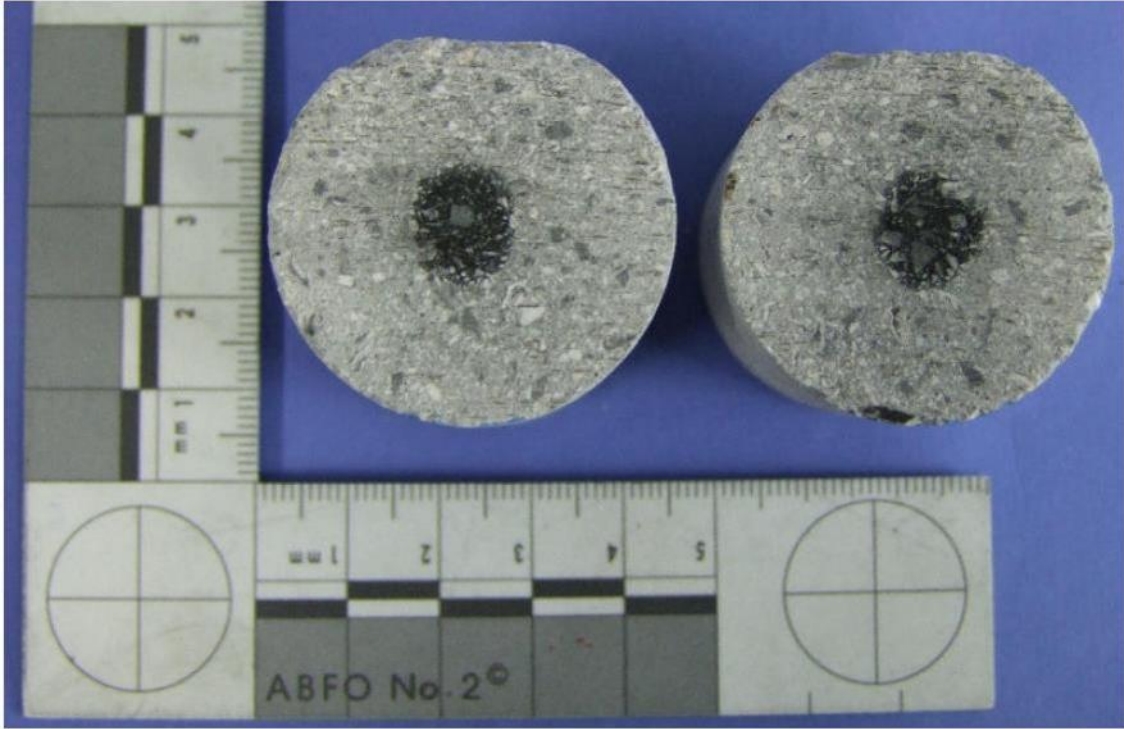
Refrakter malzemeler ile genel bir karşılaştırma yapıldığında elde edilen değerler oldukça olumlu sonuçlardır. Kullanım yerine göre aşınma direnci performansı yüksek refrakter malzeme talep edilen bölgeler için 10 cm³'ten daha düşük aşınmaya sahip ürünler kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Silisyum karbür içeren refrakter malzemeler aşınma direnci açısından en güçlü olan refrakter malzemelerdir. % 30 SiC içeren pişmiş alümina esaslı refrakterlerin aşınma dirençleri 4-6 cm³ arasındadır. Bu çalışmada elde edilen değerler plakanın oldukça iyi aşınma direncine sahip olduğunu göstermektedir.

6.2.4.8.Nihai ürün oksidasyon testi

Parametre 2'de yaptırılan oksidasyon testi aynı test koşulları ile nihai ürün için de DIFK'te yaptırılmıştır. Şekil 6.34 nihai ürünün oksidasyon hızını ve miktarını göstermektedir. Zamana bağlı % ağırlık kaybı grafikte verilmiştir.

**Şekil 6.34.** Nihai ürün oksidasyon testi grafiği

Nihai ürün içerisinde bulunan toplam karbon miktarı emprenye ve koklaştırma işlemleri yapılmadan önceki duruma göre iki katından fazla artış gösterdiğinden oksidasyon hızı ve % ağırlık kaybı miktarı Parametre 2’de alınan değerlere göre daha hızlı ve fazla olmuştur. İçerisindeki toplam karbon oranı daha yüksek olduğu için bu beklenen bir durumdur. Test sonrası numune görünümü Şekil 6.35’de verilmektedir.



