



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ŞAMOT REFRAKTER MALZEMENİN  
MEKANİK, ISIL VE KOROZYON DİRENCİ  
ÖZELLİKLERİNE HASSAS DÖKÜM ATIK  
KUMLARININ ETKİLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Veysel Murat BOSTANCI**

**DOKTORA TEZİ**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ağustos-2022  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Veysel Murat BOSTANCI tarafından hazırlanan “Şamot Refrakter Malzemenin Mekanik, Isıl ve Korozyon Direnci Özelliklerine Hassas Döküm Atık Kumlarının Etkilerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 01/08/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Doç. Dr. Volkan KALEM

.....

#### Danışman

Doç. Dr. Tuba BAHTLI

.....

#### Üye

Prof. Dr. Necati ATABERK

.....

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

.....

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20.. gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI  
FBE Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Veysel Murat BOSTANCI

Tarih: 01/08/2022

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

# ŞAMOT REFRAKTER MALZEMENİN MEKANİK, ISIL VE KOROZYON DİRENCİ ÖZELLİKLERİNE HASSAS DÖKÜM ATIK KUMLARININ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Veysel Murat BOSTANCI

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tuba BAHTLI

2022, 117 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Tuba BAHTLI

Prof. Dr. Necati ATABERK

Doç. Dr. Volkan KALEM

Dr. Öğretim Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

Dr. Öğretim Üyesi Şerife YALÇIN YASTI

Hassas döküm sonrası kalıp özelliğini yitirerek atık haline dönüşen alüminasilikat esaslı kalıpların miktarı günden güne artmakta ve dolayısı ile depolama problemi yaşanmaktadır. Ayrıca geri kazanımı gerçekleştirilmeden bertaraf edilen, çevresel bir problem haline dönüşen bu atık, refrakterlerin mekanik, ısı ve korozyon özelliklerine olumlu etkisi olduğu bilinen zirkon mineralini içermektedir. Bu tez çalışmasında amaç hassas döküm kumunu kullanarak daha düşük üretim maliyetine ve daha üstün mekanik, ısı özelliklere ve korozyon direncine sahip şamot refrakter tuğla üretimi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirmektir.

Kondöksan firmasından temin edilen AISI 4140, 1050 ve 2083 kodlu hassas döküm kumu atıkları (HDAK), XRF analizine tabi tutularak reçete oranları belirlenmiştir. Üretilen malzemelerin fiziksel, mekanik, ısı ve korozyon testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar zirkon miktarının malzeme mukavemetine olumlu etki ettiğini ortaya koymuştur. Sonuçlar incelendiğinde %10 oranında 4140 ve 1050 kodlu hassas döküm atık kumu katkıları ile %5 oranında 2083 kodlu hassas döküm atık kumu katkısı, şamot refrakterlerin mekanik özelliklerine katkısız refraktere göre soğuk basma mukavemet (SBM) değerinde sırasıyla %26, %17 ve %3'lük; 3 noktadan eğme mukavemetinde sırasıyla %12, %6 ve %4'lük; tokluk değerlerinde ise sırasıyla %32, %30 ve %6'lık artış sağlamıştır. Isıl şok testinde ise ısı şok sonrası SBM'de %10 oranında 4140 ve 1050 HDAK katkılı malzemelerde %33 ve %17'lik artış gözlenirken, ısı şok sonrası 3 noktadan eğme için %10 4140 ile 1050 HDAK katkılı ve %5 2083 HDAK katkılı refrakterler için katkısız şamot refraktere göre sırasıyla %27, %10 ve %5'lik artış meydana geldiği gözlenmiştir. Korozyon direncinde penetrasyon miktarlarına bakılarak katkısız refraktere göre %10 oranında 4140 ve 1050 HDAK katkılı refrakterlerde sırası ile %57, %37 ve %5 2083 HDAK katkılı refrakterde ise %26'lık artan direnç gözlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında atık hammadde kullanımı ile şamot refrakterin hem alüminasilikat esaslı şamot hammadde girdisi azalmış hem de zirkon mineralinin varlığı ile mekanik, ısı ve korozyon direnci özelliklerinde iyileşme meydana gelmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminasilikat, atıkların geri kazanımı, hassas döküm, ısı şok, korozyon, mekanik özellikler, refrakter, zirkon.

## **ABSTRACT**

### **Ph.D. THESIS**

# **INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PRECISION CASTING WASTE SANDS ON THE MECHANICAL, THERMAL AND CORROSION RESISTANCE PROPERTIES OF CHAMOTTE REFRACTORY MATERIAL**

**Veysel Murat BOSTANCI**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
IN MECHANICAL ENGINEERING**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Tuba BAHTLI**

**2022, 117 Pages**

#### **Jury**

**Assoc. Prof. Dr. Tuba BAHTLI  
Prof. Dr. Necati ATABERK  
Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM  
Asst. Prof. Hakan Burak KARADAĞ  
Asst. Prof. Şerife YALÇIN YASTI**

The amount of disposable aluminosilicate-based molds used in the casting processes causes a storage problem after the precision casting, and the waste increases day by day. In addition, this waste, which is disposed of without recycling and causes an environmental problem, contains zircon minerals, which positively affect the mechanical, thermal, and corrosion properties of refractories. This thesis aims to produce fireclay refractory bricks with lower production costs, superior mechanical and thermal properties, and corrosion resistance by using precision casting sand.

Precision casting sand wastes (PCSWs) with AISI 4140, 1050, and 2083 codes were supplied from Kondöksan company, and their recipe ratios were determined by X-ray fluorescence (XRF) analysis. The physical, mechanical, thermal, and corrosion tests were applied to the samples. The results revealed that zircon had a positive effect on the strength of the material. The results showed that 10% of the 4140 and 1050 coded and 5% of the 2083 coded precision casting waste sand additives increased the mechanical properties of the fireclay refractories by 26%, 17%, and 3% for cold compression strength (CCS); by 12%, 6% and 4% for 3-point bending strength; by 32%, 30% and 6% for the toughness, respectively, as compared to the additive-free samples. In the thermal shock test, while 33% and 17% increases were observed in the CCS values with the 10% 4140 and 1050 PCSW additions after the thermal shock, 10% 4140 and 1050, and 5% 2083 PCSW added samples increased 3-point bending strength by 27%, 10%, and 5% respectively, as compared to the additive-free fireclay refractory. By investigating the penetration amounts in the corrosion resistance, 10% 4140 and 1050, and 5% 2083 PCSW added refractories showed an increasing resistance by 57%, 37%, and 26%, respectively, as compared to the additive-free refractories. The results reveal that the aluminosilicate-based fireclay raw material input of the fireclay refractory was decreased, and the mechanical, thermal, and corrosion resistance properties of the fireclay were improved with the presence of zirconia mineral by using waste raw materials.

**Keywords:** Aluminosilicate, waste recovery, precision casting, thermal shock, corrosion, mechanical properties, refractory, zircon.

## ÖNSÖZ

Bu tezin gerçekleşmesinde yönlendirici fikirleri, destek ve yardımlarıyla büyük katkısı olan danışmanım Doç. Dr. Tuba BAHTLI'ya; öneri, yardım ve desteklerini sakınmayan ve akademik hayatta bana yön veren Dr. Öğretim Üyesi Hakan Burak KARADAĞ, Şerife YALÇIN YASTI ve Yasin Ramazan EKER'e teşekkürü borç bilirim. Gerçek dostluk ve arkadaşlıklarını esirgemeyen ve analiz sürecinde sabırla yardımcı olan Arş. Gör. Tuğba Selcen ATALAY KALSEN'e ve Arş. Gör. Dr. Ahmet Burçin BATIBAY ile birlikte Arş. Gör. Muhammed İhsan ÖZGÜN'e de teşekkür ederim. Ayrıca desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Mehmet Selim TOPCU, Bekir ZİLELİ, Ömer Faruk ÖZCAN, Emre KARADAŞ, Bayram ÜNAL ve Arş. Gör. Saliha SÖKEN'e de teşekkür ederim.

Fedakârlıkları, maddi-manevi destekleri ve sabırları ile hayatımın her aşamasında varlıklarını hissettiğim ve yeri asla doldurulamayacak olan, değerli babam (Merhum) Necati BOSTANCI, annem Ayşe BOSTANCI ve ağabeyim Muhammed Mustafa BOSTANCI'ya tüm içtenliğimle teşekkür ederim. Enerji dolu yeğenlerim Necati Kerem, Ahmet Efe ve Zeynep Hüma'ya da ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olduğunu hissettiğim, yardım ve desteklerini eksik etmeyen ve yoğun çalışmalarım esnasında büyük bir sabır gösteren sevgili eşim Şeyma ÇALIK BOSTANCI'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Veysel Murat BOSTANCI  
KONYA-2022

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>x</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Hassas döküm.....	2
1.1.1. Mum model üretimi .....	2
1.1.2. Model ağacı tasarımı ve yapımı .....	3
1.1.3. Seramik kaplama.....	4
1.1.3.1. Seramik kalıbın üretimi .....	5
1.1.3.1.1. Silika.....	5
1.1.3.1.2. Zirkon .....	6
1.1.3.1.3. Alüminyum silikatlar .....	10
1.1.3.1.4. Alümina .....	10
1.1.3.1.5. Bağlayıcı malzemeler .....	11
1.1.4. Mum giderme.....	12
1.1.5. Kalıp pişirme.....	13
1.1.6. Ergitme ve döküm.....	13
1.2. Hassas döküm yönteminin endüstriyel kullanım alanları .....	14
1.3. Hassas döküm yönteminin avantajları .....	14
1.4. Refrakter Malzemeler.....	14
1.4.1. Refrakter malzemelerin genel özellikleri .....	15
1.4.2. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması .....	18
1.4.3. Şamot refrakterler .....	20
1.4.4. Şamot refrakter hammaddeleri .....	21
1.4.4.1. Şamot .....	21
1.4.4.2. Boksit .....	22
1.4.4.3. Bağlama kili .....	22
1.4.5. Şamot refrakterlerin kullanıldığı yerler .....	22
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>26</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>28</b>
3.1. Şamot Refrakter Malzemelerin Reçete Tayini .....	28

3.2.	Şamot Refrakter Malzemelerin Şekillendirilmesi .....	32
3.3.	Şamot Refrakter Malzemelerin Sinterlenmesi .....	33
3.4.	Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Fiziksel Testler .....	34
3.5.	Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Mekanik Testler.....	35
3.5.1.	Soğuk Basma Mukavemeti Testi .....	35
3.5.2.	3 Nokta Eğme ve Tokluk Testleri.....	36
3.6.	Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Isıl Şok Testi.....	37
3.7.	Isı Mikroskobu Analizi .....	38
3.8.	Kırık Yüzey ve Mikroyapı Analizleri .....	38
3.9.	X-Işını Kırınım (XRD) ve X-Işını Floresans (XRF) Analizleri.....	39
3.10.	Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Korozyon Testi .....	40
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>42</b>
4.1.	Kullanılan Hammaddelerin ve Hassas Döküm Atık Kumlarının XRF ve XRD Analiz Sonuçları .....	42
4.2.	4140, 1050 ve 2083 Kodlu Çelik Hassas Döküm Atık Kumu ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin XRD ve XRF analiz sonuçları .....	44
4.3.	4140, 1050 ve 2083 Kodlu Çelik Hassas Döküm Atık Kumu ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin % Açık Gözenek ve Yoğunluk Değerleri .....	46
4.4.	4140, 1050 ve 2083 Kodlu Çelik Hassas Döküm Atık Kumu ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin Mekanik Testlerinin Sonuçları .....	47
4.4.1.	Soğuk Basma Mukavemeti Sonuçları.....	47
4.4.2.	3 Nokta Eğme Testi Sonuçları .....	50
4.5.	Isıl Şok Testi Sonuçları .....	52
4.6.	Katkısız ve Hassas Döküm Atık Kumları ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin Mikroyapı Analizleri .....	56
4.7.	Katkısız ve Hassas Döküm Atık Kumları ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin Isıl Şok Öncesi ve Sonrası Kırık Yüzey Analizleri .....	70
4.8.	Isı Mikroskobu Analizi Sonuçları .....	74
4.9.	Katkısız ve Hassas Döküm Atık Kumları ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin Korozyon Testi Sonrası Mikroyapı Analizleri .....	75
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>105</b>
5.1	Sonuçlar .....	105
5.2	Öneriler .....	110
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>111</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- ° - Derece
- Å - Angstrom ( $10^{-10}$ m)
- °C - Santigrat derece
- % - Yüzde
- $\gamma$  - Gama
- $\delta$  - Delta
- $\Theta$  - Teta
- $\alpha$  - Alfa
- $\beta$  - Beta
- ~ - Yaklaşık
- K - Kelvin
- mm - Milimetre
- m - Metre
- nm - Nanometre
- $\mu$ m – Mikrometre
- sn – Saniye
- $\sigma$  - Mukavemet (MPa)
- E – Elastik Modül ( $N/m^2$ )

### Kısaltmalar

- BİTAM – Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
- SAM – Seramik Araştırma Merkezi
- ISO – Uluslararası Standartlar Teşkilatı
- Ort – Ortalama
- AZS – Alümina-Zirkon-Silika
- ADK – Atık Döküm Kumu
- HDAK – Hassas Döküm Atık Kumu
- PCC – Portland Çimento Betonu
- dk – Dakika
- MPa – Megapaskal
- SBM – Soğuk Basma Mukavemeti
- ASTM – Amerikan Malzeme Standart Birimi
- EN – Avrupa Standart Birimi
- kN – Kilonewton
- N – Newton
- SEM – Taramalı Elektron Mikroskobu
- XRD – Faz Analizi
- XRF – Kimyasal Analiz
- EDX – Enerji Yayınımlı X-Işınları
- Tm – Erime Sıcaklığı
- HMOR – Yüksek Sıcaklıkta Eğme Mukavemeti
- vb – Ve benzeri
- g – Gram
- SE – İkincil Elektron (secondary electron)

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1. Hassas döküm temel aşamaları a) mum desen oluşturma, b) desenleri yolluğa bağlama, c) koloidal silika içine daldırma, d) seramik tozu püskürtme, e) ısıtma işlemi içerdeki mumu boşaltma, f) ergimiş metalin dökümü ve g) kabuk kırarak ürünün çıkarılması.....	2
Şekil 1. 2. Model ağacı .....	4
Şekil 1. 3. Seramik kaplama .....	4
Şekil 1. 4. Çatlak köprülenme mekanizmaları: (a) tane kilitleme (b) kısa visker katkısı (c) sünek ikinci faz (Sünbül, 2007).....	7
Şekil 1. 5. Çatlak ucu kapanması: (a) dönüşüm toklaşması (b) mikroçatlak toklaşması (Sünbül, 2007) .....	8
Şekil 1. 6. %3-5 hacim genişmesi sonucu zirkonya partiküllerinin çevresinde mikroçatlaklar oluşur (Stevens, 2000). .....	9
Şekil 1. 7. Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu t-m dönüşümü (Stevens, 2000).....	9
Şekil 1. 8. Sanayi dallarına göre refrakter kullanım oranları.....	15
Şekil 1. 9. Refrakter malzemelerin erime sıcaklıkları.....	16
Şekil 1. 10. Yüksek fırında kullanılan refrakterler .....	23
Şekil 1. 11. Cam ergitme fırını taban tuğlalarının şematik kesit görüntüsü .....	25
Şekil 3. 1. Şekillendirmede kullanılan 125 cm <sup>3</sup> kare prizma kalıba ait görüntü.....	32
Şekil 3. 2. Sinterleme işleminin yapıldığı fırına ait görüntü.....	33
Şekil 3. 3. Fiziksel testlerde kullanılan Arşimet düzeneğinin görüntüsü.....	35
Şekil 3. 4. Soğuk basma test cihazına ait görüntü .....	36
Şekil 3. 5. 3 Nokta eğme testine ait görüntü.....	37
Şekil 4. 1. Çelik hassas döküm atık kumlarının XRD analizlerine ait grafikler a) 4140 HDAK, b) 1050 HDAK ve c) 2083 HDAK.....	43
Şekil 4. 2. Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin XRD analiz sonucu .....	45
Şekil 4. 3. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) çelik hassas döküm atık kumu kullanılarak üretilen şamot refrakter kompozisyonlara ait a) % açık gözenek, b) yoğunluk grafiği.....	47
Şekil 4. 4. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait soğuk basma mukavemeti grafiği .....	48
Şekil 4. 5. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait 3 nokta eğme mukavemeti grafiği .....	50
Şekil 4. 6. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait elastik modül grafiği .....	51
Şekil 4. 7. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait tokluk grafiği.....	51
Şekil 4. 8. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait soğuk basma mukavemeti grafiği .....	52
Şekil 4. 9. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait 3 nokta eğme mukavemeti grafiği .....	53

Şekil 4. 10. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait elastik modül grafiği.....	53
Şekil 4. 11. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait tokluk grafiği .....	54
Şekil 4. 12. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait mukavemet oranı grafiği a) SBM ve b) 3 Nokta eğme mukavemeti .....	55
Şekil 4. 13. Katkısız şamot refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü .....	56
Şekil 4. 14. Katkısız şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe.....	57
Şekil 4. 15. %10 4140 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü....	57
Şekil 4. 16. %10 4140 HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn.....	59
Şekil 4. 17. %20 4140 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü....	60
Şekil 4. 18. %20 4140 HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn.....	61
Şekil 4. 19. %10 1050 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü ....	62
Şekil 4. 20. %10 1050 BRV HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn .....	63
Şekil 4. 21. %5 2083 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü .....	64
Şekil 4. 22. %5 2083 HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn.....	65
Şekil 4. 23. %10 2083 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü....	66
Şekil 4. 24. %10 2083 HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn.....	67
Şekil 4. 25. 4140 kodlu malzemeye ait mullit yapısını gösteren SEM görüntüsü .....	69
Şekil 4. 26. Katkısız şamot refrakter malzemeye ait a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası) .....	70
Şekil 4. 27. %10 4140 katkılı şamot refrakter malzemeye ait a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası) .....	71
Şekil 4. 28. %10 1050 katkılı şamot refrakter malzemeye ait a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası) .....	72
Şekil 4. 29. %10 2083 katkılı şamot refrakter malzemeye ait a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası) .....	73
Şekil 4. 30. Soda-Kireç camına ait ısı mikroskobu analiz verisi .....	74
Şekil 4. 31. Korozyon testi sonrası katkısız malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri.....	75
Şekil 4. 32. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×) .....	76
Şekil 4. 33. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Ca, f) O, g) Mg, h) Na, i) Ti, j) Fe .....	77

Şekil 4. 34. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	78
Şekil 4. 35. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Ca, f) O, g) Mg, h) Na, i) Ti, j) Fe .....	79
Şekil 4. 36. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	800
Şekil 4. 37. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Ca, f) O, g) Mg, h) Na, i) Ti, j) Fe .....	81
Şekil 4. 38. Korozyon testi sonrası %10 4140 HDAK kodlu malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri.....	82
Şekil 4. 39. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	82
Şekil 4. 40. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	83
Şekil 4. 41. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	84
Şekil 4. 42. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	85
Şekil 4. 43. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	86
Şekil 4. 44. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	87
Şekil 4. 45. Korozyon testi sonrası %10 1050 HDAK kodlu malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri.....	88
Şekil 4. 46. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	88
Şekil 4. 47. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	89
Şekil 4. 48. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	90
Şekil 4. 49. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	91
Şekil 4. 50. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	92

Şekil 4. 51. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	93
Şekil 4. 52. Korozyon testi sonrası %5 2083 HDAK kodlu malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri.....	94
Şekil 4. 53. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	94
Şekil 4. 54. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	95
Şekil 4. 55. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	96
Şekil 4. 56. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	97
Şekil 4. 57. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×).....	98
Şekil 4. 58. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe .....	99
Şekil 4. 59. Korozyon öncesi ve sonrası yapılan XRD analizi .....	101
Şekil 4. 60. İmage j programı ile ölçülen penetrasyon derinliği değerleri.....	103

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1. 1. Şamot refrakterlerin tipik özellikleri .....	20
Çizelge 3. 1. Elek analizi % değerleri.....	28
Çizelge 3. 2. Süreye bağlı 1-3 mm boyutlu şamot için mezür içi dolu kısım yükseklikleri .....	28
Çizelge 3. 3. Süreye bağlı 1-3/0-1 mm boyutlu şamot için mezür içi dolu kısım yükseklikleri.....	29
Çizelge 3. 4. -63 µm, 0-1 mm ve 1-3 mm şamot ile 1-3 mm boksit oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri.....	30
Çizelge 3. 5. Belirlenen 1-3mm, 0-1 mm, -63µm şamot ve 1-3 mm boksit oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri, yoğunluk ve soğuk basma mukavemet değerleri .....	31
Çizelge 3. 6. Totanın miktarı belirleme çalışması sonuçları.....	31
Çizelge 3. 7. Pres basınç değerinin belirlenmesi çalışması .....	32
Çizelge 3. 8. Şamot refrakter tuğla üretimi için kompozisyon reçeteleri .....	33
Çizelge 3. 9. Şimal cam firmasından alınan atık cama ait XRF analiz sonucu .....	41
Çizelge 4. 1. Hammaddelerin XRF analiz sonuçları .....	42
Çizelge 4. 2. Hassas döküm kumu atıklarına ait XRF analiz sonuçları .....	42
Çizelge 4. 3. Üretilen şamot refrakter malzemelere ait XRF analiz sonuçları .....	44
Çizelge 4. 4. Katkısız, %5, %10 ve %20 HDAK 4140 ve %5, %10 ve %20 HDAK 1050 ve %5, %10 ve %20 HDAK 2083 katkılı reçetelerin kimyasal analizi .....	49
Çizelge 4. 5. Katkısız ve A2 %10 4140, A3 %20 4140, C2 %10 1050, E1 %5 2083 ve E2 %10 2083 kodlu şamot refrakter malzemelere ait EDX analiz sonuçları .....	68
Çizelge 4. 6. SEM-EDX analizi değerleri.....	100
Çizelge 4. 7. Amorf bölgeye ait EDX analiz sonucu .....	102

## 1. GİRİŞ

Refrakter kelimesi yüksek sıcaklıklara direnç gösteren malzemelerin genel ismi olarak kullanılmakla birlikte esasen inatçı, dirençli anlamına gelen Latince kökenli bir sözcüktür. Yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler önceleri hep ateş tuğlası olarak tanımlanmıştır. Oysa refrakter malzemelerin kullanım alanlarına baktığımızda, bu tanımlamanın çok yetersiz olduğu görülmektedir. Bu nedenle refrakter sözcüğünün bazen yanlış telaffuz edilmesine ve yabancı kökenli olmasına rağmen bu şekilde kullanılması daha doğru bir tercihtir. Refrakter malzemeler yüksek sıcaklığa dayanıklı oldukları için yakıt tasarrufu sağlaması ve CO<sub>2</sub> salınımını düşürmesi açısından önem arz etmektedir ve ayrıca ülke ekonomisine de katkı sağlamaktadır (Yarbil, 2012).

Hassas döküm yöntemi, poroziteyi ve diğer kusurları en aza indiren, parçaların tam şekillerini ve boyutlarını üretme gücüne sahip olan bir prosestir. Hassas döküm metal parça imalat sektöründe parçanın son haline en yakın döküm şeklidir (Singh vd., 2016). İstenilen parçanın mum modeli oluşturulduktan sonra özel bir seramik karışımla kaplanır ve bu karışım mum model üzerinde katılaştıktan sonra otoklav fırınlarında mum seramik kaplamanın dışına alınır. Daha sonra istenilen alaşım döküm ocağında hazırladıktan sonra sinterlenmiş seramik kalıp içine dökülür. Böylece metal soğuduktan sonra seramik kalıp içindeki şekli oluşur. Hassas döküm uzun yıllar boyunca döküm yöntemleri arasında önemli bir yer almıştır. Hassas döküm yöntemi bugün piyasada mevcut olan en eski yöntemlerden biridir. Mükemmel yüzey kalitesi, boyutsal doğruluk ve karmaşık şekillerdeki parçaları üretme kabiliyeti ile bilinir. İşlenmesi zor ve karmaşık şekilli parçalarla, net ve yakın geometrili dökümler yapmak özellikle bu yöntem ile mümkündür. Hassas döküm, sıkı geometrik tolerans ve yüksek doğruluk ile karmaşık şekiller ve net baskılar üretme kabiliyetine sahiptir. Hassas döküm, tezgâhlarda üretimi zor olan parçaları üretmek için alternatif bir yaklaşımdır. Aynı zamanda sanatsal dökümlerin en eski şekli olduğu düşünülmektedir (Pattnaik vd., 2012).

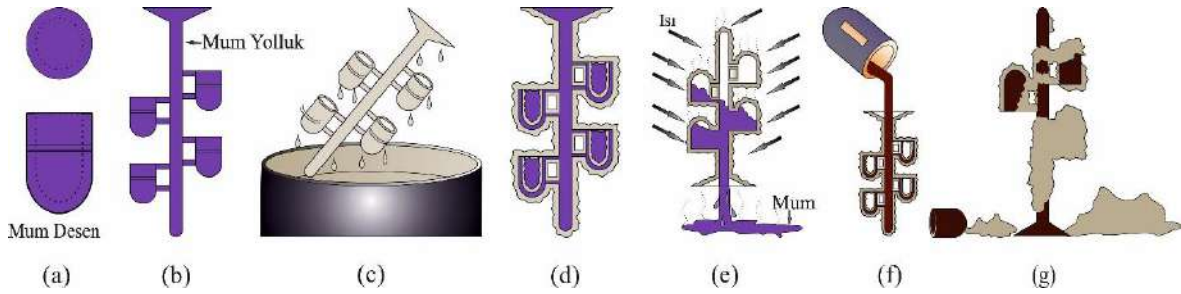
Bu tez çalışmasının amacı;

- Hassas döküm sonrası kalıp özelliğini yitirerek atık haline dönüşen,
- Miktarı günden güne artan ve dolayısı ile depolama problemi yaşanan,
- Geri kazanımı gerçekleştirilmeden bertaraf edilen,
- Çevresel bir problem haline dönüşen ancak değerli mineral olan ve refrakterlerin özelliklerine olumlu etkisi olduğu bilinen zirkon mineralini içeren döküm kumunu kullanarak daha düşük üretim maliyetine ve daha üstün mekanik, ısıl özelliklere

ve korozyon direncine sahip şamot refrakter tuğla (ateş tuğla) üretimi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

### 1.1. Hassas döküm

Hassas döküm seramik kalıba döküm tekniğidir. Hassas kabuk kalıp -bir diğer adı ile seramik kabuk hassas döküm yöntemi- paslanmaz çeliklerin, farklı kimyasal kompozisyondaki alaşımlı çeliklerin ve ısıya dirençli alaşımların dökümünde kullanılmaktadır. Seramik kabuk hassas döküm yönteminde modeller, süspansiyon çözeltisi şeklinde bulunan seramik tozunun oluşturduğu çamur içine daldırılır (Şekil 1.1.(c)). Daldırma işlemi sonrası, yeterli kabuk kalınlığına ulaşıncaya dek, kuru refrakter tanelerinin seramik kaplı ıslak yüzeye püskürtülerek yapıştırılması sağlanır (Şekil 1.1.(d)) (Çavuşoğlu, 1992; Stenafescu, 1988). Şekil 1.1’de hassas döküm temel aşamalarının sembolik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 1. 1.** Hassas döküm temel aşamaları a) mum desen oluşturma, b) desenleri yolluğa bağlama, c) kolloidal silika içine daldırma, d) seramik tozu püskürtme, e) ısıl işleme ile içerdeki mumu boşaltma, f) ergimiş metalin dökümü ve g) kabuk kırarak ürünün çıkarılması

#### 1.1.1. Mum model üretimi

Dökümde kullanılacak mumun türü üretilecek parçaya bağlı olarak belirlenmelidir ve mumların fiziksel karakteristiklerini bilmek oldukça önemlidir. Doğru mum seçimi yapmak için sertlik, yoğunluk, kül içeriği, doğrusal ve hacimsel ısıl genleşme karakteristik bilgilerinin bilinmesi önem arz eder. Örneğin, ısıl genleşme özelliği soğumada oluşacak büzülme değerlendirmede ve döküm parçasının gerçek boyutlarını hesaplamada yardımcı olabilirken, viskozite verileri de mumun kalıbı tamamen doldurabilme kabiliyeti ile ilgili bilgi verebilir. Yoğunluk bilgisi de dökülecek metal miktarını hassas bir şekilde hesaplamaya yardımcı olabilir. Mum model üretimi için sıcaklık temel parametredir. Eğer mum sıcaklığı çok düşük olur ise kalıp tam olarak dolmayabilir; mum sıcaklığı çok yüksek olduğunda ise kabarcık oluşumuna ve fazla büzülme sebebiyet verebilir. Mum sıcaklığının yanında, nozul sıcaklığı ve kalıp

sıcaklığı da iyi kalitede parça üretimi için dikkat edilmesi gereken önemli etkenlerdir (Faccenda, 2003).

Mum model üretimi için bir diğer önemli parametre de basınçtır. Basınç değişimi mum modellerin ağırlığında belirgin ölçüde değişimlere sebep olur, bu durum da ergitilecek metal miktarını değiştirir. Her kalıbın ve her farklı tür mumun kendilerine has basınç düzeyleri, sıcaklıkları ve uygun soğuma süreleri vardır. Farklı parametreler arasındaki en iyi uyuşma verileri ise tecrübeyle ve çok sayıda denemelerle bulunmaktadır. Optimum parametreler, model üretimi süresince değişiklik gösterebilir. Örneğin, ilk kullanıma alınmış soğuk bir kalıp için başlangıçta uygulanan parametreler doğru olabilir; fakat kalıp sıcaklığının da zamanla artmasıyla aynı düzeyde verimli çalışmaya devam etmeyebilir. Bu sebeple, kalıbın soğuma süresinin de doğru hesaplanması önemli bir noktadır. Ayrıca, mum modeller toz almayacak serin bir ortam ve düz bir zeminde depolanmalıdır. Modellerin gelişigüzel bir şekilde üst üste şekilde yığılması şekil ve yüzey bozulmalarına sebebiyet verir (Faccenda, 2003).

### **1.1.2. Model ağacı tasarımı ve yapımı**

Model ağacında benzer şekil, boyut ve ağırlıkta olan modeller mümkün olduğunca aynı ağaca dizilmelidir. Döküm sıcaklığı ince parçaları tam doldurabilmek adına yüksek tutulacağından, kalın parçalar çok iyi çıkmayacaktır. Bundan dolayı, ince ve kalın modellerin aynı model ağacına yerleştirilmemesi tercih edilmelidir. Ağacın üst kısmı yolluk ağzına göre daha yüksektir. Farklı kalınlıktaki parçalar aynı ağaca dizileceği zaman hafif olanlar ağacın üst kısımlarına yerleştirilmelidir. Ana yolluk ile ara yolluk arasındaki bağlantıların düzgün ve iyi doldurulmuş olması gerekir. Bu iki yolluk arasındaki açının  $45^{\circ}$ - $60^{\circ}$  arasında olması tavsiye edilirken; son çalışmalarda statik vakum dökümlerde  $70^{\circ}$ - $80^{\circ}$  gibi daha geniş açılar önerildiği görülmektedir. Modellerin ana yolluğu dik olarak kaynatıldığında en iyi sonuçlara ulaşıldığı yapılan son araştırmalarda bildirilmiştir (Faccenda, 2003).

Mum almada ilk olarak ana yolluk erir ve model mumları erimeye başladığında kalıp içerisinde gerilme oluşumu engellenmiş olur. Bu nedenle ana yolluk yapımında model mumlarına göre daha düşük ergime noktalı bir mum kullanılması daha uygun olacaktır (Faccenda, 2003).

Ana yolluğun kesit alanı, ağacın ölçülerine ve dökülecek parçaların boyut ve şekline bağlıdır. Şekil 1.2'de model ağacı örneği görülmektedir (Faccenda, 2003).



Şekil 1. 2. Model ağacı

### 1.1.3. Seramik kaplama

Seramik kabuk oluşturma, hassas dökümde yer alan temel adımlardan biridir. Mum eritme işleminden önce içerisine ergiyik metal dökülecek oyukların şekillenmesi için, oluşturulan model ağacı ısıya dayanıklı bir seramik refrakter ile kaplanmalıdır. Bu proses dökülecek metalin boyutuna, ağırlığına ve yoğunluğuna bağlı olarak karar verilen belirli bir kalınlığa sahip seramik bir kabuk oluşturmaya içerir. Refrakter bir seramik kalıp malzemesini seçmeden önce dikkat edilmesi gereken özelliklerin başında, yeterli elastik dayanım, yeterli fırınlama mukavemeti, ısı geçirgenliği, kabuğun iyi yüzey yapısı ve yeniden kullanılabilirlik gibi özellikler gelmektedir. Genel olarak, seramik çamur banyosu, refrakter toz, sıvı bağlayıcı olarak bazik koloidal silika ve sulu çamur banyosu sağlamak için başka bileşenlerin bir karışımını içerir. Seramik tozu, silika kumu, alüminasilikatlar, alümina ve zirkon içerir. Seramik kaplamanın temsili görüntüsü Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1. 3. Seramik kaplama

Kaplama tozu seçimi, bulunabilirlik, maliyet ve dökümhane performansına göre belirlenir. Zirkon, mükemmel yüksek sıcaklık eylemsizliği ve kararlılığı nedeniyle,

birincil kaplama dolgu maddesi olarak yaygın şekilde kullanılır. Zirkon doğal olarak ince bir kum şeklinde bulunur ve bazı durumlarda ince birincil kaplama sıva ve dolgu malzemesi olarak kullanılır (Aykaç, 2019).

### **1.1.3.1. Seramik kalıbın üretimi**

Hassas döküm kalıpları, seramik çamurunun model salkımının üzerine seri bir şekilde kaplama yapılmasıyla oluşturulur. Her kaplama kalın seramik tanecikli ince bir seramik katman halinde, model salkımının dış yüzeyine uygulanır. Mum salkım ilk olarak seramik çamur banyosuna batırılır. Daha sonra çamur banyosundan çıkarılarak, homojen bir katman oluşturulması için süzülür. Islak katman, kalın seramik parçacıkların olduğu akışkan bir toz banyosuyla ya da üzerine bu parçacıkların serpilmesi işlemiyle, süzme işleminden sonra hemen kaplanır.

Kalıbın iç kısmındaki ince yumuşak yüzeyli seramik katman formu, modelin üzerindeki her detayı içerecek şekilde oluşur. Seramik çamur, yapıya dayanıklılık sağlayan bağlayıcı bir madde de içerir. Kalın kaplama parçacıkları, katmanlar arasında sınırlar oluşturup, kalınlığın hızlı bir şekilde arttırılmasını sağlar ve seramik çamuru bir arada tutarak kırılmasının ya da dağılmasının önlenmesine yardımcı olur.

Her bir katmanın, bir sonraki operasyon işleminden önce sertleştirilmesi gerekmektedir. Bu işlem kimyasal jel ya da seramik malzemeyle oluşturulan kombinasyonun kurutulması işlemiyle sağlanır. Kaplama, serpme ve sertleştirme işlemi gerekli kalıp kalınlığı oluşturuluncaya kadar devam edilir (ASM, 1988).

Seramik kabuk kalıbın oluşturulmasında en yaygın kullanılan malzemeler silika, zirkon ve çeşitli alüminyum silikatlardır. Birçok uygulamada bu üç çeşidin kombinasyonları kullanılır. Alümina, kontrollü katılma prosesinin değerini arttırdığından, süper alaşımların dökümlerinde kullanılmaktadır. Alüminanın genellikle çok pahalı olduğu düşünülür. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda pek kullanılmaz. Silika, zirkon, alüminyum silikatlar ve alümina, seramik çamurunda ve seramik tozunda bulunur (Sinan, 2010).

#### **1.1.3.1.1. Silika**

Silika genellikle doğal kuvars kumunun eritildikten sonra katılaştırılarak elde edilen silis camı şeklinde kullanılır. Parçalanıp elenerek tanecik büyüklüklerine göre ayıldıktan sonra püskürtme parçaları olarak kullanılır. Toz halindeki formu ile ise seramik çamurunda kullanılır. Oldukça düşük olan ısıl genleşme katsayısı seramik kalıba

ıslık şok direnci vermekte ve kostik çözeltilerinde çözünebilmektedir. Kostik çözeltiler döküm alanında, diğer metotlarla temizlenmesi zor olan seramik kabuk malzemesinin kimyasallarını uzaklaştıran bir yöntem sağlar (Stenafescu, 1988).

Silika aynı zamanda tek başına da kullanılmaktadır. Bu malzeme, herhangi bir uygulamada kullanılan en ucuz malzemedir. Buna rağmen yüksek ısı genleşme katsayısı, 573°C de  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geçişte yüksek orandaki ani ve tutarsız genleşmesi, kullanımını sınırlandırmaktadır. Sonuç olarak kuvars içeren seramik kabuk yavaşça ısıtılmalıdır (ASM, 1988).

#### 1.1.3.1.2. Zirkon

Zirkon  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  kimyasal formülüne sahip ve teorik olarak (ağırlıkça) %67,23  $ZrO_2$  ve %32,77  $SiO_2$  içeren kimyasal bir bileşiktir. Tetrahedral kristal yapısına ve  $a=6,60\text{Å}$ ,  $c=5,88\text{Å}$  kafes parametrelerine sahiptir. Ortalama  $4,6\text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahiptir (Ceylantekin, 2009; Stevens, 2000).

Zirkon; iyi termal şok direnci, yüksek erozyon direnci, boyut kararlılığı ve eriyik metal penetrasyonu direnci gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenle metalürji endüstrisi ve çeşitli seramik endüstrilerinde diğer refrakterlere göre daha fazla tercih edilmektedir (Reinhart ve Brinson, 1991).

Zirkon ve zirkonya refrakterlerin temel avantajları asit cürufllarına karşı kimyasal etkileşimsizliği ve yüksek termal şok direncidir. Ancak yüksek maliyeti zirkonyanın refrakter endüstrisinde kullanımına engel teşkil etmektedir (Aksel, 2003a; Keegan, 1998).

Zirkon doğal olarak kumun içinde bulunmakta ve bu haliyle kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Genellikle ilk katmanda kullanımı sınırlıdır çünkü boyutları yeteri kadar kaba olmadığından kaplama işlemi sırasında destek meydana getiremez. Aynı zamanda pudra formunda seramik çamurunda erimiş silis veya alüminyum silikatla birlikte kullanılır. Temel avantajları, yüksek refrakter malzemesi olması, erimiş metalin oluşturduğu ıslaklığa karşı direnç göstermesi, yuvarlak partikül şekli ve kolay temin edilebilmesidir (Sinan, 2010).

Hassas döküm yöntemlerinde de kalıplar zirkon kumundan hazırlanmaktadır. Burada da zirkonun yüksek ısı iletimi, refrakterlik ve düşük ısı genleşme gibi özelliklerinden yararlanılmaktadır (Sünbül, 2007).

Cam ergitme fırınlarının duvarlarında kullanılan alümina-mullit refrakterlere çok ince boyutlu zirkon ilave edilerek korozyon direnci artırılır. Refrakterlerin üretimi

sırasında, yaklaşık 1500°C’de zirkon, SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>’ye ayrışır (Aksel, 2002; Aksel vd., 2003; Lathabai vd., 1996).

Seramik matrisli kompozitlerdeki toklaştırma mekanizmaları; çatlak saptırma, kalıntı gerilme etkisi, dönüşüm toklaşması, sünek partiküllerle köprü etkisi oluşturma, fiber, visker takviyesi gibidir. Seramik bir matris içerisine sünek (metalik) bir faz ilave etmek ise bu mekanizmaların birçoğunu içine alan etkili bir yöntemdir (Lu vd., 2000; Vekinis vd., 1997).

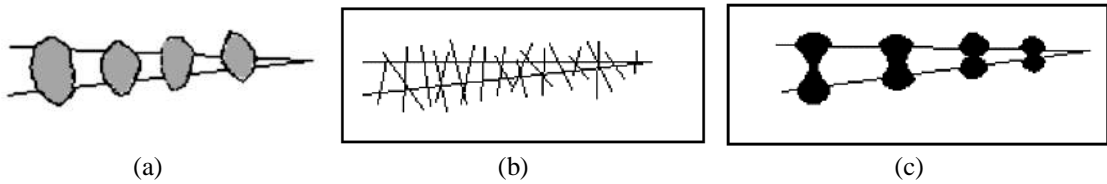
Seramik malzemelerde tokluk artırma, malzemenin kırılmasına sebep olan çatlağın ilerlemesinin biçimlendirilmesiyle ilişkilendirilebilir. Burada çatlağın biçimlenmesiyle anlatılmak istenen çatlağın alacağı yolu uzatmak ya da engeller koyarak ilerlemeye harcadığı enerjinin artırılması olarak tanımlanır. Gerçekte bu kadar basit olmayan bu mekanizma çatlak ilerlemesi esnasında malzemenin mikro yapısı ile beraber malzemenin tokluğuna güçlü bir şekilde etki eder. Bununla birlikte gevrek davranış, seramik malzeme tasarımında çok önemli bir sınırlayıcı etkendir. Bu bağlamda kırılmaya neden olan çatlak ilerlemesinin mikro mekanizmasının anlaşılması büyük önem taşır. Green (1998), toklaşma mekanizmalarını Şekil 1.4 ve Şekil 1.5’te görüldüğü gibi iki grupta sınıflandırmıştır (Şekil 1.4 - 1.5) (Green, 1998).

1. Çatlak ucu etkileşimleri:

- (a) tane kilitleme,
- (b) kısa visker katkısı,
- (c) sünek ikinci faz.

2. Çatlak ucu kapanması:

- (a) dönüşüm toklaşması,
- (b) mikroçatlak toklaşması.

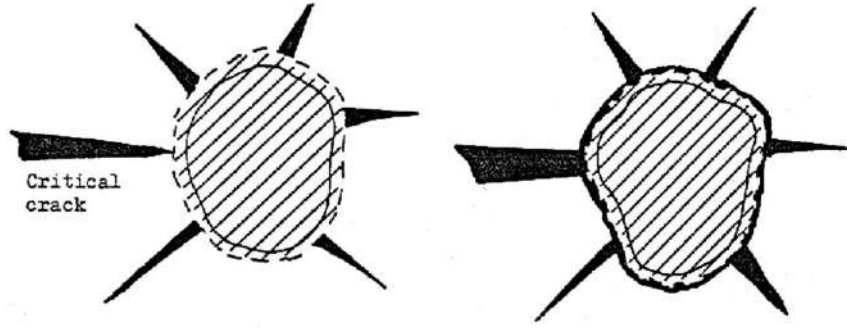


**Şekil 1. 4.** Çatlak köprülenme mekanizmaları: (a) tane kilitleme (b) kısa visker katkısı (c) sünek ikinci faz (Sünbül, 2007)



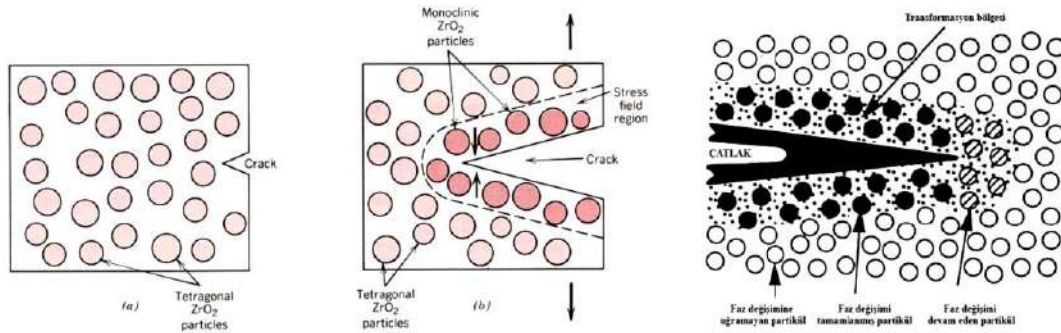
monoklinik dönüşümü sonucu mekanik özelliklerin iyileşmesi iki farklı mekanizma sonucu gerçekleşir (Ceylantekin, 2009).

Mikroçatlak:  $ZrO_2$  partiküllerin seramik matris içine dağılır. Dönüşüm sıcaklığındaki soğutma ile  $ZrO_2$  partiküllerinde meydana gelen %3-5 hacim değişimi ile çatlak oluşumu meydana gelir (Şekil 1.6).



