

**İNDÜKSİYON OCAKLARI İÇİN NÖTR
HARÇLARDA $MgAl_2O_4$ OLUŞUMU VE
SİNERLEME DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Ozan UYLAS

Eskişehir, 2017

**İNDÜKSİYON OCAKLARI İÇİN NÖTR HARÇLARDA $MgAl_2O_4$ OLUŞUMU
VE SİNERLEME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Ozan UYLAS

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mayıs, 2017

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1505F423 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ozan UYLAS'ın "İndüksiyon Ocakları İçin Nötr Harçlarda MgAl₂O₄ Oluşumu Ve Sinterleme Davranışlarının İncelenmesi" başlıklı tezi 24.05.2017 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. ENDER SUVACI
Üye :	Prof. Dr. EMEL ÖZEL
Üye :	Yard.Doç.Dr. BİLGE YAMAN

Enstitü Müdürü

ÖZET

İNDÜKSİYON OCAKLARI İÇİN NÖTR HARÇLARDA $MgAl_2O_4$ OLUŞUMU VE SİNERLEME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Ozan UYLAS

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2017

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

Alümina (Al_2O_3) sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı, mukavemeti, sertliği ve aşınma direnci gibi üstün özellikleri sayesinde demir çelik endüstrisinde indüksiyon ocaklarında en sık tercih edilen malzemeler arasındadır. İndüksiyon ocağı uygulamalarında Alümina esaslı refrakter malzemelerin kimyasal kararlılığı, ısıl şok direnci ve mekanik özellikleri dışarıdan spinel ($MgAl_2O_4$) katkısı ya da *in situ* olarak spinel oluşumu ile daha da geliştirilebilir. In situ spinel oluşturan alümina esaslı Al_2O_3 -MgO nötr refrakter astar sistemlerinde yapı içerirse spinel oluşumun kinetiklerinin ve sinterleme kinetiklerinin kontrolü çok önemlidir. Bu doğrultuda bu tez çalışmasının bilimsel amacı alümina esaslı Al_2O_3 -MgO refrakterlerin spinel oluşumu ve sinterleme davranışlarının pişirim sıcaklığı, süresi ve bileşenlerin tane boyutuna bağlı olarak incelenmesi olarak belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda farklı tane boyutunda Al_2O_3 ve MgO'ya sahip dört farklı basit kompozisyon hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kompozisyonlar 1350-1700°C aralığındaki sıcaklıklarda 4 saat ve 1550, 1650 ve 1700°C sıcaklıklarında 1-4 saat bekleme sürelerinde pişirilerek sıcaklık ve süreye bağlı olarak spinel oluşumu ve sinterlenme davranışları belirlenmiştir. Bu tez çalışmasının teknolojik amacı üstün özelliklere sahip alümina esaslı nötr indüksiyon ocağı harçlarının geliştirilmesi ve çelikhanelerdeki değişken uygulama koşullarına göre refrakter özelliklerini kontrol altında tutabilmektir. Bu amaç doğrultusunda standart refrakter kompozisyonu oluşturularak bu kompozisyonun 1250, 1450 ve 1700°C sıcaklıklarında pişirimleri gerçekleştirilmiş, spinel oluşumu ve sinterleme davranışları belirlenmiştir. Oluşturulan standart kompozisyonun bileşenlerinin tane boyutu, miktarları ve safsızlık miktarları değiştirilerek standart kompozisyona göre spinel oluşumu ve sinterleme davranışlarındaki değişiklikler gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İndüksiyon Ocağı, Nötr Astar, Spinel Oluşumu, Alümina Refrakter.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF $MgAl_2O_4$ FORMATION AND SINTERING BEHAVIOUR OF NEUTRAL LININGS FOR INDUCTION FURNACES

Ozan UYLAS

Department of Materials Science and Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

Alumina (Al_2O_3) is one of the most preferred material for neutral induction furnace linings in steel industry due to its high melting temperature, high strength, high hardness and high wear resistance which are very important for refractory applications. In induction furnace applications, chemical durability, thermal shock resistance and mechanical strength of Al_2O_3 based neutral linings can be improved by addition of spinel ($MgAl_2O_4$) or addition MgO to form an *in situ* spinel phase. For *in situ* spinel forming alumina based neutral linings, it is also critical to control spinel formation kinetics, distribution of the spinel phase in the microstructure, and sintering kinetics of Al_2O_3 -MgO system. Accordingly, the research objective of this study was to define $MgAl_2O_4$ formation behaviour and sintering behaviour of alumina based Al_2O_3 -MgO type of induction furnace lining materials as a function of the particle size of raw materials, sintering temperature, sintering time. For this objective simple four different stoichiometric compositions were prepared with two different particle size of Al_2O_3 -MgO components. The spinel formation and sintering mechanisms of this compositions were investigated at the temperature range between 1350-1700°C. At temperatures 1550, 1650 and 1750°C the spinel formation and sintering behavior of compositions were investigated for 1, 2, 3, and 4 hours holding time. The technological objective of the study was to improve performance of alumina based neutral ramming mass for induction furnaces and to control their properties according to requirements of application. For this objective a neutral ramming and its spinel formation and and sintering behaviour was investigated at 1250, 1450 and 1700°C. Sintering behaviour and spinel formation behavior of standart composition is compared with new composition which were defined as a function of particle size of components, amount of components and amount of impurities

Keywords: Induction Furnace, Neutral Lining, Spinel Formation, Alumina Lining.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince gerçekleştirildiğim çalışmalarda bilimsel bakış açısı, bilimsel ahlak, çalışma kültürü ve yöntemleri adına desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bunun yanında bilimsel ve akademik kazanımlardan daha önemli gördüğüm çalışma hayatımda ve sosyal hayatımda her zaman örnek olan olacak tutumundan dolayı sayın hocam Ender SUVACI'ya çok teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, ilerlemesinde büyük pay sahibi olan her türlü desteğini esirgemeyen başta Oktay UYSAL olmak üzere ENTEKNO ailesinin fertleri olan Murat AVCI, Gürol DEMİREL ve Kübra ORTAÇ'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince çalışmanın yönlendirilmesinde, gerekli malzeme ve ekipman tedarikinde ve refrakter tecrübelerinin paylaşımında her zaman destek olan başta Beyhan ÖZDEMİR ve Özkan KURUKAVAK ve sayın hocam Muharrem TİMUÇİN olmak üzere desteğini esirgemeyen tüm KÜMAŞ Manyezit Sanayi A.Ş. çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Çalışma süresince elde edilen sonuçların endüstriyel uygulamalarda yansımalarını görebilmemiz için bize her zaman olanak sağlayan, kapılarını sonuna kadar açan, sonuçların yorumlanmasında yol gösterici olan Bilecik Demir Çelik A.Ş. firması genel müdürü sayın Muammer BİLGİÇ ve çelikhane şefi değerli arkadaşım Uğur CENGİZ'e ve tüm çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Bilimsel çalışmaların gerçekleştirilmesinde her zaman büyük kolaylık sağlayan, tüm ekipman ve cihazların etkili ve rahat kullanımını lisans ve lisan üstü öğrencilerinden hiçbir zaman esirgemeyen bir üyesi olmaktan her zaman gurur duyduğum Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve tüm çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Çalışma grubumuzda çalışmalarımızın gerçekleştirilmesinde elinden gelenden fazlasıyla destek olan, bu grupta ve Eskişehir'deki hayatımda bir anne gibi gördüğüm, her konuda her şeyi paylaşabildiğim Sevinç DAĞ'a, Suvacı araştırma grubuna dahil olduğumda grubun üyeleri olan Cem AÇIKSARI ve Şükrü CAN'a ve daha sonradan aramıza katılan ve birlikte uyum içerisinde çalıştığımız, çok güzel vakit geçirdiğimiz Meral AKKOYUN, Pınar ŞENGÜN ve Bülent ALKAN'a yardım ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

2009 yılında başladığımız hala devam eden ve baki olacağını düşündüğüm arkadaşlık, dostluk yolcuğumuz süresince ve bu tez çalışması süresince maddi ve manevi olarak her zaman desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her anımda yanımda olan sevgili arkadaşlarım Burcu Ceren DABAK ve Tayfun ÖZMEN'e çok teşekkür ederim.

Tezimi tamamlama aşamasında hayatıma giren ve tamamlanmasında motivasyon kaynağım olan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Hilal VARDI'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasının değerlendirilmesi ve değerli yorumları için tez jürisinde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Emel ÖZEL ve Yard. Doç. Dr. Bilge YAMAN'a teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim hayatım ve bu tezin tamamlanmasında maddi ve manevi her zaman destek olan Annem Yasemin UYLAS'a babam Mehmet UYLAS'a, kardeşim Ayşenur UYLAS'a ve hayatımda çok önemli rollere sahip amcam Mustafa UYLAS ve anneannem Ayşe ÇETİNTÜRK'e sonsuz teşekkür ediyorum.

Ozan UYLAS

Mayıs 2017

12/06/2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Ozan UYLAS

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. İNDÜKSİYON OCAKLARI ve İNDÜKSİYON OCAKLARINDA KULLANILAN REFRAKTERLER.....	4
2.1. İndüksiyon Ocakları.....	4
2.2. İndüksiyon Ocağı Refrakterleri.....	8
2.2.1. Refrakter malzemeler ve sınıflandırılması.....	8
2.2.2. İndüksiyon ocakları ve refrakter dizaynı.....	10
3. MAGNEZYUM ALÜMİNAT SPİNEL İÇEREN REFRAKTERLER.....	14
3.1. Magnezyum Alümina Spinel Katkılı Alümina Refrakterler.....	15
3.2. <i>In Situ</i> Spinel Oluşumunun Alümina Refrakter Özelliklerine Etkisi.....	16
4. <i>IN SITU</i> SPİNEL OLUŞTURAN Al_2O_3 -MgO NÖTR ASTARLARININ UYGULANMASI.....	18
5. Al_2O_3 -MgO NÖTR SİSTEMİNDE <i>IN SITU</i> SPİNEL OLUŞUMU MEKANİZMALARI ve SİSTEMİN ÖZELLİKLERİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER.....	20
5.1. Spinel Oluşum Mekanizmaları.....	20
5.2. MgO Aktivitesinin Spinel Oluşumu Üzerindeki Etkisi.....	25
5.3. Al_2O_3 Aktivitesinin Spinel Oluşumuna Etkisi.....	29
5.4. CaO ve SiO_2 Bileşenlerinin Spinel Oluşumu Üzerindeki Etkisi.....	32

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
6.1. MgO-Al₂O₃ Sisteminde Spinel Oluşumu ve Sinterleme Davranışının Temelini Oluşturma Çalışmaları	33
6.1.1. Numune hazırlama süreci.....	33
6.1.2. Sinterleme Sıcaklığı Denemeleri.....	37
6.1.3 Sinterleme süresi denemeleri.....	39
6.2. Al₂O₃-MgO Refrakter Kompozisyonun Belirlenmesi ve Malzeme Parametrelerinin Etkisi Çalışması	41
6.2.1. Standart refrakter (harç) kompozisyonun belirlenmesi.....	41
6.2.2. Standart refrakter kompozisyonunda MgO, CaO ve SiO ₂ miktarlarının sinterleme davranışı ve spinel oluşumu üzerindeki etkilerinin incelenmesi.....	43
6.2.3. Harç kompozisyonunda mgo tane boyutunun sinterleme davranışı ve spinel oluşumu üzerindeki etkilerinin incelenmesi.....	45
6.2.4. Harç kompozisyonunda Al ₂ O ₃ tane boyutunun sinterleme davranışı ve spinel oluşumu üzerindeki etkilerinin incelenmesi	46
7. SONUÇLAR	48
7.1. MgO-Al₂O₃ Sisteminde Spinel Oluşumu ve Sinterleme Davranışının Temelini Oluşturma Çalışmaları	48
7.1.1. Tane boyutu değişimi ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak MgO-Al ₂ O ₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi.....	48
7.1.2. 1550°C Sıcaklığında Tane Boyutu Değişimi ve Sinterleme Süresine Bağlı Olarak MgO-Al ₂ O ₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi.....	54
7.1.3. 1650°c sıcaklığında tane boyutu değişimi ve sinterleme süresine bağlı olarak Mgo-Al ₂ O ₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi.....	57
7.1.4. 1700°c sıcaklığında tane boyutu değişimi ve sinterleme süresine bağlı olarak MgO-Al ₂ O ₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi.....	61
7.2. Al₂O₃-MgO Refrakter Kompozisyonun Belirlenmesi ve Malzeme Parametrelerinin Etkisi Çalışması	64

7.3. MgO Miktarının Spinel Dönüşümü, PLC ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi.....	67
7.4. CaO Katkısının Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi.....	69
7.5. SiO₂ Miktarının Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi.....	73
7.6. MgO Tane Boyutunun Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi.....	76
7.7. Al₂O₃ Tane Boyutunun Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi.....	79
8.GENEL DEĞERLENDİRME.....	83
KAYNAKÇA.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	91

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. İndüksiyon Ocağı ve Ark Ocağı Karşılaştırılması.....	8
Tablo 2.2 Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ refrakterlerin 1500°C FeO ve MnO içerisindeki çözünürlüğü.....	13
Tablo 5.1. R değerine bağlı meydana gelen genişleme değerleri	25
Tablo 6.1. Denemelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri	34
Tablo 6.2 Denemeler için hazırlanan kompozisyonlar.....	34
Tablo 6.3. Pazar hakimi firmaların garhlarının kimyasal analizleri	41
Tablo 6.4. Standart kompozisyon	41
Tablo 6.5. Standart kompozisyon kimyasal analizi.....	42
Tablo 6.6. Standart kompozisyon ve % 17 MgO içeren kompozisyon	44
Tablo 6.7. Standart kompozisyon ve % CaO ve %3 SiO ₂ içeren kompozisyon	45
Tablo 6.8. Farklı MgO tane boyutu içeren kompozisyonlar.....	46
Tablo 6.9. Farklı Al ₂ O ₃ tane boyutu içeren kompozisyonlar.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Refrakter-cüruf ilişkisinin şekilsel gösterimi	2
Şekil 1.2. Çelik üretim süreçleri	3
Şekil 2.1. İndüksiyon ocaklarında bobinlerdeki elektrik akının ters yönde eriyik üzerinde akım oluşturması	5
Şekil 2.2. Çekirdekli indüksiyon ocağı.....	5
Şekil 2.3. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması	9
Şekil 3.1. Magnezyum Alüminat Spinel'in kristal yapısı.....	14
Şekil 3.2. Spinel ilavesinin alümina refrakterlerin sıcak kırılma modülüne etkisi.....	15
Şekil 3.3. Spinel ilavesinin cüruf direncine olan etkisi	16
Şekil 3.4. In Situ spinel miktarının cüruf penetrasyonu ve aşındırmasına etkisi.....	17
Şekil 5.1. MgO-Al ₂ O ₃ faz diagramı.....	20
Şekil 5.2. Spinel oluşumu sırasında meydana gelen hacimsel genişlemenin gösterimi...21	
Şekil 5.3. Wagner mekanizması.....	22
Şekil 5.4. Uygun şartlarda bir alümina ve bir magnezya tanesinin teması durumunda meydana gelen genişleme ve büzülme.....	24
Şekil 5.5. Sinter ve kalsine MgO'nun sıcaklığa bağlı spinel oluşturma hızı	26
Şekil 5.6. Sinter ve kalsine MgO kullanıldığında sıcaklığa bağlı yoğunluk değişim hızı.26	
Şekil 5.7. Kirkendal etkisi ile ZnAl ₂ O ₄ üretimi.....	28
Şekil 5.8. Spinel oluşumunda Kirkendall etkisi	28
Şekil 5.9. Alüminanın kalsinasyon sıcaklığına bağlı yüzey alanı değişimi.....	30
Şekil 5.10. Alüminaca zengin karışımın sinter ve kalsinasyon sıcaklığın bağlı yoğunluk değişimi.....	30
Şekil 5.11. MgO'ca zengin karışımın sinter ve kalsinasyon sıcaklığın bağlı yoğunluk değişimi.....	31
Şekil 6.1. Numune hazırlama akım şeması.....	33
Şekil 6.2. Sinterleme sıcaklığının etkisi çalışması akım şeması.....	37
Şekil 6.3. MgO-Al ₂ O ₃ -Spinel XRD paterni.....	38
Şekil 6.4. Sinterleme sıcaklığının etkisi çalışması akım şeması.....	40
Şekil 6.5. Standart kompozisyon sinterleme karakterizasyon süreci akım şeması.....	42
Şekil 7.1. Kompozisyona bağlı olarak tüm sıcaklıklarda spinel dönüşüm oranları.....	48

Şekil 7.2. Tanelerin birbiri üzerindeki transferinin gösterimi.....	49
Şekil 7.3. Sıcaklığa bağlı olarak kompozisyonların spinel dönüşüm oranları.....	50
Şekil 7.4. Kompozisyona bağlı olarak tüm sıcaklıklarda PLC değerleri.....	51
Şekil 7.5. Spinel oluşumu sırasında genleşmenin gösterimi.....	52
Şekil 7.6. Sıcaklığa bağlı olarak kompozisyonların PLC değerleri.....	52
Şekil 7.7. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1550°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşüm oranları.....	54
Şekil 7.8. Sinterleme süresine bağlı olarak tüm 1550°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonlarının spinel dönüşüm oranları.....	55
Şekil 7.9. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1550°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde PLC değerleri.....	56
Şekil 7.10. Sinterleme süresine bağlı olarak tüm 1550°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonlarının PLC değerleri.....	57
Şekil 7.11. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1650°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşüm oranları	58
Şekil 7.12. Sinterleme süresine bağlı olarak 1650°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 numunelerinin spinel dönüşüm oranları.....	59
Şekil 7.13. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1650°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde PLC değerleri.....	60
Şekil 7.14. Sinterleme süresine bağlı olarak 1650°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonlarının PLC değerleri.....	61
Şekil 7.15. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1700°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşümü değerleri.....	62
Şekil 7.16. Sinterleme süresine bağlı olarak tüm 1700°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 numunelerinin spinel dönüşümü değerleri	62
Şekil 7.17. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1700°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde PLC değerleri.....	63
Şekil 7.18. Sinterleme süresine bağlı olarak tüm 1700°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 numunelerinin spinel dönüşümü değerleri.....	64
Şekil 7.19. Standart kompozisyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak spinel dönüşüm oranları.....	65
Şekil 7.20. Standart kompozisyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak PLC değerleri..	66

Şekil 7.21. Standart kompozisyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluk değerleri.....	66
Şekil 7.22. %17 MgO içeren kompozisyonun spinel dönüşüm değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	67
Şekil 7.23. %17 MgO içeren kompozisyonun PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	68
Şekil 7.24. %17 MgO içeren kompozisyonun yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	69
Şekil 7.25. %3 CaO içeren kompozisyonun spinel dönüşümü değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	70
Şekil 7.26. %3 CaO içeren kompozisyonun PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	70
Şekil 7.27. %3 CaO içeren kompozisyonun yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	71
Şekil 7.28. %3 CaO içeren kompozisyonun 1250°C sıcaklıkta pişirilmesi sonrası XRD deseni.....	72
Şekil 7.29. %3 CaO içeren kompozisyonun 1700°C sıcaklıkta pişirilmesi sonrası XRD deseni.....	72
Şekil 7.30. %3 SiO ₂ içeren kompozisyonun spinel dönüşümü değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	73
Şekil 7.31. %3 SiO ₂ içeren kompozisyonun PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	74
Şekil 7.32. %3 SiO ₂ içeren kompozisyonun yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	75
Şekil 7.33. %3 SiO ₂ içeren kompozisyonun 1250°C sıcaklıkta pişirilmesi sonrası XRD deseni.....	75
Şekil 7.34. Farklı MgO tane boyutuna sahip kompozisyonların spinel dönüşümü değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	77
Şekil 7.35. Farklı MgO tane boyutuna sahip kompozisyonların PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması	78
Şekil 7.36. Farklı MgO tane boyutuna sahip kompozisyonların yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	78

Şekil 7.37. Farklı Al_2O_3 tane boyutuna sahip kompozisyonların yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması	80
Şekil 7.38. Farklı Al_2O_3 tane boyutuna sahip kompozisyonların PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması	81
Şekil 7.39. Farklı Al_2O_3 tane boyutuna sahip kompozisyonların yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması.....	81

GÖRSELLER DİZİNİ

Görsel 2.1. Çekirdeksiz indüksiyon ocağı.....	6
Görsel 2.2. İndüksiyon ocağı dizaynı.....	10
Görsel 3.1. In Situ Spinel oluşumunun cürufa karşı olan dirence etkisi.....	16
Görsel 4.1. Astarın çalışması sırasında oluşan bölgeler.....	18
Görsel 5.1. Sinter ve kalsine MgO kullanıldığında elde edilen SEM görüntüleri.....	27
Görsel 5.2. Spinel oluşumu sırasında sıcaklığa bağlı mikroyapı görüntüleri	29
Görsel 6.1. Karışımların sıkıştırılması sonrasında elde edilen numuneler.....	35
Görsel 6.2. Paketleme sonrasında kompozisyonlar içerisinde bileşenlerin dağılımı.....	36

1. GİRİŞ

Yüksek sıcaklık üretimlerinin ve refrakterlerin tarihi ateşin bulunuşuna dayanmaktadır. İlk refrakterler içerisinde metallerin yumuşatıldığı ve basit şekilli araçların yapıldığı kaya krozelerdir. Günümüzde modern refrakterler metal, cam, çimento, petrol üretiminde kullanılan yüksek sıcaklıklar, tahrip edici ortamlar gibi zorlu çalışma şartlarında çalışmaya uygun olarak tasarlanmış seramik malzemeler olarak tanımlanır [1]. Refrakter malzemelerin tanımını biraz daha açacak olursak; yüksek sıcaklıklara, farklı mekanik gerilmelere, ısıl gerilmelere, katıların sıvıların gazların sebep olduğu erozyon ve korozyona, mekanik aşınmalara direnç gösterebilen malzemeler olarak tanımlanabilir. Refrakterlerin özellikleri kullanılacakları endüstrilere ve çalışma şartlarına göre tasarlanabilir [2].

Refrakter malzemelerin tasarımında mekanik davranışlarını aşağıdaki özellikler belirler.

- Refrakterlik
- Yüksek sıcaklıkta mukavemet
- Sürünme
- Isıl şok direnci
- Yüksek sıcaklıkta hacimsel kararlılık

Bu özelliklerin bazıları aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

Refrakterlik; refrakter malzemelerin yumuşadığı ya da ergidiği sıcaklık değeridir [3].

Yüksek sıcaklıkta mukavemet; yüksek sıcaklıklarda uygulanan yüklere karşı gösterdiği mukavemet değeridir [3].

Sürünme davranışı; sabit sıcaklıkta malzemelerin maruz kaldığı sürekli kuvvetler sonucu meydana gelen plastik bozunmalardır [3].

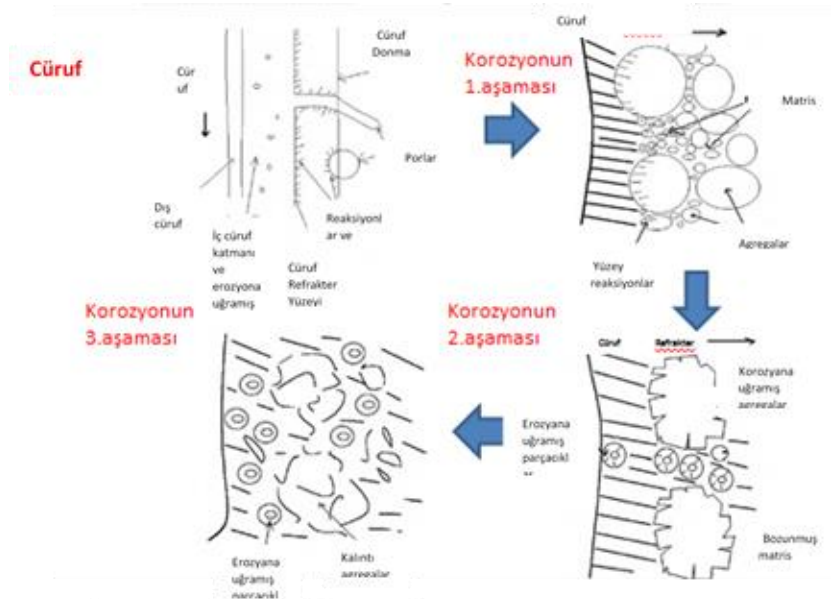
Isıl şok direnci; ani sıcaklık değişimlerine karşı refrakterlerin göstermiş olduğu dirençtir [3].

Bu özellikleri kontrol altında tutmada refrakterlerin matris ve agregalardan oluşan refrakter yapısının agregalarının kontrolü büyük önem taşımaktadır. Agregalar refrakterlerin içerisinde bulunan iri taneli parçacıklardır. Bu iri taneli parçacıklar refrakterlerin birçok özelliğini kontrol altında tutulmasında önemli rol oynar.

Refrakterlerin kırılmaya karşı olan direncini arttırmak için de refrakter içerisindeki bu agregaların yapı içerisindeki dağılımı, agrega boyutu ve boyut dağılım aralığı gibi mikroyapısal özellikler bakımından kontrol altında tutmak gerekmektedir [4].

Refrakterlerin kullanıldığı sıcaklıklar genel olarak yüksek ve çalışma ortamları koroziftir. Bu korozif ortam genellikle sıvı faz içerir ve bu sıvı fazın refrakterler ile yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girmesi sonucunda aşınma veya refrakter tüketimine yol açan korozyonlar meydana gelir. Korozyonun meydana gelmesine neden olan temel unsur kimyasal olarak aktif cüruf fazıdır [5].

Refrakter korozyonu sırasında meydana gelen fiziksel değişimler de korozyonun ivmelenmesine sebep olan mekanizmalardır. Refrakterlerde korozyonun anlaşılması için iki ayrı yaklaşım vardır ilk yaklaşım faz diyagramları detaylı olarak ele alınmadan korozyonun fiziksel olarak açıklanmasıdır. İkinci yaklaşım ise korozyonun hem fiziksel hem de faz diyagramlarıyla ele alınmasıdır. Şekil 1.1’de refrakterin cüruf ile olan ilişkisi görsel olarak anlatılmıştır [5].



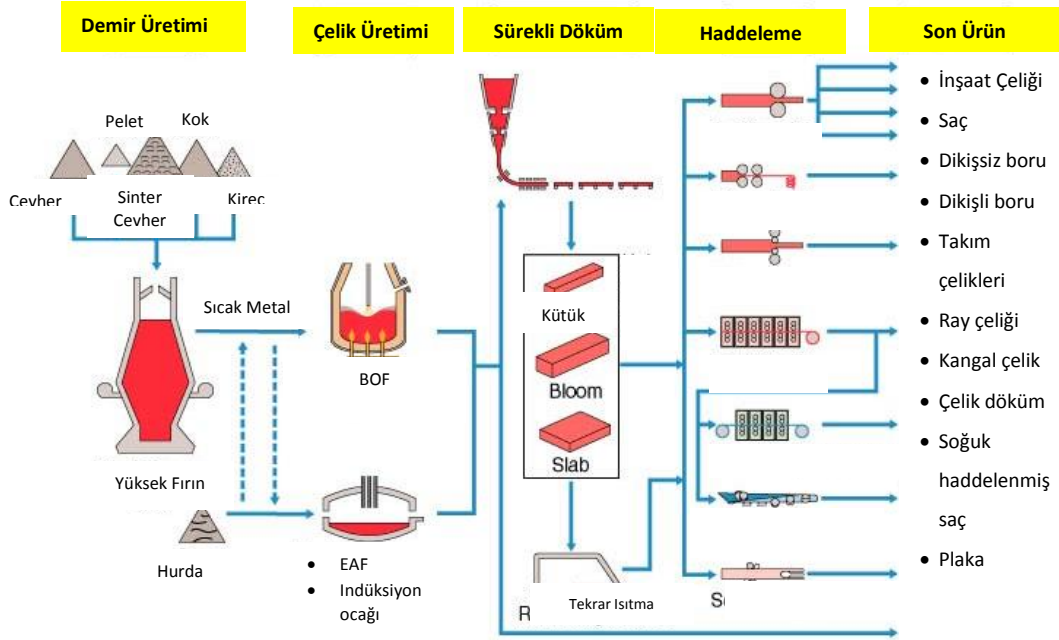
Şekil 1.1. Refrakter-cüruf ilişkisinin şekilsel gösterimi

Kaynak: [5]

Zorlu çalışma şartları yüksek üretim tonajları nedeniyle dünyada refrakter malzemelerin en büyük tüketicisi demir çelik sektörüdür.

Dünya üzerinde toplam refrakter tüketiminin %70'i demir çelik endüstrisinde gerçekleşmektedir.

Demir çelik endüstrinde çelik üretim süreci Şekil 1.2'de sunulmuştur.



Şekil 1.2. Çelik üretim süreçleri

Kaynak: [6]

Demir çelik endüstrisinde refrakterler cevherden çelik üretiminde yüksek fırınlarda, demir taşıma torpedolarında, bazik oksijen fırınlarında, tandiş ve potalarda kullanılmaktadır. Hurdadan çelik üretiminde elektrik ark ocaklarında, indüksiyon ocaklarında, potalarda, tandişte refrakter tüketimi oldukça yüksektir.

2. İNDÜKSİYON OCAKLARI ve İNDÜKSİYON OCAKLARINDA KULLANILAN REFRAKTERLER

Demir çelik endüstrisinde son yıllarda hurdadan çelik üretimi elektrik ocakları ile yapılmaktadır. Elektrik ark ocaklarında üretilen çelik daha esnek üretim şartları ile üretilebilir, oksijen fırınlarında olduğu gibi çevreye NO_x ve CO₂ salınım ve cüruf üretimi çok fazla değildir.

Daha çevreci olması, çelik üretiminde hurdanın kullanılarak geri dönüşümünün sağlanması, cevherden çelik üretimine göre daha düşük yatırım maliyetleri gibi sebeplerle elektrik ile çelik üretimi daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. 2015 yılında 2,4 milyar tona ulaşan toplam çelik üretiminin %40-45 kadarını elektrik ocakları ile hurdadan üretilen çelik oluşturmaktadır [7,8].

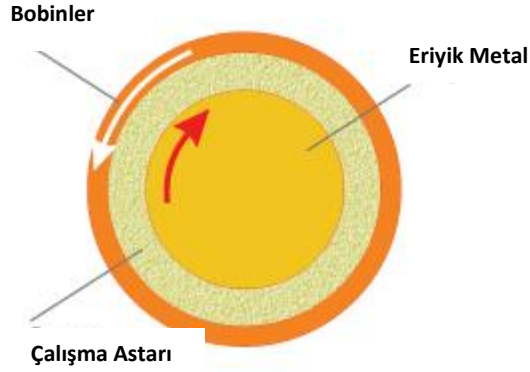
Hurdadan çelik üretiminde elektrik ark ocakları uzun yıllardır kullanılmaktadır. Kullanılan ark ocaklarının dışında bu alanda izabe teknolojisinin ilerlemesiyle indüksiyon ocakları kullanımı artmıştır [7].

2.1. İndüksiyon Ocakları

İndüksiyon ocaklarındaki gelişmeler elektro manyetik indüksiyon prensibin keşfeden Michael Faraday'a kadar dayanmaktadır. Ancak indüksiyon ocağı ile ilgili ilk çalışmalara 1870'li yılların sonlarında Avrupa' da De Ferranti başlamıştır. 1890 yılında, Edward Allen Colby metal ergitmede kullanılmak üzere indüksiyon ocağının patentini almıştır. Ergitmede gerçek anlamda ilk kullanım İsveç'te 1900 yılında Kjellin tarafından Colby prensibine yakın bir fırınla gerçekleştirilmiştir. İlk üç fazlı indüksiyon ocağı ile çelik ergitme 1906 yılında Almanya'da gerçekleştirilmiştir. Orijinal tasarımlar tek fazlı veya iki fazlıydı [9].

Yakıt kullanılan fırınlar ile indüksiyon ocakları ısıyı iki farklı yöntem ile oluşturmaktadırlar. Yakıt kullanılan fırınlarda kömür, yağ veya doğal gaz yakılarak ısı elde edilir, sıcaklık metalin ergime sıcaklığına ulaştığında ise şarj edilen metal ısıtılarak ergitme sağlanır [9].

