

**Proje No: 104M403**

## **Frit Fırını Refrakterlerinin İzotermal Korozyon Testi**

Doç.Dr. Sedat AKKURT  
Fatih BALIKOĞLU

Temmuz 2007  
ANKARA

## **Önsöz**

Bu proje ülkemizde bulunan seramik karo üreticilerinin kullandıkları frit fırınlarında yaşanan korozyon sorununu incelemeyi ve doğru refrakter tuğla seçimi için onlara bir test yöntemi geliştirmeyi amaçlamıştır. Temel termodinamik verilerin yanısıra bazı üreticilerden temin edilen refrakter tuğla örnekleri bir test protokolü sayesinde korozyon performansları yönünden değerlendirilmiştir. Yirmidört ay süren bu projede dikey boru fırın kullanılarak refrakter numuneler frit eriyiği içinde önceden belirlenen süreler boyunca daldırılarak korozyon davranışları incelenmiştir. Proje TÜBİTAK ve İYTE(İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü) tarafından desteklenmiştir.

## İçindekiler

Konu	Sayfa No
Önsöz .....	2
Şekil listesi .....	4
Tablo listesi .....	6
Özet .....	7
1. Giriş .....	8
2. Deneysel çalışmalar	
2.1. Refrakter numuneler .....	10
2.2.1. Refrakter numunelerin temini .....	10
2.2.2. Mikroyapısal analizi ve mekanik özellikleri .....	10
2.2.3. Kompozisyonel Analizi .....	12
2.2.4. Faz Analizi (XRD).....	14
2.2. Korozyon testlerinde kullanılan frit.....	15
2.3. Alumina ve Zirkonya kroze imalatı .....	16
2.3.1. Kararlı Süspansiyon hazırlanması .....	16
2.3.2. Alumina kroze üretimi.....	16
2.2.3. Zirkonya kroze üretimi.....	17
2.2.4. Üretilen krozelerin frit eriyiğine dayanım testleri .....	17
2.4. Korozyon Test Düzeneği .....	18
2.5. Korozyon Deneyleri .....	22
2.5.1.a. Statik Korozyon Deneyleri.....	22
2.5.1.a. Statik deneyler için belirlenen parametreler .....	23
2.5.1.b. Yüzdesel alan kayıplarının belirlenmesi .....	24
3. Sonuçlar ve Tartışma	
3.1. Statik Korozyon Testi Sonuçları.....	25
3.1.1. Yüzdesel alan kaybı verilerinin istatistiksel olarak incelenmesi .....	27
3.1.1. Korozyon sonrası refrakterlerin optik mikroskop ile incelenmesi.....	28
3.1.3. Korozyon sonrası postmortem mikroyapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi .....	29
3.2. Dinamik Korozyon Testi Sonuçları.....	36
3.3. Tartışma.....	37
4. Sonuçlar .....	38
Teşekkür .....	38
Kaynaklar .....	39
TÜBİTAK Proje Özet Bilgi Formu.....	40

## Şekil Listeleri

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Refrakter T .....	10
Şekil 2.	Refrakter E .....	10
Şekil 3.	Refrakter tuğla örneklerinin parlatılmış kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri .....	10
Şekil 4.	T tuğla örneğinin genel mikroyapısal görüntüsü .....	11
Şekil 5.	E tuğla örneğinin genel mikroyapısal görüntüsü.....	12
Şekil 6.	T refrakter örneğinin EDX analizi.....	13
Şekil 7.	E refrakter örneğinin EDX analizi .....	13
Şekil 8.	T tuğla örneğinin XRD analizi .....	14
Şekil 9.	E tuğla örneğinin XRD analizi .....	14
Şekil 10.	Transparan fritin XRD analizi.....	15
Şekil 11.	Opak fritin XRD analizi .....	16
Şekil 12.	Alumina kroze örnekleri .....	16
Şekil 13.	Zirkonya kroze örnekler .....	17
Şekil 14.	Alumina kroze ve 1500°C de eritilmiş frit .....	17
Şekil 15.	Nabertherm HTRV100-250/17/C42 Dikey tüp fırın .....	18
Şekil 16.	Korozyon test düzeneğinin şematik çizimi.....	19
Şekil 17.	Dikey tüp fırın üzerinde konumlandırılan numune döndürme aparatı .....	19
Şekil 18.	Refrakter kapak .....	20
Şekil 19.	Refrakter numunenin çelik şafta bağlanması .....	20
Şekil 20.	Refrakter numunenin kroze içine daldırılması .....	21
Şekil 21.	Frit eritilmesinde kullanılan kroze düzeneği.....	21
Şekil 22.	Platin tel ile sabitleme .....	22
Şekil 23.	Kesit üzerinden yüzdesel alan kaybı ölçümü.....	24
Şekil 24.	T refrakter numunelerinin korozyon testi sonrası fotoğrafları .....	25
Şekil 25.	E refrakter numunelerinin korozyon testi sonrası fotoğrafları .....	25
Şekil 26.	Refrakterlerin kesit görüntüleri.....	26
Şekil 27.	Sıcaklık ve sürenin T refrakterinde korozyona etkisi .....	27
Şekil 28.	Sıcaklık ve sürenin E refrakterinde korozyona etkisi .....	27
Şekil 29.	Korozyon sonrası refrakterlerin optik mikroskop görüntüleri .....	28
Şekil 30.	1450°C'de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterinin frit ile arayüzeyini gösteren SEM (150X) görüntüsü .....	29
Şekil 31.	1450°C'de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterinin ara yüzeyinde çökelen ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalleri .....	29
Şekil 32.	Çökelen ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristallerin EDS analizi .....	30
Şekil 33.	1450°C'de 24 saatlik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterinin SEM (150x) görüntüsü.....	30
Şekil 34.	1525°C'de 4 saatlik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterde çökelen kristaller SEM (200x) .....	31
Şekil 35.	1525°C'de 4 saat korozyon testine maruz bırakılan E refrakterde EDS analizi.....	31
Şekil 36.	1525°C'de 24 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterin SEM(100X) görüntüsü.....	31
Şekil 37.	Çökelen ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristallerin refrakterin frit temas bölgelerinde biriktiğini gösteren SEM(200X) görüntüsü .....	31
Şekil 38.	1450°C'de 4saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterin SEM(500X) görüntüsü.....	32
Şekil 39.	1450°C'de 4saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterde çökelen iğnemsî kristallerin EDS analizleri .....	32
Şekil 40.	1525°C'de 4saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterin SEM(150X) görüntüleri.....	33

Şekil 41.	1525°C'de 4saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterin SEM(200X,650X) görüntüleri .....	34
Şekil 42.	1525°C'de 4saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterde çökelen kristallerin EDS analizi.....	34
Şekil 43.	1525°C'de 24saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterin SEM(100X,200X) görüntüleri .....	35
Şekil 44.	1525°C'de 24saat statik korozyon testine maruz bırakılan refrakterlerin SEM görüntüleri.....	35
Şekil 45.	Frit fırını çıkış ağızı .....	36
Şekil 46.	T refrakter numunelerin dinamik test sonrası fotoğrafı .....	37

## Tablo Listeleri

Tablo 1.	Refrakter tuğla örneklerinin ölçülen fiziksel özellikleri .....	11
Tablo 2.	Refrakterlerin EDX analiz sonuçları.....	12
Tablo 3.	Frit örneklerinin kimyasal kompozisyonları.....	15
Tablo 4.	Isıl genleşme katsayıları .....	17
Tablo 5.	Test parametreleri .....	23
Tablo 6.	Statik korozyon testi için çalışma koşulları .....	23
Tablo 7.	Korozyon testi sonrası refrakterlerin yüzdesel alan kayıpları .....	26
Tablo 8.	Yüzdesel alan kayıpları verilerinin ANOVA tablosu .....	27
Tablo.9	Dinamik test parametreleri.....	36

## Özet

Proje kapsamında değişik sanayi kuruluşlarından refrakter numuneleri temin edilmiş ve bu numuneler SEM, EDX, XRD, Optik mikroskop ve mekanik test cihazı ile karakterize edilmişlerdir. Korozyon testlerinde kullanmak amacıyla alümina ve zirkonya krezeler imal edilmiştir. 15x15x115mm ebatlarında kesilen refrakter numuneler 1750°C kapasiteli dikey boru fırının sıcak bölgesinde bulunan ve içinde erimiş frit bulunan kroze üzerine sarkıtılmıştır. Frit eriyiği içinde önceden belirlenen sürelerde yarı daldırılmış durumda bekletilen numuneler fırının soğumasını takiben dikine dilimlenerek oransal alan kayıpları ölçülmüş ve korozyon miktarı belirlenmiştir. Testler hem opak ve hemde transparan frit ile yapılmıştır. Test düzeneği ayrıca refrakter numunelerin frit eriyiği içinde kısmen daldırılarak ve döndürülecek şekilde tasarlanmıştır. Refrakterlerin korozyon direnç ölçümleri öncelikle statik deneyler yapılarak incelenmiştir. Refrakter numunelere ilk olarak ön testler yapılarak sıcaklık, zaman parametreleri için çalışma aralığı öngörülmüştür. Refrakterlerin korozyon sonrası mikroyapıları postmortem incelemeleri için optik mikroskop, SEM ve XRD ile incelenmiştir. Sayısal korozyon verileri full faktöriyel dizayn kullanılarak planlanıp istatistiksel analize tabi tutularak ANOVA tablosu hazırlanmıştır. Dinamik testler ile frit fırınlarında eriyik akışına maruz kalan refrakterlerin korozyon davranışları gözlenmiştir. Multitik tuğlaların andaluzit esaslı tuğlalara göre daha iyi performans gösterdikleri. Her iki alüminosilikat tuğlada da ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının frit-tuğla arayüzeyinde çökelediği gözlenmiştir.

*Anahtar kelimeler: Refrakter, korozyon, frit.*

## Abstract

Refractory specimens obtained from different companies were characterized using SEM, EDX, XRD, Optical microscope and mechanical testing. Alumina and zirconia crucibles were manufactured to be used in corrosion testing. Refractory samples sliced with dimensions of 15x15x115mm were immersed into molten frit within crucible in hot region of vertical tube furnace with the heat capacity of 1750 °C. The half-immersed refractory specimens were held in molten frit for prescribed durations and were sliced vertically after the furnace cooled to room temperature to measure their percent area losses and to determine their amount of corrosion. Test apparatus was designed to enable refractory specimens to be immersed and rotated partially in molten frit. Measurements of corrosion resistances of refractories were investigated by carrying out static tests. Firstly, by applying preliminary tests on refractory specimens, working intervals for temperature and time parameters were determined. Postmortem microstructures of corroded refractory specimens were investigated by optical microscope, SEM and XRD. Numerical corrosion data were generated via a statistically designed set of full factorial experiments and were analyzed statistically to produce the ANOVA table. Corrosion behaviors of refractories exposed to flow of molten frit in frit melting furnaces were observed by dynamic tests. Mullite based refractories were found to perform better than andalusite based refractories as far as their corrosion performances are concerned. ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was observed to precipitate at the frit-refractory interface.

*Keywords: Refractory, corrosion, frit.*

## 1. Giriş

Seramik karo ve vitrikiye ürün üreticileri kendi surlarını ve fritlerini üretmek ve tasarlamak istemektedirler. Ülkemizde otuzdan fazla döner veya sürekli frit fırını çalışır vaziyettedir ve günde toplam 565 ton kapasite mevcuttur [1]. Bu fırınlarda kullanılan refrakterlerde frit eriyiği ile temas sonucu ciddi korozyon sorunları yaşanmaktadır ve çoğu zaman tesiste atıl vaziyette bekleyen fırınlar üretim kaybına yol açmaktadırlar. Frit eriyiği kimyasal olarak silis esaslı olup içinde bulunan alkali oksitler, bor ve çinko nedeniyle refrakterlere karşı saldırgan ve aşındırıcıdırlar [2]. Frit fırınlarının işletim sıcaklıkları 1400-1550°C arasında değişmekte ve üretilen fritin kompozisyonunun homojen olabilmesi için eriyiğin iyi karıştırılması gerekmektedir [3]. Bu karışım sırasında camsı eriyik içinde türbülans oluşması istenmemektedir çünkü bu durumda frit içinde hava kabarcıkları oluşarak sorunlara neden olabilmektedir. Frit fırınları, fırının farklı bölgelerinde oluşması beklenen fiziksel ve kimyasal çalışma koşullarına göre seçilen farklı özelliklerde refrakterlerden oluşmaktadır. Operasyonel koşullar her ne kadar önemli ise de , fırının ömrünü etkileyen en önemli faktör refrakter seçimidir. Fırının bazı kesimlerinde fritin korozyon etkisi daha çok hissedilirken, bazı kesimlerinde alkali buharların etkisi daha yüksek, belirli bölgeleri ise ısı değişiminden kaynaklanan termal şok etkisine maruz olup, refrakterlerin yıpranmasında korozyon yanında ufalanma, çatlamalara neden olmaktadır. Fırın yapımında kullanılacak refrakterlerin seçimi; ergitilecek fritin türüne, fırının tipine, büyüklüğüne, çekilecek frit üretimine ve fırından beklenen ömüre bağlıdır. Gerek fırın ömrü gerekse camın kalitesi yönünden en kritik refrakterler, fırında frit ve ergitme ortamıyla temas halinde bulunan refrakterlerdir. Eriyik frit ile temas halinde bulunan refrakterlerin seçiminde ise en önemli husus korozyon direnci , sıcaklık seviyesi, konveksiyon akımları ve camın hareketidir[4]. Frit fırını içinde refrakterler açısından temelde üç değişik bölge vardır: yan duvarlar, zemin ve deşarj bölgesi. Yan duvarlar ve zemin de korozyon problemi nispeten daha az olmakla birlikte daha düşük kalite refrakterler bu bölgelerde kullanılabilir. Cam akışının olduğu boşazlarda ise korozyon etki daha fazla olup bu bölgelerde kullanılan refrakterlerin servis ömürleri daha düşük olup belirli periyotlarla değiştirilirler[3,4].

