

T.C.

BİLECİK ŐEHY EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MANYEZİT SPİNEL TUĞLA ÜRETİMİNDE BAĞLAYICI OLARAK KALSİYUM
NAFTALEN SÜLFONAT KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI VE OPTİMUM
ŞARTLARIN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ONUR AŞAMAN

TEZ DANIŐMANI
PROF. DR. ÖZKAN KÜÇÜK

BİLECİK, 2024

10619468

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MANYEZİT SPİNEL TUĞLA ÜRETİMİNDE BAĞLAYICI OLARAK KALSİYUM
NAFTALEN SÜLFONAT KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI VE OPTİMUM
ŞARTLARIN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ONUR AŞAMAN

TEZ DANIŐMANI
PROF. DR. ÖZKAN KÜÇÜK

BİLECİK, 2024

10619468

BEYAN

“Manyezit spinel tuğla üretiminde bağlayıcı olarak kalsiyum naftalen sülfonat kullanımının araştırılması ve optimum şartların belirlenmesi” adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığımı, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	<input type="checkbox"/>	DESTEK ALINMAMIŞTIR	<input checked="" type="checkbox"/>
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

Onur Aşaman

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının yazılmasında, çalışmamı sahiplenerek takip eden danışmanım Sayın Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK' e değerli katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında fabrika ve laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan, hammadde ve ürünlerini kullandıran SÖRMAŞ fabrikasına, AR-GE Laboratuvar Müdürü Sayın Ersin DÜZGÜN' e, Laboratuvar çalışma arkadaşlarıma ve bu tezin yazımında ve her aşamasında yanımda olan, yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen değerli iş arkadaşım Üretim Şefi Sayın Ali Osman Çiçekdağı'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu günlere ulaşmamdaki emekleri adına değerli aileme teşekkür ederim.

Onur Aşaman

2024

ÖZET

MANYEZİT SPİNEL TUĞLA ÜRETİMİNDE BAĞLAYICI OLARAK KALSİYUM NAFTALEN SÜLFONAT KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI VE OPTİMUM ŞARTLARIN BELİRLENMESİ

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklıkla çalışan endüstrilerin vazgeçilmezidir. Manyezit spinel refrakter tuğlalar çimento sektöründe kullanılmakta olup, üretiminde bağlayıcı olarak kalsiyum lignosülfonat kullanılmaktadır. Son yıllarda orman yangınları ve benzeri nedenlerden dolayı kalsiyum lignosülfonat hammaddesinin temininde sıkıntı yaşanmaktadır. Bu çalışmada manyezit spinel tuğla üretiminde kullanılacak alternatif bağlayıcılar üzerinde araştırma yapılmış ve seçilen bağlayıcı ile üretim için optimum koşullar belirlenmiştir. Bağlayıcılardan bazıları kalsiyum naftalen sülfonat, sodyum naftalen sülfonat, magnezyum oksit, magnezyum sülfat ve melastır. Yapılan ön testler sonucunda en başarılı sonuçların kalsiyum naftalen sülfonat ile alındığı görülmüştür. Kalsiyum naftalen sülfonat kullanılarak manyezit spinel refrakter tuğla üretimi için optimum koşullar, Taguchi metodu kullanılarak bulunmuştur. Parametre olarak 4 farklı fraksiyonda deniz suyu sinterlenmiş manyezit (A: 3-5 mm, B: 1-3 mm, C: 0-1 mm ve D: Toz) ve 2 farklı fraksiyonda Sinter Spinel (E: 3-5 mm) ve F: 1-3 mm) olmak üzere toplam 6 parametre seçilmiş ve bunun için $L_{16} (4^4 \times 2^2)$ Taguchi ortogonal dizi tasarımı yapılmıştır. Elde edilen numunelere hacim ağırlığı, su emme, gözeneklilik ve mukavemet testleri yapılmıştır. Buna göre dayanım değerleri dikkate alınarak optimum koşullar A1, B1, C2, D4, E1 ve F2 olarak belirlendi. Bu koşullar altında tahmini mukavemet değeri $84,24 \text{ N/mm}^2$, deneysel olarak bulunan değer ise $83,85 \text{ N/mm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Refrakter, Çimento Döner Fırınları, Manyezit Spinel Tuğla, Kalsiyum Naftalen Sülfonat, Taguchi Metodu.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE USE OF CALCIUM NAPHTHALENE SULFONATE AS A BINDER IN MAGNESITE SPINEL BRICK PRODUCTION AND DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS

Refractory materials are indispensable for industries working with high temperatures. Magnesite spinel refractory bricks are used in the cement industry, and calcium lignosulfonate is used as a binder in their production. Due to forest fires and similar reasons in recent years, there is a problem in the supply of calcium lignosulfonate raw materials. In this study, research was conducted on alternative binders to be used in the production of magnesite spinel bricks and the optimum conditions for production with the selected binder were determined. Some of the binders are calcium naphthalene sulfonate, sodium naphthalene sulfonate, magnesium oxide, magnesium sulfate, and molasses. As a result of preliminary tests, it was observed that the most successful results were obtained with calcium naphthalene sulfonate. The optimum conditions for produce of magnesite spinel refractory bricks using calcium naphthalene sulfonate were found by the Taguchi method. As parameters, seawater sintered magnesite in 4 different fractions (A: 3-5 mm, B: 1-3 mm, C: 0-1 mm and D: Powder) and Sinter Spinel in 2 different fractions (E: 3-5 mm and F: 1-3 mm) in total, 6 parameters were selected, and an $L_{16} (4^4 \times 2^2)$ Taguchi orthogonal array design was created for this. Volume weight, water absorption, porosity, and strength tests were performed on the samples obtained. Accordingly, considering the strength values, the optimum conditions were determined as A1, B1, C2, D4, E1 and F2. Under these conditions, the estimated strength value was calculated as 84.24 N/mm^2 and the experimental value was 83.85 N/mm^2 .