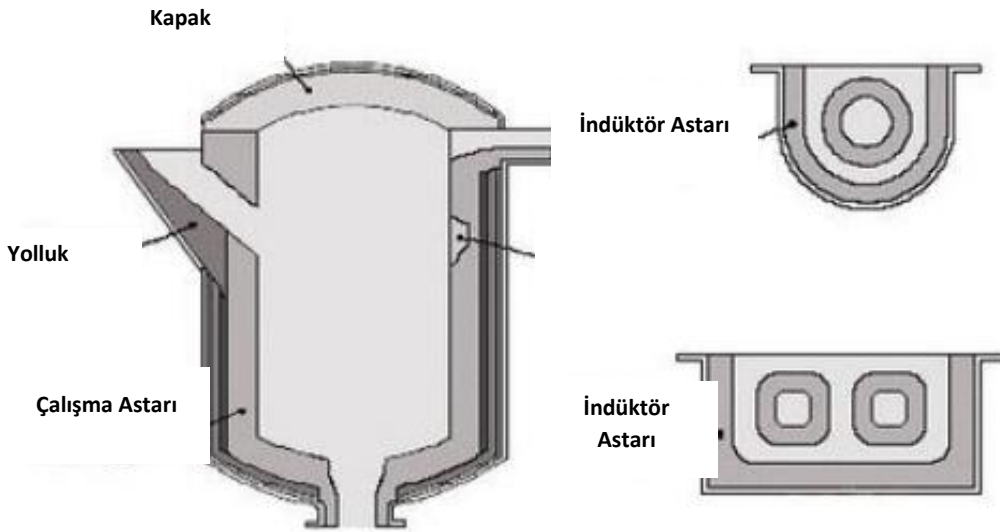
İndüksiyon ocaklarında ısınma yanma olmadan daha temiz olarak elde edilir. Şekil 2.1'de sunulduğu gibi, indüksiyon güç ünitesinden bobinlere alternatif elektrik akımı gelir, bu gelen akım elektromanyetik alan oluşturur, bu elektro manyetik alan refrakter malzemesini geçerek fırın içerisinde iletken metal ile buluşur. Bu durum ocak içerisinde bulunan metal parçaları üzerinde elektrik akımı oluşmasını sağlayarak hızlı bir ergime sağlar [9].



Şekil 2.1. İndüksiyon ocaklarında bobinlerdeki elektrik akınının ters yönde eriyik üzerinde akım oluşturması

Kaynak: [9]

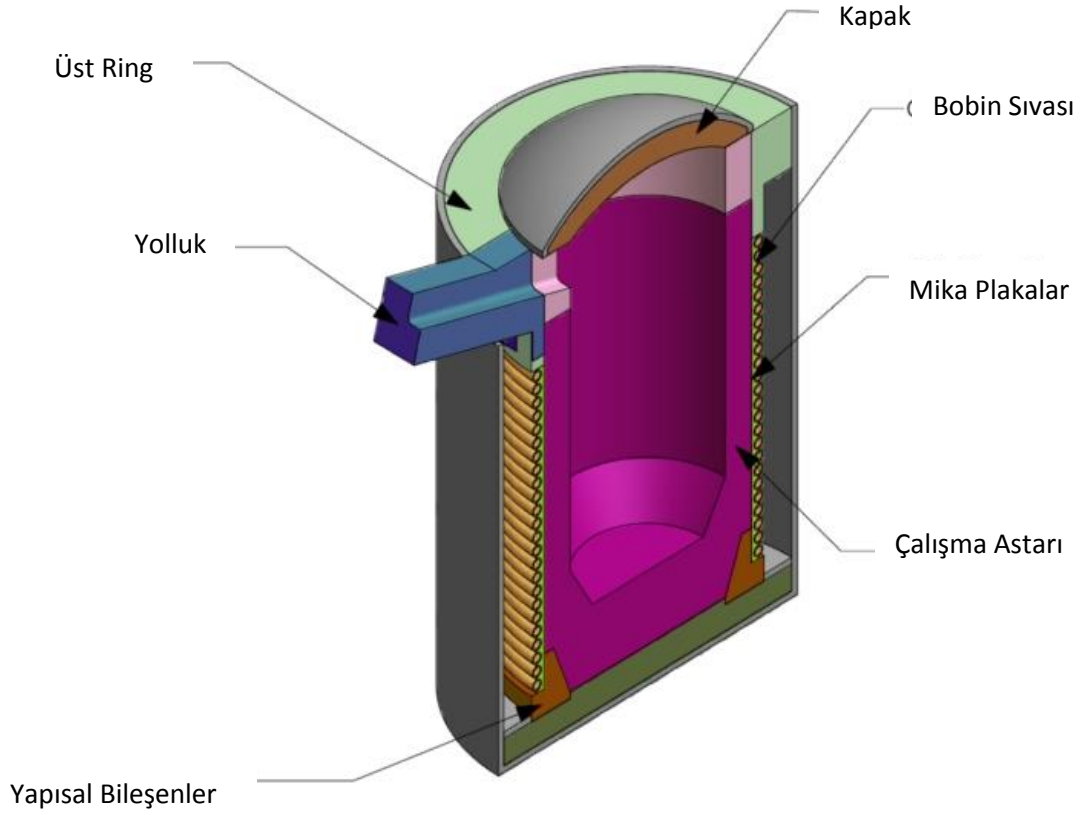
İndüksiyon ocakları için iki temel tasarım bulunmaktadır, çekirdekli ve çekirdeksiz indüksiyon ocakları. Çekirdekli indüksiyon ocağı tasarımı Şekil 2.2’de sunulmuştur. Bu tip ocaklarda çekirdek olarak nitelendirilen bir veya iki adet indüktans bobini bulunur. Güç sisteminden ocağa beslenen enerji bu indüktans bobinine beslenen enerji ısıya çevrilerek ergime sağlar [9,10]. Çekirdekli indüksiyon ocakları küçük dökümhanelerde özel gereklilikleri olan geniş parçaların dökümünde özellikle duruşsuz çalışan işletmeler için uygundur.



Şekil 2.2. Çekirdekli indüksiyon ocağı

Kaynak: [10]

Çekirdeksiz indüksiyon ocaklarında, ocak etrafındaki bobinlerin oluşturduğu manyetik alan ile ocak içerisinde metalin etkileşimi ile ergime gerçekleşir. Görsel 2.1’de çekirdeksiz indüksiyon ocağı gösterilmektedir bu tip indüksiyon ocakları temel olarak bobinler, bobinleri koruyucu refrakterlerden oluşmaktadır [11]. Çekirdeksiz indüksiyon ocakları hızlı ergitmeye gerek duyulduğu, alaşımın hızlı değiştirilmesi gerektiği durumlar için uygundur. Aynı zamanda bu tip ocaklar kolay doldurulup boşaltılabildiği için duruşlu çalışma için daha uygundur [12].



Görsel 2.1. Çekirdeksiz indüksiyon ocağı

Kaynak: [11]

İndüksiyon ocaklarında kapasiteler artırılarak modern indüksiyon ocakları cupola fırınları ile yarışabilecek hale gelmiştir [9].

İndüksiyon ocaklarında cupola ocaklarına göre yönetilmesi gereken daha az kimyasal reaksiyon olduğu için istenilen eriyik kompozisyonuna ulaşmak daha kolay olmaktadır. Ancak indüksiyon ocakları yüklenen şarjın kalitesinden daha fazla etkilenmektedir.

Cupola ve elektrik ark ocağı ile karşılaştırdığımızda daha sınırlı hurdalar ergitilebilmektedir. Eriyik içerisinde gerçekleşen indüksiyon akımına bağlı çok iyi homojenlik sağlamaktadır [9].

Yeni tip indüksiyon ocakları özellikle son 30 yılda çok fazla gelişim göstermişlerdir. Bu tip ocaklarda verimlilik ve kontrol edilebilirlik çok artmıştır. Yeni tip ocakların bazılarında 60 ton çelik 1 saatte ergitilebilmektedir, bazı küçük ocaklarda ise 700-1000 kWh güç verilerek 30-35 dakika gibi kısa bir sürede ergitme yapılabilmektedir [13]. Önceleri indüksiyon ocağında çelik yapılamayacağı yalnızca giren hürdanın eriyik olarak dışarı çıkacağı düşünülürdü ancak bu durumun aksi ispatlandı.

İndüksiyon ocakları teknolojistleri her tipte çeliğin indüksiyon ocakları ile yapılabileceğini indüksiyon ocaklarının ergitme için kullanılan cihazlar arasında en kullanışlı olanı olduğunu göstermiş oldular [14]. Bu tip ocaklar bilgisayar kontrolüne elverişli, elektriksel olarak verimli ve çevresel olarak düşünüldüğünde en çevre dostu olanlarıdır [15]. İndüksiyon ocaklarında elektromanyetik güç EMF çelik yapımı sırasında ısı, karıştırma, akış hızının kontrolü ve eriyik metalin şekil kontrolünü sağlamaktadır ve indüksiyon ocaklarında ergimeyi sağlayan enerjiyi yaratmaktadır [29].

Tablo 2.1’de indüksiyon ocakları ve elektrik ark ocaklarının karşılaştırılması sunulmuştur. Tabloda indüksiyon ocakları ile ark ocaklarının enerji tüketimi açısından karşılaştırıldıklarında indüksiyon ocaklarında tüketilen enerjinin daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak enerji tüketimi dışında indüksiyon ocaklarında refrakter tüketiminin daha az olduğu, elektrot, oksijen ve cüruf yapıcıların hiç kullanılmadığı görülmektedir. Ayrıca indüksiyon ocaklarında eriyik kayıplarının ark ocaklarına göre daha az olduğu alaşımlamanın kolay yapıldığı görülmektedir [7].

Diğer taraftan dekarbürizasyon, desülfürizasyon ve deoksidasyonun ark ocaklarında yapmak mümkünken indüksiyon ocaklarında sınırlı olduğu görülmektedir.

Çevresel faktörler bakımından karşılaştırıldığında indüksiyon ocaklarının ark ocaklarına göre daha çevre dostu olduğu görülmektedir [7].

Tablo 2.1. İndüksiyon ocağı ve ark ocağı karşılaştırılması

Özellik	Elektrik Ark Ocağı	İndüksiyon Ocağı
Operasyon Giderleri		
Elektik tüketimi	500 kWh/t	540 kWh/t
Refrakter	4 kg/t	3,5 kg/t
Elktrod	2,5 kg/t	-
Oksijen	15 Nm ³ /t	-
Cüruf yapıcı ajanlar	25 kg/t	-
Ergitme		
Ergitme kayıplar	% 7-10	% 1-2
Alaşımama	İstenilen düzeyde değil	İstenilen düzeyde ve kolay
Metalurjik İşlemler		
Dekarbürizasyon	Oksijen üfleme ve cüruf reaksiyonları ile mümkün	Refrakter aşınması ile sınırlı
Desülfirizasyon		
Defosforizasyon		
Çevresel Faktörler		
Toz	5-10 kg/t	Yaklaşık 1 kg/t
Gürültü	90-120 dB(A)	83-85 dB(A)
Cüruf	60-70 kg/t	10-15 kg/t

Kaynak: [7]

2.2. İndüksiyon Ocağı Refrakterleri

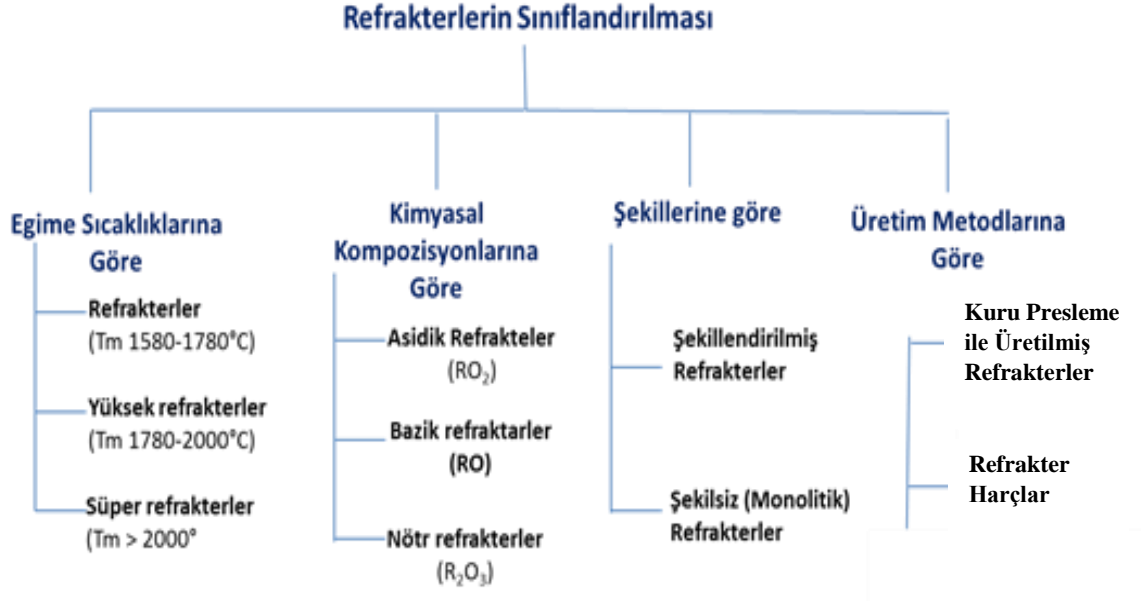
2.2.1. Refrakter malzemeler ve sınıflandırılması

Birinci bölümde de belirtildiği gibi refrakter malzemeler yüksek sıcaklıklara ve yüksek çalışma sıcaklıklarında farklı mekanik gerilmelere, ısıl gerilmelere, katıların sıvıların gazların sebep olduğu erozyon ve korozyona, mekanik aşınmalara direnç gösterebilen malzemeler olarak tanımlanabilir [2]. Refrakter malzemeler yapısında agrega, ince tane, bağlayıcı ve diğer katkıları bulunduran ileri teknoloji kompozitlerdir.

Refrakter malzemelerin mekanik özelliklerini ağırlıklı olarak daha çok iri agregalar belirlerken, kimyasal ve termomekaniksel özelliklerini daha çok matris yapısının oluşturan ince taneler belirlemektedir.

Uygulama için uygun refrakter seçiminde çalışma sıcaklığı, ortamın kimyasal karakteristiği belirleyici, refrakter malzemenin kullanılacağı ortama uygulanabilirliği belirleyici olur.

Şekil 2.3’de refrakterlerin ergime sıcaklıklarına, kimyasal kompozisyonlarına, şekillerine ve üretim metodlarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması

Kaynak: [1,3,17]

Refrakterler ergime sıcaklıklarına göre, ergime sıcaklığı 1580-1780°C olan malzemeler refrakterler, ergime sıcaklığı 1780-2000°C olan malzemeler yüksek refrakterler ve ergime sıcaklığı 2000°C üzerinde olan refrakterler ise süper refrakterler olarak sınıflandırılmaktadır [1,3,17].

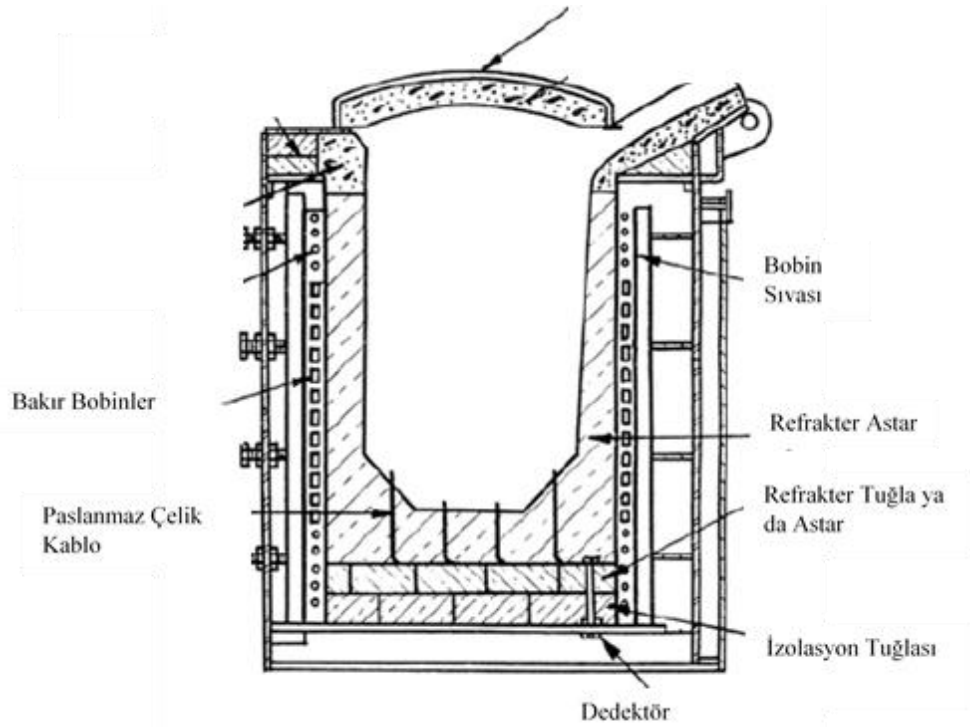
Refrakterlerin kimyasal kompozisyonların göre sınıflandırılması çalışılacak ortam için önemlidir. Asidik refrakterler asidik ortamlarla uyum içerisinde çalışabilen SiO₂, ZrO₂ gibi malzemelerdir, bazik refrakterler de bazik ortamlarla uyum içerisinde çalışabilen CaO, MnO gibi alkali oksitlerdir, nötr refrakterler ise hem asidik hem de bazik ortamlara direnç gösterebilen Al₂O₃ gibi malzemelerdir [1,3,17].

Refrakterlerin şekillerine göre şekillendirilmiş ve şekillendirilmemiş refrakterler olarak iki ayrı sınıfa ayrılabilirler. Şekillendirilmiş refrakterleri, pişmiş ve reçine veya zift bağlı tuğlalar oluştururken, şekillendirilmemiş (monolitik) refrakterler uygulanacakları alanda şekillendirilen, bağlantı noktası olmayan agregalar ve bağ yapıcılarından oluşan karışımlardır. Monolitik refrakterler döküm harçlar, kuru sarsma harçlardan oluşmaktadır.

Şekillendirme biçimlerine göre refrakterler press ile şekillendirilen tuğla ve bloklardan oluşmaktadır. Bunun yanında bir kalıba dökülerek şekillendirilen harçlar ise precast refrakterleri oluşturmaktadır.

2.2.2. İndüksiyon ocakları ve refrakter dizaynı

Görsel 2.2’de indüksiyon ocağının yapısı detaylı olarak sunulmaktadır. İndüksiyon ocaklarının yan duvarlarının en dışında enerjiyi sağlayan bobinler bulunmaktadır. Bobinlerin üzerinde bobinleri koruyan 2-3 cm kalınlığında bobin sıvası bulunur, bobin sıvası ocak çalışma astarını dışarıdan gelebilecek etkilere karşı koruması, ayrıca bu malzemelerin bobinlere çelik sızmasının önlemek için 1600°C sıcaklığa 30 dakika dayanımı gerekmektedir [18]. Bobin sıvası ve çalışma astarı arasında mika izolasyon plakaları yer alır. Mika plakalar ise ısı kaybını önler, bobin sıvası ve çalışma astarı arasında kayma düzlemi oluşturarak refrakter harcının genleşme ve büzülmelerinden bobinleri ya da bobin hareketlerinden astarı korur. Ayrıca elektrik akımı atlamasına ve kaçak akıma karşı bariyer oluşturur, eriyik metali dışarıdan gelebilecek nem ve gazlara karşı korur, astarın sökümü sırasında kolaylık sağlar [19].



Görsel 2.2. İndüksiyon ocağı dizaynı

Kaynak: [18]

İndüksiyon ocaklarında, mika plakalardan sonra doğrudan eriyik çelik ve cüruf ile temas halinde bulunan çalışma astarı yer alır.

İndüksiyon ocaklarında kullanılan çalışma astarı malzemelerinin başlıca gereklilikleri aşağıda belirtildiği gibidir [18].

- Çelik yapımında 1800°C sıcaklığa kadar demir ergitmede 1500-1600°C sıcaklığa kadar refrakter yapısını koruyabilen,
- Eriyik metal ve eriyik cürufa karşı kimyasal kararlılığını koruyabilen,
- İyi ısı şok ve yüksek sıcaklık dayanımı,
- İyi yalıtkanlık özelliği,
- Düşük maliyet ve düşük çevre kirliliği özelliklerini

sağlayabilen malzemeler olmalıdır.

İndüksiyon ocaklarında ergimenin olduğu bölge (kroze) için genellikle cürufun karakteristiğine bağlı olarak 3 farklı astar malzemesi kullanılmaktadır, bunlar genellikle bazik astar olarak magnezya astarlar, asidik astar olarak silika astarlar, nötr olarak da alümina astarlar veya magnezyum alümina spinel astarlardır [18].

İndüksiyon ocaklarında kullanılan refrakterler uygulama yöntemlerine göre genellikle kuru sarsma harçlarıdır [20]. Demir çelik sektöründe indüksiyon ocaklarına olan yönelim kuru sarsma harçların pazarında da önemli bir genişlemeye sebep olmuştur. Kuru sarsma harçları yukarıda belirtilen indüksiyon ocaklarında kullanılan asidik, bazik ve nötr refrakter tiplerinin hepsinden elde edilmektedir [20].

Kuru sarsma harçları şekillerine göre sınıflandırıldığında bir tür monolitik refrakterdir. Monolitik refrakterler şekillendirilmemiş refrakter karışımlar olarak tanımlanabilir. [21]. Monolitik refrakterlerin kullanımı birçok ocak türünde şekillendirilmiş refrakter kullanımına göre avantaj sağlamıştır. Monolitik refrakter kullanımı özel şekilli tuğla kullanımına olan ihtiyacı azaltmıştır ve fırın tamirlerini daha kolay hale getirmiştir. Aynı kompozisyona sahip monolitik refrakterler tuğlalara göre daha yüksek kimyasal dayanım, daha yüksek ısı şok direnci ve daha düşük geçirgenlik sağlamıştır [1,21]. Aynı zamanda monolitik refrakterlerin yekpare olması, refrakter tuğlalarda olduğu gibi zayıf derz aralarına benzer yapıların olması bu tip harçları yüksek performans elde etmede ön plana çıkarmaktadır.

İndüksiyon ocaklarında çelik ergitmede en çok nötr karaktere sahip alümina harçlar kullanılmaktadır. Alümina refrakterler genellikle yüksek miktarda alümina ve uygulama alanına bağlı olarak farklı oranlarda MgO, SiO₂, ZrO₂ gibi diğer oksitleri içeren refrakterlerdir.

Alümina malzemesi saf olduğunda 2050°C ergime sıcaklığına ve sahip olduğu kimyasal kararlılığını yüksek sıcaklıklarda da koruyabilen malzemelerden bir tanesidir, aynı zamanda mohs sertlik skalasındaki değeri 9 olan sert bir malzeme ve ısı şoklarına karşı yüksek direnç gösterebilen bir malzemedir. Alümina hem asitlere hem de alkalilere karşı yüksek kimyasal direnç göstermektedir. Bu özellikleri ile 1840° çalışma sıcaklığına kadar hem asidik hem de bazik çalışma ortamlarında kullanılabilen malzeme türüdür [3,17].

Alümina refrakterlerin refrakterlik özellikleri alümina miktarı arttıkça artmaktadır. Yüksek alümina içeren refrakterlerden müllit %72 alümina, 28 silika içeren refrakterlerdir, korund refrakterler olarak geçen daha saf alümina refrakterlerin saflığı %95 üzerindedir [17]. Yüksek alümina içeren refrakterler *in situ* spinel MgAl₂O₄ oluşturan Al₂O₃-MgO ya da spinel katkılı alümina-spinel (MgAl₂O₄) gibi iyi özellikler gösteren kompozit refrakterler de olabilirler.

Monolitik refrakterlerde alümina hem matris tanecikleri hem de agregalar olarak kullanılmaktadır. Refrakter tüketiminin yaklaşık olarak %70'inin gerçekleştiği demir-çelik endüstrisindeki kaliteli refrakter ihtiyacı sentetik alümina kullanımına olan ihtiyacı arttırmaktadır. Matris içerisinde alümina WFA(beyaz erimiş alümina), tabular alümina, BFA(kahverengi erimiş alümina) agregalar ya da matris içerisinde kalsine alümina olarak ayrı ayrı veya bir reçete içerisinde kullanılabilir [22,23].

Yukarıda bahsedildiği gibi kuru sarsma harç olarak en çok tercih edilen refrakter malzemeler alümina, silika ve magnezyadır. Ayrıca refrakter sektöründe *in situ* spinel oluşturan refrakterler ya da spinel içeren alümina monolitik refrakterler de çalışma astarı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Alümina bazlı Al₂O₃-MgO refrakterlerin derecesi 1900°C'dir silika ile karşılaştıracak olursak refrakterlik derecesi 1650°C çalışma sıcaklığı 1550°C olan silika bazlı asidik refrakterlere önemli üstünlük göstermektedirler. Silika refrakterler 1500°C sıcaklığın altında iyi ısı şok gibi özellikler gösterirler ve uzun ömürlüdürler ancak 1550°C üzeri sıcaklıklarda istenilen özellikleri göstermezler.

Ayrıca Tablo 2.2.'de görüldüğü gibi kimyasal açıdan değerlendirildiğinde SiO_2 'nin FeO ve MnO içerisindeki çözünürlüğünün fazla olması bu tip refrakterlerin agresif cüruf yapısının olduğu bölgelerde daha az tercih edilmesine sebep olmaktadır.

Bunların yanında MgO'un çelik üretimi için kullanılan indüksiyon ocaklarında daha sık karşılaşılan asidiğe yakın karakterli cürufa karşı direncinin çok düşük olması indüksiyon ocaklarında daha yüksek refrakterlik karakterine sahip olmalarına rağmen MgO bazlı refrakterler yerine hem ısı hem de kimyasal gereklilikleri yerine getirdiği için alümina ve alümina türevi olan refrakterlere olan talebi arttırmıştır [20, 24].

Tablo 2.2. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 refrakterlerin 1500°C FeO ve MnO içerisindeki çözünürlüğü

	FeO içerisindeki çözünürlük		MnO içerisindeki çözünürlük
Al_2O_3	% 11	Al_2O_3	%0
MgO	%5	MgO	%0
SiO_2	%40	SiO_2	%25

Kaynak: [24]

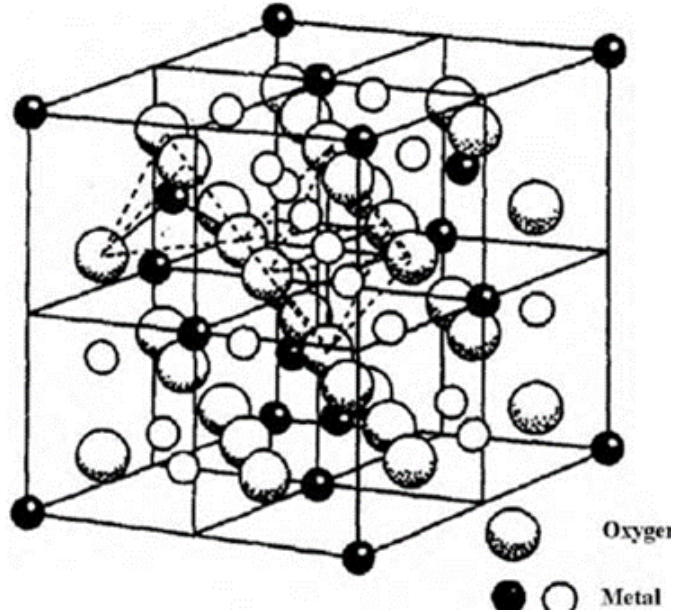
3. MAGNEZYUM ALÜMİNAT SPİNEL İÇEREN REFRAKTERLER

Önceki bölümlerde belirtilen üstün özellikleri nedeniyle magnezyum alüminat spinel yüksek performansa ihtiyaç duyulan refrakter uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Spinel, alümina monolitik refrakter harçlarında sentetik olarak kullanabildiği gibi, harç içerisinde MgO kullanılarak MgO-Al₂O₃ reaksiyonu ile *in situ* olarak da sentezlenebilmektedir [25-28].

Demir çelikte sıkça kullanılan kuru harç tiplerinden olan alümina temelli *in situ* spinel oluşturan kuru sarsma harçları temel olarak aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır.;

- Korundum (beyaz ergimiş alümina, kahverengi ergimiş alümina, tabular alümina)
- Magnezya (sinter magnezya, deniz suyu magnezyası, ergimiş magnezya)
- Katkılar

Spinel malzemesi refrakterlerin performansındaki gösterdiği iyileşmeyi asidik ve bazik ortamlarda kimyasal olarak kararlı olması ve Şekil 3.1’de gösterilen kübik kristal yapısının yüksek sıcaklıklarda korumasına borçludur. Aynı zamanda alümina malzemesi ile farklı ısıl genleşmelere sahip olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda yapı içerisinde meydana getirdiği mikro çatlaklarla toklaştırma mekanizmaları oluşturarak mekanik özelliklerde de artış sağlamaktadır [29].

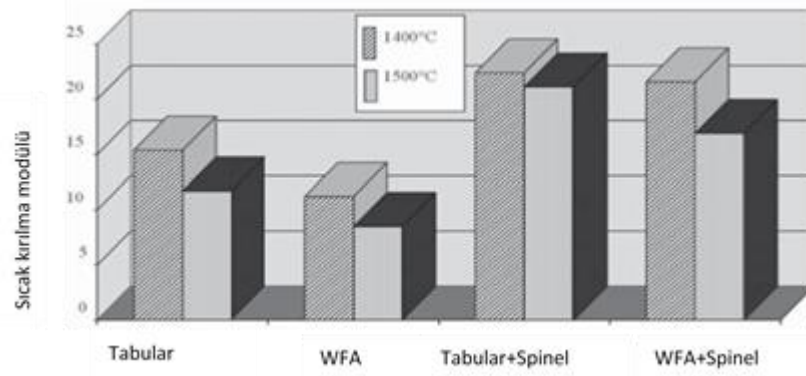


Şekil 3.1. Magnezyum Alüminat Spinel'in kristal yapısı

Kaynak: [30]

3.1. Magnezyum Alümina Spinel Katkılı Alümina Refrakterler

Şekil 3.2’de spinelin alümina refrakterler içerisine harici olarak katıldığında kırılma modülünde meydana gelen değişim gösterilmiştir. Şekil 3.2’ye göre spinel içeren hem beyaz eriyik alüminanın (WFA) hem de tabular alüminanın sıcak kırılma dayanımları spinel içermeyen numuneler göre 1400 ve 1500°C sıcaklıklarının her ikisinde de artış göstermiştir [31].

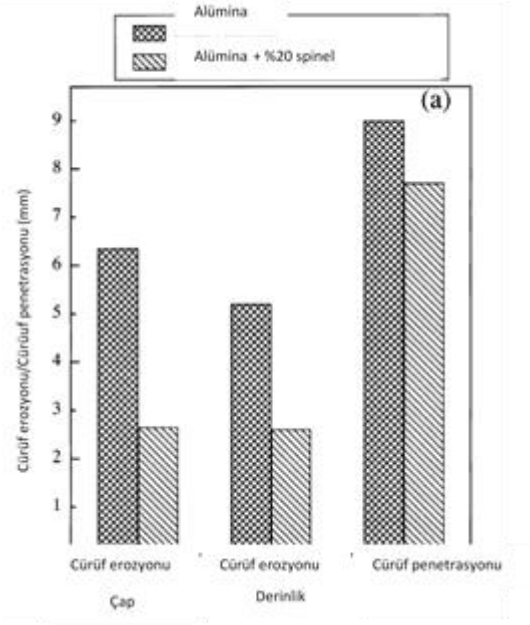


Şekil 3.2. Spinel ilavesinin alümina refrakterlerin sıcak kırılma modülüne etkisi

Kaynak: [31]

Şekil 3.3’de %20 spinel ilavesinin cüruf erozyonunu hem radial olarak hem de derinlik olarak büyük ölçüde azalttığı görülmektedir. Aynı zamanda penetrasyon değeri erozyon kadar çok olmasa da spinel ilavesiyle önemli ölçüde azaltılmıştır.

Spinel cüruf içerisinde bulunan FeO ve MnO gibi bileşenler spinel kristal yapısında bulun boşluklara difuze olarak yeni kompleksler oluştururlar. Cüruf içerisinde FeO ve MnO azalması bağıl olarak SiO₂ miktarında artışa sebep olur, SiO₂ miktarındaki artış cüruf viskozitesinin düşmesine ve düşük viskoziteli cürufun refraktere penetrasyonunun zorlaşmasını sağlar. Cüruf penetrasyonunun azalması erozyonda düşüşe sebep olmaktadır.



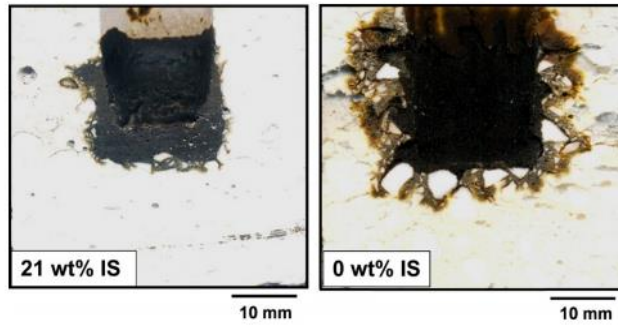
Şekil 3.3. Spinel ilavesinin cüruf direncine olan etkisi

Kaynak: [31]

3.2. *In Situ* Spinel Oluşumunun Alümina Refrakter Özelliklerine Etkisi

Sako ve arkadaşları castable harçlar üzerinde yaptıkları çalışmada *in situ* spinel oluşumunun harcın korozyon direncini arttırdığını çok açık bir şekilde görmüşlerdir. Spinel miktarının korozyon ile olan ilişkisini görmek için kroze şeklinde hazırladıkları döküm harçlar ile cüruf atak testi yapmışlardır.

Cüruf atak testi sonrasında harçların kesitleri Görsel 3.1’de sunulmuştur.