Şekil 1. 6. %3-5 hacim genişmesi sonucu zirkonya partiküllerinin çevresinde mikroçatlaklar oluşur (Stevens, 2000)

Dönüşüme uğrayan partiküller etrafında oluşan teğetsel gerilim matris fazda mikroçatlaklar oluşturur. Mikroçatlaklar çatlakın enerjisini absorbe ederek veya çatlak çevresindeki gerilim alanını dağıtarak çatlak ilerlemesini engeller ve tokluk artışına sebep olur. İstenilen özelliklerin elde edilebilmesi için partikül boyutu, dönüşüm için yeterince büyük ve sadece mikroçatlak oluşturacak kadar küçük olmalıdır. Öğütme ve sinterleme sırasında maksimum sıcaklıkta tutma süresi ayarlanarak istenen tane boyutu elde edilebilir. Optimum tokluğun elde edilebilmesi için  $ZrO_2$ 'nin hacim fraksiyonu kontrol edilmelidir. Tokluk maksimuma ulaştıktan sonra daha fazla  $ZrO_2$  ilavesi ile mikroçatlaklar birbiriyle etkileşerek mukavemette düşüğe neden olur.



Şekil 1. 7. Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu t-m dönüşümü (Stevens, 2000)

Zirkonyanın, malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmesinin ikinci nedeni ise zirkonya tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönerken hacim değişiminden dolayı zirkonya partiküllerinin etrafında mikroçatlaklar oluşur. Bu mikroçatlaklar ilerleyen çatlaklarla birleşerek çatlakların dallanmasına neden olup sistemden çok fazla enerji absorbe ettiğinden dolayı refrakterin mekanik özelliklerini iyileştirir (Şekil 1.7) (Quénard vd., 2000).

#### **1.1.3.1.3. Alüminyum silikatlar**

Hassas döküm için alüminyum silikatlar, killerin pişirildikten sonra toz haline getirilmesi ya da kalıntı içeriği aralığı %42 ile %72 oranında alümina içeriğine sahip diğer uygun malzemelerden elde edilirler. Karışımın refrakterlik özelliği ve maliyeti, alümina içeriğiyle artar. Alümina ile silika arasında, yüksek sıcaklıklarda %72 alümina içeren stabil bir bileşik oluşturan tek bileşik mullittir (mullit -  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). %72'den daha az alüminaya sahip karışımlar ilave silika ile üretilir. Alümina içeriği artarken yani mullit miktarı artarken silika miktarı, %72 alümina oluncaya kadar azalır ve malzeme sadece mullit içerir. Bu malzemeler ısıtıldıktan sonra pelte haline gelinceye kadar büzülür ya da topaklanır ve seramik çamurunda kullanılmak için geniş bir aralıkta toz haline getirilerek dikkatlice ölçülendirilir (Sinan, 2010). Alümina-silika sistemlerinin incelendiği bir çalışmada, mullit fazının seramik bünyelerde mukavemet sağladığı belirtilmiştir (Michel vd., 1990).

#### **1.1.3.1.4. Alümina**

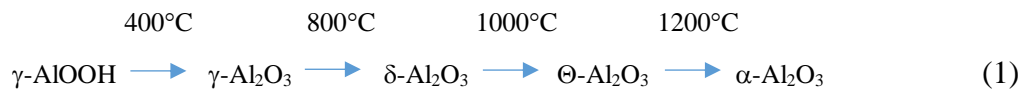
Hegzagonal sıkı düzende paketlenmiş yapıya sahip olan  $Al_2O_3$ , alüminyumun tek kararlı oksidi olup korundum olarak adlandırılır. Korondum olarak adlandırılan  $\alpha$ -alümina, birçok seramik malzemedeki bulunan ana fazlardan birisidir. Yüksek ergime noktası ( $2050^\circ C$ ) nedeniyle refrakterlik özelliği çok iyidir. Isıl şok dayanımı iyi olmakla birlikte karbür ve nitrürler kadar mükemmel değildir (Ratner vd., 1996).

Alümina, aşınmaya karşı dirençli olduğu, sertliği ve mekanik dayanımı nedeniyle öğütücü değirmenlerin bilyelerinde, tekstil endüstrisinde, kesici takımlarda kullanılmaktadır. Bujilerde yalıtım malzemesi olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Biyolojik olarak soy seramikler (bioinert) oldukları için implant malzemesi olarak tercih edilirler. Termokupl tüpleri, kaynak torçları, nükleer santrallerde parçacık hızlandırıcı vakum odaları alüminanın kullanım alanları arasındadır (Ratner vd., 1996).

Alümina, boksit cevherinden Bayer prosesi ile üretilir. Silika veya mullitten daha iyi refrakterlik özelliğine sahip ve silisli refrakterlere göre birçok alaşıma daha az reaktiftir. Süper alaşımların dökümünde, sahip olduğu özelliklerin avantajından dolayı birincil olarak kullanılır. Genellikle erime noktasının hemen altında toz haline getirilerek imal edilir (ASM, 1988).

Alümina, yüksek refrakterliği, yüksek erime noktası ve yüksek sıcaklıklarda yapısal bütünlüğün korunması nedeniyle yüksek sıcaklık ekipmanları için refrakter malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Alümina refrakter malzeme, asit veya alkali cürufun kimyasal dayanıklılığına sahiptir. Aynı zamanda metal ve cam sıvılara karşı da güçlü bir dirence sahiptir (Enestam vd., 2013). Yüksek sıcaklıklarda hem oksidasyon ortamları hem de indirgeme ortamları için uygundur. Demir ve çelik endüstrisinde yaygın olarak kömür gazlaştırıcı (Wang vd., 2021), metalürjik reaktör (Xu vd., 2021) ve kimyasal reaktör (Zhang vd., 2021) olarak kullanılır.

Alümina kompakt kristal yapıya, güçlü kimyasal bağlanma ve kararlılığa sahip bir malzemedir (Othman vd., 2006). Doğada genellikle boksit adı verilen saf olmayan hidroksitler şeklinde bulunur (Othmer, 2000). Alümina ısıyla faz değiştirir. Faz değişimi Denklem 1'de gösterilmiştir (Hao vd., 2004).



### 1.1.3.1.5. Bağlayıcı malzemeler

Refrakter malzemelerin birbirine bağlanması bağlayıcı malzemeler ile yapılır. Yaygın olarak kullanılan bağlayıcı malzemeler silis ve koloidal silika, hidrolize edilmiş etil silikat ve sodyum silikattır. Alümina ve zirkon gibi hibrit bağlayıcılar bazı proseslerde kullanılmaktadır (ASM, 1988; Megep, 2011).

Bağlayıcıların ortak özellikleri şöyle sıralanabilir;

- Bağlayıcılar, kalıba refrakterlik niteliğini azaltacak maddeler içermemelidir. İstenen sıcaklıklarda metalle reaksiyona girmemelidir.
- Seramik çamuru belirli bir zaman için istenen dayanımı verecek şekilde sertleşmelidir.
- Çamurun akışkanlığı, modelleri iyice sıvayacak kıvamda olmalıdır. Özellikle etil silikat ve koloidal silika bu özellikleri taşıyan uygun bağlayıcılardır (Megep, 2011).

Kolloidal silika geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sodyum iyonlarının sodyum silikattan iyon değişimi yardımıyla ayrılması sonucunda üretilerek, su içindeki küresel silika partiküllerinin kolloidal ayrışımından oluşur. Ayrışma, partiküllerin bir taraftan bir tarafa hareket etmesini sağlayan iyonik çözelti içinde stabilize edilerek topaklaşmanın önüne geçilir. Stabilize iyon genellikle sodyum olmasına rağmen (%0,6 oranına kadar) amonyakta kullanılabilir.

Kolloidal silika genel amaçlı kullanılabilir bir bağlayıcıdır. Ana dezavantajı ise su bazlı olmasından dolayı özellikle ulaşılması zor olan cep veya merkez bölgelerde yavaş kurumasıdır (ASM, 1988).

#### **1.1.4. Mum giderme**

Mum alma, kuru (eski bir yöntem) veya buhar ile olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Kuru mum alma, pişirme fırınında ve genellikle pişirme işleminin bir parçası olarak yapılmaktadır; pişirme öncesi başka bir fırında da mum alma işlemi yapılabilir (Faccenda, 2003; Kalpakjian ve Schmid, 2008).

Buharla mum alma, mumun yanarken çıkardığı dumanının hava kirliliğine sebebiyetini engellemek amacıyla ekolojik nedenlerden kaynaklı ortaya çıkmıştır. Buharda mum almanın dökümlerde gaz boşluğunu azaltarak daha yüksek ürün kalitesi sağladığı kanısına varılmıştır (Faccenda, 2003; Kalpakjian ve Schmid, 2008).

Kuru mum almada yapılan çalışmalar göstermiştir ki, kalıbın iç yüzey gözenekleri mum ile dolmaktadır ve tamamen uzaklaştırılması ise güçtür. Bundan dolayıdır ki, pişirme sırasında karbon artıkları  $\text{CaSO}_4$ 'ün parçalanmasını kolaylaştırarak kalıp dayanımının azalmasına ve döküm parçalarda gaz boşluğu oluşumuna olanak sağlar (Faccenda, 2003; Kalpakjian ve Schmid, 2008).

Buharla mum almada ise nem, kalıp malzemesinin gözeneklerini doldurarak mum emilimini engeller, bu durum da  $\text{CaSO}_4$  parçalanmasını azaltır. Tüm bu sebeplerden ötürü, buharla mum alma bir süre tercih ve tavsiye seçeneği olmuştur. Fakat son çalışmalarda buharla mum alma ile ilgili olarak; buharla mum almanın, kalıp malzemesinin bileşenlerinin morfolojisini modifiye ederek geçirgenliğin azalmasına sebep olabileceği tartışılmaktadır. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir. Hangi mum alma yöntemi seçilirse seçilsin, mum alma ve pişirme arasında kalıpların soğumasına asla izin verilmemelidir (Faccenda, 2003; Kalpakjian ve Schmid, 2008).

### 1.1.5. Kalıp pişirme

Kalıp pişirme işlemi; mumdan geriye kalan artıkları yakmak, kalıba döküm esnasında gereken refrakterliği ve karakteristiği kazandırmak amacıyla yapılır. Kalıbın son karakteristikleri, pişirme çevrimi ve seçilen ısıtma hızı ile bekleme periyotlarındaki sıcaklık homojenizasyonuna bağlıdır (Faccenda, 2003).

Isıtma çevriminde kritik sıcaklık değerleri vardır. İlk kritik sıcaklık, serbest suyun ve mumun kristal suyunun uzaklaştığı 100°C-120°C arasındadır. Bu işlem yavaştır ve işlem sırasında hacimce daralma meydana gelir. Bu nedenle çatlaklara neden olacak iç gerilim oluşumunun engellenmesi için sıcaklık yavaş yavaş artırılmalıdır, aksi takdirde döküm parçaların uç kısımlarında kalıp çatlamasından kaynaklı çapaklar oluşacaktır (Faccenda, 2003).

İkinci kritik sıcaklık ise,  $\alpha$ -kristobalit- $\beta$ -kristobalit dönüşümünün gerçekleştiği 250°C civarındadır. Bu dönüşümde ise hacim artışı olur, sıcaklık yeterli süre sabit tutularak dönüşümün kalıbın tamamında aynı şekil ve ölçüde gerçekleşmesi sağlanır.

Mumdan arta kalan karbon artıklarının tamamen uzaklaşmasını sağlamak için 690°C'yi geçmek gerekir. En yüksek pişirme sıcaklığı ise 730°C olarak kabul görmektedir (Faccenda, 2003).

### 1.1.6. Ergitme ve döküm

Ergitme işlemi, hassas dökümün metalürjik içeriği en fazla olan adımıdır. Bu nedenle, ilgili temel kuralları izlemek ve ergitilecek alaşımın mümkün olduğunca safsızlık içermemesi oldukça önemlidir.

Ergitmeden önce gerekli metal alaşımının miktarı hesaplanmalı, ergitme şarjında geri dönüşüm parçası minimum seviyede tutulmalı, ergitilen hurda metal tamamen temizlenmeli, yüzeyinde oksit ve kalıp malzemesi artıkları kalmamalıdır. Alaşımlar tercihen tanecik şeklinde kullanılmalıdır.

Ergiyik metal, ergimenin ardından homojenleşmesi için karıştırılmalı, oksitlenmeyi ve buharlaşmayla meydana gelecek alaşım elementi kaybını sınırlamak için, ergiyik halde mümkün olduğu kadar kısa süre tutulmalıdır. Kalıp sıcaklığı, döküm öncesinde alaşımın ergime sıcaklığının üzerine çıkartılmalıdır. Gereksiz enerji maliyetinden kaçınmak için sistemin optimum ısıtma sıcaklığı belirlenmelidir (Faccenda, 2003).

## 1.2. Hassas döküm yönteminin endüstriyel kullanım alanları

Dünya genelinde hassas döküm ürünlerinin uygulama alanları çok geniştir.

- Otomobil parçaları
- Tıp aletleri ve ekipmanları
- Denizcilik ekipmanları
- Güvenlik sistemleri
- Tarım makineleri
- İnşaat gereçleri
- Silah parçaları
- Tekstil makineleri
- Spor ekipmanları (Eşiyok, 2011)

## 1.3. Hassas döküm yönteminin avantajları

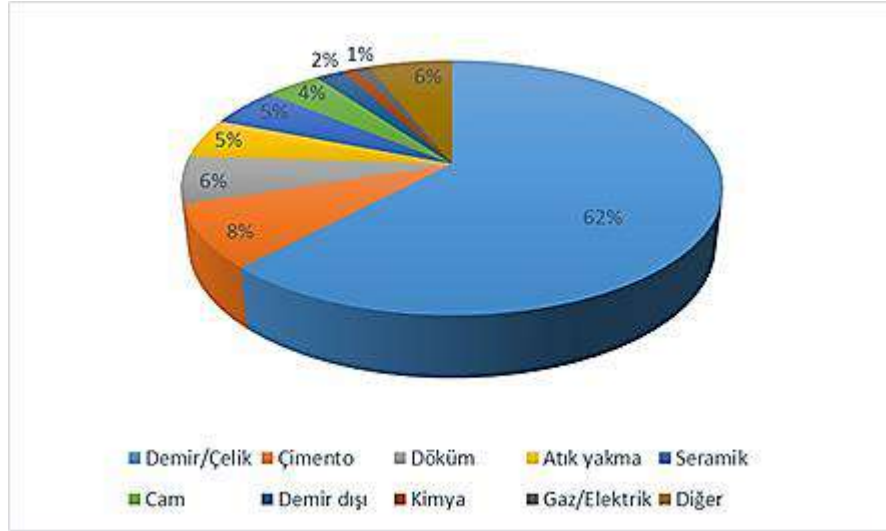
Hassas döküm, dökümü zor olan kompleks şekilli ve küçük parçaların dökümünü mümkün kılar, diğer döküm yöntemlerine kıyasla, kullanılan kalıp malzemesi ve tekniği, üretilen parçanın boyutsal doğruluğunu artırır ve daha düzgün istenen yüzey özelliklerinin oluşturulmasını sağlar. Parça üstündeki toleranslara uygun delik, kanal, kama kanalı, yazı, gravür, diş, hatta bazı durumlarda vidaların bile dökülebilmesine olanak sağlayarak, malzemenin seçiminde büyük serbestlik tanınmasıyla öne çıkar. Ergitilebilen ve dökülebilen bütün metallere uygulanabilir niteliktedir. Parçanın birden çok metal içerdiği durumlarda da kullanılabilir olması nedeniyle tüm mühendislik ihtiyaçlarına cevap vererek üretimi mümkün kılmaktadır (Clegg, 1991; Ozer vd., 2011).

## 1.4. Refrakter Malzemeler

Kelime olarak inatçı anlamına gelen refrakter, yüksek sıcaklıklarda her türlü ergimiş metal, cüruf, asit vb. korozyon maddelere dayanıklı, mekanik darbe ve sürtünme etkilerine karşı fiziksel ve kimyasal özelliğini kaybetmeyen, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerdir (Neşet, 2008; Schacht, 2004). Refrakter malzemelerde bünye; sac kaplı tuğlalarda olduğu gibi metalik bir bileşene sahip olabilir ancak tamamen metal veya alaşım olamaz. Bu yüzden bu malzemeler ISO tarafından şöyle tanımlanmaktadır:

Bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan, fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği en az 1500°C olan malzeme ve mamullerdir (Devlet Planlama Teşkilatı [DPT], 2001; Sezer, 1994).

Kullanım ortamına göre refrakterler boyutlarını ve kimyasal kararlılıklarını korurlar. Metalürji, seramik, cam, çimento ve kimya sanayileri refrakter kullanan başlıca sektörlerdir ve bunlara göre kullanım oranları Şekil 1.8’de görülmektedir (Tonbaktepe, 2019).



Şekil 1. 8. Sanayi dallarına göre refrakter kullanım oranları

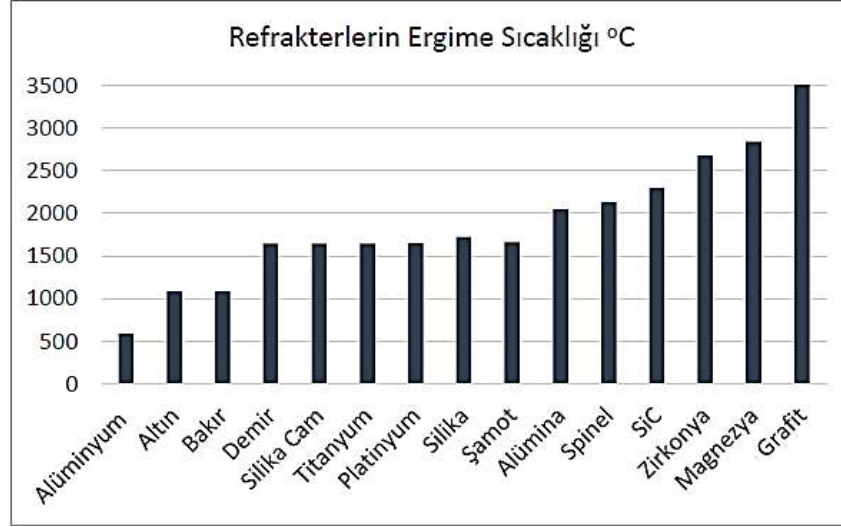
#### 1.4.1. Refrakter malzemelerin genel özellikleri

Malzeme sınıflanmasında refrakter malzemeler; seramik, cam, çimento gibi metalik olmayan anorganik malzeme sınıfına girmektedir. Seramik teknolojisinin bir kolu olan refrakter sanayisinde, demir-çelik, demir dışı metal sanayisi, çimento sanayisi, seramik ve kimya sanayisi gibi temel sanayi kollarının önemli bir yan girdisi olan refrakter malzemeler üretilmektedir (Yarbil, 2012).

Kullanım alanına göre çeşitli refrakterler tasarlanıp üretilmektedir. Ancak genel olarak tüm refrakterlerden beklenen özellikler şunlardır;

- Yüksek sıcaklıklarda ergimemeli ve fırın içerisinde şeklini koruyabilmelidir.
- Termal şok sonrasında kırılmamalı ve ufalanmamalıdır.
- Aşınmaya ve erozyona karşı dayanıklı olmalıdır.
- Kimyasalların korozyonuna karşı dirençli olmalıdır.
- Şartlara göre yalıtkan/iletken olabilmelidir.
- Gaz geçirgenliği ve geçirmezliği gibi istekleri karşılayabilmelidir.
- Yüksek sıcaklıklarda boyutlarında değişme hiç olmamalı ya da çok az miktarda olmalıdır.

Refrakter malzemelerin sınıflandırması genel olarak kimyasal kompozisyonlarına, üretim tekniklerine, şekilleri veya kullanım alanlarına ve füzyon sıcaklıklarına göre yapılmaktadır (Uğur, 2010).



Şekil 1. 9. Refrakter malzemelerin erime sıcaklıkları

Kullanılan refrakter malzemelerin saflık derecesi önemlidir. Örneğin %90-95 saflıkta magnezya 2193°C derecede ergirken, saf magnezya 2800°C de ergimektedir. Şekil 1.9'da en yaygın olarak kullanılan endüstriyel ve refrakter malzemeler bulunmaktadır (Yanık, 2018).

#### 1.4.1.1. Kimyasal ve mineralojik yapı

Metalürjik işlemlerde kullanılan refrakter malzemeler asidik, bazik ve nötr olmak üzere üç grup altında toplanır. Bünyesinde bulunan  $\text{SiO}_2$ 'nin bazik bileşenlere oranı malzemenin asitlik derecesini belirler. Bazik karakterdeki cüruflar bazik refrakterlere, asidik cüruflarda asidik refrakterlere etki etmezler. Ancak bu kimyasal özelliğin yanında malzemenin de porozitesi önemli rol oynar. Daha poroz olan refrakter malzemeler daha çabuk ısınır. Mineralojik yapıya bağlı olarak değişik sıcaklıklarda farklı kristal bünyeler oluşur. Bu nedenle refrakter malzeme yoğunluğunda da değişimler meydana gelir (Yarbil, 2012).

#### 1.4.1.2. Genişleme ve çekme

Şamot ve manyezit tuğlalar üretimleri sırasında daralma, silika tipi tuğlalar genişleme gösterir. Fazla miktarda hacim değişimi çatlamalara neden olur. Çekme

olayının meydana gelmesi genellikle malzemenin üretim sırasında yeterli derecede pişmemesinden veya refrakter özelliğinin olmayışından ileri gelir. Genişleme nedeni ise malzemenin yapıldığı hammaddenin parça büyüklüğünün yetersiz olmasındandır (Yarbil, 2012).

#### **1.4.1.3. Yoğunluk ve porozite**

Refrakter malzemenin yapısı mikroskop altında incelenirse bu yapının çeşitli tanecikler ile bu tanecikler arasındaki bağlar ve boşluklardan oluşmuş olduğu görülür. Tanecikler refrakterin genel karakterini, bağlar sıcakta ve soğukta birçok davranış özelliklerini, boşluklar ise tuğlanın yoğunluğunu ve porozitesini verir. Bu açık veya kapalı porlar, malzemenin sahip olduğu mukavemet, elastik modül gibi mekanik özellikleri, ısı özellikleri ve korozyon direncini etkilemektedir (Schacht, 2004; Yanık, 2018).

Sıcaklığın yükselmesi ile katı hacimde meydana gelen genişleme ile birlikte porozite azalır. Porozitenin azalması ile refrakter malzeme yumuşar. Bu özellik malzemenin karakterini tayin eder. Porozitenin azalmasıyla orantılı olarak yoğunlukta artış görülür. Refrakter malzemenin yoğunluğunun erime sırasında değişimi büyük önem taşır. Erime olayı ile birlikte hacim değişir ve malzemenin fiziksel özelliklerinde büyük sapmalar olur (Yarbil, 2012).

#### **1.4.1.4. Isıl özellikler**

Refrakter malzemelerin ısı özellikleri özgül ısı, ısı iletkenlik ve ısı genişlemedir. Malzemenin özgül ısı ve ısı iletkenliği kullanılma yerine göre farklı şekilde değerlendirilir. Bazı halde yüksek, bazen de düşük olması arzu edilir. Oysa ısı genişleme özelliği malzemenin tamamen bünyesinden ileri gelen ısı karşısında genişlemeyi temsil ettiğinden fonksiyonel etkiye sahiptir. Bu nedenle, fırın tasarımlarında kullanılan refrakter malzemenin ısı genişlemesi, işletme sırasında bir zarar meydana getirmemesi için özenle seçilir (Yarbil, 2012).

#### **1.4.1.5. Mekanik dayanıklılık**

Refrakter malzemelerin soğuk basma mukavemetine malzemenin yapısı ve özellikle gözenek miktarı etkir. Ateşe dayanıklı tuğlalar oda sıcaklığında pek az şekil değiştirme gösterirler. Yüksek sıcaklıkta farklı tane büyüklüğü ve gözenek dağılımı ile yapıdaki değişik fazların arasındaki gerilmeler nedeniyle çatlaklar oluşabilir. Mekanik

dayanım ve aşınma direnci yaklaşık 1000°C'ye kadarki sıcaklıklarda durumunu muhafaza eder. Daha yüksek sıcaklıklarda cam fazının artmasıyla birlikte aşınma dayanımı azalır (Yarbil, 2012).

#### **1.4.2. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması**

Refrakterlerin kimyasal olarak sınıflandırılması en çok kullanılan sınıflandırma şeklidir. Refrakter malzemelerin bu şekilde sınıflandırılmasının nedeni kullandıkları fırınlarda kimyasal ataklara karşı dayanıklılık göstermesidir. Kimyasal özelliklerine göre refrakterler üç gruba ayrılabilir (Sarkar, 2016).

##### **1.4.2.1. Asidik karakterli refrakterler**

Asidik refrakterler bazik ataklara karşı dayanıksız olan grubu tanımlar ve asidik ortamda kullanılırlar (Bhatia, 2012).

Asidik refrakterlerin bazıları şunlardır (Sarkar, 2016):

- Silika ( $\text{SiO}_2$ )
- Alüminasilikat ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )
- Şamot ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )
- Boksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
- Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )
- Korundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Silika tuğlalar, silikanın dönüşüm reaksiyonlarından dolayı 600°C'ye kadar dikkat gerektirirken 600°C üzerinde düşük genleşme katsayılarından dolayı termal şoklara karşı yüksek dirençleri vardır.

Şamot tuğlalar, genelde kaolinit minerali içeren ve gelişmiş refrakterlik, yük altında mukavemet ve ısıl şok direnci gibi özellikleriyle ağır uygulama şartlarına dayanıklı olan refrakterlerdir.

Şamot refrakterler, refrakter malzemelerin yaklaşık olarak %75'ini kapsarlar ve çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

Asidik refrakterlerin bazı kullanım alanları (Sarkar, 2016):

- Cam endüstrisinde cam ergitme fırınları
- Çimento endüstrisinde
- Kok fırınları
- Laboratuvar eşyaları
- Kireç fırınları
- Termik santraller

#### 1.4.2.2. Nötr refrakterler

Asit ve bazlara karşı dayanıklı olan refrakterlerdir. Oksit ve karbon içerikli bileşenlerden oluşurlar (Bhatia, 2012).

Nötr refrakterlerin bazı örnekleri şunlardır:

- Kromit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
- Silisyum Karbür ( $\text{SiC}$ )
- Grafit (C)
- Karbon malzemeler
- Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Spinel alüminat ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

Genellikle yüksek fırınlarda kullanılan karbon refrakterler kül miktarları çok düşük olan kok kömürü tozlarının zift ile karıştırılması ile şekillendirilirler.  $\text{SiC}$  refrakterler  $\text{SiO}_2$ 'nin C ile yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi yöntemiyle suni olarak elde edilir ve daha sonra kil gibi bağlayıcılarla şekillendirilirler. Grafit, zift ve şamot kullanılarak yapılan grafit refrakterler ise metal ergitmede kullanılan çeşitli potalarda, yüksek fırınlarda, cüruf ve sıvı metal akıtma kapaklarında kullanılırlar (Sarkar, 2016).

#### 1.4.2.3. Bazik refrakterler

Bazik refrakter ürünler  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  veya her ikisini de içeren tuğlalar veya harçlardır. Büyük ölçüde metalürjide ve çimento endüstrisinde, özellikle bazik karakterli ataklara karşı dayanıklı olduklarından kullanılırlar. Sıcaklık dayanımları çok yüksek olduğundan fırında ergitme gücünü çok artırır (Bhatia, 2012).

Manyezit tuğlalar demir oksit, bazik cüruf ve alkalilere karşı üstün kimyasal dayanım gösterirler. Önemli miktarda kromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) içeren krom cevheri ilavesiyle,

ürünlerin ataklara karşı dayanımı daha da artar ve bunun yanında, sıcaklık değişimlerine dayanım ve hacim dayanımı iyileşir (Ceylantekin, 2009).

Manyezit tuğlaların kullanım alanları:

- Çimento döner fırınlarında
- Siemens Martin fırınlarında
- LD konvertörlerinde
- Bazik ark ocaklarında

### 1.4.3. Şamot refrakterler

Şamot alüminasilikat grubu refrakterlerin başında gelmektedir. Genel formülü  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 'dir. Yaklaşık %39,5  $Al_2O_3$ , %46,5  $SiO_2$  ve %14  $H_2O$  içerir. Şamot, ateşe dayanıklı malzemenin hammaddesi, hidro alüminyum silikattır. Az miktarda diğer minarelli de içermektedir. Kaolinit en yaygın mineralidir. Yüksek sıcaklıklarda bağlı nem buharlaştıktan sonra kalan hammadde %45,9  $Al_2O_3$  ve %54,1  $SiO_2$  içerir. Ancak az miktarda da olsa en saf halinde bile Fe, Ca, Ti, Na, K, Li ve serbest Si bulunur. Bunlar sinterlenerek şamot olarak adlandırılan malzeme haline getirilir. Şamot malzemeler, plastik bağlayıcılar ile harmanlanarak şamot refrakterler üretilir. Bu grup %18-44 aralığında alümina içerir (DPT, 2001). Şamot refrakterlerin tipik özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1. 1. Şamot refrakterlerin tipik özellikleri

Kompozisyon (% Ağır.)	Şamot	Alüminalı Şamot
SiO <sub>2</sub>	59	53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	42-43,5
TiO <sub>2</sub>	0,6	1,4-1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9	0,9-2,0
CaO + MgO	0,6	0,25-0,7
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	2,3	0,5-0,8
Görünür Porozite (%)	20	12-17
Hacim Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	2,12	2,3
Soğuk Basma Dayanımı (Mpa)	31	42-59
Eğme Dayanımı (Mpa)	2-10	7-10
Refrakterlik (°C)	1595-1605	1740-1780
Isıl Genleşme ( $\times 10^{-6}$ 1/°C) (20°-1200°)	5,1	5,1
Ana fazlar	Alüminasilikat camısı faz, Mullit	Alüminasilikat camısı faz, Mullit

Yüksek sıcaklıklara dayanıklı ateş tuğlaları genellikle birkaç kilin karıştırılması sonucu elde edilir. Yüksek saflıktaki kaolinlerin ve flint killerinin (çakmak taşı) refrakterlikleri yüksektir. Bu tür tuğlalar sıcaklık değişikliklerine çekme ve kırılmaya

karşı direnç gösterir. Bazıları yüksek sıcaklıkta sinterlenir. Hacim kararlılığına sahip olan bu tuğlaların akışkanlara karşı direnci artırılmıştır. CO gazlı atmosferlerde C tortulaşması nedeniyle bozunmaya karşı inerttirler (DPT, 2001).

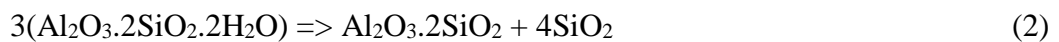
Şamotun refrakterlik özelliği, içerisinde bulunan alümina oranının artmasıyla ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi empüritelerin azalmasıyla artar. Ancak en saf kilde bile demir, kalsiyum, magnezyum, titanyum, sodyum, potasyum, lityum ve serbest silis gibi çok az miktarda safsızlıklar bulunur. Şamot refrakterler yüksek sıcaklıklara dayanımlarına ve refrakterlik özelliklerine göre düşük, orta, yüksek ve çok yüksek kaliteli olarak sınıflandırılırlar. Bu tuğlalar yaklaşık olarak %18-45 arasında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerirler (Kurşunlu, 2019).

#### 1.4.4. Şamot refrakter hammaddeleri

##### 1.4.4.1. Şamot

Şamot, kaolinin/kilin döner fırında yüksek sıcaklıkta (1350°C-1400°C) sinterlenmesi sonucu elde edilen bir endüstriyel hammaddedir. Pişirim sırasında kaolin/kil içerisindeki karbon ve kükürt içerikli bileşenler yanarak uzaklaşır. Ayrıca sinterleme sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda kaolinin/kilin yapısındaki kaolinit fazı mullit, kuvars, kristobalit ve cam fazlarına dönüşür (Köseoğlu, 2021). Bu dönüşüm Denklem 2’de gösterilmiştir.

Kaolinit => Mullit + Kuvars



Şamot geçmişte ağırlıklı olarak refrakter sanayisinde kullanılırken, son zamanlarda seramik sanayisinde de kullanımı oldukça yaygın hale gelmiştir.

Şamot, daha önceden 1350°C-1400°C’de sinterlenmiş olduğundan seramik uygulamalarındaki sıcaklıklarda erimeden kalarak iskelet görevini yapar ve diğer çamur bileşenlerini (kaolin, kil, feldspat) askıda tutar. Ayrıca ısıl genleşme katsayısı düşük olduğundan, sıcaklık değişimlerinin neden olduğu ısıl şoklara dayanım sağlar. Seramik şamotunda önemli nokta, kimyasal, fiziksel ve mineralojik özelliklerdeki kararlılıktır. Şamotun üretilmesi için pişirilen kaolin/kil, kimyasal ve jeolojik açıdan ne kadar temiz ise elde edilen şamot da o kadar temiz ve kaliteli olur (Köseoğlu, 2021).

Şamot killerinin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı ortalama %60-70 olmalıdır. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise maksimum %3 civarında bulunmalıdır. Kuruma ve pişme küçülmesinin de %12’nin altında olması istenen bir husustur (DPT, 2001).

#### **1.4.4.2. Boksit**

Boksit genellikle alüminyum metali üretilen cevher olarak bilinir. Ancak refrakter özellikteki boksitler refrakter sanayisinin en önemli hammaddelerinden biridir (DPT, 2001).

#### **1.4.4.3. Bağlama kili**

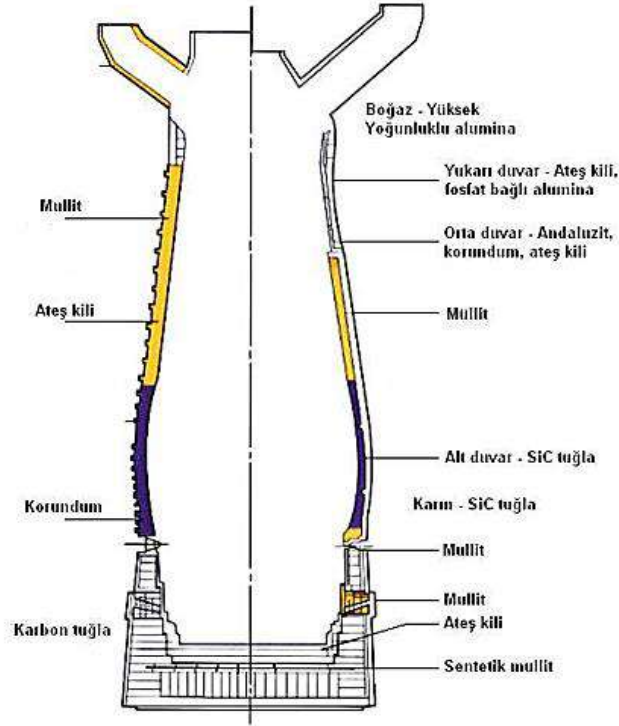
Bağlama killerinde  $Al_2O_3$  oranının %32-35 arasında, ateşe dayanımının  $1500^{\circ}C$ 'den büyük,  $Fe_2O_3$  oranının %3'ten küçük ve en önemlisi de bağlama dayanımının yüksek olması (ort.  $35 \text{ kg/cm}^2$ ) istenir (DPT, 2001).

#### **1.4.5. Şamot refrakterlerin kullanıldığı yerler**

Ateş tuğlaları, fırın yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ev tipi şömine ve sobalarda da kullanılmaktadır. Bu denli yaygın kullanımlarının bir nedeni ucuz olmalarıdır. Ucuz olması ve bulunabilir olması ateş tuğlalarının geleneksel kullanımına katkıda bulunmuştur. Demir-çelik endüstrilerinde, ateş tuğlaları yüksek fırınlarda, ocakta ve potalarda bulunur (Surendranathan, 2014).

Açık ocak çelik yapımında ateş tuğlaları, rejeneratörlerin tuğlaların çelik yapım sıcaklıklarına maruz kalmadığı alanlarda kullanılır. Potalarda bu tuğlalarla kaplanmıştır ve tıpaları da ateş tuğlasından yapılmıştır. Dökümhanelerdeki küçük fırınlar ateş tuğlası kullanır. Aynı zamanda buhar artırma tesislerinde de bulunur (Surendranathan, 2014).

Ateş tuğlasının kalitesi, maruz kaldığı koşullara göre belirlenir. Örneğin, yüksek fırınlar yüksek alüminalı tuğlalar kullanır (Şekil 1.10). Birçok çelik fabrikası uygulaması da bu yüksek kaliteli tuğlaları kullanır. Bu uygulamalarda kullanılan tuğlalar yüksek sıcaklıklara ve cürufanmaya maruz kalır (Surendranathan, 2014).



Şekil 1. 10. Yüksek fırında kullanılan refrakterler

Şamot refrakter malzemelerin kullanım alanlarını şöyle sıralayabiliriz;

- Çelik endüstrisinde fırınların çatılarında ve tutma hendeklerinin astarlarında ve yüksek fırınlarda,
- Cam ve tavlama fırınlarında cam eritme fırınlarında çeker bölge olarak adlandırılan alt kısımda,
- Rejeneratörlerde kafes yapımında,
- Çeliğin dökülmesinde aşınma malzemesi (kanal tuğlası, çarpma seti, yolluk ağzı),
- Kazan tesislerinde ve ev pişirme fırınlarında, sobalarda, şöminelerde en ucuz malzeme olarak kullanılır.

Demir-dışı metallerde uygulamaları;

- Bakır reverber fırınlarında ve kurşun cüruf (dross) fırınlarında,
- Yüksek fırınlarda ve yüksek fırın ısıtma ünitelerinde,
- Çimento fırınlarında,
- Kireç fırınlarında,
- Potalarda,
- Kok fırınlarında kullanılmaktadır.

Çimento döner fırınlarında ise kalsinasyon bölgesinde, indüksiyon ocaklarında taban ve yan duvarlarda, siemens-martin fırınlarında ise cüruf kamarası, yan ve destek duvarlarında şamot tuğla kullanılmaktadır. Pik demir mikserinde de kullanılan şamot tuğla, tavan ve emniyet astarı olarak kullanılmaktadır. Çelik döküm potalarında çalışma ve emniyet astarı uygulaması olarak kullanılmaktadır. Bakır rafine fırınlarında izole olarak kullanılırken, alüminyum ergitme fırınlarında tavan, yan duvar ve taban aralarında fırının yüksek sıcaklık bölgelerinde yüksek kaliteli şamot tuğlalar astar olarak kullanılmaktadır. Fırının daha az sıcak bölgelerinde ise yüksek kaliteli şamot tuğlalar çok uzun süreli kullanılabilirler. Bunların haricinde çeliğin dökülmesinde aşınma malzemesi (kanal tuğlası, yolluk ağzı gibi), kok fırınları, maden eritme ocağı, kireç fırınları, bacalar, kazan tesisleri, evsel pişirme fırınları, soba ve şöminelerde kullanılmaktadır.

Cam ergitme fırınlarında yatırım maliyetinin büyük bir çoğunluğunu refrakter malzemeler oluşturmaktadır ve bu nedenle seçilen refrakterler fırın verimi ve ömrü konusunda büyük paya sahiptirler. Cam ergitme fırınlarında refrakter seçilirken, ergitilecek camın türü, kullanılan yakıt, fırın türü, tonajı ve fırından beklenen ömür göz önüne alınarak tercih yapılmalıdır. Cam ergitme fırınlarının her bölümünde fırın şartları farklılık gösterdiği için refrakter malzemedeki beklenen özelliklerde buna bağlı olarak şekillenmektedir.

Kullanıma ve fırın sıcaklıklarına bağlı olmakla birlikte:

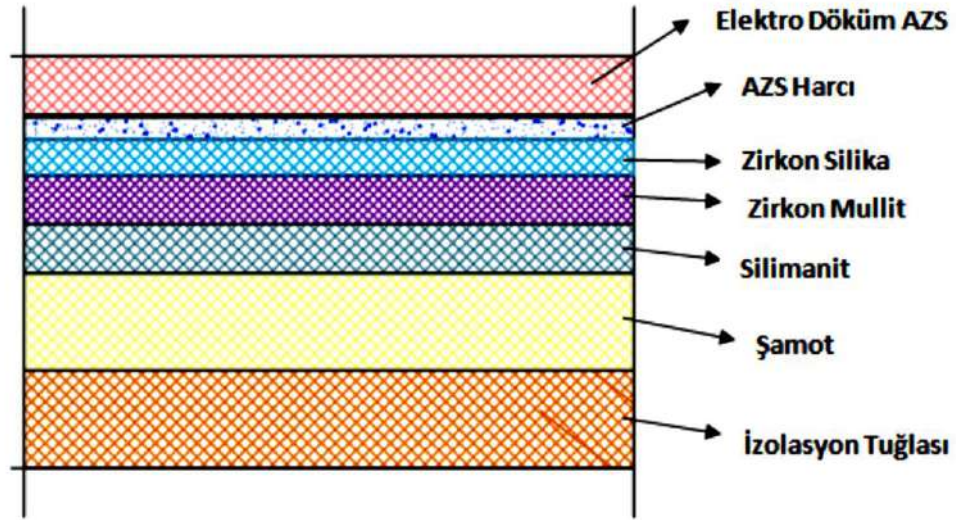
- Cam ambalaj fırınlarında fırın ömrünün 12-16 yıl
- Düz cam fırınlarında 12-18 yıl
- Züccaciye fırınlarında 6-8 yıl olması beklenir (Kurşunlu, 2019).

Camla temas eden bölgeye refrakter seçim yaparken, camın korozyon etkisi, sıcaklığı, cam akım hareketleri, kullanılacak cam kırığı miktarı ve üretimin kabul gördüğü kalite hatalarının seviyesi dikkate alınmalıdır. Fırın ömrünü etkileyen en önemli bölge ergitme havuzudur ve bu bölgede kullanılan refrakterlerin kalitesi doğrudan fırın ömrüyle ilişkilidir (Neşet, 2008).

Cam ergitme fırınlarında cam, ergitme havuzundaki refrakter tuğlalarla temas halindedir. Bu bölgede elektro döküm AZS refrakterler kullanılır. Bu tuğlalar temel olarak alümina refrakterlerine zirkon ilavesi ile üretilirler. Bu tuğlalar korozyona ve ısıl parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir ve yüksek yük mukavemetine sahiptir. Elektro

döküm AZS, %50 korundum ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), %30-40 zirkonya ( $\text{ZrO}_2$ ) ve %10-20 camsı fazı içerir (İzmirlioğlu, 2001).

Malzemenin refrakter davranışını sadece kimyasal bileşimi değil aynı zamanda mikro ve makro yapısı da belirler. Empüriteler refrakter malzemenin kalitesini azaltır. Ergitme havuzunda bir diğer önemli nokta da izolasyon malzemesi seçimidir. Ne kadar etkili bir izolasyon sağlanırsa ısı kaybı o kadar az olur. Şekil 1.11’de cam ergitme fırını taban tuğlalarının şematik kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1. 11. Cam ergitme fırını taban tuğlalarının şematik kesit görüntüsü

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Dünyadaki döküm üretim hacmi göz önünde bulundurulduğunda artan döküm kumu bertaraf maliyeti ve depolama alanlarının kısıtlılığı atık döküm kumlarının yeniden kullanımının gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Atık döküm kumu (ADK) dökümhanelerin temel yan ürünüdür. ADK'da bulunan metaller genellikle atık malzeme olarak düzenli depolama sahasına atılır. Bununla birlikte ADK, altyapı projelerinde inşaat malzemesi olarak yeniden kullanılabilir (Arulrajah vd., 2017).

Torres vd. (2017), Portland Çimento Betonu'nda (PCC) kullanım için dökümhane atıklarını, işleme süresini/maliyetini düşürerek ve döküm endüstrisi tarafından üretilen tüm atıkları kullanarak geri dönüşüm oranını artırmayı hedefleyen bir çalışma yapmışlardır. PCC'nin mekanik performansı üzerinde %20 ile %30 arasında bir farklılık olmadığı belirtilmiştir. Bu sonuç sadece yıllık olarak geri dönüştürülen ADK miktarını artırmak için olası bir yol göstermekle kalmaz, aynı zamanda PCC için bakir agregalara olan talebi de azaltacağını göstermektedir.

Bragança vd. (2006), vitrifiye ürünlerde silika yerine hammadde olarak dökme demir kalıplardan ve feldispat yerine geri dönüştürülmüş camdan kum kullanılarak üretim fizibilitesini araştırmışlardır. Formülasyonlar %50'si kil olacak şekilde ADK ve cam atığı kullanılarak hazırlanmıştır. Seramik gövdeler farklı sıcaklıklarda (1100°C-1300°C arasında) presleme ve sinterleme ile oluşturulmuştur. Örnekler, sinterlemeden önce ham yoğunluk açısından karakterize edilmiş; sinterlemeden sonra eğme mukavemeti, doğrusal büzülme ve su emme değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar, bu tür alternatif hammaddeler kullanılarak üç eksenli seramiğin üretililebileceğini göstermiştir.