Keywords: Refractories, Cement Rotary Kilns, Magnesite Spinel Brick, Calcium Naphthalene Sulphonate, Taguchi Method.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. REFRAKTER MALZEMELERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI.....	3
2.1. Refrakter Malzeme Tanımı	3
2.2. Refrakter Malzemenin Genel Özellikleri	4
2.2.1. Kimyasal ve Mineralojik Yapı.....	4
2.2.2. Genişleme ve Çekme	4
2.2.3. Yoğunluk ve Porozite.....	4
2.2.4 Fırın Sıcaklığında Basınca Direnç.....	5
2.2.5. Isıl Özellikler	5
2.2.6. Isıl Çatlama ve Parçalanma	5
2.2.7. Mekanik Dayanıklılık	5
2.3. Refrakter Malzeme Sınıflandırılması.....	6
2.3.1. Kullanım Sıcaklığına Göre.....	6
2.3.2. Üretim Yöntemlerine Göre	7
2.3.3. Kimyasal Özelliklere Göre	7
2.3.3.1. Asidik Refrakterler	8
2.3.3.2. Bazik Refrakterler.....	8

2.3.3.3. Nötr Refrakterler	8
2.4. Refrakter Malzemelerin Kullanım Alanları	9
3. ÇİMENTO ENDÜSTRİSİNDE REFRAKTER.....	10
3.1. Çimento Üretiminin Tarihçesi.....	10
3.2. Çimento Üretim Teknolojisi	10
3.2.1. Hammadde Hazırlama	10
3.2.2. Farin Hazırlama.....	10
3.2.3. Pişirme	11
3.2.4. Çimento Üretimi.....	11
3.2.5. Paketleme.....	11
3.3. Çimento Döner Fırınlarının Refrakter Örgüsü.....	11
3.4. Manyezit Spinel Refrakter Tuğlalar.....	13
3.4.1. Magnezya	14
3.4.1.1. Magnezyanın (MgO) Tarihi	14
3.4.1.2. Manyezit Cevheri	14
3.4.1.3. Manyezit İşlenmesi ve Zenginleştirilmesi	14
3.4.1.4. Magnezya Elde Edilme Yöntemleri.....	15
3.4.2. Spinel.....	16
3.4.2.1 Magnezyum Alümina Spinel	17
3.4.3. Bağlayıcılar	18
3.4.3.1. Kalsiyum Ligno Sülfonat	18
3.4.3.2. Kalsiyum Naftalen Sülfonat	19
3.4.3.3. Magnezyum Sülfat.....	19
3.4.3.4 Melas.....	20

3.5. Taguchi Metodu	20
4. LİTERATÜR TARAMASI.....	22
5. MATERYAL VE METOT.....	27
5.1. Kullanılan Malzemeler.....	27
5.1.1. Ana Malzemeler	27
5.1.1.1. Deniz Suyu Sinter Manyezit.....	27
5.1.1.2. Sinter Spinel.....	28
5.1.2. Bağlayıcı Malzemeler.....	30
5.2. Referans Malzeme	30
5.2.1. Referans Malzemenin Reçetesinde Farklı Bağlayıcı Kullanımı	31
5.2.1.1. Melas Denemesi	31
5.2.1.2. Magnezyum Sülfat Denemesi	32
5.2.1.3. Kalsiyum Naftalen Sülfonat Denemesi.....	32
5.3. Refrakter Tuğla Üretim Basamakları	33
5.3.1. Kırıcı ve Değirmenler	33
5.3.2. Elekler	34
5.3.3. Karıştırma-Şekillendirme	34
5.3.4. Pişirim	35
5.4. Ortogonal Deney Tasarımının Belirlenmesi.....	35
5.5. Tasarım Deneylerinde Kullanılan Reçetelerin Hazırlanışı.....	37
5.5.1. Reçeteye Göre Tartım Yapılması	38
5.5.2. Oluşturulan Kompozisyonların Karıştırılması.....	38
5.5.3. Preslerde Kompozisyonların Basılması	39
5.5.4 Fırında Kompozisyonların Pişirilmesi	40

5.6. Taguchi Metodu	41
5.7. Varyans Analizleri	43
5.8. Refrakter Tuğlalara Uygulanan Test ve Analizler	44
5.8.1. Kimyasal Analiz	44
5.8.2. Elek Analizi	45
5.8.3. Görünür Porozite, Yoğunluk ve Su Emme Testi	45
5.8.4 Soğukta Basma Mukavemeti (C.C.S.)	47
5.8.5. Pişirim Sonucunda Boyut Kontrolü	48
5.8.6. Termal Şok Testi	48
6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	50
6.1. Manyezit Sinter Spinel Tuğla Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi	50
6.2. Tasarımın Boyutsal Sonuçları	51
6.3. Deney Tasarımı Sonuçları	53
6.4. Termal Şok Test Sonuçları	57
6.5. Üretilen Reçete Özellikleri	58
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	60
8. SONUÇLAR	65
KAYNAKÇA	66