Şekil 6.35. Nihai ürünün oksidasyon testi sonrası görüntüsü

Yapılan test sonrası 20 saat sonundaki ağırlık kaybı yaklaşık %5’ler seviyesindedir (Şekil 6.34). Şekil 6.35’de görüldüğü üzere test sonrasında ürün içerisinde hala bir miktar karbon kalmıştır.

6.2.4.9. Korozyon testi sonuçları

Parametre 3 numunelerine karbon kaynağı etkisini incelemek için yapılan test nihai ürüne de reçine emdirme ve koklaştırma işlemleri uygulandıktan sonra yapılmış sonuçları bu bölümde ortak olarak verilmiştir. Çizelge 6.27 karşılaştırmalı olarak bu sonuçları göstermektedir. Şekil 6.36’da test sonrası bir numune örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 6.27. Korozyon testi sonuçları (Parametre 3 ve Nihai ürün)

Numune	Test Öncesi Kalınlık (mm)	Test Sonrası Kalınlık (mm)	Aşınma Hızı (mm/h)	Aşınma Hızı (%)	Ortalama (%)
P 3 – R 1	24,85	7,18	8,84	35,6	34,2
P 3 – R 2	23,41	7,86	7,77	33,2	
P 3 – R 3	24,99	8,05	8,47	33,9	
N.Ü – 1	23,89	7,46	8,22	34,4	31,48
N.Ü – 2	24,03	8,69	7,67	31,9	
N.Ü – 3	24,93	9,49	7,72	30,9	
N.Ü – 4	23,83	10,13	6,85	28,7	

**Şekil 6.36.** Nihai ürün numune 4'ün test sonrası görünümü

6.2.5. Endüstriyel denemeler

6.2.5.1. A Demir-çelik fabrikası

İlk denemenin yapıldığı bu kuruluşta kullanılan pota kapasitesi 80 ton olup üretilen çelik inşaat demiri amacıyla üretilen çeliktir. Deneme esnasında hareketli (Alt) plakalarda yüzey aşınmasının daha az, sabit (üst) plakalarda yüzey aşınmanın fazla olduğu gözlenmiştir. Çapta aşınmanın fazla olmaması yönünden olumlu değerlendirilmektedir. 1 – 2 döküm sonra yüzeyde çatlamlar meydana gelmiştir. Netice itibarıyla 4 döküm ömür alması, plakanın performansının normal olduğunu, yabancı firmalarla aynı ömrü verdiğini göstermektedir. Firma çalışma koşulları gereği Alt Nozul 12 döküm, Üst Nozul 24 döküm ömür almaktadır. Alt Nozul değişimi gelinceye kadar 3

takım Sürgü plakası kullanıldığından, 5 döküme gidebilecek Sürgü plakası olsa dahi 4 dökümde sökülmeğe. Fakat yapılan denemelerde plaka ömrünü daha iyi görebilmek için bir takım plaka 5. döküme gönderilmiş fakat 6 döküm ömür alabilen plaka olmamıştır. 5 döküm ömür kullanıcı açısından sürgü plakasına kullanılabilir notunu vermiştir.

Firmada cüruf tutucu olarak Ca-Si tel kullanılmamaktadır. Buda plakaların ömrünü belirleyen önemli bir kriterdir.

Plakaların beş döküm sonrası görüntüleri Şekil 6.37 – 6.39 arasında verilmiştir.



Şekil 6.37. 5 Döküm kullanım sonrası sökülme hareketli (alt) plaka



Şekil 6.38. 5 Döküm kullanım sonrası sökülme sabit (üst) plaka



Şekil 6.39. 5 Döküm kullanım sonrası potadan devre dışı kaldığı durumu

6.2.5.2. B Demir-çelik fabrikası

İkinci denemenin yapıldığı demir çelik fabrikasında kullanılan pota kapasitesi 70 ton olup üretilen özel alaşımlı bir çeliktir. Deneme esnasında hareketli (alt) plakalarda yüzey aşınmasının daha az, sabit (üst) plakalarda yüzey aşınmanın fazla olduğu gözlenmiştir. Çapta aşınma Yeşilyurt Demir Çelik'e göre daha fazladır. 1 döküm sonrasında yüzeyde çatlamlar meydana gelmiştir. Firma özel alaşımlı çelik ürettiği için genel olarak plakalardan fazla sayıda döküm alamamaktadır. Genel plaka ömrü döküm sayısına bağlı olarak ortalamada 2 döküm dolaylarında seyretmektedir. Deneme yapılan plakalarda 1 veya 2 döküm ömür almıştır. İncelemesi yapılan numune 2 döküm ömür almış olan plakadır.