Gedik (2008), büyük miktarda atık döküm kumunun karayolu malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırmıştır. Atık döküm kumları üretim tekniği ve şekline göre sınıflara ayrılarak indeks özellikleri tespit edilmiştir. Söz konusu malzeme çeşitli kompaksiyon metodları kullanılarak sıkıştırılmıştır. Atık döküm kumu ağırlıkça %2, %4, %8 ve %10 oranında çimento ve kireçle ayrı ayrı stabilize edilip iyileştirilmiştir. Stabilize edilen numuneler 7 gün, 14 gün, 28 gün, 3 ay ve 6 ay süre boyunca nem odasında kürlenmiştir. Hazırlanan numunelere stabilizasyonun etkisini araştırmak için 3 farklı deney (Ultrasyon dalga hızı testi, serbest basınç mukavemet deneyi ve taşıma oranı deneyi) yapılmıştır. Deney sonuçlarının ışığında atık döküm kumlarının klasik yol malzemeleriyle ekonomik karşılaştırılması yapılmış ve amaca uygunluğu irdelenmiştir.

Lin vd. (2017), arıtma çamuru içeren kiremitlere atık cam ve atık döküm kumu ilavelerinin etkilerini incelemiştir. Arıtılmış kiremitleri üretmek için arıtma çamuru uygulamak, bertaraf problemlerinin çözülmesinde umut verici bir geri dönüşüm teknolojisidir. Bununla birlikte, bu tür geri kazanılmış karoların performansı, orijinal seramik karolarından daha düşüktür. Birçok araştırmacı, bu nedenle geri kazanılmış karo özelliklerini geliştirmek için çeşitli endüstriyel yan ürünleri eklemeyi denemiştir. Çalışmada, arıtma çamuru ile geri kazanılmış karoların fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla atık cam ve atık döküm kumu içeren çok sayıda malzeme eklenmiştir. Çeşitli kil, ADK, atık cam ve arıtma çamuru kombinasyonlarına sahip örnekler 1000°C derece, 1050°C derece ve 1100°C derece sıcaklıkta fırınlanmıştır. Sonrasında numuneler üzerinde bir dizi test yapılmıştır. Test sonuçları atık camın bükülme mukavemeti, su emme ve ateşleme üzerindeki ağırlık kaybı üzerinde olumlu etkileri olduğunu gösterirken, ADK büzülme azaltmada en fazla katkıyı sağlar, yüksek fırınlama ısısında fazla miktarda ilave edilmesi durumunda karo eğilme mukavemetini azaltabilmiştir. Bu çalışma, ADK'nun %10'dan %15'e, atık camın %15'ten %20'ye, arıtma çamurunun 1000°C derece ile 1050°C derece arasındaki bir sıcaklıkta %10'luk bir oranlanmanın uygun bir performansa sahip kaliteli geri kazanılmış karolar elde edilebileceğini göstermiştir.

Siddique ve Singh (2011), atık döküm kumunun basınç dayanımı, kopma dayanımı, elastisite modülü, donma çözülme direnci ve büzülme gibi beton özelliklerine etkisinin incelendiği bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada; atık döküm kumunun ince agrega ile değiştirilmesinin, döküm kum içeriği arttıkça betonda su emme kapasitesini azalttığını, döküm kumunun beton ya da betonla ilgili ürünlerin yapımında normal kumun yerine kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca döküm kumu içeriğinin artışıyla ve beton yaş aldıkça mukavemet özelliklerinde artışın gözlemlendiğini, döküm kumunun beton ve ilgili malzeme yapımında uygun şekilde kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatürde hassas döküm atık kumlarıyla ilgili çalışmalara rastlanmamıştır ve bu kapsamda farklı hassas döküm atık kumlarının şamot refrakter tuğla üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Şamot Refrakter Malzemelerin Reçete Tayini

Fiziksel, mekanik, ısı ve korozyon testleri yapılacak malzemelerin üretilmesi için, uygun reçetenin belirlenmesi ve hangi boyuttaki malzemeden ağırlıkça kullanılacak yüzdelik değerinin belirlenmesi amacıyla hammaddelerin paketleme yoğunluğu çalışmaları yapılmıştır.

Reçetede kullanılacak olan şamot ve boksit hammaddelerinin elek analizleri Retsch AS200 marka titreşimli elek cihazında 300 gram numune üzerinde 30 dakika titreşim uygulanarak yapılmıştır. Elek analizi sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3. 1.** Elek analizi % değerleri

	Şamot 1-3 mm Ağ. %	Şamot 0-1 mm Ağ. %	Boksit 1-3 mm Ağ. %
+2 mm	21,87	-	43,12
+1 mm	63,78	-	53,58
+500 µm	14,15	36,76	2,89
+250 µm	0,14	40,51	0,25
+63 µm	0,02	21,46	0,04
-63 µm (Toz)	0,04	1,27	0,12
Toplam	100	100	100

Çizelge 3.2 ve 3.3’te görüldüğü gibi, 1-3 mm şamot ve 1-3/0-1 mm şamot karışımı 100 ml’lik (yükseklik 247 mm) mezür içine 100 g doldurularak titreşimli eleme cihazında, artan sürelerde titreşime maruz bırakılmış ve yükseklikleri ölçülerek uygulanacak optimum titreşim süresi tespit edilmiştir. 2 dakika titreşim uygulandıktan sonra 1-3 mm şamot hammaddesi için yükseklik sabit kalırken 1-3/0-1 mm boyutlulardaki şamot karışımı için ise en düşük yükseklik değerine 2 dakika sürede ulaşılmış, daha sonraki sürelerde yükseklik değerlerinde artış meydana gelmiştir. Mezür içi dolu kısım yükseklik seviyesinin düşük olması, paketlenmenin daha iyi olduğu anlamına geldiği için, 2 dakikalık titreşim süresinin uygulamasının yeterli olacağı tespit edilmiştir.

**Çizelge 3. 2.** Süreye bağlı 1-3 mm boyutlu şamot için mezür içi dolu kısım yükseklikleri

Süre (dk)	Yükseklik (mm)
1	66
2	65
3	65
4	65
5	65

**Çizelge 3. 3.** Süreye bağlı 1-3/0-1 mm boyutlu şamot için mezür içi dolu kısım yükseklikleri

Süre (dk)	Yükseklik (mm)
1	59
2	58
3	59
4	60

Optimum süre tespiti yapıldıktan sonra farklı oranlarda ve farklı boyutlarda (-63 µm, 0-1 mm ve 1-3 mm) şamot ile 1-3 mm boksit hammaddeleri 1 dakika süre ile karıştırılmış, 2 dakika süreyle titreşim uygulanmış ve yükseklik değerleri ölçülmüştür (Çizelge 3.4).

Mezür içi yükseklik değerlerinin en düşük olduğu (48-50 mm) 17, 21, 22, 23, 24, 26 ile 29-50 arasındaki reçetelerin şekillendirilmesine karar verilmiştir. Belirtilen reçeteler 20 bar (32 MPa) basınç ile şekillendirilmiş ve 1250°C’de sinterlendikten sonra, tuğlaların yoğunluk ve soğuk basma mukavemet değerleri (SBM) tespit edilmiştir. Tespit edilen değerler Çizelge 3.5’te verilmiştir. En iyi yoğunluk ve SBM değerlerine 32 numaralı reçete çalışmasında ulaşılmış olup, tezin bundan sonraki aşamalarında bu reçetenin uygulanmasına karar verilmiştir.

Sektörde kullanılan totanın miktarı ve pres basınç değerleri bilgilerine ulaşılmış ve %2 totanın kullanımının yanı sıra 32 bar basınç ile şekillendirmelerin yapıldığı öğrenilmiştir. Bu değerlerin optimizasyonu için çalışmalar yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.6 ve 3.7’de verilmiştir.

**Çizelge 3. 4.** -63  $\mu\text{m}$ , 0-1 mm ve 1-3 mm şamot ile 1-3 mm boksit oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri

Reçete Numarası	Şamot 1-3 mm	Şamot 0-1 mm	Şamot -63 $\mu\text{m}$	Boksit 1-3 mm	Yükseklik (mm)
1	45	10	10	35	55
2	40	15	10	35	54
3	35	20	10	35	55
4	30	25	10	35	54
5	25	30	10	35	53
6	20	35	10	35	52
7	5	40	10	45	52
8	5	45	10	40	52
9	0	50	10	40	52
10	40	10	15	35	53
11	35	15	15	35	52
12	30	20	15	35	52
13	25	25	15	35	52
14	20	30	15	35	52
15	15	35	15	35	52
16	5	40	15	40	52
<b>17</b>	<b>0</b>	<b>45</b>	<b>15</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
18	35	10	20	35	52
19	30	15	20	35	51
20	25	20	20	35	51
<b>21</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>22</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>23</b>	<b>10</b>	<b>35</b>	<b>20</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>24</b>	<b>0</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
25	30	10	25	35	51
<b>26</b>	<b>25</b>	<b>15</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
27	20	20	25	35	51
28	15	25	25	35	51
<b>29</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>49</b>
<b>30</b>	<b>0</b>	<b>35</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>31</b>	<b>25</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>32</b>	<b>20</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>33</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>49</b>
<b>34</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>35</b>	<b>5</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>36</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>48</b>
<b>37</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>48</b>
<b>38</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>48</b>
<b>39</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>49</b>
<b>40</b>	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>41</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>40</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>42</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>40</b>	<b>35</b>	<b>49</b>
<b>43</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>44</b>	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>40</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>45</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>45</b>	<b>35</b>	<b>49</b>
<b>46</b>	<b>5</b>	<b>15</b>	<b>45</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>47</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>45</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>48</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>49</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>50</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>55</b>	<b>35</b>	<b>49</b>

**Çizelge 3. 5.** Belirlenen 1-3mm, 0-1 mm, -63µm şamot ve 1-3 mm boksit oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri, yoğunluk ve soğuk basma mukavemet değerleri

Reçete Numarası	1-3 mm Şamot	0-1 mm Şamot	-63 µm Şamot	1-3 mm Boksit	Yükseklik (mm)	Arşimet yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Soğuk basma mukavemeti (MPa)
17	0	45	15	40	50	2,16	23,78
21	20	25	20	35	50	2,19	26,10
22	15	30	20	35	50	2,17	25,06
23	10	35	20	35	50	2,18	27,10
24	0	40	20	40	50	2,19	26,67
26	25	15	25	35	50	2,19	26,40
29	10	30	25	35	49	2,18	26,88
30	0	35	25	40	50	2,20	28,50
31	25	10	30	35	50	2,21	27,83
<b>32</b>	<b>20</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>50</b>	<b>2,21</b>	<b>29,51</b>
33	15	20	30	35	49	2,18	21,39
34	10	25	30	35	50	2,20	27,56
35	5	30	30	35	50	2,18	27,62
36	20	10	35	35	48	2,20	25,72
37	15	15	35	35	48	2,20	27,51
38	10	20	35	35	48	2,20	25,73
39	5	25	35	35	49	2,19	26,74
40	0	30	35	35	50	2,17	22,99
<b>41</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>40</b>	<b>35</b>	<b>50</b>	<b>2,20</b>	<b>29,01</b>
42	10	15	40	35	49	2,20	27,96
43	5	20	40	35	50	2,18	28,16
44	0	25	40	35	50	2,17	26,83
45	10	10	45	35	49	2,18	27,27
46	5	15	45	35	50	2,18	24,31
47	0	20	45	35	50	2,17	27,37
48	5	10	50	35	50	2,16	21,62
49	0	15	50	35	50	2,15	22,60
50	0	10	55	35	49	2,13	22,48

Yoğunluk, SBM ve açık gözenek değerlerinin birbirine yakın olduğu görülürken, az da olsa daha yüksek yoğunluk ve SBM değerlerine %3 totanın ilavesi ile üretilen şamot tuğlada ulaşılması sebebi ile bağlayıcı olarak kullanılan totanın miktarının %3 olmasına karar verilmiştir (Çizelge 3.6).

**Çizelge 3. 6.** Totanın miktarı belirleme çalışması sonuçları

Totanın Miktarı %	% Açık Gözenek	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Soğuk Basma Mukavemeti (MPa)
2,5	17,66	2,21	29,01
3	17,16	2,23	29,17
3,5	17,21	2,22	29,16

Pres basıncı denemelerinde sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 3.7) 25 bar (40 MPa) pres basıncının en iyi mukavemet değerini sağladığı görülmüş ve şekillendirmenin bu değerde devam edilmesine karar verilmiştir.

**Çizelge 3. 7.** Pres basınç değerinin belirlenmesi çalışması

Pres Basıncı (Bar)	% Açık gözenek	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Soğuk Basma Mukavemeti (MPa)
20	17,85	2,21	31,35
<b>25</b>	<b>17,18</b>	<b>2,25</b>	<b>37,06</b>
30	16,91	2,26	36,56
35	16,49	2,27	32,98

### 3.2. Şamot Refrakter Malzemelerin Şekillendirilmesi

Çizelge 3.8’de belirtilen kompozisyonlar Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında, mikserde karıştırıldıktan sonra Hürsan marka preste 25 bar (40 MPa) basınç uygulanarak: i) 125 cm<sup>3</sup> kare prizma (Şekil 3.1), ii) 35 bar (40 MPa) basınç uygulanarak 25 mm x 25 mm x 150 mm ebatlarında çubuk şeklinde refrakter malzemeler şekillendirilmiştir. Çizelge 3.8’de belirtilen kodlar sırası ile A1: %5, A2: %10 ve A3: %20 4140 kodlu çelik hassas döküm atık kumu; C1: %5, C2: %10 ve C3: %20 ağırlıkça 1050 kodlu çelik hassas döküm atık kumu ve E1: %5, E2: %10 ve E3: %20 2083 kodlu çelik hassas döküm atık kumu içerikli şamot refrakter malzemeleri ifade etmektedir. Şekillendirme sonucunda her bir numune kodlanarak sinterlemeye hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 3. 1.** Şekillendirmede kullanılan 125 cm<sup>3</sup> kare prizma kalıba ait görüntü

**Çizelge 3. 8.** Şamot refrakter tuğla üretimi için kompozisyon reçeteleri

	1-3 mm Şamot (%)	0-1 mm Şamot (%)	-63 µm Şamot (%)	1-3 mm Boksit (%)	-63 µm H.D.K. Atık (%)	Bağlama Kili (%)	Totanın (%)
Katkısız	20	15	20	35	0	10	3
A1	20	15	15	35	5	10	3
A2	20	15	10	35	10	10	3
A3	20	15	0	35	20	10	3
C1	20	15	15	35	5	10	3
C2	20	15	10	35	10	10	3
C3	20	15	0	35	20	10	3
E1	20	15	15	35	5	10	3
E2	20	15	10	35	10	10	3
E3	20	15	0	35	20	10	3

### 3.3. Şamot Refrakter Malzemelerin Sinterlenmesi

Çizelge 3.8’de belirlenen kompozisyonlar Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında MSE Marka ATM\_ELIV\_1700\_12\_(CH) model (Şekil 3.2) yüksek sıcaklık fırını içerisinde 5°C/dk’lık ısıtma hızı kullanılarak, 4 saat süre ile 1250°C’de sinterlenmiştir.



**Şekil 3. 2.** Sinterleme işleminin yapıldığı fırına ait görüntü

### 3.4. Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Fiziksel Testler

Porozite miktarının malzemenin sahip olduğu mukavemet gibi mekanik özelliklerini, ısı özelliklerini ve korozyon davranışlarını etkilediği bilinmektedir.

Yoğunluk ölçüm metodu; Arşimet prensibine dayanır. Arşimet prensibine göre, katı bir madde bir sıvı içine daldırıldığında bu maddenin taşıyacağı suyun ağırlığı kadar bir kaldırma kuvveti söz konusudur. Yığmsal (bulk) yoğunluk ise; kuru veya pişmiş ağırlığın, bulk hacme oranı olarak hesaplanır. Bulk hacim toz hacmi, partiküller arası boşluk hacmi, kapalı ve açık gözenek hacmini içerir.

Bu çalışmada, farklı kompozisyonda hazırlanan refrakter malzemeler 24 saat oda sıcaklığındaki suda bekletilmiştir. Böylece porlarda yer alan havanın çıkarılması ve porların su ile dolması sağlanmıştır. Daha sonra Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında bulunan Arşimet düzeneği hazırlanmıştır (Şekil 3.3).

$$\text{Görünür Porozite (\%)} = [(w_c - w_a) / (w_c - w_b)] \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Yığmsal (Bulk) Yoğunluk} = [d_{su} \times w_a / (w_c - w_b)] \quad (4)$$

Numuneler düzeneğe yerleştirilerek hassas terazide tartılmış ve numunelerin su içerisindeki ağırlıkları belirlenmiştir ( $w_b$ ). Daha sonra sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi kâğıt mendil ile silinerek yüzeylerindeki suyu alınıp, yaş ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir ( $w_c$ ). Son aşama olarak numuneler etüvde kurutulduktan sonra, kuru ağırlıkları hassas terazide tartılarak belirlenmiştir ( $w_a$ ). Görünür porozite (%) ve yığmsal (Bulk) yoğunluk değerleri Denklem 3 ve Denklem 4 verileri kullanılarak hesaplanmıştır (British Standard, 1989):



Şekil 3. 3. Fiziksel testlerde kullanılan Arşimet düzeneğinin görüntüsü

### 3.5. Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Mekanik Testler

#### 3.5.1. Soğuk Basma Mukavemeti Testi

Soğuk basma mukavemeti (SBM), refrakterin basınç gerilmesine karşı gösterdiği direnç ölçüsü olarak tanımlanır. SBM, fırın tabanında ve tabana yakın bölgelerde kullanılan refrakterler için daha büyük önem arz etmektedir (Karataş, 2019; Salmang ve Scholze, 1983).

Şekillendirilmiş refrakterin kurutulması, sinterlenmesi ya da temperlenmesi SBM'yi artırmaktadır. Sinterleme işlemi sonucunda, yapı içerisindeki tane yapısı büyümekte ve porozite azalmaktadır. Bu sayede daha yoğun ve mukavemetli bir yapı elde edilmiş olunur (Karataş, 2019; Salmang ve Scholze, 1983).

Şekillendirilen katkısız, 4140, 1050 ve 2083 kodlu çelik hassas döküm atık kumlarıyla üretilen şamot refrakter malzemelere ısıl şok testi öncesi ve sonrasında, Necmettin Erbakan Üniversitesi İnşaat Mühendisliği bölüm laboratuvarında bulunan Liya marka basma test cihazı kullanılarak (Şekil 3.4) ASTM C133 standartlarına göre 4 kN/sn hızda basınç uygulanmıştır. Malzemenin taşıyabildiği maksimum basınç değerleri (N); kesit alanına ( $\text{mm}^2$ ) bölünerek mukavemet değeri (MPa) hesaplanmıştır (Denklem 5).

$$S=W/A \quad (5)$$

S: Soğuk basma mukavemeti (MPa)

W: Makinede okunan maksimum yük (N)

A: Malzemenin kesit alanı (mm<sup>2</sup>)



Şekil 3. 4. Soğuk basma test cihazına ait görüntü

### 3.5.2. 3 Nokta Eğme ve Tokluk Testleri

Katkısız, 4140, 1050 ve 2083 kodlu çelik hassas döküm atık kumları kullanılarak üretilen şamot refrakter malzemelerin ısı şok testi öncesi ve sonrasında sıcaklığa bağlı olarak mekanik özelliklerini belirlemek için 25mm x 25mm x 150mm (genişlik x kalınlık x uzunluk) çubuk şeklinde üretilen malzemelerden 5'er adet numuneye, ASTM C1161-90'a uygun olarak Shimadzu AGS-X marka cihazda üç nokta eğme deneyi uygulanmıştır (Şekil 3.5). Standartlar doğrultusunda yükleme hızı 0,15 MPa/s olacak şekilde deney yapılmıştır. 3 nokta eğme testi ile mukavemet ve elastik modül değerleri 6 ve 7 numaralı denklemler kullanılarak belirlenmektedir:

$$\text{Mukavemet: } \sigma = \frac{3.P.L}{2.W.D^2} \quad (6)$$

$$\text{Elastik Modül: } E = \frac{L^3.m}{4.W.D^3} \quad (7)$$

P: Kırılma yükü (N)

L: Destekler arası mesafe (m): 0,125m

W: Numunenin genişliği (m)

D: Numunenin kalınlığı (m)

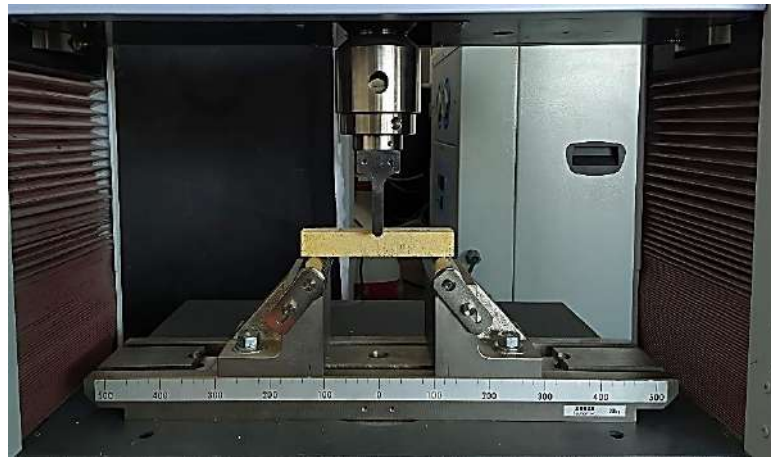
m: Kuvvet-çökme eğrisinin doğrusal kısmının eğimi (N/m)

Her bir kompozisyon için 5 adet çubuk şeklinde üretilen numuneye deney yapılmış olup ortalama değerleri alınmıştır. Cihazdan alınan veriler doğrultusunda gerilme-deformasyon eğrisi altında kalan alan yani tokluk değerleri de belirlenmiştir.

Tokluk bir malzemenin kırılıncaya veya kopuncaya kadar depoladığı ya da soğurduğu toplam enerji miktarı olarak tanımlanabilir. Malzemenin kırılmaya veya kopmaya karşı direncinin bir ölçüsü olan tokluk, genellikle  $\sigma$ - $\epsilon$  eğrisinin altında kalan alanın hesaplanması (Denklem 8) ile bulunur.

$$\text{Tokluk: } \int_0^{\epsilon^k} \sigma \cdot d\epsilon \quad (8)$$

$\epsilon^k$ : malzemede kırılıncaya kadar meydana gelen en yüksek veya toplam birim şekil değiştirme miktarıdır (Savaşkan, 2018).



Şekil 3. 5. 3 Nokta eğme testine ait görüntü

### 3.6. Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Isıl Şok Testi

Seramik malzemelerin en önemli özelliklerinden biri yüksek sıcaklıkta kullanılabilir olmalarıdır. Refrakterlerin kullanımını kontrol eden parametrelerden biri çatlak başlangıcıdır. Çünkü tek bir çatlak mukavemette düşüşe neden olarak malzemeyi kullanılamaz hale getirebilir. Seramik malzemelerin kırılabilmesi için malzeme içinde

çekme gerilmeleri olmalıdır ve soğutma sırasında malzeme yüzeyinde çekme gerilmeleri maksimumdur: çatlak genellikle yüzeyden başlar (Davidge ve Tapin, 1967).

Yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığındaki suya atılarak ısıl şoka maruz bırakılan çeşitli oksit ve oksit olmayan malzemelerin ısıl şok direnci büyük oranda boyuta bağlıdır. Kalınlık arttıkça malzeme içindeki sıcaklık farkı ve ısıl gerilimlere bağlı olarak ısıl şok hasarı artar (Semler vd., 1981).

Katkısız ve 4140, 1050 ve 2083 kodlu çelik hassas döküm atık kumları kullanılarak üretilen, 125 cm<sup>3</sup> kare prizma ve 25mm x 25mm x 150mm (genişlik x kalınlık x uzunluk) çubuk şeklinde şamot refrakter malzemelerden beşer tanesine ısıl şok testi uygulanmıştır. Isıl şok testi için üretilen şamot refrakter malzemeler Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan Nabertherm N11/R kül fırını içerisinde 10°C/dk'lık ısıtma hızı ile 1000°C'ye ısıtılmış ve 1000°C'de 30 dk bekletilerek fırından alınıp soğuk su içerisine atılmıştır.

### 3.7. Isı Mikroskobu Analizi

Korozyon testi için “Şimal Cam Mozaik” firmasından temin edilen cam malzemeler gezegen tipi öğütücüde 63 mikron altına ininceye kadar öğütülmüş ve analiz için Seramik Araştırma Merkezi (SAM)' a gönderilmiştir.

### 3.8. Kırık Yüzey ve Mikroyapı Analizleri

Sinterlenmiş numunelerden her bir kompozisyon için numuneler, ısıl şok öncesinde mikroyapı incelemesi için Maestro marka sulu seramik kesme cihazı ile ortalama 20mm x 20mm x 20mm boyutlarında kesilmiştir. Kesilen numuneler, 20 ml poliesterin, 1 ml sertleştirici ile 1 dakika karıştırıldıktan sonra 1 ml hızlandırıcı ilave edilerek 1 dakika daha karıştırılmasıyla hazırlanan reçinenin, kalıp içinde numune üzerine dökülerek 30 dakika beklenmesiyle soğuk kalıplama yapılmıştır. Daha sonra Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (BİTAM), Metkon marka parlatma cihazında 5'er dakika sırası ile 120, 240, 600 ve 1200'lük zımpara ve sonrasında keçe ile parlatma yapıp taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile geri yansıyan elektron dedektörü ile 500X büyütmede analizleri yapılmıştır.

Isıl şok öncesi ve sonrası kırık yüzey incelemesi için ise 25mm x 25mm x 150mm (genişlik x kalınlık x uzunluk) çubuk şeklinde şekillendirilen ve eğme testleri yapılan numunelerden Maestro marka sulu seramik kesme cihazı ile numuneler kesilmiş, 24 saat

etüvde kurutulmuştur. Kırık yüzey incelemeleri BİTAM'da, SEM cihazında ikincil elektron görüntüsü (SE) ile 500X büyütmede yapılmıştır.

### 3.9. X-Işını Kırınım (XRD) ve X-Işını Floresans (XRF) Analizleri

XRF spektrometresi elementel ve kimyasal kompozisyonu belirlemede kullanılır. Hızlı ve duyarlı olması, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar vermeme gibi özellikleri teknolojik ve bilimsel araştırmalardaki önemini artırmaktadır. % kütleli olarak bileşim belirlenir. Çoğu elementler taşınabilir XRF cihazı ile analiz edilebilir. Katı, sıvı ve hatta toz örneklerde analiz edilebilir. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışığın yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir. XRD ise malzemedeki faz miktarlarını ve fazların dağılımını belirlemede kullanılır. Çalışma prensibi olarak Bragg kanununu baz alır. Bragg kanunu, numune üzerine gelen X-ışınları ile yansıyan X-ışınları arasındaki açının dalga boyu ile olan ilişkisini göstermektedir. XRD ile yapılabilecek analizler;

- Toz, katı ve ince film şeklindeki örneklerde fazlar
- Fazların miktarı
- Kristal boyutu
- Kafes parametreleri
- Yapıdaki değişimler
- Kristal yönelmesi
- Atom pozisyonlarının belirlenmesidir (Köseoğlu, 2021).

Kondöksan firmasından alınan hassas döküm kumu atıkları ile temin edilen şamot ve boksit hammaddeleri Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölüm laboratuvarında bulunan Liya marka halkalı değirmende öğütmeye tabi tutulmuş ve Retsch marka elek cihazında 63 mikron altına elenmiştir. Elenen 63 mikron altı tozların XRF analizleri BİTAM'da yaptırılmıştır. XRD analizleri için ise malzemeler hazırlanmış olup analizleri SAM'da yaptırılmıştır.

Üretimi gerçekleştirilen refrakter tuğlaların XRF ve XRD analizleri için ise malzemeler Necmettin Erbakan Üniversitesi Makine Mühendisliği bölüm laboratuvarında bulunan Liya marka halkalı değirmende öğütmeye tabi tutulmuş ve Retsch marka elek cihazında 63 µm altına elenmiştir. Elenen 63 µm altı tozların analizi BİTAM'da yaptırılmıştır.

### 3.10. Şamot Refrakter Malzemelere Uygulanan Korozyon Testi

Korozyon; tüm fazların kimyasal olarak zayıflaması/çözülmesi ile birlikte, klinker veya cürufun oluşturduğu sıvı fazın taneler arasındaki bağlı fazları tahrip etmesinden dolayı bağların ayrışması sonrasında refrakterde meydana gelen fiziksel parçalanma olarak ifade edilebilmektedir (Aksel vd., 2004; Zhang ve Lee, 2000). Klinkerin oluşturduğu sıvı fazın büyük taneler üzerinde meydana getirdiği hasar; yüzey alanları küçük olduğundan dolayı, küçük tanelere göre daha düşük seviyededir. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğünü belirleyen faktörler; klinkerin penetrasyonu ile korozyona maruz kalan refrakterdeki açık gözenek miktarı ve klinkerin oluşturduğu sıvı fazın refrakter yüzeyinde yayılma/ıslatma yeteneğidir (Aksel vd., 2004; Potgieter vd., 2004).

Refrakter malzemenin kullanım şartlarında yüksek sıcaklığa bağlı olarak oluşturduğu sıvı faz, açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlemekte ve refrakter taneleri etrafında entropiyi düşürerek bu tanelerin de sıvı faza geçmesine neden olarak refrakter malzeme içindeki mikroyapı devamlılığının ortadan kalkmasına sebebiyet vermektedir (Ceylantekin, 2009).

Literatürden elde edilen bilgiler ve standartlar doğrultusunda üretilen 125cm<sup>3</sup>'lük numunelerin orta noktalarından Necmettin Erbakan Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarında bulunan SUNMİLL marka CNC cihazında 2 cm çapında ve 2 cm derinliğinde delik açılmıştır. Daha sonra kurutulan malzemelerin içine Şimal cam firmasından alınıp öğütülen 4 g soda-kireç cam tozu doldurulmuş ve 5°C/dk'lık ısıtma hızıyla 1370°C'de 72 saat bekletilerek ısıtma işlemine maruz bırakılmıştır (Aksel vd., 2004). Cam tozuna ait XRF analiz sonucu Çizelge 3.9'da verilmiştir. Daha sonra malzemeler ortadan ikiye kesilerek SEM analizi için yüzey hazırlığı yapılmıştır.

Çizelge 3. 9. Şimal cam firmasından alınan atık cama ait XRF analiz sonucu

Element	% Değer	Bileşik	% Değer
Si	30,3	SiO <sub>2</sub>	68,5116
Na	11,6	Na <sub>2</sub> O	16,5446
Ca	6,88	CaO	10,1919
Mg	1,67	MgO	2,9165
Al	0,424	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8453
Zr	0,195	ZrO <sub>2</sub>	0,2789
S	0,095	SO <sub>3</sub>	0,2503
K	0,179	K <sub>2</sub> O	0,2280
Fe	0,0437	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0658
Ti	0,0354	TiO <sub>2</sub>	0,0614
Eu	0,0353	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0445
Sb	0,0179	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0227
Dy	0,0073	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0088
Sn	0,0046	SnO <sub>2</sub>	0,0063
Sr	0,0036	SrO	0,0046
Tb	0,0031	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,0038
Hf	0,0018	HfO <sub>2</sub>	0,0023
Er	0,0018	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0021
Tm	0,0015	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0019
Cr	0,0011	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0017
Ta	0,0013	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0016
Pb	0,0011	PbO	0,0013
Re	0,0009	ReO <sub>2</sub>	0,0012
Zn	0,0007	ZnO	0,0008
Y	0,0006	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0008
Rb	0,0007	Rb <sub>2</sub> O	0,0007
As	0,0002	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0003
Cu	0,0002	CuO	0,0002
O	48,5		

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

##### 4.1. Kullanılan Hammaddelerin ve Hassas Döküm Atık Kumlarının XRF ve XRD Analiz Sonuçları

Şamot ve Boksit hammaddelerine ait XRF analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Analiz sonucu hammaddelerin genel olarak  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$ ’den oluştuğunu göstermektedir. Hammadde içerisinde bulunan safsızlıkların her biri maksimum %3 civarındadır.

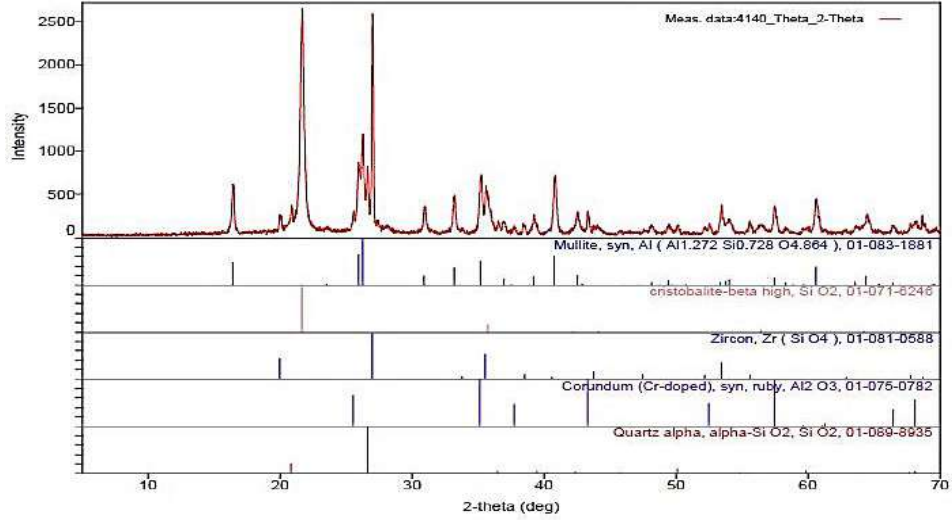
Çizelge 4. 1. Hammaddelerin XRF analiz sonuçları

	Şamot 1-3 mm	Şamot 0-1 mm	Şamot -63µ	Boksit 1-3 mm
$Al_2O_3$	33,67	28,53	33,63	71,81
$SiO_2$	61,48	66,82	59,96	22,99
$Fe_2O_3$	1,66	1,54	2,46	2,09
CaO	0,35	0,59	0,96	0,31
$TiO_2$	2,84	2,52	2,99	2,8

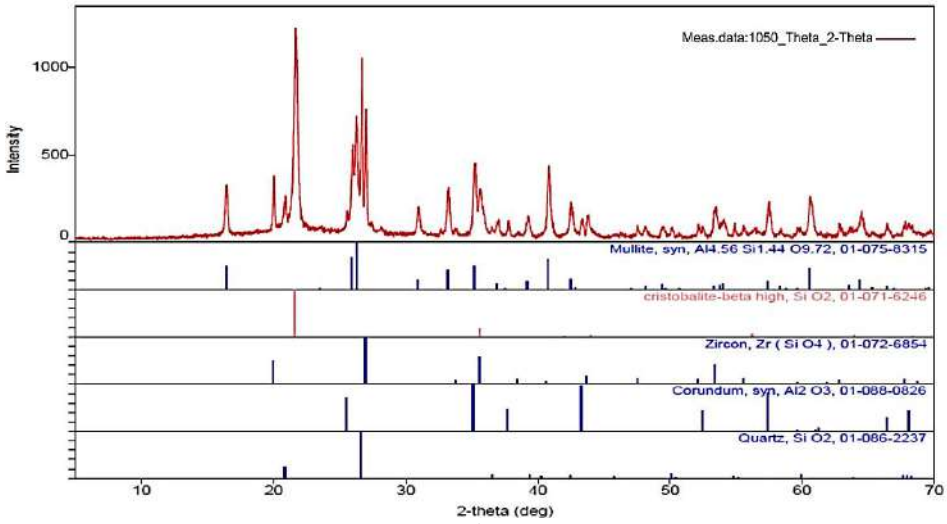
Kondöksan firmasından temin edilen 4140, 1050 ve 2083 kodlu çelik hassas döküm atık kumlarının XRF analizleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Hassas döküm atık kumlarının içerisinde ağırlıklı olarak  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ve  $ZrO_2$  bulunduğu görülmektedir. En yüksek  $ZrO_2$  miktarı 4140 kodlu, en düşük  $ZrO_2$  miktarı ise 2083 kodlu hassas döküm atık kumunda görülmektedir. Bunların yanı sıra atık malzemeler içerisinde bulunan safsızlıkların toplam miktarı maksimum %4,5 seviyelerindedir. Ayrıca XRD analiz sonuçlarında (Şekil 4.1) atık malzemeler içerisinde bulunan fazlar görülmektedir. Genel olarak mevcut fazlar mullit ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ), kuvars ( $SiO_2$ ), kristobalit ( $SiO_2$ ), zirkon ( $ZrSiO_4$ ) ve korundum ( $Al_2O_3$ ) fazlarıdır.

Çizelge 4. 2. Hassas döküm kumu atıklarına ait XRF analiz sonuçları

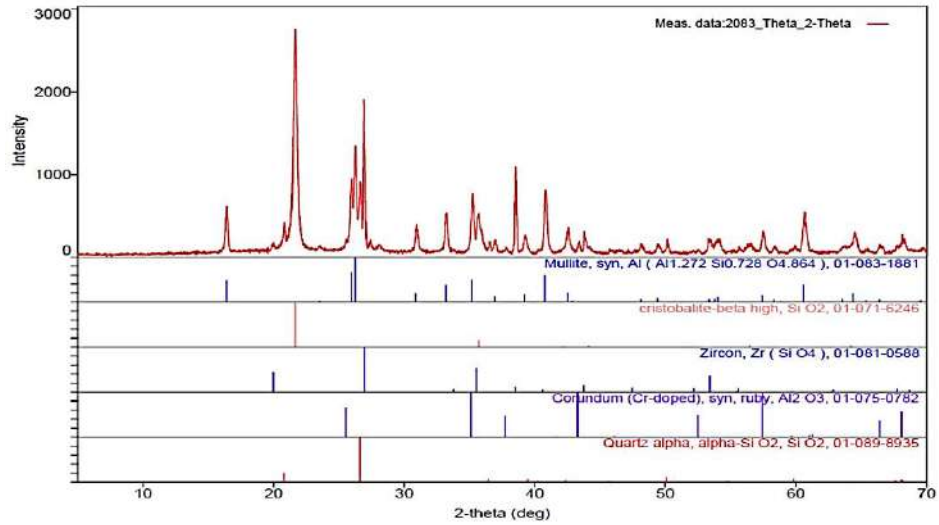
	4140	1050	2083
$Al_2O_3$	22,82	27,65	25,14
$SiO_2$	58,03	59,89	66,63
$ZrO_2$	14,74	7,92	3,77
$Cr_2O_3$	0,05	0,04	0,05
MnO	0,08	0,04	0,03
$Fe_2O_3$	1,61	1,63	1,43
$Co_2O_3$	0,03	0,01	0,01
NiO	0,01	0,01	0,01
CuO	0,03	0,02	0,02
CaO	0,30	0,26	0,41
$TiO_2$	2,27	2,53	2,48
$SnO_2$	0,01	0,00	0,00
ZnO	0,01	0,00	0,01
PbO	0,01	0,00	0,01



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 1. Çelik hassas döküm atık kumlarının XRD analizlerine ait grafikler a) 4140 HDAK, b) 1050 HDAK ve c) 2083 HDAK

#### 4.2. 4140, 1050 ve 2083 Kodlu Çelik Hassas Döküm Atık Kumu ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin XRD ve XRF analiz sonuçları

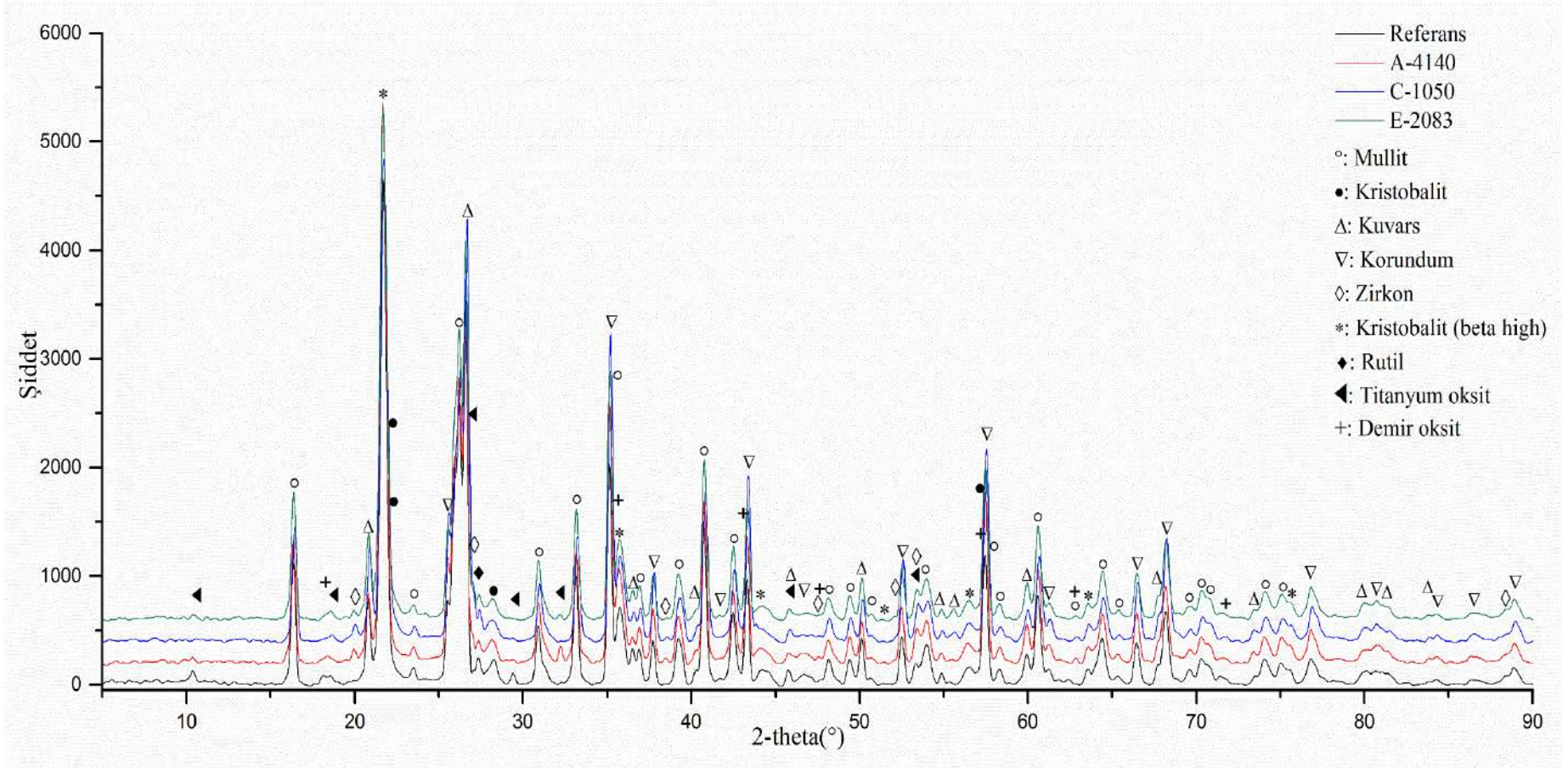
Çizelge 4. 3. Üretilen şamot refrakter malzemelere ait XRF analiz sonuçları

	Katkısız	4140	1050	2083
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,682	35,102	36,892	36,315
SiO <sub>2</sub>	56,886	57,589	55,788	56,362
ZrO <sub>2</sub>	0,549	1,272	1,530	0,953
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,058	0,055	0,059	0,058
MnO	0,052	0,038	0,027	0,039
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,702	2,315	1,968	2,543
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,023	0,017	0,012	0,015
NiO	0,014	0,011	0,010	0,012
CuO	0,013	0,014	0,014	0,016
CaO	1,011	0,796	0,755	0,646
TiO <sub>2</sub>	2,975	2,764	2,924	3,013
SnO <sub>2</sub>	0,005	0,004	0,004	0,005
ZnO	0,019	0,013	0,010	0,015
PbO	0,009	0,008	0,006	0,008

4140, 1050 ve 2083 kodlu çelik hassas döküm atık kumları ile üretilen şamot refrakter malzemelerin XRF analizleri (Çizelge 4.3) incelendiğinde ağırlıklı olarak SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarının olduğu görülmektedir. Atık girdili malzemelerin ZrO<sub>2</sub> miktarları incelendiğinde katkısızla göre artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca malzeme içerisindeki safsızlıkların da %9 civarında olduğu görülmektedir.

Üretilen malzemelerin XRD analizleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde üretilen katkısız malzeme içeriğinde mullit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), kristobalit (SiO<sub>2</sub>), kuvars (SiO<sub>2</sub>), korundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) ve demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fazlarının olduğu görülmüştür. Katkılı malzemeler incelendiğinde ise mullit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), kristobalit (SiO<sub>2</sub>), kuvars (SiO<sub>2</sub>), korundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zirkon (ZrSiO<sub>4</sub>), beta kristobalit (β-SiO<sub>2</sub>), demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve rutil (TiO<sub>2</sub>) fazlarının olduğu görülmektedir. Hassas döküm kumu atıklarından kaynaklanan yeni bir faz oluşumuna rastlanmamıştır.