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 5.1. Deniz Suyu Sinter Manyezitin Kimyasal Analiz Sonuçları (%).....	28
Tablo 5.2. Deniz Suyu Sinter Manyezit Tane Boyut Dağılımı	28
Tablo 5.3. Sinter Spinellin Kimyasal Analiz Sonuçları (%).....	29
Tablo 5.4. Sinter Spinel Tane Boyut Dağılımı	29
Tablo 5.5. Referans Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Test Sonuçları.....	31
Tablo 5.6. Referans Malzemenin XRF Analiz Sonucu (%)	31
Tablo 5.7. Kalsiyum Ligno Sülfonat ve Kalsiyum Naftalen Sülfonat ile Oluşturulan Kompozisyonlar	33
Tablo 5.8. Tasarım Parametreleri ve Seviyeleri	36
Tablo 5.9. Taguchi Metodu ile Oluşturulan Deney Tasarımı.....	36
Tablo 5.10. Taguchi Metodu ile Oluşturulan Deney Planına Karşılık Gelen Parametre Değerleri	37
Tablo 6.1. Kalsiyum Ligno Sülfonat ve Kalsiyum Naftalen Sülfonat ile Oluşturulan Kompozisyonların Kimyasal Analiz Sonuçları.....	50
Tablo 6.2. Kalsiyum Ligno Sülfonat ve Kalsiyum Naftalen Sülfonat ile Oluşturulan Kompozisyonların Fiziksel Test Sonuçları	50
Tablo 6.3. 1. Deneme Boyutsal Değişimi.....	51
Tablo 6.4. 2. Deneme Boyutsal Değişimi.....	51
Tablo 6.5. Kompozisyonların Preslenme Sonrası Yoğunluk Değerlerine Etkileri.....	52
Tablo 6.6. Kompozisyonların Pişirme Sonrası Yoğunluk Değerlerine ve Ölçü Değişimlerine Etkisi.....	53
Tablo 6.7. Tasarımın Deney Planı ve Sonuçları.....	54
Tablo 6.8. Ortalamalar için Yanıt Tablosu	54
Tablo 6.9. Taguchi Yönteminin En İdeal Olarak Önerdiği Reçetenin Fiziksel Test Sonuçları	59

Tablo 6.10. Taguchi Yönteminin En İdeal Olarak Önerdiği Reçetenin Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF Analiz Sonuçları)	59
Tablo 7. 1. Sinyal/Gürültü Oranları için Yanıt Tablosu.....	61
Tablo 7.2. Optimizasyon Deneyinin Varyans Analizi.....	63
Tablo 7.3. Optimum Çalışma Koşulları Optimum Çalışma Koşulları, Deneylerde Gözlenen ve Tahmin Edilen Değerler	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Yıllara Göre Şekilsiz Refrakter Kullanımının Değişimi	7
Şekil 3.1. Çimento Döner Fırınlarının Refrakter Örgüsü.....	12
Şekil 3.2. $MgAl_2O_4$ Spinelin Kristal Yapısı	16
Şekil 3.3. $MgO-Al_2O_3$ Faz Diyagramı	18
Şekil 3.4. Kalsiyum Ligno Sülfonat.....	18
Şekil 3.5. Naftalen Kalsiyum Sülfonat.....	19
Şekil 3.6. Magnezyum Sülfat.....	20
Şekil 3.7. Melas.....	20
Şekil 3.8. Taguchi Metodu Akış Şeması	21
Şekil 5.1. Deniz Suyu Sinter Manyezit (0-40 mm).....	27
Şekil 5.2. Deniz Suyu Sinter Manyezit Fraksiyonların Görünümleri	27
Şekil 5.3. Sinter Spinel (1-3 mm ve 0-1 mm).....	29
Şekil 5.4. Referans Malzemenin Ürün Görüntüsü (220mm×198mm×66,5mm×76,5mm)	30
Şekil 5.5. Magnezyum Sülfat Preslenme Sonrası Çatlak ve Şişme Görünümü.....	32
Şekil 5.6. Yapılan Çalışmanın Proses Akım Şeması	33
Şekil 5.7. Kırıcılar ve Değirmen	34
Şekil 5.8. Karıştırıcı (Yaklaşık 1250 kg Kapasiteli)	34
Şekil 5.9. Hidrolik Pres (1500 kg/cm ²).....	35
Şekil 5.10. Tünel Fırın	35
Şekil 5.11. Reçetede Oranlarda Örneklerin Tartılması.....	38
Şekil 5.12. Laboratuvar Tipi Mikserde İri Tanelerin Karıştırılması.....	38

Şekil 5.13. Laboratuvar Tipi Mikserde İri, Toz ve Bağlayıcının Birleşmesi.....	39
Şekil 5.14. El ile Kıvam Kontrollü	39
Şekil 5.15. Kompozisyonların Şekillendirilmesi	39
Şekil 5.16. Tanımlanan Kompozisyonların Fırın Arabasındaki Görünümü	40
Şekil 5.17. Kompozisyonların Pişirme Öncesi ve Sonrası Görselli.....	40
Şekil 5.18. Oluşturulan Kompozisyonların Pişirme Sonrası Görünümü	41
Şekil 5.19. XRF Cihazı	44
Şekil 5.20. Elek Analizi Test Düzeneği	45
Şekil 5.21. Porozite Ölçüm Test Makinası	46
Şekil 5.22. Porozite Tartım Sehpası.....	47
Şekil 5.23. Soğukta Basma Mukavemet Test Makinası.....	47
Şekil 5.24. Termal Şok Test Basamakları	49
Şekil 5.25. Termal Şok Testi, Yük Uygulama Basamağı	49
Şekil 6.1. DSM 3-5 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi.....	55
Şekil 6.2. DSM 1-3 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi	55
Şekil 6.3. DSM 0-1 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi	55
Şekil 6.4. DSM Toz Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi	56
Şekil 6.5. SS 1-3 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi	56
Şekil 6.6. SS 0-1 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi	56
Şekil 6.7. Termal Şok Numuneleri (1.Numara: Optimum Ürün / 2.Numara: Referans Ürün).....	57
Şekil 6.8. 10.Çevrim,20.Çevrim ve 30.Çevrim Sonrası Görüntüleri	57
Şekil 6.9. 40.Çevrim, 50.Çevrim ve 60.Çevrim Sonrası Görüntüleri.....	58
Şekil 6.10. 70.Çevrim, 80.Çevrim ve 90.Çevrim Sonrası Görüntüleri.....	58
Şekil 6.11. 100.Çevrim Sonrası Görüntüler	58