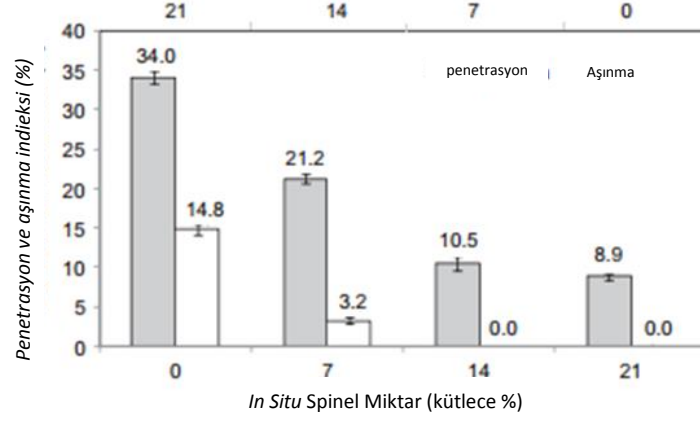


Görsel 3.1. *In Situ* Spinel oluşumunun cürufa karşı olan dirence etkisi

Kaynak: [32]

Cüruf atak testi sonrasında %21 in situ spinel oluşturan harç penetrasyon olmasına rağmen yapısını korurken in situ spinel içermeyen yapı harcın matrisi erozyona uğrayıp parçalanmıştır.

Yaptıkları çalışmada aynı zamanda cürufun penetrasyon ve aşınma mekanizmaların rakamsal olarak karşılaştırdıklarında Şekil 3.4’de sunulan grafiği elde etmişlerdir [32].



Şekil 3.4. *In Situ spinel miktarının cüruf penetrasyonu ve aşındırmasına etkisi*

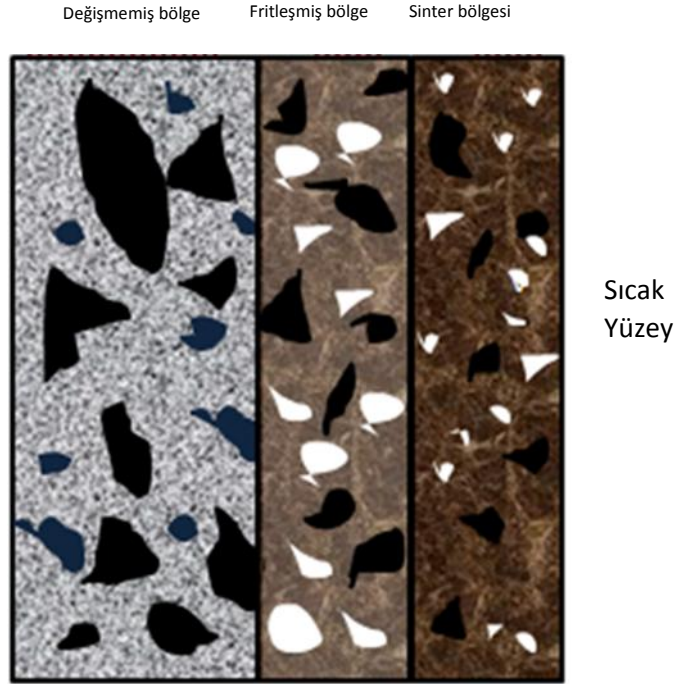
Kaynak: [32]

Grafikte spinel miktarına bağlı olarak aşınma ve penetrasyon değerlerini karşılaştırmışlardır. %7 spinel oluşumu dahi aşınma ve penetrasyon direncinde önemli iyileşme sağlamıştır. In situ spinel miktarı %14 üzerine çıktığında aşınma durmuştur [32].

4. *IN SITU* SPİNEL OLUŞTURAN Al_2O_3 - MgO NÖTR ASTARLARININ UYGULANMASI

Spinel oluşturan kuru sarsma harçları fırın içerisine vibrasyon ile uygulanır, yeterli ham mukavemet ancak uygun tane boyutu ile sağlanabilir. Bu malzemeler indüksiyon ocaklarına uygulandığında cüruf ve eriyik metalin olduğu sıcak yüzey yaklaşık 1550-1750°C sıcaklığında olurken soğuk yüzeyin sıcaklığı 300°C'ye kadar düşmektedir. Bu sıcaklık gradyanından ötürü homojen olmayan astar yapısı oluşur. Yapı içerisinde farklı özelliklere sahip katmanlar oluşur [33].

Görsel 4.1'de oluşan üç temel katmanın gösterimi sunulmuştur.



Görsel 4.1. *Astarın çalışması sırasında oluşan bölgeler*

Sıcak yüzeyde matrisin tamamen spinele dönüştüğü sinter katmanı, bu katmanın takip eden porozitesi daha yüksek fritleşmiş katman bulunur bu katmanın stabilitesi astar malzemesinin kompozisyonuna bağlıdır.

İdeal bir astar yapısında en arkada henüz seramik bağların oluşmadığı sıkıştırılmış toz kütle bulunur [33].

Spinel oluşturan Al_2O_3 -MgO n6tr astarlarında ideal refrakter yapısının oluşması astar performansı açısından çok 6nemlidir. İndüksiyon ocağı astarlarında sinter katmanının çok ince olması ocağı dışarıdan gelebilecek mekanik etkilerden koruma açısından yetersiz olacaktır, bu b6lgenin fazla derin olması ise meydana gelebilecek bir kabuk atmada kabuk kalınlığı çok derin olacağından ocağın delinmesi gibi ciddi problemlere yol açabilir. Fritleşmiş b6lgenin kalınlığının fazla olması ise çalışma s6resi uzadıkça sinter kalınlığının artmasına sebep olacaktır, ince olması durumunda ise sinter b6lgesinde meydana gelebilecek kabuk tama vb. durumlarda sinterlenmeye hazır bir b6lgenin olmamasına neden olacağı için çeliğin ya da c6rufun hızlıca toz b6lgeye ulaşmasına ve ciddi erozyon problemlerine yol açacaktır. Toz b6lgenin yetersiz olması ise ısı kayıplarını arttırarak ocak verimini d6ř6recektir.

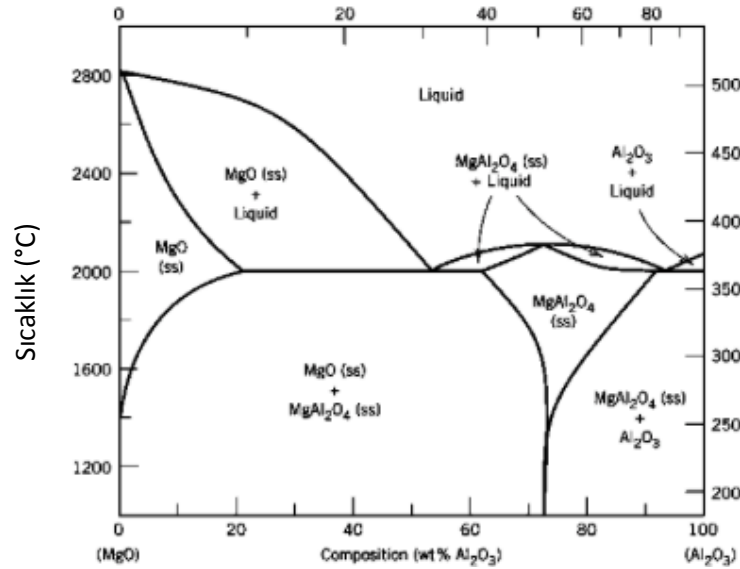
İdeal yapının elde edilebilmesi için tane boyut dağılımı, MgO ve Al_2O_3 miktarı, MgO ve Al_2O_3 aktifliği, yapıda bulunan diğer bileşenlerin ve safsızlıkların miktarı 6nemlidir. Bu y6zden spinel oluşum ve sinterleme mekanizmalarının iyi anlaşılması istenilen astar dizaynının yapılması için 6nem taşımaktadır.

5. Al₂O₃-MgO NÖTR SİSTEMİNDE *IN SITU* SPİNEL OLUŞUMU MEKANİZMALARI ve SİSTEMİN ÖZELLİKLERİNİ ETKİLEYEN PARAMETRLER

5.1. Spinel Oluşum Mekanizmaları

MgO-Al₂O₃ faz diyagramı Şekil 5.1'de sunulmuştur. Stokiyometrik MgAl₂O₄ ağırlıkça %28,2 MgO ve %71,8 Al₂O₃ içermektedir. MgO-Al₂O₃ faz diyagramında iki ötektik nokta ve bir ara faz MgO.Al₂O₃ bulunmaktadır. İki bileşenin birbiri içerisindeki çözünürlükleri eser miktardadır. MgO-Al₂O₃ sistemi iki farklı faz diagramı olarak düşünülebilir. İlki MgO-MgO.Al₂O₃, ikincisi MgO.Al₂O₃-Al₂O₃ sistemidir. MgAl₂O₄ geniş aralıkta stokiyometri gösterir ve 1650°C sıcaklığına kadar oluşan tek fazdır [34, 35, 36].

Bu sıcaklıkta MgO ve Al₂O₃'ün MgAl₂O₄ içerisindeki çözünürlüğü sırasıyla %2 ve %6'dır. Sıcaklık 1700°C üzerine çıktığında çözünürlükler sırasıyla %3 ve %10'a yükselir. 2000°C sıcaklığına ulaşıldığında ise katı çözeltiler %40 ve 80 arasında olur.



Şekil 5.1. MgO-Al₂O₃ faz diagramı

Kaynak: [34]

MgAl₂O₄ (Spinel) yapısına doğal olarak çok az rastlanır [37]. Spinel yapısının düşük sıcaklıklarda sentezlenebildiği, birlikte çöktürme, püskürterek kurutma, dondurarak kurutma, püskürtme pirolizi gibi düşük sıcaklıklarda sentezlenebildiği pek çok yöntem bulunmaktadır.

Ancak bu yöntemleri hiçbiri refrakter uygulamaları gibi uygulamalar için yüksek miktarlara ihtiyaç duyulan uygulamalar için uygun olan yöntemler değildir. Katı oksitlerin sinterlenmesi yöntemi ile spinel üretimi refrakter uygulamaları için ihtiyaç duyulan fazla miktarlarda üretim için en uygun yöntemdir. En popüler olan yöntem oksit, hidroksit, karbonat gibi Mg ve Al öncülleri kullanarak katı hal reaksiyonları ile spinel sentezlenmesi yöntemidir.

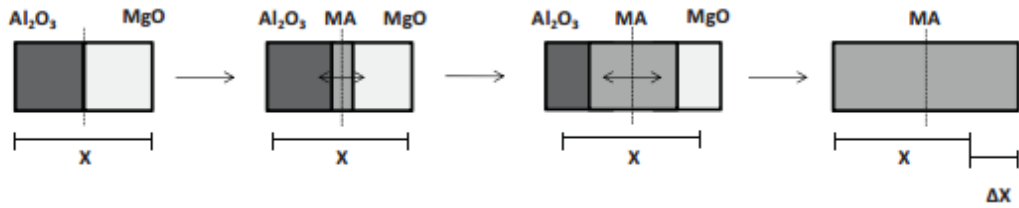
Spinelin, periklaz (MgO) ve korundtan (Al₂O₃) sentezlenmesi sırasında bileşenlerin yoğunluk farklarından dolayı teorik olarak %8 hacim genişmesi meydana gelmektedir [34,38-43]. Bileşenlerin yoğunlukları sırasıyla MgO 3,58 gr/cm³, Al₂O₃ 3,98 gr/cm³'tür. MgAl₂O₄ yoğunluğu ise 3,58 gr/cm³'tür.

Eşitlik 5.1 stokiyometrik oranlarda MgO ve Al₂O₃ sisteminde yoğunluk farklarından kaynaklı hacim genişmesinin hesaplanması verilmiştir.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{Al_2O_3 \text{ wt}\%}{\rho Al_2O_3} + \frac{MgO \text{ wt}\%}{\rho MgO} = \frac{0.72}{3.99} + \frac{0.28}{3.58} \rightarrow \rho = 3,87 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta V = \frac{3,87}{3,58} \approx 8,1\% \quad \text{Eşitlik 5.1}$$

% 8,1 hacim genişmesi lineer olarak %2,6 lineer genişmeye eşit olmaktadır. Genleşmenin şekilsel gösterimi, Şekil 5.2'de sunulmuştur.



Şekil 5.2. Spinel oluşumu sırasında meydana gelen hacimsel genişmenin gösterimi

Kaynak: [32]

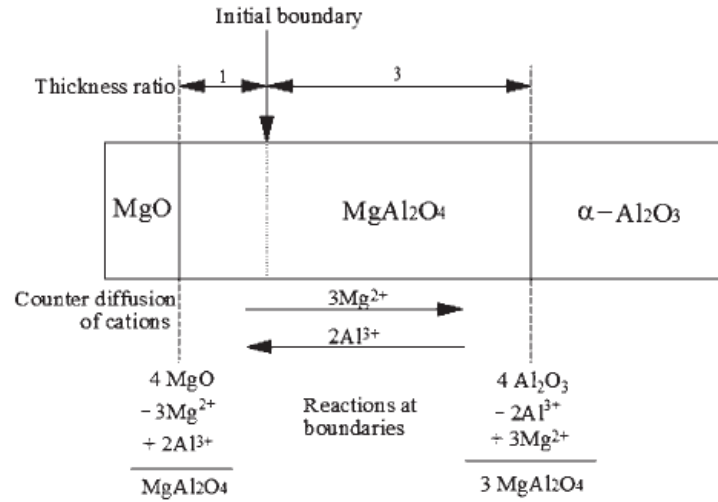
Refrakter malzemeler için spinelin katı hal sentezinde genişlemenin üstesinden gelebilmek için çift aşamalı sinterleme gerçekleştirilmektedir.

Ancak yapılan bu çift aşamalı sinterleme işlemi spinel üretim maliyetini arttırdığı için refrakter uygulamalar için spinelin tek aşamada istenilen yoğunlukta sentezlenmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

Kanai ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada yaklaşık 0,5 µm tane boyutuna sahip çeşitli MgO/Al₂O₃ oranında paketlenmiş karışımlar ile spinel oluşumunu gerçekleştirmeye başladığı 900°C üzeri sıcaklıklarda sıcaklığa bağlı termal genleşme çalışması yapmışlardır[38].

Yapılan çalışmada küçülmeye ilk olarak 1300°C üzeri sıcaklıklarda rastlamışlardır. Yaklaşık olarak % 5 olan en yüksek genleşmeyi stokiometrik oranlarda olan karışımlar ile yapılan denemelerde gözlemlemişlerdir.

Bu şekilde meydana gelen yüksek yoğunluklar yoğun spinel yapısının oluşmasını engellemektedir [38]. Wagner, korund ve periklazdan katı hal reaksiyonları ile yüksek sıcaklıklarda spinel sentezini, Şekil 5.3’de sunulduğu gibi açıklamıştır [40].



Şekil 5.3. Wagner mekanizması

Kaynak: [41]

Wagner'e göre bileşenlerin temas halinde olduğu noktalarda Şekil 5.3 'de sunulduğu gibi oksijen iyonları sabit kalırken katyonların karşılıklı difüzyonu meydana gelir. Yük dengesini sağlamak için 3Mg⁺² katyonu alümina tarafına difüze olurken 2 Al⁺³ katyonu magnezya tarafına difüze olur. MgO/Spinel sınırında difüze olan 2 Al⁺³ katyonu bir MgAl₂O₄ oluştururken, Al₂O₃/Spinel sınırında difüze olan 3Mg⁺² katyonu üç MgAl₂O₄ oluşturur.

Sonuç olarak Al_2O_3 ve MgO taraflarında oluşan spinel oranı 3:1'dir. Wagner mekanizması kesin doğru olsaydı Al_2O_3 ve MgO tarafında oluşan Al_2O_3 ve MgO taraflarında oluşan spinel miktarını gösteren R değeri her zaman 3 olurdu.

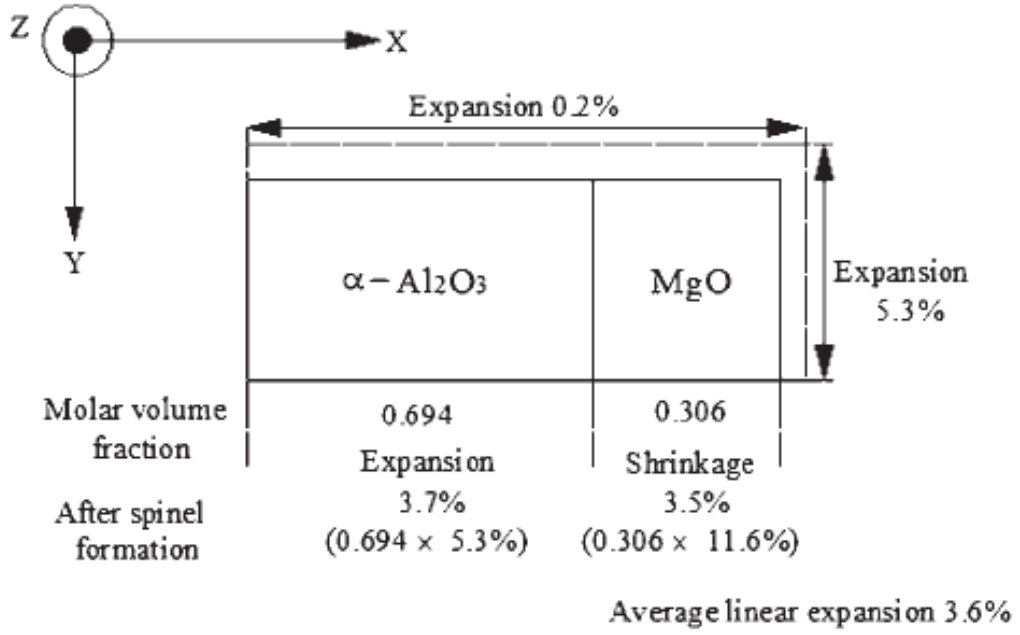
Ancak Wagner'in teorik olarak belirttiği gibi mükemmel olmayan uygulamalarda, bileşenlerin oranlarına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak R değeri artmaktadır. R değeri tarafından $MgO.nAl_2O_3$ kompozisyonunda $R=3(7n+1)/(3n+5)$ olarak formülize edilmiştir [34].

Yamaguchi ve arkadaşları R değerinin 1495-1595°C sıcaklık aralığında bileşenlerin tek kristalli veya çok kristalli olmasından bağımsız olarak 4,1 ile 4,6 aralığında değiştiğini belirtmişlerdir.

Ancak R değerini etkileyen faktörler yalnızca bunlar ile sınırlı değildir, R değerini etkileyen bir diğer faktör ise MgO buharının taşınımıdır. Doygun MgO buharı 1527°C sıcaklıkta MgO ve Spinel ile sırasıyla $2,5 \times 10^{-5}$ ve $6,2 \times 10^{-7}$ Pa basınçlarda birlikte bulunur. Bu durum MgO moleküllerinin buharlaşıp alümina taneleri üzerine çökerek spinel oluşturabileceğini göstermektedir [42].

Alümina ve magnezya tanelerinin birbiri ile temas halinde olduğu yüzeyler pürüzlü ise MgO buharı pürüzlülükten kaynaklı boşluklara difüze olacaktır ve yalnızca alümina tarafında spinel oluşumuna neden olacaktır, bu durum R değerinde artışa sebep olacaktır. Nagakawa ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada pürüzlü temas noktalarında 1535°C sıcaklığında R değeri 5,6 olarak gözlemlenmiştir. Wagnere göre sadece MgO alümina tarafına difüz ederse R değeri sonsuza eşit olur. Ancak aslında sıkıştırılmış toz yapısında $Al_2O_3-Al_2O_3$, $MgO-Al_2O_3$, $MgO-MgO$ olacak şekilde üç farklı temas biçimi olur [40,41].

Uygun şartlarda bir Al_2O_3 tanesinin bir MgO tanesi ile temas halinde olduğu durumda genleşme Şekil 5.4'de sunulmuştur.



Şekil 5.4. Uygun şartlarda bir alümina ve bir magnezya tanesinin teması durumunda meydana gelen genleşme ve büzülme

Kaynak: [41]

Alümina ve MgO molar oranları 1:1 olduğunda spinel oluşumu alümina ya da magnezya artışı veya yetersizliği olmadan tamamlanır. Wagner mekanizmasına göre spinel oluşumu sırasında MgO tarafında dört MgO harcandığında bir MgAl_2O_4 , Al_2O_3 tarafında dört Al_2O_3 harcandığında üç MgAl_2O_4 oluşumu gerçekleşir. MgO tarafında hacim değişimi oransal olarak 0,884 olurken Al_2O_3 tarafında 1.167 olur. MgO tarafında çekme, Al_2O_3 tarafında genleşme görülür. Stokiyometrik sistemde $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ molar hacim oranları 0,694/0.306 olur. Spinel oluşumundan sonra Şekil 5,4’de gösterildiği gibi difüzyon yönünde magnezya tarafında küçülme sonrası hacim 0,271 Al_2O_3 tarafında genleşme sonrası hacim 0,731, toplam hacim 1,002 olur ve % 0,2 hacim genleşmesi meydana gelir. Alümina tarafında diğer yönlerde izotropik genleşme olursa %5,3 genleşme meydana gelir. R değerinde meydana gelecek artış genleşmede de artışa sebep olur. Tablo 5.1’de R değerine bağlı alümina tarafında meydana gelen hacimsel ve lineer genleşme değerleri verilmiştir [34, 41].

Tablo 5.1 *R* değerine bağlı meydana gelen genleşme değerleri

<i>R</i>	Genleşme Türü	
	<i>Hacimsel (%)</i>	<i>Lineer (%)</i>
3	16,7	5,3
4	24,4	7,6
5	29,7	9,0
6	33,4	10,1
∞	55,6	15,9

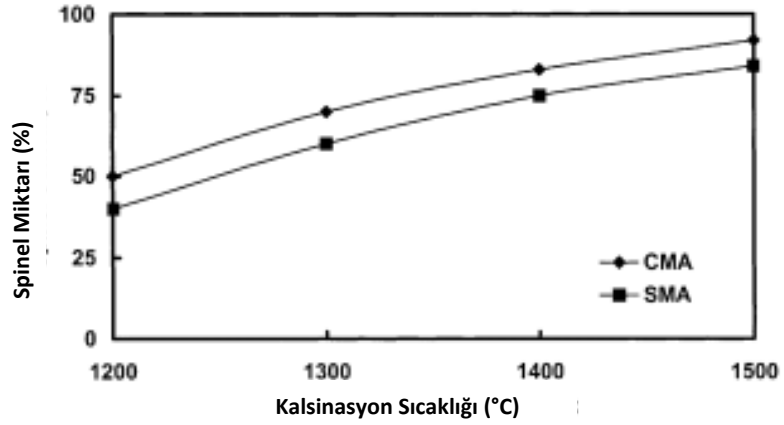
Kaynak: [34]

Spinel oluşumu sırasında MgO ve Al₂O₃ sınırında oluşan spinel fazı bileşenleri birbirinden ayırarak difüzyon yollarını uzatmaktadır ve reaksiyonu yavaşlatmaktadır [29]. Bu yüzden spinel oluşum reaksiyonunu hızlandırmak için çift aşamalı pişirim gerçekleşir [44-46]. İlk aşamada 1200-1400°C sıcaklığına ısıtılan bileşenler daha sonra öğütülüp tekrar sıkıştırılarak 1700°C sıcaklıkta tekrar pişirilir.

Spinel oluşumu bileşen hammaddelerin kalitesine de bağlıdır. Hammaddelerdeki fiziksel su, kimyasal su miktarı hidroksil grupları, CaO, SiO₂, Na₂O gibi safsızlıklar, tane boyut dağılımı ve sıkıştırma yoğunluğu, pişirim sıcaklığı vb. gibi pek çok parametreden etkilenmektedir [34].

5.2. MgO Aktivitesinin Spinel Oluşumu Üzerindeki Etkisi

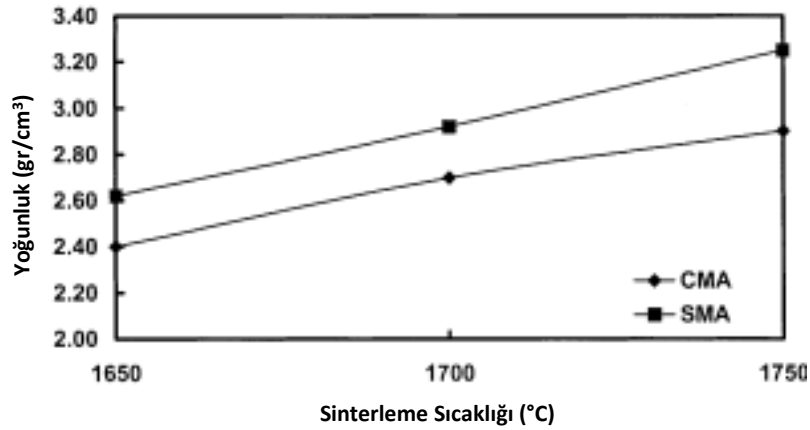
Triphati ve arkadaşları spinel oluşumunda MgO aktivitesinin önemini anlamak için kostik kalsine MgO ve sinterlenmiş MgO ile 1650-1700°C sıcaklıklarında tek aşamalı pişirim denemesi yapmışlardır. Kalsine alümina ile kostik kalsine MgO ve sinter MgO kullanarak yaptıkları bu çalışmada, Şekil 5.5 'de görüldüğü gibi daha yüksek spinel dönüşüm oranını elde etmişlerdir [47].



Şekil 5.5. Sinter ve kalsine MgO'nun sıcaklığa bağlı spinel oluşturma hızı

Kaynak: [47]

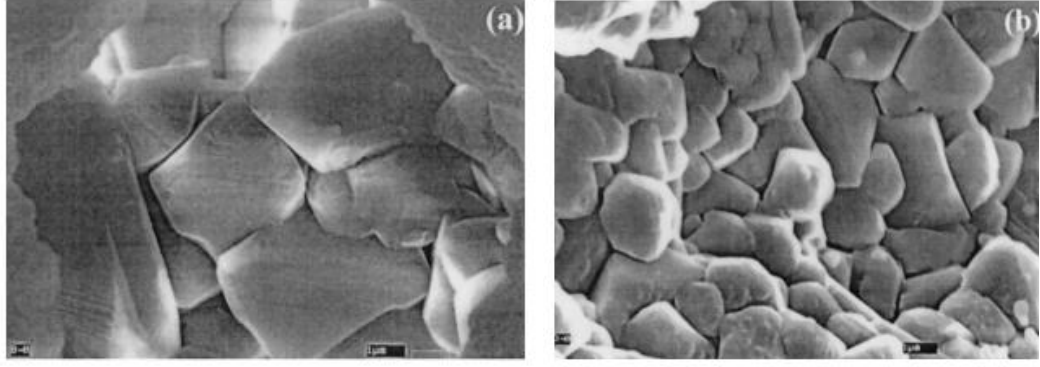
Kostik kalsine MgO aktivitesi sinter MgO aktivitesine göre daha yüksek olduğu için tüm sıcaklıklarda spinel dönüşümü sinter magnezya kaynağına göre daha yüksek olmuştur. Aynı çalışmada yoğunluklar da karşılaştırılmıştır, yoğunluk farklılıklarının verildiği grafik Şekil 5.6'da sunulmuştur.



Şekil 5.6. Sinter ve kalsine MgO kullanıldığında sıcaklığa bağlı yoğunluk değişim hızı

Kaynak: [47]

Yapılan bu çalışmada aktivitesi daha düşük olan sinter MgO ile oluşturulan numuneler ile daha yüksek yoğunlaşma elde edildiği gözlemlenmiştir. Daha yüksek spinel oluşumu gerçekleşip daha düşük yoğunluk elde edilmesini Triphati ve arkadaşları, Görsel 5.1'de sunulan SEM görüntüleri ile açıklamışlardır.



Görsel 5.1. *Sinter ve kalsine MgO kullanıldığında elde edilen SEM görüntüleri*

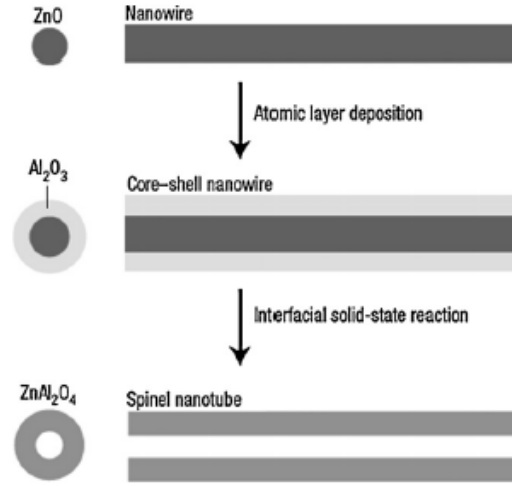
Kaynak: [47]

Şekilde sunulan SEM görüntülerinde kalsine MgO kullanıldığında tane büyümesinin kontrolsüz olduğu gözlemlenmiştir. Kontrolsüz büyüyen taneler yoğunlaşmayı zorlaştırdığı için daha düşük yoğunluklar elde edilmiştir.

MgO aktivitesinin artmasının yoğunlaşmada meydana gelen düşüş üzerindeki etkisi Sako ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki yaklaşım ile de açıklanabilir.

Sako ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Kirkendall etkisinin spinel oluşumu üzerinde etkili olduğunu göstermişlerdir [32]. Kirkendall etkisi 1947 yılında Smigelskas ve Kirkendall tarafından açıklanmıştır. Bu etkiye göre iki bileşenin birbiri ile karşılıklı difüzyonu söz konusu olduğunda bileşenlerden bir tanesinin difüzyon hızı diğerinden çok daha hızlı olduğunda mobilitesi daha yüksek olan bileşenin ilk yerinde poroziteye neden olur [48].

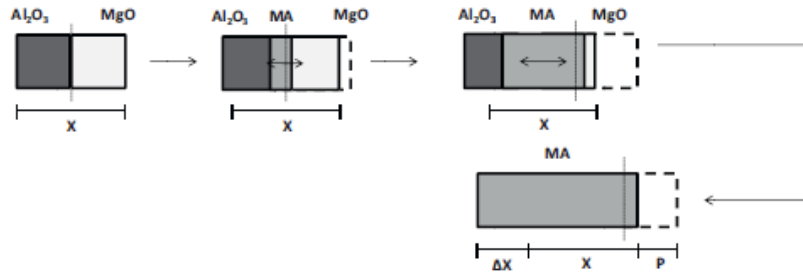
Fan ve arkadaşları Kirkendall etkisinin ZnO-Al₂O₃ sisteminde ZnAl₂O₄ nano tüplerini elde etmek için kullanmışlardır. Şekil 5.7’de Fan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın şekilsel gösterimi sunulmuştur. Yapılan bu çalışmada Şekil 5.7’de görüldüğü gibi ZnO nano tel üzerine Al₂O₃ kaplanmıştır ve ZnAl₂O₄ nano tüp elde edilmiştir [49].



Şekil 5.7. Kirkendall etkisi ile ZnAl₂O₄ üretimi

Kaynak: [49]

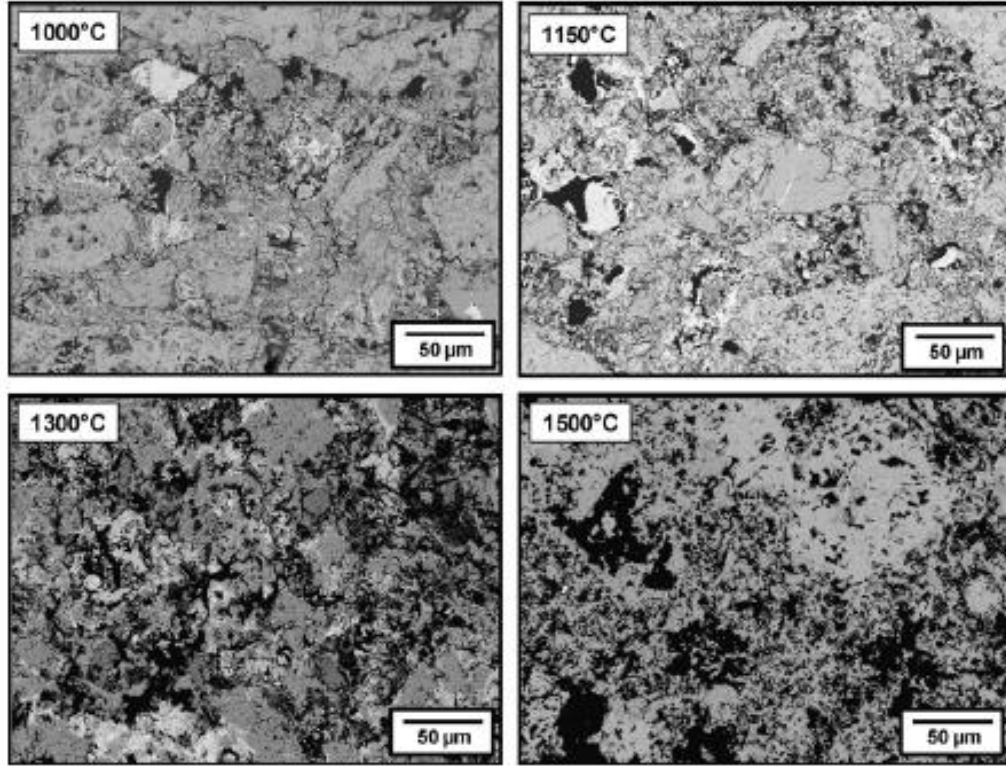
Sako ve arkadaşları aynı etkinin MgAl₂O₄ spinelin oluşmasında da yaptıkları çalışmada etkisini göstermişlerdir. Sako ve arkadaşlarına göre spinel oluşumu sırasında Mg⁺² iyonlarının difüzyonu çok hızlı olduğu için Kirkendall porozitesine yol açar [32]. Bu durumun şekilsel gösterimi Şeki 5.8’de gösterilmiştir.