Mullit yeterli yüksek sıcaklığa ısıtılan tüm alümina-silika refrakter malzemelerde oluşur (Aksel, 2003b). 1300°C’nin altındaki sıcaklıklarda alümina büyük ölçüde inerttir ve baskın reaksiyonlar birincil mullit şeklindedir. 1400°C’nin üzerine çıkıldığında ise ikincil mullit yapısı oluşmaya başlar ve daha sonra çökeltmeler meydana gelir (Dana vd., 2014; Liu vd., 1994).

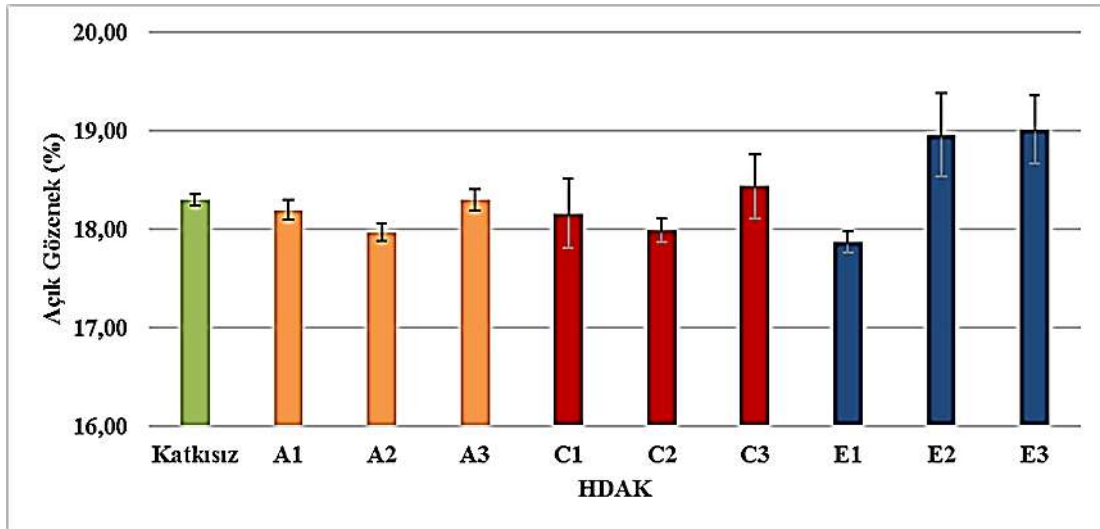


Şekil 4. 2. Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin XRD analiz sonucu

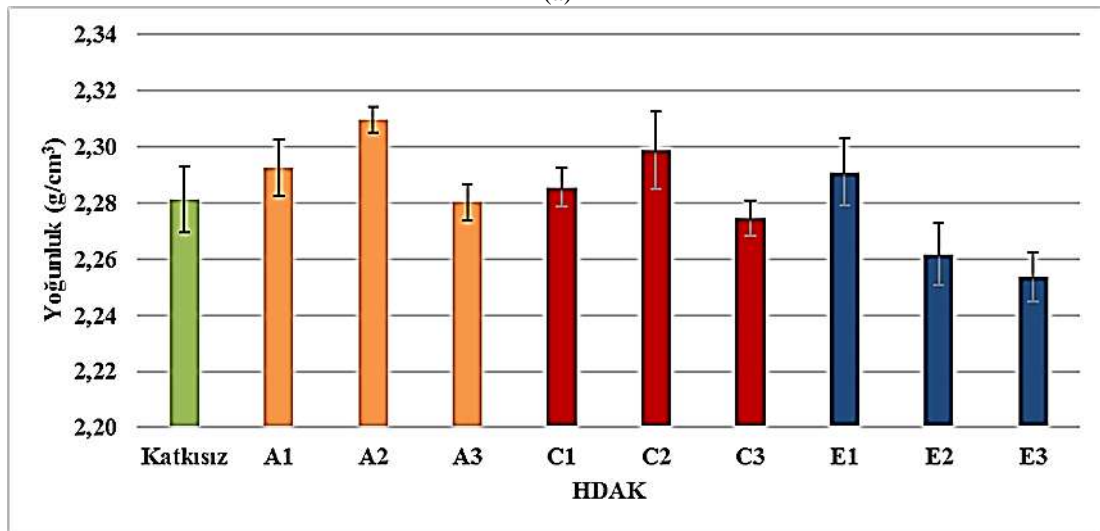
### 4.3. 4140, 1050 ve 2083 Kodlu Çelik Hassas Döküm Atık Kumu ile Üretilen

#### Şamot Refrakter Malzemelerin % Açık Gözenek ve Yoğunluk Değerleri

Sinterlenmiş katkısız, 4140, 1050 ve 2083 kodlu çelik hassas döküm atık kumu kullanılarak üretilen refrakter malzemelere ait % açık gözenek ve yoğunluk değerleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Sonuçlara göre, ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında 4140 ve 1050 kodlu HDAK içerikli refrakter malzemeler ile %5 oranında 2083 kodlu HDAK içeren şamot refrakter malzemelerinin yoğunluk değerleri katkısız malzemedeki yüksek olup, katkı miktarı bu değerlerden daha fazla olduğunda, yoğunluk değeri katkısız malzemeye göre azalmaktadır. Zirkon varlığı yoğunlaşmayı artırmış ve böylece mekanik özelliklerin artmasında önemli bir faktör olarak kabul edilen gözenekliliği önemli ölçüde azaltmıştır (Aksel, 2003a). Refrakterlerde zirkon ilavesi ile ilgili çalışmalara bakıldığında, zirkon ilavesi ile hazırlanan numunelerin yoğunluk değerlerinin artan zirkon ilavesiyle, zirkonun ana yapıdan daha yoğun olması sebebiyle ( $d_{\text{zirkon}}:4,7 \text{ g/cm}^3$ ) arttığı gözlemlenmiştir (Ceylantekin ve Aksel, 2010; Meng vd., 2016). Şamot refraktere zirkon ilavesinin, zirkon mineralinin şamottan daha yoğun olmasından dolayı yoğunlukta artışa sebep olduğu ve termal özelliklerinin de iyileştiği belirlenmiştir (Xiang vd., 2016). Toz haline getirilen HDAK ile gözeneklerin dolması, HDAK içerisinde daha yoğun olan zirkon mineralinin ( $4,7 \text{ g/cm}^3$ ) refraktere katılması ile % açık gözenek değerlerinin azaldığı ve yoğunluğun arttığı, HDAK miktarının artması ile mikroçatlak miktarının ve gözeneklerin artması, farklı sinterlenme davranışlarına bağlı olarak HDAK ile refrakter tanelerin ara yüzeylerinde oluşan zayıf bağlanmalar sebebi ile yoğunluğun azaldığı düşünülmüştür (Bahtli ve Bostanci, 2020).



(a)



(b)

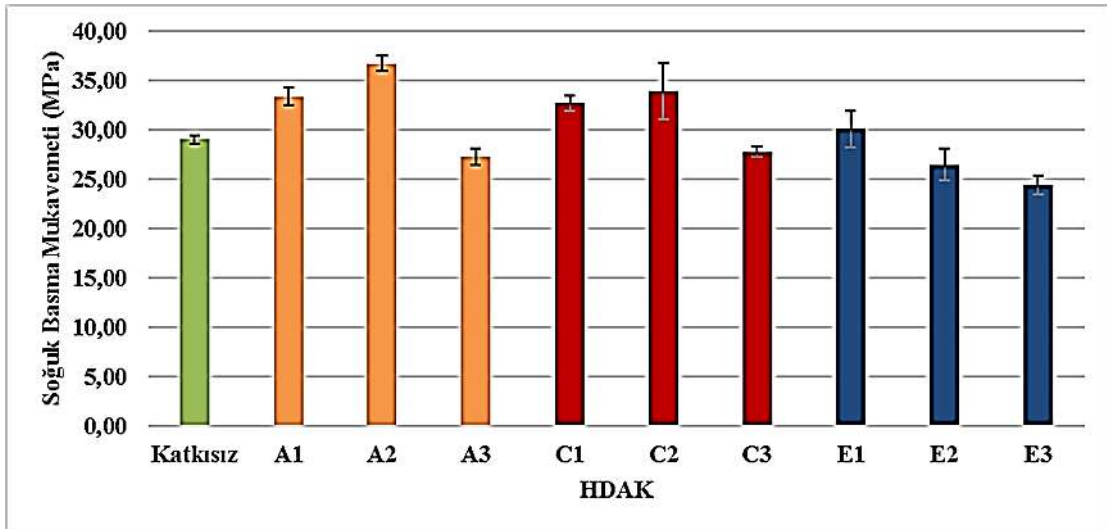
Şekil 4. 3. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) çelik hassas döküm atık kumu kullanılarak üretilen şamot refrakter kompozisyonlara ait a) % açık gözenek, b) yoğunluk grafiği

#### 4.4. 4140, 1050 ve 2083 Kodlu Çelik Hassas Döküm Atık Kumu ile Üretilen

##### Şamot Refrakter Malzemelerin Mekanik Testlerinin Sonuçları

##### 4.4.1. Soğuk Basma Mukavemeti Sonuçları

Üretimi yapılan katkısız ve 4140, 1050 ve 2083 malzeme numaralı çelik hassas döküm kumu atıklarının kullanıldığı şamot refrakter kompozisyonlara ait soğuk basma mukavemeti değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4. 4. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait soğuk basma mukavemeti grafiği

Soğuk basma mukavemeti sonuçlarına göre, ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında 4140 HDAK, 1050 HDAK ve %5 oranında 2083 HDAK içeren şamot malzemelerinin soğuk basma mukavemet değerleri katkısız malzemedan daha yüksek iken; bu değerlerden daha fazla özellikle %20 HDAK ilavesi ile üretilen şamot refrakterlerin SBM değerinde bir miktar düşüş gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar yoğunluk tayininde de elde edilmiştir. Yoğunluk artışı ile SBM değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Yoğunluk değerinin SBM üzerine etkili olduğu belirlenmiştir.

HDAK 4140, HDAK 1050 ve HDAK 2083 girdisi ile şamot refrakterde  $Al_2O_3$  miktarının Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi bir miktar azaldığı,  $Fe_2O_3$  ile  $TiO_2$  oranının ise bir miktar arttığı görülmektedir. Ayrıca  $ZrO_2$  miktarı da sırası ile 4140, 1050 ve 2083 kodlu HDAK ilavelerinde azalmaktadır. Bu içeriklerin de fiziksel ve mekanik özelliklerde elde edilen bulgulara etken olduğu düşünülmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde, zirkon ilavesinin yoğunluğu artırdığı ve açık gözeneği düşürdüğü gözlemlenmiştir. Artan zirkon ilavesinin soğuk basma mukavemetini de artırdığı gözlemlenmiştir (Meng vd., 2016).

Zirkon tozunun katılması, oda sıcaklığında mekanik mukavemet bakımından beş kat artışa yol açmaktadır (Aksel vd., 2003). Alümina-silika sistemlerinin incelendiği çalışmada, mullit fazının seramik bünyelerde mukavemet sağladığı belirtilmiştir (Michel vd., 1990).

Zirkon ilavesinin MgO-Spinel malzemeye göre genişleme katsayısı farkı ile matris malzemede mikroçatlaklar oluşturma ve yoğunlaşmaya katkı sağlama etkilerine sahip olduğu bilinmektedir (Ceylantekin, 2009).

Mullit, yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılığını ve mekanik özelliklerini (sürünme dayanımı) büyük oranda koruyabilen seramiklerden biri olduğundan, özellikle yüksek sıcaklık (refrakter) uygulamaları için potansiyel matris malzeme olarak dikkat çekmektedir. Mullit ayrıca düşük ısıl genişleme katsayısı ( $\alpha$ ) nedeniyle, ısıl şok dayanımı yüksek malzemeden biridir (Tonbaktepe, 2019). Bu durum gerek atık kumda bulunan (Şekil 4.1) gerekse üretim sonrası malzemede bulunan (Şekil 4.2) mullit varlığının mekanik özelliklere olumlu etkisi olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4. 4.** Katkısız, %5, %10 ve %20 HDAK 4140 ve %5, %10 ve %20 HDAK 1050 ve %5, %10 ve %20 HDAK 2083 katkılı reçetelerin kimyasal analizi

	Katkısız	%5 HDAK 4140	%10 HDAK 4140	%20 HDAK 4140	%5 HDAK 1050	%10 HDAK 1050	%20 HDAK 1050	%5 HDAK 2083	%10 HDAK 2083	%20 HDAK 2083
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,41	44,919	44,428	43,441	45,156	44,903	44,398	45,030	44,651	43,897
SiO <sub>2</sub>	50,24	49,788	49,326	48,401	49,876	49,505	48,764	50,211	50,180	50,113
ZrO <sub>2</sub>	0,03	0,770	1,512	2,991	0,428	0,824	1,616	0,221	0,410	0,787
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,012	0,015	0,019	0,011	0,013	0,017	0,012	0,014	0,019
MnO	0,01	0,012	0,017	0,024	0,01	0,012	0,016	0,009	0,011	0,014
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	2,176	2,259	2,427	2,176	2,258	2,421	2,167	2,238	2,381
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,006	0,007	0,010	0,004	0,005	0,006	0,005	0,005	0,006
NiO	0,00	0,004	0,005	0,006	0,004	0,004	0,005	0,004	0,005	0,006
CuO	0,00	0,004	0,005	0,008	0,003	0,004	0,006	0,003	0,004	0,006
CaO	0,27	0,269	0,270	0,273	0,280	0,293	0,319	0,288	0,308	0,349
TiO <sub>2</sub>	1,93	2,040	2,156	2,400	2,052	2,179	2,432	2,050	2,174	2,422

Şamot refrakter alüminasilikat esaslı olup alümina miktarı şamot refrakter malzemesinin mukavemetine doğrudan etki etmektedir. SiO<sub>2</sub> malzemesinde (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> tetrahedralleri köşelerden zayıf bağlıdır, dolayısı ile alüminadan daha zayıf bağ mukavemetine sahiptir (Tm: SiO<sub>2</sub>: 1710°C, Tm: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2030°C) (Bahtli ve Bostanci, 2019).

Yapılan bir başka çalışmada, 3:2 mullit kompozisyonuna yaklaşmak için silimanit grubu minerallere yapılan boksit ilavesi, alümina oranını artırmakta fakat sisteme TiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> girdiği için refrakterlik olumsuz yönde etkilenmektedir. Refrakterlerde bağlayıcı faz için kullanılacak hammaddelerde alkali, toprak alkali oksitlerin ve demir oksit içeren bileşiklerin (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mümkün oldukça düşük seviyede olması arzu edilir. Bu tip oksitlerin miktarının yüksek olması yük altında refrakterlik,

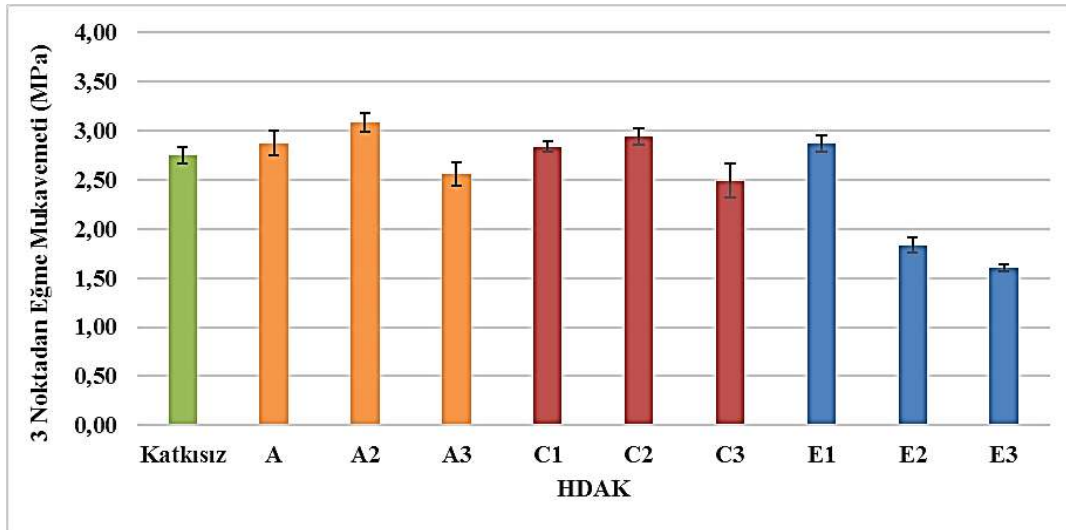
yüksek sıcaklıkta eğme mukavemeti-HMOR gibi yüksek sıcaklık refrakterlik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Başpınar, 2005).

Tane sınırlarındaki safsızlıklar (inklüzyon fazlar), mullitin yüksek sıcaklık, mekanik (sünme) ve refrakterlik özelliklerini oldukça olumsuz etkilerler (Başpınar, 2005; Conville vd., 1998). Çoğu zaman bünyelerinde özellikle  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  gibi alkali ve toprak alkali metal oksitler,  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  gibi geçiş metali oksitleri içerirler (Tonbaktepe, 2019).

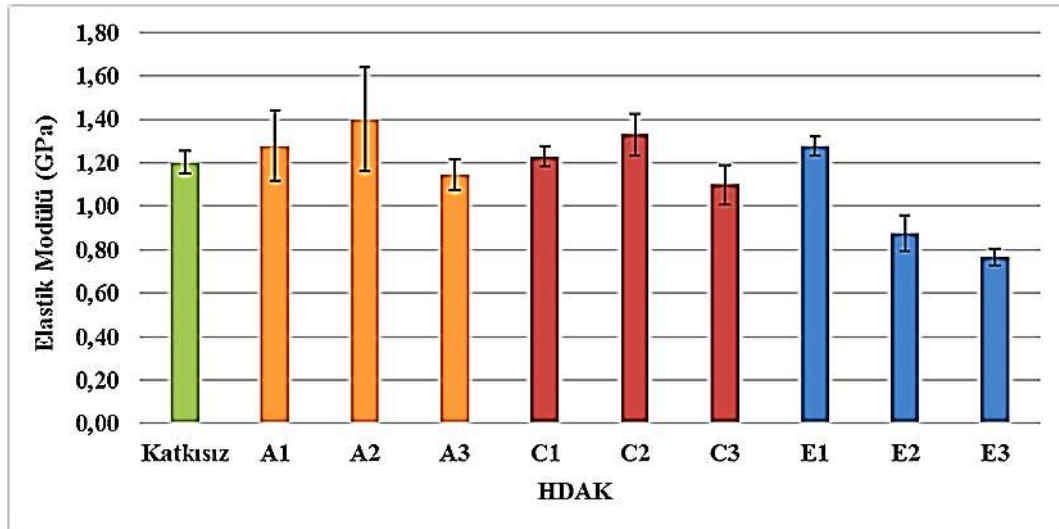
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, hassas döküm atık kumundan gelen ve şamot refrakter reçete kompozisyonunda artan  $Fe_2O_3$  ve  $TiO_2$  yüzdelerinin, üretilen şamot refrakterinin mukavemetine olumsuz etki ettiği düşünülmektedir.

#### 4.4.2. 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları

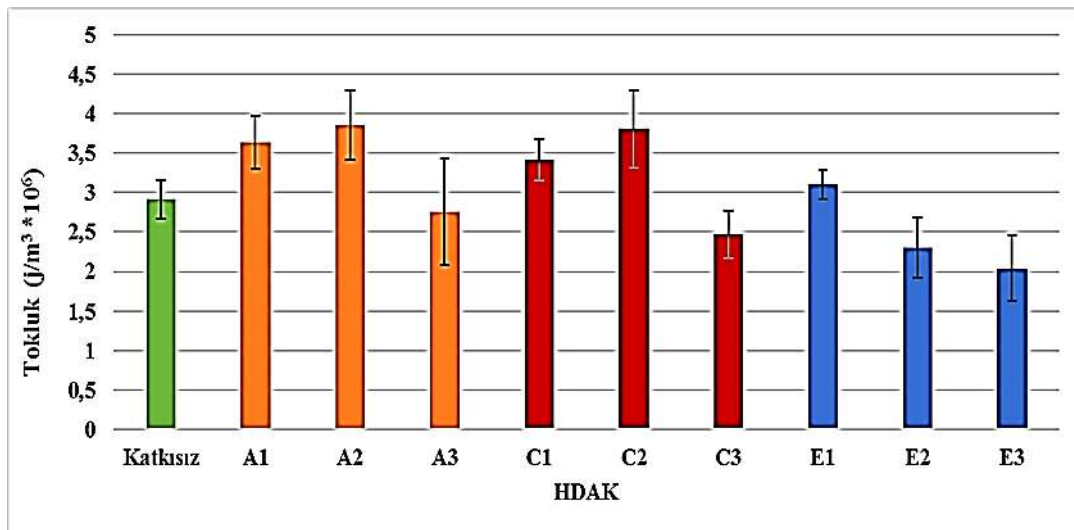
25mm x 25mm x 150mm (en x boy x yükseklik) kare prizma şeklinde üretilen ve sinterlenen her bir kompozisyon için 3 noktadan eğme testi sonuçları Şekil 4.5-4.7'de verilmiştir.



Şekil 4. 5. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait 3 nokta eğme mukavemeti grafiği



Şekil 4. 6. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait elastik modül grafiği



Şekil 4. 7. Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait tokluk grafiği

3 noktadan eğme testi ile belirlenen mukavemet, elastik modülü ile tokluk değerleri SBM testi sonuçlarına benzer çıkmıştır. Özellikle %5 ve %10 oranlarında HDAK 4140, HDAK 1050 ve %5 oranında HDAK 2083 ilavesi ile üretilen şamot refrakterler için zirkon ilavesi ile yoğunluk ve mukavemet artmıştır. Ayrıca zirkon tanelerinin varlığı ile tokluk ve elastik modülü değerleri de artmıştır. Zirkonya-mullit kompozitlerinin mullite göre daha iyi korozyon direncine, mukavemete ve tokluğa sahip olduğunu ve bu kompozitlerin özellikle cam fırınlarında kullanılan önemli seramik malzemeler olduğu bildirilmiştir (Biswas ve Chaudhuri, 1999). Ayrıca, alümina-zirkonya

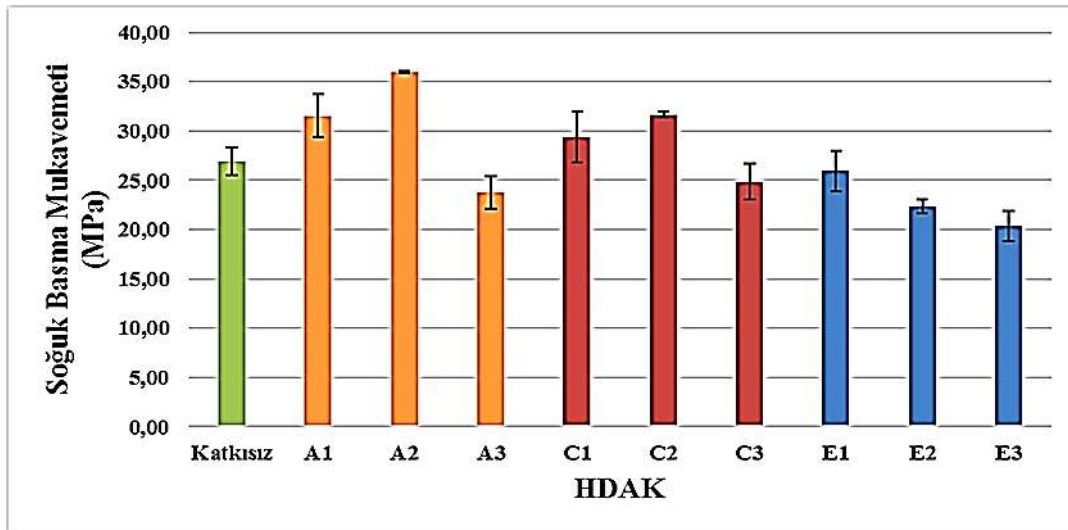
kompozitlerinin yüksek mukavemet, tokluk, aşınma ve termal şok direncine sahip olduğu bildirilmiştir (Biswas ve Chaudhuri, 1999; Chandra vd., 2013).

Burada, malzemenin bağ mukavemetinin de artmasının etkili olduğu; ancak daha yüksek oranda HDAK ilavesi ile gözenek miktarı ve mikroçatlakların artması ve bağ mukavemetinin de azalması ile mekanik özelliklerin azaldığı düşünülmüştür.

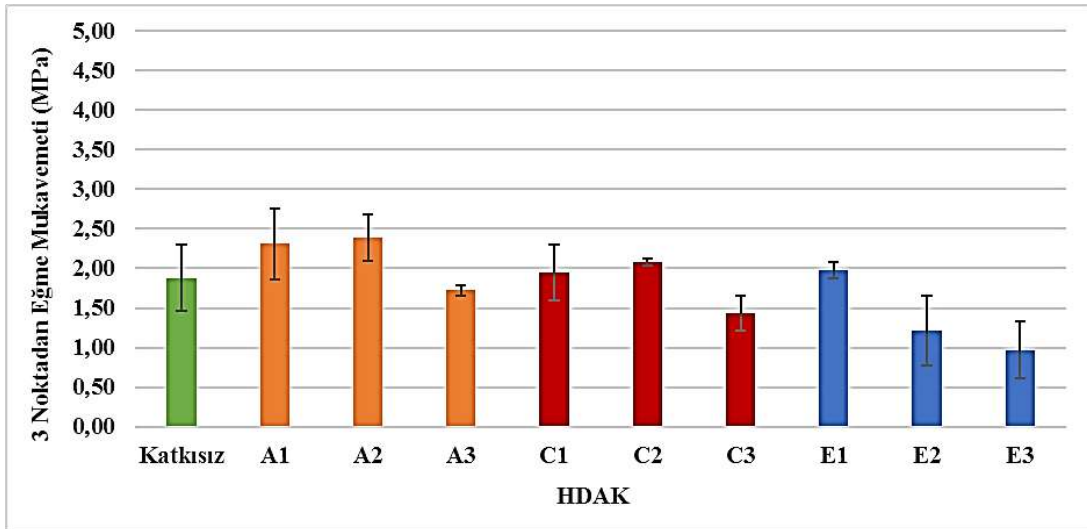
HDAK ilavelerini kendi içinde değerlendirdiğimizde de, zirkon içeriğinin artması ile daha yüksek fiziksel ve mekanik özelliklerin elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

#### 4.5. Isıl Şok Testi Sonuçları

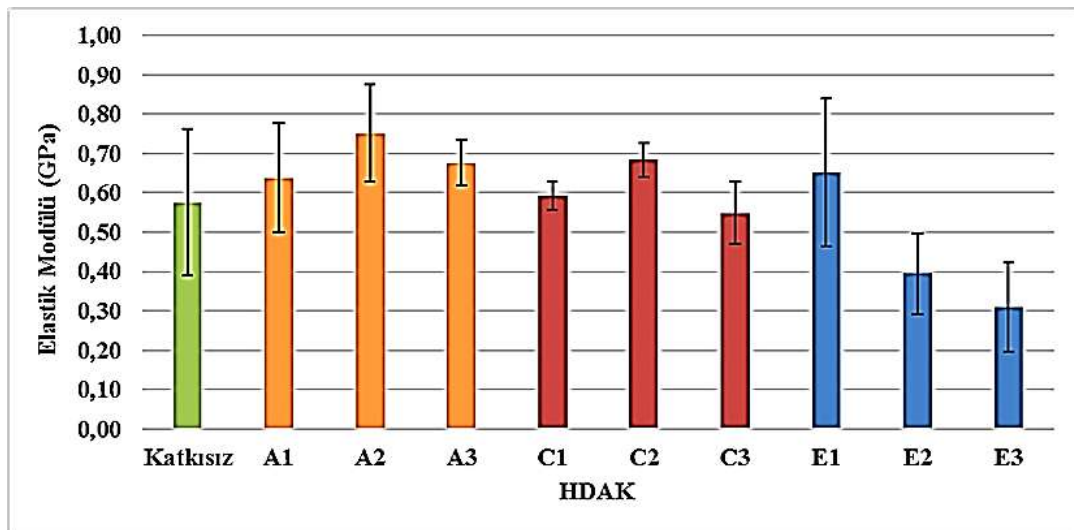
Isıl şok testleri sonrasında mekanik testleri yapılan şamot refrakter kompozisyonların SBM değerleri (Şekil 4.8), 3 noktadan eğme mukavemeti (Şekil 4.9), elastik modül (Şekil 4.10) ve tokluk (Şekil 4.11) değerleri verilmiştir. Daha sonra ısıl şok sonrası elde edilen soğuk basma ve 3 noktadan eğme mukavemeti değerleri, ısıl şok öncesi mukavemet değerleri ile oranlanarak mukavemet oranları belirlenmiştir (Şekil 4.12). Mukavemet oranı, malzemenin ısıl şok sonrası % ne kadar mukavemetini koruyabildiğini göstermektedir. SBM ile 3 noktadan eğme testi ile belirlenen mukavemet, elastik modül ile tokluk değerleri için ısıl şok testleri öncesi mekanik test sonuçlarına benzer sonuçlar gözlenmiştir. Genel olarak tüm kompozisyonların ısıl şok sonrası mekanik özelliklerinin azaldığı görülmektedir. Önceden mevcut olan çatlaklar ile ısıl şok sonrası yeni oluşan çatlakların mukavemet değerlerini azalttığı düşünülmektedir.



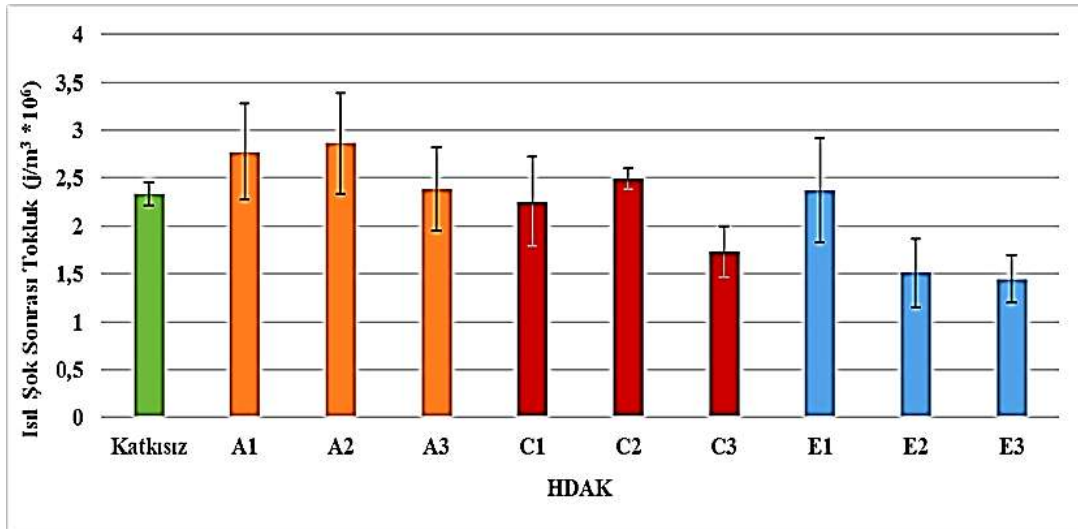
Şekil 4. 8. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait soğuk basma mukavemeti grafiği



Şekil 4. 9. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait 3 nokta eğme mukavemeti grafiği

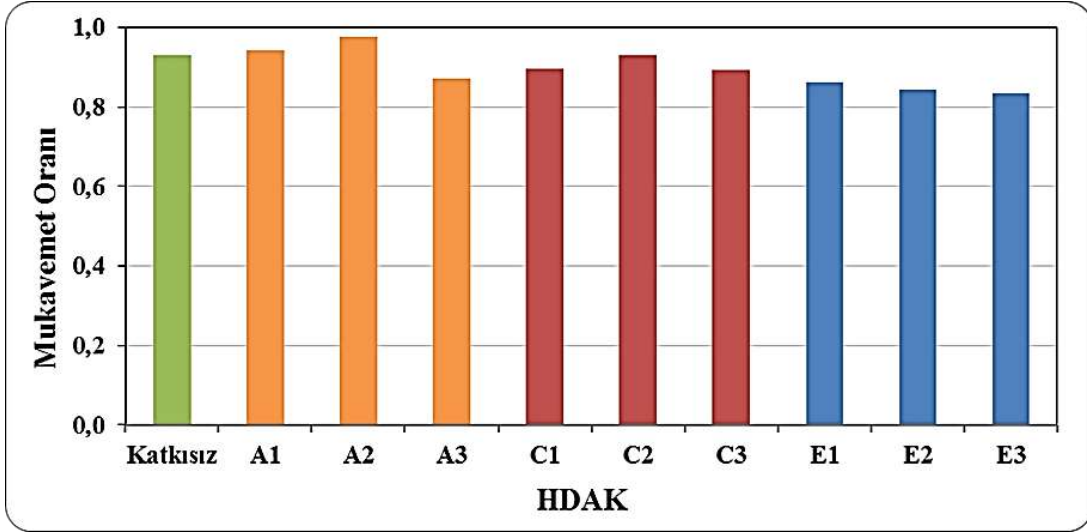


Şekil 4. 10. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait elastik modül grafiği

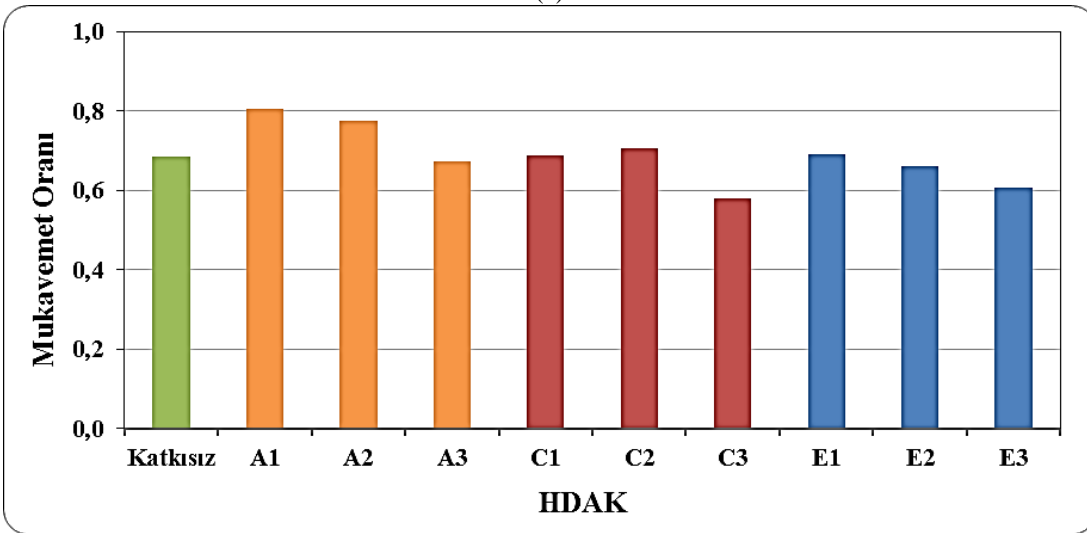


Şekil 4. 11. Isıl şok sonrası katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait tokluk grafiği

Isıl şok direnci tespit etmekte kullanılan yaygın metodlardan birisi de, malzeme ısıl şoka maruz kaldıktan sonra kaybedilen veya korunan mukavemet değerlerinin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmesidir. Bu da “mukavemet oranı” olarak tanımlanmaktadır. Mukavemet oranı; ısıl şok sonrası elde edilen mukavemet değerlerinin, ısıl şok öncesi başlangıç değerlerine bölünmesiyle ifade edilmektedir (Uğur, 2010).



(a)



(b)

**Şekil 4. 12.** Katkısız, 4140(A), 1050(C) ve 2083(E) malzeme numaralı hassas döküm kumu atığı kullanılarak üretilen kompozisyonlara ait mukavemet oranı grafiği a) SBM ve b) 3 Nokta eğme mukavemeti

Soğuk basma testi Mukavemet oranlarının genel olarak katkısız malzemenin değerine yakın olduğu görülmektedir. Zirkon miktarı en yüksek olan 4140 kodlu malzemede oranın, katkısız malzemeye göre biraz daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Isıl şok sonrası kırılmaların, tane içi ve taneler arası olmasından dolayı katkısızla göre yüksek mukavemet oranına sahip olduğu düşünülmektedir. Atık girdili olanların değerinin yüksek çıkmasının sebebinin, ısıl şok sonrasındaki kırılma tipinde meydana gelen dönüşümden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3 nokta eğme mukavemet oranı incelendiğinde ise %20 katkılı olanlar katkısızla yakın değerde çıkarken genel olarak %5 ve %10 katkılı olanlar katkısızdan çok az yüksek

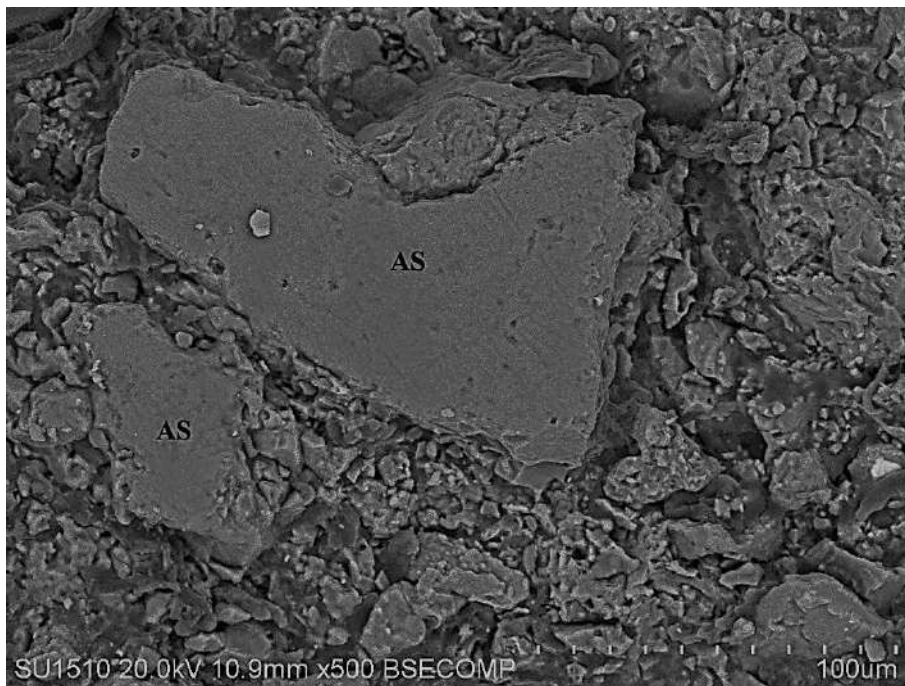
çıkılmaktadır. En iyi oran zirkon miktarı en yüksek olan 4140 kodlu malzemede görülmüştür. Zirkon içeriğinin hem tokluğa hem de ısıl şok direncinde etkin olduğu görülmüştür.

Ayrıca zirkon ilavesinin ısıl şok direncini artırdığına dair veriler elde etmişlerdir (Aksel ve Aksoy, 2012).

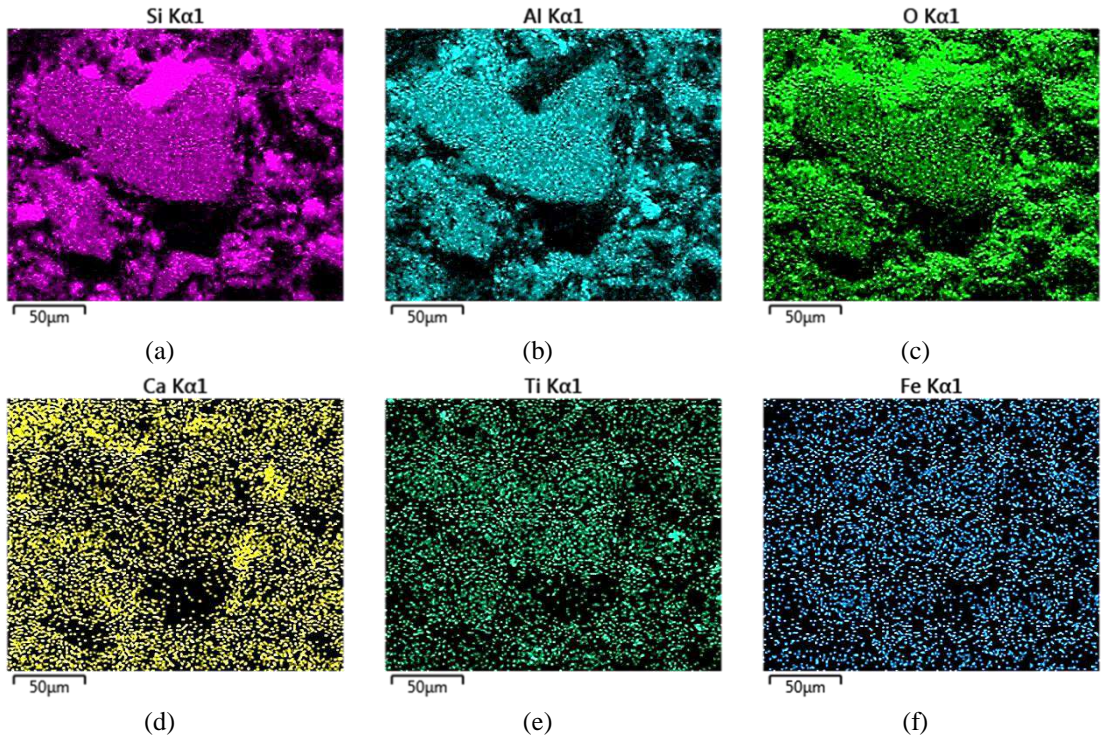
Tane içi ve taneler arası çatlakların bir arada bulunması, daha küçük tane boyutu, mikroçatlak oluşumu ve zirkon içeriği, termal şok testi sonrası mekanik özellikleri ve HDAK katkıları ile üretilen refrakterlerin termal şok dirençlerini etkileyen temel parametrelerdir (Bahtli ve Bostanci, 2019).

#### 4.6. Katkısız ve Hassas Döküm Atık Kumları ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin Mikroyapı Analizleri

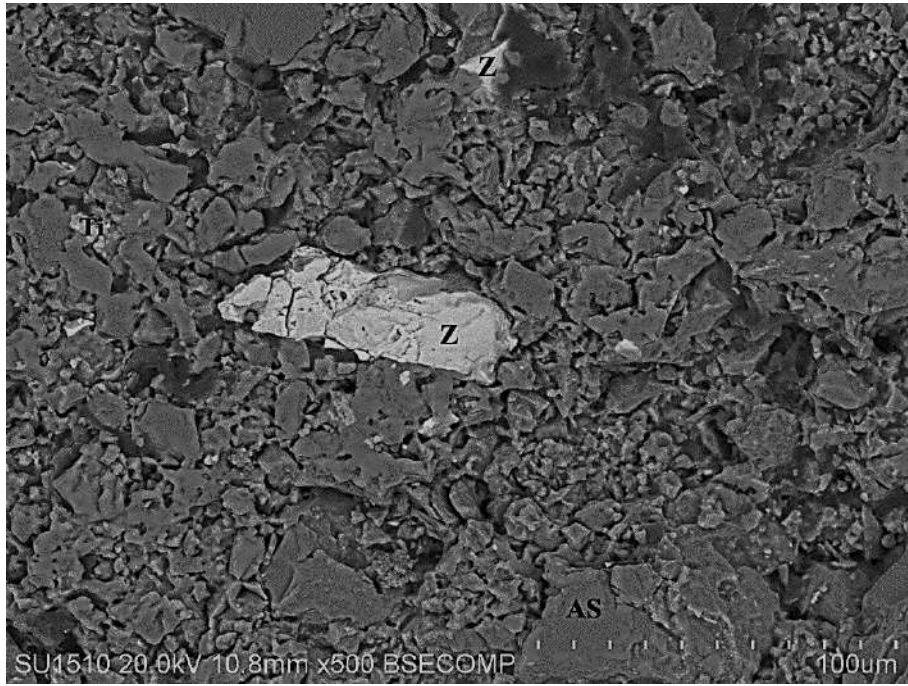
4140, 1050 ve 2083 kodlu HDAK ilavesi ile üretilen şamot refrakterlere ait SEM görüntülerine göre (Şekil 4.13-4.24), gri taneler hem şamottan hem de boksitten gelen alüminasilikat taneler, beyaz taneler zirkon ve siyah alanlar gözenek olarak tanımlanmıştır. Ayrıca HDAK kullanılan refrakter malzemelerde, atık kumdan Fe, Cr ve Co elementlerinin bulunduğu taneler görülmüştür.