Aluminosilikat refrakterler kimyasal bileşim olarak alumina( $Al_2O_3$ ) ve silika( $SiO_2$ ) bileşenlerini içerirler ve frit fırınlarında sık kullanılan refrakter çeşitidir. Andaluzit, mullit ve silimanit bazlı olan bu refrakterler maliyetleri düşük olduğu için tercih edilmekte fakat servis ömürlerinin kısa olmasından dolayı da frit üretiminde sorunlara neden olmaktadır. Hem üretilen fritin kalitesi hem de yüksek bakım masrafları gözönüne alındığında refrakter seçiminin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır[6,7].

Korozyon refrakter ömrü üzerinde en önemli faktör olduğu için incelenmesi gereken kimyasal prosestir. Farklı malzeme çeşitlerinde farklı korozyon oluşumu görülmektedir. Refrakterlerde korozyon; sıvı eriyik ile refrakterin teması sonucu oluşan çözülme, sıvı yada gaz fazların gözeneklerden refrakter içine nüfuz etmesi ve sıvı, katı ve gaz fazların reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Refrakterlerde çoğunlukla korozyon çözülme, nüfuz etme ve reaksiyon proseslerinin kombinasyonu şeklinde gerçekleşmektedir[8,9].

Projemizde korozyonun refrakter ömrü üzerindeki etkisi ve korozyona etki eden faktörlerin belirlenmesi hedef alınmıştır. Refrakterlerin korozyon dirençleri karşılaştırılarak frit fırını içindeki çalışma koşullarında performansı yüksek, frit üreticileri için en iyi refrakterin seçilmesine yönelik bir çözüm sunulmuştur. Öncelikle laboratuvar ortamında korozyon test protokolü hazırlanarak frit ergitme fırınları içindeki ortamın oluşması için çaba harcanmıştır. Önceki yıllarda yapılan



korozyon test çalışmaları göz önünde bulundurularak çalışmalar yürütülmüştür[10,11,12,13].

Bu proje kapsamında değişik sanayi kuruluşlarından refrakter numuneleri temin edilmiş ve bu numuneler SEM, EDX, XRD, Optik mikroskop ve mekanik test cihazı ile karakterize edilmişlerdir. 15x15x115mm ebatlarında kesilen refrakter numuneler 1450-1500°C aralığında dikey boru (tüp) fırında frit eriyiği içine daldırılarak oransal alan kayıpları ölçülmüş ve korozyon miktarı belirlenmiştir. Refrakterlerin korozyon sonrası mikroyapıları postmortem incelemeleri için optik mikroskop, SEM ve XRD ile incelenmiştir.

Projenin ilk döneminde test edilecek refrakter numuneleri temin edilmiş ve mikroyapısal analize tabi tutulmuştur. Bunun yanında korozyon testlerinde kullanılacak laboratuvar tipi krozelerin imal edilmesi de bu dönemde gerçekleştirilmiştir. Projenin ikinci döneminde (Mart 2006 – Ağustos 2006) dikey tp fırının temini ve tesisatının yapılması, deney düzeneğini oluşturan parçaların tasarımı ve imalatı yapılmıştır. Projenin nc döneminde (Ağustos 2006 – Mart 2007) statik korozyon deneyleri numunenin frit eriyiği içinde daldırıldıktan sonra döndürülmeden sabit bekletilmesi, korozyon nedeniyle oluşan yüzdesel alan kayıpları belirlenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Son dönemde (Mart 2007 – Temmuz 2007) dinamik korozyon testine uğratılan refrakterlerin SEM görüntüleri incelenerek posmortem mikroyapısal değişimler üzerinde çalışılmıştır. Statik ve dinamik korozyon testleri sonrası elde edilen yüzey alan kayıpları verileri istatistiksel olarak analiz edilmişlerdir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar kapsamında değişik kuruluşlardan temin edilen refrakter numunelerin mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

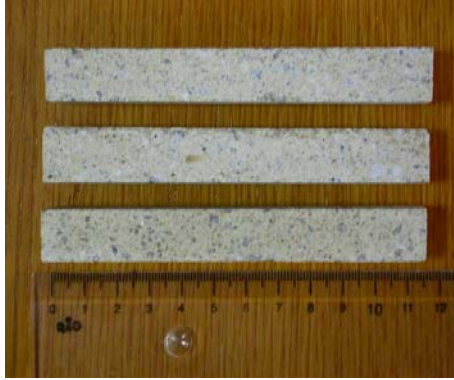
### 2.1. Refrakter numuneler

Refrakter numuneler iki değişik firmadan temin edilmiştir (E ve T). Bu firmalar refrakter tuğlaları fırın üreticileri aracılığıyla satın aldıkları için tuğlaların menşei hakkında fikirleri yoktur. Mesela İtalyan fırın üreticisi firma, Hindistan orijinli tuğlayı satabilmekte ve yerli seramik üreticileri konudan habersiz olmaktadır. Yukarıdaki firmaların her ikisi de kontinü sistem ile frit üretmektedirler. Her iki firmada da refrakter tuğlaların korozyon performansları beklenin altındadır.

#### 2.1.1.Refrakter numunelerin temini

Projede kullanılmak üzere her bir firmadan birer tane refrakter tuğla temin edilmiş, alınan refrakter tuğlalar deney düzeneğine uygun; 15x15x115 boyutlarda dilimlenmiştir.

(Şekil.1 ve 2)



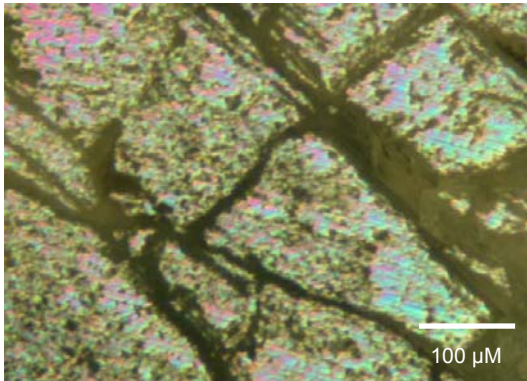
Şekil 1. Refrakter T



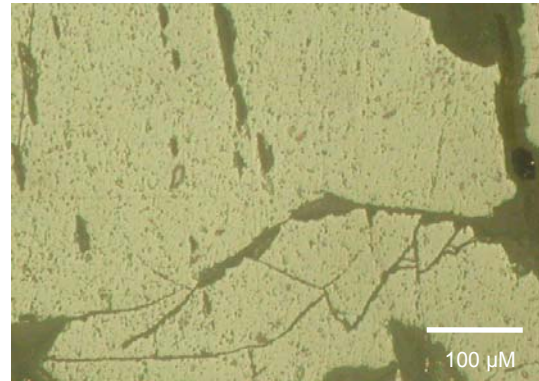
Şekil 2. Refrakter E

#### 2.1.2. Mikroyapısal analiz ve mekanik özellikleri

T ve E refrakter tuğla numunelerinin optik mikroskop görüntüleri Şekil.3'te, mekanik özellikleri ise Tablo 1'de görülebilir.



(a) Refrakter T



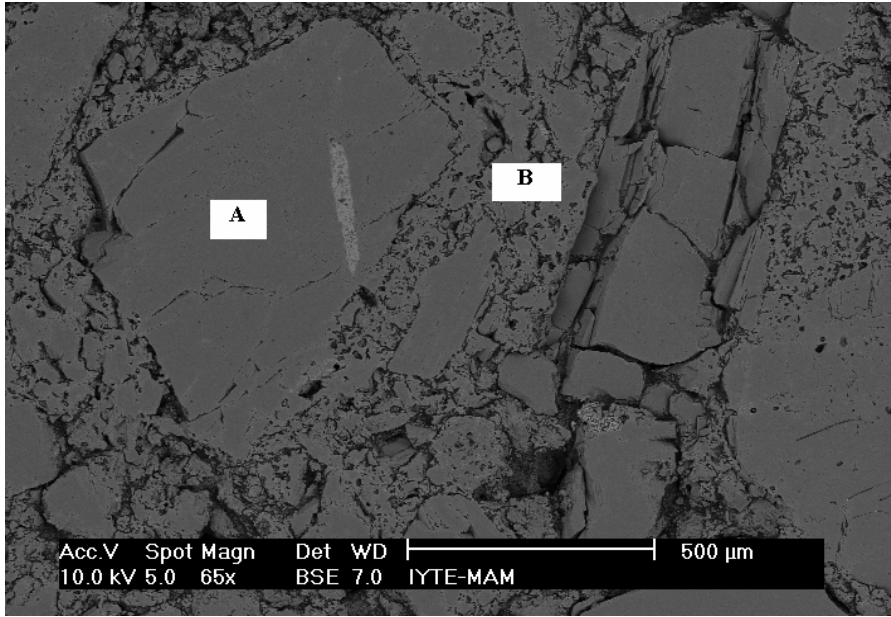
(b) Refrakter E

Şekil 3. Refrakter tuğla örneklerinin parlatılmış kesitlerinin optik mikroskop görüntüleri

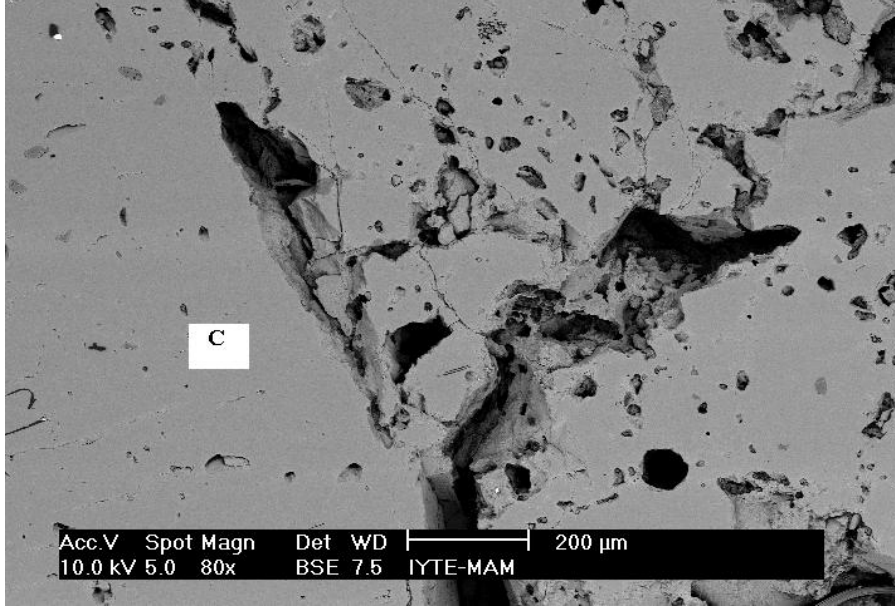
**Tablo 1.** Refrakter tuğla örneklerinin ölçülen fiziksel özellikleri

Özellikler (avr.)	T	E
Kuru ağırlık, (g.)	1,562	1,382
Asılı ağırlık (g.)	1,043	0,907
Doymuş ağırlık,W (g.)	1,639	1,448
Toplam hacim,cm <sup>3</sup>	0,596	0,541
Gözenek hacmi,cm <sup>3</sup>	0,077	0,067
Gözeneksiz bölge hacmi, cm <sup>3</sup>	0,520	0,474
Görünen gözeneklilik, %	13,0	12,3
Su absorpsiyonu, %	5,0	4,8
Görünür Belirli Yerçekimi, gr/cm <sup>3</sup>	3,0	2,9
Yığın Yoğunluğu, gr/cm <sup>3</sup>	2,62	2,55
Teorik Yoğunluk, %	66,1	64,5
Basma dayanımı	11MPa	35MPa

Şekil.4 ve Şekil.5'de verilen SEM görüntüleri T ve E firmalarından alınan refrakterlerin mikroyapısı hakkında bilgi vermektedir.