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

ISO: Uluslararası Standartlar Teşkilatı

ASTM: Uluslararası Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu

DIN: Alman Standartlar Enstitüsü

M.Ö.: Milattan Önce

Yy: Yüzyıl

MgO: Magnezyum oksit

Al₂O₃: Alüminyum oksit

MgSO₄: Magnezyum sülfat

SiO₂: Silisyum dioksit

TiO₂: Titanyum dioksit

Fe₂O₃: Demir (III) oksit

Cr₂O₃: Krom (III) oksit

MnO: Mangan oksit

ZnO: Çinko oksit

SiC: Silisyum Karbür

MgCl₂: Magnezyum klorür

H₂O: Su

Mg(OH)₂: Magnezyum Hidroksit

CaCl₂: Kalsiyum klorür

kWh: Kilowatt saat

µm : Mikrometre

⁰C: Derece santigrat

mm: Milim

cm: Santimetre

kg: Kilogram

g: Gram

d: Yoğunluk

N: Newton birimi

DSM: Deniz Suyu Manyeziti

SS: Sinter Spinel

KLS: Kalsiyum Ligno Sülfonat

KNS: Kalsiyum Naftalen Sülfonat

XRF: X-Işınları Floresans Spektrometresi

μ : Ortalama

e_i : Deneysel hata

n: Yapılan toplam deney sayısı

n_r: Teyit deneyinin tekrar sayısı

SN: Performans İstatistiği

SD: Parametrelerin serbestlik derecesi

S_e: Tahmini hata için güven aralığı

1.GİRİŞ

Ülkenin katma değerine en çok katkı sağlayan sektörlerin başlarında seramik sektörü gelmektedir. Bu sektörün, ithal ürünlere düşkünlüğü minimum seviyelerde olan bir sektör olmasının yanında, ihracatta ülkenin doğal kaynaklarını maksimum seviyelerde kullanıldığı bir sektördür ve ülkemizin ekonomisine etkisi oldukça fazla olduğu düşünülmektedir.

Seramik sektörü; inşaat sektörüne büyük oranlarda olumlu etki sağlayan bir sanayi dalıdır. Bu dal içerisinde seramik kaplama malzemeleri, seramik sağlık gereçleri, seramik sofa ve mutfak eşyaları, teknik seramikler, refrakter harçlar ve tuğlalar bulunmaktadır. Sektör eski yıllarda başlamasına rağmen gün geçtikçe ilerlemekte, ürün çeşitliği değişiklik göstermektedir (T.C Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Seramik Sektör Raporu,2021).

Seramik sektöründe refrakter üretiminin, yaklaşık %66 Çin'de ve %15 gibi kısmı Avrupa bölgesinde üretimi gerçekleşmektedir. 2020 yılında refrakter ürünlerinin, pazardaki miktarı yaklaşık 23 milyar ABD doları olduğu tahmin edilmektedir. Tüketim olarak bakıldığı zaman %55'i Asya Pasifik ülkeleri tarafından kullanılmaktadır. Tüketim bakımından, Asya ülkelerini, Amerika ve Avrupa ülkeleri takip etmektedir. Tüketimi fazla olduğu ülkeler, muhtemel olarak çimento, demir-çelik ve kireç endüstrilerinin gelişmiş olduğu ülkelerdir (T.C Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Seramik Sektör Raporu,2021).

Ülkemizde refrakter üretimi yapan, yaklaşık 20 firma olduğu bilinmektedir. Bu tesislerin yaklaşık 4.500 kişiye iş imkânı sunmaktadır. Tesisler %43 gibi kapasitede çalışmalarına rağmen, yılda 550 bin tonluk bir üretim yapmaktadırlar. Ayrıca Türkiye'de refrakter ihtiyacının, %75 gibi kısmını karşılamanın yanında ihracatta da yapılmaktadır. Türkiye'nin refrakterdeki ihracatı 87,16 milyon ABD doları, ithalatta ise 167,07 milyon ABD doları seviyelerindedir (T.C Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Seramik Sektör Raporu, 2021).

Refrakter kelimesi, yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemelerin genel ismi olarak bilinmekte, gerçekte inatçı, direnen kelime anlamına sahip Latince bir sözcüktür. Refrakter malzemeleri sadece ateş tuğlası ismi altında toplamak yanlış olup, refrakter malzemeler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Çimento endüstrisinde performans karakteristiği farklıdır. Yaklaşık olarak yapılan hesaplara göre, 1 Ton klinker için 1 kg refrakter malzemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Türkiye'de Demir-Çelik sektörü, çimentoya göre daha iyi bir pazara sahiptir. Çimento sektöründe her geçen

gün gelişen teknolojiyle, çok iyi performans sergileyen refrakter malzemeler üretilmektedir (Erez, 2010).