Şekil 4. 13. Katkısız şamot refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

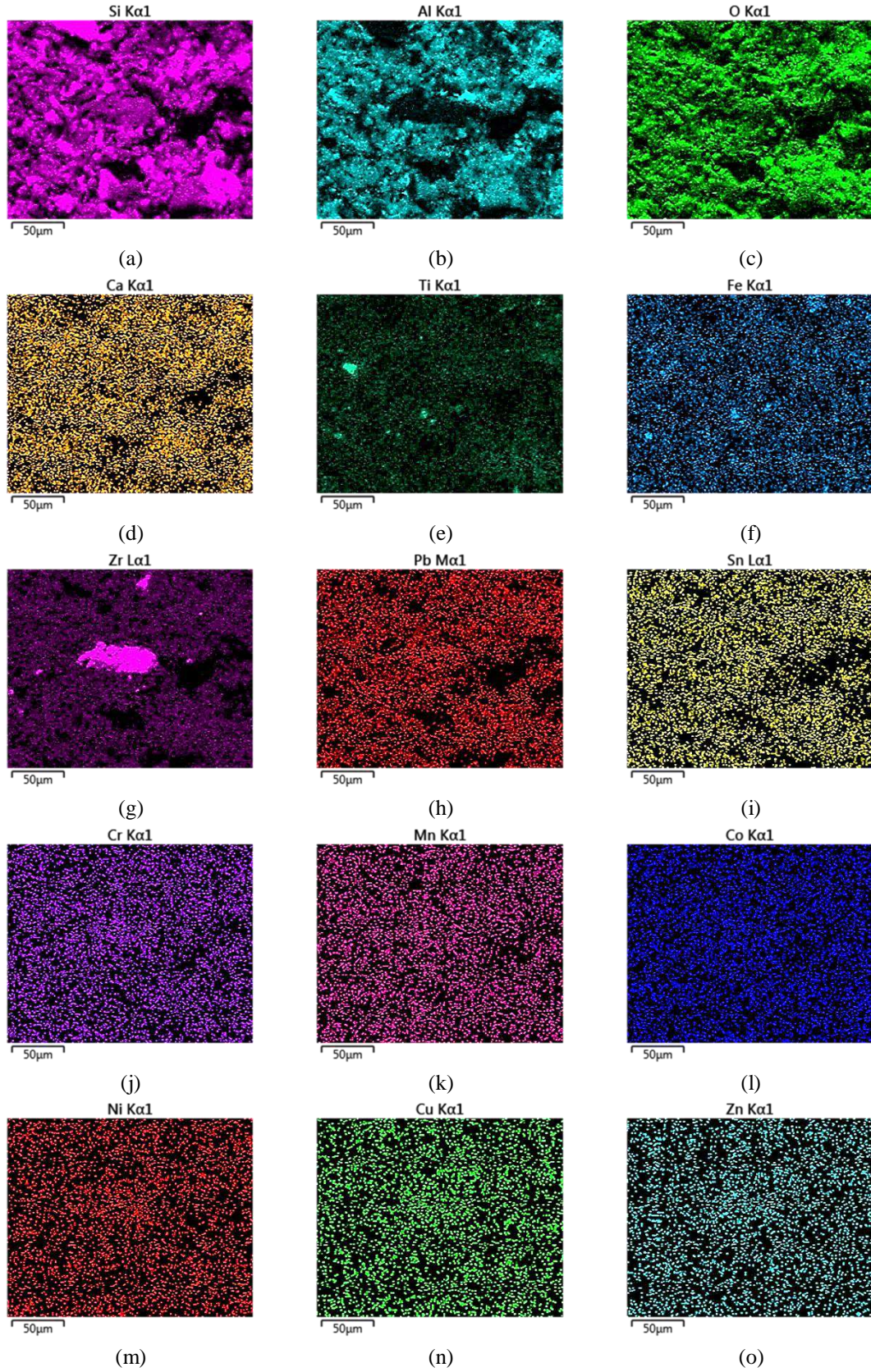


Şekil 4. 14. Katkısız şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe

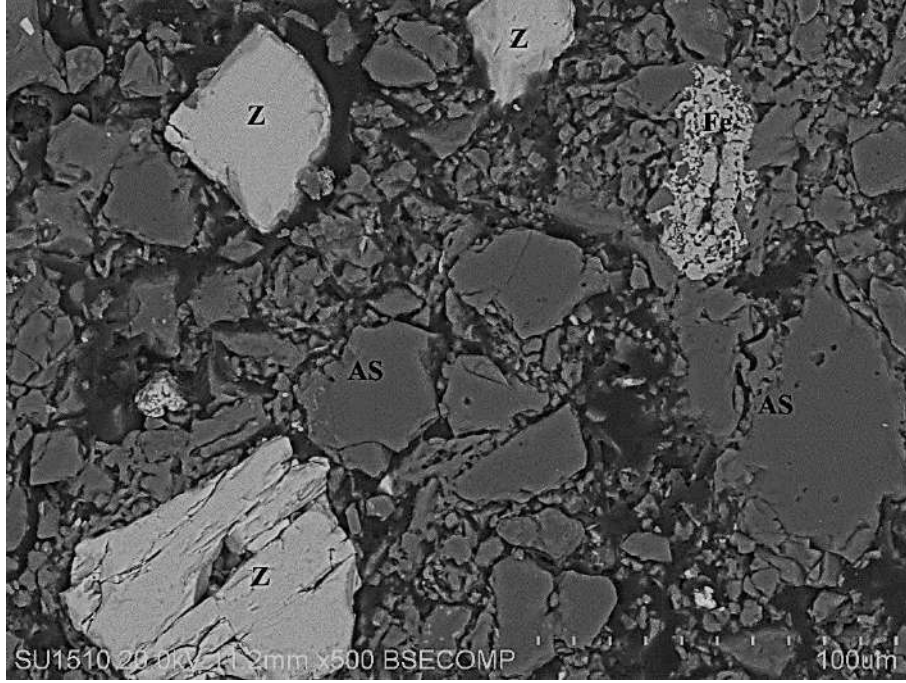


Şekil 4. 15. %10 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

%10 oranında 4140 HDAK ilavesi ile alüminasilikat tanelerinin boyutunun daha küçük olduğu, yapının yoğunlaştığı görülmüştür. Ayrıca yapıda az sayıda ve kısa mikroçatlakların olduğu, bu mikroçatlakların da zirkon tanesinin yanı sıra tokluk artırımını desteklediği düşünülmüştür. Isıl genleşme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklanan ( $\alpha_{\text{mullite}} = \sim 4,5-5,5 \times 10^{-6} \text{ K}$ ,  $\alpha_{\text{t-ZrO}_2} = \sim 9 \times 10^{-6} \text{ K}$ ) (Başpınar, 2005), mikroçatlak oluşumlarının da tokluk artırımını desteklediği düşünülmektedir (Bahtli ve Bostancı, 2019). Ancak atık girdisi arttıkça bu durumun çatlak ilerlemesini engellemek yerine daha büyük çatlaklara sebep olduğu malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz etkilediği düşünülmektedir.



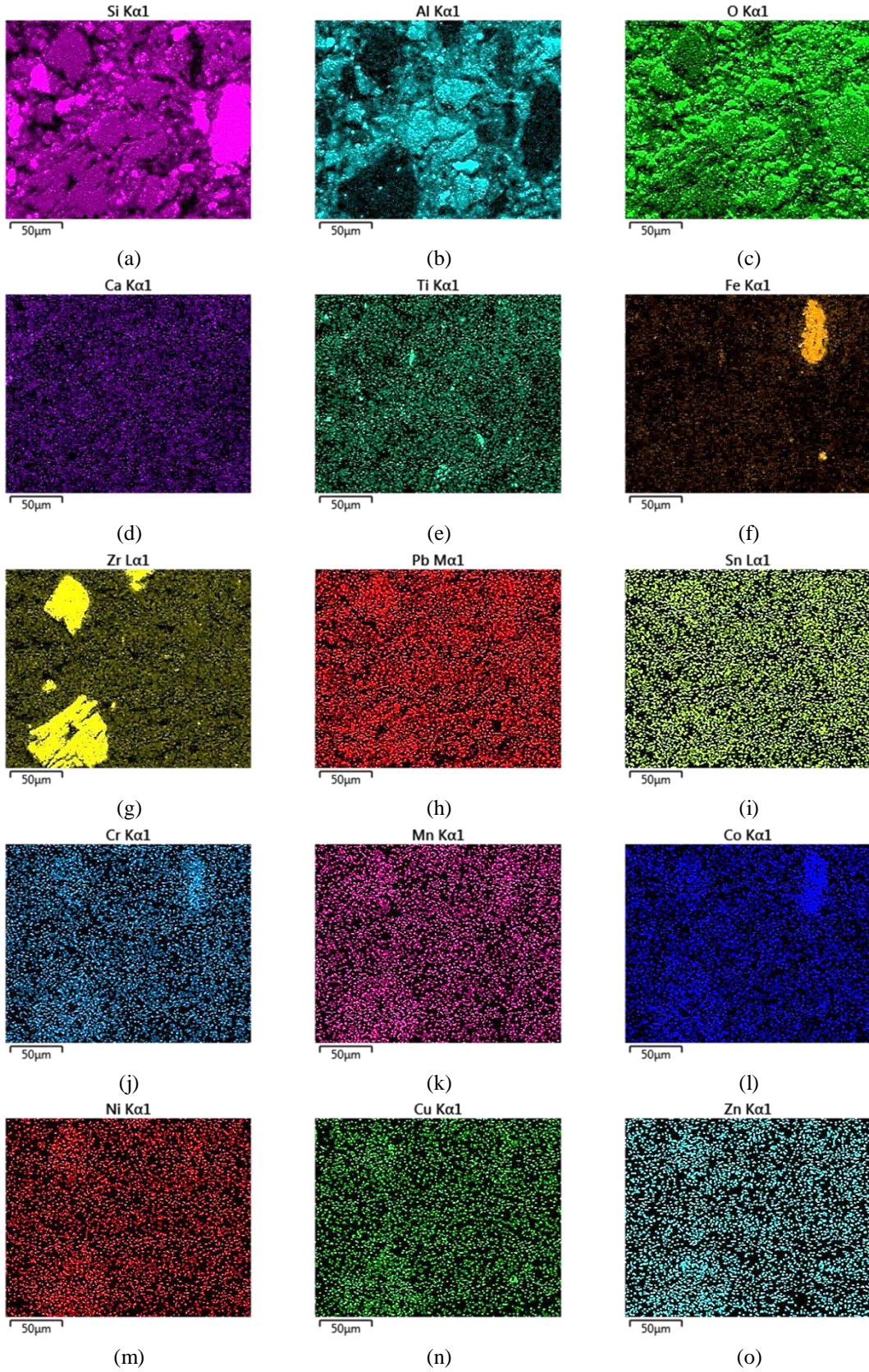
**Şekil 4. 16.** %10 4140 HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn



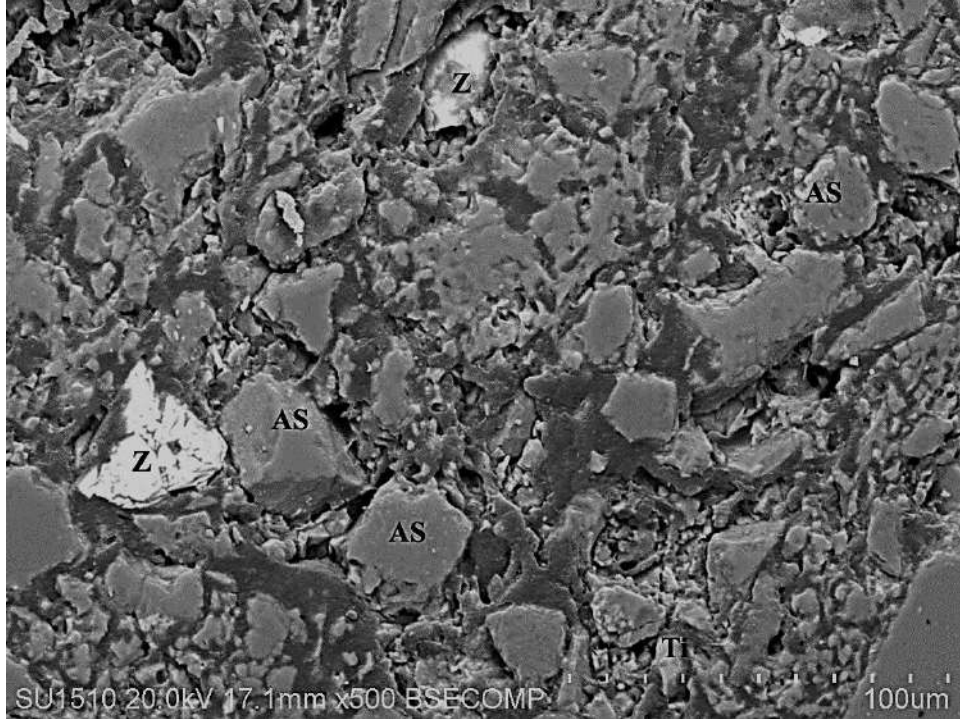
Şekil 4. 17. %20 4140 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

% 20 HDAK eklendiğinde, daha uzun ve derin mikroçatlak oluşumu ve porozite miktarının arttığı görülmüştür. Ayrıca, alüminasilikat tanelerinin büyümesinin engellenemediği gözlemlenmiştir (Şekil 4.17). Özellikle alüminasilikat tanelerinde ve ayrıca  $ZrO_2$  tanelerinde mikroçatlaklar görülmüştür. Yani mikroçatlaklar,  $ZrO_2$  tanelerine ulaştığında önlenememiştir.

Katkısız, %10 4140 HDAK ve %20 4140 HDAK içerikli şamot refrakter malzemelerinde alüminasilikat taneler için ortalama tane boyutu Image-J programından sırasıyla yaklaşık  $55 \mu m$ ,  $32 \mu m$  ve  $52 \mu m$  olarak belirlenmiştir. Daha küçük tanelerin varlığı ile gözeneklerin azaldığı, ince atık taneler, şamot refrakterlerin daha hızlı sinterlenmesine neden olabileceği ve dolayısı ile mekanik ve fiziksel özelliklerinin artmasına sebep olacağı düşünülmüştür (“image j”, 2021).



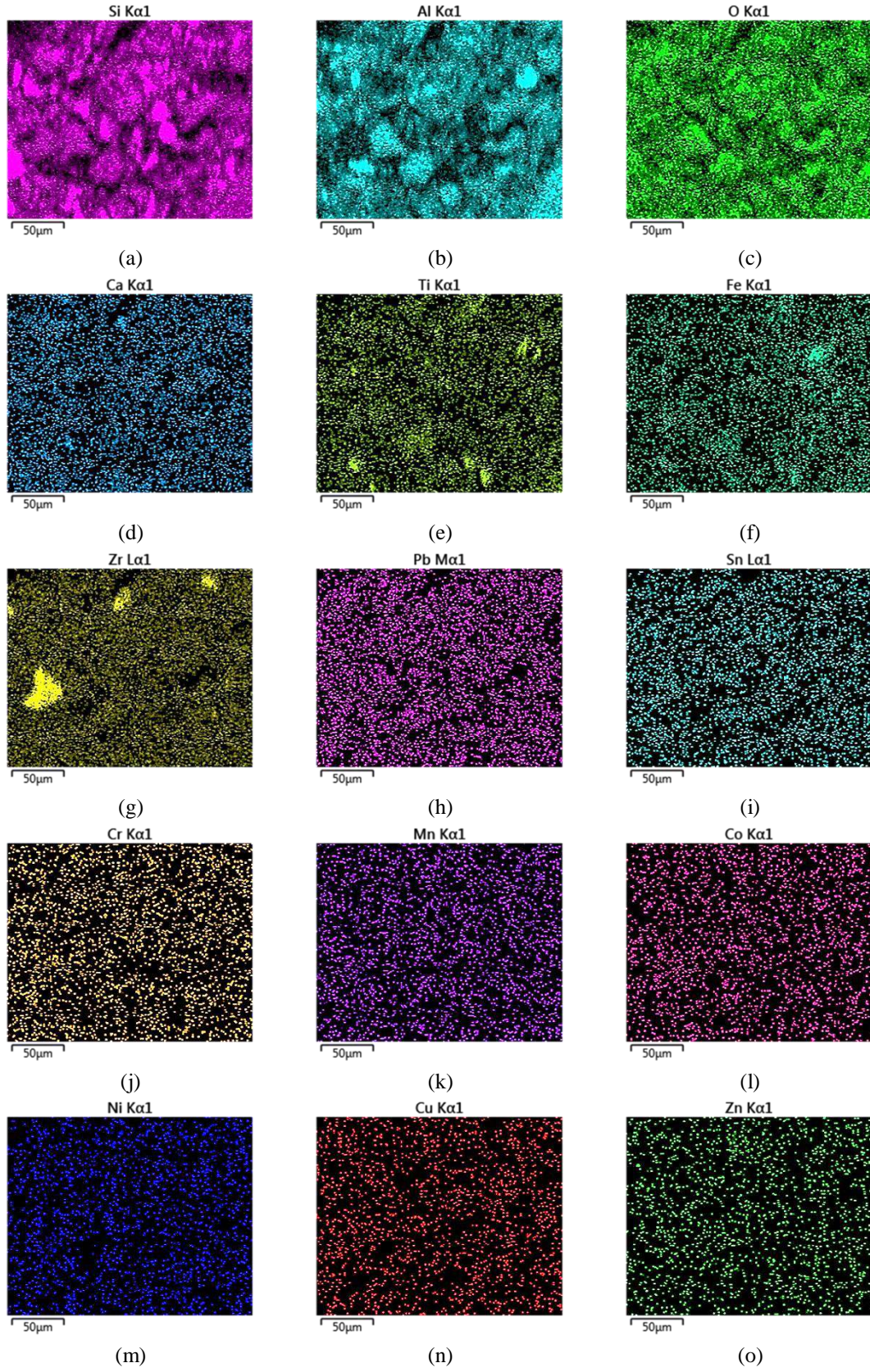
**Şekil 4. 18.** %20 4140 HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn



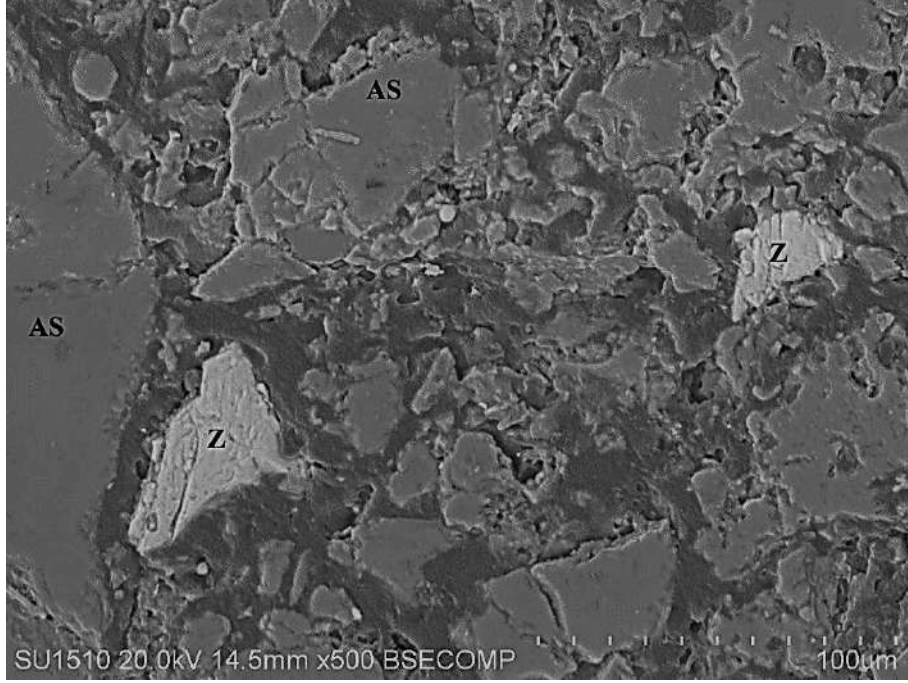
Şekil 4. 19. %10 1050 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

%10 oranında 1050 kodlu HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü Şekil 4.19’da verilmiştir. Görüntü incelendiğinde katkısız malzemeye göre daha küçük tanelerden oluştuğu görülmektedir. %10 1050 HDAK içerikli şamot refrakter malzemede alüminasilikat taneler için ortalama tane boyutu Image-J programından 35  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Katkısız malzemeye göre düşük tane boyutu, zirkon varlığı ile toklaşmanın yanı sıra mikroçatlakların ve gözeneklerin varlığının toklukta artışa sebep olduğu ve bu sebepten dolayı katkısız malzemeye göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu düşünülmektedir.

Zirkon ve alüminasilikat taneler arasında bazı noktalarda güçlü bağlanmalar olduğu gözlenmiş ve bu durum elastik modül değerinin yüksek olmasını açıklamaktadır.



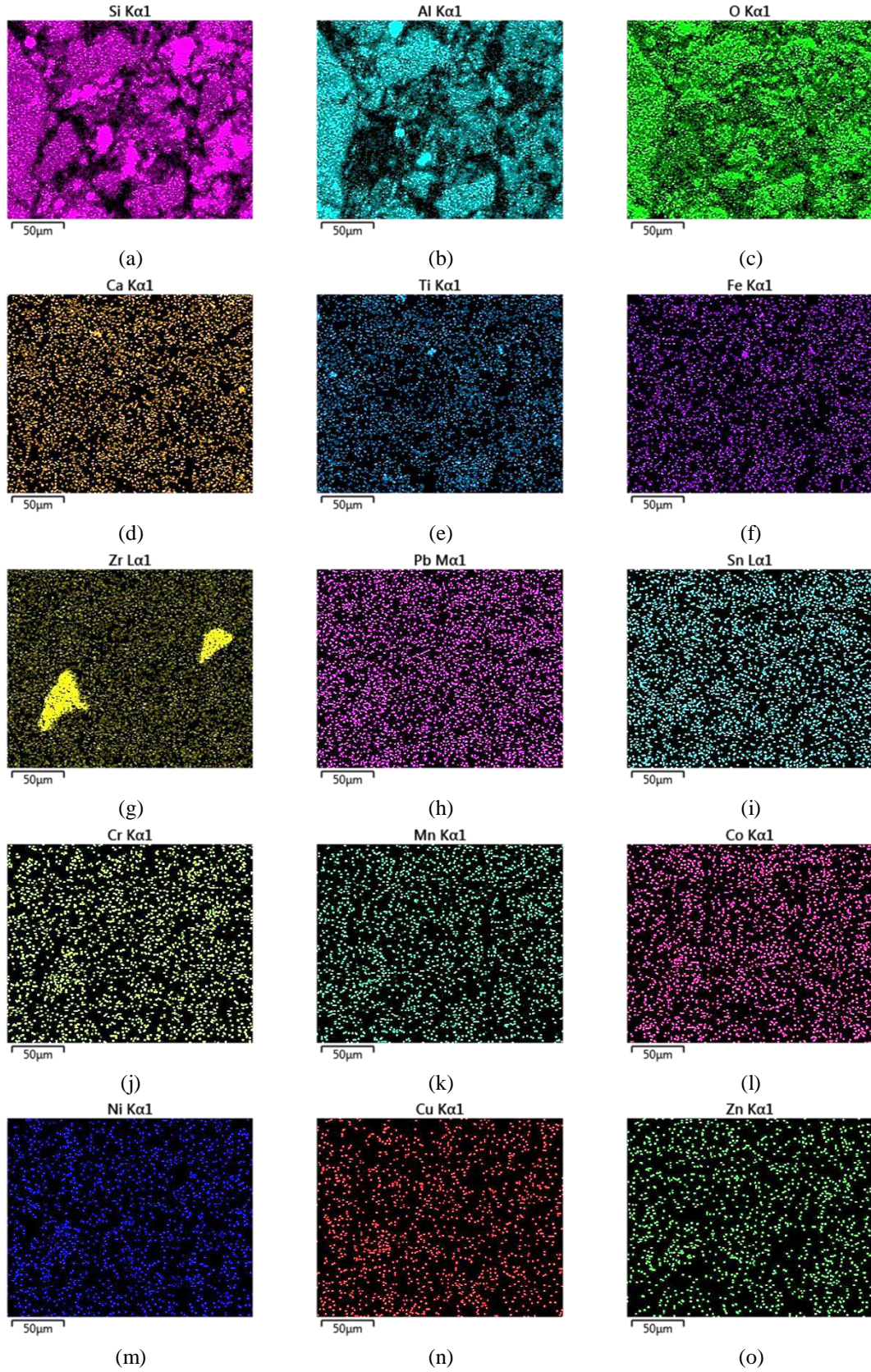
**Şekil 4. 20.** %10 1050 BRV HDAK katkıli şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn



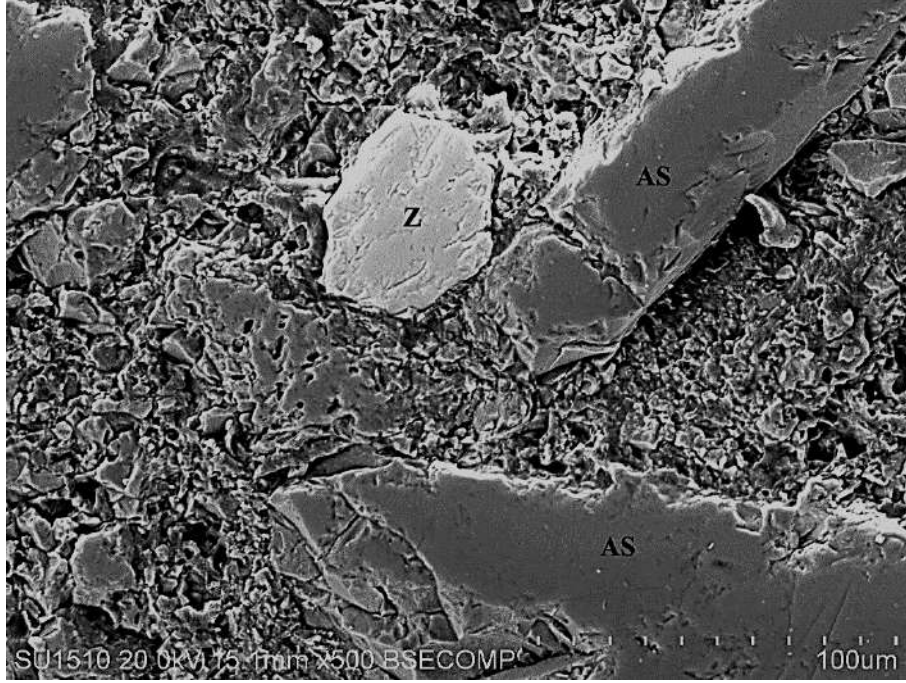
**Şekil 4. 21.** %5 2083 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

%5 katkılı 2083 kodlu malzemenin mikroyapı görüntüsü (Şekil 4.21) incelendiğinde tane büyüklüğünün katkısız malzemenin tane büyüklüğü değerine yakın olduğu görülmektedir. %5 2083 HDAK içerikli şamot refrakter malzemede alüminasilikat taneler için ortalama tane boyutu Image-J programından yaklaşık 54  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Diğer iki katkıyla kıyaslandığında daha büyük tanelere sahip olduğu görülmektedir. Daha iri tane büyüklüğü, 4140 ve 1050 ile kıyaslandığında daha düşük mekanik özelliklerin elde edilmesini desteklemektedir.

Yoğun bir yapının oluşmasının yanında zirkon varlığı ve mikroçatlakların etkisiyle katkısız malzemeye göre mekanik özelliklerde artış meydana gelmiştir.

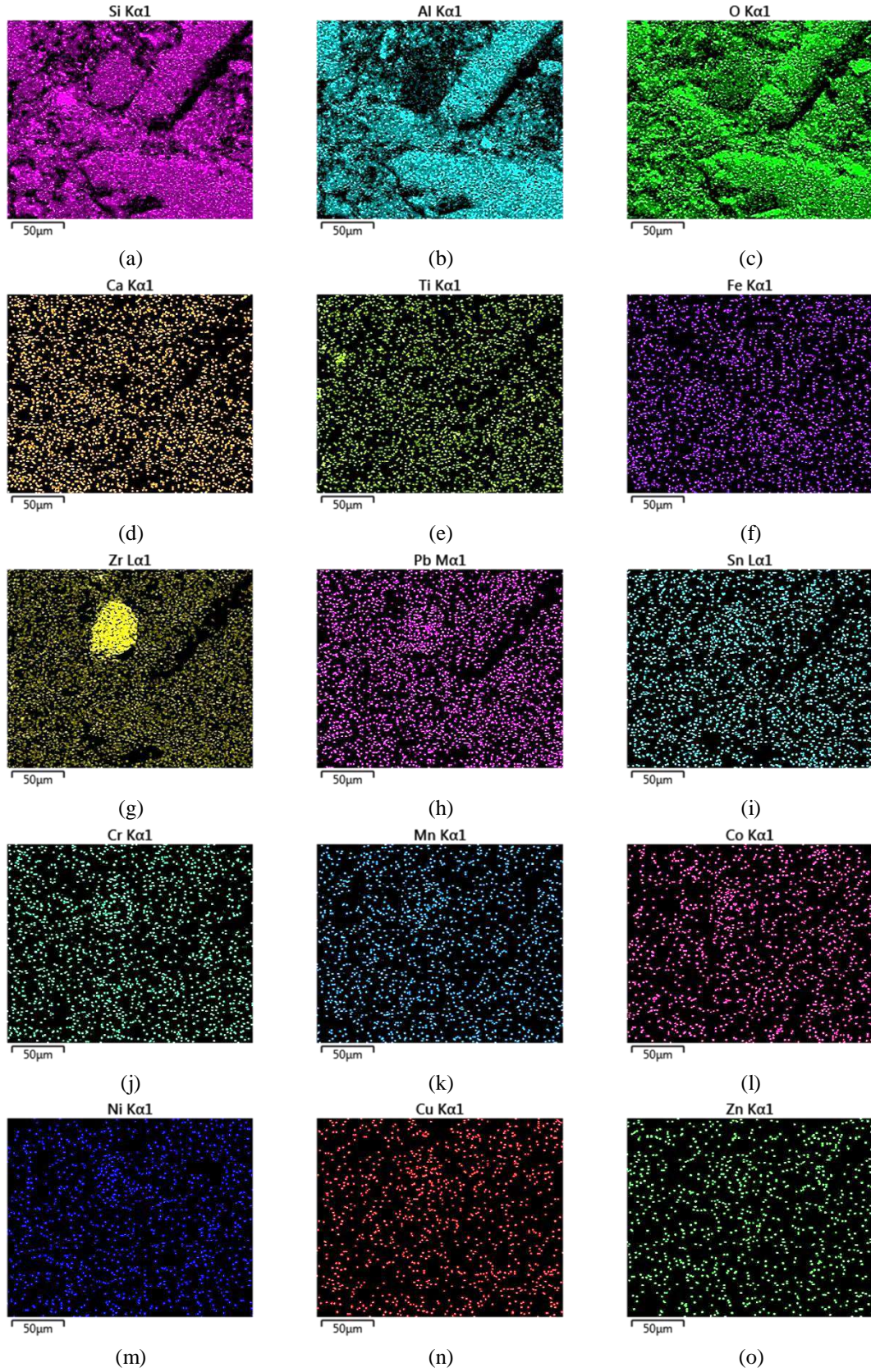


**Şekil 4. 22.** %5 2083 HDAK katkıli şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn



Şekil 4. 23. %10 2083 HDAK katkılı refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

Şekil 4.23'te %10 katkılı 2083 kodlu malzemenin mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Daha iri tanelerin olduğu image j programı ile ölçülerek 59  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmış, derin çatlakların meydana geldiği görülmüş ve yüksek miktardaki porozitenin etkisiyle mekanik özelliklerde düşüş meydana gelmiştir.



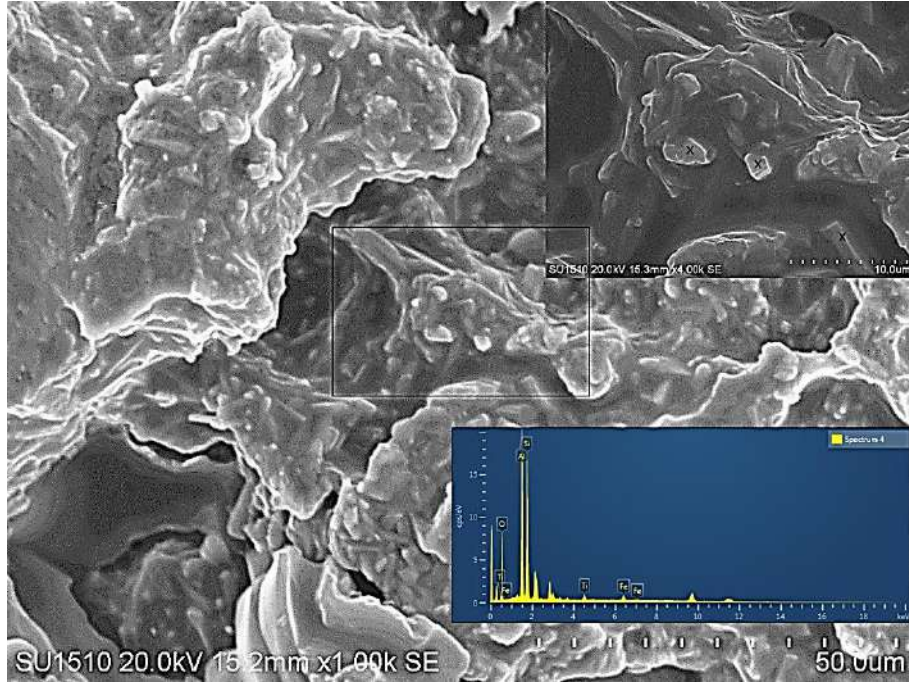
**Şekil 4. 24.** %10 2083 HDAK katkılı şamot refrakter malzemesinin renkli elemental dağılım görüntüleri, a) Si, b) Al, c) O, d) Ca, e) Ti, f) Fe, g) Zr, h) Pb, i) Sn, j) Cr, k) Mn, l) Co, m) Ni, n) Cu, o) Zn

**Çizelge 4. 5.** Katkısız ve A2 %10 4140, A3 %20 4140, C2 %10 1050, E1 %5 2083 ve E2 %10 2083 kodlu şamot refrakter malzemelere ait EDX analiz sonuçları

	<b>Katkısız</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>C2</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>
O	66,76	71,07	68,1	63,42	68,51	61,16
Al	16,29	9,78	8,33	15,44	14,57	15,06
Si	14,36	13,96	15,28	14,56	11,58	18,22
Fe	0,8	0,94	1,56	1,35	0,88	0,82
Ti	0,81	0,82	0,83	1,27	1,28	0,86
Ca	0,98	0,51	0,35	0,74	0,52	0,4
Cr	-	0,01	0,04	0,08	0,02	0,02
Mn	-	0,02	0	0,06	0,04	0
Co	-	0,1	0,13	0,05	0,45	0
Ni	-	0,03	0,03	0	0	0
Cu	-	0	0	0,01	0	0
Zn	-	0	0	0,04	0,12	0
Sn	-	0	0	0	0	0
Pb	-	0,42	0,53	1,49	0,71	0,73
Zr	-	2,34	4,82	1,49	1,32	2,73

Malzeme içerisinde bulunan elementler EDX yöntemiyle tespit edilmiş olup Çizelge 4.5'te verilmiştir. Atık girdisi ile şamot refrakterde  $Al_2O_3$  miktarının katkısız üretilen şamot refraktere göre bir miktar azaldığı,  $Fe_2O_3$  ile  $TiO_2$  oranının ise bir miktar arttığı görülmektedir. Ayrıca atıkla birlikte  $ZrO_2$  miktarı da artmaktadır. Özellikle %20 HDAK katkısı ile Al miktarının katkısız refrakter malzemesine göre daha fazla azaldığı ve özellikle Fe oranının daha fazla arttığı görülmektedir. Bu durumun fiziksel ve mekanik özelliklerde elde edilen bulgulara etken olduğu düşünülmektedir.

%10 4140 HDAK katkılı malzemeye yapılan SEM analizinde 4000X büyütmeye gidilmiş ve yapı içerisindeki mullit yapısı incelenmiştir (Şekil 4.25). Yapılan analiz sonucunda yapıdaki mullitin birincil mullit olduğu tespit edilmiştir. Yapıda iğnemsî (ikincil) mullit yapısı görülmemiştir.

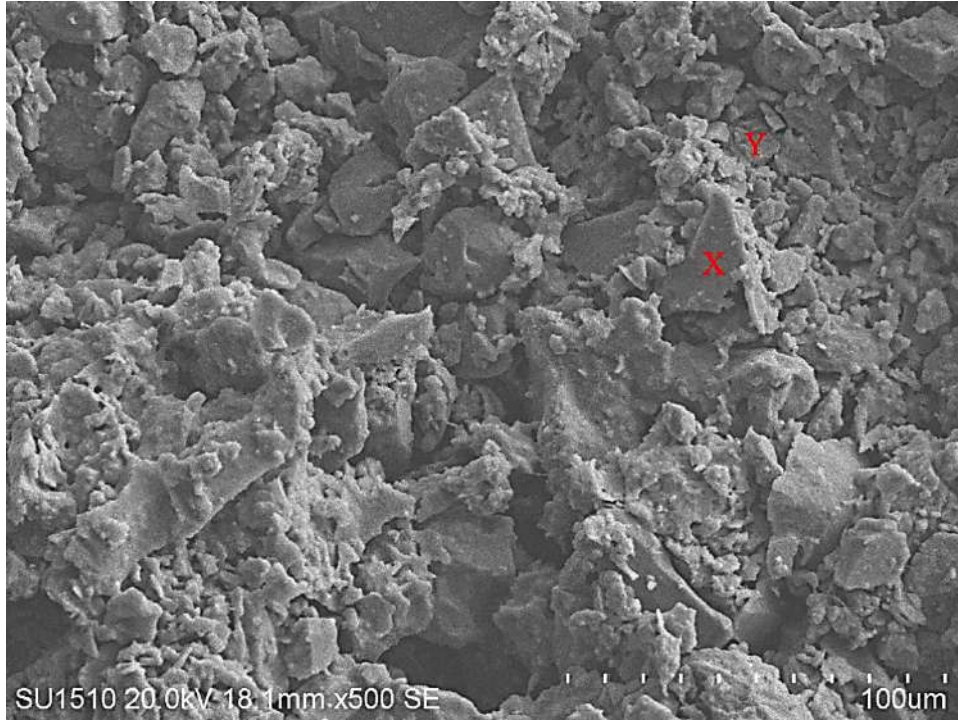


Şekil 4. 25. 4140 kodlu malzemeye ait mullit yapısını gösteren SEM görüntüsü

Kaolinitin ısıtılması ile yaklaşık 1100°C sıcaklıklarda başlayıp 1200°C sıcaklıklarda oluşumunu tamamlayan mullit, birincil mullit olarak adlandırılır. Birincil mullit kristalleri, küp şekle yakın morfolojiye sahiptir.

Yüksek sıcaklıklarda, birincil mullit kristalleri ile birlikte açığa çıkan amorf silika içinde  $Al_2O_3$  taneleri çözünmeye başlar. Camsı faz içindeki  $Al_2O_3$  miktarı yeterli seviyeye geldiğinde ikincil mullit kristalleri oluşur. Bir başka ifadeyle, ikincil mullit oluşumu çözünme ve çökeltme reaksiyonudur. İkincil mullit kristalleri ince uzun prizmatik şekle sahiptir (Lee ve Iqbal, 2001). Bununla beraber, ikincil mullit kristallerin şekli camsı fazın akışkanlığına oldukça bağlıdır. Camsı fazın viskozitesi azaldıkça oluşan ikincil mullitler daha uzun olurlar (Tonbaktepe, 2019).

#### 4.7. Katkısız ve Hassas Döküm Atık Kumları ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin Isıl Şok Öncesi ve Sonrası Kırık Yüzey Analizleri



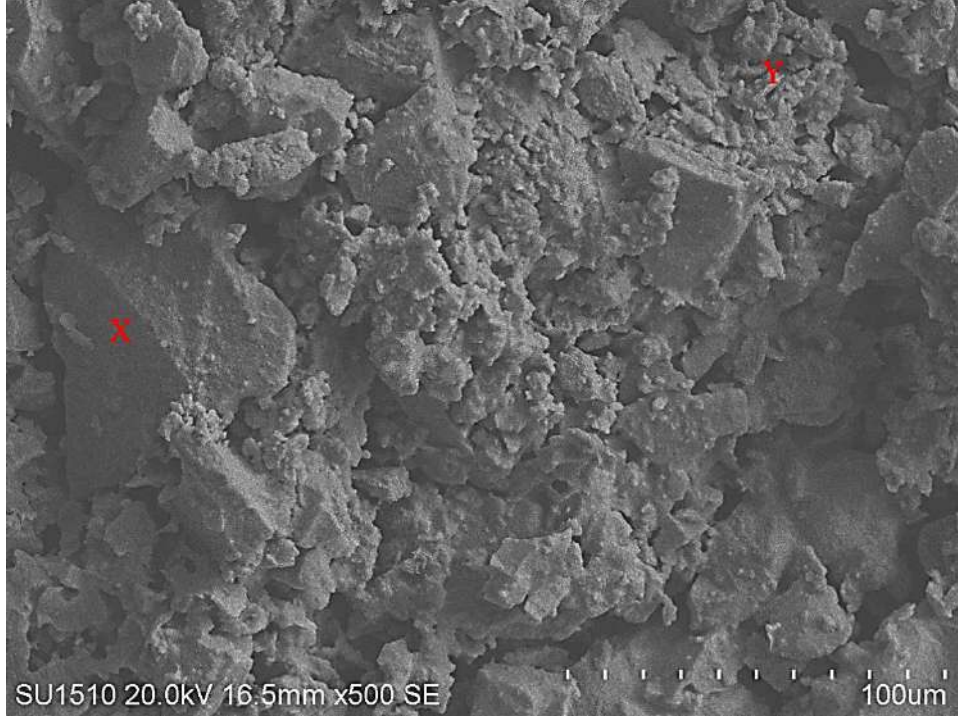
(a)



(b)

Şekil 4. 26. Katkısız şamot refrakter malzemeye ait a) ısı şok öncesi, b) ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası)

Katkısız malzemenin ısıl şok öncesi ve sonrası kırık yüzey analiz görüntüleri incelendiğinde küçük boyutlu tanelerde taneler-arası kırılmaların, iri tanelerde ise tane-içi kırılmaların baskın olduğu gözlenmiştir.