Şekil 5.8. Spinel oluşumunda Kirkendall etkisi

Kaynak: [32]

Şekil 5.8’da gösterildiği üzere spinel oluşumu sırasında ilk olarak bileşenlerin difüzyonu başlar, Spinel oluşumu nedeniyle hacimsel genişleme ve MgO tarafında porozite oluşmaya başlar. Reaksiyon tamamlandığında ΔX kadar genişleme ve P (MgO) hacmi kadar porozite meydana gelir [32].Yapılan bu çalışmada Kirkendall etkisi dört farklı sıcaklıkta kesikli deneyler yapılarak elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Görsel 5.2’de elektron mikroskobu görüntüleri sunulmuştur [32].



Görsel 5.2. Spinel oluşumu sırasında sıcaklığa bağlı mikroyapı görüntüleri

Kaynak: [32]

Şekil 5.10'da sunulan elektron mikroskobu görüntülerinde sıcaklık artıkça spinel oluşumu artacağından porozitede artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.

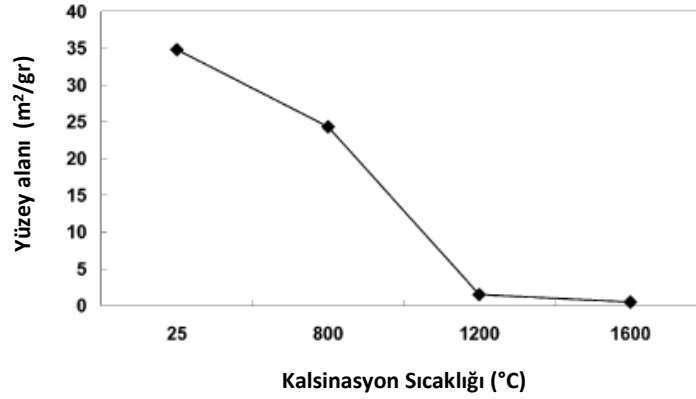
Triphati ve arkadaşlarının çalışmasından MgO aktivitesindeki artış kontrolsüz spinel oluşumundan dolayı yoğunlaşmada düşüşe sebep olmuştur. Bu çalışmayı Sako ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile destekleyecek olursak MgO aktivitesi arttığında spinel oluşumu hızlanacağı ve artacağı için poroziteyi arttıracaktır. Porozitenin artışı yoğunluğu düşürecektir. Yapılan bu çalışmalar spinel oluşumunda MgO aktivitesinin önemli rol oynadığını göstermektedir.

5.3. Al₂O₃ Aktivitesinin Spinel Oluşumuna Etkisi

Spinel oluşumu ve yoğunlaşmayı MgO-Al₂O₃ sisteminde etkileyen bir diğer durum ise sistemin diğer bileşeni olan Al₂O₃ aktivitesidir.

Sarkar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Al₂O₃ aktivitesinin Al₂O₃ ve MgO'ca zengin sistemlerde spinel oluşumu ve yoğunlaşma üzerindeki etkisini incelemişlerdir.

Yaptıkları çalışmada farklı sıcaklıklarda kalsine ettikleri Al_2O_3 kaynaklarını kullanmışlardır. Al_2O_3 kaynağının sıcaklığa bağlı yüzey alanı değişimi Şekil 5.9’da verilmiştir.

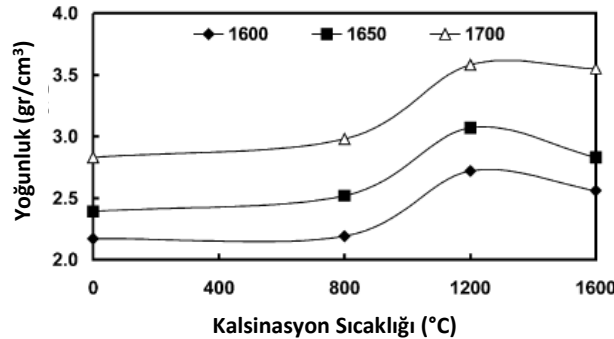


Şekil 5.9. Alüminanın kalsinasyon sıcaklığına bağlı yüzey alanı değişimi

Kaynak: [50]

Al_2O_3 aktivitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin verildiği grafikte kalsinasyon sıcaklığı $800^\circ C$ ’den $1200^\circ C$ ’ye arttırıldığında önemli bir düşüş meydana gelmiştir. $1200-1600^\circ C$ aralığında aktiviteden önemli bir düşüş gözlemlenmemiştir. Grafikte belirtilen sıcaklıklarda kalsine edilen Al_2O_3 kaynakları alüminaca zengin ve MgO ’ca zengin karışımlar olacak şekilde sinter MgO ile karıştırılmıştır.

Yapılan çalışmada karışımlar üç farklı sıcaklıklarda sinterlenerek yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Şekil 5.10’da Al_2O_3 ’ce zengin karışımın kalsinasyon sıcaklığına bağlı farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu yoğunluk değişimleri sunulmuştur.

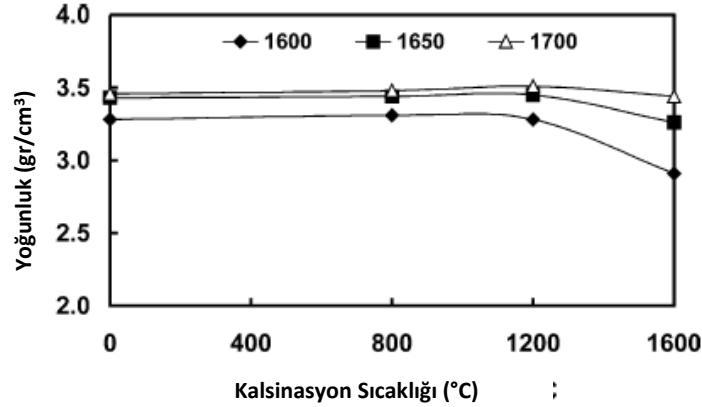


Şekil 5.10. Alüminaca zengin karışımın sinter ve kalsinasyon sıcaklığın bağlı yoğunluk değişimi

Kaynak: [50]

Şekil'de görüldüğü üzere alümina aktivitesi düştüğünde alüminaca zengin sistemlerde üç sıcaklıkta da yoğunlaşmada artış gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 1600°C olduğunda tekrar bir düşüş gözlemlenmiştir [50].

Şekil 5.11'de MgO'ca zengin sistemde alümina kalsinasyon sıcaklığına bağlı farklı sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemi sonrasında yoğunluk değişimleri sunulmuştur.



Şekil 5.13. MgO'ca zengin karışımın sinter ve kalsinasyon sıcaklığının bağlı yoğunluk değişimi

Kaynak: [50]

Yapılan bu çalışmada sistem MgO'ca zengin olduğunda Al₂O₃ aktivitesinin artmasının kalsinasyon sıcaklığı 1600°C sıcaklığa ulaşana kadar etkilememiştir. Al₂O₃ aktivitesinin çok düştüğü 1600°C sıcaklığında yoğunlukta da düşüş meydana gelmiştir.

Yapılan bu çalışmada sonuç olarak Al₂O₃ kalsinasyon sıcaklığının artmasının yani aktivitesinin düşmesinin yoğunlaşma üzerinde olumlu etkilerinin olduğu saptanmıştır. Ancak kalsinasyon sıcaklığı 1600°C sıcaklığa ulaştığında yoğunlaşma olumsuz etkilenmektedir.

Bu çalışmada MgO'ca zengin sistemlerde sinterleme sıcaklığının yoğunluğu arttırdığı ancak alümina aktifliğinin yoğunlaşma üzerinde çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. Yalnızca aktiflik çok düştüğünde yoğunlukta da düşüş meydana gelmiştir. Al₂O₃ aktifliği spinel sisteminde sistemin karakterine bağlı değişim göstermektedir. Ancak her iki sistemde de MgO aktifliği kadar etkin rol oynamamıştır.

5.4. CaO ve SiO₂ Bileşenlerinin Spinel Oluşumu Üzerindeki Etkisi

Al₂O₃-MgO sisteminde MgO kaynağından gelebilecek safsızlıklar CaO, SiO₂, Fe₂O₃ ve B₂O₃'tür. Bu safsızlıklar çeşitli kalsiyum silikat, kalsiyum magnezyum silikat gibi yapıların oluşmasına sebep olur.

Landy'nin belirttiğine göre CaO/SiO₂ oranı MgO taneleri içerisinde kompozisyonu kontrol eder oran 2,8'den yüksekse Ca₃SiO₅ ve serbest kalsiyum oksit oluşmasına sebep olur [51]. SiO₂ miktarı yüksekse yapıda montisellit (CaMgSiO₄) ve forsterit (Mg₂SiO₄) oluşur. CaO ve SiO₂ miktarları yüksek sıcaklık özelliklerinde etkilidir. MgO tanelerinin CaO miktarı yüksek olursa ergime sıcaklığı 1850°C, SiO₂ miktarı yüksek olursa ergime sıcaklığı 1500°C olur [51, 52].

CaO/SiO₂ oranı ve MgO saflığı in situ spinel oluşumunu etkilemektedir. C/S oranı arttıkça hidratasyon direnci düşecektir ve brucite miktarı artarak MgO aktivitesini arttıracaktır ve bu durumda hızlı spinel oluşumuna sebep olacaktır. Hızlı spinel oluşumu refrakterin özelliklerini kontrol etmede olumsuzluklar yaratacaktır [53].

Al₂O₃-MgO sisteminde CaO varlığı CA2 ve CA6 oluşumuna sebep olacağından spinel oluşumu dışında fazladan genişmeye sebep olacaktır. MgO tane boyutuna bağlı olarak sistemde CaO varlığı, MgO taneleri iri ise spinel oluşumu geciktirecektir. Çünkü ince alümina tanelerinin CaO ile etkileşime girme eğilimleri daha yüksek olacaktır. Fazladan genişleme ve spinel oluşumunun engellenmesi refrakter performansını olumsuz etkileyecektir [54-56].

Al₂O₃-MgO sistemi üzerine literatürde gerçekleştirilen çalışmaların geneli, çok ince tanelerden oluşan seramik bünyeler, ya da dökülebilir refrakter harçlar üzerine gerçekleştirilmiştir.

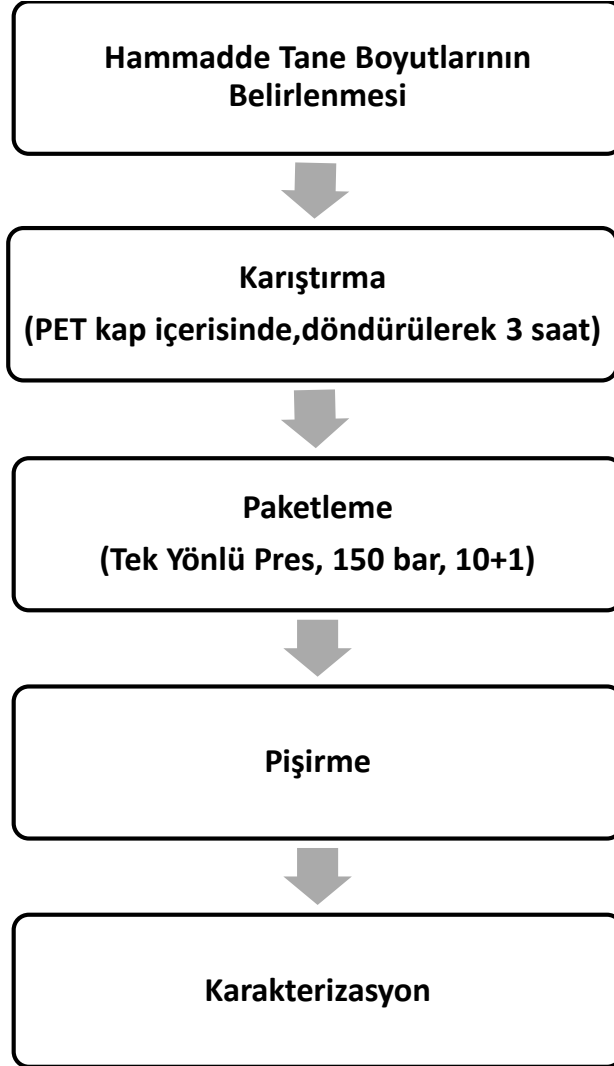
Bu çalışmada Al₂O₃-MgO sisteminin bileşenleri indüksiyon ocakları nötr astarlarında kullanılan refrakter hammaddesi kalitesinde ve tane boyutlarında kullanılarak sıcaklığa, sinterleme süresine, bileşen ve katkı miktarlarına bağlı olarak sinterleme davranışı incelenmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. MgO-Al₂O₃ Sisteminde Spinel Oluşumu ve Sinterleme Davranışının Temelini Oluşturma Çalışmaları

6.1.1. Numune hazırlama süreci

MgO-Al₂O₃ sisteminde spinel oluşumu ve sinterleme davranışının refrakter hammaddesi olarak kullanılan Al₂O₃ ve MgO ile belirlenebilmesi için temel deney düzeneği tasarlandı, bu deney düzeneğinde numune hazırlamada Şekil 6.1' de verilen akım şemasındaki yol izlenildi. Magnezyum oksit kaynağı olarak (MgO, KÜMAŞ KMX) alüminyum oksit kaynağı olarak (Alumina, Al₂O₃, Imerys WFA) kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 6.1'de sunulmuştur.



Şekil 6.1. Numune hazırlama akım şeması

Tablo 6.1. Denemelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Bileşen	WFA (Al ₂ O ₃)	KMX (MgO)
SiO ₂	-	0,31
CaO	-	1,14
Fe ₂ O ₃	0,15	0,25
Al ₂ O ₃	99,85	0,01
MgO	-	98,29

Karışımlarda kullanılacak hammaddeler belirlenirken tane boyutunun etkisini görebilmek için indüksiyon ocağı harçlarında kullanılan tane boyutu 1-3 mm olan iri agregalar ve tane boyutu 100 µm altında olan ince toz seçilmiştir. Belirlenen bu tane boyutları kullanılarak Tablo 6.2’de görüldüğü gibi dört farklı kompozisyon belirlenmiştir.

Tablo 6.2. Denemeler için hazırlanan kompozisyonlar

Kompozisyon Numarası	Al ₂ O ₃ Tane Boyutu	MgO Tane Boyutu
K1	1-3 mm	- 100 µm
K2	- 100 µm	1-3 mm
K3	1-3 mm	1-3 mm
K4	- 100 µm	- 100 µm

Tablo 6. 2’de görüldüğü üzere tane boyutunun spinel oluşumuna ve sinterlenmeye olan etkilerini inceleyebilmek için K1, K2, K3, K4 olmak üzere dört farklı kompozisyon belirlendi. K1 kompozisyonunda Al₂O₃ 1-3 mm tane boyutuna sahip agrega olarak kullanılan iri taneler şeklinde, MgO -100 µm tane boyutuna sahip ince toz şeklindedir. K2 kompozisyonunda K1 kompozisyonunun tam tersi olarak Al₂O₃ taneleri ince MgO taneleri iri tanelerdir. K3 kompozisyonunda ise her iki bileşenin taneleri iri ve K4 kompozisyonunda ise her iki bileşeninde tane boyutu incedir.

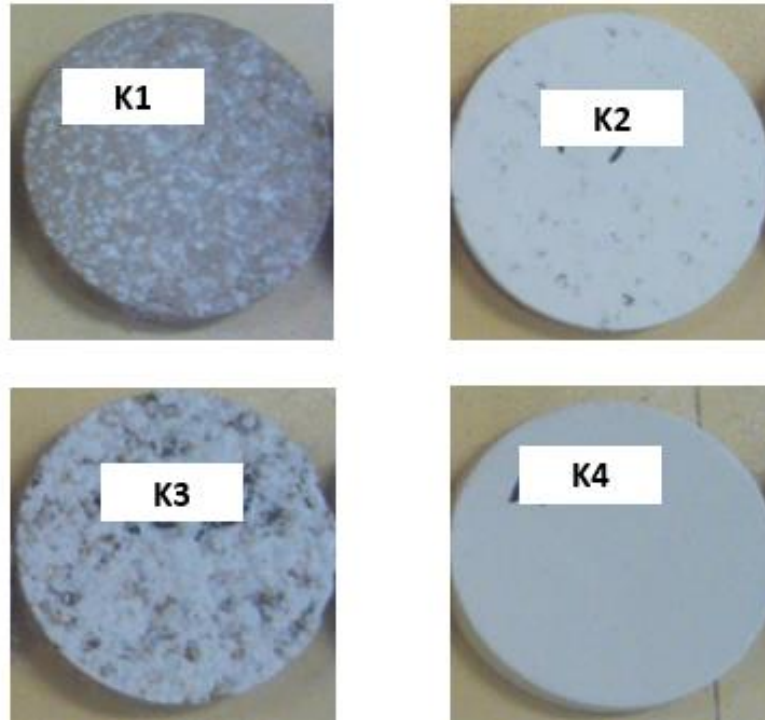
Tozların tane boyutları belirlendikten sonra karışımlardaki toz miktarları molce 1:1 oranında (stokiyometrik) miktarları belirlenmiştir. Belirlenen oranlara uygun olacak şekilde tartımlar yapılmıştır. Tartımlardan sonra tozlar silindirik PET kap içerisine koyularak yatay şekilde değirmenler için kullanılan dönen silindirler üzerine koyularak 3 saat süre ile döndürülerek karıştırılmıştır.

K4 kompozisyonunda her iki tozda ince tane boyutuna sahip olduğu için küçük boyutlu tek dñze tane boyutuna sahip bilyeler yardımıyla öğütölme durumu olmasını engelleyecek şekilde üç saat karıştırılmıştır.

Hazırlanan karışımlar Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Seramik Süreçler Laboratuvarında bulunan Gabrielli marka otomatik pres ile 50 mm çapında paslanmaz çelik disk kalıplar içerisinde 10+1 yöntemi ile sıkıştırılarak paketlenmiştir.

10+1 yönteminde refrakter tuğla üretiminde iri taneler barındıran karışımların paketlenmesinde kullanılan 6+1 yöntemi referans alınarak yapılan denemeler sonrasında belirlenmiştir.

Bu yöntemde kalıp doldurulduktan sonra 10 defa 100 bar 1 defa 150 bar basınç uygulanarak sıkıştırma gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin kullanılma amacı indüksiyon ocaklarına nötr astar uygulamada olduğu gibi hiçbir bağlayıcı kullanmadan tozları sıkıştırabilmektir. Belirtilen yöntem ile tozlar pakatlendikten sonra elde edilen numuneler Görsel 6.1’de sunulmuştur.



Görsel 6.1. Karışımların sıkıştırılması sonrasında elde edilen numuneler

Disk haline getirilen numunelerde tanelerin birbirine göre olan pozisyonlarını temas ettikleri noktaları ve difüzyon yollarının uzunluğunun anlaşılabilmesi için hacimsel olarak birleşme oranları hesaplanmıştır.

$$\text{Hacimce}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Mol Al}_2\text{O}_3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Mol Ağırlığı}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Yoğunluğu}} \quad \text{Eşitlik 6.1}$$

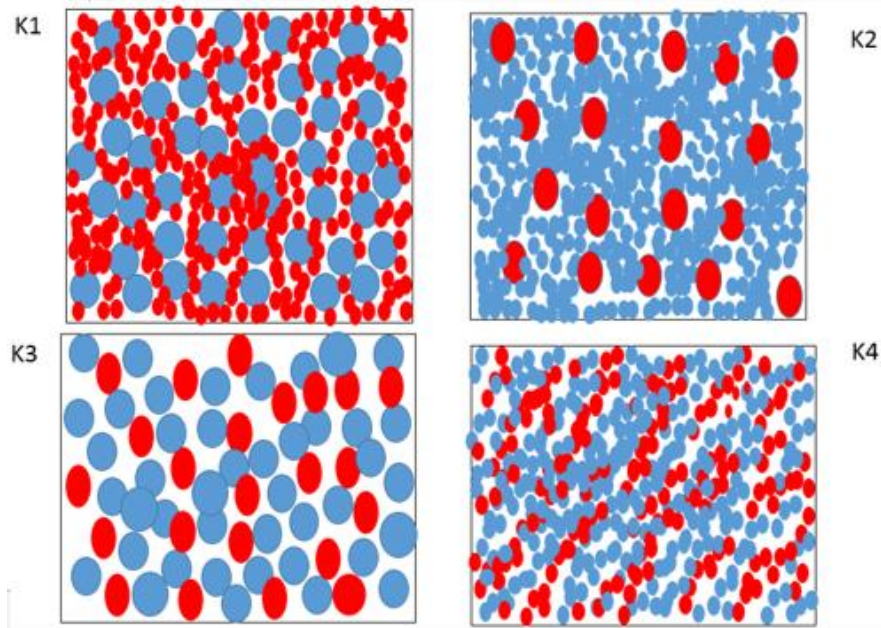
$$\text{Hacimce}_{\text{MgO}} = \frac{\text{Mol MgO} \times \text{MgO Mol Ağırlığı}}{\text{MgO Yoğunluğu}} \quad \text{Eşitlik 6.2}$$

$$\text{Hacimce}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{101,96 \text{ gr/mol}}{3,98 \text{ gr/cm}^3} = 25,61 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{Hacimce}_{\text{MgO}} = \frac{40,31 \text{ gr/mol}}{3,58 \text{ gr/cm}^3} = 11,26 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{Hacimce Birleşme Oranı} = \frac{25,61 \text{ cm}^3/\text{mol}}{11,26 \text{ cm}^3/\text{mol}} = 2,27$$

Eşitlik 6.1 ve Eşitlik 6.2 ile MgO ve Al₂O₃ için molar hacimler hesaplanmıştır. Karışımlar eşit mol sayıları üzerinden (stokiyometrik) belirlendiği için doğrudan molar hacimler kullanılarak bileşenlerin hacimce birleşme oranları hesaplanmıştır. Bu hacimce birleşme oranları kullanılarak kompozisyonlar içerisinde tane dağılımları Görsel 6.2'de sunulduğu gibi çizilmiştir.



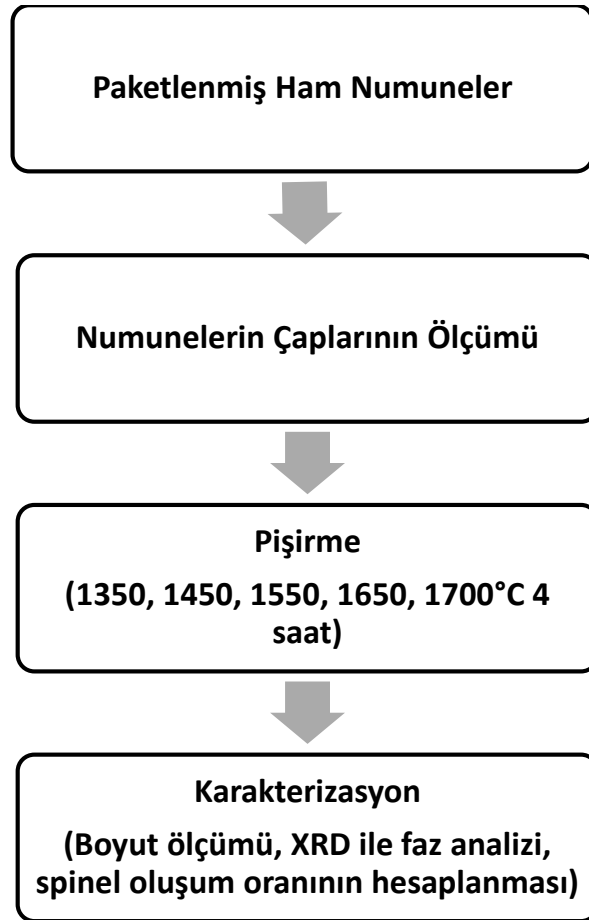
Görsel 6.2. Paketleme sonrasında kompozisyonlar içerisinde bileşenlerin dağılımı

6.1.2. Sinterleme Sıcaklığı Denemeleri

Al_2O_3 -MgO sisteminde spinel oluşumu ve sinterleme davranışının temelini oluşturma çalışmasında ilk olarak sinterleme sıcaklığının bu iki mekanizma üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada her kompozisyon için numuneler bölüm 6.1.1.'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler üzerinde sinterleme sıcaklığının etkisi Şekil 6.2'de sunulan akım şemasına uygun olarak incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı boyut kalıcı değişimini (PLC) inceleyebilmek için paketlenen ham numunelerin çapları kumpas yardımı ile ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

Boyutları ölçülen numuneler için sinterleme sıcaklığı olarak 1350, 1450, 1550, 1650, 1700°C olmak üzere beş farklı sıcaklık belirlenmiştir.

Hazırlanan numuneler belirlenen sıcaklıklarda Anadolu Üniversitesi fırınlar laboratuvarında bulunan Nabertherm 16/18 kutu fırında hava ortamında 4 saat pişirilmiştir.



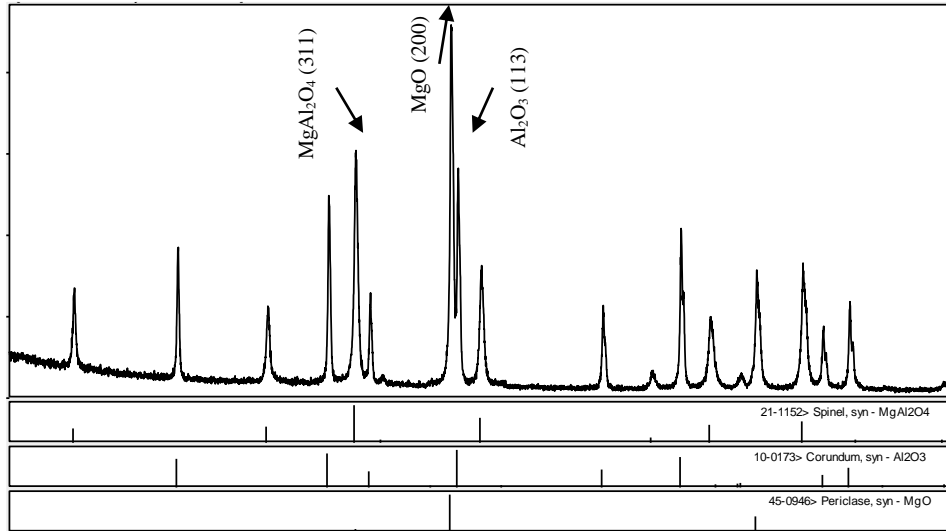
Şekil 6.2. Sinterleme sıcaklığının etkisi için yapılan çalışmanın akım şeması

Pişirilen numunelerin boyutları tekrar kumpas yardımı ile ölçülmüştür ve Eşitlik 6.3’de belirtildiği gibi sinterleme sonrası kalıcı lineer boyut değişimleri (PLC) hesaplanmıştır. Bu ölçüm ve hesaplamalar her bir kompozisyon için her sıcaklıkta üç adet numune üzerinden gerçekleştirilmiştir.

$$\%PLC = \frac{\text{Pişirim Sonrası ap} - \text{İlk ap}}{\text{İlk ap}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 6.3.}$$

Pişirimler sonrası numuneler X-ışını difraktometresi (XRD) ile yapılacak faz analizleri için halkalı kırıcı ile kırılıp öğütölerek 63 µm tane boyutundan daha düşük tane boyutuna sahip ince toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numunelerin faz analizleri X-ışını difraktometresinde (XRD, Rigaku, Rint 2200) Cu Kα ışınımları kullanılarak 15° ile 70° aralığında ve 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Faz analizinde elde edilen XRD desenleri kullanılarak iç standart yöntem ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin spinel dönüşüm oranları hesaplanmıştır. Spinel dönüşüm oranlarının hesaplandığı iç standart yöntem MgO, Al₂O₃ bileşenlerinin ve MgAl₂O₄ (Spinel) ürünün % 100 piklerinin birbirleri ile orantılanmasına dayalı bir yöntemdir.



şekil 6.3. MgO-Al₂O₃-Spinel XRD paterni

Bu yöntemde şekil 6.3’de sunulduğu gibi pik tanımlaması yapılırken Al₂O₃ için PDF kart numarası 10-0173 olan kart, MgO için PDF kart numarası 45-0946 olan kart ve spinel için PDF kart numarası 21-1152 olan kart kullanılmıştır.

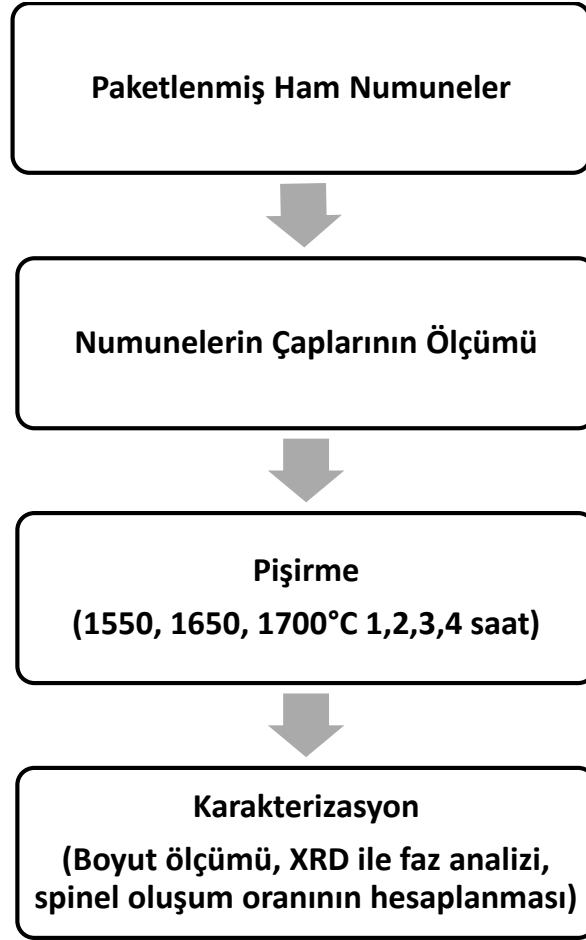
Bu kartlara göre her bir bileşen için %100 piklerinin şiddetleri ve Eşitlik 6.4 kullanılarak %Spinel oluşum miktarı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Spinel Miktarı} = \frac{\text{Spinel}_{(311)}}{\text{Spinel}_{(311)} + \text{Al}_2\text{O}_3_{(113)} + \text{MgO}_{(200)}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 6.4.}$$

6.1.3 Sinterleme süresi denemeleri

Al₂O₃-MgO sisteminde spinel oluşumu ve sinterleme davranışının temelini oluşturma çalışmasında ikinci olarak sinterleme sıcaklığının bu iki mekanizma üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Çalışmada her kompozisyon için numuneler bölüm 6.1.1.'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler üzerinde sinterleme süresinin etkisi Şekil 6.4'de sunulan akım şemasına uygun olarak incelenmiştir. Sinterleme süresine bağlı boyut kalıcı değişimini (PLC) inceleyebilmek için paketlenen ham numunelerin çapları kumpas yardımı ile ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Boyutları ölçülen numuneler için sinterleme süresi çalışmasında en yüksek üç sıcaklık olan 1550, 1650, 1700°C seçilmiştir. Hazırlanan numuneler bu sıcaklıklarda Anadolu Üniversitesi fırınlar laboratuvarında bulunan Nabertherm 16/18 kutu fırında hava ortamında 1, 2, 3 ve 4 saat pişirilmiştir.



Şekil 6.4. Sinterleme sıcaklığını etkisi çalışması akım şeması

Piştirilen numunelerin boyutları tekrar kumpas yardımı ile ölçülmüştür ve Eşitlik 6.3'te belirtildiği gibi sinterleme sonrası kalıcı lineer boyut değişimleri (PLC) hesaplanmıştır. Bu ölçüm ve hesaplamalar her bir kompozisyon için her sıcaklıkta üç adet numune üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Piştirimler sonrası numuneler X-ışını difraktometresi (XRD) ile yapılacak faz analizleri için halkalı kırıcı ile kırılıp öğütülerek 63µm tane boyutundan daha düşük tane boyutuna sahip ince toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numunelerin faz analizleri X-ışını difraktometresinde (XRD, Rigaku, Rint 2200) Cu Kα ışınımları kullanılarak 15° ile 70° aralığında ve 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Faz analizinde elde edilen XRD desenleri kullanılarak bölüm 6.1.2.'de açıklanan iç standart yöntem ile sinterleme süresine bağlı olarak numunelerin spinel dönüşüm oranları hesaplanmıştır.

6.2. Al₂O₃-MgO Refrakter Kompozisyonun Belirlenmesi ve Malzeme Parametrelerinin Etkisi Çalışması

6.2.1. Standart refrakter (harç) kompozisyonun belirlenmesi

Denemelerde şahit numune olarak kullanılacak standart refrakter kompozisyonun kimyasal olarak belirlenebilmesi için Al₂O₃ nötr harç pazarının hakimi iki firmanın harçlarının kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Firmaların kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.3’de paylaşılmıştır.