**Şekil 4.** T tuğla örneğinin genel mikroyapısal görüntüsü  
A:Andalusit,B:Matriks



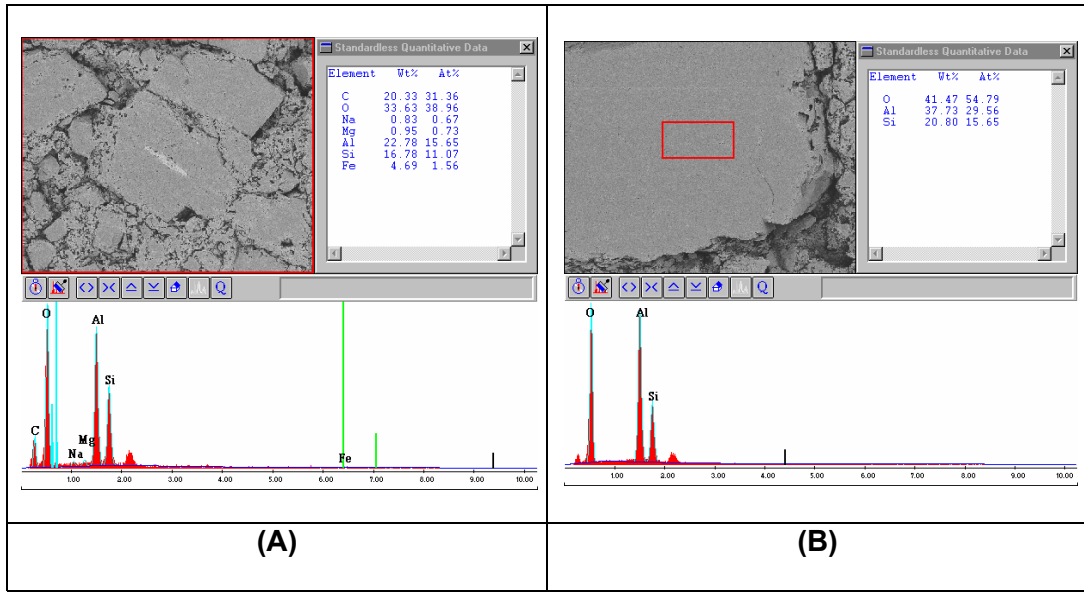
**Şekil 5.** E tuğla örneğinin genel mikroyapısal görüntüsü  
C: Mullit taneleri

### 2.1.3. Kompozisyonel Analizi

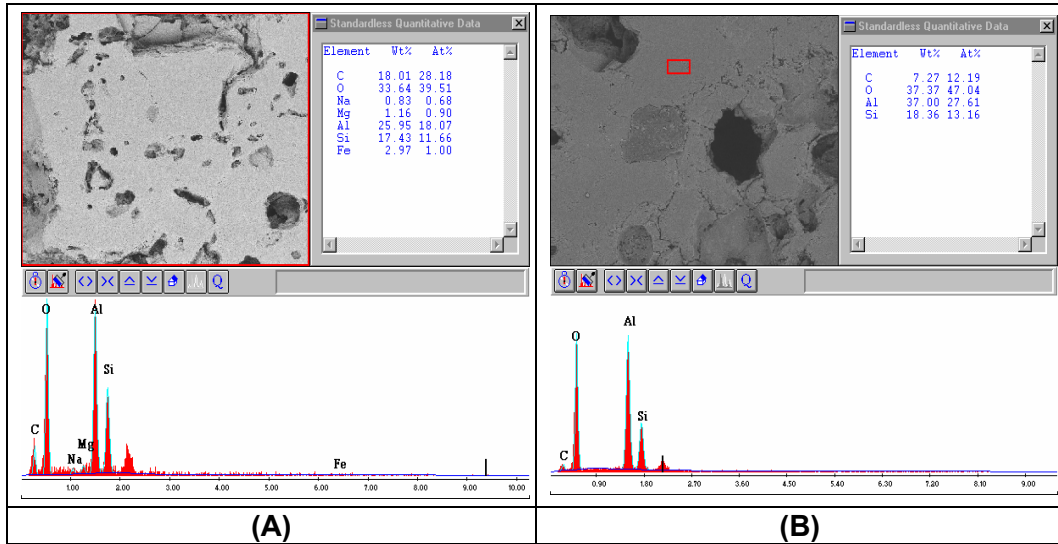
E tuğlası mullitik dolgu fazından ve ince silimanitten oluşmaktadır. T tuğlasında ise andalusit dolgu ile ince silimanit ve mulit gözlenmiştir. Şekil.6 ve Şekil.7 'de ilgili tuğlaların EDX analiz sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlar ayrıca Tablo 2'de de verilmiştir.

**Tablo 2.** Şekil 6 ve 7'de verilen görüntülerin EDX analiz sonuçları.

Ağırlık Yüzdesi (%) Analiz yapılan bölge	T (A)	T (B)	E (A)	E (B)
O	42.2	41.5	41.0	40.3
Al	28.6	37.7	31.6	39.9
Si	21.1	20.8	21.3	19.8
Mg	1.2	-	1.4	-
Na	1.0	-	1.0	-
Fe	5.9	-	3.6	-
Ca	-	-	-	-



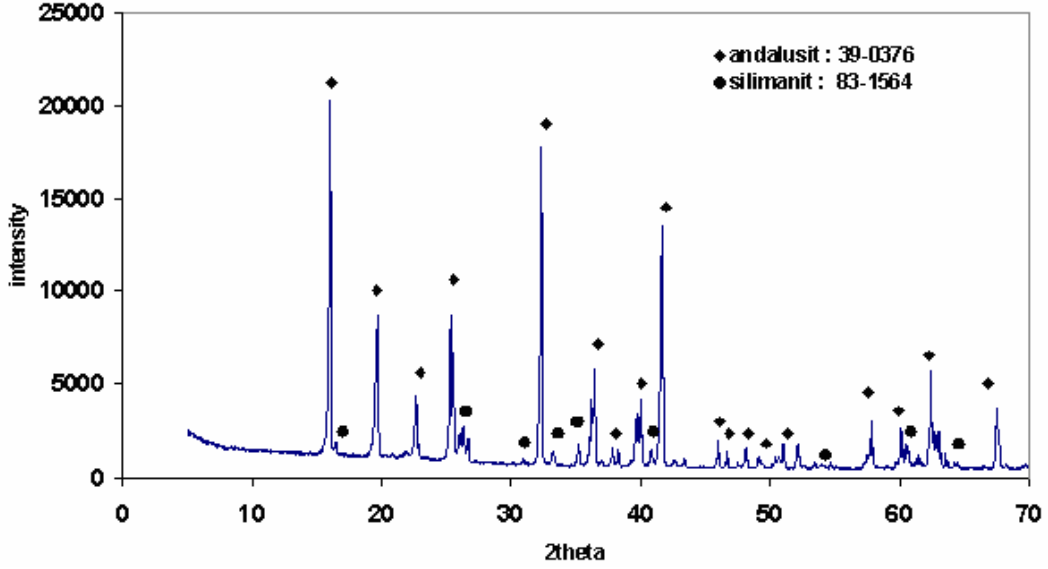
Şekil 6. T refrakter örneğinin EDX analizi.



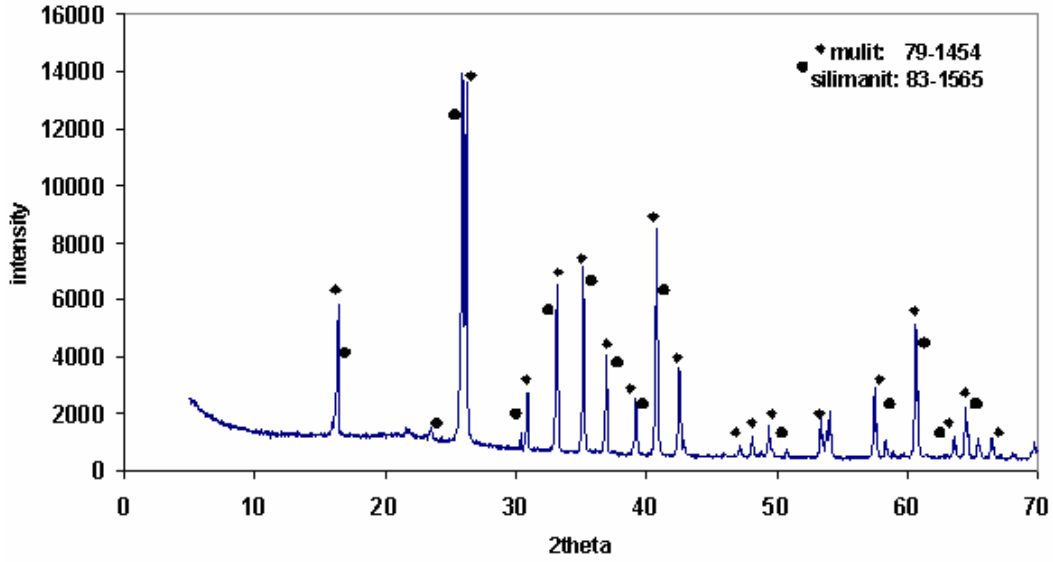
Şekil 7. E refrakter örneğinin EDX analizi

#### 2.1.4. Faz Analizi (XRD)

Her iki refrakter tuğla numunesinin de X Işınları Kırınımı (XRD) ile faz analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, T tuğlasının andalusit ile silimanit içerdiği, ve E tuğlasının ise mullit ve silimanitten oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 8-9).



Şekil 8. T tuğla örneğinin XRD analizi



Şekil 9. E tuğla örneğinin XRD analizi

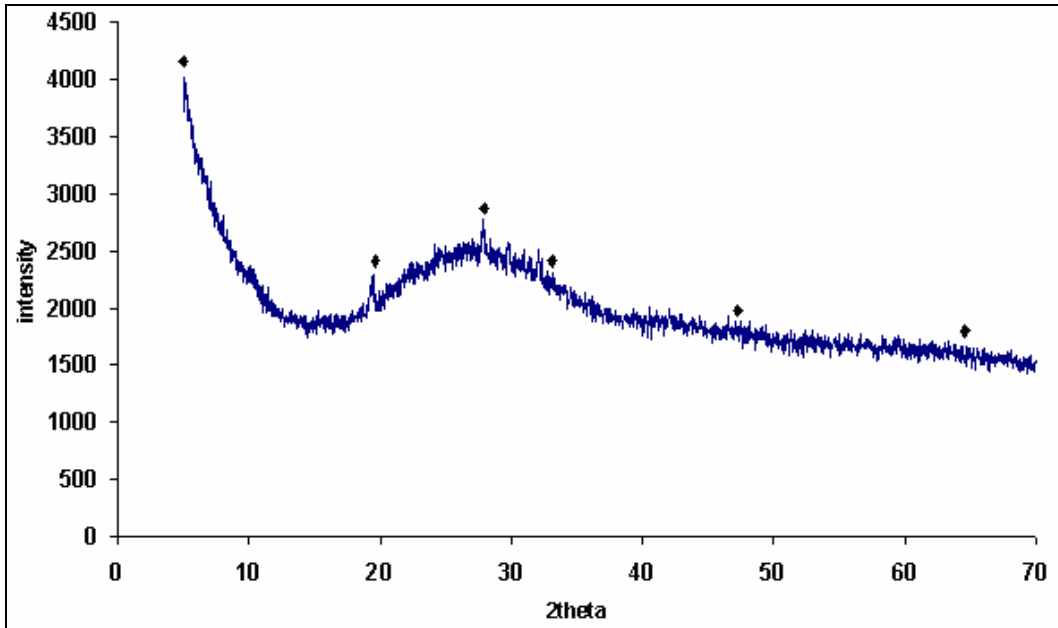
## 2.2. Korozyon testlerinde kullanılan frit

Projede refrakter numuneleri korozyon testi yapmak amacıyla kullanılan frit yerel bir seramik karo üreticisinden temin edilmiştir. Transparan ve opak olmak üzere iki çeşit frit kullanılmıştır. Bunların kompozisyonları Tablo 3' de verilmiştir.