Firmada cüruf tutucu olarak Ca-Si tel kullanılmaktadır. Bu durum refrakter ömrünü etkileyen bir parametredir. Firma genellikle Ca-Si teli kullandığı için ortalama 2 döküm almaktadır. Üretimi riske atmamak için 2 dökümden fazla refrakter kullanımı nadir görülen bir durumdur. Bu nedenle döküm sayısı tam olarak plaka performansını belirleyen bir kriter olarak değerlendirilememiştir. Firma plakaları başarılı bulmuş olup, geliştirilecek kompozisyonlarla üretilen numuneler denemelerine devam edilecektir.

Plakaların iki döküm sonrası görüntüleri Şekil 6.40 ve 6.41'de verilmiştir.



Şekil 6.40. 2 döküm sonrası alt ve üst plaka görünümü



Şekil 6.41. Pota hazırlama bölümünde döküm sonrası plakanın kontrol edilmesi

6.2.5.3. C Demir-çelik fabrikası

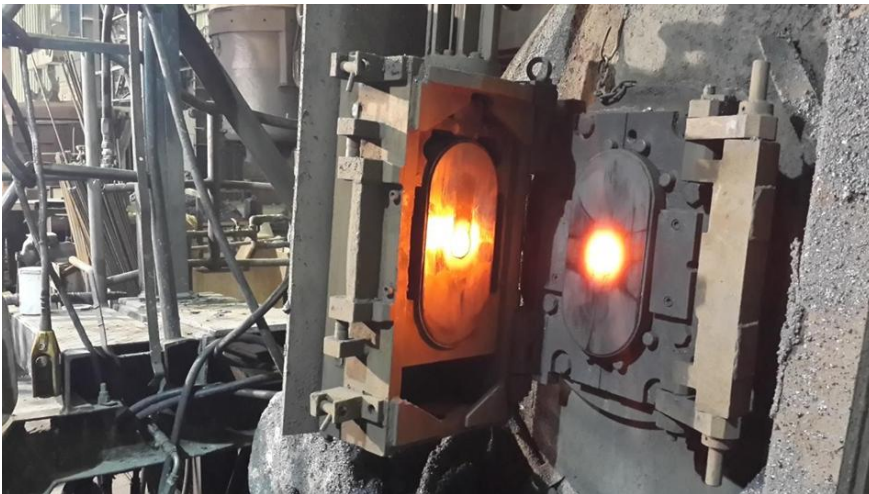
İnşaat çeliği ve ray çeliği üreten entegre tesis olma özelliğine sahip bir kuruluştur. Pota kapasitesi 110 tondur. Firma yetkilileri riske girmemek için ilk kullanılacak plakayı 1 dökümde söküp kontrolünün yapılmasını, daha sonraki plakalarda döküm sayısını arttırmak istemişlerdir. Cüruf tutucu olarak Ca-Si tel kullanılmaktadır. Firmada denemelerde en fazla 2 döküm alınabilmektedir. Plakaların iki döküm sonrası görüntüleri Şekil 6.42 - 6.44 arasında verilmiştir.



Şekil 6.42. 2 döküm sonra sökülen plaka seti



Şekil 5.43. 2 döküm sonra çap etrafından araya çelik alması durumu



Şekil 6.44. Gelen potadan plaka sökülmeden önceki durumu

6.2.5.4.Endüstri denemelerin değerlendirmesi

Endüstri denemelerinden sonra elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Firmaların mevcut durumda rakip firma muadil ürünler ile aynı performansı gösterebilmiştir.
- Firmalar eğer cüruf tutucu olarak Ca-Si tel kullanmazlarsa bu plaka ömrüne olumlu yansımaktadır. Buna rağmen refrakterlerin olumlu olduğu yönünde geri bildirimler alınmıştır.
- Firmalar deneme çalışmalarını olduğu için performanslarından emin olmak amacıyla az sayıda döküm alıp emniyetli bir şekilde plaka değişimlerini yapmışlardır.