Tablo 6.3. Pazar hakimi firmaların harçlarının kimyasal analizleri

Bileşen	A Firması (Kütlece %)	B Firması (Kütlece %)
Al ₂ O ₃	86,3	85,2
MgO	13,0	14,0
SiO ₂	0,5	0,4
CaO	0,1	0,3
Diğer	0,1	0,1

Tablo 6.2’de verilen kimyasal analiz sonuçları firmalardan alınan harç numunelerinin MgO ve Al₂O₃’ten oluştuğu diğer bileşenlerin Al₂O₃ ve MgO kaynaklarından gelen safsızlıklar miktarında olduğu gözlemlenmiştir.

Standart refrakter kompozisyonu oluşturulurken iki firmanın da harç kompozisyonları ve bölüm 1.1’de yapılan temel çalışmalar göz önünde buldurularak kimyasal bileşimi ve tane boyut dağılımı Tablo 6.4’de sunulduğu gibi belirlenmiştir.

Tablo 6.4 Standart Kompozisyon

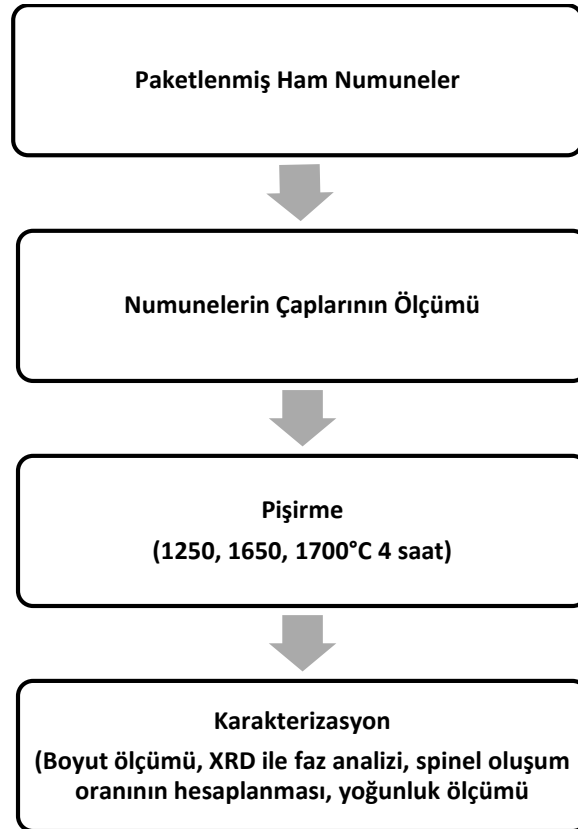
Bileşen	Standart Kompozisyon (Kütlece %)
Al ₂ O ₃ (1-5 mm)	37
Al ₂ O ₃ (0-1 mm)	30
Al ₂ O ₃ (-100 µm)	20
MgO (0-1 mm)	9
MgO (-100 µm)	4

Standart kompozisyonun kimyasal analizi Tablo 6.5’de verilmiştir.

Tablo 6.5 Standart kompozisyon kimyasal analizi

Bileşen	Standart Kompozisyon (Kütlece %)
Al ₂ O ₃	86,82
MgO	12,74
CaO	0,18
SiO ₂	0,10
Diğer	0,16

Tablo 6.4’de verilen standart kompozisyondan bölüm 6.1.1’de anlatıldığı gibi numuneler hazırlanmıştır. Elde edilen paketlenmiş numuneler üzerinde Şekil 6.5’de gösterildiği gibi sinterleme süreci ve karakterizasyonlar uygulanmıştır.



Şekil 6.5. Standart kompozisyon sinterleme karakterizasyon süreci akım şeması

Paketlenmiş ham numunelerin bölüm 6.1’de olduğu gibi çapları ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Boyutları ölçülen numuneler Anadolu Üniversitesi fırınlar laboratuvarında bulunan Nabertherm 16/18 kutu fırında hava ortamında 1250, 1450 ve 1700°C sıcaklıklarında 4 saat pişirilmiştir.

Piştirimler sonrasında numunelerin çapları kumpas yardımıyla ölçüldü ve bölüm 1.1.2’de anlatıldığı gibi kalıcı lineer değişim (PLC) değerleri ölçülmüştür.

Piştirimler sonrası numuneler X-ışını difraktometresi (XRD) ile yapılacak faz analizleri için numunelerin bir kısmı halkalı kırıcı ile kırılıp öğütülerek 63µm tane boyutundan daha düşük tane boyutuna sahip ince toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numunelerin faz analizleri X-ışını difraktometresinde (XRD, Rigaku, Rint 2200) Cu Kα ışınları kullanılarak 15° ile 70° aralığında ve 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Faz analizinde elde edilen XRD desenleri kullanılarak bölüm 6.1.2.’de açıklanan iç standart yöntem ile spinel dönüşüm oranları hesaplanmıştır.

Piştirilen numunelerden alınan parçaların yoğunlukları ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümü farklı numune alınarak beher içerisinde beherin ağzı alüminyum folyo ile kapalı olacak şekilde bir gece boyunca kaynatılmıştır, kaynatılan numunelerin yoğunlukları Arşimed yoğunluk ölçüm metoduna uygun olarak ölçülmüştür.

6.2.2. Standart refrakter kompozisyonunda MgO, CaO ve SiO₂ miktarlarının sinterleme davranışı ve spinel oluşumu üzerindeki etkilerinin incelenmesi

MgO, CaO ve SiO₂ Al₂O₃-MgO sisteminde spinel oluşumu ve sinterleme davranışını etkileyen önemli bileşenlerdir. MgO-Al₂O₃ sisteminde var olan MgO bileşeni standart kompozisyon içerisinde kütlece %13 miktarında bulunmaktadır. MgO miktarının sinterleme davranışına etkisini inceleyebilmek için %17 miktarında MgO içeren yeni kompozisyon belirlenmiştir, belirlenen kompozisyon ve standart refrakter kompozisyonu Tablo 6.6’da sunulmuştur.

Tablo 6.6. Standart kompozisyon ve %17 MgO içeren kompozisyon

Bileşen	Standart Kompozisyon	MgO miktarı (%17)
Al ₂ O ₃ (1-5 mm)	37	37
Al ₂ O ₃ (0-1 mm)	30	27
Al ₂ O ₃ (Pudra)	20	19
MgO (0-1 mm)	9	9
MgO (Pudra)	4	8

Hazırlanan yeni kompozisyonda standart kompozisyonda izlenen pişirim ve karakterizasyon sürecinin aynısı gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında elde edilen kalıcı lineer boyut değişimi (PLC) değerleri, oluşan fazlar, spinel oluşum yüzdeleri ve yoğunluklar tüm pişirim sıcaklıklarında standart kompozisyon ile karşılaştırılmıştır.

Sektör öncüsü A ve B firmalarının harçları kimyasal olarak incelendiğinde, yapı içerisinde safsızlık miktarını aşacak oranda CaO ve SiO₂ miktarına rastlanmamıştır.

Ancak KÜMAŞ firmasının sinterlenmiş MgO (KMX) içerisinde safsızlık olarak sıkça rastlanan bu bileşenlerin etkilerini iyi anlayabilmek için bu bileşenleri standart refrakter kompozisyonuna kütlece %3 miktarında katıp yeni kompozisyonlar elde edilmiştir. Elde edilen yeni kompozisyon ve standart kompozisyon Tablo 6.7’de bilgilerinize sunulmuştur.

Elde edilen yeni kompozisyonlarda standart kompozisyonda izlenen pişirim ve karakterizasyon sürecinin aynısı gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında elde edilen kalıcı lineer boyut değişimi (PLC) değerleri, oluşan fazlar, spinel oluşum yüzdeleri ve yoğunluklar tüm pişirim sıcaklıklarında standart kompozisyon ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.7. Standart kompozisyon ve % 3 CaO ve % 3 SiO₂ içeren kompozisyonlar

Bileşen	Standart Kompozisyon	MgO miktarı (%17)	% 3 CaO içeren kompozisyon	%3 SiO ₂ içeren kompozisyon
Al ₂ O ₃ (1-5 mm)	37	37	37	37
Al ₂ O ₃ (0-1 mm)	30	27	30	30
Al ₂ O ₃ (Pudra)	20	20	17	17
MgO (0-1 mm)	9	9	9	9
MgO (Pudra)	4	8	4	4
CaO	-	-	3	-
SiO ₂	-	-	-	3

Yapılan çalışmalar sonucunda MgO miktarının ve CaO ve SiO₂ katkılarının Al₂O₃-MgO sisteminde sinterleme süreci ve spinel oluşum mekanizmaları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

6.2.3. Harç kompozisyonunda mgo tane boyutunun sinterleme davranışı ve spinel oluşumu üzerindeki etkilerinin incelenmesi

MgO tane boyutunun spinel oluşumu ve genişleme üzerindeki etkisi Bölüm 5.2’de sunulmuştur. Ancak yapılan çalışmalar çok ince boyutlu ve yüksek saflıkta tozlar ile yapılmıştır.

MgO tane boyutunun indüksiyon ocakları nötr harçlarında kullanılan hammaddeler ile çalışma yapıldığında etkisinin ne olduğunu gösteren çalışmalar literatürde mevcut değildir. Aynı zamanda kullanılan hammaddelerin içerisinde CaO, SiO₂, Fe₂O₃ gibi safsızlıklar bulunmaktadır. İndüksiyon ocakları harçlarının istenilen özelliklerde tasarlanabilmesi ve literatürdeki eksiğin kapatılabilmesi için refrakter de kullanılan hammaddeler ile farklı MgO tane boyutları ile yeni harç kompozisyonları tasarlanmıştır. Tasarlanan kompozisyonlarda standart kompozisyona göre MgO tane boyutunun çok iri ve çok ince olduğu gibi uç noktaları belirlenmiş ve iri ve ince oranları değiştirilmiştir.

Yapılan bu değişikliklerle üç yeni harç kompozisyonu oluşturulmuştur. Oluşturulan yeni kompozisyonlar Tablo 6.8’de sunulmuştur.

Tablo 6.8. *Farklı MgO tane boyutu içeren kompozisyonlar*

Bileşen	Standart Kompozisyon	MgO İri/İnce 7/6	MgO İri 13	MgO İnce 13
Al ₂ O ₃ (1-5 mm)	37	37	37	37
Al ₂ O ₃ (0-1 mm)	30	30	26	34
Al ₂ O ₃ (Pudra)	20	20	24	16
MgO (0-1 mm)	9	7	13	-
MgO (Pudra)	4	6	-	13

Standart kompozisyonda 0-1mm MgO tane boyutu ile -100µm tane boyutuna sahip bileşenlerin oranı 9/4 tür, ilk kompozisyonda bu oran 7/6 olacak şekilde değiştirilmiştir. Diğer denemelerde MgO tanelerinin tamamının 0-1 mm olduğu ve tamamının -100 µm olduğu kompozisyonlar belirlenmiştir.

Elde edilen yeni kompozisyonlarda bölüm 6.1 de belirlenen numune hazırlama yöntemine uygun olarak numuneler hazırlanmış ve standart kompozisyonun pişirim ve karakterizasyon sürecinin aynısı gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında elde edilen kalıcı lineer boyut değişimi (PLC) değerleri, oluşan fazlar, spinel oluşum yüzdeleri ve yoğunluklar tüm pişirim sıcaklıklarında standart kompozisyon ile karşılaştırılmıştır.

6.2.4. Harç kompozisyonunda Al₂O₃ tane boyutunun sinterleme davranışı ve spinel oluşumu üzerindeki etkilerinin incelenmesi

Al₂O₃ tane boyutunun spinel oluşumu ve genişleme üzerinde MgO kadar etkin olmadığından bahsetmiştik. Ancak yine yapılan çalışmalar çok ince boyutlu ve yüksek saflıkta tozlar ile yapılmış refrakterlerde kullanılan hammaddeler ile yapılmamıştı. İndüksiyon ocakları harçlarının istenilen özelliklerde tasarlanabilmesi ve literatürdeki eksiğin kapatılabilmesi için refrakter de kullanılan hammaddeler ile farklı Al₂O₃ tane boyutları ile yani harç kompozisyonları tasarlanmıştır.

Üç farklı tane boyutu aralığında bulunan Al_2O_3 için tasarlanan yeni kompozisyonlarda standart kompozisyona göre bu tane boyutu aralıklarında bulunan Al_2O_3 miktarları değiştirilmiştir. Yapılan bu değişikliklerle iki yeni harç kompozisyonu oluşturulmuştur. Oluşturulan yeni kompozisyonlar Tablo 6.9'da sunulmuştur.

Tablo 6.9. Farklı Al_2O_3 tane boyutu içeren kompozisyonlar

Bileşen	Standart Kompozisyon (37:30:20)	Al_2O_3 Tane Boyutu 42:23:22	Al_2O_3 Tane Boyutu 47:20:20
Al_2O_3 (1-5 mm)	37	42	47
Al_2O_3 (0-1 mm)	30	23	20
Al_2O_3 (Pudra)	20	22	20
MgO (0-1 mm)	9	9	9
MgO (Pudra)	4	4	4

Standart kompozisyonda 1-5 mm:0-1 mm:-100 μ m tane boyutlarının oranları 37:30:20 dir. Bu oranların değiştirilmesiyle elde edilen ilk yeni harç kompozisyonunda bu oran 42:23:22 olarak ikinci yeni harç kompozisyonunda 47:20:20 olarak değiştirilmiştir.

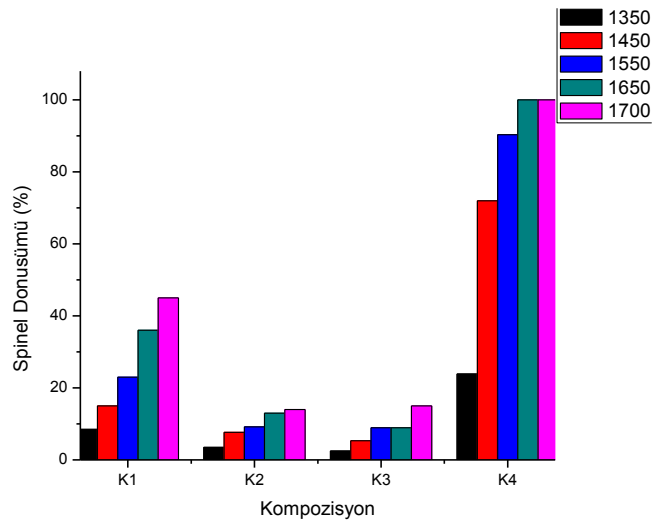
Elde edilen yeni kompozisyonlarda bölüm 6.1'de belirlenen numune hazırlama yöntemine uygun olarak numuneler hazırlanmış ve standart kompozisyonun pişirim ve karakterizasyon sürecinin aynısı gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında elde edilen kalıcı lineer boyut değişimi (PLC) değerleri, oluşan fazlar, spinel oluşum yüzdeleri ve yoğunluklar tüm pişirim sıcaklıklarında standart kompozisyon ile karşılaştırılmıştır.

7. SONUÇLAR

7.1. MgO-Al₂O₃ Sisteminde Spinel Oluşumu ve Sinterleme Davranışının Temelini Oluşturma Çalışmaları

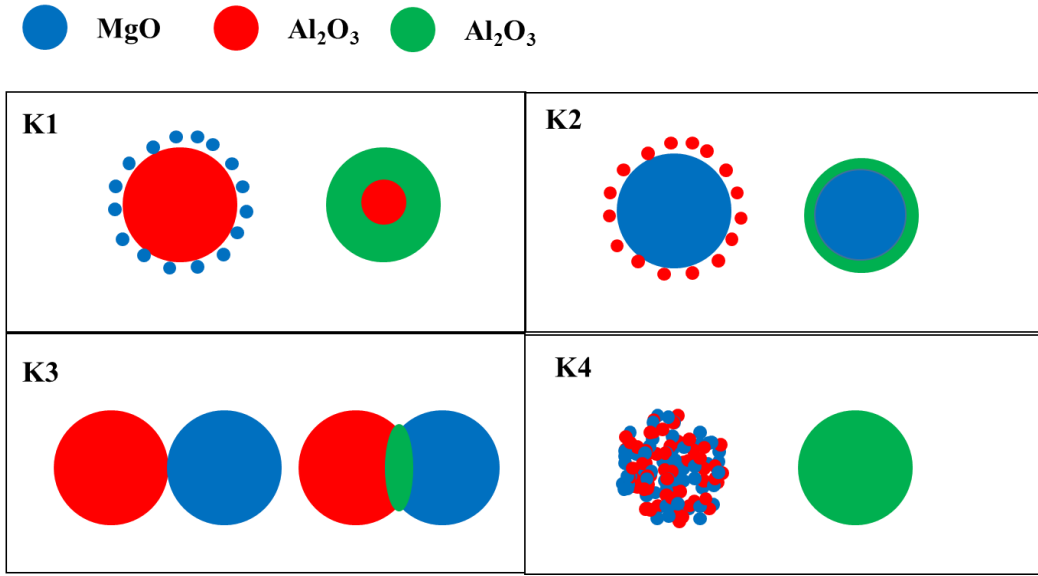
7.1.1. Tane boyutu değişimi ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak MgO-Al₂O₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi

Farklı tane boyutuna sahip MgO ve Al₂O₃ bileşenleri ile oluşturulan kompozisyonların 1350, 1450, 1550, 1650 ve 1700°C sıcaklıklarında pişirilmesinden sonra elde edilen numunelere, deneysel çalışmalar kısmında belirtildiği gibi faz analizleri yapılmıştır. Yapılan faz analizlerinde elde edilen XRD desenlerinde pik şiddetlerine bağlı olarak iç standart yöntem ile spinel dönüşüm oranlarının hesaplanmıştır. Hesaplanan spinel dönüşüm oranlarının kompozisyona bağlı olarak karşılaştırılması Şekil 7.1’de yer alan grafikte sunulmuştur. Bu grafikte yer alan verilere göre tüm sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm her iki bileşeninde ince tane boyutuna sahip olduğu K4 kompozisyonuna ait numunelerde gerçekleşmiştir. En düşük dönüşüm oranları ise bileşenlerin her ikisinin de 1-3 mm tane boyutuna sahip olduğu K3 kompozisyonda gözlemlenmiştir. K1 ve K2 kompozisyonları karşılaştırıldığında MgO tane boyutunun -100 µm tane boyutuna sahip olduğu K1 kompozisyonunun dönüşüm oranları, Al₂O₃ tozunun tane boyutunun -100 µm olduğu K2 kompozisyonuna göre çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. K2 kompozisyonunun dönüşüm oranları K3 kompozisyonuna çok yakın ve düşük değerlerdir.



Şekil 7.1. Kompozisyona bağlı olarak tüm sıcaklıklarda spinel dönüşüm oranları

Giriş kısmında bahsedilen Wagner mekanizmasını tekrar göz önünde bulundurursak birbiri ile temas halinde olan Al_2O_3 ve MgO bileşenlerinde iyonların yük dengesini sağlamak için Al_2O_3 tarafına 3 Mg^{+2} kasyonu transfer olurken yük dengesini sağlamak için MgO tarafına 2 Al^{+3} kasyonu transfer olmaktadır. Bu durumda üç Mg^{+2} kasyonu transferi üç MgAl_2O_4 oluşumunu sağlarken 2 Al^{+3} kasyonu bir MgAl_2O_4 oluşumu sağlar. Bu durum sonucunda MgO tarafında oluşan her spinel için Al_2O_3 tarafında üç spinel oluşmaktadır. Bu durum Mg^{+2} kasyonların transferinin hızının dolayısıyla MgO aktivitesinin spinel dönüşümünde kritik rol oynadığını göstermektedir [40].

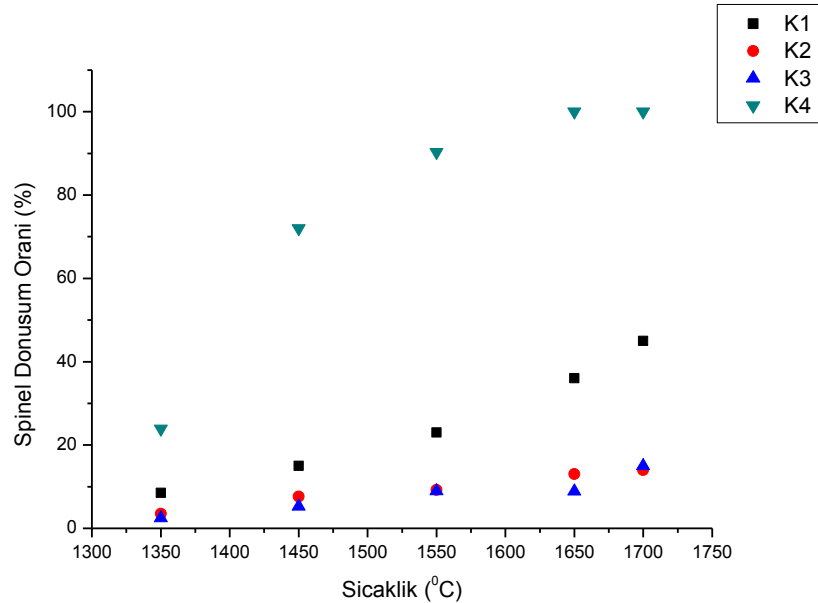


Şekil 7.2. Tanelerin birbiri üzerinde transferinin gösterimi

Şekil 7.2’de gösterimde yer aldığı gibi en yüksek dönüşüm oranının K4 kompozisyonuna ait olmasının sebebi difüzyon sırasında tanelerin ince boyutlara sahip olması nedeniyle spinel oluşumu sırasında taneler arasında spinel bariyeri oluşmadan tamamen spinel dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. En düşük dönüşüm oranının K3 kompozisyonuna ait olması ise tanelerin temas noktalarının az olması ve taneler arasında oluşan spinel bariyerinin difüzyonu yavaşlatması ile açıklanabilir. K1 kompozisyonunda MgO tanelerinin yüzey alanları daha geniş olduğu için daha çok noktadan iri Al_2O_3 ile temas eder ve spinel bariyerini daha rahat aşar. K2 kompozisyonunda Al_2O_3 taneleri ince, difüzyon hızı yüksek olan MgO taneleri iri ve yüzey alanı daha düşük olduğu için MgO ve taneleri Al_2O_3 taneleri ile daha az noktadan temas eder bu nedenle oluşan spinel bariyeri daha zor aşılır. Bu nedenle K1 ve K2 kompozisyonu arasındaki spinel dönüşüm farkı yüksektir.

Tüm kompozisyonların Şekil 7.1’de yer alan grafiğe benzer olarak sıcaklık ile spinel dönüşüm arasındaki ilişkisi Şekil 7.3 de sunulmuştur. Bu grafikte görüldüğü gibi ince tanelerden oluşan K4 kompozisyonu tüm sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm oranını göstermiştir, dönüşüm hızındaki artış sıcaklık arttıkça azalmıştır ve 1550°C sonrası sıcaklıklarda %100 dönüşüm değerine ulaşmıştır.

K2 ve K3 kompozisyonlarına ait numuneler tüm sıcaklıklarda benzer spinel dönüşüm oranları göstermişlerdir dönüşüm oranları çok düşük değerlerde kalmıştır. K1 kompozisyonu numuneleri ise K2 ve K3 numunelerine göre daha yüksek dönüşüm oranları göstermiştir ve aradaki fark dönüşüm ile giderek artmıştır.



Şekil 7.3. Sıcaklığa bağlı olarak kompozisyonların spinel dönüşüm oranları

Bu durumu K4 kompozisyonunda tüm taneler ince tane boyutuna sahip oldukları ve birbirleri ile daha fazla etkileşim noktaları olduğu ve katyonların taşınım yolları kısa olduğu için hızlıca spinel dönüşümü gerçekleşmiş ve sıcaklığın artışı ile %100 dönüşüm değerine ulaşmıştır.

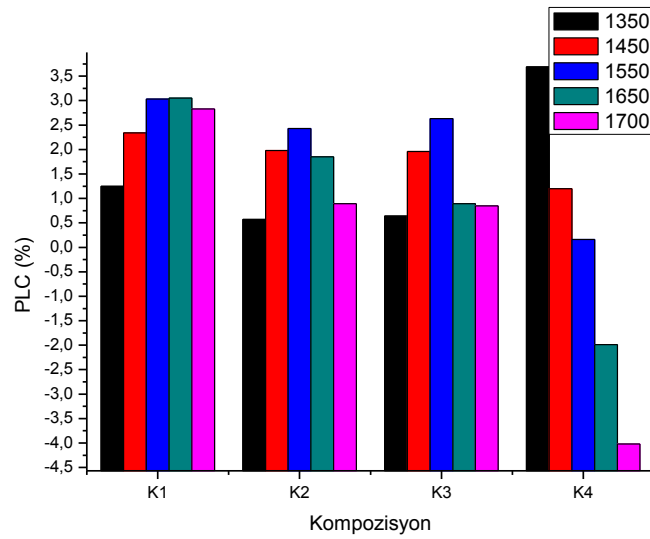
K1 kompozisyonunda ise MgO taneleri ince tane boyutuna sahip olmaları sebebiyle daha çok noktada Al₂O₃ taneleri ile temas etmektedirler. MgO tanelerinin daha çok noktadan Al₂O₃ tanelerine temas etmesi ve daha çok Mg⁺² katyonun taşınmasını sağladığı için K1 kompozisyonuna ait numunelerin K2 ve K3 kompozisyonuna ait numunelere daha yüksek dönüşüm oranlarına sahip olmalarını açıklamaktadır.

K1, K2 ve K3 kompozisyonlarında bileşenlerin yüzeylerinde oluşan spinel fazı $Al_2O_3-MgAl_2O_4$ ve $MgO-MgAl_2O_4$ katmanlarını kalınlaştırarak bariyer oluşturup katyon transferini yavaşlattığı için dönüşümler tamamlanamamış ve daha düşük seviyelerde kalmıştır.

K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonlarına ait numunelerin pişirilmesi sonrasında elde edilen numunelerin boyut değişimlerinin ölçülmesi sonrasında hesaplanan kalıcı lineer boyut değişimi değerleri Şekil 7.4’de sunulmuştur.

Şekilde sunulan grafikte K1 kompozisyonuna ait numunelerin genleşme değerlerinin K2 ve K3 kompozisyonuna göre tüm deneme sıcaklıklarında daha yüksek değerler olduğu, K4 sıcaklığının $1350^\circ C$ sıcaklığında en yüksek genleşme değerine sahip olduğu sonraki sıcaklıklarda ise küçüldüğü gözlemlenmiştir.

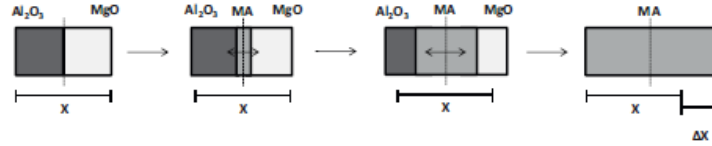
Tüm kompozisyonlar belli bir sıcaklık değerine kadar genişmiş sonrasında ise boyutsal olarak küçülmüştür. Genleşme değerleri farklılıklar göstermektedir ancak davranış tüm kompozisyonlar için aynıdır.



Şekil 7.4. Kompozisyona bağlı olarak tüm sıcaklıklarda PLC değerleri

Genleşme değerleri arasındaki farklılıklar bölüm 5.1’de bahsedilen ve Şekil 7.5.’de sunulan şematik olarak gösterilen genleşme davranışı ile açıklanabilir. Bu mekanizmada spinel oluşumu sırasında Al_2O_3 , MgO bileşenleri ve oluşan spinelin yoğunluk farkından dolayı spinel oluşumu sonrasında hacimsel olarak büyüme meydana geldiği gösterilmiştir.

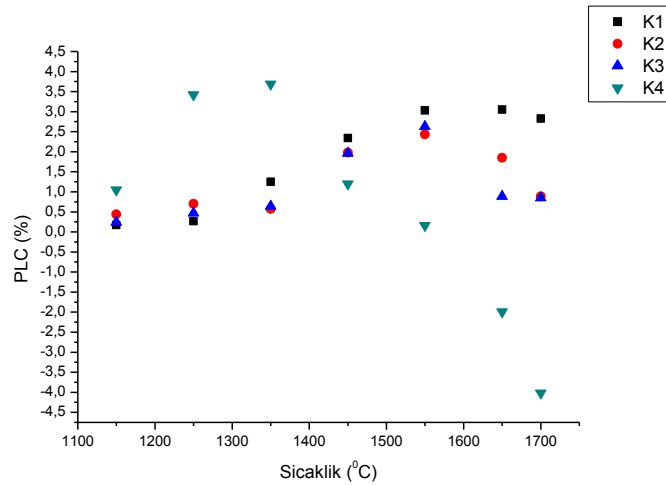
Bu durumda spinel oluşumu arttıkça hacimsel olarak genişleme de artacaktır. Spinel dönüşüm oranı fazla olan daha çok genişleyecektir. K1 kompozisyonunu tüm sıcaklıklarda K2 ve K3 kompozisyonlarına göre daha fazla dönüşüm değerine sahip olması ve K4 kompozisyonun düşük sıcaklıklarda yüksek spinel dönüşümüne sahip olması bu genişleme mekanizması ile açıklanabilir.



Şekil 7.5. Spinel oluşumu sırasında genişlemenin gösterimi

Kaynak: [32]

Tüm kompozisyonların sıcaklığa bağlı olarak PLC değerlerinde meydana gelen farklılıklar Şekil 7.6'da sunulmuştur. Şekilde yer alan grafikte K4 kompozisyonu 1350°C sıcaklığına kadar hızlı bir şekilde genişmiş daha sonra çekme davranışı göstermiştir. K2 ve K3 kompozisyonları ise spinel dönüşüm oranlarında olduğu gibi benzer davranışlar göstermişlerdir, her iki kompozisyon da 1550°C sıcaklığına kadar genişmişler daha sonra çekme davranışı göstermişlerdir. Bu iki kompozisyon en düşük genişleme değerlerini göstermişlerdir. K1 kompozisyonuna ait numuneler ise K2 ve K3 kompozisyonuna göre daha yüksek genişleme davranışı sergilemişlerdir bu numuneler de 1550°C sıcaklığından sonraki sıcaklıklarda küçülme davranışı göstermişlerdir ancak bu küçülmeler diğer numunelere göre daha düşük değerlerdir.



Şekil 7.6. Sıcaklığa bağlı olarak kompozisyonların PLC değerleri

Tüm kompozisyonlara ait numunelerin önce genleşip daha sonra çekme davranışı göstermelerinin sebebi boyut değişimini spinel oluşumunun yanında seramik tozların sinterleme davranışının da etkilemesidir. Spinel oluşumuna bağlı olarak hacimsel genleşmeye uğrayan numuneler aynı zamanda sinterlemenin yoğunlaşma aşamasında da boyut küçülmesine maruz kalmaktadırlar. Grafikte görüldüğü gibi K1 numunesinde spinel oluşumu boyut değişiminde 1550°C sıcaklığına kadar baskın mekanizma iken 1550°C üzerindeki sıcaklıklarda yoğunlaşma daha baskın mekanizma haline gelmektedir.

Bu durum K2 ve K3 kompozisyonu numunelerinde de benzer davranışı göstermişlerdir ancak K2 ve K3 kompozisyonlarının numunelerinde 1650 ve 1700°C sıcaklıklarında spinel oluşumu daha yavaş olduğu için sinterlemeye bağlı küçülme daha belirgin olarak görülmüştür. K4 kompozisyonu numunelerinde Şekil 7.3’de sunulan spinel dönüşüm oranını gösteren grafikte de görüldüğü gibi spinel dönüşümü düşük sıcaklıklarda hızlı gerçekleşip daha sonraki sıcaklıklarda yavaşlamıştır, spinel dönüşümü yavaşladığı için sinterlemenin yoğunlaşma mekanizmasına bağlı olarak sıcaklık arttıkça boyutsal olarak küçülme davranışı daha belirgin olarak görülmektedir.

Pandolfelli ve arkadaşları, Yung Chao Kao, Racher R.P., Sako ve arkadaşları benzer çalışmalar gerçekleştirmişlerdir, ancak bu çalışmalarda döküm harçlar temel alınmıştır.

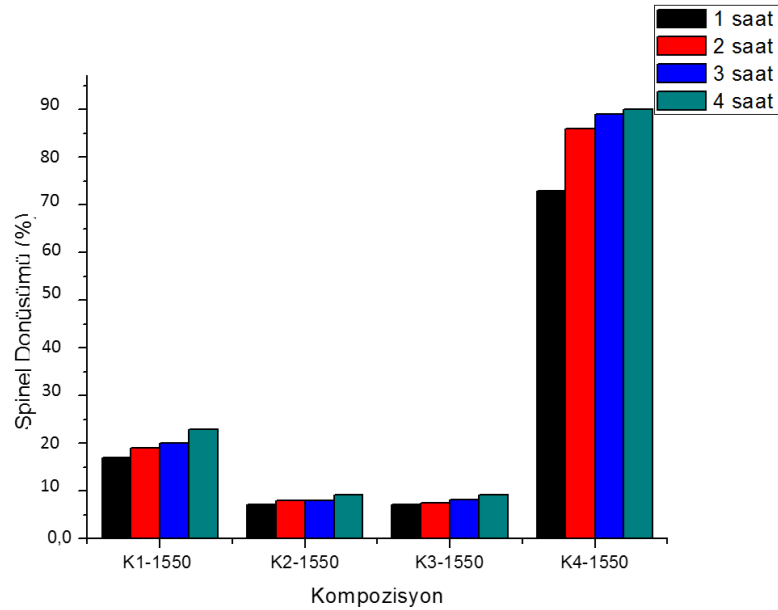
Döküm harçlar üzerinden yapılan çalışmalarda sistem içerisinde CaO ve SiO₂ gibi bileşenlerde yer aldığı için spinel dönüşümü ve sıcaklığa bağlı boyut değişimi mekanizmaları farklılaşmaktadır. MgO-Al₂O₃ sisteminin açıklanmasında Wagner, Carter gibi bilim insanlarının yaptığı çalışmalar, çok küçük tane boyutlarında ve çok yüksek saflıkta bileşenler ile yapılmıştır.