Çimento üretimi yapan tesislerin, döner fırın ünitesinin de refrakter tuğlaya ihtiyaç duyulmaktadır. Döner fırınlarda sinterleme olarak isimlendirilen bölge, fırının en sıcak olan yeridir. Bu bölgede, eskiden tuğla olarak manyezit-krom tuğlalar tercih edilmekteydi. Ancak manyezit-krom tuğlalar, yapısında krom olmasından dolayı toksik bir özelliğe sahiptir. Cr^{+6} iyonlarının bilindiği gibi kansorejen etkisi, deride alerji ve ülser gibi etkilerini olmasından dolayı farklı bir refrakter tuğla geliştirilmiştir. 1980'li yıllarda spinel tuğlalar kullanılmaya başlanmış ve günümüzde farklı spinel çeşitleriyle kullanılmaktadır (Kaya, 2014).

Refrakterde, spinelli malzemeler çoğunlukla çimento, demir çelik ve cam endüstrisinde tercih edilmektedir. Spinelli refrakterler geleneksel refrakterlere (çoğunlukla magnezit-krom) alternatif olarak çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda spinel refrakter tuğla üretimi gerçekleştirilmiştir (Hamzaçebi, 1991).

Bu tezin amacı, çimento döner fırınlarında kullanılan manyezit spinel tuğlalar bağlayıcı olarak kullanılan Kalsiyum ligno sülfonat yerine alternatif bağlayıcı bulunmasıdır. 2022 yılında yaşanan dünya çapındaki orman yangınları vb. nedenler yüzünden, kalsiyum ligno sülfonat hammaddesi tedarikinde sıkıntılar yaşanılmaya başlanılmıştır. Hatta bu nedenle Almanya'daki üretici olarak önde gelen Boregard firması üretimini durdurmuştur. Kalsiyum ligno sülfonat üretiminin azalması sebepleriyle, alternatif bağlayıcı olabilecek hammaddeler araştırmalar yapılarak, Kalsiyum ligno sülfonat hammaddesinin yerini tutabilecek yeni bir ürün bulunması amaçlanmıştır. Bu çalışma da mevcut kullanılan manyezit spinel tuğla ürünün de farklı bağlayıcılar denemeleri yapılmıştır. Alternatif bağlayıcı ile mevcut ürünün fiziksel test sonuçlarına en yakın Optimum koşulların belirlenmesi Taguchi, RSM (Response Surface Methodology) vb programlar kullanılarak en ideal ürün bulunması hedeflenmektedir.

2. REFRAKTER MALZEMELERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

2.1. Refrakter Malzeme Tanımı

Refrakterin kelime anlamına bakıldığında “inatçı” olarak tanımlanmaktadır. Teknolojik olarak tanımlama yapıldığında “katı, sıvı ve gaz maddelerin yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve fiziksel etkilerine dirençli olan” diye tanımlama yapılmaktadır. Yapılan bu tanımlamalar doğrultusunda, içinde ısı bir işlem olan, çevremizde gördüğümüz birçok malzemelerde refrakter malzeme kullanılmaktadır.

Refrakter malzemeler, parametrelere göre sınıflandırma yapılabilir. Geleneksel olarak; içerisinde yüksek sıcaklık bulunduran fırın ve benzeri üniteler tasarlanırken, kimyasal ve fiziksel etkilerin yanında aşındırıcı ve ergitici etkilere dayanabilen kompozitlere refrakter malzeme denmektedir.

Üst paragraflarda bahsedilen tanımlamaları, taşımayan metal ve alaşımlar refrakter malzeme değildir. Refrakter malzemelerin yapısı; tasarlanan saç kaplı tuğla çeşitlerinde bileşen olarak metal kaplı olmasına rağmen tam anlamıyla metal ve alaşım olamaz. Dolayısıyla, ISO'nun şu şekilde tanımlama yapmıştır “Refrakter Malzemeler; yapı olarak tam anlamıyla metal ve alaşım barındırmayan aynı zamanda metalik bir bileşim olan ve 1500 °C dayanabilen malzemedir.”

Alman standarttı olan DIN 51060, refrakter malzemeleri üç grup şeklinde gruplandırmış.

- Refrakter (500⁰C)
- Ateşe dayanıklı (1500⁰C)
- Yüksek refrakter (1800⁰C)

Refrakter malzemeler; çimento, cam, seramik gibi metalik olmayan anorganik malzeme sınıfına girer. Refrakter endüstrisi, seramik teknolojisinin bir dalı olmakla birlikte sektör olarak çimento, cam, demir-çelik, demir dışı metaller, seramik, kimya teknolojisi gibi sektörlerde önemli bir yan girdidir. Her geçen gün üretimde gelişmeler sonucunda değişik ihtiyaçlar doğmakta, bu ihtiyaçlara göre değişken refrakter ürünler üretilmektedir. Refrakter malzemelerin genel olarak özellikler;

- Erime noktaları yüksektir,

- Yük altında kırılıgandırılar,
- Elektriği iyi iletmezler,
- Havada stabildir. Oksidasyona maruz kalmazlar,
- Makro ve mikro yapıda heterojendir (DPT, 2001).

2.2. Refrakter Malzemenin Genel Özellikleri

2.2.1. Kimyasal ve Mineralojik Yapı

Refrakter malzemeler metalürji veya diğer adıyla metal bilimine göre üç gruba ayrılır, Asidik, bazik ve nötr olarak isimlendirilirler. Yapısında bulunan, SiO₂'nin miktarına göre asitlik kuvveti hakkında bilgi verir. Cürufların davranışı şu şekildedir, asidik cüruf asidik refraktere bir şey yapmazken aynı zamanda bazik cüruflarda bazik refraktere bir şey yapmaz. Kimyasal olarak değerlendirildiğinde, kullanılan refrakterin malzemenin gözeneklilik oranına göre etki etmesi beklenmektedir. Gözeneklilik miktarı fazla olan refrakterin, daha kolay ısınması beklenir. Refrakter malzemenin, mineralojik yapısı ve maruz kaldığı sıcaklık sonucunda kristal yapısında değişimler oluşabilir. Bu oluşumlar sonucunda kullanılan refrakter malzemenin yoğunluk değerini değiştirir.