7.SONUÇ VE ÖNERİLER

Zirkon miktarının plakanın mekaniksel ve korozyon direncini arttırması açısından önemlidir. Özellikle cürufun temas ettiği yerde ıslatmamam özelliğinden dolayı korozyon ve erozyon direncini arttırmaktadır. Zirkon ilavesinin optimum noktasının bulunması gerekmektedir. Fazla kullanılması hem maliyet açısından dezavantaj hem de zirkonun polimorfik dönüşümünden dolayı mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilir.

Sürgü plakasına metal katkı olarak Si ve Al metallerinin birlikte kullanılması tek tek kullanılmasından çok daha iyi termo-mekanik özellikler kazandırır. Eğer tek başına katılacaksa metalik katkı Al metali, Si metalinden daha iyi termo- mekanik özellik verir.

Karbon bağlı sürgü plakalarında kompozisyonun alümina ile kombinasyonu ve metalik katkılarla desteklenmesi ve farklı oranlarda ve türde karbon ilavelerinin kullanılmasıyla fiziksel, ısı ve mekaniksel özellikleri geliştirilmektedir.

Karbon miktarının çok önemli olduğu, düşük karbon kullanımının çok iyi termo-mekanik özellikler verdiği, grafitin plaka şekilli yapısından dolayı plakaya esneklik sağladığı görülmüştür. Karbon kaynağı olarak plaka grafit ve karbon siyahının birlikte kullanılması, bunların tek tek kullanılmasından daha fazla termo mekanik özellikler kazandırmaktadır.

Bazı demir çelik üretim tesislerinde cüruf tutucu olarak Ca-Si tel kullanılmaktadır. Bu malzemenin kullanıldığı durumlarda potadan tandişe çelik akarken sürgü plakası ile teması esnasında tel kullanılmayan durumlara göre daha fazla kimyasal korozyona uğrattığı görülmüştür. Yapılan bu proje çalışması ile Ca-Si tel kullanılmayan işletmelerde beklenen yönde sonuç alınmıştır. Ca-Si tel kullanımı durumunda zirkon- müllit içerisindeki Al_2O_3 , CaO ile düşük ergime noktasına sahip kalsiyum alüminat bileşiklerini oluşturduğu için kimyasal korozyonu hızlandırmaktadır.

Bu durumu önlemek için sürgü plakasının kullanılacağı işletme şartlarının önceden belirlenerek zirkonu düşürülerek sinter alüminası arttırılmış plaka geliştirilmesi çalışmaları yapılabilir. İkincil bir çalışma olarak Ca-Si kullanımı bulunuyorsa ana agregası manyezit olan karbon bağlı sürgü plakaları da geliştirilebilir.