Sinterleme sıcaklığı ve bileşenlerin tane boyutuna bağlı olarak yapılan bu çalışma refrakter kompozisyonlarında kullanılan hammaddeler ile kompozisyonlarda agrega ve matris olarak kullanılan tane boyutları ile yalnızca MgO ve Al₂O₃ bileşenleri esas alınarak yapılmış olması çalışmayı özgün kılmaktadır.

Çalışma sonucunda indüksiyon ocaklarında kullanılan kuru sarsma Al₂O₃ esaslı Al₂O₃-MgO harçların istenilen özelliklerde tasarlanabilmesi için MgO bileşenin tane boyutunun ve sıcaklığın kontrolünün önemi anlaşılmıştır.

7.1.2. 1550°C Sıcaklığında Tane Boyutu Değişimi ve Sinterleme Süresine Bağlı Olarak MgO-Al₂O₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi

Tüm kompozisyonlara ait numuneler 1550°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin spinel dönüşüm oranlarının bu sıcaklıkta karşılaştırıldığı grafik Şekil 7.7’de sunulmuştur. Bu grafikte K4 kompozisyonuna ait numunelerin tüm sinterleme sürelerinde diğer kompozisyonlara göre göstermiş olduğu spinel dönüşümü değerlerinin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir. K2 ve K3 kompozisyonlarına ait numuneler K1 ve K4 kompozisyonlarına ait numunelere göre daha düşük ve birbirleriyle tüm sinterleme sürelerinde yakın spinel dönüşümü göstermiştir. MgO tane boyutu -100 µm olan K1 kompozisyonuna ait numunelerin Al₂O₃ tane boyutunun -100 µm olduğu K2 kompozisyonuna ait numunelere göre dönüşüm değerleri tüm sürelerde daha yüksektir.

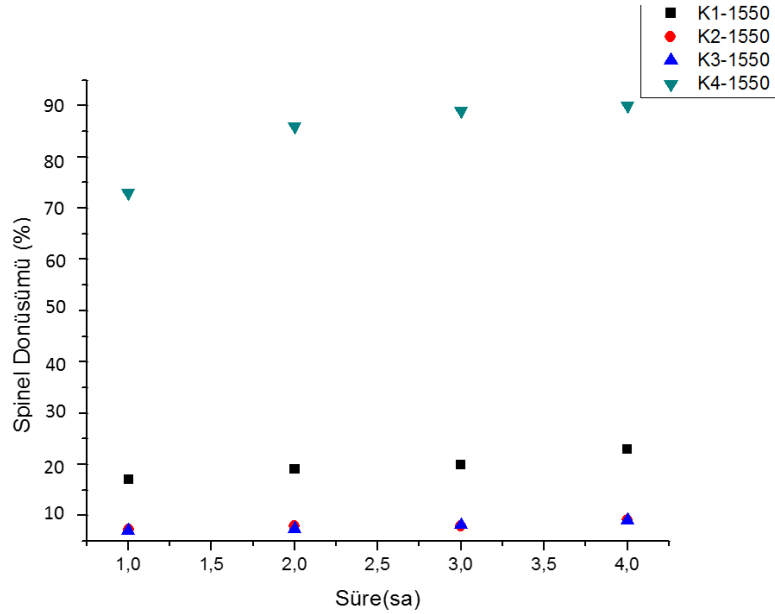


Şekil 7.7. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1550°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşüm oranları

Sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen spinel dönüşüm oranlarındaki farklılıklar sinterleme sıcaklığının etkisi çalışmasında olduğu gibi bölüm 5.1’de belirtilen spinel oluşum mekanizmaları ile açıklanabilmektedir.

Kasyon transferinin en kolay olduğu K4 kompozisyonunda en yüksek spinel dönüşümü gözlemlenirken, kritik bileşen olan MgO tane boyutunun daha düşük olduğu K1 kompozisyonu K2 ve K3 kompozisyonlarına göre daha yüksek spinel dönüşümü gözlemlenmiştir.

K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonların 1550°C sıcaklığında sinterleme süresine bağılı olarak spinel dönüşümü oranları Şekil 7.8’de sunulmuştur. Bu grafikte K4 kompozisyonu numunelerinin önce hızlıca yüksek dönüşüm değerlerine ulaştığı sinterleme süresi arttıkça dönüşümün değerindeki artışın yavaşladığı gözlemlenmiştir. K1, K2, ve K3 kompozisyonlarında ise artışın daha yavaş olduğu ve lineere yakın bir artış gösterdiği gözlemlenmiştir.



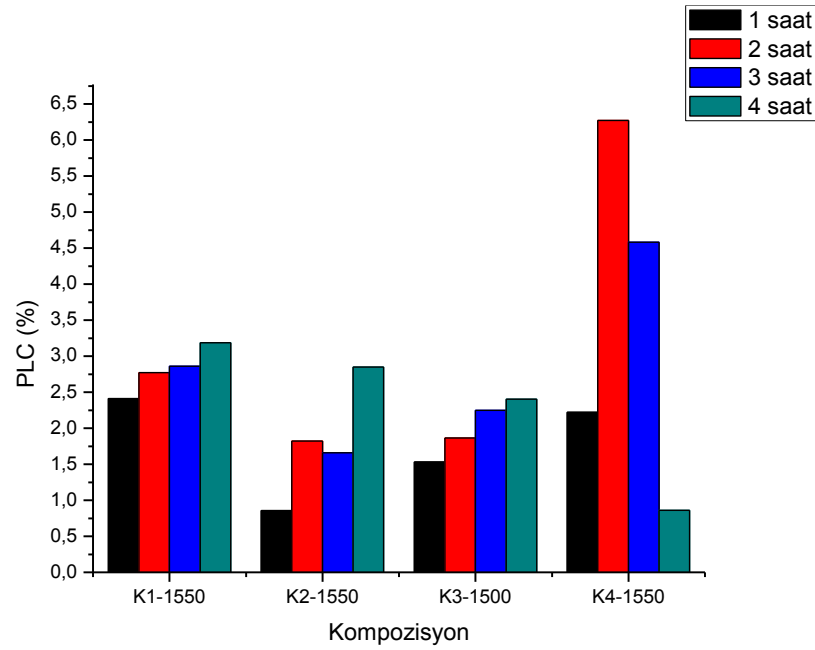
Şekil 7.8. Sinterleme süresine bağılı olarak tüm 1550°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonlarının spinel dönüşüm oranları

K4 kompozisyonunda spinel dönüşümü sinterleme süresi arttıkça doygunluğa ulaşmaktadır. Ancak diğer kompozisyonlarda spinel dönüşümü lineer olarak artmaktadır. Sinterleme süresi daha uzatılsa Spinel dönüşümü de lineer olarak artacaktır. Spinel dönüşümünde kritik bileşen olan MgO tane boyut K2 ve K3 kompozisyonlarında iri olduğu için spinel oluşumu 1550°C sıcaklığında çok yavaş artış göstermiştir.

K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonların 1550°C sıcaklığında deneme yapılan 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde kalıcı lineer boyut değişimi (PLC) değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.9’da sunulmuştur.

K1, K2 ve K3 kompozisyonlarında spinel oluşumuna bağlı olarak tüm sürelerde genleşme davranışı gösterdiği ve genleşmenin devam ettiği gözlemlenmiştir. K1 kompozisyonuna ait numunelerde genleşme miktarını K2 ve K3 kompozisyonu numunelerine oranla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. K2 ve K3 kompozisyonuna ait numuneler 4 saat sinterleme süresi öncesi sinterleme sürelerinde benzer davranışı gösterirken 4 saat sinterlenen numunelerde K2 daha yüksek genleşme göstermiştir.

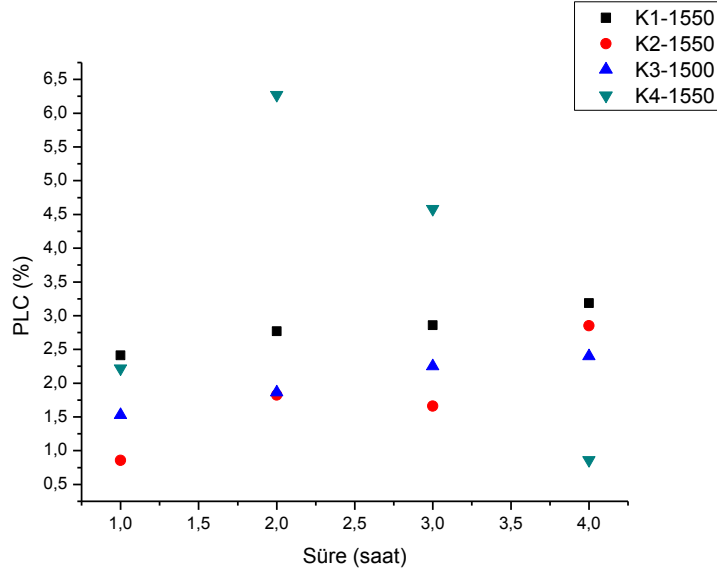
K4 kompozisyonu numuneleri ise 1, 2, ve 3 saat sinterleme sürelerinde diğer tüm kompozisyon numunelerine göre daha yüksek genleşme değeri gösterirken 4 saat sinterleme süresinde tüm numunelerden daha düşük genleşme değerine sahip olmuştur.



Şekil 7.9. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1550°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde PLC değerleri

Sinterleme sıcaklığı deneyinde spinel dönüşümüne bağlı boyutsal genleşme farklılıkları tüm numunelerde sıcaklık belli bir değere ulaştığında yoğunlaşmaya bağlı olarak küçülmeye dönüştüğü için çok açık görülebilmiştir. Ancak 1550°C sıcaklığında yapılan bu çalışmada yoğunlaşma mekanizması henüz spinel dönüşümüne bağlı genleşmeye göre baskın olmadığı için spinel dönüşümü farklılıkları K1, K2 ve K3 kompozisyonlarında belirgin olarak görülebilmektedir.

Kompozisyonlara ait numunelerin 1550°C sıcaklığında sinterleme süresine bağlı olarak PLC değerleri Şekil 7.10'da sunulmuştur. Bu grafikte K1, K2, K3 kompozisyonlarına ait numuneler lineere yakın ve sinterleme süresine bağlı olarak düşük bir artış gösterdikleri gözlemlenmiştir. K4 kompozisyonuna ait numuneler ise 2 saat sinterleme süresine kadar hızlıca bir genişleme daha sonrasında ise küçülme davranışı göstermiştir.



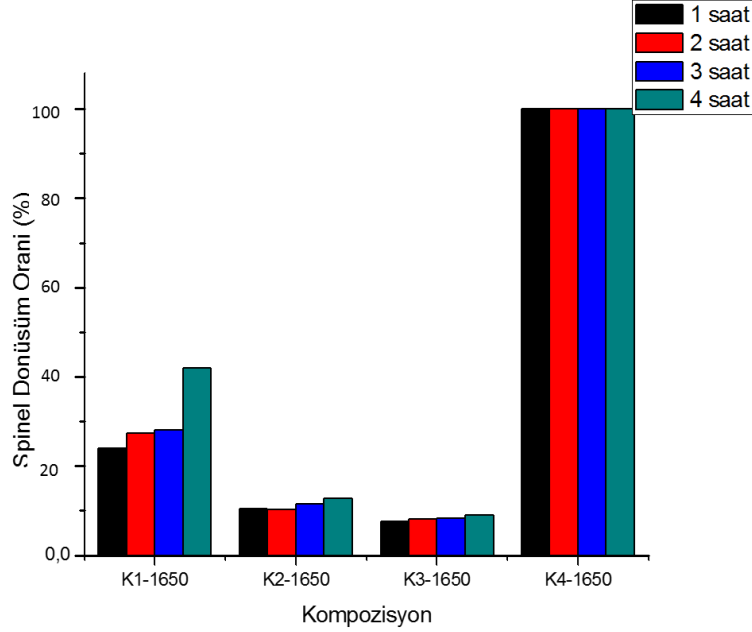
Şekil 7.10. Sinterleme süresine bağlı olarak tüm 1550°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonlarının PLC değerleri

K1, K2 ve K3 kompozisyonların PLC değerlerindeki değişim spinel dönüşüm oranlarında meydana gelen değişim ile aynıdır her iki değişimde çok düşük üç kompozisyonda düşük değerlerde ve lineer olarak gerçekleşmiştir. K4 kompozisyonunda 2 saat sonrasında sinterlemenin yoğunlaşma mekanizması spinel oluşumu doygunluğa ulaşmaya başladığı için daha etkin olmuştur ve boyutsal olarak küçülme meydana gelmiştir.

7.1.3. 1650°C sıcaklığında tane boyutu değişimi ve sinterleme süresine bağlı olarak MgO-Al₂O₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi

K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonların 1650°C sıcaklığında deneme yapılan 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşüm oranlarının karşılaştırılması Şekil 7.11'de sunulmuştur.

K4 numuneleri tüm sinterleme sürelerinde %100 spinel dönüşümü değerine ulaşmışlardır. K1 kompozisyonuna ait numuneler K2 ve K3 kompozisyonuna göre daha yüksek dönüşüm değerlerine sahiptirler 4 saat sinterleme süresinde yaklaşık olarak %50 spinel dönüşümü göstermişlerdir. K2 ve K3 numuneleri 1550°C sıcaklığında olduğu gibi düşük dönüşüm değerleri göstermişlerdir.

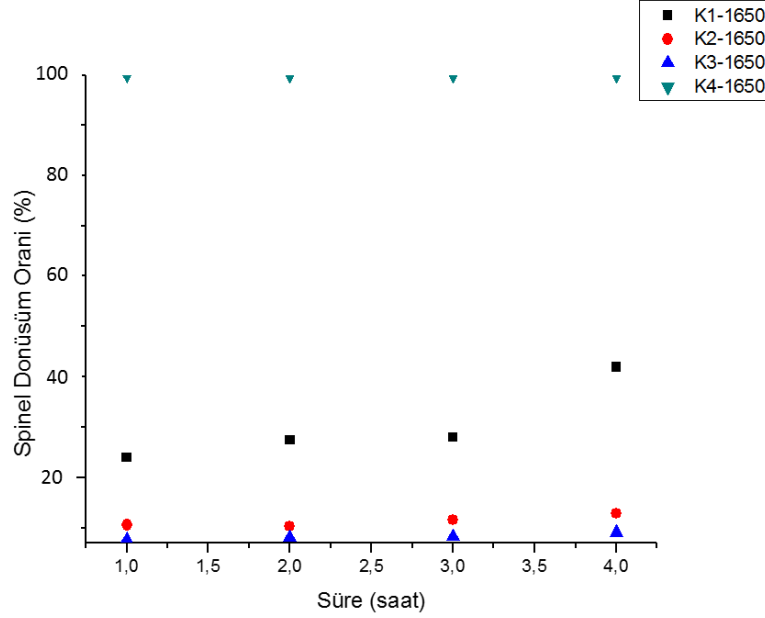


Şekil 7.11. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1650°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşüm oranları

K4 numuneleri 1650°C sıcaklığında tüm sürelerde %100 spinel dönüşümü değerlerine sahip olması bu sıcaklıkta katyon transferlerinin her iki bileşen üzerinde gerçekleşmesi için gerekli olan enerjinin sistem tarafından sağlandığı ve spinel dönüşümünün tamamlandığı gözlemlenmiştir. K2 ve K3 kompozisyonları incelendiğinde yine birbirlerine yakın dönüşüm değerlerine sahip olmuşlardır ancak Al₂O₃ tanelerinin ince taneler olduğu K2 numunelerinin dönüşüm değerleri küçük farklılıklar ile tüm sıcaklıklarda daha yüksek olmuştur.

Tüm kompozisyonların 1650°C sıcaklığında sinterleme süresine bağlı olarak spinel dönüşümü oranları Şekil 12’de sunulmuştur. Bu grafikte K4 kompozisyonu numunelerinin tüm sürelerde tamamen spinel dönüşümü gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

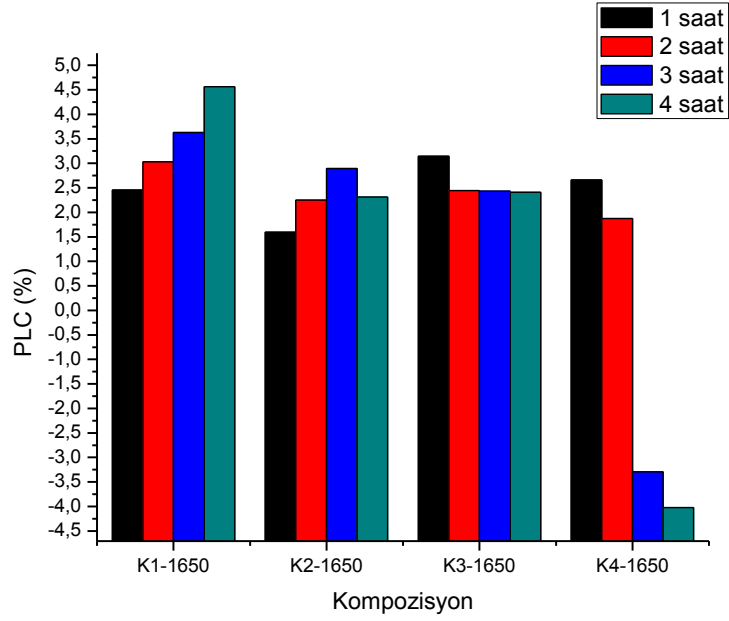
K1 kompozisyonuna ait numunelerin dönüşüm hızları 2 ve 3 saat sinterleme sürelerinde yavaş artış gösterirken, 4 saat sinterleme süresinde dönüşüm hızında artış gözlemlenmiştir. K2 ve K3 kompozisyonlarında çok düşük lineer artış gözlemlenmiştir.



Şekil 7.12. Sinterleme süresine bağlı olarak 1650°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 numunelerinin spinel dönüşüm oranları

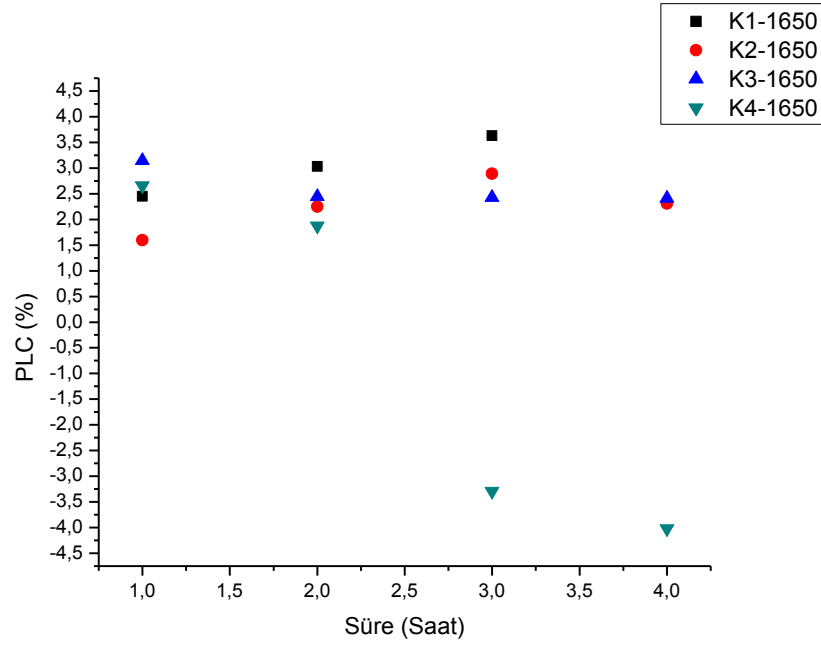
Şekil 7.12' de verilen grafikte bileşenlerin aktivitesinin 1650°C sıcaklığında tüm sinterleme sürelerinde belirgin olarak spinel dönüşümlerine yansıdığı gözlemlenmiştir. Katyon transferi mekanizması kompozisyonların spinel dönüşüm oranlarında ve sinterleme süresine bağlı olarak dönüşümün değerlerinin artışında etkin rol oynamıştır.

Kompozisyonlara ait numunelerin 1650°C sıcaklığında deneme yapılan 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde PLC değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.13'de sunulmuştur. K4 kompozisyonu 1 saat sinterleme süresinde en yüksek genleşme değerinin göstermiştir sonraki sıcaklıklarda K4 hızlı bir küçülme davranışı göstermiştir. K3 numuneleri 1 saat ile 2 saat arasında genişmiş sonraki sürelerde daha yavaş bir küçülme davranışı sergilemişleridir. K2 kompozisyonu 3 saat sinterleme süresine kadar genleşme gösterirken 4 saat sinterleme süresinde küçülmeye başlamıştır. K1 kompozisyonunda ise sürekli genleşme ve bu genleşme değerinde artış gözlemlenmiştir.



Şekil 7.13. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1650°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde PLC değerleri

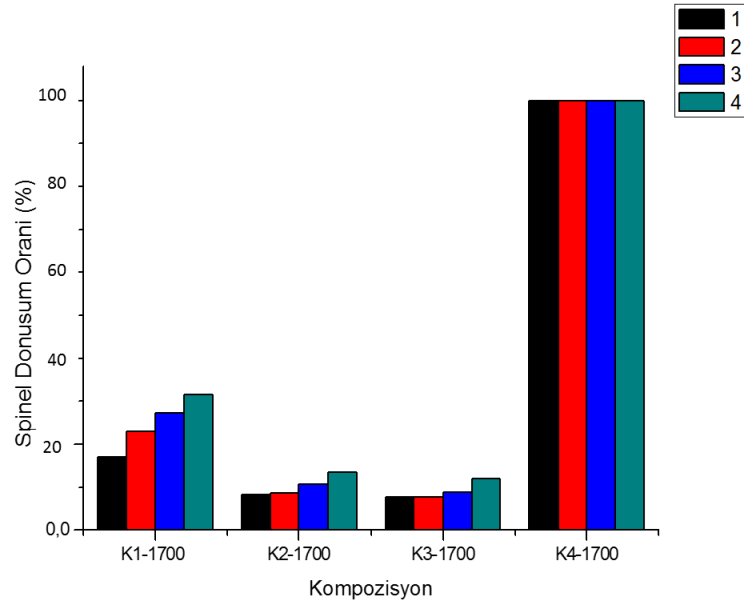
Tüm kompozisyonların 1650°C sıcaklığında sinterleme süresine bağlı olarak PLC değerleri Şekil 7.14’de sunulmuştur. K4 kompozisyonun sürekli küçülme davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Spinel dönüşüm oranlarının gösterildiği grafikte görüldüğü gibi spinel dönüşümü bu numuneler için tamamlanmıştır bu yüzden boyut değişimi yalnızca sinterlemenin yoğunlaşma mekanizması ile yönetilmektedir bu sebeple sürekli çekme gözlemlenmiştir. K3 kompozisyonunda ise boyut değişimi farklılıklarının çok düşük olmasının sebebi ise spinel dönüşümünden kaynaklı genişleme ve yoğunlaşmadan kaynaklı küçülmenin birbirini dengeliyor olmasıdır. K2 kompozisyonunda 3 saat sonrasında küçülme gözlemlenmiştir bu durum spinel dönüşümünün yavaş olması yoğunlaşmanın daha etkin rol oynamasından kaynaklanmaktadır. K1 kompozisyonu ise sinterleme süresi arttıkça genişlemeye devam etmiştir spinel oluşumu henüz doygunluk seviyesine ve kation transferini zorlaştıracak seviyelere ulaşmamıştır bu yüzden boyut değişiminin kontrolünde yoğunlaşmaya göre daha etkin olan mekanizmadır.



Şekil 7.14. Sinterleme süresine bağlı olarak 1650°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonlarının PLC değerleri

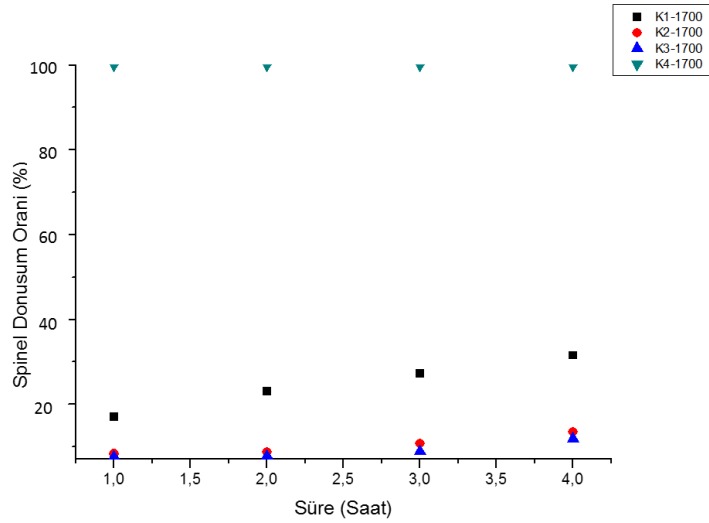
7.1.4. 1700°C sıcaklığında tane boyutu değişimi ve sinterleme süresine bağlı olarak MgO-Al₂O₃ sisteminde spinel dönüşüm oranlarının ve kalıcı lineer boyut değişimi davranışlarının incelenmesi

K1, K2, K3 ve K4 kompozisyonların 1700°C sıcaklığında deneme yapılan 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşüm oranlarının karşılaştırılması Şekil 7.15’de sunulmuştur. K4 kompozisyonuna ait numuneler tüm sinterleme sürelerinde %100 spinel dönüşümü ile en yüksek spinel dönüşümünü göstermişlerdir. K4 kompozisyonu numuneleri dışında spinel dönüşümünde %100 dönüşüme ulaşan başka numune grubu olmamıştır. Diğer sıcaklıklarda olduğu gibi K1 kompozisyonun K2 ve K3 kompozisyonu numunelerine göre MgO aktivitesinin yüksek olması nedeniyle daha yüksek dönüşüm değerlerine sahip olmuşlardır. K1 ve K2 kompozisyonları arasındaki dönüşüm değerlerindeki fark 1700°C sıcaklığında yapılan denemelerde tüm sinterleme süreleri için artmıştır.



Şekil 7.15. Kompozisyona bağlı olarak tüm 1700°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde spinel dönüşümü değerleri

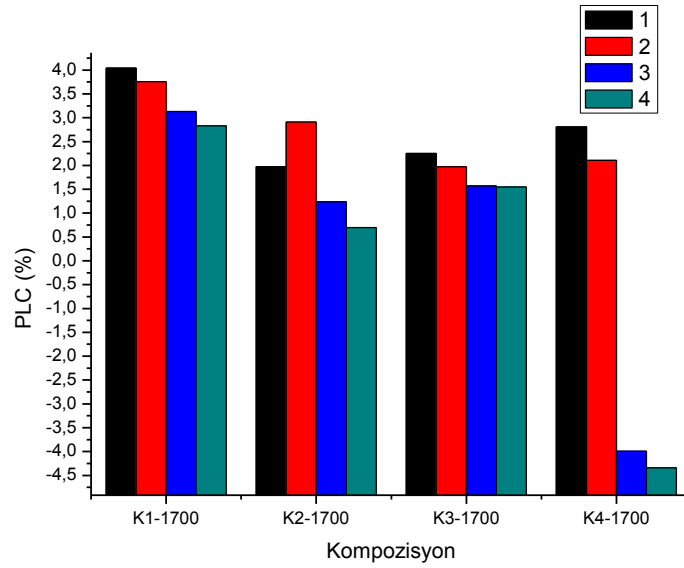
Sinterleme süresine bağlı olarak spinel dönüşümleri incelendiğinde K4 numuneleri dışındaki numuneler henüz spinel dönüşümünü tamamlayamamış olmaları nedeniyle sinterleme süresinin artışıyla spinel dönüşüm oranında artış göstermişlerdir.



Şekil 7.16. Sinterleme süresine bağlı olarak tüm 1700°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 numunelerinin spinel dönüşümü değerleri

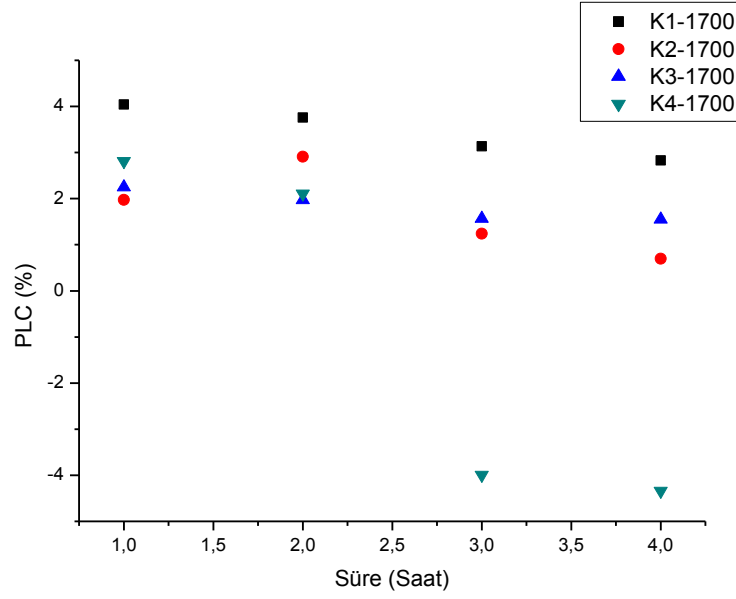
K1, K2, K3 ve K4 numunelerine ait sinterleme kompozisyona bağı olarak 1700°C sıcaklığında sinterleme sürelerinde kalıcı lineer boyut değişimi değerleri Şekil 7.17’de sunulmuştur.

Şekilde yer alan grafikte K1 kompozisyonu diğer kompozisyonlara göre daha fazla genleşme değerleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça en yüksek boyutsal küçülmeyi de K4 numunesi göstermiştir.



Şekil 7.17. Kompozisyona bağı olarak tüm 1700°C sıcaklığında 1, 2, 3 ve 4 saat sinterleme sürelerinde PLC değerleri

Tüm kompozisyonlar için 1700°C sıcaklığında sinterleme süresine bağı olarak kalıcı lineer boyut değişimleri Şekil 7.18’de sunulmuştur. Grafikte K2 kompozisyonu 2 saat sinterleme süresine kadar boyutsal olarak genleşme göstermiştir bu sıcaklığa kadar sistemin boyut değişimi spinel oluşumu tarafından kontrol edilmiştir ancak sinterleme süresi daha uzun tutulduğunda yoğunlaşma mekanizması devreye girerek sistemin boyutsal olarak küçülmesini sağlamıştır. K1, K3 ve K4 numunelerinde sistemin boyut değişiminde ise baskın mekanizma toz sinterlemenin yoğunlaşma mekanizmasıdır.



Şekil 7.18. Sinterleme süresine bağlı olarak tüm 1700°C sıcaklığında K1, K2, K3 ve K4 numunelerinin spinel dönüşümü değerleri

Al₂O₃-MgO sisteminde yapılan sinterleme süresi çalışmasında farklı kompozisyonların 1550, 1650 ve 1700°C sıcaklıklarında kalma sürelerine göre spinel dönüşümü ve PLC değerleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmanın refrakter hammaddeleri ile yapılmış literatürde benzer çalışmalar yer almamaktadır.

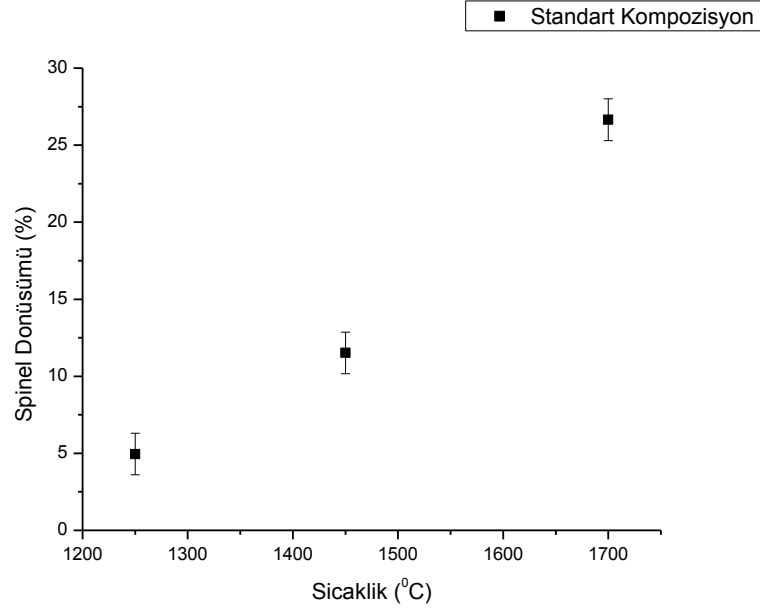
Çalışma sonrasında bu çalışmada da MgO tane boyutunun önemi bir kez daha ön plana çıkmıştır. Bu çalışma Al₂O₃ ve MgO harçlarından oluşana indüksiyon ocağı harçlarında hangi kalınlığın hangi sıcaklığa ne kadar süre maruz kalabileceği göz önünde bulundurularak buna bağlı harç tasarımında bileşenlerin tane boyutunun kontrolünde yol gösterici olacaktır.