2.2.2. Genişleme ve Çekme

Refrakter tuğlalar, hidrolik preslerde şekillendirme yapılmaktadır. Tuğla ölçüleri, sinterleme sonrası değişime uğrayabilirler. Genellikle refrakter tuğlalarda manyezit ve şamot gruplarının sinterleme sonrası ölçülerde azalma olurken, silika bazlı tuğlaların ölçülerinde artma olması beklenir. Sinterleme sonrası ölçülerin beklenenden farklı gelme sebebi, sinterlemenin yapılamamış olmasından kaynaklanabilir. Sinterleme sonrası aşırı genişlemenin sebebi refrakter hammaddesinin tane dağılımının iyi ayarlanmamış olmasından olmamasından kaynaklı olabilir.

2.2.3. Yoğunluk ve Porozite

Refraktere uygulanan sıcaklığın artmasıyla katı hacimde artış olurken porozite miktarında da düşme gerçekleşir. Bu düşüş refrakter malzemenin, yumuşamasına sebep olur. Porozite ile hacim ağırlık arasındaki orantıdan dolayı, porozite oranı azılırken hacim ağırlık değerı artar. Refrakter malzemelerde yüksek sıcaklıklarda erime gerçekleşmektedir. Erimenin sonuçları

olarak, malzemenin hacminde değişme olurken, refrakter malzemenin fiziksel özelliklerinde de değişimlere sebep olur.

2.2.4 Fırın Sıcaklığında Basınca Direnç

Refrakter malzemeler kullanım yerlerinde, yüksek sıcaklıklarda basınç ve gerilme gibi kuvvetlere maruz kalırlar. Bu etkiler sonucu tuğlalarda yumuşama oluşması beklenir. Tuğla ölçülerinde değişimler olması, istenmeyen olumsuz olayların gerçekleşmesine sebepler oluşturur. Bu gibi sebeplerden dolayı, refrakter malzeme kendisinden beklenen aksine daha erken daha düşük sıcaklıklarda parçalanabilir. Ayrıca sıcaklığa maruz kaldığı sürede önemlidir.

2.2.5. Isıl Özellikler

Refrakter malzemelerin, ısıl iletkenlik, ısıl genişleme ve özgül ısısı gibi ısıl özelliklere sahiptirler. Refrakter malzemeler ısıl iletkenliği ve ısısı değerlerine göre kullanım yerine seçilir. Kullanılan yere göre ısıl özelliklerin bazen yüksek veya düşük olması istenebilir. Aslında ısıl genişleme, refrakter malzemedeki ısıya karşı genişmesi olarak tanımlanır. Fırınlarda genişleme önemli bir parametre olduğu için, refrakter malzeme büyük bir titizlikle tercih edilir.

2.2.6. Isıl Çatlama ve Parçalanma

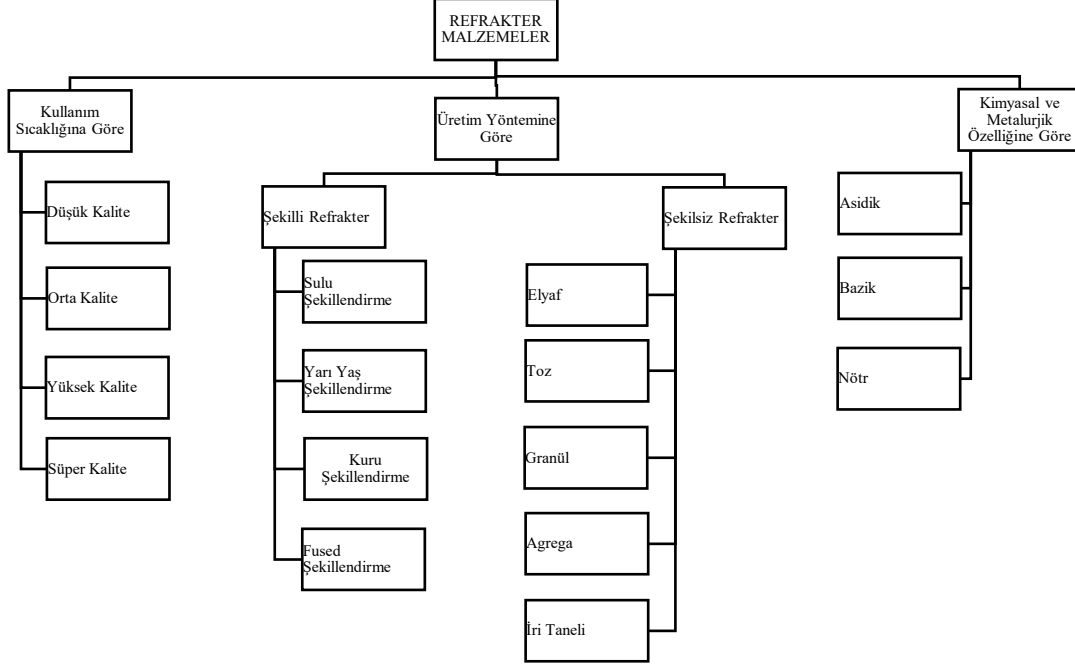
Refrakter malzemenin yüksek sıcaklıklarda oluşan değişimlere, ısıl şok dayanımı şeklinde tanımlanmıştır. Malzemenin kullanıldığı yerdeki ısıtma veya soğutma süreçleri malzemenin farklı sıcaklıklara maruz kalmasına sebep olarak, tuğlalarda genişleme veya çekme gibi fiziksel değişiklikler sebep olur. Bu değişikliklerde, malzemenin maksimum dayanım değerini ulaşırsa, malzemedeki kopma veya parçalanmalar meydana gelebilir.