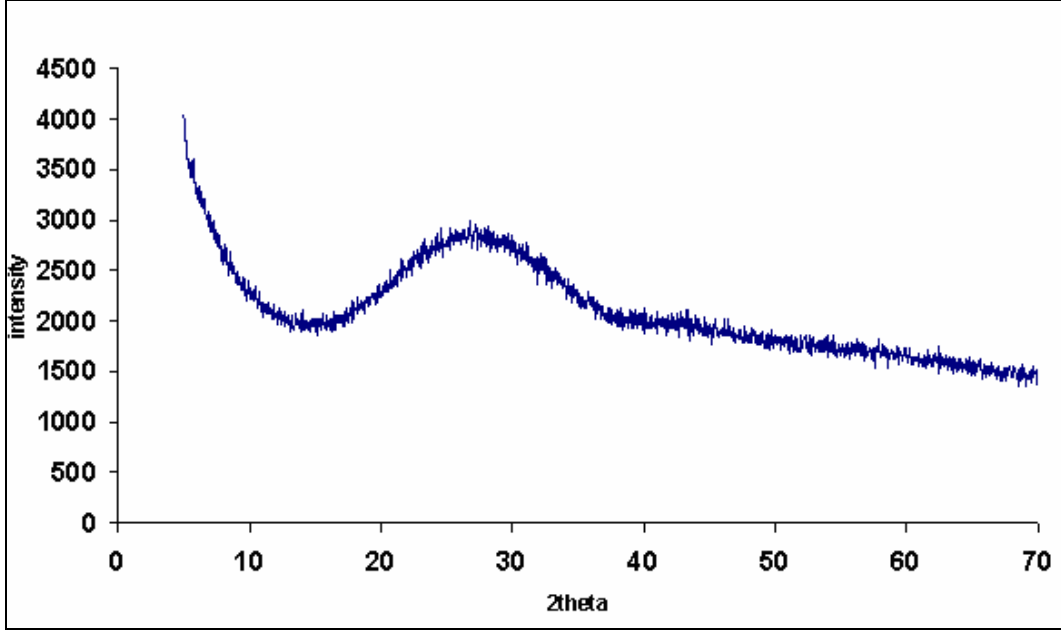
**Tablo 3.** Frit örneklerinin kimyasal kompozisyonları

	Transparan frit Ağırlık %	Opak frit Ağırlık %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.3	4.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	7.6
BaO	0.0	1.8
CaO	8.4	12.1
K <sub>2</sub> O	6.1	4.9
MgO	2.2	0.0
SiO <sub>2</sub>	52.7	50.3
ZnO	12.8	10.5
ZrO <sub>2</sub>	0.0	8.7
Toplam	100.0	100.0

Firmadan alınan transparan frit ve opak frit XRD ile incelenmiş ve sonuçları Şekil 10 ve 11'de verilmiştir. Görüldüğü gibi her iki frit te camsı yapıdadır.



**Şekil 10.** Transparan fritin XRD analizi



Şekil 11. Opak fritin XRD analizi

### 2.3. Alumina ve Zirkonya kroze imalatı

Projede refrakter numuneleri korozyon testi yapmak amacıyla içinde frit eriyiğini muhafaza edecek krozelerin imalatını gerçekleştirmek için çok saf ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olan alumina (Alcoa-CT 3000 SG) ve zirkonya (TOSOH-TZ-3YE) tozları kullanıldı.

#### 2.3.1. Kararlı Süspansiyon hazırlanması

Kararlı süspansiyonların hazırlanmasında literatürde hem alumina hem de zirkonya slip hazırlanması için yer alan prosedürlerden en başarılı sonuç veren uygulamalar seçilmiştir. Sekiz değişik dispersant denenmiştir, bu deneylerin sonuçları burada rapor edilmemiştir.

#### 2.3.2. Alumina kroze üretimi:

76 gr.  $Al_2O_3$ , 2.61 gr. Darvan-C (deflokkülant), 24 ml. distile su, 3-5 saat mikser ile karıştırılarak, 30-45 dk. arasında değişen sürelerde ultrasonik banyoda bekletilerek 'disperse' edilmiş, kararlı bir süspansiyon oluşturulmuştur.  $1550^{\circ}C$ 'de sinterlenen alumina krozeleri Şekil 12'de görülebilir.



Şekil 12. Alumina kroze örnekleri



### 2.3.3. Zirkonya kroze üretimi:

77 gr. ZrO<sub>2</sub>, 1.4 gr. Dolapix-CE64 (deflokkülant), 23 ml. distile edilmiş su 1 saat mikser ile karıştırıldıktan sonra, disperse edilmiş ve kararlı bir süspansiyon oluşumu gözlenmiştir. 1500 °C'de sinterlenen zirkonya krozeleri Şekil 13'de görülebilir.



Şekil 13. Zirkonya kroze örnekler

### 2.3.4. Üretilen krozelerin frit eriyiğine dayanım testleri

Üretilen krozeler frit eriyiğine dayanımları açısından 1400,1450 ve 1500°C'de içlerinde frit eritilerek test edilmişlerdir. Test edilen malzemelerin ısıl genleşme katsayıları Tablo 4' te verilmiştir.

Tablo 4. Isıl genleşme katsayıları

Malzeme	Isıl genleşme katsayısı
Alumina	$8.1 * 10^{-6}/C$
Frit	$6.5 * 10^{-6}/C$
Zirkonya	$10.1 * 10^{-6}/C$

Şekil 14'de alumina krozenin, 1500°C de yapılan deneylerde verdiği sonuçlar görülmektedir. Bu sonuçlara göre; alumina kroze, içinde frit eriyiyle birlikte ısıtma ve soğutma aşamalarında bir sorun çıkarmamıştır. Buna karşın zirkonya kroze başarıyla üretilmesine karşın korozyon testinde iyi sonuç vermemiş ve bu nedenle bu projede kullanılmamıştır. Refrakter korozyonu testlerinde platin krozenin de kullanılması değerlendirilmiştir ancak kompozisyonel olarak platin krozenin en iyi malzeme olmasına rağmen bu malzemenin maliyeti ve test sonrası temizleme zorlukları nedeniyle bunların kullanımından vazgeçilmiştir.



Şekil 14. Alumina kroze ve 1500°C de eritilmiş frit.

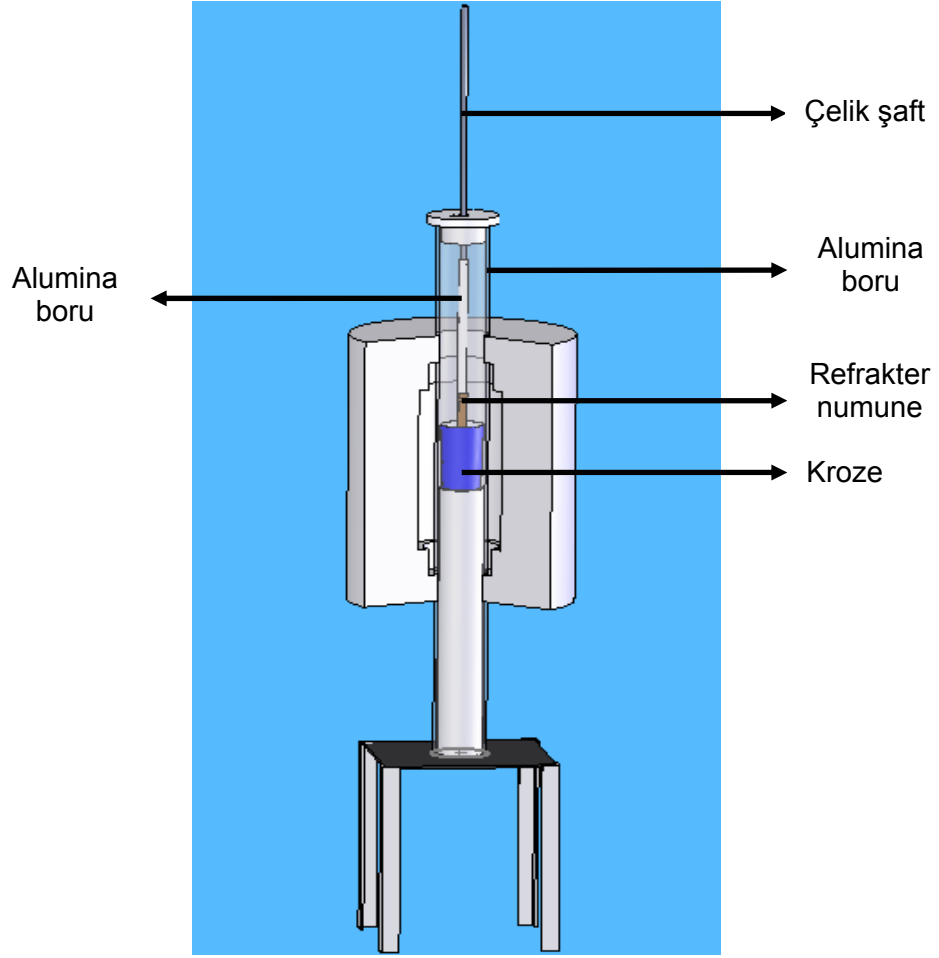
#### 2.4. Korozyon Test Düzeneği

Korozyon test düzeneği 15x15x115mm ebatlarındaki refrakter numunelerin 60ml frit içerisinde daldırılarak bekletilmesine uygun olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu amaçla 100mm çapında ve 1m boyunda alümina borunun dıştan MoSi<sub>2</sub> ısıtma elemanı ile ısıtılmasına imkan verecek dikey boru (Nabertherm HTRV100-250/17/C42, Almanya) fırını proje bütçesinden satın alınmıştır (Şekil 15). Test aparatı bu fırının yanında numunenin frit eriyiğine daldırılarak döndürülmesine imkan sağlayacak şekilde ilave döndürme motor sistemi ile de hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 15.** Nabertherm HTRV 100-250/17/C42 Dikey Tüp Fırın

Refrakter numunelerin frit eriyiği içinde korozyona uğratılmasını sağlamak amacıyla refrakter numune fırının üst kısmından alümina boru içinden geçerek, kroze içindeki frit eriyiğine daldırılacak şekilde tasarlandı (Şekil 16 ve 17). Refraktere dönme hareketi elektrik motoru vasıtasıyla verildi. Fırın içinde yer alan alümina borunun (İÇ=90mm L=1000mm) üst kısmı bir kalsiyum alüminat esaslı dökülebilir refrakter kapak ile ısı kaybını engellemek amacıyla kapatıldı (Şekil 18). Kapak şaftın geçmesine izin verecek şekilde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeden (kalsiyum alüminat çimento bağlı tabüler alümina dökülebilir) üretildi.



Şekil 16. Korozyon test düzeneğinin şematik çizimi.

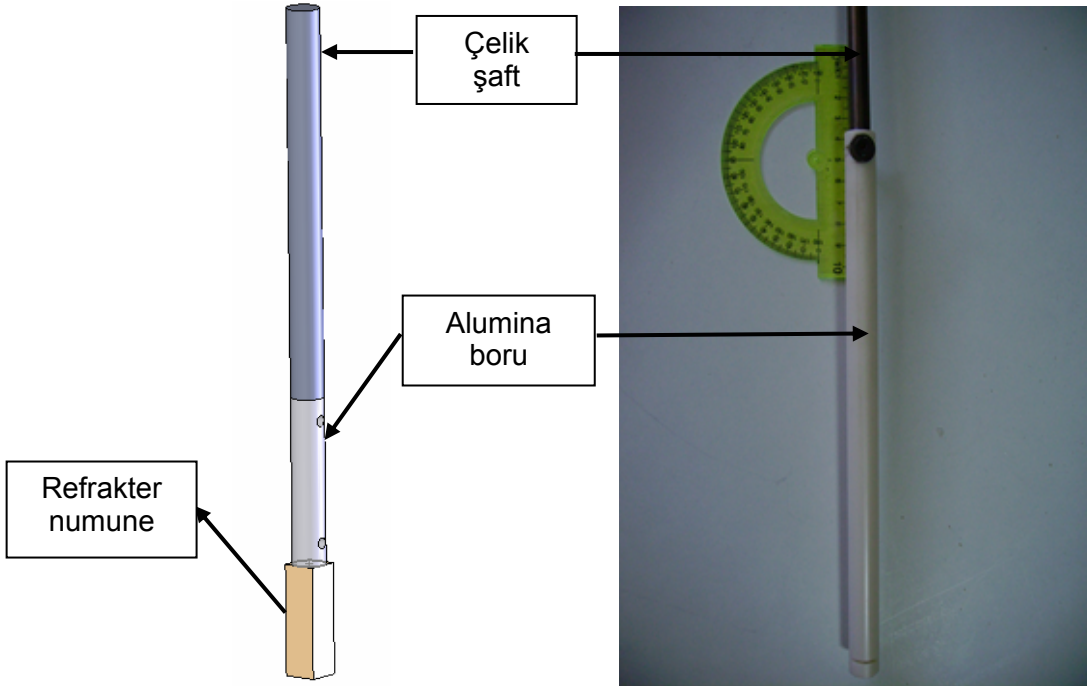


Şekil 17. Dikey tüp fırın üzerinde konumlandırılan numune döndürme aparatı.