Demir elik üretici firmalarla önceden görüşülerek işletme dinamikleri ve elik içerikleri hakkında fikir alınması ve buna göre sürgü plakasının verilmesi bu plakaların performanslarını arttıracak bir adım olarak görülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akamine, K., Nitawaki, S., Kaneko, T., Harada, M., 1998, MgO-C Sliding Nozzle Plate for Casting Calcium Alloy Treated Steel, Taikabutsu Overseas, 18(1) p.22-27.
- Aneziris, C.G., Hubalkova, J., Barabas, R., 2007, Microstructure Evaluation of MgO-C Refractories with TiO₂ and Al additions, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, p.73-78.
- Aneziris, C.G., Rongos, V., 2009, Interactions of Carbon Nanotubes in Al₂O₃-C Refractories for Sliding Gate Applications, UNITECR, Brazil, p.8.
- Bafekrpour, E., Simon, G.P., Habsuda, J., Naebe, M., Yang, R, vd., 2012, Fabrication and Characterization of functionally graded sythetic grafite/phenolic nanocomposites, Materials Science and Engineering A., Vol.546, p.123-131.
- Boquan, Z., Yuenan, Z., Xiangcheng, L., Fei, Z., 2013, Effect of Ceramic Bonding Phases on the Thermo-mechanical Properties of Al₂O₃-C refractories, Ceramics International, Vol.39, p.6069-6076.
- Centeno, A., Rocha, V.G., Alonso, B., Fernandez, C.F., Gutierrez-Gonzalez, R., vd., 2013, Graphene for Tough and Electroconductive Alumina Ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Vol.33, p.3201-3210.
- Cooper, C.F., Alexander, I.C., Hampson, C.J., 1985, The Role of Graphite in the Thermal Shock Resistance of Refractories, British Ceramic Transactions Journalseek, Vol.84, p.57-62.
- Çetinkaya, Ş., Kimyasal Buhar Reaksiyon Yöntemi ile Nanokristal Malzemelerin Sentezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Malzeme Mühendisliği Anabilirm Dalı, 139 s.
- Dudczig, S., Veres, D., Aneziris, C.G., Skiera, E., Steinbrech, R.W., 2012, Nano and Micrometre Additions of SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ In Fine Grained Alumina Refractory Ceramics for Improved Thermal Shock Performance, Ceramics International, Vol.38, p.2011-2019.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- DPT, 2008, Dokuzuncu Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisas Raporu, Cilt 1, Ankara.
- Fan, H., Li, Y., Sang, S., 2011, Microstructures and Mechanical properties of Al₂O₃-C Refractories with Silicon Additive Using Different Carbon Sources, Materials Science and Engineering A., Vol.528, p.3177-3185.
- Fan, H., Li, Y., Huang, Y., Sang, S., Li, Y., vd., 2012, Microstructures and Mechanical properties of Al₂O₃-ZrO₂-C Refractories Using Silicon, Microsilica or Their Combination as Additive, Materials Science and Engineering A., Vol.545, p.148-154.
- Fushimi, T., 1995, Alumina Carbon Slide Gate Plates, Taikabutsu Overseas, Vol.16, No.4.
- Hamamoto, N., Moriwaki, K., Ogata, M., 2012, Improvement of Surface Damage Resistance of the Slide Gate Plates, 55th International Colloquium on Refractories.
- Heng, W., Yawei, L., Tianbin, Z., Shaobai, S., Qinghu, W., 2014, Microstructures and Mechanical Properties of Al₂O₃-C Refractories with Addition of Microcrystalline Graphite, Ceramics International, Vol.40, p.11139-11148.
- Hvizdos, P., Dusza, J., Balazsi, C., 2013, Tribological Properties of Si₃N₄-Graphene Nanosheet/Alumina Composites, Journal of the European Ceramic Society, Vol.33, p.2359-2364.
- Javadpour, J., Rezaie, H.R., Naghizadeh, R., 2006, Effect of Additives on the Properties and Microstructures of Al₂O₃-C Refractories, Journal of Materials Science, Vol.41, p.3027-3032.
- Jiang, Y., Gao, J., Liu, M., Wang, Y., Meng, G., 2007, Fabrication and Characterization of Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Films Deposited With Aerosol-assisted MOCVD, Journal of Solid State Ionics, Vol.177(39/40), p.3405-3410.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jiang, H., Wang, J., Wu, S., Wang, B., Wang, Z., 2010, Pyrolysis Kinetics of Phenol-formaldehyde Resin by Non-isothermal Thermogravimetry, Carbon, Vol.48, p.352-358.
- Kawakami, T., Aratani, K., Hasegawa, S., Sato, T., 1988, Effect of Si and SiC Addition on the Properties of Al₂O₃-C Refractories, Taikabutsu Overseas, Vol.8, (3-18).
- Kaya, K., 2014, Çimento Döner Fırınlarında Kullanılan Bazik Refrakter Tuğlaların Kontrol Parametrelerinin Karşılaştırılması, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 82 s.
- Kononov, V.A., Kononov, N.V., Vasilenko, V.P., 2011, Main Trends in the Development of Slide Gate System, Refractories and Industrial Ceramics, Vol.52, No.2.
- Labadie, M., Diagni, M.L., Camelli, S., 2012, Interaction Between Calcium and Al₂O₃-ZrO₂-C Slide Gate Plates, Journal of Materials Research and Technology, Vol.1(2), p.103-108
- Li, X., Zhu, B., Zhu, Y., 2006, Alumina Carbon Refractories Strengthened by In-situ Synthetic O-SiAlON Whiskers, China's Refractories, Vol.40, p.415-418.
- Li, Y.Q., Qui, T., 2007, Oxidation Behaviour of Boron Carbide Powder, Materials Science and Engineering A., Vol.444, p.184-197.
- Liu, Q.C., 1996, Study on Foaming Behaviour of Molten Slag During Smelting Reduction with Iron Bath, Journal of Iron and Steel Research, Vol.3, p.7-10.
- Liu, Q.C., 1998, Reduction Rate of Ferrous Oxide in Smelting Reduction, Journal of Iron and Steel Research, Vol.5, p.17-20
- Liu, Q., Zheng, H., Lu, C., Gao, W., 2008, Corrosion Resistance of High-Alumina Graphite Based Refractories to the Smelting Reduction Melts, Journal of Materials Science and Engineering, Vol.2, ISSN 1934-8959, USA.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Luo, M., Lin, Y., Sang, S., Zhao, L., Jin, S., vd., 2012, In-situ Formation of Carbon Nanotubes and Ceramic Whiskers in Al₂O₃-C Refractories with Addition of Ni-Catalyzed Phenolic Resin, Materials Science and Engineering A., Vol.558, P.533-542.
- Luo, M., Lin, Y., Sang, S., Zhao, L., Jin, S., vd., 2013, Microstructure and Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes Containing Al₂O₃-C Refractories With Addition of Polycarbosilane, Ceramics International, Vol.39, p.4831-4838.
- Luo, M., Lin, Y., Jin, S., Sang, S., Zhao, L., vd., 2012, Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃-C Refractories with Addition of Multi-walled Carbon Nanotubes, Materials Science and Engineering A., Vol.548, p.134-141.
- MaBei, Y., Jing-ku Y., 2007, Synthesis of ZrO₂-SiC Composite Powder and Effect of Its Addition on Properties of Al₂O₃ Refractories, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol.17, p.996-1000.
- Mahfuz, H., Adnan, A., Rengari, V.K., Jeelani, S., Jang, B.Z., 2004, Carbon Nanoparticles/Whiskers Reinforced Composites and Their Tensile Response, Carbon, Vol.35, p.519-527
- MPT Internatinal, 2007, Vol.30, p.38-42.
- Paul, A., 2014, Effects of Bonding Phases on the Properties of Al₂O₃ based slide gate plates, Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology, Rourkela, Odisha-769008.
- Sasai, K., Mizukami, Y., 1995, Reaction Rate between Alumina Graphite Immersion Nozzle and Low Carbon Steel, ISIJ International, Vol.35, p.26-33.
- Sasaka, I., Inoue, K., Yu, Z., Iitsuka, S., Asano, K., 2009, Effect of ZrO₂ Content on Properties of Al₂O₃-ZrO₂-C Materials for Slide Gate Plates, UNITEC.
- Sugimura, T., Sakamoto, K., Yoshida, A., Suda, S., 2008, Ultra Clean Steel, Patent No: 07429301