2.2.7. Mekanik Dayanıklılık

Refrakter malzemelerde, soğukta basma dayanımı yani mukavemet değeri ile malzemenin gözenek oranı birbiriyle paraleldir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı olan malzemelerin, oda sıcaklığında boyutsal olarak değişmesi beklenmez. Refrakter malzemelerde granül boyutu ve gözenek dağılımı ile yapıda bulunan fazlar arasında oluşabilecek gerilmelerden dolayı çatlaklar meydana gelebilir. Refrakter malzemenin kullanıldığı 1000⁰C kadar ki sıcaklıklarda, aşınma direnci ve mekanik dayanımı korunur. 1000⁰C üzerindeki sıcaklıklarda, faz olarak cam fazının artmasıyla aşınma direncinde düşüş oluşur (Yarbil, 2012).

2.3. Refrakter Malzeme Sınıflandırılması

Refrakter malzemeler Şekil 2.1’de görüldüğü gibi 3 gruba ayrılır. Bunlar sıcaklığa göre, üretim yöntemine göre ve kimyasal ve metalürjik özelliklerine göre şeklinde gruplandırılmıştır.



Şekil 2.1. Refrakter Malzemelerin Sınıflandırılması

Kaynak: (Malzeme Bilimi Net, 2023)

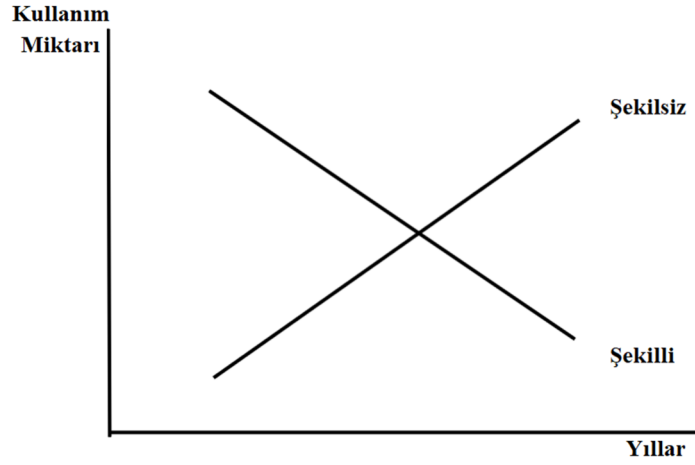
2.3.1. Kullanım Sıcaklığına Göre

Ergime sıcaklığı ya da kullanım sıcaklığına göre 4 ayrı gruba ayrılmışlardır. Bunlar süper kaliteli refrakterler, yüksek kaliteli refrakterler, orta kaliteli refrakterler ve düşük kaliteli refrakter şeklindedir.

- Süper kalite refrakterler 2000°C ve üstünde,
- Ağır hizmet refrakterler 1780 – 2000°C derece arasında,
- Normal hizmet refrakterler 1580 – 1780°C dereceleri arasında,
- Düşük kaliteli refrakterler 1580°C ve altında kullanıma uygun refrakterlerdir.

2.3.2. Üretim Yöntemlerine Göre

Refrakter malzemeyi üretim yöntemine göre 3 grupta incelemek mümkündür. Bunlar şekilli refrakter, şekilsiz refrakterler ve refrakter harçlar şeklindedir. Şekilli refrakterler kullanım yerine göre özel bir şekle sahiptir ve şekillendirme işlemini presler yardımıyla yapılmaktadır. Şekilsiz refrakterler, isminden anlaşılacağı gibi özel bir şekle sahip olmayan belirli bağlayıcılar (cam suyu, Al-Fosfat, $MgCl_2$, $MgSO_4$ vb.) eklenmesiyle döküm, dövme, püskürtme gibi metotlar ile kullanım yerinde uygulama yapılır ve ardından sinterlenerek kullanıma geçilir. Gerek maddi gerek diğer sebeplerden dolayı şekilli refrakterlerin yerine şekilsiz refrakter geçmektedir. Son grup olan refrakter harçların amacı refrakter malzemeleri birbirini tutmasını sağlamaktır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi yıllara göre şekilsiz refrakter malzemeye talep artarken, şekilsiz refrakter malzemeye talep azalmaktadır.



Şekil 2.2. Yıllara Göre Şekilsiz Refrakter Kullanımının Değişimi

Kaynak: (Yılmaz ve ark., 2015)

2.3.3. Kimyasal Özelliklere Göre

Kimyasal özelliklere göre refrakter asidik refrakterler, bazik refrakterler ve nötr refrakterler şeklinde 3 gruba ayrılır.

2.3.3.1. Asidik Refrakterler

Asidik refrakterler alümina silikatlar olarak da adlandırılırlar, asidik refrakterler cüruf ve kullanıldıkları ortam asidik özelliktedir. Asidik refrakterler oksit olarak RO_2 grubundan oluşurlar.