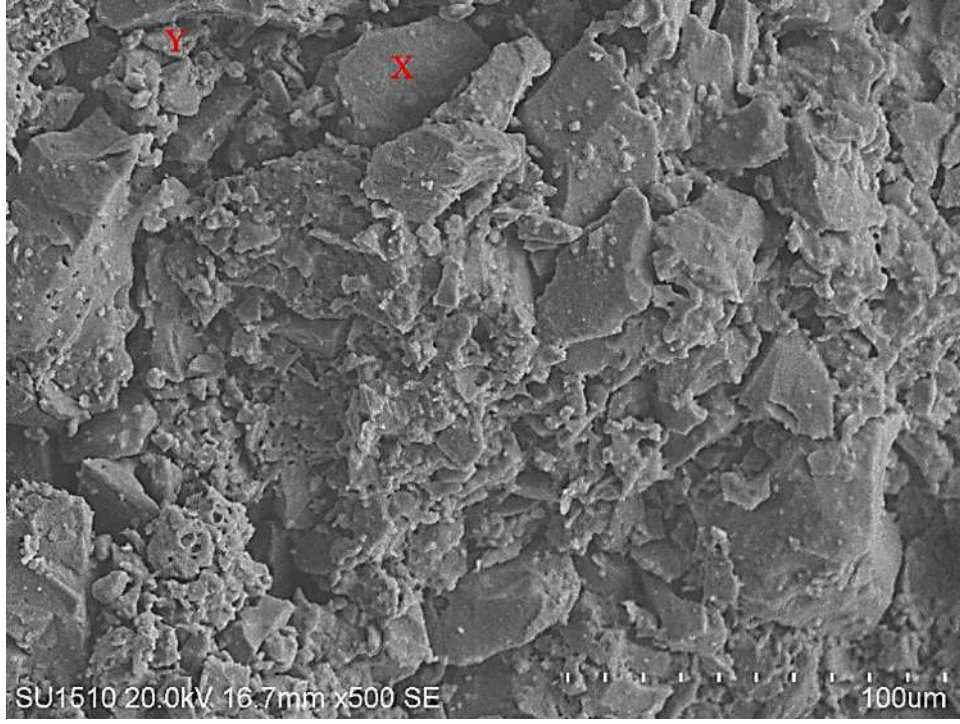


(a)

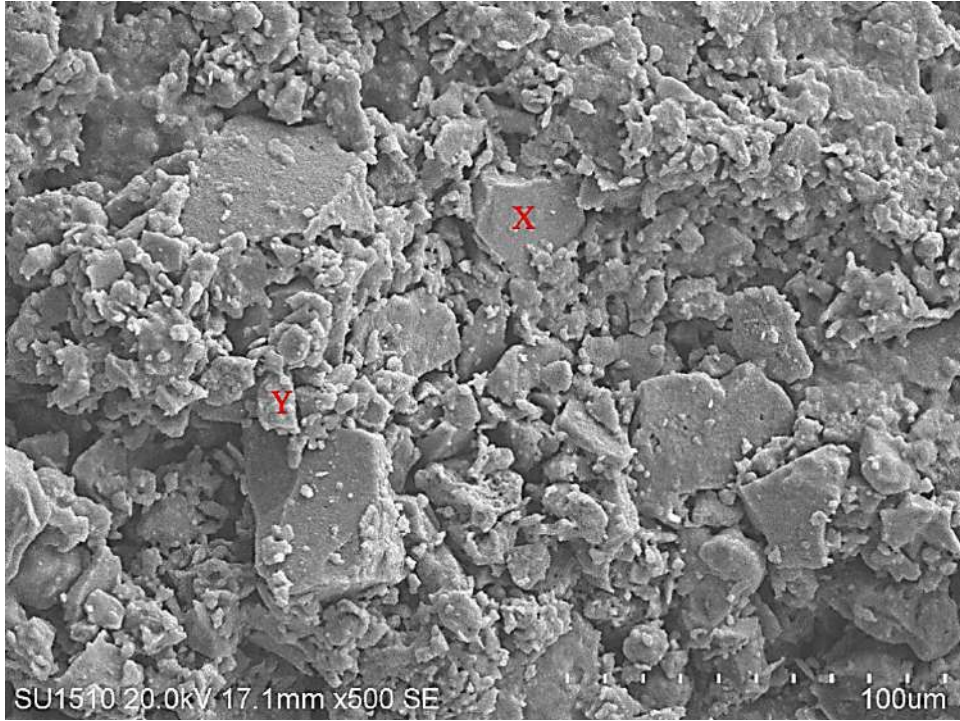


(b)

**Şekil 4. 27.** %10 4140 katkılı şamot refrakter malzemeye ait a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası)

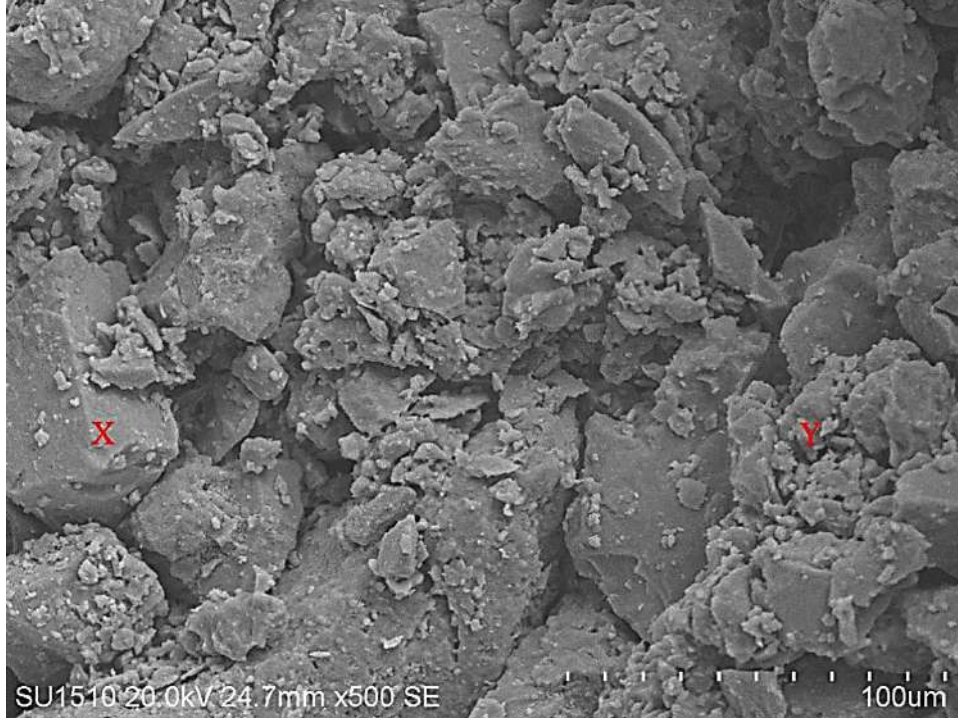


(a)

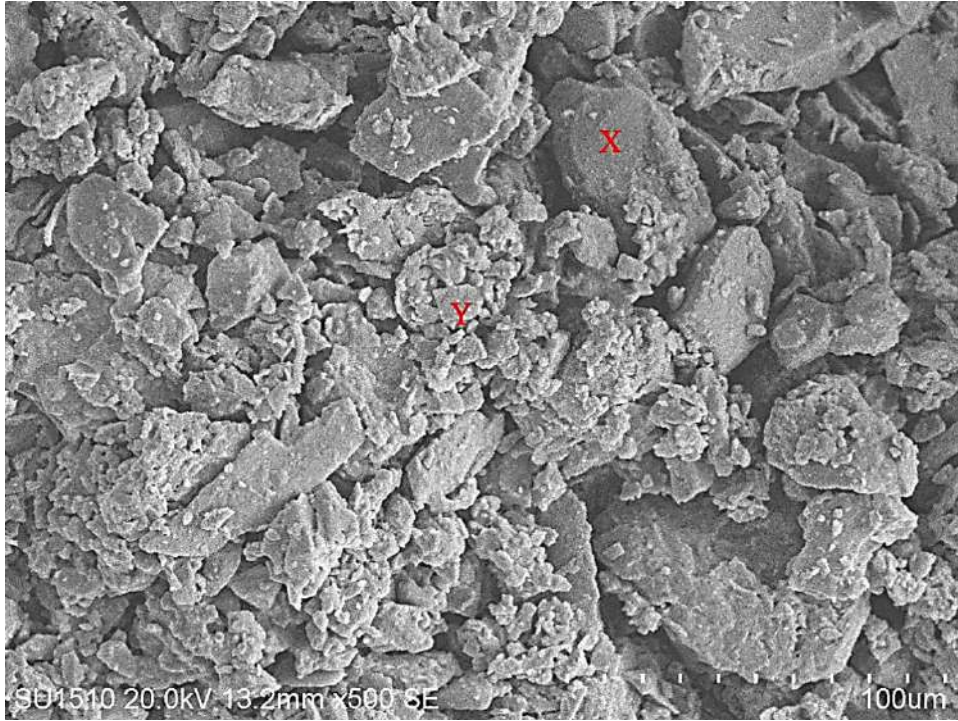


(b)

**Şekil 4. 28.** %10 1050 katkılı şamot refrakter malzemeye ait a) ısı şok öncesi, b) ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası)



(a)



(b)

**Şekil 4. 29.** %10 2083 katkılı şamot refrakter malzemeye ait a) ısıl şok öncesi, b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü (X: Tane içi, Y: Taneler arası)

Şekil 4.26-4.29’da görüldüğü gibi, 4140, 1050, 2083 kodlu HDAK katkılı şamot refrakterlere ait ısıl şok öncesi ve sonrası kırık yüzey görüntüsü verilmiştir. Isıl şok öncesi tane-içi kırılma daha baskın görülmektedir. Tane içi kırılmalar daha yüksek enerji gerektirdiğinden HDAK ilavesi ile mekanik özelliklerdeki artış sonuçlarını kırık yüzey

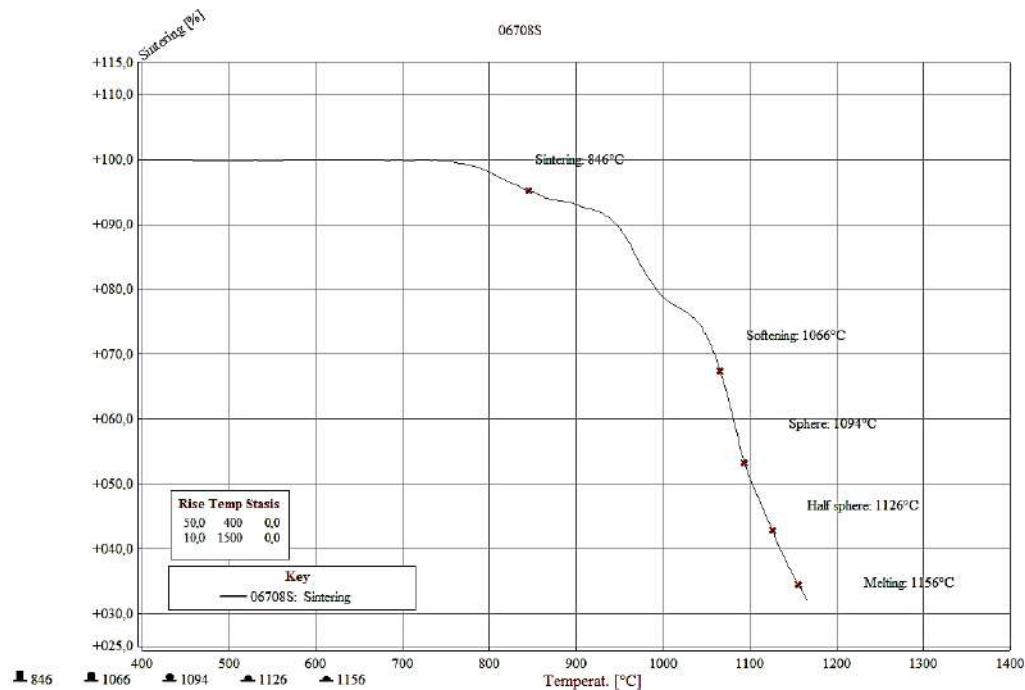
görüntüleri desteklemektedir. Isıl şok sonrası küçük tanelerde taneler-arası kırılma gözlenirken iri tanelerde baskın şekilde tane-içi kırılmalar gözlenmiştir. Kırılma tipindeki bu değişimin ısıl şok sonrası mukavemet oranının yüksek olmasını desteklediği düşünülmektedir.

2083 HDAK ilaveli refrakterde ayrıca ısıl şok öncesi baskın şekilde tane içi kırılmaların yanı sıra tanelerde derin çatlaklar gözlenmiştir. Isıl şok sonrasında da tane içi çatlakların olduğu gözlemlenmiştir. Tane içi çatlak miktarının 4140 kodlu malzemeden 2083 kodlu malzemeye doğru arttığı gözlenmiştir.

Mullit, yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılığını ve mekanik özelliklerini (sürünme dayanımı) büyük oranda koruyabilen seramiklerden biri olduğundan, özellikle yüksek sıcaklık (refrakter) uygulamaları için potansiyel matris malzeme olarak dikkat çekmektedir. Mullit ayrıca düşük ısıl genleşme katsayısı ( $\alpha$ ) nedeniyle, ısıl şok dayanımı yüksek malzemeden biridir (Tonbaktepe, 2019)

#### 4.8. Isı Mikroskobu Analizi Sonuçları

Isı mikroskobu analizi SAM'da Misura marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Korozyon testinde kullanılan ve Şimal cam firmasından alınan soda-kireç cam tozlarının yapılan analiz sonucunda erime sıcaklığının 1156°C olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.30). Bu verilere dayanarak ve korozyon testi için gerekli literatür çalışmaları da yapılarak testin 1370°C'de yapılması uygun görülmüştür (Aksel vd., 2004).



Şekil 4. 30. Soda-Kireç camına ait ısı mikroskobu analiz verisi

#### 4.9. Katkısız ve Hassas Döküm Atık Kumları ile Üretilen Şamot Refrakter Malzemelerin Korozyon Testi Sonrası Mikroyapı Analizleri

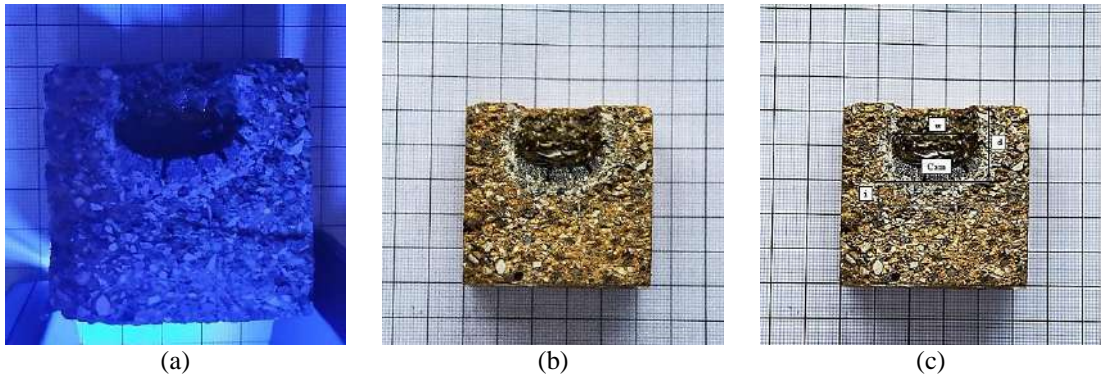
Korozyon; tüm fazların kimyasal olarak zayıflaması/çözülmesi ile birlikte, klinker veya cürufun oluşturduğu sıvı fazın taneler arasındaki bağlı fazları tahrip etmesinden dolayı bağların ayrışması sonrasında refrakterde meydana gelen fiziksel parçalanma olarak ifade edilebilmektedir (Aksel vd., 2004; Stolen ve Grande, 2004). Klinkerin oluşturduğu sıvı fazın büyük taneler üzerinde meydana getirdiği hasar; yüzey alanları küçük olduğundan dolayı, küçük tanelere göre daha düşük seviyededir. Matris fazının reaktifliğini ve çözünürlüğünü belirleyen faktörler; klinkerin penetrasyonu ile korozyona maruz kalan refrakterdeki açık gözenek miktarı ve klinkerin oluşturduğu sıvı fazın refrakter yüzeyinde yayılma/ıslatma yeteneğidir (Aksel vd., 2004; Stolen ve Grande, 2004).

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

**Cam-Refrakter Bölgesi (1. Bölge):** Geçiş bölgesi olarak da tanımlanan cürufun refrakter içerisine nüfuz etmeye başladığı ilk nokta ve nüfuzun bittiği son nokta arasında kalan korozyon etkilerinin görüldüğü alandır.

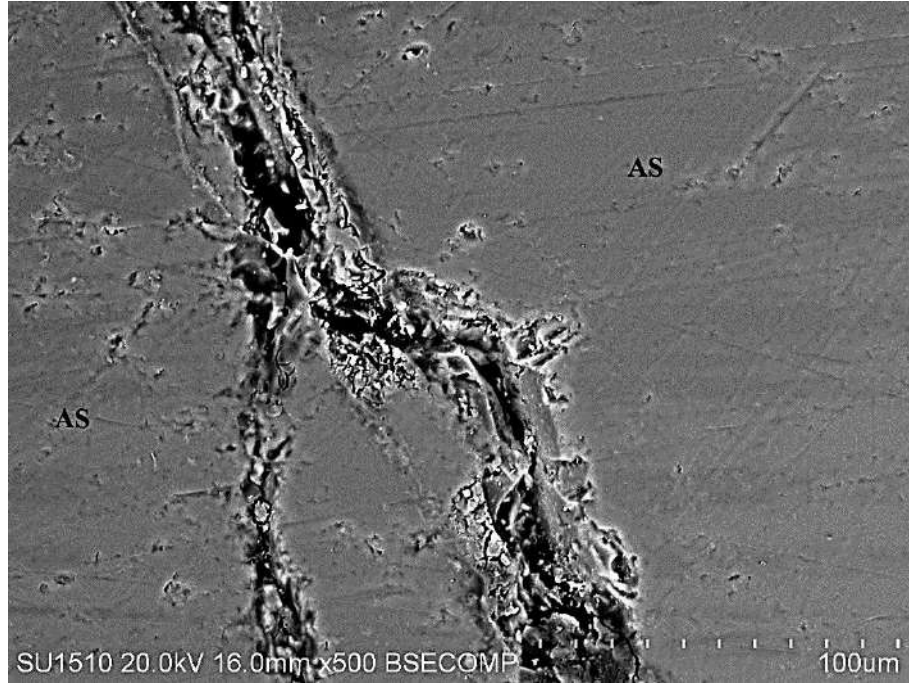
**Cüruf Refrakter Arası Bölge (2. Bölge):** Cürufun etkisinin azaldığı refrakter bölgeye yakın bölgenin alanıdır.

**Refrakter Bölge (3. Bölge):** Cürufun korozyon etkisinin bittiği ve sadece refraktere ait özelliklerin görülmeye başladığı alandır.



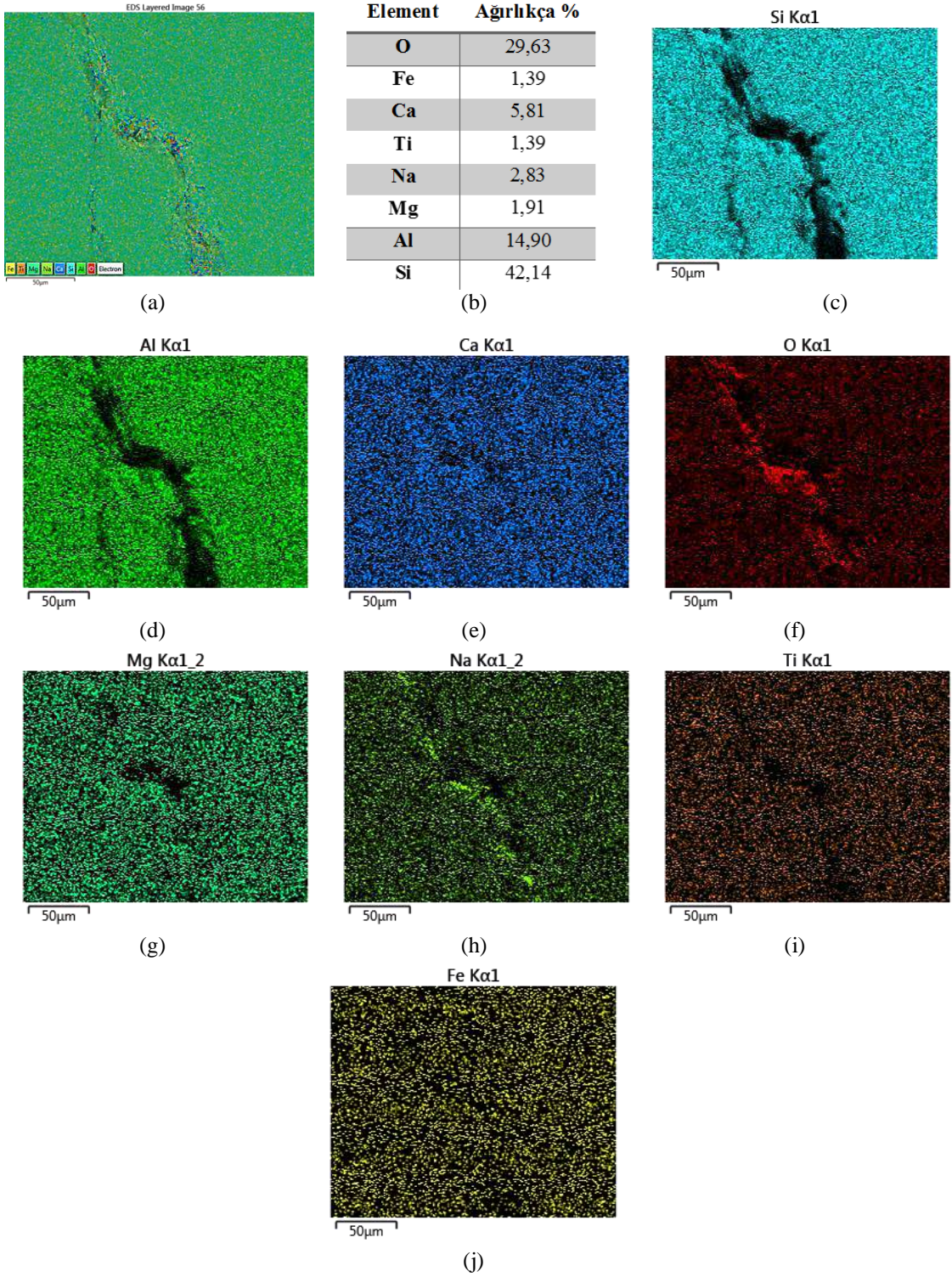
**Şekil 4. 31.** Korozyon testi sonrası katkısız malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri

Şekil 4.31’de korozyon testi yapılan katkısız malzemeye ait numunenin kesit görüntüleri yer almaktadır. (a)’da ultraviyole ışık altında cürufun etkilediği bölgeye ait görüntü yer alırken, (b)’de kesit görüntüsü ve (c)’de de bölgelerin tanımlandığı görsel yer almaktadır. “W” delik çapını, “d” delik derinliğini ve “i” de cürufun etkilediği alanı göstermektedir. Ayrıca görselde camı bölgede gösterilmektedir.

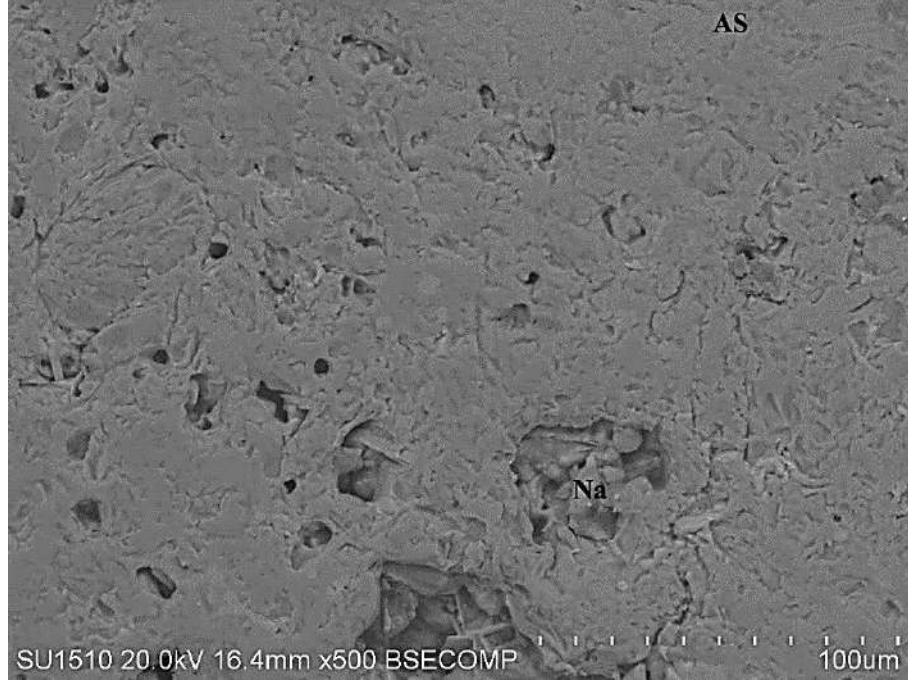


Şekil 4. 32. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

Şekil 4.32 ve 4.33’de katkısız malzemenin 1. bölgesine ait SEM ve haritalama (Mapping) analizleri verilmiştir. Şekil 4.33-b’de EDX çizelgesi incelendiğinde Na miktarının ağırlıkça %2.83 olduğu görülmektedir. Ayrıca Ca miktarları da incelendiğinde 3. bölgeye gidildikçe azalma olduğu, Soda-kireç camı bünyesinde bulunan Na ve Ca değerlerinden cüruf atağının etkisi açık bir şekilde gözlenmektedir. Çizelge 4.6’da açıkça gözleneceği üzere zirkon mineralinin olmadığı katkısız malzemede cüruf atağı en yüksek seviyededir.

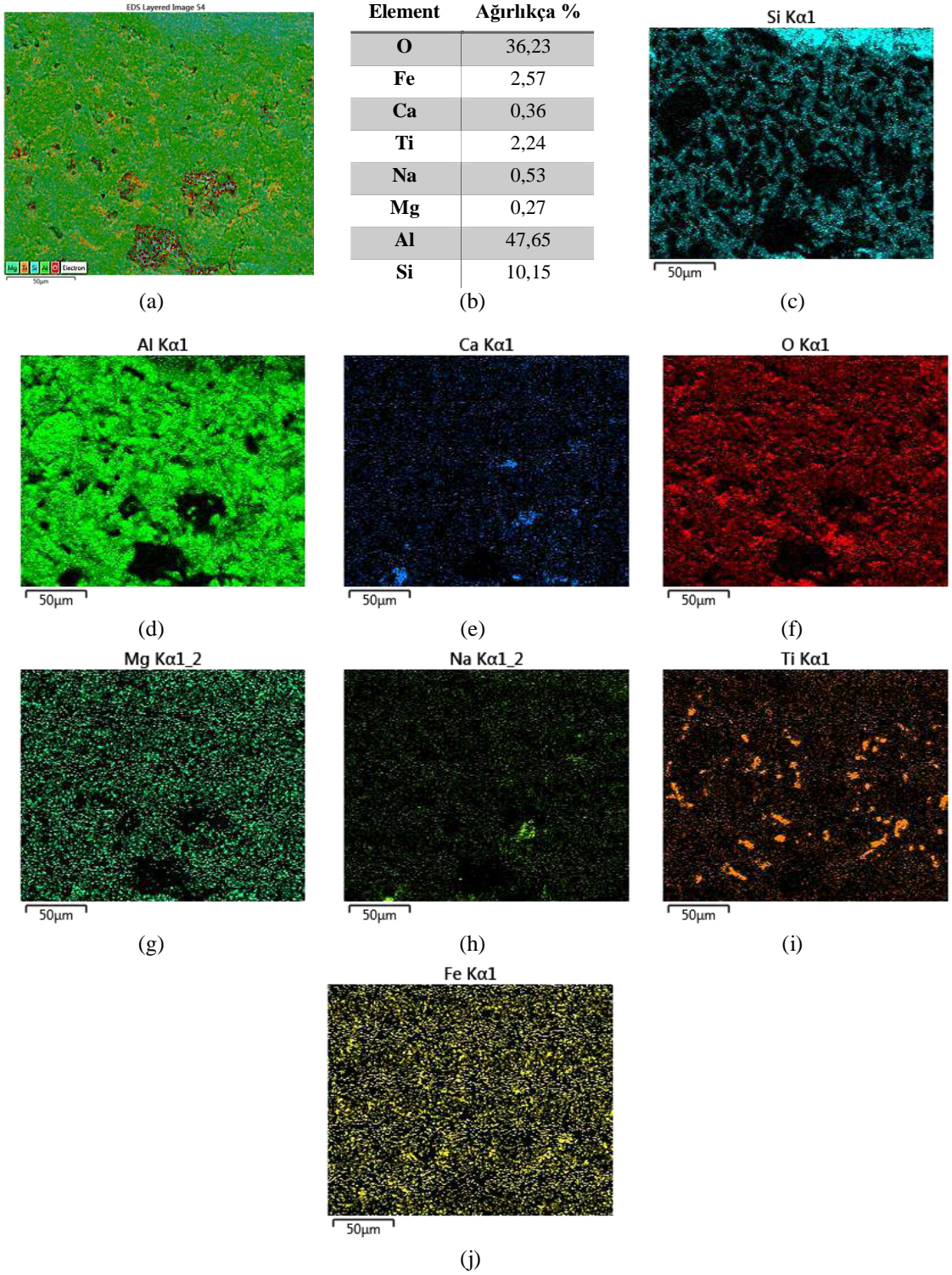


Şekil 4. 33. Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cürüfa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Ca, f) O, g) Mg, h) Na, i) Ti, j) Fe

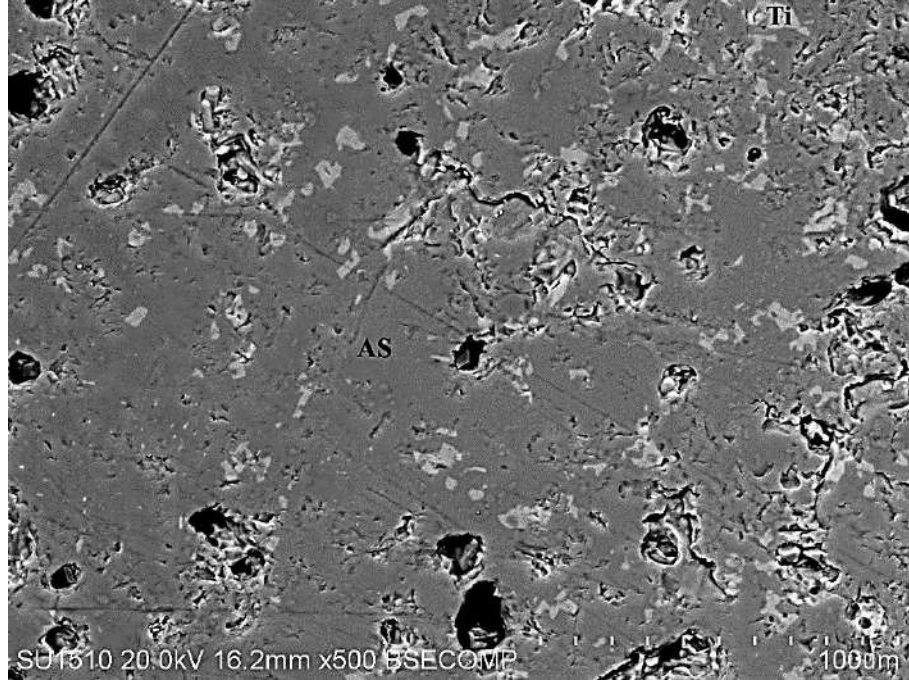


**Şekil 4. 34.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

Şekil 4.34 ve 4.35'te katkısız malzemeye ait 2. bölgenin SEM ve haritalama analizleri görülmektedir. Na ve Ca değerleri incelendiğinde cüruf atağının 1. bölgeye göre azaldığı açıkça gözlenmektedir.

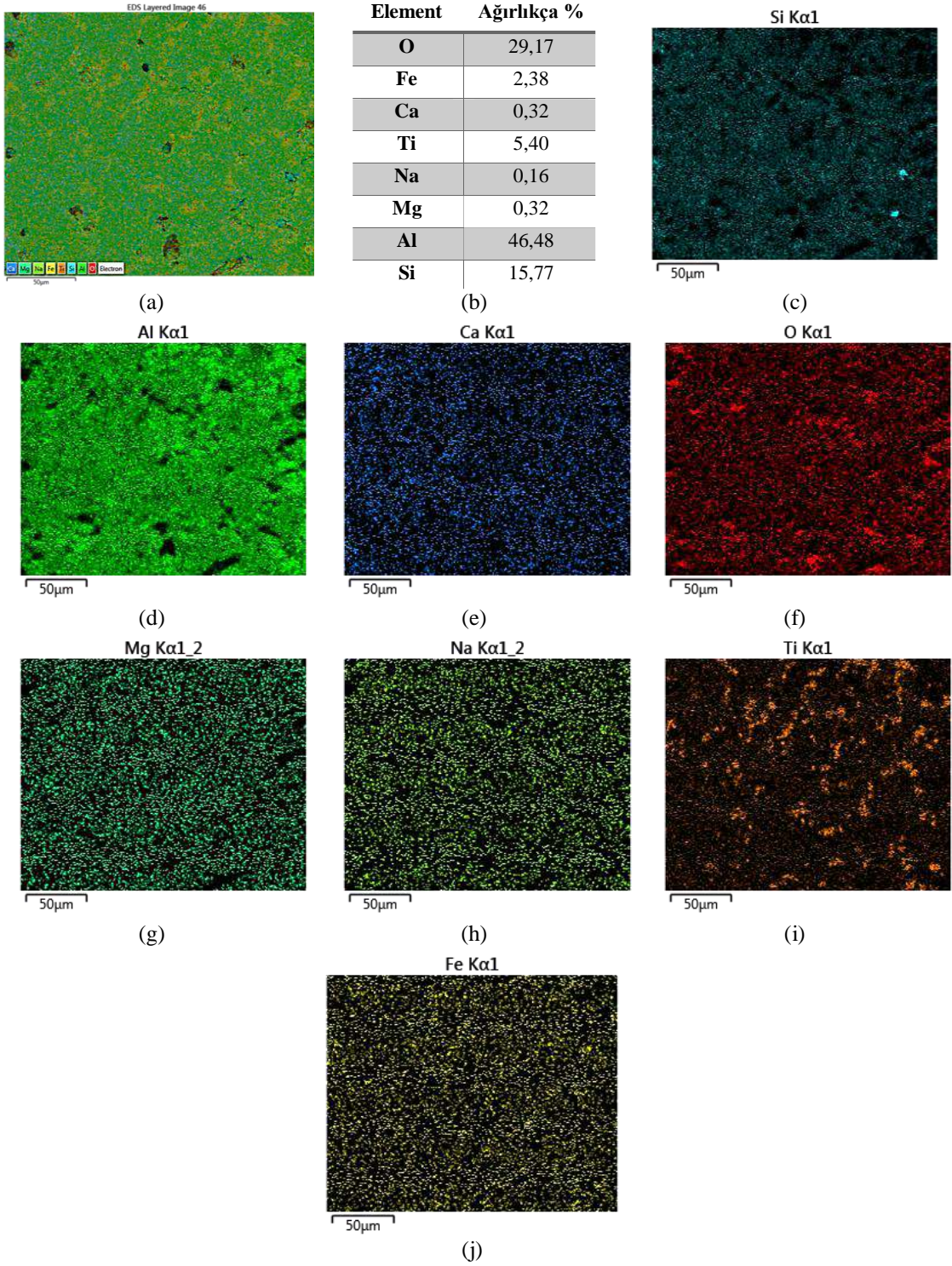


**Şekil 4. 35.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Ca, f) O, g) Mg, h) Na, i) Ti, j) Fe

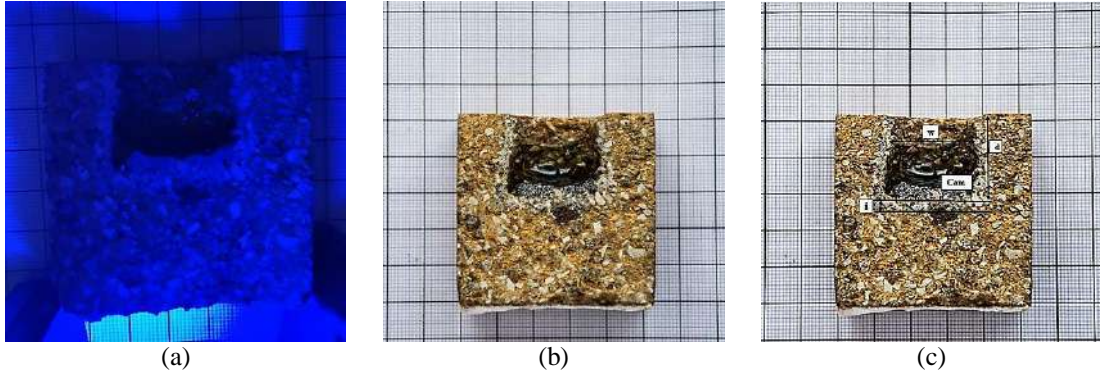


**Şekil 4. 36.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

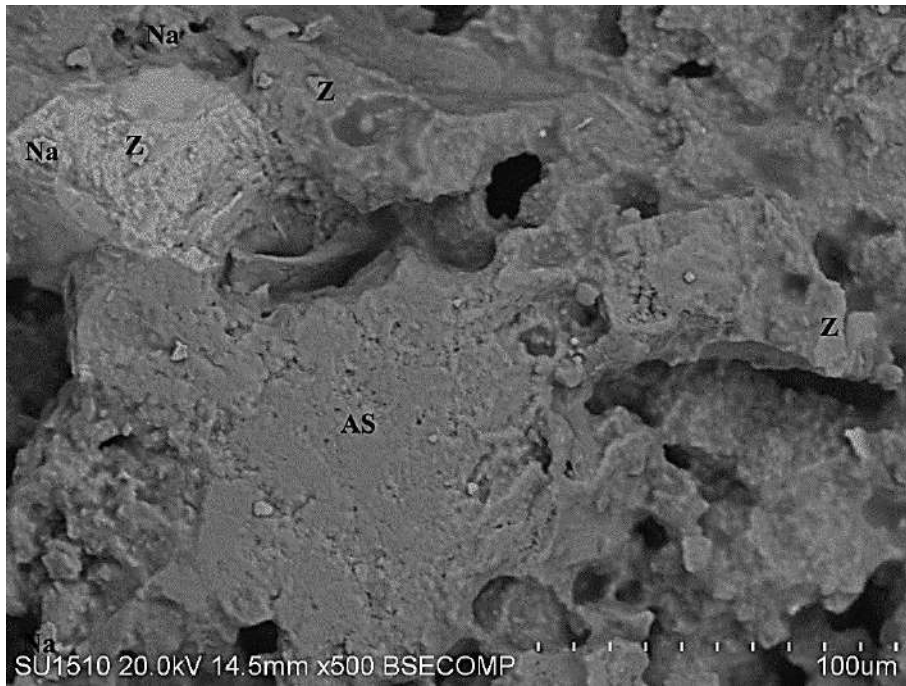
Katkısız malzemeye ait 3. bölgenin analizine bakıldığı zaman ise (Şekil 4.36-4.37) Ca ve Na değerlerinin azaldığı, 1. ve 2. bölgeye göre en az seviyede olduğu gözlenmektedir.



**Şekil 4. 37.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan katkısız refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Ca, f) O, g) Mg, h) Na, i) Ti, j) Fe

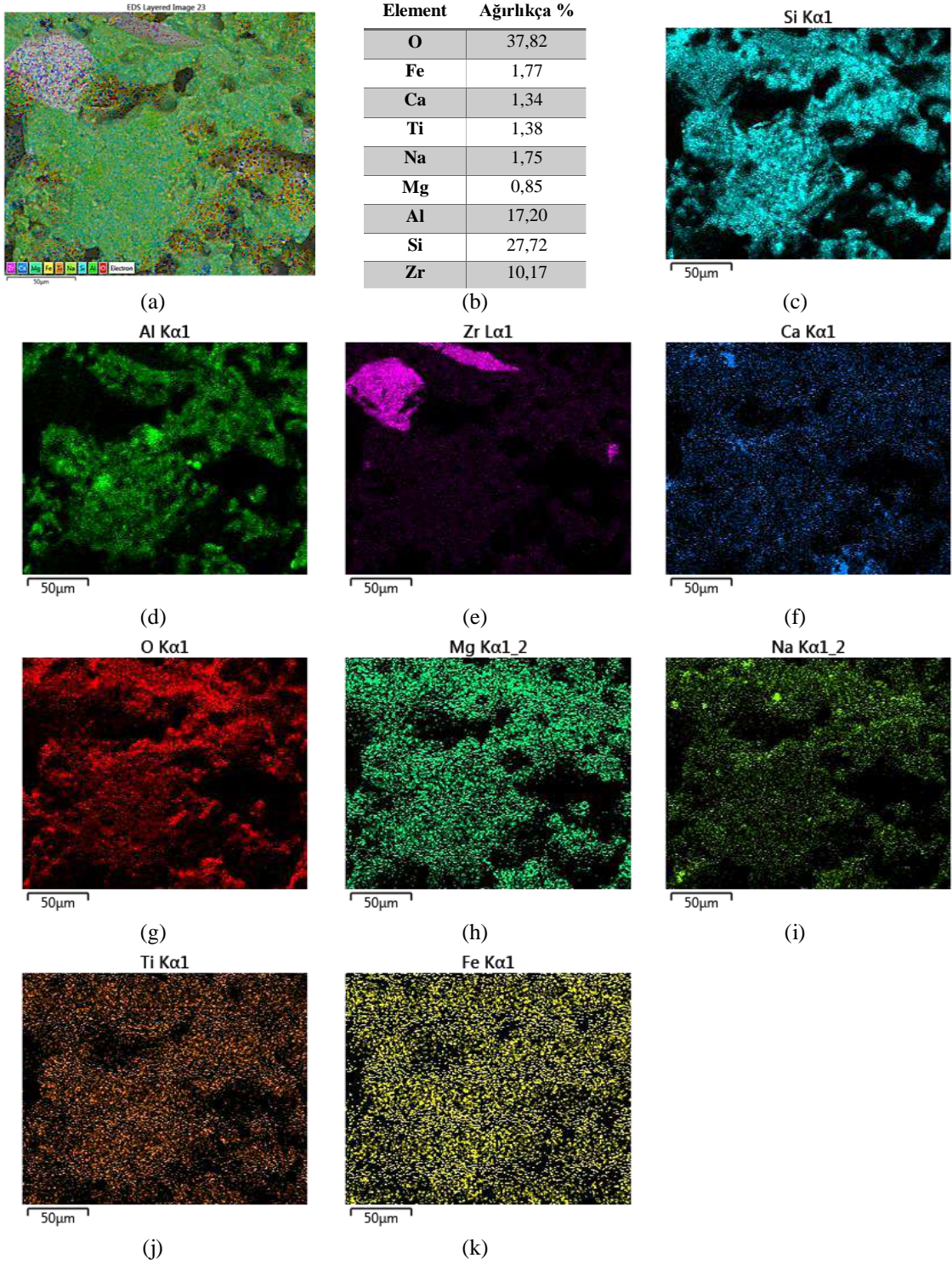


**Şekil 4. 38.** Korozyon testi sonrası % 10 4140 HDAK kodlu malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri

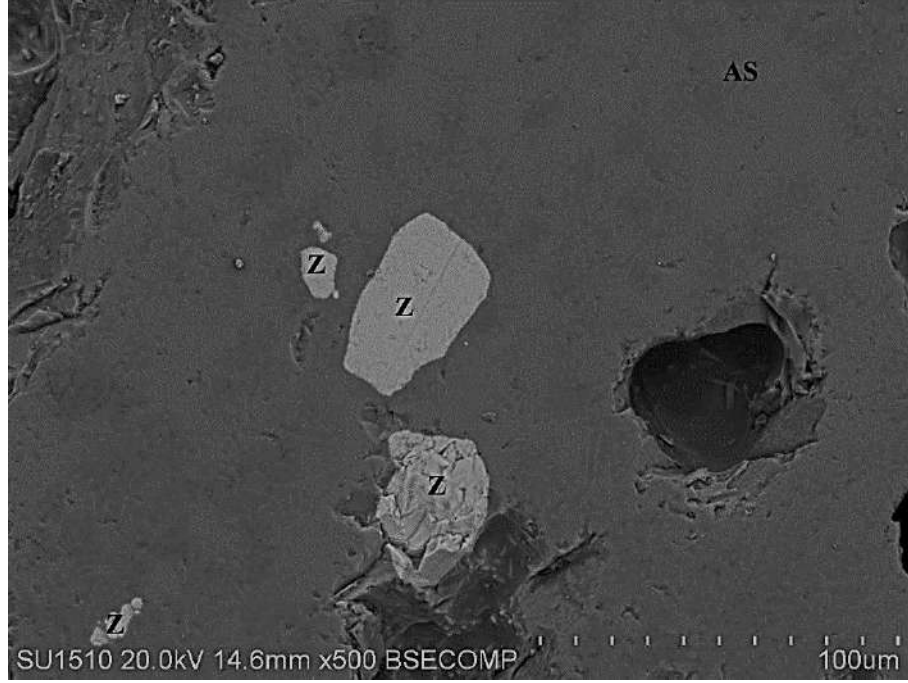


**Şekil 4. 39.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan % 10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

Korozyon testi yapılan % 10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemeye ait 1.bölgenin SEM ve haritalama analizleri Şekil 4.39 ve 4.40'ta gösterilmektedir. Na ve Ca değerleri incelendiğinde katkısız malzemeye göre cüruf atağının daha az olduğu, Şekil 4.39-c'de i bölgesinin Image J programı ile yapılan hesaplamalarında bu sonuca destek verdiği açıkça gözlenmektedir. % 10 4140 HDAK kodlu malzemenin zirkon içermesi cüruf atağına karşı direnç göstermesini sağlamıştır. Ayrıca XRD analizleri sonucu yapıda korundum fazı gözükmekte (Şekil 4.2) ve korundum fazının da cüruf atağına engel olduğu düşünülmektedir (Enestam vd., 2013).