**Şekil 18.** Refrakter kapak.

Refrakterlerin sabitlendiği ve dönmesini sağlayan şaftın tasarlanmasında yüksek sıcaklığa maruz kalacağı dikkate alınarak iki parça kullanıldı. Şaftın üst kısmı paslanmaz çelik, alt kısmı ise alüminadan imal edildi (Şekil 19). Refrakter alümina boruya platin tel ile bağlandı.

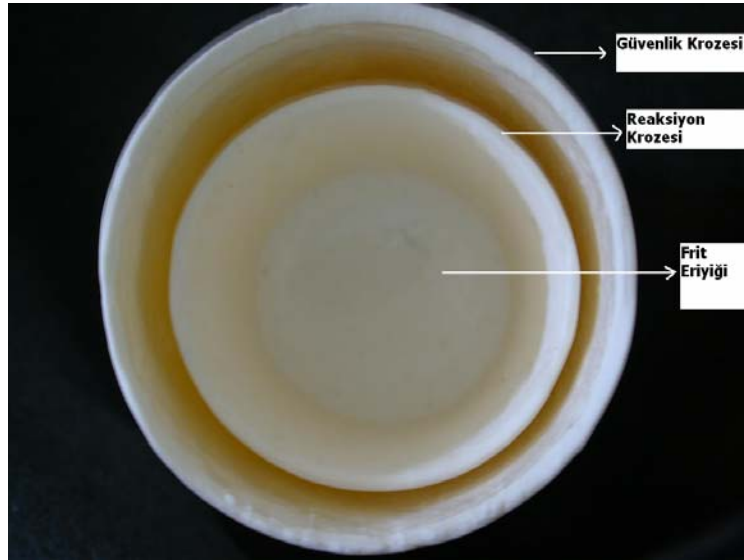


**Şekil 19.** Refrakter numunenin çelik şafta bağlanması.



**Şekil 20.** Refrakter numunenin kroze içine daldırılması.

Korozyon deneyleri sırasında frit eriyiği içiçe geçmiş iki kroze içinde tutuldu (Şekil 21). Dıştaki kroze herhangi bir kaza anında fritin fırın borusuna zarar vermesini engellemek amacıyla kullanıldı.



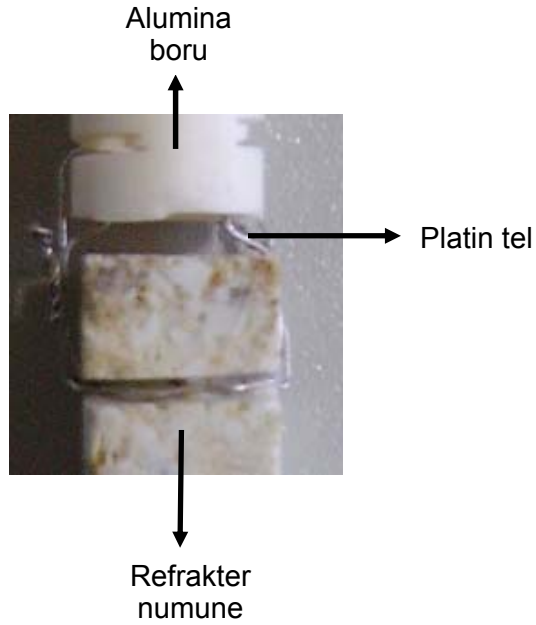
**Şekil 21.** Frit eritilmesinde kullanılan kroze düzeneği (üstten görünüş).

## 2.5. Korozyon Deneyleri

Refrakter korozyonu deneyleri için hazırlanan test aparatı kullanılarak öncelikle seçilen deney koşullarında tekrarlanabilir veri toplamanın mümkün olabileceği araştırıldı. Bu amaçla birkaç ön deney ekstrem deney koşullarında yapılarak test aparatının seçilen aralıkta güvenle kullanılabilirliği sınandı ve doğrulandı. Temelde iki değişik korozyon testi yapıldı: (1) statik korozyon deneyler ve (2) dinamik korozyon deneyleri.

### 2.5.1. Statik Korozyon Deneyleri

Firmalardan temin edilen refrakter numuneler transparan frit eriyiği içine daldırılarak ve önceden belirlenmiş sürelerde tutularak statik deneyler gerçekleştirildi. Statik deneylerde frit fırınlarında akışın olmadığı bölgelerdeki korozyon etkinin incelenmesi hedeflenmiştir. Deneylerde refrakterler alumina şafta platin tel ile bağlanmış, önceden belirlenen sıcaklık ve zaman aralıklarında kroze içindeki transparan frit eriyiğine daldırılmıştır (Şekil 22).



Şekil 22. Platin tel ile sabitleme

### 2.5.1.a. Statik deneyler için belirlenen parametreler

Statik deneylerde T ve E tipi refrakterlere transparan frit eriyiği içinde Tablo 5'de verilen sıcaklık ve sürelerde korozyon testleri uygulandı. Korozyona uğrayan numuneler fotoğflanarak yüzdesel alan kayıpları hesaplandı.

**Tablo 5.** Test parametreleri.

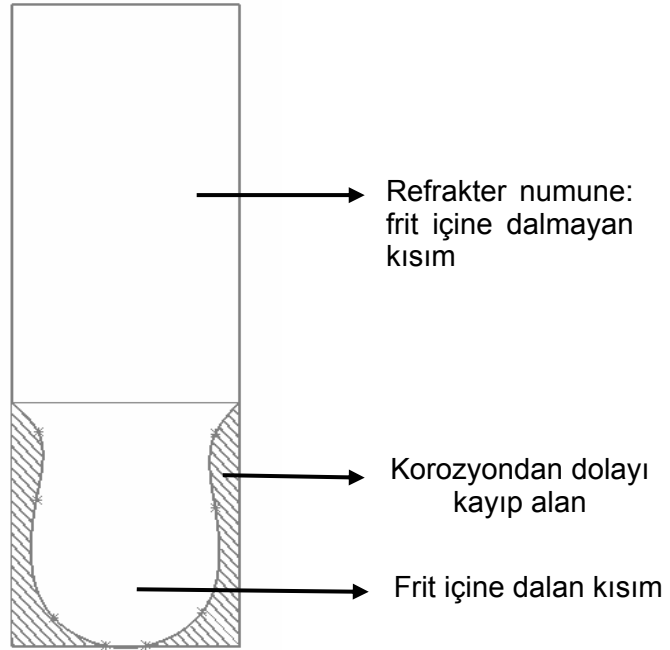
Refrakter Tipi	Frit	Sıcaklık	Süre
T E	Transparan	1450 °C	4 saat 24 saat
		1525 °C	4 saat 24 saat

**Tablo 6.** Statik korozyon testi için çalışma koşulları.

Refrakter tipi	Sıcaklık (°C)	Süre(saat)
T	1450 °C	4
T	1450 °C	24
T	1525 °C	4
T	1525 °C	24
E	1450 °C	4
E	1450 °C	24
E	1525 °C	4
E	1525 °C	24

### 2.5.1.b. Yüzdesel alan kayıplarının hesaplanması

Refrakter numunelerin korozyon testleri sonrası yüksek sıcaklıkta tuğla numunesinden frit eriyiğine çözünme yoluyla malzeme kaybı veya korozyon olduğu gözlemlendi. Oluşan malzeme kaybı veya korozyon miktarını belirlemek amacıyla üç değişik yöntem kullanıldı: (1) Numunenin fotoğrafına bakarak kayıp ölçülmesi, (2) numunenin boyuna ve ortadan kesilerek kesit üzerinden kayıp miktarı ölçülmesi ve (3) numunenin suya daldırılarak hacimsel kaybın ölçülmesi. Refrakter numune üzerinde bulunan ve yer yer 1mm kalınlığa ulaşabilen soğumuş fritin varlığı hacim hesaplarında yanlımlara neden olabilmektedir. Bu nedenle birinci ve üçüncü tekniklerin sağlıklı sonuç veremeyebilecekleri düşünülerek ikinci teknik bu çalışmada yüzdesel alan kaybı ölçümlerinde kullanılmıştır (Şekil 23).



Şekil 23. Kesit üzerinden yüzdesel alan kaybı ölçümü.



### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma içinde geliştirilmiş olan korozyon test aparatı ile yapılan statik ve dinamik korozyon test sonuçları hem yüzdesel alan kayıplarının istatistiksel olarak analiz edilmesi ve hemde elde edilen korozyona uğramış numunelerin postmortem mikroyapısal analizi yapılarak bu kısımda rapor edilmiştir.

#### 3.1. Statik Korozyon Testi Sonuçları

Tablo 5ve 6'da gösterilen koşullarda yapılmış olan statik deneylerin sonuçları Şekil 24 ve 25'te ve Tablo 7'de verilmiştir. Bu şekillerde korozyona uğrayan refrakterlerin fotoğrafları verilmektedir. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklık ve sürelerde korozyon miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 24. T refrakter numunelerinin korozyon testi sonrası fotoğrafları.



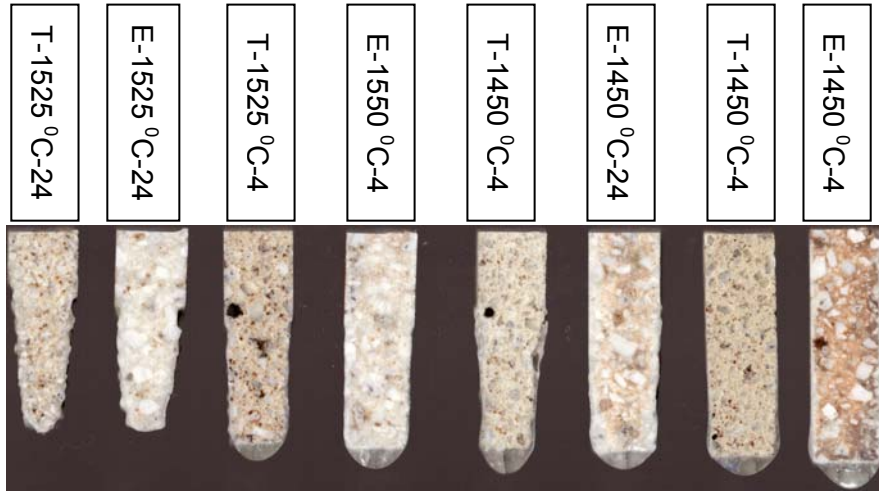
Şekil 25. E refrakter numunelerinin korozyon testi sonrası fotoğrafları.

Refrakterler üzerindeki etiketler refrakter tipi sıcaklık (°C) ve süreyi (saat) göstermektedir. Mesela T-1450-4, T refrakter numuneye 1450 °C 'de 4 saat boyunca korozyon testi uygulandığını göstermektedir.

**Tablo 7.** Korozyon testi sonrası refrakterlerin yüzdesel alan kayıpları.

Refrakter	Tahmini % kayıp	Yüzdesel alan kaybı
T-1450 °C-4 saat	0	0
E-1450 °C-4 saat	0	0
T-1450 °C-24 saat	%25	% 24
E-1450 °C-24 saat	%15	%18
T-1525 °C-4 saat	%20	%19
E-1525 °C-4 saat	%10	%15
T-1525 °C-24 saat	%40	%36
E-1525 °C-24 saat	%35	%30

Refrakterin Şekil 24 ve 25'te verilen fotoğraflarından tahmini değerler belirlendikten sonra yüzdesel alan kayıplarının hesaplanması için korozyona uğrayan kısımlar kesilerek kesit görüntüleri bilgisayar ortamına taranarak aktarıldı.(Şekil 26). Elde edilen bu veriler istatistiksel analize tabi tutulmuşlardır.



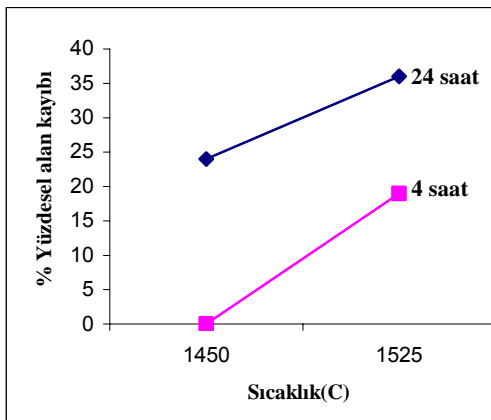
**Şekil 26.** Refrakterlerin kesit görüntüleri.