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sugino, T., Hayamizu, K., Kawamura, T., 1993, Wear Of Slide Gate Plate, Taikabutsu Overseas, Vol.13, No.4.
- Trick, K.A., Saliba, T.E., 1995, Mechanisms of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a Carbon/Phenolic Composites, Carbon, Vol.33, p.1509-1515.
- Wang, K., Wang, Y., Fan, Z., Yan, J., Wei, T., 2011, Preparation of Graphene Nanosheet/Alumina Composites by Spark Plasma Sintering, Materials Reseach Bulltein, Vol.46, p.315-318.
- Wang, J., Guo, Q., Liu, L., Song, J., 2002, Study on the Microstructural Evolution of High Temperature Adhesives for Graphite Bonding, Carbon, Vol.40, p.2447-2452.
- Wang Q.H., Li, Y., Luo, M., Sang, S., Zhu, T., vd., 2014, Strengthening Mechanism of Graphene Oxide Nanosheets for Al₂O₃-C Refractories, Ceramics International, Vol.40, p.163-172.
- Yang, Y., Yang, K., Lin, Z.M., Li, J.T., 2007, Mechanical-Activation-Assisted Combustion Synthesis of SiC, Journal of Materials Letters, Vol.61, p.671-676.
- Yarbil, S., 2012, Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin ve Refrakter Tuğlaların Bazı Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, 104 s.
- Yu, J.K., 1997, Improvement of the Corrosion Resistance of Refractories by Adding Al₂O₃-SiC Composites Synthesized from Natural Minerals, Journal of Taikabutsu, Vol.49, p.607
- Zheng, S.Q., Min, G.H., Zou, Z.D., Tatsuyama, C., 2004, High Temperature Oxidation of Calcium Hexaboride Powders, Journal of Materials Letters, Vol.58, p.2586-2589.
- Zhu, T., Li, Y., Luo, M., Sang, S., Wang, Q., vd., 2013, Microstructure and Mechanical Properties of MgO-C Refractories Containing Graphite Oxide Nanosheets (GONs), Ceramics International, Vol.40, p.3017-3025.