7.2. Al₂O₃-MgO Refrakter Kompozisyonun Belirlenmesi ve Malzeme

Parametrelerinin Etkisi Çalışması

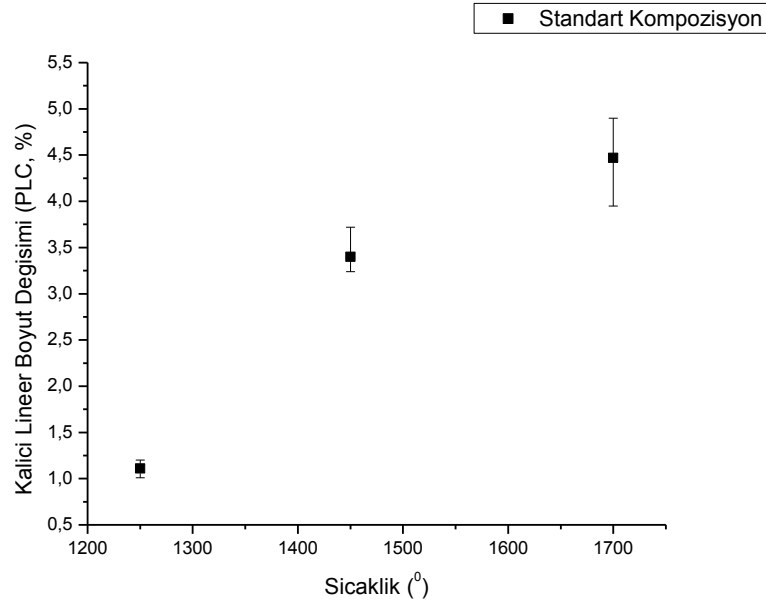
Belirlenen standart kompozisyonun iç standart yöntem kullanılarak 1250, 1450 ve 1700°C sıcaklıklarında spinel dönüşüm oranları hesaplanmıştır. Standart kompozisyon için spinel dönüşüm oranları Şekil 7.19'da sunulmuştur. Standart kompozisyon numunesinde sıcaklığa bağlı olarak spinel dönüşümünde sürekli artış olduğu, bu artışın 1450-1700°C sıcaklık aralığında 1250-1450°C sıcaklık aralığına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

1700°C sıcaklığında spinel dönüşüm değeri yaklaşık olarak % 27 değerine ulaşmıştır.



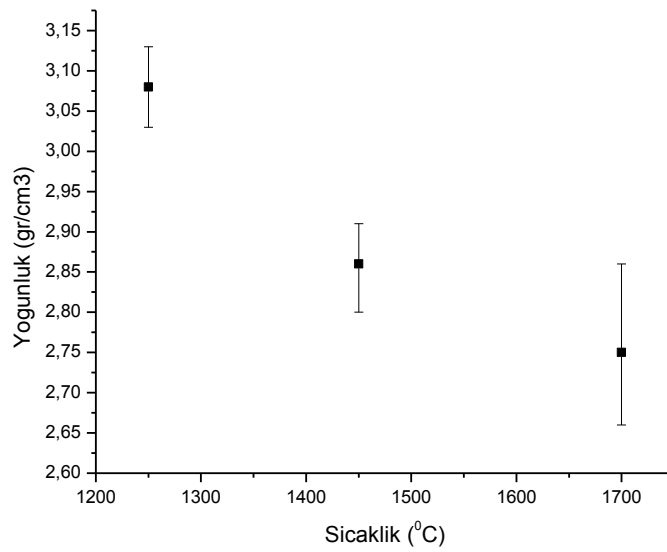
Şekil 7.19. Standart kompozisyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak spinel dönüşüm oranları.

Standart kompozisyon numunesinin spinel dönüşüm değeri gibi kalıcı lineer boyut değişimi değerleri de hesaplanmıştır. PLC Şekil 7.20'de sunulmuştur. Şekilde sıcaklık arttıkça genleşme değerinde artış gözlemlenmiştir. Aynı zamanda spinel dönüşüm oranı değerlerini gösteren grafik ile ilişkilendirdiğimizde spinel dönüşüm oranı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. PLC artışı ve spinel dönüşüm ile uyum içerisindedir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi hacimsel değişimleri standart kompozisyonda spinel dönüşümü kontrol etmektedir.



Şekil 7.20. Standart kompozisyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak PLC değerleri.

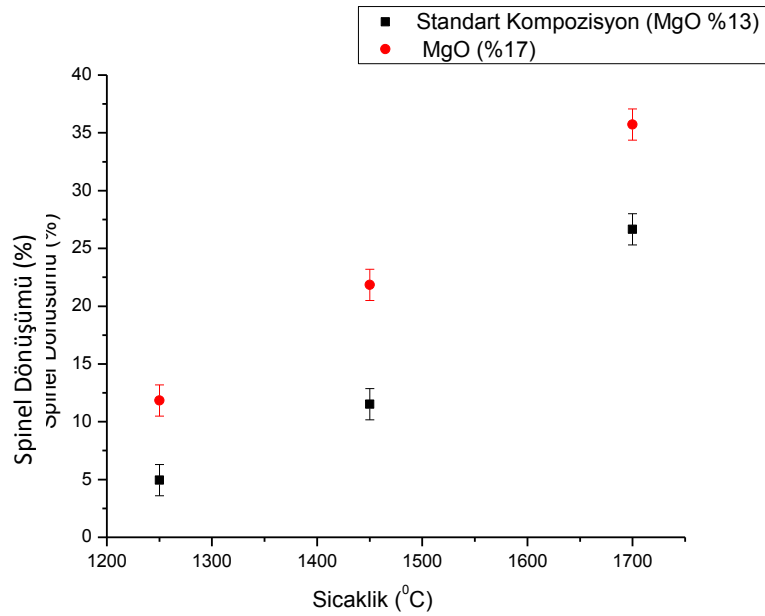
Bu kompozisyona ait numunelerin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluk değişim değerleri de ölçülmüştür. Ölçülen yoğunluk değişim değerleri Şekil 7.21’de sunulmuştur. Şekilde sunulan grafikte sıcaklık arttıkça yoğunluğun düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum spinel oluşumuna bağlı hacimsel genişlemenin sonucu olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 7.21. Standart kompozisyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak yoğunluk değerleri.

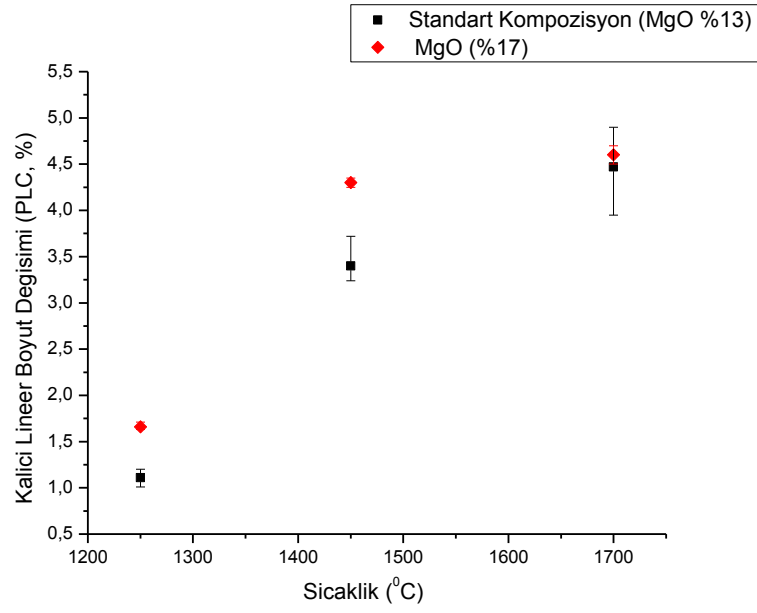
7.3. MgO Miktarının Spinel Dönüşümü, PLC ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi

İndüksiyon ocaklarında kullanılan Al_2O_3 -MgO harçlarda MgO miktarının spinel oluşumu ve boyut değişimleri üzerindeki etkisini görmek için hazırlanan MgO miktarı %17 olan harç ile standart kompozisyonun spinel dönüşümü, PLC ve yoğunluk değerleri karşılaştırılmıştır. Spinel oluşum değerlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 7.22’de sunulmuştur. Şekilde yer alan grafikte %17 MgO içeren kompozisyonun spinel dönüşüm değerleri standart kompozisyona göre daha yüksek olmuştur. Her iki kompozisyon içinde artış eğilimi aynı olmuştur. MgO miktarı fazla olan numunede MgO ile Al_2O_3 daha çok noktada etkileşim içerisinde olduğu için dönüşüm değerleri de daha yüksek olmuştur.



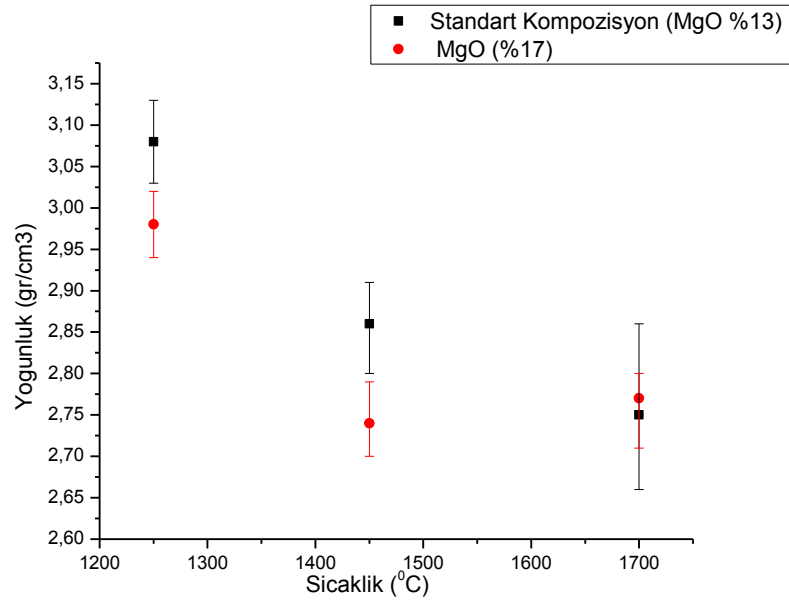
Şekil 7.22. %17 MgO içeren kompozisyonun spinel dönüşüm değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

Standart kompozisyon ve %17 MgO içeren kompozisyonun kalıcı lineer boyut değişimi değerleri de karşılaştırılmıştır. PLC değerlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 7.23’de sunulmuştur. Şekilde yer alan grafikte MgO miktarı %17 olan kompozisyonun genleşme değerlerinin standart kompozisyona göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.23. %17 MgO içeren kompozisyonun PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

Her iki kompozisyon için ölçülen yoğunluk değerleri Şekil 7.24’de sunulmuştur. Yoğunluk değerlerinin her iki kompozisyon için birbirine yakın değerler olduğu ancak %17 MgO içeren kompozisyonda 1250 ve 1450°C sıcaklıklarında standart kompozisyona göre küçük farklılıklar ile daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 7.24. %17 MgO içeren kompozisyonun yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

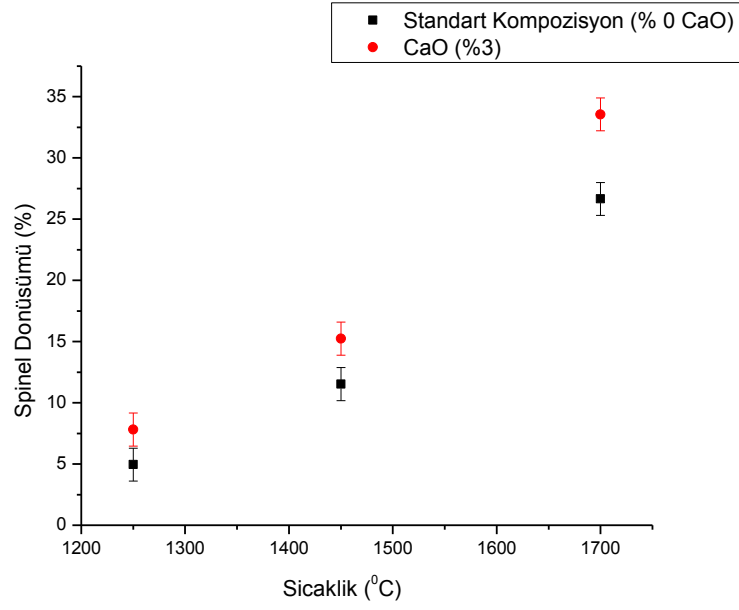
Yapılan bu çalışmada spinel MgO miktarı arttıkça doğal olarak oluşan spinel miktarının arttığı gözlemlenmiştir, oluşan spinel miktarının artması kalıcı lineer boyut değişiminde artışa sebep olmuştur. Ayrıca bölüm 5.1’de bahsedildiği gibi spinel oluşumunun sebep olduğu porozite 1250 ve 1450°C sıcaklıklarında yüksek MgO içeren yapılarda daha fazla olduğu bu sıcaklıklarda yoğunluklar düşmüştür. Yapı içerisindeki MgO miktarını arttırmak indüksiyon ocaklarında kullanılan nötr astarlarda spinel miktarını arttıracaktır. Spinel miktarındaki artış cüruf penetrasyonunun yavaşlatan bir etki gösterdiği için harcın cürufa karşı olan dayanımını arttıracaktır. Ancak Sako ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada spinel miktarının %14 ve %21 olduğu durumlarda kimyasal direnç açısından çok büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir[32].

Ayrıca düşük 1250 ve 1450°C sıcaklıklarında porozitenin artmış olması cüruf ile harcın etkileşimi ile erozyona uğrayan harcın rejenarasyonu sırasında yoğunlaşması porozitesi daha yüksek bir yapının çalışma astarı olan yeni yüzey olması astar ömründe kısalmaya yol açacak bir durumdur.

Bu yüzden matristeki MgO miktarını arttırmak astar üzerinde olumlu etkilerinin yanı sıra istenilenden fazla olması sağladığı yararın azalmasına, çok fazla olması özelliklerin kötüleşmesine sebep olabilir.

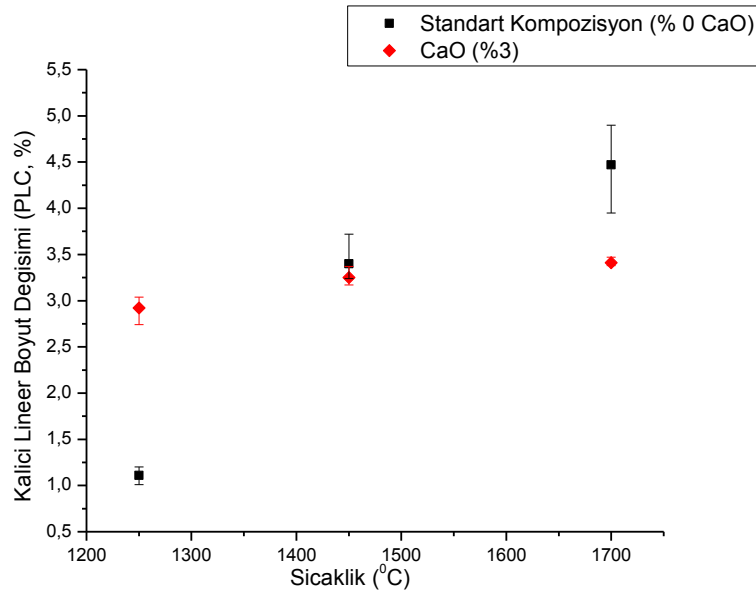
7.4. CaO Katkısının Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi

CaO miktarının indüksiyon ocağı harçlarının pişirim davranışı üzerindeki etkisini inceleyebilmek için standart kompozisyona %3 CaO katkılayarak, spinel dönüşüm oranları, PLC değerleri ve yoğunlaşma değerlerinin farklılıkları incelenmiştir. Spinel dönüşüm değerlerinin gösteren grafik Şekil 7.25’de sunulmuştur. Grafikte spinel dönüşüm değerlerinin birbirine yakın değerler oldukları CaO katkısını spinel dönüşümünde sıcaklık arttıkça az oranda artış sağladığı görülmektedir.



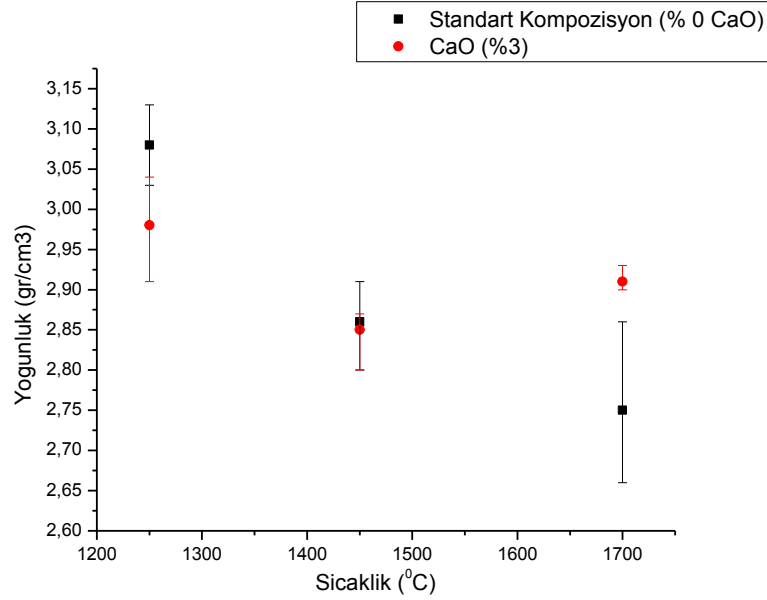
Şekil 7.25. %3 CaO içeren kompozisyonun spinel dönüşümü değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

CaO katkısını lineer boyut değişim üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Standart kompozisyon ile PLC farklılıklarını gösteren grafik Şekil 7.26'da sunulmuştur. CaO katkısının 1250°C sıcaklığında PLC değerinde hızlı bir artış sağladığı daha sonraki sıcaklıklarda ise PLC değerinin standart kompozisyona göre daha düşük değerler olduğu ve hacimsel genişlemenin durduğu görülmektedir.



Şekil 7.26. %3 CaO içeren kompozisyonun PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

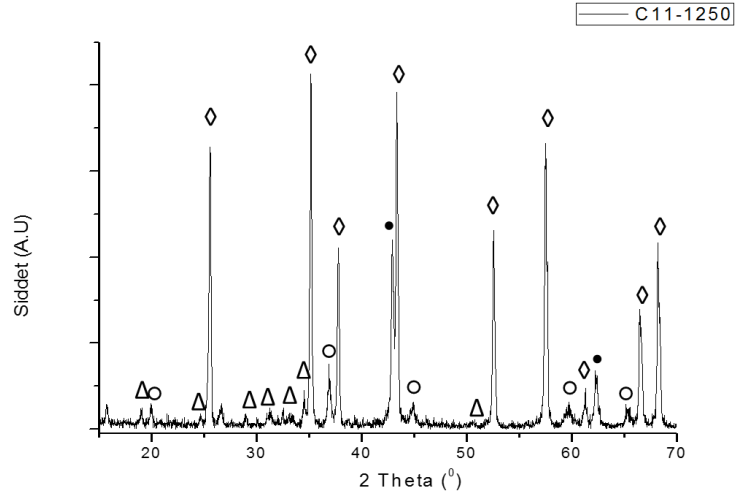
CaO miktarının yoğunlaşma üzerindeki etkisi Şekil 7.27’de sunulmuştur. CaO katkısı yoğunlukta 1250°C sıcaklığında standart kompozisyona göre daha düşük değere sahip olmuştur ancak sıcaklık 1450°C değerine ulaştığında yoğunluklar eşitlenmiştir ve sıcaklık 1700°C olduğunda CaO içeren kompozisyonda yoğunlaşma meydana gelmiştir.



Şekil 7.27. %3 CaO içeren kompozisyonun yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

Standart kompozisyon numunesi ile karşılaştırdığımızda yapıda CaO miktarı arttıkça spinel dönüşüm oranında artış meydana geliyor. Ancak bu artış bağıl bir artış çünkü CaO aktif halde olduğu için Al_2O_3 ile tepkimeye girerek yapının içerisindeki Al_2O_3 miktarını azaltıyor ve MgO ile etkileşim alanını sınırlandırıyor. İç standart yöntemi ile dönüşüm oranları hesaplandığı için dördüncü faz hesaplamaya katılmamıştır bu yüzden XRD deseninde Al_2O_3 miktarının azalmasına bağlı olarak spinel miktarında artış gözlemlenmiştir ancak Al_2O_3 bileşenin bir kısmı CaO ile etkileşim sonrasında tükenmiştir. CaO- Al_2O_3 ile etkileşimi sonrasında Şekil 7.28’de gösterildiği gibi 1200°C sıcaklığında oluşan CA2 fazı hacimsel genişlemeye sebep olduğu için düşük sıcaklıklarda genişleme standart kompozisyona göre daha fazla oluyor.

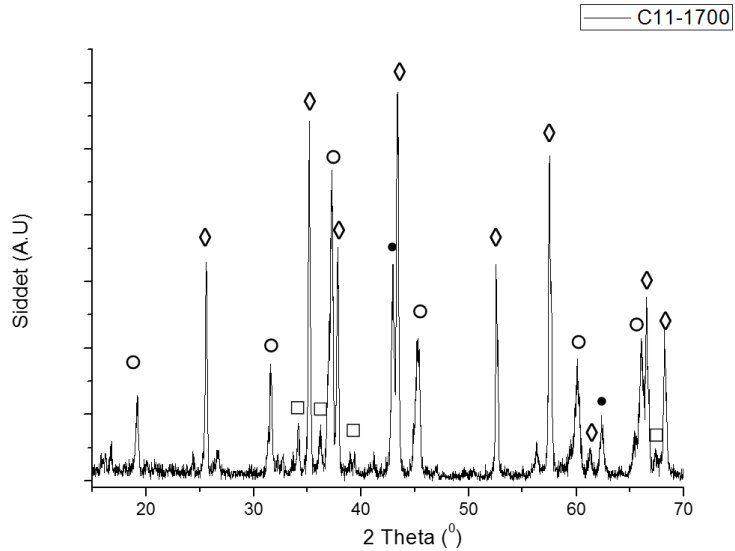
Korund \diamond Periklaz \bullet Spinel \circ CaAl_4O_7 Δ



Şekil 7.28. %3 CaO içeren kompozisyonun 1250°C sıcaklıkta pişirilmesi sonrası XRD deseni

Ancak sıcaklık arttıkça Şekil 7.29’de yer alan XRD deseninde görüldüğü gibi CaO ile Al_2O_3 sentetik hibonit yapısında dönüşüyor, hibonit yapısı sıcaklıkla birlikte küçülmeye sebep olurken spinel oluşumuna bağlı genleşmeyi azaltıyor ve daha yoğun bir yapı elde ediliyor. Astarın düşük 1450°C sıcaklığında standart kompozisyon ile aynı yüksek sıcaklıklarda daha yoğun olması nötr astarın mekanik davranışlarını ve penetrasyona karşı olan direncini arttıracaktır.

Korund \diamond Periklaz \bullet Spinel \circ Hibonite \square



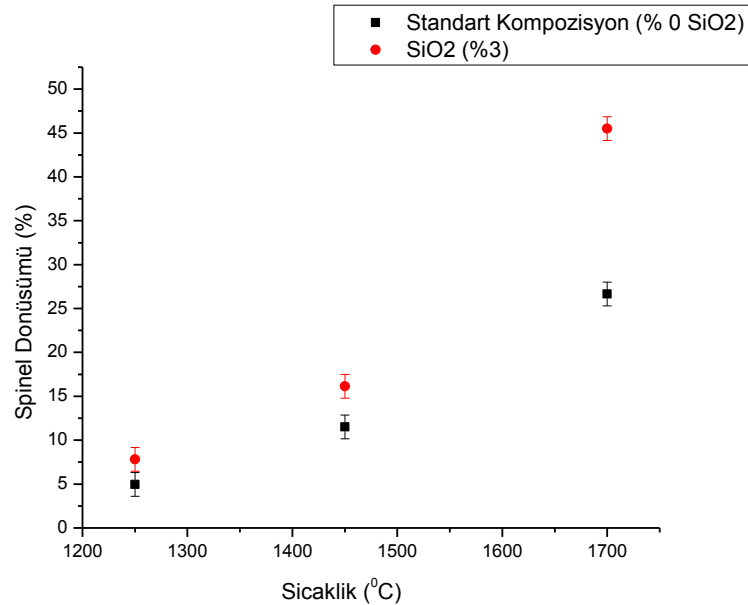
Şekil 7.29. %3 CaO içeren kompozisyonun 1700°C sıcaklıkta pişirilmesi sonrası XRD deseni

Ancak çelik ergitme işlemi yapılan indüksiyon ocaklarında cüruf fazlaca SiO₂ içermektedir. Cüruf astar içerisinde yar alan bazik karakterli CaO'yu çözerek yapısına katacak veya refraktere penetre olduğunda refrakterliği düşük fazlar oluşturacaktır. Bu yüzden yapıda CaO bulunması kimyasal özelliklerde düşüğe sebep olacaktır.

Ayrıca cüruf içerisine penetre olan SiO₂, CaO, Al₂O₃ ve MgO ile kalsiyum alümina silikat (CAS), Kalsiyum magnezyum alümina silikat (CMAS) gibi refrakterliği düşük fazların oluşmasına sebep olacaktır.

7.5. SiO₂ Miktarının Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi

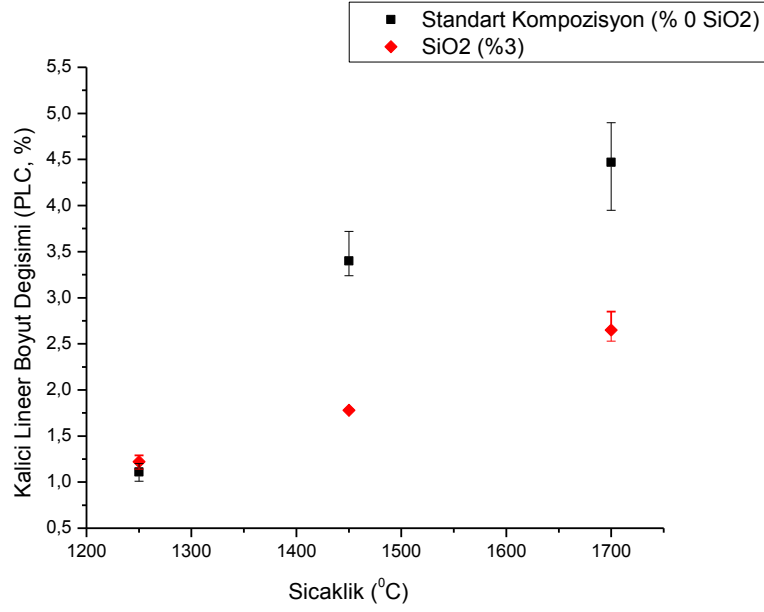
SiO₂ miktarının indüksiyon ocağı harçlarının pişirim davranışı üzerindeki etkisini inceleyebilmek için standart kompozisyona %3 SiO₂ katılarak, spinel dönüşüm oranları, PLC değerleri ve yoğunlaşma değerlerinin farklılıkları incelenmiştir. Spinel dönüşüm değerlerinin gösteren grafik Şekil 7.30'da sunulmuştur. Şekilde yer alan grafikte SiO₂ miktarını spinel dönüşümünün özellikle yüksek sıcaklıklarda önemli oranda artışı sağladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.30. %3 SiO₂ içeren kompozisyonun spinel dönüşümü değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

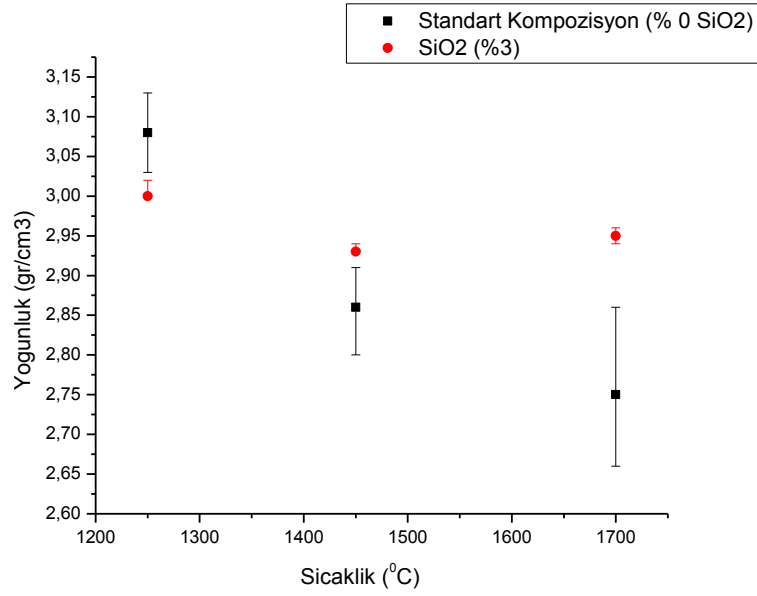
SiO₂ katkısının Al₂O₃-MgO nötr harçlarında kalıcı lineer boyut değişimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

SiO₂ katkılı kompozisyon ve standart kompozisyonun PLC değerleri arasındaki farklılıkları gösteren grafik Şekil 7.31’de sunulmuştur. Grafikte % 3 SiO₂ katkısının standart kompozisyona göre genleşmeyi yavaşlattığı gözlemlenmiştir.



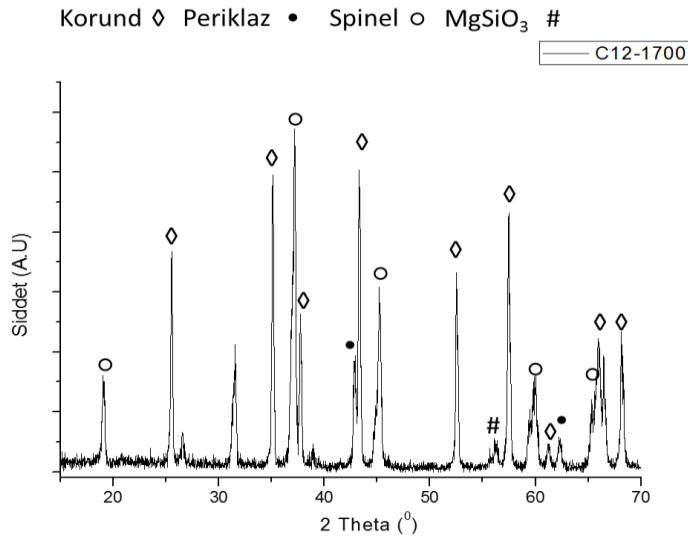
Şekil 7.31. %3 SiO₂ içeren kompozisyonun PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

SiO₂ katkısının Al₂O₃-MgO harçlarda yoğunlaşma davranışının üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yoğunlaşma davranışını SiO₂ katkısıyla standart kompozisyona göre değişimini gösteren grafik Şekil 7.32’de sunulmuştur. Şekilde görüldüğü üzere SiO₂ içeren kompozisyona ait numunelerde sıcaklık artışıyla öncesinde yoğunluk düşüşü gözlenirken sıcaklık artınca standart kompozisyondan farklı olarak yoğunlaşma meydana gelmiştir.



Şekil 7.32. %3 SiO₂ içeren kompozisyonun yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

MgO-Al₂O₃ sisteminde SiO₂ miktarının artması spinel dönüşümünü arttırmıştır. Buna karşılık sıcaklık arttıkça meydana gelen genleşme miktarını azaltmıştır. SiO₂ içeren fazlarda yoğunluk daha yüksek olmuştur. Bu durum SiO₂'nin yapı içerisindeki Şekil 7.33'de yer alan XRD deseninde görüldüğü gibi MgSiO₃ ve MAS gibi camı yapılar oluşturarak yüksek sıcaklıklarda taşınımı kolaylaştırıp sinterlenmeyi arttırdığını göstermektedir.



Şekil 7.33. %3 SiO₂ içeren kompozisyonun 1700°C sıcaklıkta pişirilmesi sonrası XRD deseni

Yapı içerisinde sinterlenmenin artması MgO-Al₂O₃ nötr astarının özelliklerini düşürür. Bölüm 4.'te bahsedilen ocak çalışma astarından soğuk yüzeye doğru oluşması istenen sinter, firtleşmiş bölge ve toz bölge oluşmaz astar malzemesi soğuk bölgeye kadar sinterlenir.