### 3.1.1. Yüzdesel alan kaybı verilerinin istatistiksel analizi

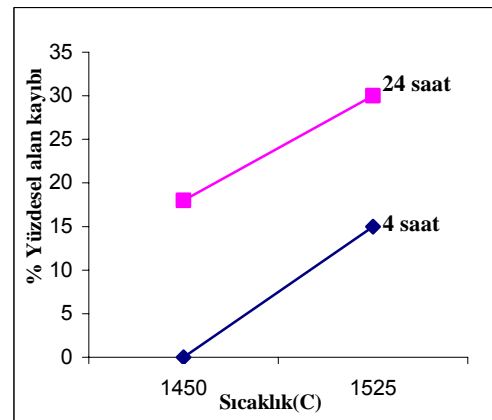
Refrakter numuneler dikine ortadan elmas bıçakla kesildikten sonra korozyona uğrayan yüzdesel kesit alan kayıpları Tablo 7’de verilmiştir. Bu veriler  $2^3$  full faktöriyel dizayn çerçevesinde Tablo 8’deki ANOVA (varyans analizi) tablosu’nda görüldüğü şekilde istatistiksel analize tabi tutuldu. ANOVA tabloları veri içindeki değişimin kaynağını saptamak için yararlı bir yöntemdir[16,17]. İstatistiksel analiz konusunda daha fazla bilgi Ekiz ve ark. 2006’da bulunabilir. Konuya aşina olmayan okuyucular için Tablo 8 şöyle özetlenebilir. A, B, C gibi kodlanan parametrelerin etkileri %95 düzeyinde emin olunacak şekilde düşünülürse sadece A (sıcaklık) ve B(süre) parametrelerinin p değerleri (100-95)/100 yani 0.05’ten küçüktürler. Başka bir deyişle yalnızca A ve B parametreleri istatistiksel olarak önemli iki parametredir. Bu veriler ışığında çizilen faktör etkileşim grafikleri Şekil 27 ve 28’de verilmiştir.

**Tablo 8.** Yüzdesel alan kayıpları verilerinin ANOVA tablosu.

Kaynak	Serbestlik Derecesi	SS (Karalar toplamı)	MS (Ortalama kareler toplamı)	F değeri	p değeri
A: Sıcaklık	1	420.5	420.5	210.3	0.04
B:Süre	1	684.5	684.5	342.3	0.03
C:Refrakter çeşidi	1	32.0	32.0	16.0	0.16
AB: Sıcaklık ile sürenin etkileşimi	1	12.5	12.5	6.25	0.24
AC:Sıcaklık ile refrakter çeşidinin etkileşimi	1	2.0	2.0	1.0	0.50
BC:Süre ile refrakter çeşidinin etkileşimi	1	8.0	8.0	4.0	0.29
Hata	1	2.0	2.0		
Toplam	7	1161.5			



**Şekil 27.** Sıcaklık ve sürenin T refrakterindeki korozyona etkisi

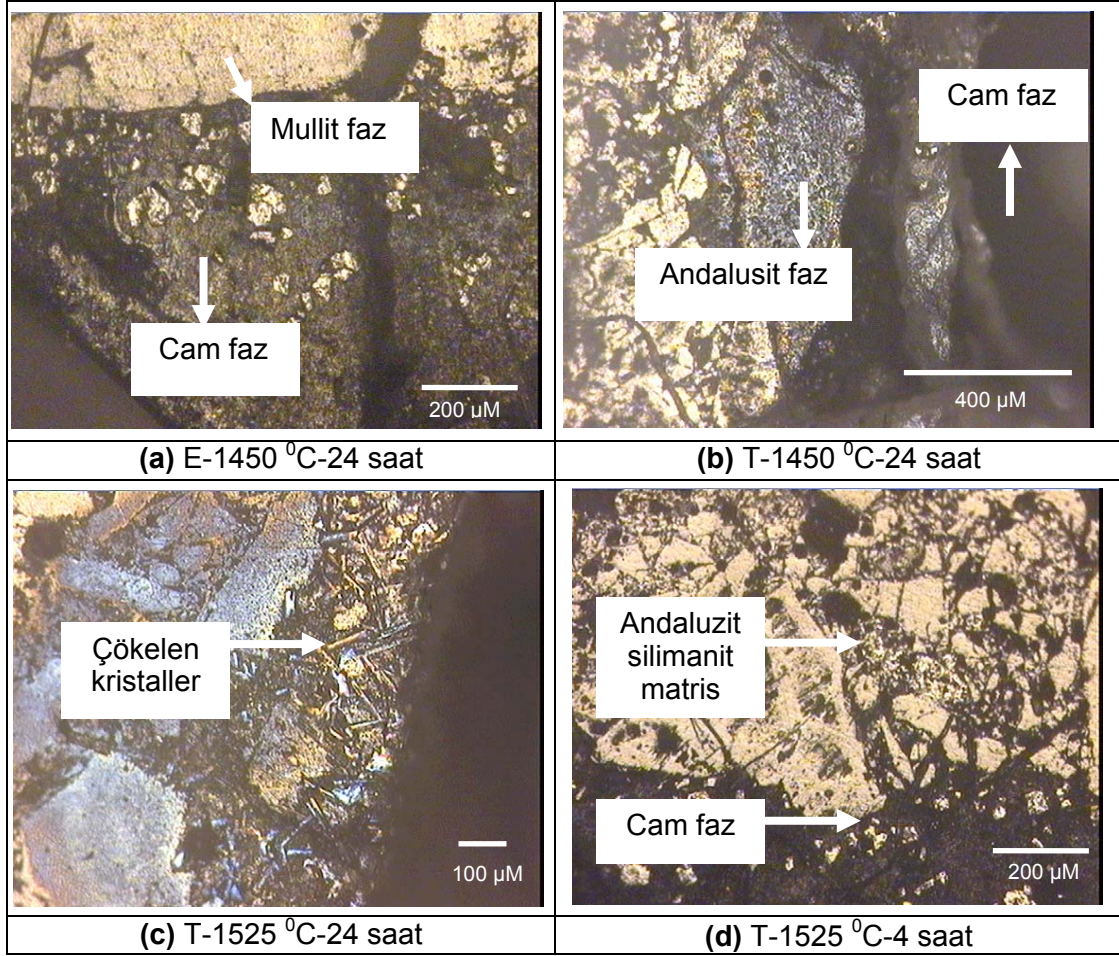


**Şekil 28.** Sıcaklık ve sürenin E refrakterindeki korozyona etkisi

Şekil 27 ve 28'den de görülebileceği gibi yukarıda Tablo 8'de AB, AC ve BC parametre etkileşimleri bulunmamaktadır. Yani sıcaklıktaki artış ile süredeki artış sinerjik veya antagonistik olamamaktadır.

### 3.1.2. Korozyon sonrası refrakterlerin optik mikroskop görüntüleri

Refrakter numuneler dikine ortadan elmas bıçakla kesildikten sonra korozyona uğrayan kısımları optik mikroskop ile incelendi. Mikroyapıları incelenen numunelerde camın refrakter içinde ilerleyişi ve yeni kristal çökelmeleri görülmektedir.



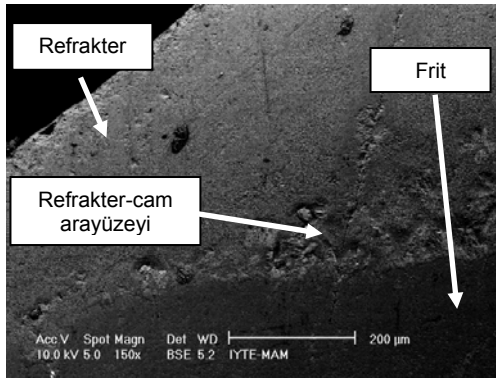
Şekil 29. Korozyon sonrası refrakterlerin optik mikroskop görüntüleri

### 3.1.3.Korozyon Sonrası Postmortem Mikroyapılarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile İncelenmesi

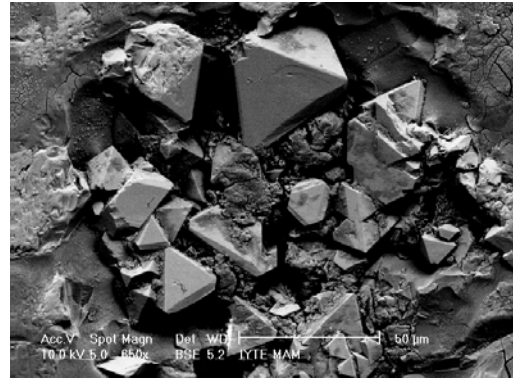
E ve T refrakter numuneler statik korozyon testleri sonrasında elektron mikroskobunda incelenmek için hassas kesici ile boyuna kesilerek kesit yüzeylerine zımparalama ve parlatma işlemleri uygulandı. SEM(Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri yardımıyla posmortem mikroyapıları gözlemlendi.

E tipi refrakterlerin statik korozyon testleri sonrası SEM görüntüleri Şekil 30 ve 31'de verilmiştir. E refrakter numunelerinin 1450°C de gerçekleştirilen statik korozyon testleri sonucunda korozyonun sürenin artışı ile arttığı gözlemlenmiştir (Tablo 7 ve Şekil 27-28)).

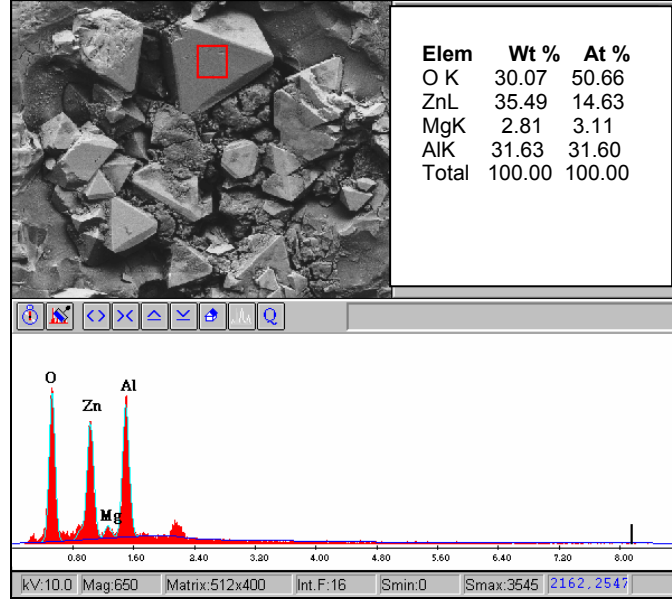
1450°C'de gerçekleştirilen korozyon testlerinde E tipi refrakter numunelerde SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi çökelen  $ZnO.Al_2O_3$  kristallerinin deney süresinin uzamasıyla arttığı gözlemlendi. 4 saat gerçekleştirilen deneylerde kristaller bölgesel olarak çökelerken 24 saatte ise kristallerin frit temas bölgelerinde biriktiği görüldü. Çökelen kristaller refrakterin frit ile temas ettiği yüzeylerde (Şekil 30-36), özellikle refrakter-frit ara yüzeylerinde (Şekil 30,33,36) görüldü.



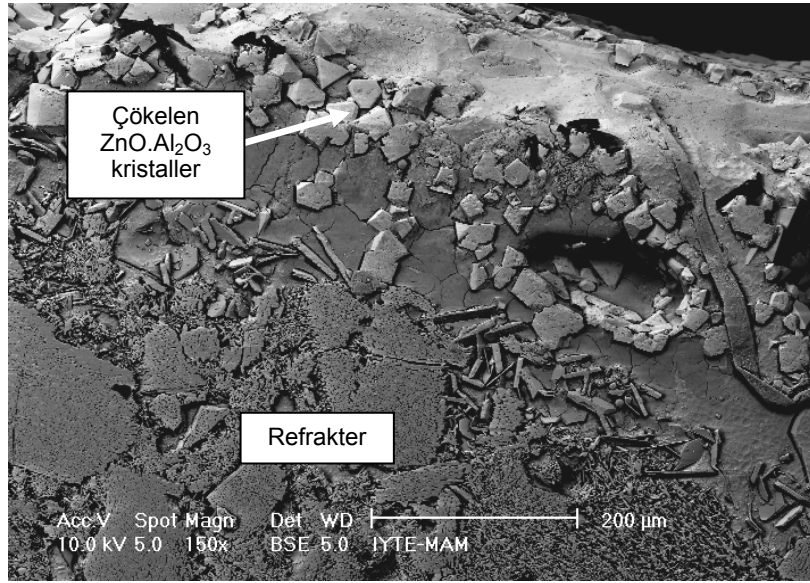
**Şekil 30.** 1450°C'de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterinin frit ile arayüzeyini gösteren SEM (150X) görüntüsü



**Şekil 31.** 1450°C'de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterinin ara yüzeyinde çökelen  $ZnO.Al_2O_3$  kristalleri.