**Şekil 4. 40.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan % 10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe

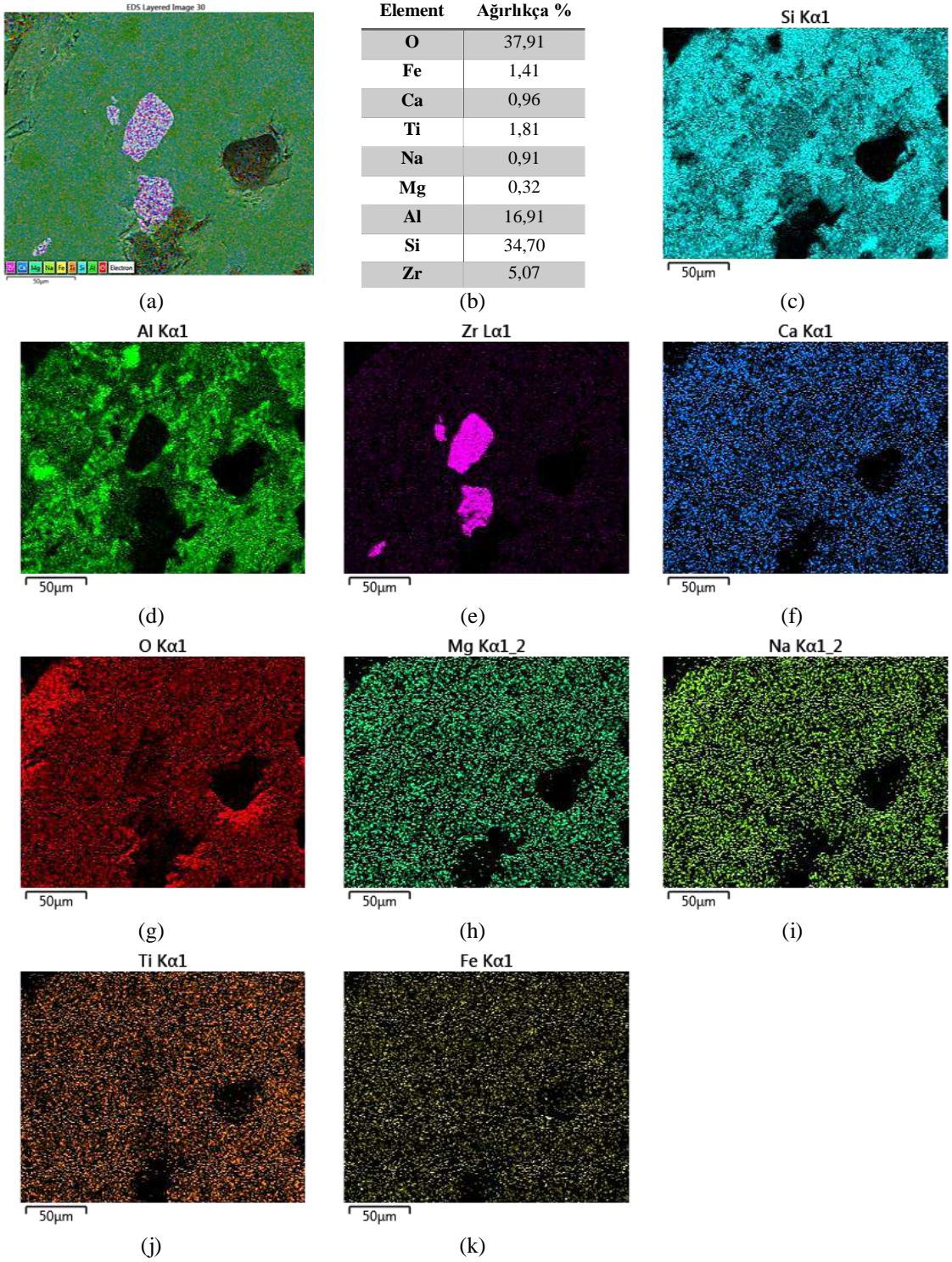


**Şekil 4. 41.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

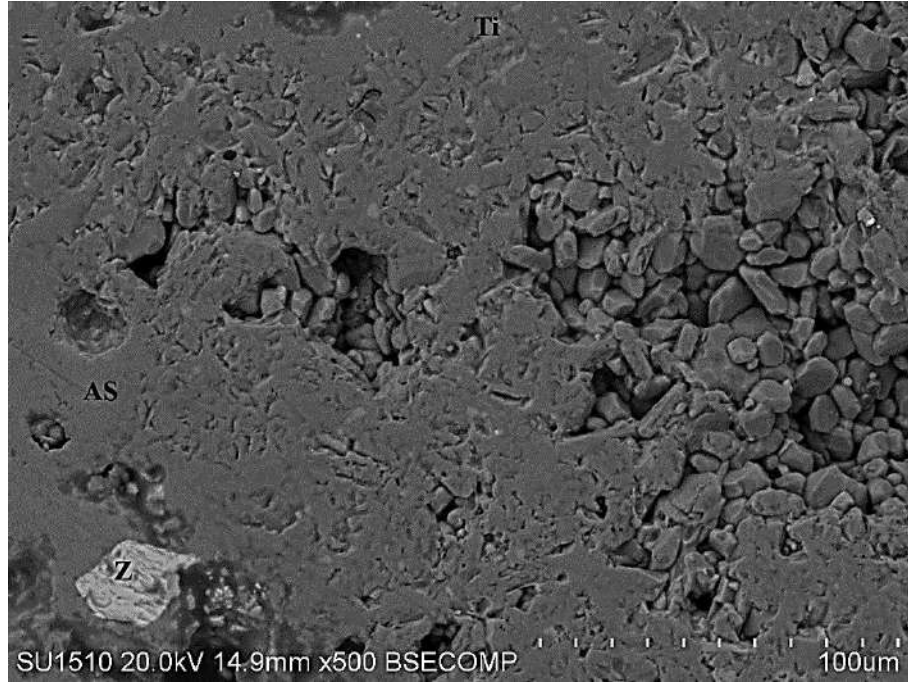
Şekil 4.41 ve 4.42’de %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemeye ait 2. bölgenin SEM ve haritalama analizleri incelendiğinde 1. bölgeye göre “i” mesafesi artmış olup, Na ve Ca değerleri azalmıştır. Zirkon mineralinin varlığı cüruf atağının katkısız malzemeye göre daha az olmasını sağlamıştır.

Zirkon ilaveleri, zirkonyanın erimiş camda daha düşük çözünürlüğünden ve silika eklenmesi yoluyla cam viskozitesindeki lokal artıştan dolayı, refrakter içine cam penetrasyonuna fiziksel bir engel sağlamada özellikle etkili olabilir (Aksel vd., 2004).

Zirkonya partiküllerinin aşınmış bölgede etkili bir bariyer oluşturduğu ve iğne benzeri alümina kristallerinin gözlenmediği penetrasyon bölgesinin sonuna doğru camın gözeneklere girmesini engellemiştir (Aksel, 2003c).

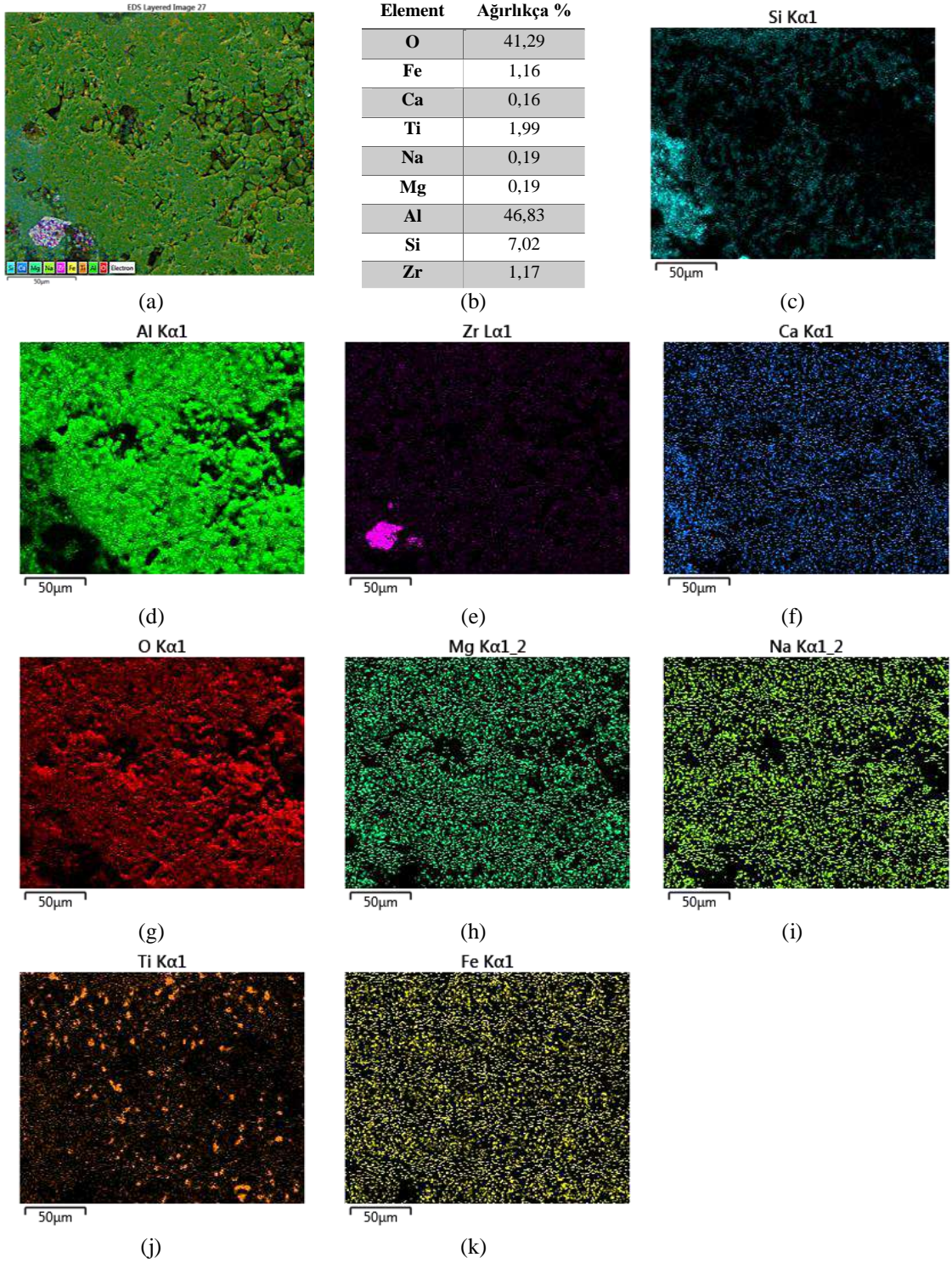


**Şekil 4. 42.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan % 10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe

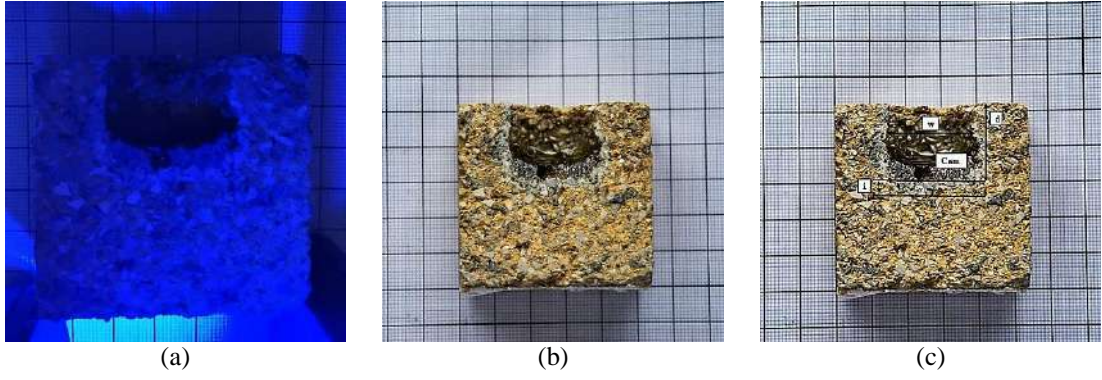


**Şekil 4. 43.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

%10 4140 HDAK kodlu malzemeye ait 3. bölgenin SEM ve haritalama analizleri (Şekil 4.43 ve 4.44) incelendiğinde cüruf atağının 1. ve 2. bölgelere göre en aza indiği gözlenmektedir.



**Şekil 4. 44.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan % 10 4140 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe

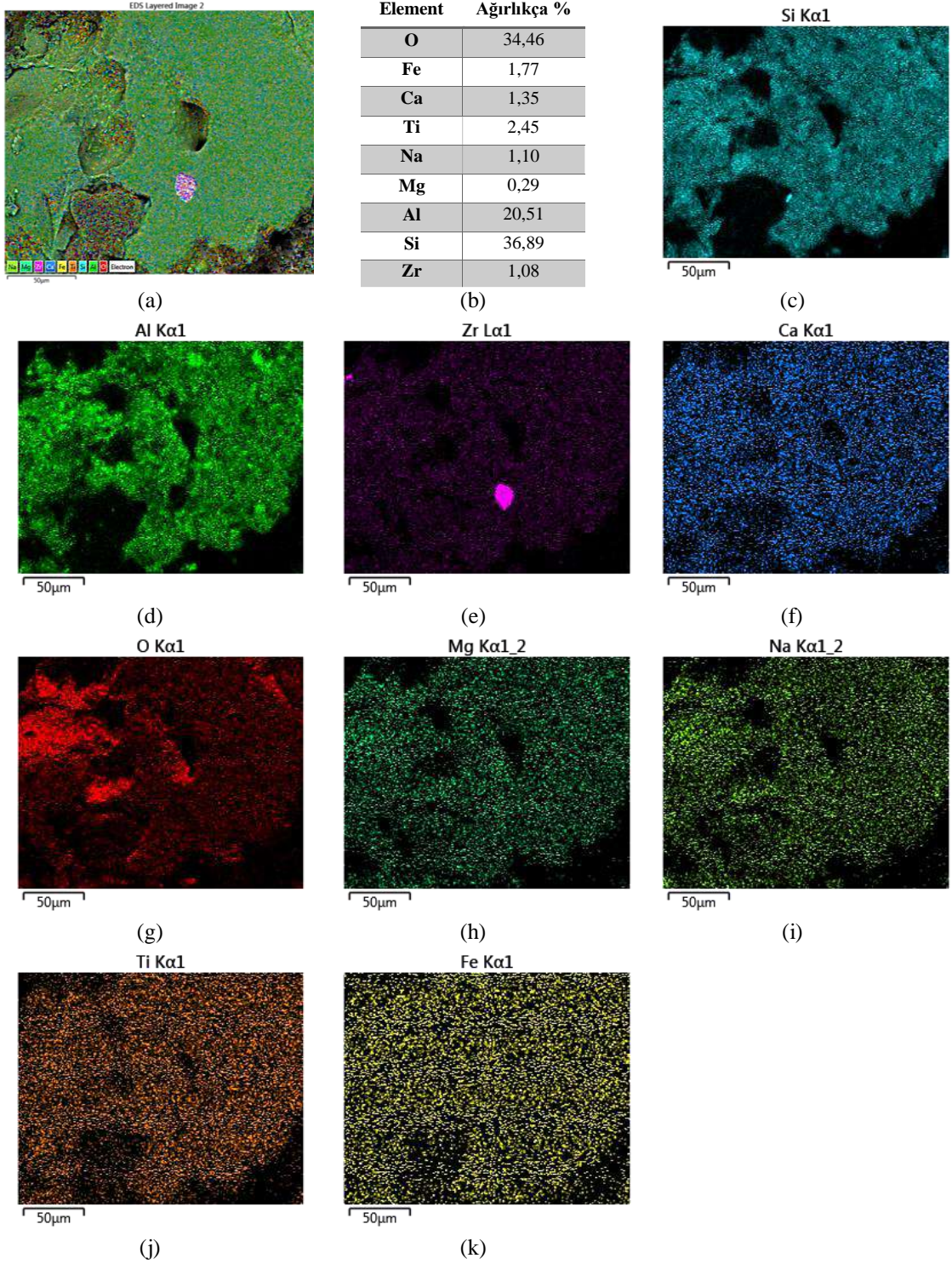


**Şekil 4. 45.** Korozyon testi sonrası %10 1050 HDAK kodlu malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri

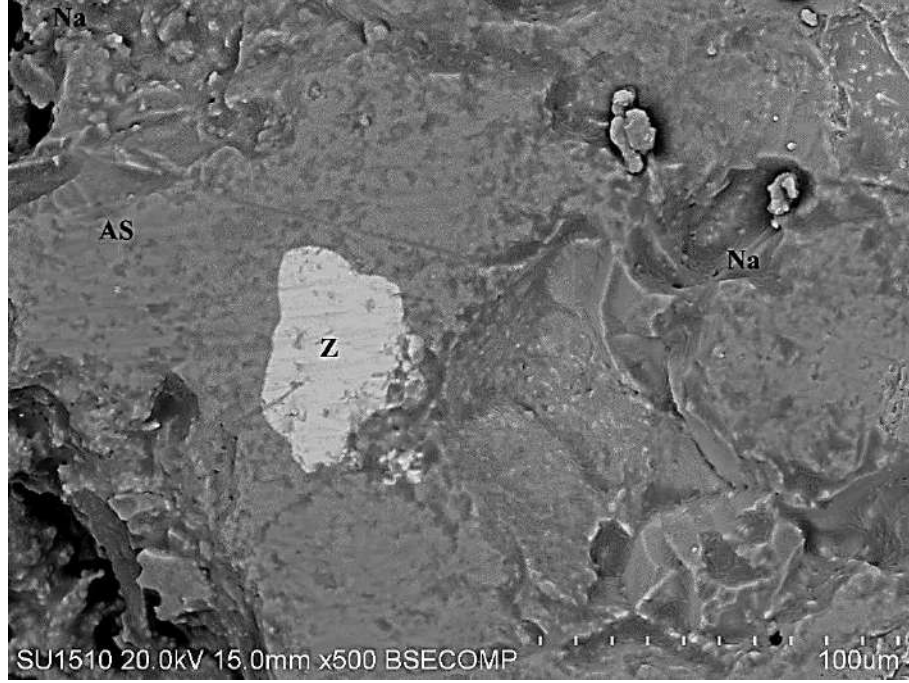


**Şekil 4. 46.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

Şekil 4.46 ve 4.47’de %10 1050 HDAK kodlu malzemenin 1. bölgesine ait SEM ve haritalama analiz görüntüleri gösterilmiştir. Yapılan analiz sonucu EDX verileri incelendiğinde Na ve Ca değerlerinin yanı sıra atık içerisinde gelen zirkon varlığından dolayı cüruf atağının katkısız malzemeye göre daha az olduğu gözlenmiştir. Image J programı ile yapılan ölçümlerde de bu sonuç desteklenmektedir.

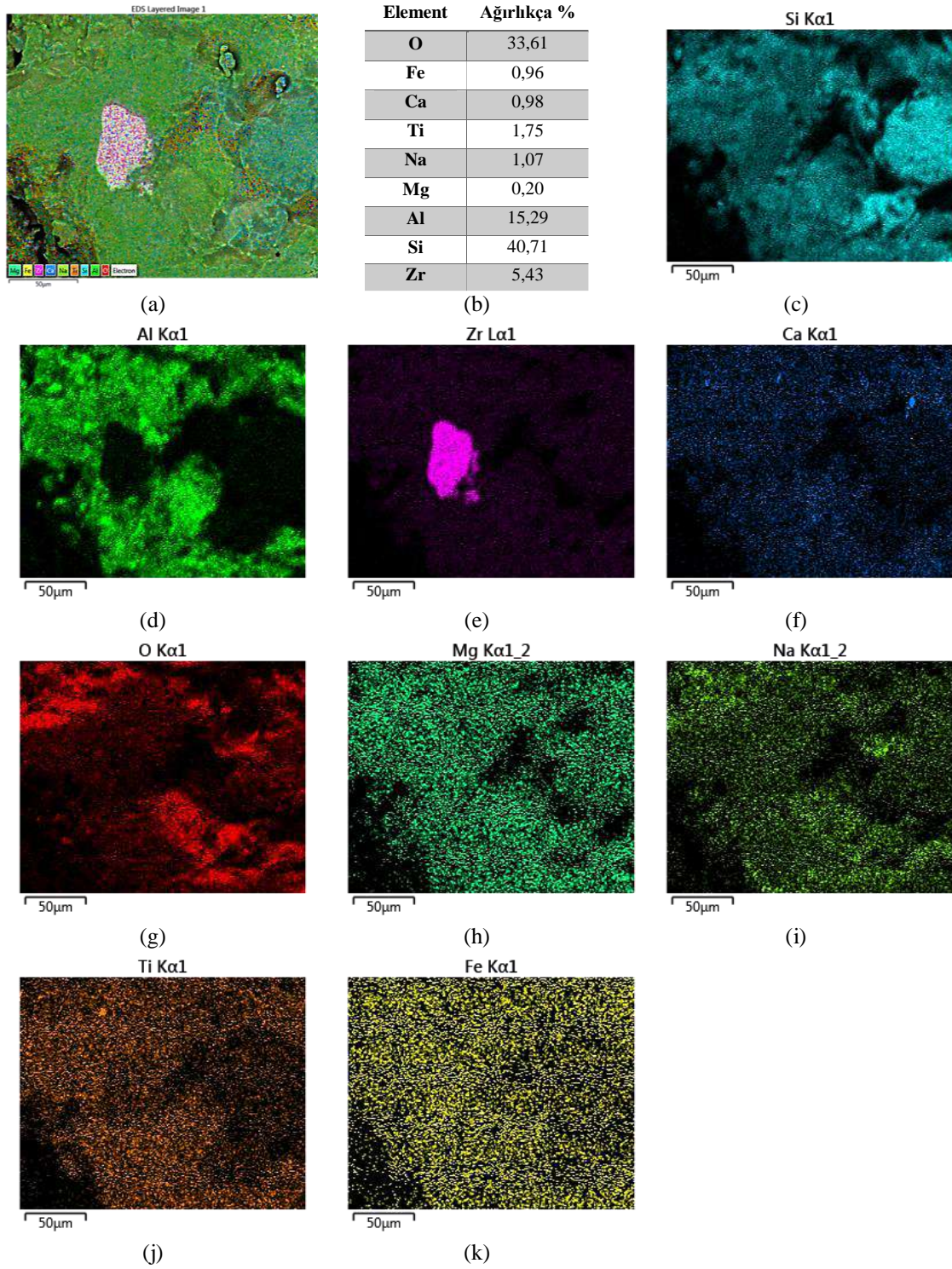


**Şekil 4. 47.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe



**Şekil 4. 48.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

Şekil 4.48 ve 4.49’da %10 1050 HDAK malzemesine ait 2. bölgenin SEM ve haritalama analiz görüntüleri paylaşılmıştır. 1. bölgeye göre cüruf atağı bölgesinde artma meydana gelmiş olup, Na ve Ca değerlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür.

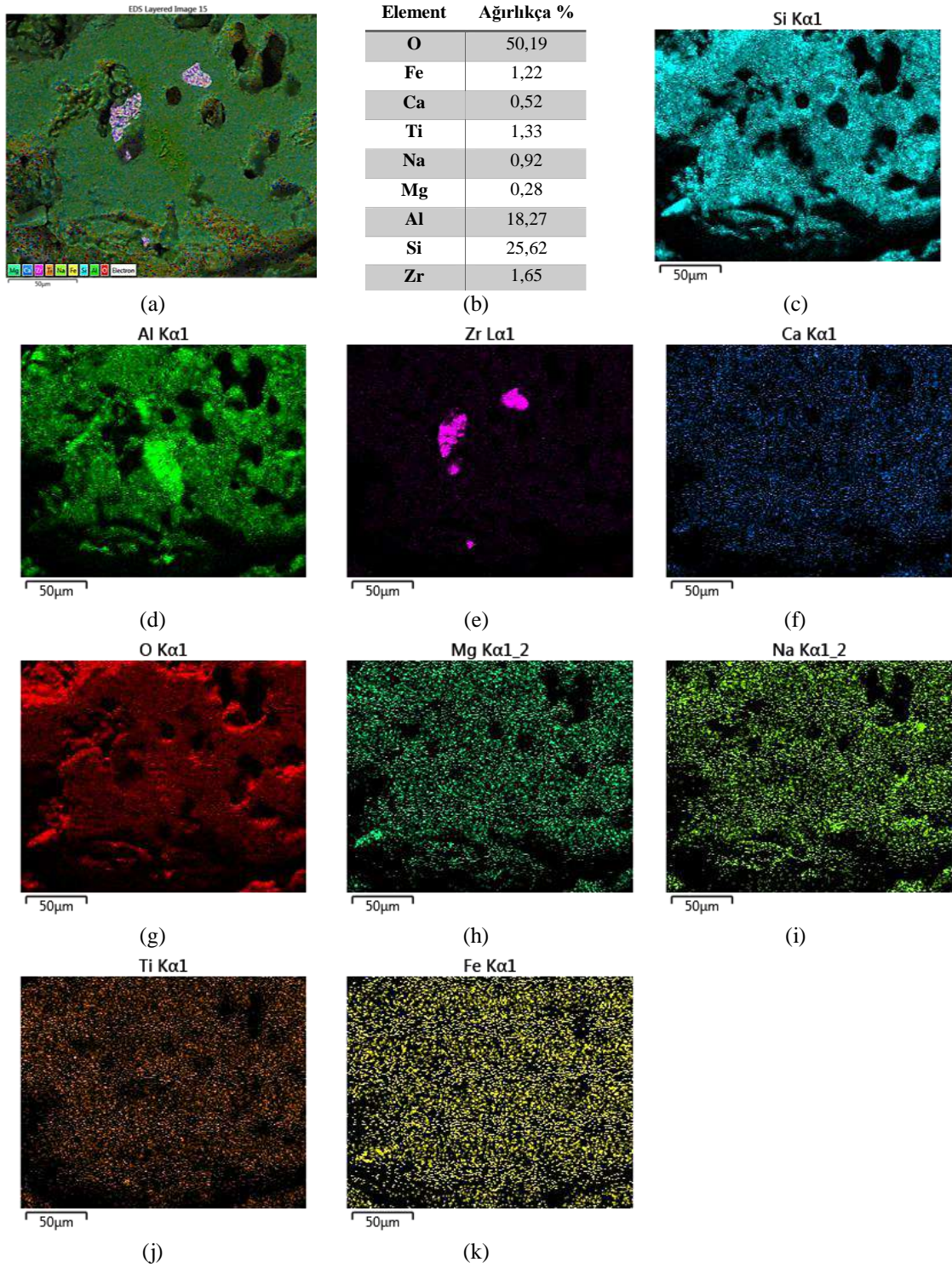


**Şekil 4. 49.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe

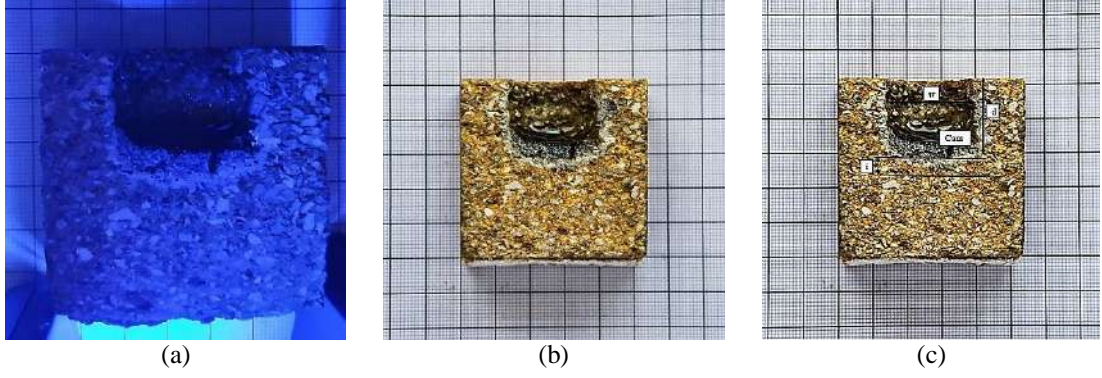


**Şekil 4. 50.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

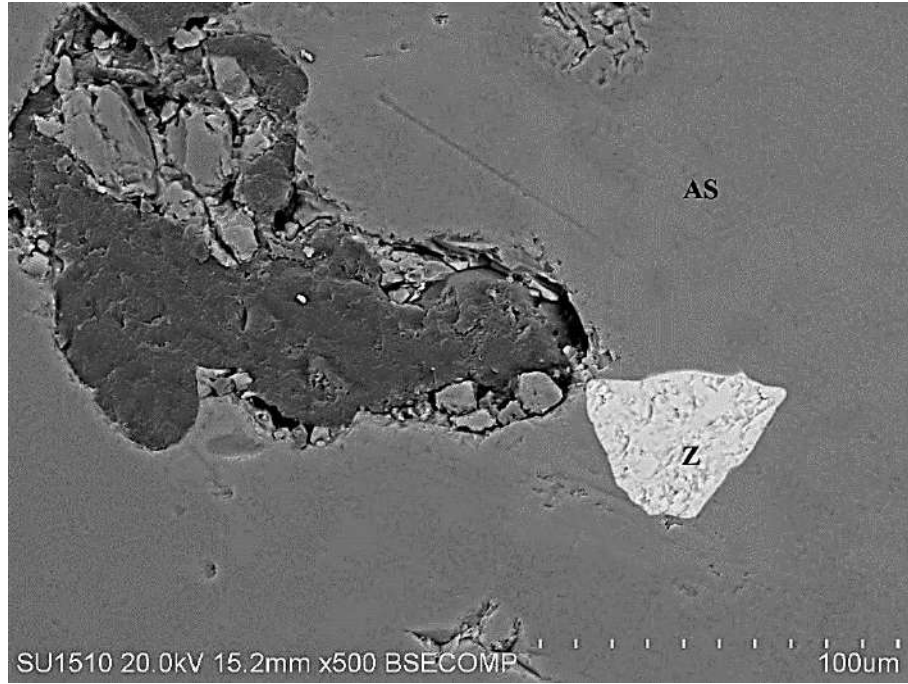
%10 1050 HDAK kodlu malzemeye ait 3. bölgenin SEM ve haritalama görüntüleri (Şekil 4.50 ve 4.51) incelendiğinde 1. ve 2. bölgeye göre Na ve Ca değerlerinin azaldığı yani cürufun bu bölgeye nüfuzunun daha az olduğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 4. 51.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan % 10 1050 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe

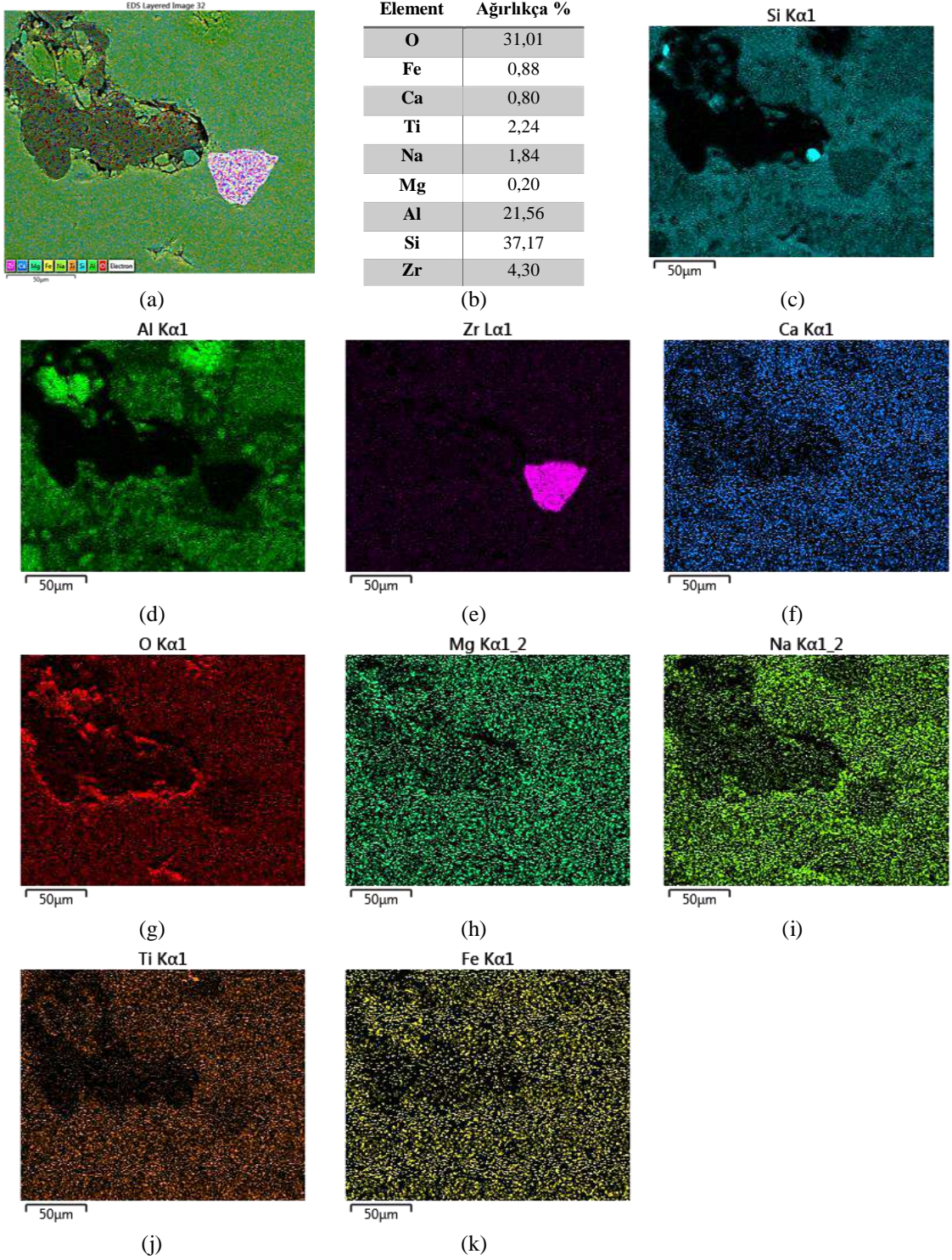


**Şekil 4. 52.** Korozyon testi sonrası %5 2083 HDAK kodlu malzemeye ait a) ultraviyole ışık altında, b) normal ışık altında ve c) penetrasyon seviyesini gösterir bölgeyi ifade eden kesit görüntüleri

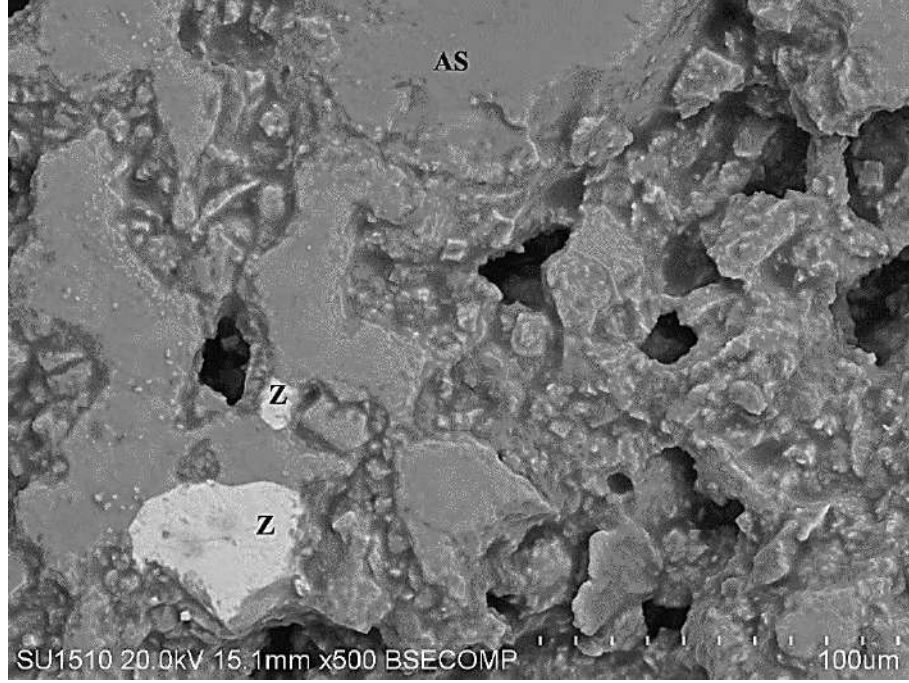


**Şekil 4. 53.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

Şekil 4.53 ve 4.54'te %5 2083 HDAK kodlu malzemeye ait 1. bölgenin SEM ve haritalama analizi verileri gösterilmiştir. Image J programı ile yapılan ölçümlerde 1. bölgede penetrasyon miktarı yani "i" mesafesi hesaplanmış ve %10 4140 HDAK ve %10 1050 HDAK kodlu malzemelerin 1. bölgeleri ile kıyaslandığında daha fazla penetrasyon olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun atık malzeme içerisinde bulunan zirkon miktarıyla alakalı olduğu düşünülmektedir. XRF verilerine göre en az zirkon miktarı %5 2083 HDAK kodlu malzeme de iken en fazla zirkon ise %10 4140 HDAK kodlu malzemededir.

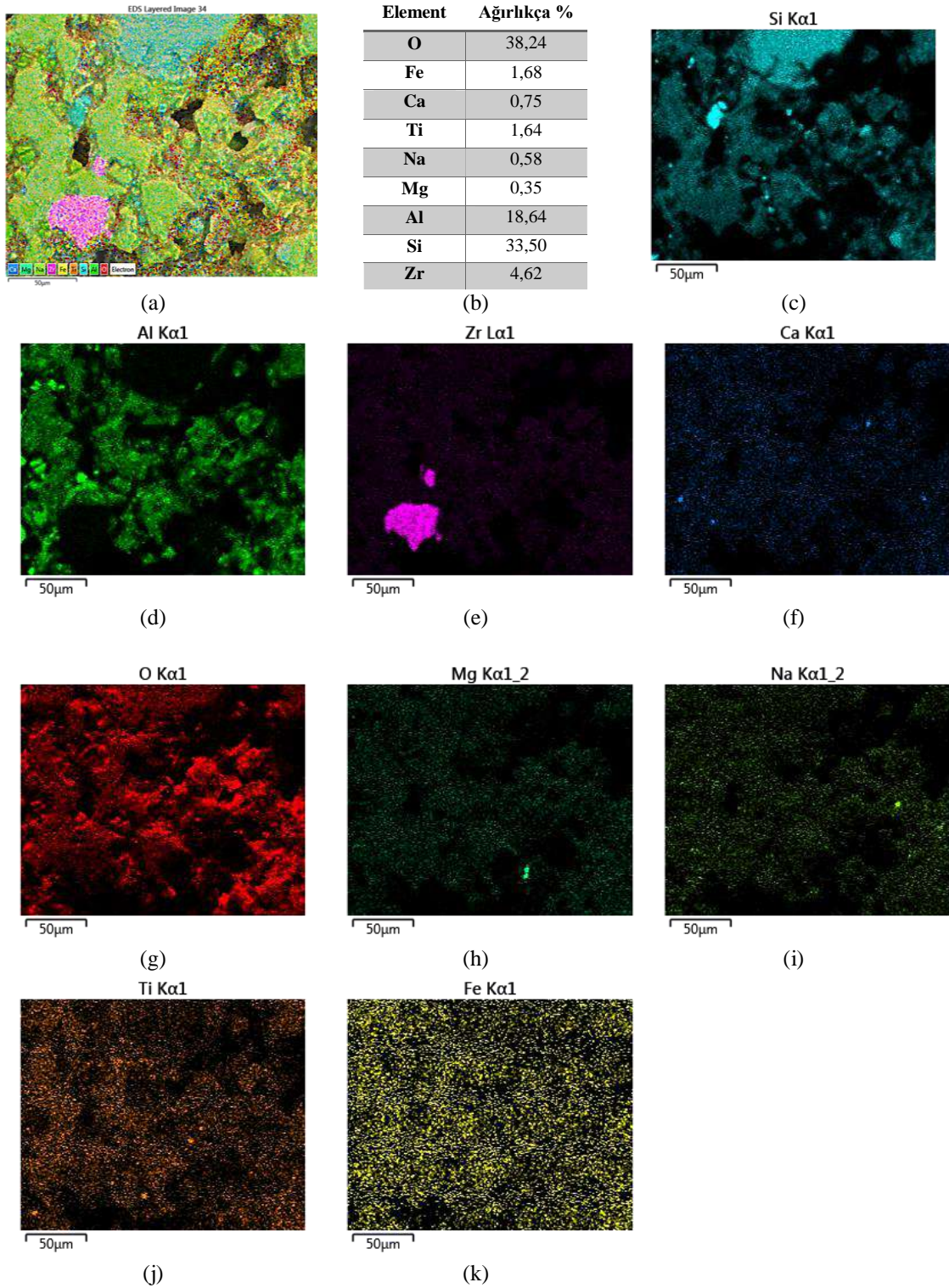


**Şekil 4. 54.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cürufa yakın 1. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe

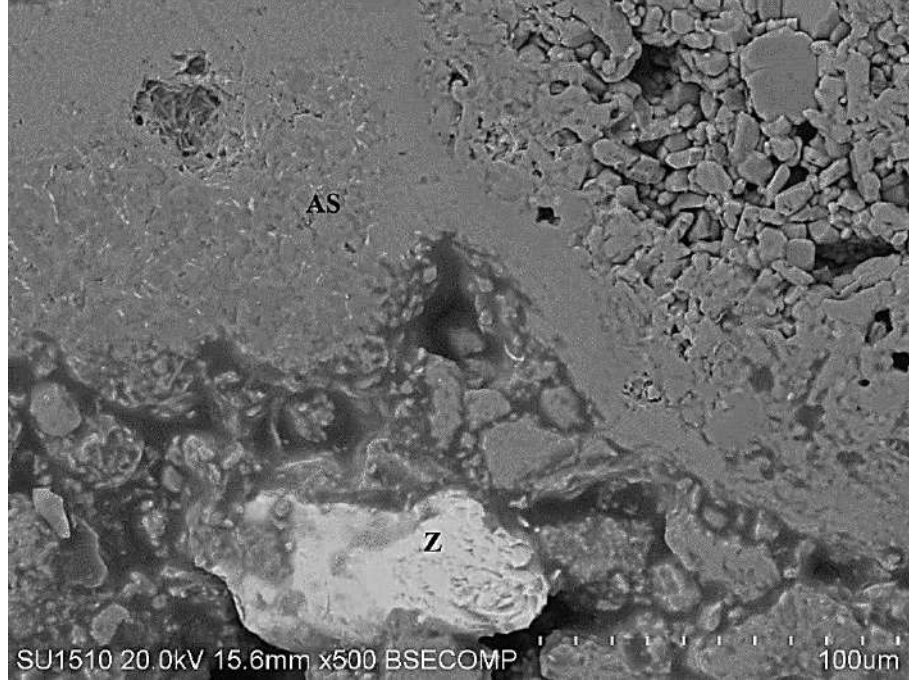


**Şekil 4. 55.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

%5 2083 HDAK kodlu refrakter malzemenin 2. bölgesine ait SEM ve haritalama görüntüleri (Şekil 4.55 ve 4.56) incelendiğinde Na ve Ca değerlerinin 1. bölgeye göre azaldığı görülmektedir. Bu durum cüruf atağının 2. bölgede azaldığını göstermektedir.