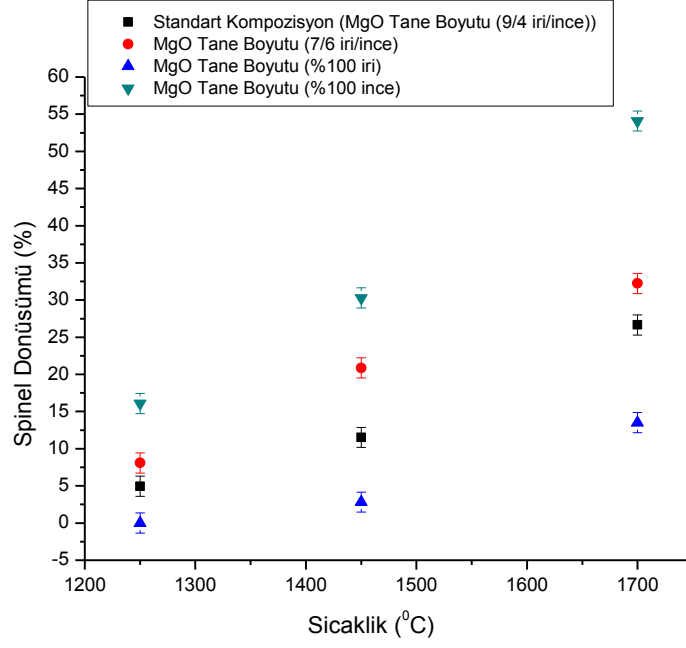
Sinterlemenin arkaya kadar derin olması ısı kayıplarını artırır, ocakta meydana gelebilecek mekanik darbelere bağlı kabuk atmalarda astar malzemesini soğuk bölgeye kadar düşmesine ve indüksiyon ocağının delinmesine sebep olabilir.

Sinterlemenin fazla olması ocak içerisinde ağ benzeri birbiriyle bağlantılı çatlaklar oluşturur. Ocak çalışmaya devam ettikçe çatlaklar genişler ve içeriye çelik sızmalarını gerçekleştirir, çelik sızması astar ömrünü kısaltıp ocağın delinmesi patlaması gibi ciddi sonuçlar doğurur. Astar içerisinde SiO₂ miktarının artması nötr astar içerisinde belirtilen istenmeyen sonuçları doğuracağı için mümkün olduğunca az miktarda olmalıdır.

7.6. MgO Tane Boyutunun Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi

İndüksiyon ocaklarında kullanılan nötr harçlarda MgO tane boyutunda meydana gelen değişimlerin spinel dönüşüm oranları, kalıcı lineer boyut değişimi değerleri ve yoğunlaşma değerleri üzerindeki etkisini incelemek için standart kompozisyonda yer alan MgO tane boyutundan farklı dağılımlara sahip üç yeni kompozisyon hazırlanıp 1250, 1450 ve 1700°C sıcaklıklarında pişirimleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlana yeni kompozisyonların spinel dönüşüm yüzdeleri Şekil 7.34'de sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi kompozisyonlardaki düşük tane boyutuna sahip MgO değerleri arttıkça spinel dönüşümünde önemli artış meydana gelmiştir.

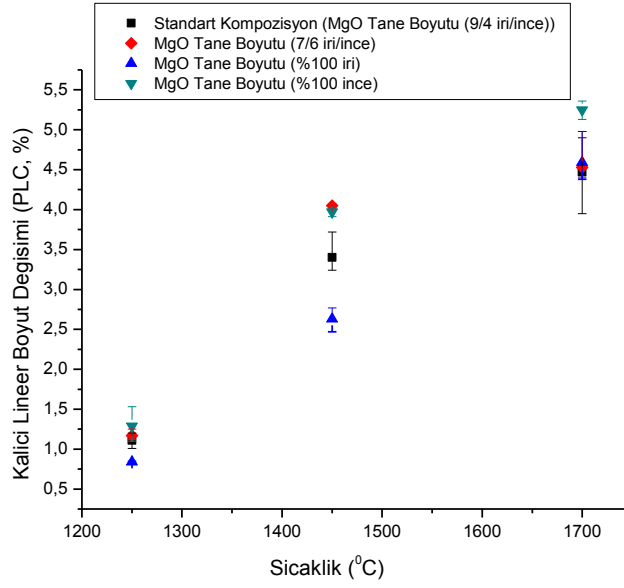
Harç kompozisyonlarında Al₂O₃ tane boyutları sabit tutulmasına rağmen meydana gelen spinel dönüşüm değerlerindeki farklılıklar in situ spinel oluşumunda MgO tane boyutunu nötr harçlarda da ne kadar kritik olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.34. *Farklı MgO tane boyutuna sahip kompozisyonların spinel dönüşümü değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması*

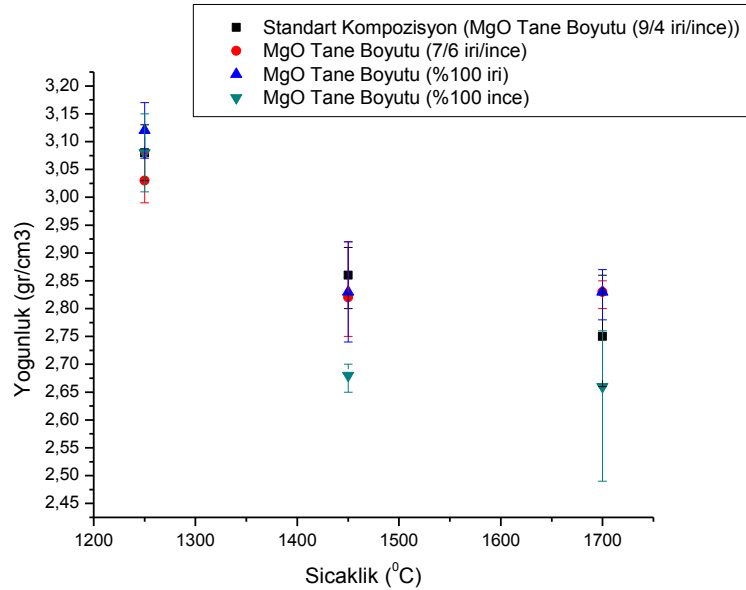
MgO tane boyutunun farklılaştırılmasıyla hazırlanan yeni kompozisyonların boyut değişimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için kompozisyonların PLC değerleri ölçülmüştür. PLC değerlerinin gösterildiği grafik Şekil 7.35’de sunulmuştur.

Şekilde MgO tane boyutunun düşmesi ile PLC değerlerinde 1250 ve 1450°C sıcaklıklarında artış meydana gelmiştir, 1700°C sıcaklığında ise MgO tane boyutunun tamamen ince olduğu kompozisyon dışında tüm kompozisyonların PLC değerleri birbirine yaklaşmıştır ince MgO içeren kompozisyon diğerlerine oranla daha yüksek genleşme göstermiştir.



Şekil 7.35. Farklı MgO tane boyutuna sahip kompozisyonların PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

Hazırlanan kompozisyonlardan pişirimler sonrasında elde edilen numunelerin yoğunlukları ölçülerek MgO tane boyutunu yoğunlama üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yoğunluk değerleri Şekil 7.36'da sunulmuştur. Yoğunlaşma kompozisyonlardaki ince MgO miktarı arttıkça daha düşük olmuştur. Tamamen ince MgO içeren kompozisyonda yoğunluğun 1450 ve 1700°C düşük olduğu açık olarak görülmektedir.



Şekil 7.36. Farklı MgO tane boyutuna sahip kompozisyonların yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

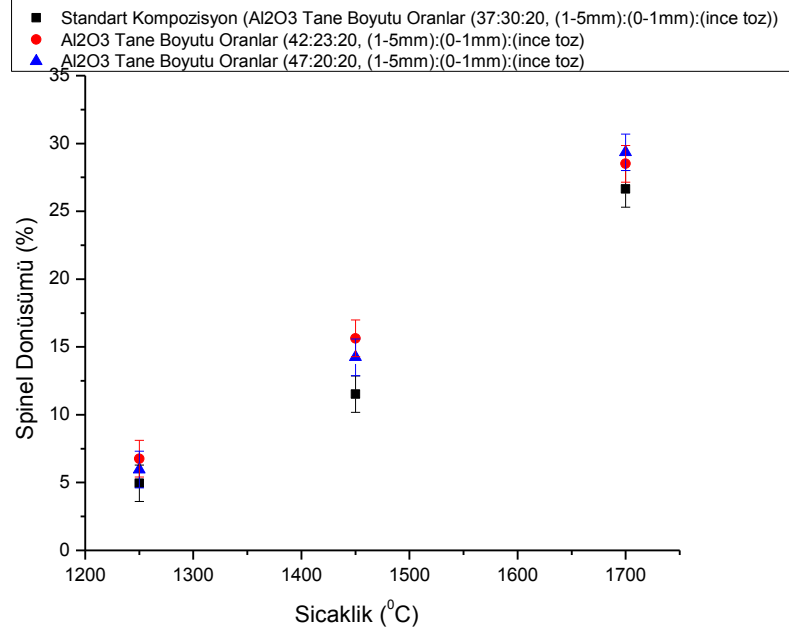
Harç içerisinde MgO tane boyut dağılımı üzerinde yapılan incelemeler sonucunda MgO tane boyutunda özellikle ince taneli MgO artınca harcın içerisinde spinel dönüşüm oranı artmıştır. Spinel dönüşümü daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleştiği için sıcaklık arttıkça yapı içerisinde yoğunlaşma ve genişmeyi etkileyen spinel dönüşümü ve sinterlenme mekanizmalarından sinterlenme daha baskın hale gelmiştir ve MgO taneleri daha iri olan harçlara göre yoğunlaşma da fazla olmuştur.

MgO çalışma sıcaklıklarının daha düşük olduğu dökümhanelerde kullanılan indüksiyon ocakları gibi uygulamalarda istenilen spinel dönüşümünün ve spinel oluşumuna bağlı olarak kazanılan özelliklerin elde edilmesi amacı ile kullanılabilir. MgO miktarının çok inceltmesi özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında matriste spinelin hızlıca oluşarak erken yoğunlaşmaya başlamasına ve yoğunlaşmanın artmasına bağlı olarak SiO₂ miktarının artışında gözlemlenen astar performansını kötü etkileyen durumların gerçekleşmesine sebep olacaktır.

MgO tane boyutunun kontrolü nötr indüksiyon ocağı harcına ve harca istenilen özelliklerin katılmasında ve harcın performansının kontrolünde kritik rol oynamaktadır, bu yüzden nötr harç üretiminde kullanımının çok kontrollü olması bileşendir.

7.7. Al₂O₃ Tane Boyutunun Spinel Oluşumu ve Yoğunlaşma Üzerindeki Etkisi

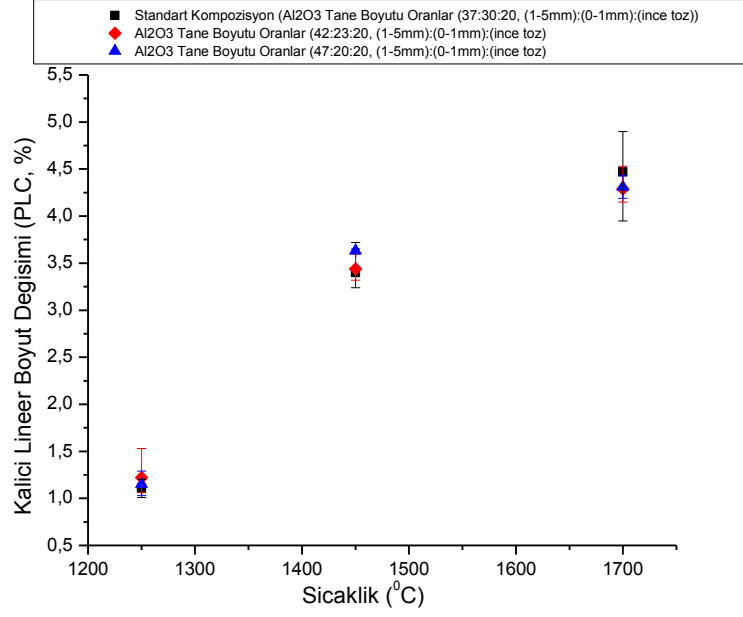
İndüksiyon ocaklarında kullanılan nötr harçlarda temel bileşen olan Al₂O₃ tane boyutunun spinel oluşumu, kalıcı lineer boyut değişimi ve yoğunlaşma üzerindeki etkisini incelemek için standart kompozisyondan farklı iki yeni kompozisyon hazırlanmıştır. Bu kompozisyonların spinel oluşum miktarları, PLC değerleri ve yoğunlaşma değerleri standart kompozisyon ile karşılaştırılmıştır. Spinel dönüşüm oranlarının karşılaştırıldığı grafik Şekil 7.37’de sunulmuştur. Şekilde yer alan grafikte görüldüğü üzere Al₂O₃ tane boyutunun değişmesi spinel dönüşüm miktarlarının standart kompozisyona göre farklılaştırmamıştır.



Şekil 7.37. Farklı Al_2O_3 tane boyutuna sahip kompozisyonların yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

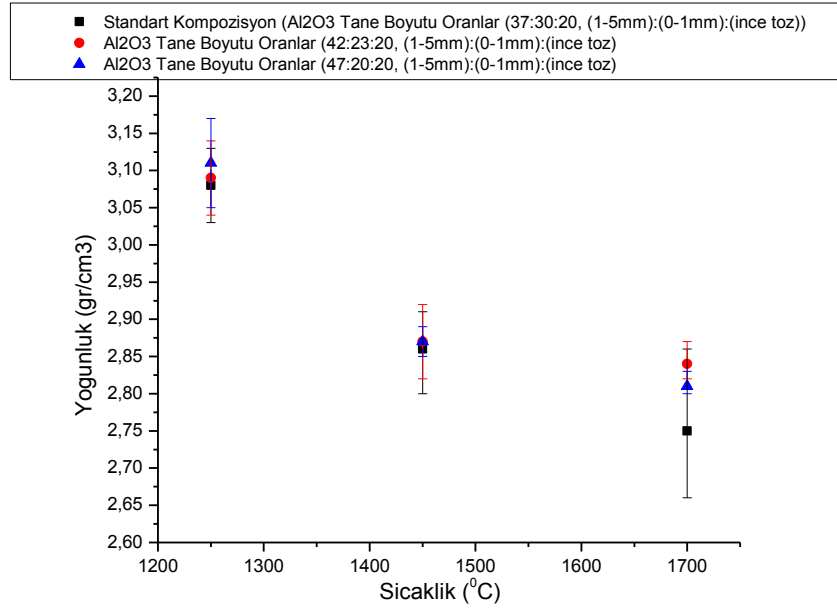
Al_2O_3 tane boyutunun farklılaşmasının standart kompozisyona göre kalıcı lineer boyut değişiminde meydana getirdiği farklılıklar incelenmiştir. Farklı Al_2O_3 kompozisyonları ve standart kompozisyonun PLC değerleri Şekil 7.38’de yer alan grafikte sunulmuştur.

Grafikte görüldüğü üzere Al_2O_3 tane boyutunun değişimi spinel dönüşüm oranlarında olduğu gibi kalıcı lineer boyut değişimi değerlerinde de etkili olmamıştır. Tüm sıcaklıklarda PLC değerleri birbirine çok yakın değerlerdir.



Şekil 7.38. Farklı Al₂O₃ tane boyutuna sahip kompozisyonların PLC değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

Al₂O₃ tane boyutunun standart kompozisyona göre yoğunlaşmayı nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Yoğunluk farklılıklarının yer aldığı grafik Şekil 7.39'da sunulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi yoğunluk değerleri de standart kompozisyonun yoğunluk değerleri ile belirgin farklılıklar göstermemiştir.



Şekil 7.39. Farklı Al₂O₃ tane boyutuna sahip kompozisyonların yoğunluk değerlerinin standart kompozisyon ile karşılaştırılması

Al_2O_3 tane boyutunda meydana gelen değişiklikler nötr astar üzerinde çok dikkat çeken farklılıklara sebep olmamıştır. Al_2O_3 tane boyutunun özellikler üzerinde etkisinin az olması Wagner mekanizmasında belirtilen spinel oluşumu üzerindeki etkisinin az olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak nötr harçlarda Al_2O_3 yapının %80-90'nı oluşturur bu yüzden iyi paketlenme elde edilebilmesi için tane boyut dağılımının kontrol altında olması gerekmektedir.

8. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada demir çelik endüstrisinde çelik üretiminde indüksiyon ocaklarında kullanılan MgO-Al₂O₃ nötr çalışma astarlarının performanslarını uygulandığı yerlerde kontrol edebilmek için spinel oluşumu ve sinterleme davranışları ve bu davranışlar üzerinde etkili değişkenler incelenmiştir. İlk olarak basit iki farklı tane boyutunda nötr harçlar içerisinde kullanılan bileşenler ile oluşturulan stokiometrik kompozisyonlar üzerinde bileşenlerin tane boyutu, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerinin etkileri incelenmiştir.

Sinterleme sıcaklığı ve tane boyutu incelemelerinde bileşenlerin birinin ince birisinin daha iri tanelerden oluştuğu kompozisyonlar ve her ikisinin de iri ve ince olduğu kompozisyonlar ile beş farklı sıcaklıkta kesikli deneyler gerçekleştirilerek spinel dönüşüm oranları ve genleşmeler belirtilmiştir. Bu çalışmanın sonrasında astar bileşiminde kullanılan kaynaklardan sinter MgO (KÜMAŞ KMX) tane boyutunun MgO-Al₂O₃ sisteminde astarın kullanıldığı ocaklarda performansını belirleyen spinel oluşumu ve yoğunlaşmayı kontrol etmede daha önemli olduğu, literatürde döküm harçlar ve çok ince tane boyutu ile oluşturulan seramik sistemlerin gösterdiği sonuçlara benzer sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak matris içerisinde ince tanelerin birbiri ve matris içerisinde iri taneler ile etkileşiminde ve iri tanelerin birbiri ile etkileşiminde spinel dönüşüm ve sinterleme davranışları anlaşılmıştır. Matris içerisinde taneler ince olduğunda veya MgO taneleri ince olduğunda sıcaklık düşük de olsa spinel dönüşümü fazla olacağı anlaşılmıştır.

Sinterleme süresine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı deneyinde kullanılan kompozisyonlar ile harcın çalışma sırasında da maruz kaldığı en yüksek sıcaklıklar olan 1550, 1650 ve 1700°C sıcaklıklarında süreye bağlı değişimler gözlemlenmiştir. 1550°C sıcaklığında bileşenlerin tamamen ince tanelerden oluştuğu kompozisyon dışında diğer kompozisyonlarda sıcaklığa bağlı olarak spinel dönüşümünde ve sinterleme davranışlarında çok büyük değişimler gözlemlenmemiştir hepsinde süre ile spinel dönüşümü ve genleşme artmıştır. Tüm bileşenlerin ince tanelerden oluştuğu kompozisyonda ise spinel dönüşümü süreye bağlı olarak artmış ancak 2 saat sinterleme süresinden sonra boyutsal değişim üzerinde etkin mekanizma sinterlemenin yoğunlaşma mekanizması olmuştur.

1650°C sıcaklığında ise MgO bileşeninin ince tanelerden oluştuğu kompozisyonda süreye bağlı olarak spinel oluşumu ve genleşme artmıştır.

Al_2O_3 taneler ince olduğunda ise spinel oluşumu sürekli artarken ilk iki saat genişleme sonrasında ise küçülme gözlemlenmiştir. Her iki tanenin iri olduğu kompozisyonda ise benzer olarak spinel oluşumu sürekli artarken 1 saat sonrası sinterlemelerde küçülme gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi boyutsal değişim üzerinde etkin olan mekanizmalardan sinterlemenin yoğunlaşma basmağı ve spinel oluşumu mekanizmalarından spinel oluşumunun yavaşlaması ile yoğunlaşmanın daha etkin mekanizma haline gelmesidir. İnce tanelerden oluşan K4 kompozisyonunda spinel oluşumu %100' uya ulaşmış tüm sürelerde küçülme gözlemlenmiştir. 1700°C sıcaklığında ise bileşenlerin ince tanelerden oluştuğu kompozisyon dışındaki kompozisyonlarda 1 saat sinterleme sonrasında yoğunlaşma spinel oluşumundan daha etkin mekanizma haline gelerek numunelerin küçülmesine sebep olmuştur. İnce tanelerden oluşan K4 kompozisyonlarında 1650°C sıcaklığında olduğu gibi spinel oluşumu tamamlanmıştır ve tüm sürelerde küçülme gözlemlenmiştir. Sinterleme süresi ile yapılan deneylerde astar çalışmaya devam ettikçe tanelerin birbiri ile olan etkileşimlerine göre spinel oluşum ve sinterleme davranışları ortaya çıkarılmıştır.

Basit tanelerden oluşan sistemlerden sonra standart refrakter kompozisyonu oluşturularak bu kompozisyon üzerinde performansı etkileyecek MgO miktarı, safsızlık olarak bulunabilecek CaO ve SiO_2 miktarları Al_2O_3 ve MgO tane boyut dağılımlarındaki değişimlerin standart kompozisyona göre değişimleri gözlemlenmiştir.

MgO miktarının etkisinin incelendiği bölümde standart kompozisyon ile aynı şartlarda pişirilen numunelerin standart kompozisyona göre değişimi gözlemlenmiştir. MgO miktarının artırılmasının spinel oluşumunda fayda sağlarken astarın porozitesini arttırmasından dolayı çok fazla olması astar performansında düşüşe sebep olacağı gözlemlenmiştir.

CaO miktarı üzerinde gerçekleştirilen çalışmada CaO'nun artması yoğunlaşmanın daha iyi olduğunu göstermektedir. Ancak indüksiyon ocaklarında meydana gelen SiO_2 miktarı yüksek cüruf içerisinde fazla çözüneceğinden ve astarın içerisinde CAS ve CMAS gibi refrakterliği düşük fazlar oluşturacağından dolayı astar performansında CaO miktarı düşüşe sebep olacaktır bu yüzden mümkün olduğunca az miktarda olması gerekmektedir.

SiO_2 miktarının incelendiği çalışmada SiO_2 'nin sinterlenmeyi arttırdığı gözlemlenmiştir. Sinterlenmenin artması astarın ocakta çalışması sırasında soğuk bölgeye kadar sinterlenmesine sebep olacağından astar performansında düşmelere sebep olacağı gözlemlenmiştir.

Bu yüzden SiO₂ miktarı mümkün olduğunca düşük seviyelerde olması gerekliliği ortaya çıkarılmıştır.

MgO tane boyut dağılımının değiştirilerek yapıldığı çalışmada MgO tane boyut dağılımında meydana gelen küçük değişikliklerin bile spinel oluşumu ve sinterleme davranışı üzerinde önemli etkilere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Astar dizaynında istenilen bölgeleri çalışma astarında soğuk yüzeye kadar oluşması istenilen bölgeleri elde etmede MgO tane boyutunun kontrol edilmesinin önemli pay sahibi olduğu sonucu ortaya çıkarılmıştır.

Al₂O₃ tane boyut dağılımında meydana gelen değişikliklerin standart kompozisyona göre meydana getirdiği farklılaşmalar incelendiğinde, standart kompozisyona göre önemli değişikliklerin meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Ancak Al₂O₃ astar yapısının %80-90'nını oluşturduğu için tane boyut dağılımı istenilen paketlenmenin elde edilmesinde önemlidir bu sebeple belli sınırlar çerçevesinde tutulmalıdır.

Yapılan bu çalışmada Al₂O₃-MgO nötr astarlarının performans kontrolü üzerine parametreler belirlenmiştir. KÜMAŞ Manyezit Sanayi AŞ. ile işbirliği içerisinde yürütülen çalışmada ticari nötr astar ürünleri elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen bilgiler ışığında ticari olarak piyasada bulunan harçlar üzerinde işletme gereklilikleri doğrultusunda tasarımsal farklılıklar oluşturulabilmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Harbison Walker Refractory Company (2005). Handbook of Refractory Practice. Moon Township Pittsburg, ABD.
- [2] Banarjee, S. (2004). Properties of Refractories. Schacht, C.A. (Ed), Refractories Handbook (Syf 1-10). New York, ABD: Marcel Decker Inc.
- [3] Shaw, K. (1972). Refractories and Their Uses, Londra, İngiltere: Applied Science Publishers.
- [4] Bradt, R.C. (2004). Fracture of Refractories. Schacht, C.A. (Ed), Refractories Handbook (Syf 11-38). New York, ABD: Marcel Decker Inc.
- [5] Brosnan, D.A. (2004). Corrosion of Refractories. Schacht, C.A. (Ed), Refractories Handbook (Syf 39-78). New York, ABD: Marcel Decker Inc.
- [6] JFE 21st Foundation (2003). Smelting Refining and Continuous Casting. An Introduction to Steel Processing, <http://www.jfe-21st-cf.or.jp/index2.html> .
- [7] Chaabet, M., Dötsch, E. (2012). Steelmaking Based on Inductive Melting-Inductive Technology Reports, Heat Processing, 1, 49-58.
- [8] U.S. Department of Commerce, International Trade Administration (2016). Global Steel Report, Global Steel Trade Report Monitor.
- [9] Gandhewar, V. R., Bansod, S., Borade, A.B., (2011). Induction Furnace- A Review. International Journal of Engineering and Technology, 3, 277-284.
- [10] Induction Furnace <http://viewforyou.blogspot.com.tr/2008/10/indcution-furnace.html> (Erişim Tarihi 05.03.2017)
- [11] Coreless Induction Furnace <http://www.alliedmineral.com/industries/foundry/steel-alloys/coreless-induction-furnaces.html> (Erişim Tarihi 05.03.2017)
- [12] Duncan G.R. (1985) Electric Furnace Steelmaking (syf 161-166). Chelsea, MI, USA: Iron and Steel Society, Inc, Book Crafters, Inc.
- [13] BCS Inc. (2005) Advanced Melting Technologies. Energy Saving and Opportunities for the Metal Casting Industry.

- [14] Nathani, I. (2005). Importance of Recycling and Current Scrap Scenario, Indian sub-continent Bureau of International Recycling, Brussels.
- [15] Refractory failure in induction furnaces can be limited.
<https://www.thefreelibrary.com/Refractory+failure+in+induction+furnaces+can+be+limited-ed.-a010913837> (Erişim Tarihi 02.02.2017)
- [16] Lil, X.C., Wang, T.X., Zhu B.Q. (2011). Effect of Electromagnetic Field on the Slag Resistance of MgO-C Refractories. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 18.
- [17] A. Bahatia, B.E. (2012). Overview of Refractory Materials. www.PDHonline.org (Erişim Tarihi 03.11.2015)
- [18] <http://www.contimelt.cn/faq.asp?num=24> (Erişim Tarihi 17.01.2016)
- [19] <http://www.micaworld.in/micapaper.html> (Erişim Tarihi 03.04.2017)
- [20] Krause, T., Rieke K., (tarihsiz) Use of Spinel Forming Dry Vibrating Mixes in 20-40 t Crucible Induction Furnaces Dörentrup Feuerfestprodukte GmbH & Co. KG, Dörentrup, Germany.
- [21] Krebs, R. (2004). Unshaped Refractory Products. Schacht, C.A. (Ed), Refractories Handbook (Sf 287-334). New York, ABD: Marcel Decker Inc.
- [22] Büchel, G., Liu, X., Buhr, A., Dutton, J., (2007). Review of Tabular Alumina as High Performance Refractory Materials. Interceram-Refractories Manual, 6-12.
- [23] Buhr, A., Laurich, J.O. (2000). Synthetic Alumina Raw Materials-Key Elements for Innovative Refractories, MPT International, 3, 62-73.
- [24] Katz, S. (2004). Slags' Effects on Cast Iron Production. AFS Transactions, 04-132 (05), 1-13.
- [25] Kato, H., Takahashi, T., Kondo, T., Ogura, Y. (1996). Application of Alumina Spinel Castable Refractory in Ladle Bottoms. Taikabutsu Overseas 3, 22-27.
- [26] Korgul, P., Wilson, D.R., Lee, W.E. (1997). Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories. Journal of European Ceramic Society, 17, 77-84.

- [27] Fuhrer, M., Hey, A., Lee, W.E., (1998). Microstructural Evolution in Self Forming Spinel/Calcium Aluminate Bonded Castable Refractories, *Journal of European Ceramic Society*, 18, 813-820
- [28] Ko, Y.C. (2000). Influence Of The Characteristics Of Spinel On The Slag Resistance Of Al₂O₃-MgO And Al₂O₃-Spinel Castables, *Journal of American Ceramic Society*. 83 (9), 2333–2335.
- [29] Zhang, S., Lee, W.E., (2004). Spinel Containing Refractories. *Refractories Handbook* (Syf 11-38). New York, ABD: Marcel Decker Inc.
- [30] Callister, W.D. (2000). *Materials Science and Engineering*, New York: John Wiley & Sons, Inc,
- [31] Schmidtmeirer, D., Büchel, G., Buhr, A. (2009). Magnesium Aluminate Spinel Raw Materials for High Performance Refractories for Steel Ladles. *Ceramic Materials*, 61, 4, 223-227.
- [32] Sako, E.Y., Braulio, M.A.L., Zinngrebe, E., Van der Laan, S.R., Pandolfelli, V.C., (2012). Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al₂O₃-MgO refractory castables. *Ceramics International*, 38, 2243-2251.
- [33] Krause, O., Kemnitz, H., (2016). Behaviour of Spinel-forming DVM using crucible induction furnaces. A case study on material failure, *Ceramics International*, 42, 10645-10654.
- [34] Ganesh, I. (2013). A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications, *International Materials Reviews*, 58(2), 63-112.
- [35] Alper, A. M., McNally, R. N., Ribbe, P. H., Doman, R. C. (1962). The System MgO-MgAl₂O₄, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(6), 263-268.
- [36] Viechnicki, D., Schmid, F., McCauley, J. W. (1974). Liquidus-Solidus Determinations in the System MgAl₂O₄-Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1), 47–48.
- [37] O’Driscoll, M., (1997). “Fused Spinel—Monolithics Market Future,” *IM Fused Miner. Rev.*, Özel Sayı, 36–46.

- [38] Kanai, T., Nakagawa, Z., Ohya, Y., Hasegawa, M., Hamano, K., (1988). Effect of composition on sintering and bending strength of spinel ceramics, Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol, 13, 75.
- [39] Roy, D. M., Roy, R., Osborn, E. F. (1953). "The system MgO-Al₂O₃-H₂O and influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria" Am. J. Sci., 251(5), 337–361.
- [40] Wagner, C., Z. (1936) Physik. Chem., B34, 309–316.
- [41] Nakagawa Z. E., Enomoto N., Yi I. S., Asano K. (1995). Proc. UNITECR '95 Cong., Tokyo, Japan, November 1995, Technical Association of Refractories, 379–386.
- [42] Yamaguchi, G., Shirasuka, K., Munekata, M. (1971). Some Aspects of Solid State Reaction of Spinel Formation in the System MgO-Al₂O₃. Journal of the Ceramic Association, Japan 79, 906, 64-69.
- [43] NAVIAS, L., (1961). Preparation and Properties of Spinel Made by Vapor Transport and Diffusion in the System MgO-Al₂O₃. J. Am. Ceram. Soc., 44(9), 434–446.
- [44] Ganesh, I., Teja, K. A., Thiyagarajan, N., Johnson, R., Reddy, B.M. (2005). Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursor. J. Am. Ceram. Soc., 8(10), 2752–2761.
- [45] Ganesh, I., Olhero, S.M., Rebelo, A.H., Ferreira, J.M.F., (2008). Formation and densification behavior of MgAl₂O₄ spinel: The influence of processing parameters. J. Am. Ceram. Soc., 91(6), 1905–1911.
- [46] Ganesh I., Bhattacharjee, S., Saha, B.P., Johnson, R., Rajeshwari, K., Sengupta, R., Ramano Rao, M.V., Mahajan, Y.R., (2002). An Efficient MgAl₂O₄ Spinel Additive For Improved Slag Erosion and Penetration Resistance Of High-Al₂O₃ And MgO–C Refractories. Ceramics International, 28, 245-253.
- [47] Tripathia, H.S., Mukherjeea, B. S., Haldara, D.M.K., Dasa, S.K., Ghosha, A. (2003). Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity. Ceramics International, 29, 915–918.

- [48] Smigelskas, A.D., Kirkendall, E.O., (1947) Zinc diffusion in alpha brass. Transactions of the AIME, 171,130–142.
- [49] Fan, H.J., Knez, M., Scholz, R., Nielsch, K., Pippel, E., Hesse, D., Zacharias, M., Sele, U.G. (2006). Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. Nature Materials, 5, 627–631.
- [50] Sarkar, R., Chatterjee, S., Mukherjee, B., Tripathi, H.S., Haldar, M.K., Das, S.K., Ghosh, A. (2003) Effect of alumina reactivity on the densification of reaction sintered nonstoichiometric spinels. Ceramics International, 29, 195–198.
- [51] Landy, R. A. (2004). Magnesia Refractories. Refractories Handbook (Syf 109-149). New York, ABD: Marcel Decker Inc.
- [52] Aksel, C., Kasap, F., Sesver, A., (2005). Investigation of parameters affecting grain growth of sintered magnesite refractories. Ceramics International, 31, 121–127.
- [53] Soudier, J. (2005). Understanding and optimisation of MgO hydration resistance and spinel formation mechanisms for increasing performances of DVM used in crucible induction furnaces melting steel”, In UNITECR’05 Proceedings, 679–683.
- [54] Braulio, M. A. L., Milanez, D. H., Sako, E. Y., Bittencourt, L. R. M., Pandolfelli, V. C. (2007). Expansion behavior of cement bonded alumina–magnesia refractory castables. American Ceramic Society Bulletin, 86(12), 9201–9206.
- [55] Braulio, M. A. L., Milanez, D. H., Sako, E.Y., Bittencourt, L. R. M., Pandolfelli, V. C. (2007) Are refractory aggregates inert? American Ceramic Society Bulletin, 87(3), 27–31.
- [56]. Auvray, J. M., Gault, C., Huger, M., (2007). Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina–magnesia refractory castables. Journal of the European Ceramic Society, 27, 3489–3496.