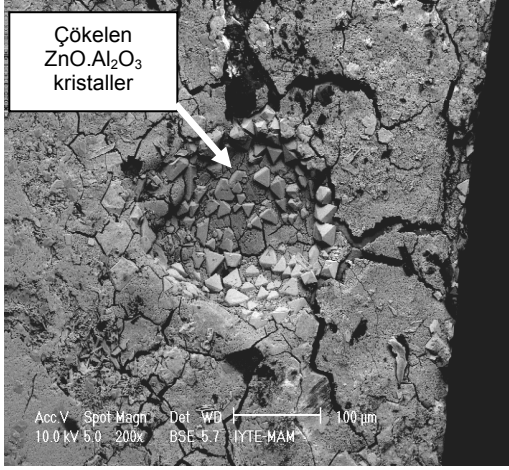


**Şekil 32.** Çökelen ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallerin EDS analizi

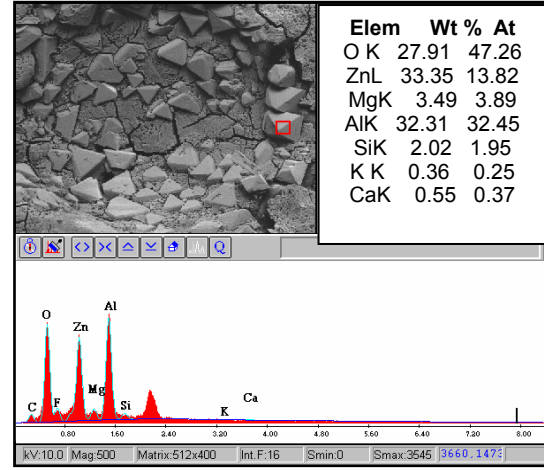


**Şekil 33.** 1450 C' de 24 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterinin SEM(150X) görüntüsü

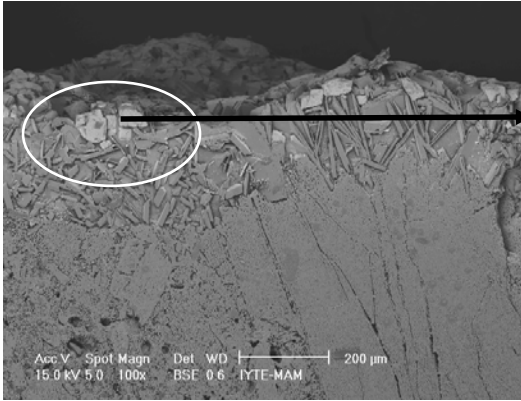
E refrakter numunelerin 1525<sup>0</sup>C'de uygulanan statik deneyler sonucunda korozyonun sıcaklık artışı ile hızlandığı ve ayrıca deneylerde süre artışının korozyon artışına sebep olduğu görülmektedir (Tablo 7 ve Şekil 27-28). Çökelen ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallerin frit ile temas noktalarında toplandığı görülmüştür. EDS analizleri çökelen kristallerin ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristalleri olduğunu göstermektedir (Şekil 35). Şekil 36 ve 37'de bu kristallerin yanında ayrıca alüminosilikat kompozisyonuna sahip iğnemsiz uzun kristaller gözlenmiştir. Bunlar muhtemelen mullit kristalleridir[5,14,15]. Bunların çökmesi korozyon performanse açısından yararlıdır çünkü eriyik viskozitesini artırmakta ve daha fazla çözünmeyi yavaşlatmaktadır.



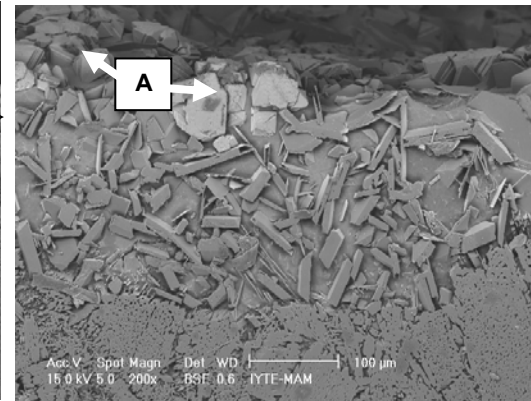
**Şekil 34.** 1525 °C'de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterde çökelen kristallerin SEM(200X) görüntüsü



**Şekil 35.** 1525°C'de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterde EDS analizi



**Şekil 36.** 1525 °C' de 24 saat statik korozyon testine maruz bırakılan E refrakterin SEM(100X) görüntüsü.

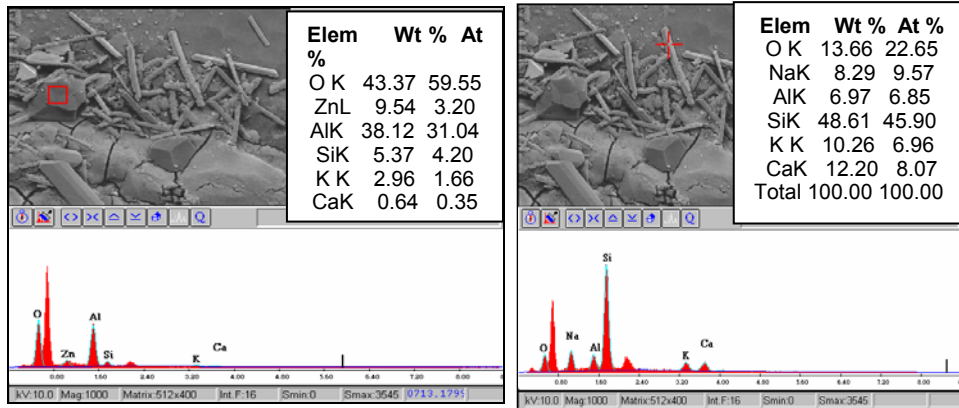


**Şekil 37.** Çökelen ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallerinin refrakterin cam ile temas bölgelerinde biriktiğini gösteren SEM(200X) görüntüsü  
**A:** ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristaller. İğnemsiz uzun kristaller alüminosilikat kompozisyonuna sahiptir.

T refrakter numunelerde 1450 °C'de 4 saat süre ile yapılan testlerde korozyon görülmemiş ve test sonrası incelenen SEM görüntülerinde yüzeye yapışan cam faz ile refrakter arasında toplanmış iğnemsî kristaller gözlenmiştir (Şekil 38). Bu kristallerin yine alüminosilikat kompozisyonuna sahip olup mulit olduğu düşünülmektedir (Şekil 39). T refrakteriyle 24 saat süre ile yapılan deneyde ise yine  $ZnAl_2O_4$  kristallerinin refrakterin cam ile temas ettiği bölgelerde çöktüğü görülmüştür.



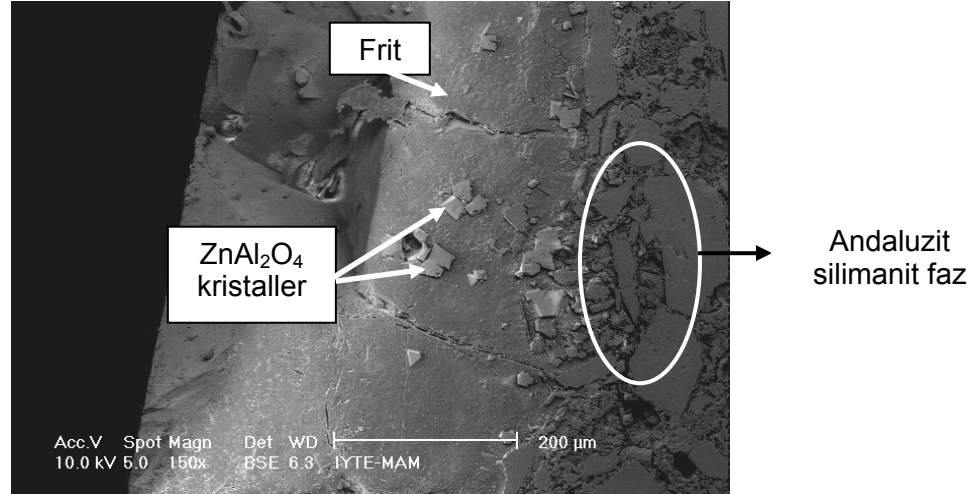
**Şekil 38.** 1450 °C' de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterin SEM(500X) görüntüsü (refrakter-frit arayüzeyi).



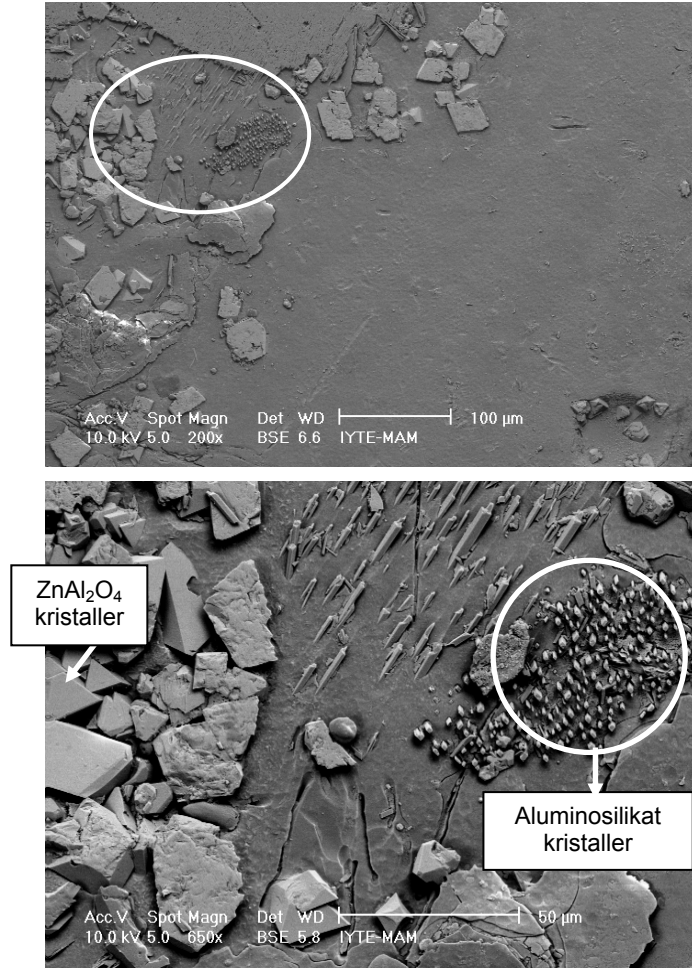
**Şekil 39.** 1450 °C' de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterde çökelmiş iğnemsî kristallerin EDS analizleri



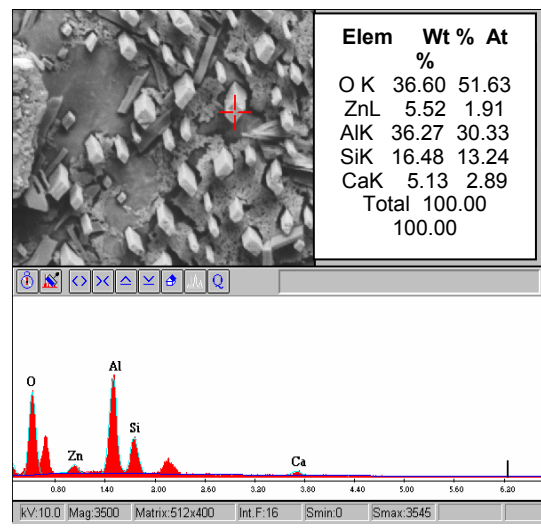
1525<sup>0</sup>C'de 4 saat test edilen T refrakter numunede beyaz renkte görülen ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristallerine frit temas bölgelerinde rastlanmaktadır (Şekil 40, 41). Camsı fazın içine saplanmış prizmatik şekile sahip aluminosilikat kristaller de görülmektedir (Şekil 41). Camın içine gömülen kristallerin EDS sonuçları Şekil 42'de verilmektedir ve mulit oldukları düşünülmektedir[5,15].