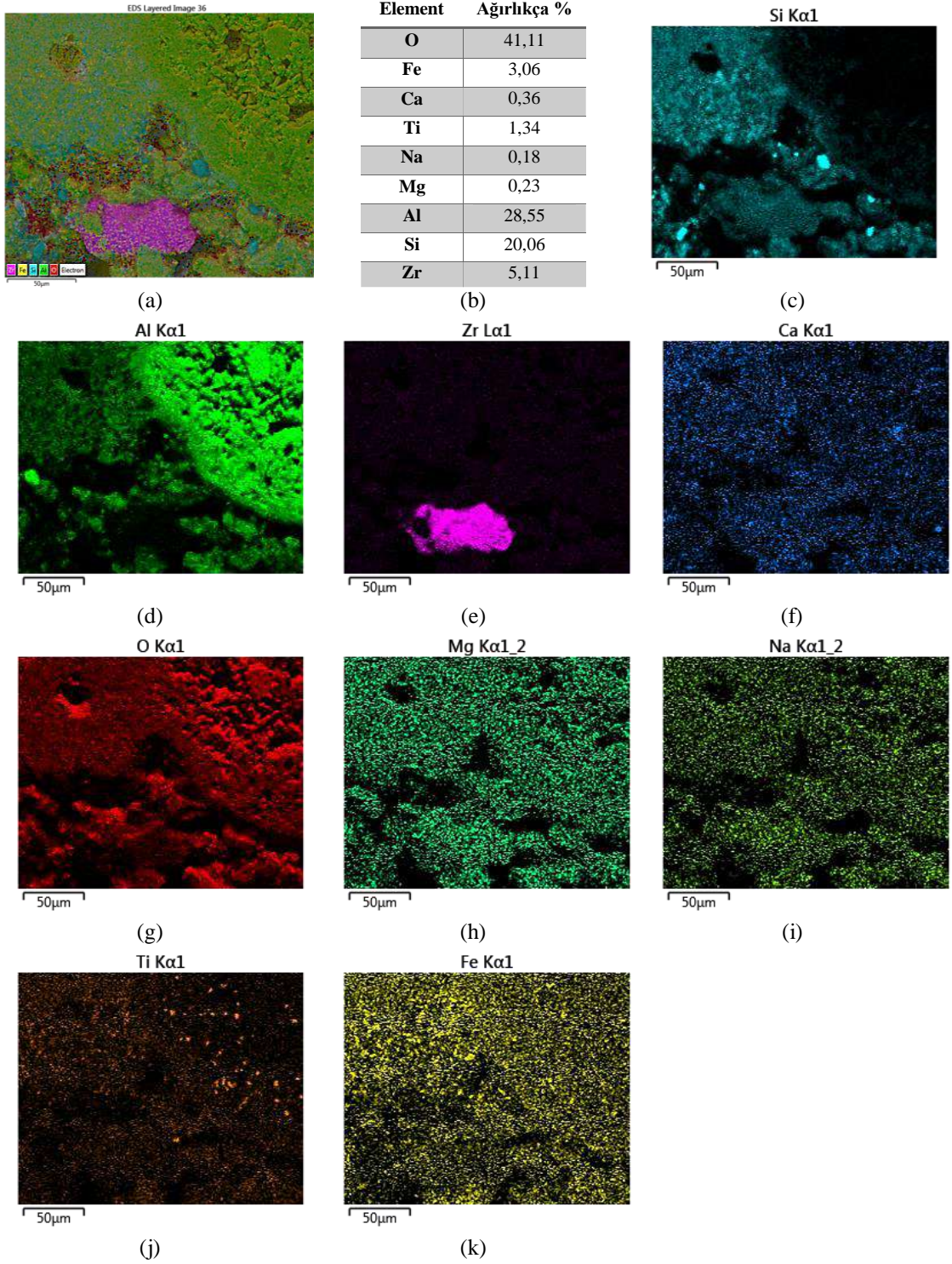


**Şekil 4. 56.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin cüruf-refrakter arası 2. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe



**Şekil 4. 57.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin geri yansıyan elektron görüntüsü (500×)

Şekil 4.57 ve 4.58’de %5 2083 HDAK kodlu refrakter malzemenin 3. bölgesine ait SEM ve haritalama görüntüleri verilmiştir. Bu bölgede Na ve Ca değerlerinin 1. ve 2. bölgeye göre daha da azaldığı gözlenmiştir.

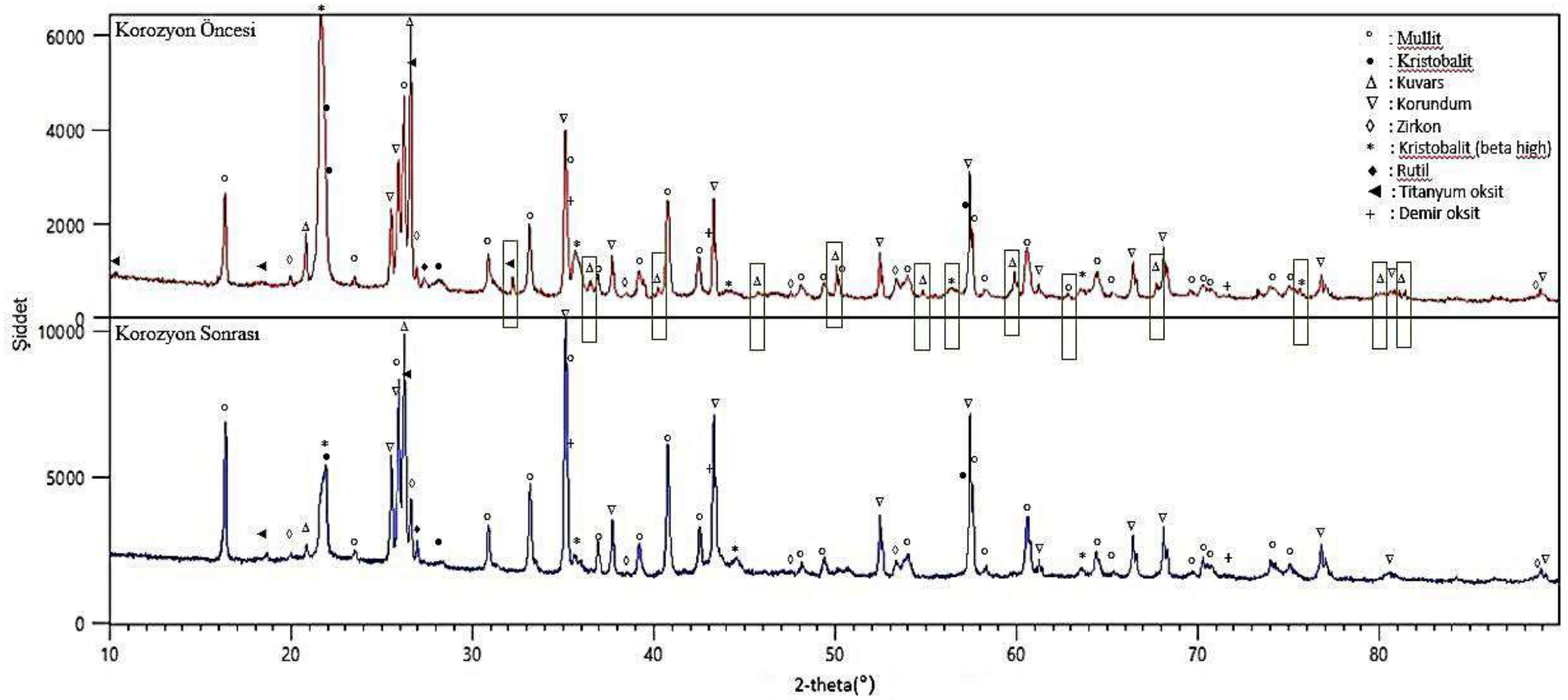


**Şekil 4. 58.** Oksijen atmosferinde korozyon testi yapılan %5 2083 HDAK kodlu şamot refrakter malzemesinin refraktere yakın 3. bölgenin a) renkli elemental dağılımı, b) EDX analizi, c) Si, d) Al, e) Zr, f) Ca, g) O, h) Mg, i) Na, j) Ti, k) Fe

Çizelge 4. 6. SEM-EDX analizi değerleri

Element	Ağırlıkça %											
	R-1	R-2	R-3	A-1	A-2	A-3	C-1	C-2	C-3	E-1	E-2	E-3
O	29,63	36,23	29,17	37,82	37,91	41,29	34,46	33,61	50,19	31,01	38,24	41,11
Fe	1,39	2,57	2,38	1,77	1,41	1,16	1,77	0,96	1,22	0,88	1,68	3,06
<b>Ca</b>	<b>5,81</b>	<b>0,36</b>	<b>0,32</b>	<b>1,34</b>	<b>0,96</b>	<b>0,16</b>	<b>1,35</b>	<b>0,98</b>	<b>0,52</b>	<b>0,80</b>	<b>0,75</b>	<b>0,36</b>
Ti	1,39	2,24	5,40	1,38	1,81	1,99	2,45	1,75	1,33	2,24	1,64	1,34
<b>Na</b>	<b>2,83</b>	<b>0,53</b>	<b>0,16</b>	<b>1,75</b>	<b>0,91</b>	<b>0,19</b>	<b>1,10</b>	<b>1,07</b>	<b>0,92</b>	<b>1,84</b>	<b>0,58</b>	<b>0,18</b>
Mg	1,91	0,27	0,32	0,85	0,32	0,19	0,29	0,20	0,28	0,20	0,35	0,23
Al	14,90	47,65	46,48	17,20	16,91	46,83	20,51	15,29	18,27	21,56	18,64	28,55
Si	42,14	10,15	15,77	27,72	34,70	7,02	36,89	40,71	25,62	37,17	33,50	20,06
Zr	-	-	-	10,17	5,07	1,17	1,08	5,43	1,65	4,30	4,62	5,11

Çizelge 4.6'daki EDX değerleri incelendiğinde cam cürufundan gelen Na ve Ca değerleri ile penetrasyon miktarlarının kıyaslaması yapılabilir. Tüm malzemelerde 1. bölgelerin Na ve Ca değerleri en yüksekken, bu değer 3. bölgeye gidildikçe azaldığı görülmektedir. Ayrıca atık girdisi olmayan katkısız numunede cüruf atağı en fazlayken atık girdileriyle bu değer azaldığı gözlemlenmiştir. Atıktan gelen zirkonun cüruf atağına karşı direnç gösterdiği yapılan analiz sonucu Na ve Ca değerinin azalmasıyla açıkça gözükmemektedir.



Şekil 4. 59. Korozyon öncesi ve sonrası yapılan XRD analizi

Korozyon testi sonrası yapıda farklı bir faz oluşup oluşmadığını görmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.59). Analiz sonucunda korozyon öncesi XRD grafiğinden (Şekil 4.2) bazı piklerin eksildiği göze çarpmıştır. Yapılan incelemede kaybolan piklerin kuvars, kristobalit, titanyum oksit ve mullit pikleri olduğu gözlemlenmiştir. Korozyonla birlikte bu fazlar camsı yapıya geçerek amorf hale geçmişlerdir ve bu nedenle XRD’de kristal yapısı gözlenememiştir. Ayrıca amorf bölgeye yapılan EDX analizi sonucuna göre (Çizelge 4.7), korozyon sonrası EDX analizleri yapılan tüm malzemeler için yapı içindeki Si miktarları, amorf bölgeden düşük seviyededir. Ayrıca camsı bölgede Ti varlığı da gözlenmiştir (Çizelge 4.7). Bu durum korozyon testi öncesi yapıda bulunan Titanyum oksidin (Şekil 4.2-Şekil 4.59) korozyon testi sırasında camsı faza geçtiğini göstermektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda XRD’de korozyon sonrası kaybolan piklerin ağırlıklı olarak SiO<sub>2</sub> olduğunu, yapının amorf faza geçtiği için pik vermediğini fakat EDX analizinde Si miktarı arttığı için amorf yapıya geçtiği görülmektedir

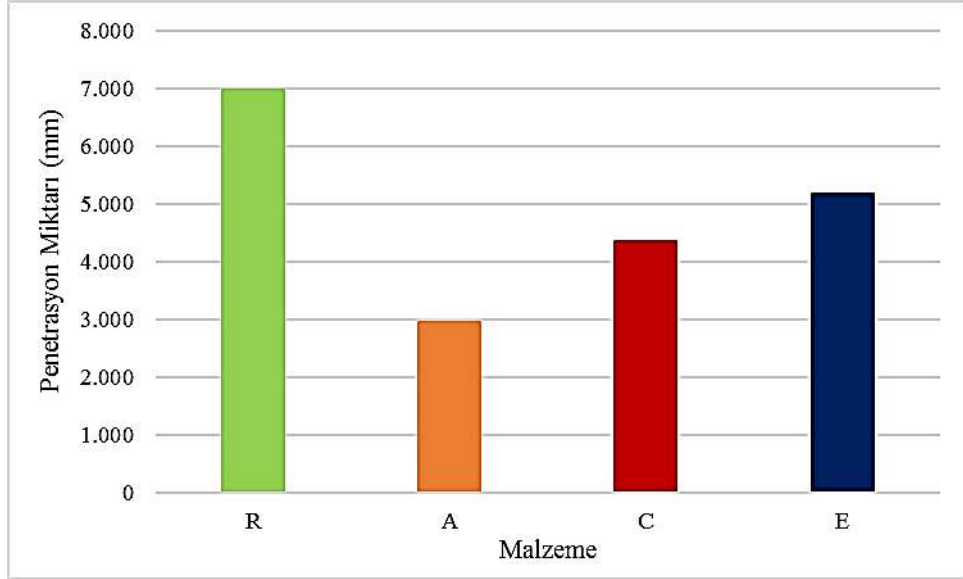
Silika genellikle doğal kuvars kumunun eritildikten sonra katılaştırılarak elde edilen silis camı şekilde kullanılır (Stenafescu, 1988). Cam yapıcı bir malzeme olduğu bilinen SiO<sub>2</sub> fazı korozyon testi sırasında camsı faza geçmiştir. Ayrıca mullit fazının da camsı faza geçtiği yapılan XRD analizi ile görülmüştür (Şekil 4.59). Zirkon minerali camsı fazda çözünmemiş ve korozyona karşı dirençte önemli bir rol oynamıştır. Atık kullanılan refrakterlerde korozyon direncinin katkısız malzemeye göre daha etkin olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4. 7.** Amorf bölgeye ait EDX analiz sonucu

Element	Ağırlıkça (%)
O	25,29
Al	16,47
Mg	1,70
Ca	5,79
Na	2,91
Si	46,17
Ti	1,67

Çizelge 3.9’da Şimal cam firmasından korozyon testi için alınan cam atığının XRF verisi verilmiştir. Veriler incelendiğinde korozyon sonrası yapıda Si, Al ve Ti değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Her ne kadar analizler aynı olmasa da göreceli olarak nispeten Si, Al ve Ti fazlarının amorf bölgeye ait EDX analizi (Çizelge 4.7)

verisine göre arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bu sonuçlar Şekil 4.59'daki XRD analizi ile de örtüşerek korozyon sonrası kaybolan piklerin Si, Al ve Ti'ye ait pikler olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 60. İmage j programı ile ölçülen penetrasyon derinliği değerleri

İmage j programı kullanılarak Şekil 4.31, Şekil 4.38, Şekil 4.45 ve Şekil 4.52'de gösterilen "i" bölgesinden yapılan ölçümlere göre, malzeme içindeki zirkon minerali miktarı arttıkça cam cürufunun refrakter içerisine penetrasyon mesafesinin azaldığı görülmüştür (Şekil 4.60). En fazla penetrasyon mesafesi zirkon barındırmayan katkısız şamot malzemesinde görülürken, içerisinde en fazla zirkon barındıran 4140 HDAK kodlu malzemede penetrasyon mesafesi en azdır. 2083 HDAK kodlu malzemede oran olarak en az miktarda zirkon olması neredeyse katkısızına yakın derecede penetrasyon mesafesine sebep olmuştur. Korozyona uğrayan bölgelerin değişik noktalarından yapılan EDX analizi sonuçlarına göre etkileşim bölgesinden refrakter bölgesine gidildikçe Na ve Ca oranlarında genel olarak azalma eğilimi gözlenmiştir.

Sıvı faz, gözeneklerde ve tane sınırlarında ilerlerken, içinde bulunan  $Zr^{+4}$  viskoziteyi yükselterek korozyon direncini artırmaktadır. Bununla birlikte  $ZrO_2$  partikülleri tane sınırlarında yer alarak gözenek miktarını azaltmakta ve düşük yüzey enerjisi nedeniyle sıvı fazın ıslatma özelliğini engellemektedir (Aksel, 2003c; Aksel vd., 2004).

Refrakterlerin aşınmış bölgesinde ölçülen tüm boyutlar, artan gözeneklilik değerleri ile benzer bir model sergilemiştir ve gözenekliliğin hacminin korozyon oranını

etkileyen önemli bir faktör olduğu açıktır. Bu doğrultuda yapının yoğunluğunun da korozyon direncine etkisi olduğu söylenebilir. Korozif cam eriyik yapıdaki boşluklara daha kolay penetre ettiği için yapının yoğun olması korozyon direncini arttıracaktır.

Refraktere ince zirkon parçacıklarının dahil edilmesi, korozyon oranını azaltır (Aksel vd., 2004; Başpınar, 2005). Cam penetrasyonunun boyutları ve ardından gelen korozyon hızı, artan zirkon içeriği ve buna bağlı olarak azalan erişilebilir gözeneklilik ile önemli ölçüde azalır. Zirkon ilaveleri, zirkonyanın erimiş camda daha düşük çözünürlüğünden ve silika eklenmesi yoluyla cam viskozitesindeki lokal artıştan dolayı, refrakter içine cam penetrasyonuna fiziksel bir engel sağlamada özellikle etkili olabilir (Aksel vd., 2004).

Refrakterdeki (mullit ve mullit+korundum) kristal faz konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, safsızlıklar (demir, titanyum, kalsiyum, sodyum, potasyum vb. oksitler) o kadar az olur ve mullit taneleri ne kadar kalınsa, erimiş cam tarafından korozyonları o kadar düşük olur (Aleksseeva ve Val'kovskaya, 1970).

Korundum fazı alüminasilikat fazına göre korozyona daha dirençlidir. Alümina refrakter malzeme, asit veya alkali cürufun kimyasal dayanıklılığına sahiptir ve metal ve cam sıvılara karşı güçlü bir dirence sahiptir (Enestam vd., 2013). Yapılan XRD analizinde yapıda oluşan bu fazın da korozyon direncine katkı sağladığı düşünülmektedir.

Mullit; mükemmel termal şok dayanımı, sıcak yüke dayanıklılık karakteristiği ve yüksek refrakterlik özelliklerine sahiptir (Aksel, 2003b).

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Sonuçlar incelendiğinde %5 oranında 4140, 1050 ve 2083 kodlu hassas döküm atık kumlarının yanı sıra %10 oranında 4140 ve 1050 kodlu hassas döküm atık kumlarının şamot refrakter üretiminde hammadde girdisi olarak kullanılabilceği açıkça görülmektedir. %10 oranında 4140 ve 1050 kodlu hassas döküm atık kumu katkıları ile %5 oranında 2083 kodlu hassas döküm atık kumu katkısı, şamot refrakterlerin mekanik özelliklerine katkısız refraktere göre soğuk basma mukavemet (SBM) değerinde sırasıyla %26, %17 ve %3'lük; 3 noktadan eğme mukavemetinde sırasıyla %12, %6 ve %4'lük; tokluk değerlerinde ise sırasıyla %32, %30 ve %6'lık artış sağlamıştır. Isıl şok testinde ise ısı şok sonrası SBM'de %10 oranında 4140 ve 1050 HDAK katkılı malzemelerde %33 ve %17'lik artış gözlenirken, ısı şok sonrası 3 noktadan eğme için %10 4140 ile 1050 HDAK katkılı ve %5 2083 HDAK katkılı refrakterler için katkısız şamot refraktere göre sırasıyla %27, %10 ve %5'lik artış meydana geldiği gözlenmiştir. Korozyon direncinde penetrasyon miktarlarına bakılarak katkısız refraktere göre %10 oranında 4140 ve 1050 HDAK katkılı refrakterlerde sırası ile %57, %37 ve %5 2083 HDAK katkılı refrakterde ise %26'lık artan direnç gözlenmiştir. Ayrıca hammadde girdisi olarak atıkların üretimde kullanılması, şamot hammadde girdisini azaltacağından üretim maliyetinde de düşüşe sebebiyet verecektir. Yapılan testler sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Yapılan XRF analizleri sonucuna göre HDAK ilavesi ile üretilen malzemelerin katkısız olarak üretilen malzemeye göre  $ZrO_2$  miktarlarında artış olduğu, ayrıca safsızlıkların da %9 seviyesine geldiği gözlemlenmiştir. XRD analizleri incelendiğinde ise HDAK ilavesi ile yeni bir faz oluşumuna rastlanmamıştır.
- Ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında 4140 ve 1050 kodlu HDAK içerikli refrakter malzemeler ile %5 oranında 2083 kodlu HDAK içeren şamot refrakter malzemelerinin yoğunluk değerleri katkısız refrakter malzemesininkinden yüksek olup, katkı miktarı bu değerlerden daha fazla olduğunda, yoğunluk değeri katkısız refrakter malzemesininkine göre azalmaktadır. Katkı miktarlarının artması ile mikroçatlak ve gözeneklerin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra farklı sinterlenme davranışlarına bağlı olarak HDAK ile refrakter tanelerin ara yüzeylerinde oluşan zayıf bağlanmalar sebebi ile yoğunluğun azaldığı düşünülmüştür. Zirkon varlığının yoğunlaşmayı ve bunun yanında mekanik özellikleri artırdığı, gözenekliliği ise önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir.

- Soğuk basma mukavemeti sonuçlarına göre, ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında 4140, 1050 HDAK ve %5 oranında 2083 HDAK içeren şamot malzemelerinin soğuk basma mukavemet değerleri katkısız malzemenin değerinden daha yüksek iken; bu değerlerden daha fazla HDAK ilavesi ile üretilen şamot refrakterlerin SBM değerinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Ayrıca yoğunluk ve SBM değerleri incelendiğinde yoğunluğun SBM üzerine etkili olduğu gözlenmiştir.
- HDAK ilavesi ile şamot refrakterlerde  $Al_2O_3$  miktarının azaldığı,  $Fe_2O_3$  ile  $TiO_2$  miktarlarının ise arttığı gözlenmiştir. Ayrıca atık ilavesi ile birlikte  $ZrO_2$  miktarında arttığı gözlenmiştir. Bu durumun fiziksel ve mekanik özelliklerde elde edilen bulgulara etken olduğu düşünülmektedir. Refrakterlerde  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$  ve  $Fe_2O_3$  miktarlarının mümkün oldukça düşük seviyede olması arzu edilir ki yüksek olması durumunda yük altında refrakterlik ve yüksek sıcaklıkta eğme mukavemeti gibi yüksek sıcaklık özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği bilinmektedir.
- 3 noktadan eğme testi ile belirlenen mukavemet, elastik modül ve tokluk değerlerinin, SBM testi ile belirlenen mukavemet değerleriyle benzer olduğu gözlenmiştir. %5 ve %10 oranlarında 4140, 1050 HDAK ve %5 oranında 2083 HDAK ilavesi ile üretilen şamot refrakterler için zirkon ilavesi ile yoğunluğun, mukavemetin, tokluğun ve elastik modülün arttığı, HDAK ilaveleri kendi içinde değerlendirildiğinde ise zirkon içeriğinin artması ile daha yüksek fiziksel ve mekanik özelliklerin elde edildiği gözlenmiştir.
- Genel olarak tüm kompozisyonların ısıl şok sonrası mekanik özelliklerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu duruma önceden mevcut olan çatlaklar ile ısıl şok sonrası yeni oluşan çatlakların sebep olduğu düşünülmektedir.
- Katkısız malzemenin ısıl şok öncesi ve sonrası kırık yüzey analizi incelendiğinde küçük boyutlu tanelerde taneler arası kırılmaların, iri tanelerde ise tane içi kırılmaların baskın olduğu gözlenmiştir. Isıl şok sonrası küçük tanelerde taneler arası kırılmalar gözlenirken iri tanelerde baskın şekilde tane içi kırılmalar gözlenmiştir. Kırılma tipindeki bu değişimin ısıl şok sonrası mukavemet oranının yüksek olmasını desteklediği düşünülmektedir.
- Isıl şok öncesi tane içi kırılma tipinin daha baskın olduğu gözlenmiştir. Tane içi kırılmalar daha yüksek enerji gerektirdiğinden HDAK ilavesi ile mekanik özelliklerdeki artış kırık yüzey görüntüleri ile desteklenmiştir. Isıl şok sonrası

küçük tanelerde taneler arası kırılmalar gözlenirken iri tanelerde baskın şekilde tane içi kırılmalar gözlenmiştir. Isıl şok sonrası kırılmaların tane içi ve taneler arası olmasından dolayı katkısızza göre yüksek mukavemet oranına sahip olduğu düşünülmektedir. Atık ilavesi ile değerlerin yüksek çıkmasının sebebinin ısıl şok sonrasındaki kırılma tipinde meydana gelen dönüşümden kaynaklandığı düşünülmektedir.

- 2083 HDAK ilaveli refrakterde ısıl şok öncesi baskın şekilde tane içi kırılmaların yanı sıra tanelerde derin çatlaklar gözlenmiştir. Isıl şok sonrasında da tane içi çatlakların olduğu, tane içi çatlak miktarının 4140 kodlu malzemeden 2083 kodlu malzemeye doğru arttığı gözlenmiştir. %10 4140 HDAK ilavesi ile yapıda az sayıda ve kısa mikroçatlakların olduğu, bu mikroçatlakların da zirkon tanesinin yanı sıra tokluk artırımını desteklediği düşünülmüştür. Isıl genleşme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklanan ( $\alpha_{\text{mullite}} \sim 4,5-5,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{t-ZrO}_2} = \sim 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) mikroçatlak oluşumlarının da tokluk artırımını desteklediği düşünülmektedir. Artan atık ilavesi ile daha fazla oluşan mikroçatlaklar, çatlak ilerlemesini engellemek yerine daha büyük çatlaklara sebep olarak malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde düşüşe sebep olduğu gözlenmiştir. Örneğin, %20 4140 HDAK eklendiğinde, daha uzun ve derin mikroçatlak olduğu ve porozite miktarının arttığı gözlenmiştir.
- Mukavemet oranları incelendiğinde %20 katkılı olan malzemenin değeri katkısız malzemenin değerine yakın çıkarken genel olarak %5 ve %10 katkılı olan malzemeler katkısız malzemenin değerinden çok az yüksek çıkmaktadır. En iyi oran zirkon miktarı en yüksek olan 4140 kodlu malzemede gözlenmiştir.
- Katkısız, %10 ve %20 4140 HDAK içerikli şamot refrakter malzemelerinde alüminasilikat taneler için ortalama tane boyutu Image-J programından sırasıyla yaklaşık 55  $\mu\text{m}$ , 32  $\mu\text{m}$  ve 52  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Daha küçük tanelerin varlığı ile gözeneklerin azaldığı, ince atık tanelerin şamot refrakterlerin daha hızlı sinterlenmesine neden olabileceği ve dolayısı ile mekanik ve fiziksel özelliklerinin artışına sebep olacağı düşünülmüştür.
- %10 1050 HDAK içerikli şamot refrakter malzemede alüminasilikat taneler için ortalama tane boyutu 35  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Katkısız malzemeye göre düşük tane boyutlu olmasının yanı sıra zirkon, mikroçatlaklar ve gözeneklerin varlığının

toklukta artışa sebep olduğu ve bu sebepten dolayı katkısız malzemeye göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu düşünülmüştür.

- %5 2083 HDAK içerikli malzemenin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde tane büyüklüğünün katkısız malzemenin tane büyüklüğü değerine yakın olduğu gözlenmiştir. %5 2083 HDAK içerikli şamot refrakter malzemede alüminasilikat taneler için ortalama tane boyutu yaklaşık 54 µm olarak belirlenmiştir. Diğer iki katkıyla kıyaslandığında daha büyük tanelere sahip olmasından dolayı daha düşük mekanik özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.
- %10 2083 HDAK içerikli malzemenin mikroyapı görüntüsünde taneler 59 µm olarak hesaplanmış, derin çatlakların meydana geldiği ve yüksek miktardaki porozitenin etkisiyle mekanik özelliklerde düşüş meydana geldiği gözlenmiştir.
- Yoğun bir yapının oluşmasının yanında zirkon varlığı ve mikroçatlakların etkisiyle katkısız malzemeye göre mekanik özelliklerde artış meydana geldiği gözlenmiş, zirkon ve alüminasilikat taneler arasındaki bazı noktalarda güçlü bağlanmalar olduğu ve bu sebepten dolayı elastik modül değerinin yüksek çıktığı düşünülmüştür.
- % 10 4140 HDAK katkılı malzemeye yapılan SEM analizinde 4000X büyütmeye gidilmiş ve mullit yapısı incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda mullitin birincil mullit (küp şekilli) olduğu tespit edilmiştir. Yapıda iğnemsî (ikincil) mullit yapısının olmadığı gözlenmiştir.
- Korozyon testinde cam cürufundan gelen Na ve Ca değerleri ile penetrasyon miktarlarının kıyaslaması yapılabilir. Tüm malzemelerde 1. bölgelerin Na ve Ca değeri en yüksekken, bu değer 3. bölgeye gidildikçe azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca katkısız numunede cüruf atağı en fazlayken atık ilavesiyle bu değer azaldığı gözlenmiştir.
- Yapının yoğunluğunun da korozyon direncine etkisi olduğu söylenebilir. Korozif cam eriyiği boşluklara daha kolay penetre ettiği için, yapının yoğun olmasının korozyon direncine olumlu etki sağladığı söylenebilir.
- Korozyon testi sonrası yapılan XRD analizinde, korozyon öncesi XRD analizine göre bazı piklerin eksildiği ve eksilen piklerin kuvars ve kristobalit pikleri olduğu gözlenmiştir. Korozyonla birlikte bu fazlar camsı yapıya geçerek amorf hale geçmiş ve bu nedenle XRD'de kristal yapısı gözlenememiştir.

- Malzeme içindeki zirkon minerali miktarı arttıkça cam cürufunun refrakter malzeme içerisine penetrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. En fazla penetrasyon katkısız malzemedeki gözlenirken, içerisinde en fazla zirkon barındıran 4140 HDAK kodlu malzemedeki penetrasyonun en az olduğu gözlenmiştir. 2083 HDAK kodlu malzemedeki oran olarak en az miktarda zirkon olduğu ve bu nedenle neredeyse katkısız malzemeye yakın derecede penetrasyona sahip olduğu gözlenmiştir.

## 5.2 Öneriler

- Farklı kodlardaki malzemelerin dökümü sonrası atık hale gelen hassas döküm kumlarının da etkisi incelenerek araştırma genişletilebilir.
- Bu çalışmada 63µm tozlar kullanılmış olup, 0-1 mm ve 1-3 mm gibi farklı boyutlarda atık girdisi ile araştırma genişletilebilir.
- Reçetede atık girdisi oranları değiştirilerek malzeme üzerindeki etkisi incelenebilir.
- Farklı kodlardaki atık ürünlerin karıştırılması ile farklı çalışmalar yapılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Aksel, C. (2003a). Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite-zirconia and alumina-mullite refractory materials by slip casting. *Ceram. Int.* 29, 311–316. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00139-6)
- Aksel, C. (2003b). The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials. *Ceram. Int.* 29, 183–188. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00103-7)
- Aksel, C. (2003c). The microstructural features of an alumina–mullite–zirconia refractory material corroded by molten glass. *Ceram. Int.* 29, 305–309. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00137-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00137-2)
- Aksel, C. (2002). The influence of zircon on the mechanical properties and thermal shock behaviour of slip-cast alumina–mullite refractories. *Materials Letters.* 57, 992–997. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00912-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00912-6)
- Aksel, C., Aksoy, T. (2012). Improvements on the thermal shock behaviour of MgO-spinel composite refractories by incorporation of zircon-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ceram. Int.* 38, 3673–3681. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.009>
- Aksel, C., Dexet, M., Logen, N., Porte, F., Riley, F.L., Konieczny, F. (2003). The influence of zircon in a model aluminosilicate glass tank forehearth refractory. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 2083–2088. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00025-6)
- Aksel, C., Riley, F.L., Konieczny, F. (2004). The corrosion resistance of alumina-mullite-zircon refractories in molten glass. *Key Eng. Mater.* 264–268, 1803–1806. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.264-268.1803>
- Alekseeva, A.N., Val'kovskaya, L.I. (1970). Effect of some properties of aluminosilicate refractories on their glass resistance. *Refractories* 11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF01295706>
- Arulrajah, A., Yaghoubi, E., Imteaz, M., Horpibulsuk, S. (2017). Recycled waste foundry sand as a sustainable subgrade fill and pipe-bedding construction material: Engineering and environmental evaluation. *Sustain. Cities Soc.* 28, 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2016.10.009>
- ASM. (1988). *ASM Handbook-Casting*. ASM International, Ohio.
- Aykaç, E. (2019). *Hassas döküm yöntemiyle üretilen metalik biyomalzemelerin lazerle yüzey özelliklerinin geliştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. Kocaeli Üniversitesi.

- Bahtli, T., Bostanci, V.M. (2020). Effect of precision casting sand waste of 4140 steel on the sintering and densification behaviour of chamotte refractories. *J. Therm. Anal. Calorim.* 142, 2385–2390. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09956-6>
- Bahtli, T., Bostanci, V.M. (2019). Paslanmaz çeliklerin hassas döküm kumu atıklarının katılmasıyla üretilen beyaz ergimiş alümina refrakterlerinin mekanik özellikleri ve termal şok dayanımları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilim. Derg.* 19 (Özel Sayı), 440–446.
- Başpınar, M.S. (2005). *Mullit refrakterlerde bağlayıcı fazın optimizasyonu* [Doktora tezi]. Anadolu Üniversitesi.
- Bhatia, A. (2012). *Overview of refractory materials.* [https://pdhonline.com/courses/m158/m158\\_new.htm](https://pdhonline.com/courses/m158/m158_new.htm)
- Biswas, N., Chaudhuri, S. (1999). Comparative study of zirconia-mullite and alumina-zirconia composites. *Bull. Mater. Sci.* 22, 37–47.
- Bower, A F; Ortiz, M. (1991). a Three-dimensional analysis of crack trapping and bridging by tough particles. *J. Mech. Phys. Solids* 39, 815–858. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5096\(91\)90026-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-5096(91)90026-K)
- Bragança, S.R., Vicenzi, J., Guerino, K., Bergmann, C.P. (2006). Recycling of iron foundry sand and glass waste as raw material for production of whiteware. *Waste Manag. Res. J. a Sustain. Circ. Econ.* 24, 60–66. <https://doi.org/10.1177/0734242X06061155>
- British Standard. (1989). *British standard testing of engineering ceramics BS 7134* British Standards Institution.
- Çavuşoğlu, E.N. (1992). *Döküm teknolojisi 1*, (2. Basım). İTÜ Kimya Metalürji Fakültesi Ofset Atölyesi.
- Ceylantekin, R. (2009). *ZrSiO<sub>4</sub> ve ZrO<sub>2</sub> İlavelerinin MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlerin mekanik, ısı şok ve korozyon davranışlarına etkileri* [Doktora tezi]. Anadolu Üniversitesi.
- Ceylantekin, R., Aksel, C. (2010). MgO-Spinel kompozit refrakterlere ZrSiO<sub>4</sub> ilavesinin korozyon davranışına etkisi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknol. Dergisi-A Uygulamalı Bilim. ve Mühendislik.* 11, 103–114.
- Chandra, D., Das, G.C., Sengupta, U., Maitra, S. (2013). Studies on the reaction sintered zirconia-mullite-alumina composites with titania as additive. *Ceramica.* 59, 487–494. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000300021>

- Choe, H., Chen, D., Schneibel, J.H., Ritchie, R.O., Road, T.H. (2001). Fracture and fatigue-crack growth intermetallics at ambient and elevated temperatures. *TMS(The Miner. Met. Mater. Soc.)*. 17–24.
- Clegg, A.J. (1991). *Precision casting processes*. Pergamon Press.
- Conville, C., Lee, W., Sharp, J. (1998). Microstructural evolution in fired kaolinite. *Br. Ceram. Trans.* 97, 162–168.
- Dana, K., Sinhamahapatra, S., Tripathi, H.S., Ghosh, A. (2014). Refractories of alumina-silica system. *Trans. Indian Ceram. Soc.* 73, 1–13. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2014.905265>
- Davidge, R.W., Tapin, G. (1967). Thermal shock and fracture in ceramics. *J. Brit. Ceram. Soc.* 66, 405–422.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT). (2001). *Taş ve toprağa dayalı ürünler sanayii özel ihtisas komisyonu raporu (Refrakter)*. [https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/08\\_TasVeTopragaDayaliUrunlerSanayii\\_Refrakter.pdf](https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/08_TasVeTopragaDayaliUrunlerSanayii_Refrakter.pdf)
- Enestam, S., Bankiewicz, D., Tuiremo, J., Mäkelä, K., Hupa, M. (2013). Are NaCl and KCl equally corrosive on superheater materials of steam boilers? *Fuel* 104, 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.020>
- Eşiyok, A. (2011). *Hassas dökümde kullanılan mum kalıbında besleme yolluklarının yerinin 3 boyutlu optimizasyonu* [Yüksek lisans tezi]. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Faccenda, V. (2003). *Handbook on investment casting*. (1. ed.) World Gold Council.
- Gedik, A. (2008). *Atık döküm kumlarının karayolu malzemesi olarak kullanımı* [Yüksek lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Green, D.J. (1998). *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge University Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9780511623103>
- Hao, Y., Li, J., Yang, X., Wang, X., Lu, L. (2004). Preparation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes by sol-gel process and their characterization. *Mater. Sci. Eng. A.* 367, 243–247. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.321>
- Hutchinson, J.W. (1987). Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids. *Acta Metall.* 35, 1605–1619. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90108-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90108-8)
- Image j. (2021). <https://imagej.nih.gov>
- İzmirlioğlu, B.E. (2001). *Cam ergitme fırını rejeneratör üst yapı refrakterleri için testler* [Yüksek lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.

- Kalpakistan, S., Schmid, S. (2008). *Manufacturing processes for engineering materials*. (5. ed.). Pearson Education Incorporation.
- Karataş, B.U. (2019). *Demir çelik sektöründe kullanılan MgO-C pota tuğlalarının proses hazırlık evresinde mekanik ve korozyon dayanım davranışlarının incelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- Keegan, N. (1998). *Raw materials for the refractories industry*. (4th Ed.). IM Raw Materials Survey.
- Köseoğlu, M.T. (2021). *Seramik sağlık gereçleri sektöründe kullanılan ithal şamot malzemesinin yerli hammaddeler ile üretilmesi ve geliştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi.
- Kurşunlu, B. (2019). *Züccaciye camı üretim verimliliğinde doğru refrakter malzeme seçiminin etkileri* [Yüksek lisans tezi]. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi.
- Lathabai, S., Hay, D.G., Wagner, F., Claussen, N. (1996). Reaction-bonded Mullite/Zirconia composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 79. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07905.x>
- Lee, W.E., Iqbal, Y. (2001). Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2583–2586.
- Lin, D.-F., Luo, H.-L., Lin, K.-L., Liu, Z.-K. (2017). Effects of waste glass and waste foundry sand additions on reclaimed tiles containing sewage sludge ash. *Environ. Technol.* 38, 1679–1688. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1296891>
- Liu, K.C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J.S., De Aza, S. (1994). Mullite formation in kaolinite- $\alpha$ -alumina. *Acta Metall. Mater.* 42, 489–495. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90503-7](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90503-7)
- Lu, J., Gao, L., Sun, J., Gui, L., Guo, J. (2000). Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composites from coated powders. *Mater. Sci. Eng. A.* 293, 223–228. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01231-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01231-4)
- Megep. (2011). *Hassas döküm ana modelleme 1*. [http://megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Hassas%20Döküm%20Modelleme%201.pdf](http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Hassas%20Döküm%20Modelleme%201.pdf)
- Meng, W., Ma, C., Ge, T., Zhong, X. (2016). Effect of zircon addition on the physical properties and coatibility adherence of MgO–2CaO·SiO<sub>2</sub>–3CaO·SiO<sub>2</sub> refractory materials. *Ceram. Int.* 42, 9032–9037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.140>

- Michel, D., Mazerolles, L., Portier, R. (1990). Directional solidification in the alumina-silica system: microstructure and interfaces. *Ceram. Trans.* 6, 435–437.
- Neşet, C. (2008). *Cam fırınlarına yönelik zirkonya mullit esaslı dökülebilir refrakter betonların incelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Othman, M.R., Mustafa, N.N.N., Ahmad, A.L. (2006). Effect of thermal treatment on the microstructure of sol-gel derived porous alumina modified platinum. *Microporous Mesoporous Mater.* 91, 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.12.005>
- Othmer, K. (2000). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961>
- Ozer, G., Kisasöz, A., Guler, K.A., Karaaslan, A. (2011). Aluminum matrix composite fabrication by infiltration of SiC preforms using squeeze casting technique. *8th International PhD Foundry Conference Brno*. Czech Republic, 1–9.
- Pattnaik, S., Karunakar, D.B., Jha, P.K. (2012). Developments in investment casting process—A review. *J. Mater. Process. Technol.* 212, 2332–2348. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.06.003>
- Potgieter, J.H., Godoi, R.H.M., Van Grieken, R. (2004). A case study of high-temperature corrosion in rotary cement kilns. *J. South African Inst. Min. Metall.* 104, 603–606.
- Quénard, O., Laurent, C., Peigney, A., Rousset, A. (2000). Zirconia-spinel composites. Part II: mechanical properties. *Mater. Res. Bull.* 35, 1979–1987.
- Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E. (1996). *Biomaterials science-an introduction to materials in medicine*. Academic Press.
- Reinhart, T.J., Brinson, H.F. (1991). *Engineered Materials Handbook: Ceramics and glasses*. ASM International.
- Rice, R.W. (1984). Pores as fracture origins in ceramics. *J. Mater. Sci.* 19, 895–914. <https://doi.org/10.1007/BF00540460>
- Şahin, B. (2008). *Zirkon-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesiyle MgO-Spinel kompozit refrakterlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. Anadolu Üniversitesi.
- Salmang, H., Scholze, H. (1983). *Keramik*. (2. ed.). Springer.
- Sarkar, R. (2016). *Refractory technology*. (1. ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315368054>
- Savaşkan, T. (2018). *Malzeme bilimi ve malzeme muayenesi*, Papatya Yayıncılık.
- Schacht, C.A. (2004). *Refractories handbook*. CRC Press.
- Semler, C.E., Hawisher, T.H., Bradt, R.C. (1981). Thermal shock of alumina refractories: damage-resistance parameters and ribbon test. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 60, 724–729.

- Sezer, B. (1994). Gümrük birliğine girerken türk refrakter sektörü. *Seramik ve Refrakter Üreticileri Birliği Yayınları*.
- Siddique, R., Singh, G. (2011). Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing. *Resour. Conserv. Recycl.* 55, 885–892. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.001>
- Sinan, D. (2010). *Hassas döküm için seramik kalıpların hazırlanmasında otomatik sistemlerin incelenmesi ve geliştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Singh, R., Singh, S., Hashmi, M.S.J. (2016). Investment casting, reference module in materials science and materials engineering. *Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04163-1>
- Stenafescu, D.M. (1988). *ASM handbook casting*. (9. ed.). ASM International.
- Stevens, R. (2000). *Zirconia and zirconia ceramics*. Magnesium Elektron Ltd.
- Stolen, S., Grande, T. (2004). *Chemical thermodynamics of materials: Macroscopic and microscopic aspects*. John Wiley & Sons.
- Sünbül, A.E. (2007). *Mullit/zirkonya kompozitlerin, mullit tanelerinin yönlenmesine bağlı tokluğu* [Yüksek lisans tezi]. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Surendranathan, A.O. (2014). *An introduction to ceramics and refractories*. CRC Press.
- Tonbaktepe, F. (2019). *Mullit-spinel tabanlı refrakterlere alümina silika ilavesinin refrakterlik ve mekanik özelliklerine etkisi* [Yüksek lisans tezi]. Cumhuriyet Üniversitesi.
- Torres, A., Bartlett, L., Pilgrim, C. (2017). Effect of foundry waste on the mechanical properties of Portland Cement Concrete. *Constr. Build. Mater.* 135, 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.028>
- Uğur, P. (2010). *SnO<sub>2</sub> ilavesiyle MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kompozit refrakterlerin mekanik özelliklerinin, ısı şok ve korozyon davranışlarının araştırılması* [Yüksek lisans tezi]. Anadolu Üniversitesi.
- Vekinis, G., Sofianopoulos, E., Tomlinson, W.J. (1997). Alumina toughened with short nickel fibres. *Acta Mater.* 45, 4651–4661. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00122-5)
- Wang, S., Guo, Q., Gong, Y., Liao, S., Bao, L., Yu, G. (2021). Corrosion in high alumina refractory serviced in a bench-scale entrained flow gasifier. *Ceram. Int.* 47, 2214–2221. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.061>

- Xiang, R., Li, Yuanbing, Li, S., Ma, X., Li, Yawei, Sang, S. (2016). Effect of zircon content on the microstructure and physical properties of chamotte refractories. *Key Eng. Mater.* 697, 604–607. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.697.604>
- Xu, L., Zhang, D., Liu, Y., Chen, M., Wang, N. (2021). Comparison of microstructure, thermo-mechanical property and corrosion resistance of bauxite-corundum refractory castables reinforced by two approaches. *Ceram. Int.* 47, 13660–13668. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.227>
- Yanık, G.H. (2018). *Endüstriyel boyutlu üretilen mgo-spinel refrakterlerin karakterizasyonu* [Yüksek lisans tezi]. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi.
- Yarbil, S. (2012). *Refrakter tuğla üretiminde kullanılan hammaddelerin ve refrakter tuğlaların bazı teknolojik özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. Çukurova Üniversitesi.
- Zhang, S., Lee, W.E. (2000). Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. *Int. Mater. Rev.* 45, 41–58. <https://doi.org/10.1179/095066000101528304>
- Zhang, Y., Sun, L., Lei, Y., Ma, W., Li, Z. (2021). Corrosion behavior of carbon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO refractories during the preparation of a Ti–Si–Al alloy via the aluminothermic reduction of a Ti-bearing blast-furnace slag. *Ceram. Int.* 47, 18044–18052. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.120>