**Şekil 40.** 1525<sup>0</sup>C' de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterin SEM(150X) görüntüsü

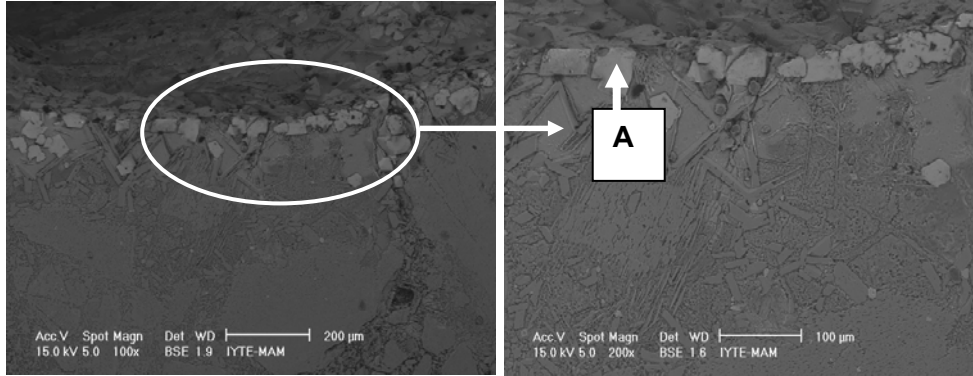


**Şekil 41.** 1525 °C' de 4 saat statik korozyon testi uygulanan T refrakterin SEM(200X, 650X) görüntüsü (refrakter-frit arayüzeyi)



**Şekil 42.** 1525°C' de 4 saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterde çökelen kristallerin EDS analizi

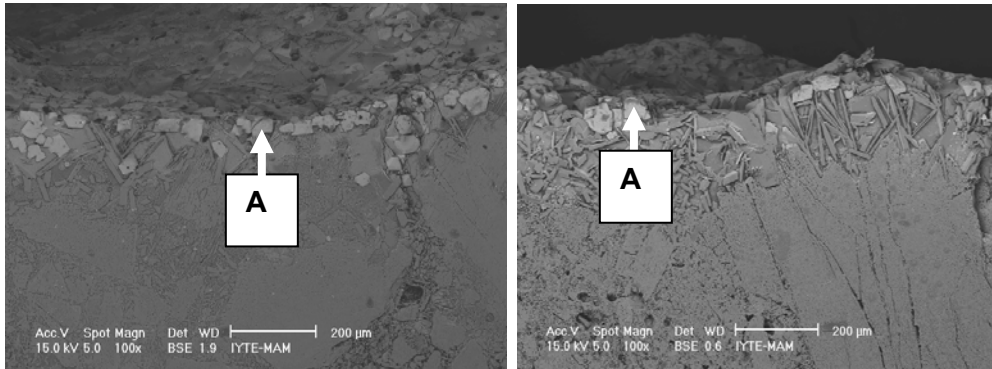
1525 °C'de 24 saat test yapılan T refrakter numunede korozyonun arttığı gözlenmiştir (Tablo 7).  $ZnAl_2O_4$  (beyaz renkte) kristalleri bu örnekte de frit ile temas bölgelerinde görülmektedir (Şekil 43).



**Şekil 43.** 1525 °C' de 24 saat statik korozyon testine maruz bırakılan T refrakterin SEM(100X, 200X) görüntüsü (A:  $ZnAl_2O_4$ )

Statik testlerin sonunda korozyon dirençleri karşılaştırıldığında E refrakter numunelerin daha dayanıklı olduğu ortaya çıkmaktadır (Tablo 7 ve Şekil 24-26). 1450°C ve 1525°C'de gerçekleştirilen deneyler sonrası yüzdesel alan kayıpları ve korozyona uğrayan refrakterlerin fotoğrafları incelendiğinde süre ve sıcaklığın artışıyla korozyonun etkisi artmakta refrakterlerin servis ömürleri azalmaktadır (Şekil 24, 25, Tablo 7). Ayrıca süre ve sıcaklık artışı ile çökelen  $ZnAl_2O_4$  kristallerinin miktarının arttığı korozyon testleri sonrası taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde açıkça görülmektedir.

Şekil 44'te 1525 °C'de 24 saat test edilen T ve E refrakter numuneleri karşılaştırmalı olarak SEM ile incelenmiştir.



a.) T refrakter numune

b.) E refrakter numune

**Şekil 44.** 1525 °C de 24 saat statik korozyon testi gerçekleştirilen refrakterlerin SEM görüntüleri  
A:  $ZnAl_2O_4$

### 3.2. Dinamik Korozyon Testi Sonuçları

Refrakter numunelerin frit eriyiği akışına maruz kaldığı deşarj bölgesindeki koşulları (Şekil 45) temsil edebilmek amacıyla yapılan dinamik testlerde bu çalışmada tasarlanan motor aksamı sayesinde (Şekil 17) numune 50rpm sabit hızda değişik sürelerde döndürülmüştür. Döndürmeli testlere daha düşük sıcaklıklarda numunelerin nasıl davranacağını inceleyerek başlanmıştır (Tablo 9). Bu amaçla 1350°C’de yapılan 5, 10 ve 60 dakika döndürme testlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 46’te verilmiştir. Bu numunelerin mikroyapısal analizleri proje süresi yetmediğinden yapılamamıştır.



**Şekil 45.** Frit fırını çıkış ağızı

Deneyler sonucunda T refrakter numunelerde düşük sıcaklık (1350°C) nedeniyle kaydadeğer korozyon görülmedi. Dinamik korozyon testlerine daha yüksek sıcaklıklarda ( $T > 1400^{\circ}\text{C}$ ) ve sürelerde devam edilmektedir.

**Tablo 9.** Dinamik test parametreleri

Refrakter	Sıcaklık( $^{\circ}\text{C}$ )	Süre(Dakika)
T	1350 C	10 dak.
T	1350 C	30 dak.
T	1350 C	60 dak.



**Şekil 46.** T refrakter numunelerin dinamik test sonrası fotoğrafı

### 3.3. Tartışma

Korozyon testleri sonucunda numunelerin korozyon performansı açısından boy sırasına dizilmeleri, menşesine göre bir performans göstergesi elde edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün iyi olması sayesinde refrakterlerin korozyonunda rol oynayan en temel faktör olan termodinamik yatkınlık hakkında en iyi veriler toplanmıştır. Başka bir deyişle korozif bir reaksiyon gerçekleşecekse bunun en sağlıklı incelenmesi ısıl gradyanların yokluğunda gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada geliştirilen test yönteminin en güçlü tarafı ısıl gradyanların yokluğunda sağlıklı korozyon performans ölçümü yapılmasıdır.  $ZnO \cdot Al_2O_3$  kristallerinin her iki tuğlada da ve mulit kristallerinin özellikle E tuğlasında çökelmeleri mikroyapısal olarak gözlenmiştir. Üçlü faz diyagramlarından elde edilen ve bu sistemde  $1400^\circ C$  altında sıvı oluşumunun sınırlı olacağı yönündeki gözlemin ötesinde flux oksitlerin ( $B_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $K_2O$ , vs) fritin korozif potansiyelini ciddi ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Bu oksitlerin düşük mertebelerde bile korozyon için ne kadar tehlikeli olabilecekleri gözlenmiştir. E tuğlasının T tuğlasına göre korozyon dayanımı performansının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Test sırasında frit banyosundan ciddi miktarda  $ZnO$  kaçıışı gözlenmemiştir.

#### 4.SONUÇLAR

Seramik karo üreticilerinin kendi bünyelerinde bulundurdukları frit ergitme fırınlarında yaşanan korozyon sorununa ışık tutmayı amaçlayan bu proje sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

1. Hassas sıcaklık kontrolü sayesinde korozyon testleri sonucunda numunelerin korozyon performansı açısından boy sırasına dizilmeleri, menşesine göre bir performans göstergesi elde edilmiştir.
2. Sıcaklık kontrolünün iyi olması sayesinde ve ısı gradyanlarının yokluğunda sağlıklı korozyon performans ölçümü yapılmıştır.
3. ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallerinin her iki tuğlada da ve mulit kristallerinin özellikle E tuğlasında çökelmeleri mikroyapısal olarak gözlenmiştir. Üçlü faz diyagramlarından elde edilen ve bu sistemde 1400°C altında sıvı oluşumunun sınırlı olacağı yönündeki gözlemin ötesinde flux oksitlerin (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, K<sub>2</sub>O, vs) fritin korozif potansiyelini ciddi ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Bu oksitlerin düşük mertebelerde bile korozyon için ne kadar tehlikeli olabilecekleri gözlenmiştir. E tuğlasının T tuğlasına göre korozyon dayanımı performansının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
4. Bu test yöntemi kullanılarak ülke sanayisine refrakter korozyon performans ölçüm imkanı başarıyla sunulmuştur.
5. Proje önerisinde sözü geçen hedefler başarılmıştır.

#### TEŞEKKÜR

Bu projenin gerçekleşmesinde finansal desteği nedeniyle Tübitak'a teşekkür ediyoruz. Ayrıca numuneyi sağlayan bölgesel seramik firmalarına da teşekkür ederiz. Elektron mikroskobu çalışmalarındaki desteklerinden dolayı İYTE-MAM personeline de minnettarız.

## KAYNAKLAR

1. Eti Holding A.Ş., Seramik Sektörünün Stratejik Halkası-Frit, *Özel Bor Kimyasalları Toplantısı, Türk Seramik Federasyonu Yayını*, 6 Ağustos 2003, Ankara.
2. KRASYNĪ B.L., Tarasovskii V. P., and Kuteinikova A. L. : Evaluation of Corrosion Resistance of Refractory Materials in Furnace for Melting Frit Glazes. *Glass and Ceramics*, 62 (2005). Translated from Steklo i Keramika, 26-27.
3. TOKAREV V.D., Igatev S.S. ve Popov O.N., Analysis of service of refractories in glass-melting tank furnaces, *Glass and Ceramics*, 63 (5) 154-157 (2006).
4. KOCABAĞ, D., Cam Fırınları, Malzemeler, Teknolojiler, Prosesler, Vol:1, Etam A.Ş Matbaa, Eskişehir, (2000), Pp: 116-119.
5. LEE W.E., İqbal Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 2583–2586, (2001).
6. QAFSSAOUI F., Poirier J., Ildefonse J. P. and Hubert P.: Influence of the Liquid Phase on the Slag Corrosion of andalusite-based Refractories. *Refractories Applications Transactions*, 1, No:1, Jan./Feb. 2005.
7. LEE W.E. and Moore R.E.: Evolution of in-situ refractories in the twentieth century. *J.Amer.Cer.Soc.* 81(6) (1998) 1385-1410.
8. NĪSHĪKAWA A.: Technology of Monolithic Refractories, Plibrico Japan Co., Ltd., Tokyo (1984).
9. COOPER A.R., JR., and Kingery W. D.. : Dissolution in Ceramic Systems: Molecular Diffusion, Natural Convection Studies of Sapphire Dissolution in Calcium Aluminum Silicate. *Journal of The American Ceramic Society*, 47, No 1,(1962)
10. KOBAYASHI M., Nishi M. and Miyamoto A.: Slag resistance tests for refractories, *Taikabutsu Overseas*, 2, [2] 5-13, (1982).
11. AKKURT S. and Leigh H.D.: Corrosion of MgO-C Ladle Refractories, *American Ceramic Society Bulletin*, 82, No:5, 32-40, 2003.
12. ASTM Standards Book, Section 15 General Products, Chemical Specialites, and End Use Products. Vol. 15.01, Refractories; Carbon and Graphite Products; Activated Carbon.
13. MEYER-RAU S., Telle R., Testing strategies for corrosive interactions of ceramics with semi-solid and molten metal alloys, *Journal of European Ceramic Society*, 25, 1049-1055, (2005).
14. LEE W. E., Zhang S., Karakus M.: Refractories: Controlled microstructure composites for extreme environments, *Journal of Materials Science*, 39 (2004).
15. Tomba A., Camerucci M.A, Urretavizcaya G., Cavalieri A.L., Sainz M.A., Caballero A., Elongated mullite crystals obtained from high temperature transformation of silimanite, *Ceramics International*, 25, 245-252, (1999)
16. HARRIS H. and Lautenberger W., Strategy of experimentation, EI Dupont Short Course Notes, USA (1976).
17. MONTGOMERY D.C, Design and Analysis of Experiments, John Wiley&Sons, INC, USA, (2005), Pp: 211-224

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No: 104M403</b>
<b>Proje Başlığı: Frit fırını refrakterlerinin izotermal korozyon testi</b>
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b>  <b>Proje Yürütücüsü: Doç.Dr.Sedat AKKURT,</b> <b>Araştırmacı: Fatih BALIKOĞLU</b>
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İYTE Makine Müh.Böl., Urla, 35430 İzmir</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Başkanlığı, Kavaklıdere, Ankara</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Temmuz 2005 – 1 Temmuz 2007</b>
<b>Öz (en çok 70 kelime):</b>  Bu projede frit fırınlarında kullanılan refrakterlerin korozyon problemleri değişik refrakterler için değişen sıcaklık (1450-1525°C) ve sürelerde (4-24 saat) incelendi. Buna göre E firmasında alınan mullitik refrakter tuğlanın T firmasından alınan andaluzit ve silimanit esaslı tuğlaya göre daha dirençli olduğu tespit edildi. Bunun yanında farklı firmalardan alınan refrakterlerin bu projede geliştirilen korozyon testi kullanılarak kıyaslanması imkanı doğmuştur. Hassas olarak sabitlenen sıcaklıklarda yapılan testlerin tuğlaların korozyon dirençlerini ölçmede sıcaklık gradyanı olan durumlara göre daha sağlıklı ve tekrarlanabilir bilgi sağladığı görülmüştür. Bazı numunelerde frit ile refrakter arayüzeyinde ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fazının ve iğnemsiz mullitik kristallerin çökeldiği gözlenmiştir. Test sırasında frit banyosundan ciddi miktarda ZnO kaçıışı gözlenmemiştir.
<b>Anahtar Kelimeler: Refrakter, korozyon, frit, test</b>
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b>  F.Balıkoğlu, S.Akkurt, "Isothermal corrosion testing of frit kiln refractories", <i>10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ECERS)</i> , 17-21 June 2007, Berlin, Germany.