Bunlar;

- Şamot ($SiO_2 \cdot Al_2O_3$)
- Silika (SiO_2)
- Sillimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)
- Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
- Zirkon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)
- Zirkonya (ZrO_2)

2.3.3.2. Bazik Refrakterler

Bazik refrakterler cüruf ve kullanıldıkları ortam bazik özelliktedir. Bazik refrakterler oksit olarak RO grubundan oluşurlar. Bunlar;

- Forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$)
- Manyezit-Krom ($MgO \cdot Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot FeO$)
- Magnezit (MgO periklas kristali)
- Dolomit ($MgO \cdot CaO$)
- Manyezit-Spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$)

2.3.3.3. Nötr Refrakterler

Nötr refrakterler oksit olarak R_2O_3 VE $RO \cdot R_2O_3$ gruplarından oluşurlar. Bunlar;

- Boksit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)
- Alümina (Al_2O_3)
- Karbon (zift, grafit, katran)
- Kromit (Cr_2O_3)

- Spinel ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$)
- Pikrokromit ($\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) (Yılmaz ve ark., 2015).

2.4. Refrakter Malzemelerin Kullanım Alanları

Günlük hayatta refrakter ürünlere birçok yerde rastlanmaktadır.

Bu yerler;

- Yüksek fırın gibi işletmelerde metallerin ergitilmesi ve sonrasında işlenmesi basamaklarında,
- Birçok fırında özellikle tavlama ve sertleştirme yapılanlarda,
- Çöp yakma tesisleri ve benzerleri,
- Cam endüstrisinde ve seramik ürünlerin sinterleme basamaklarında,
- Demir-çelik sektöründe bulunan elektrik ark ocakları, karıştırıcılar, vb.
- Evlerde ve küçük çaplı sanayilerde kullanılan soba ve fırınlarda,
- Endüstride çimento döner fırınları, kireç yakma vb. tesislerde,
- Enerji endüstrisinde ihtiyaç duyulan tesislerde (Malzeme Bilimi Net, 2023).

3. ÇİMENTO ENDÜSTRİSİNDE REFRAKTER

3.1. Çimento Üretim Tarihçesi

Çimento sözcüğü Latince olarak “caementum” yani yontulmuş taş kırıntısı olarak nitelendirilmiş fakat zaman geçtikçe “bağlayıcı” manasında isimlendirilmiştir. 1852 yılında ilk olarak, betonarme yapılmış olsa da bağlayıcı olarak tercih edilmesi daha eski yıllardadır. Çimentoda ilk bağlayıcı olarak kireç kullanıldığı söylenmektedir.

Kirecin bağlayıcı olarak kullanımı hakkında kesin bilgiler olmamakla birlikte bağlayıcı olarak M.Ö. 2000’li yıllarda bulunduğu ileri sürülebilir. Yapılan araştırmalarda Kıbrıs, Girit, Mezopotamya ve eski Mısır gibi yerlerde, yapı malzemesi olarak kireç kullanımına rastlanmıştır. Özellikle kireci bağlayıcı olarak Romalılar ve Eski Yunanlar tercih etmiştir. Anadolu’da yapılan araştırmalara göre Çatalhöyük’teki evlerin sıvalarında kireçte, 7000 yıl öncesine dayanmaktadır (Türk Çimento Org, 2023).

3.2. Çimento Üretim Teknolojisi

Üretim süreci beş basamak şeklindedir.

- Hammadde Hazırlama
- Farin Öğütme
- Pişirme
- Çimento Üretimi
- Paketleme

3.2.1. Hammadde Hazırlama

Çimento sektöründe asıl kullanılan hammaddeler kil ve kalkerdir. Üretim sürecinde ayrıca ara hammadde olarak boksit, kum, demir cevheri vb. malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılan malzemeler, doğadan alınanlar ve madenlerden gelen malzemeleri tane boyutlarını küçültmek için stoklama, ön karıştırma ve farklı kırma süreçlerinden geçirilir.

3.2.2. Farin Hazırlama

Çimentonun ana hammaddesi klinkeri üretmek için, istenilen kimyasal analizlere sahip kalker, kil, demir cevheri vb. malzemeler toz halinde kullanılırlar. Toz hale getirmek için öğütme

işlemi yapılır. Elde edilen toz malzemeye “farin” ismi verilir. Klinkerin kalitesi farinin yapısına ve homojen olması önemlidir. İstenilen kalitede olan farinler silolarda depolanır.

3.2.3. Pişirme

Depolarda bulunan farinler pişirme süreci için ön ısıtmaya gönderilir. Isıtmaya gönderilen farin ters ısı verilerek (malzeme aşağı yönde ısı yukarı yönde), bu ters temas sonucu farinin ön kalsinasyonu yapılmış olur.

Elde edilen ön kalsinasyon işlemine uğramış farin, döner fırına gönderilir. Fırın çıkışında olan alev borusu yardımıyla, yakılma işlemi gerçekleştirilir. Yakıt olarak doğalgaz, kömür, fuel-oil kullanılır. Fırın içerisindeki oluşan reaksiyonlar sonucu, döner fırın sıcaklığı 1500-1600°C'lara doğru yükselir. Sıcaklığın yükselmesi, nedeniyle fırın çıkışına doğru malzeme sıvılaşma meydana gelir. Sıvılaşma kaynaklı, ince taneler toplanarak iri boyutlu klinkerlere dönüşmektedir. Oluşturulan klinker, soğutma bölgesine doğru ilerler ani sıcaklık düşüşleri uygulanarak soğutma işlemi gerçekleştirilir. Klinkerler 100°C değerinin altında sıcaklıklarda depolanır.

3.2.4. Çimento Üretimi

Piştirilmiş olan klinker elde edilmek istenen çimento çeşidine göre alçı taşı, puzolan, kalker, uçucu kül vb. malzemeler eklenerek portland çimentosu üretilmiş olur. Öğütülme işlemi gerçekleştirmek için bilyeli değirmenler tercih edilir. Değirmenden alınan çimento, paketlemeye hazır haliyle silolarda depolanır.

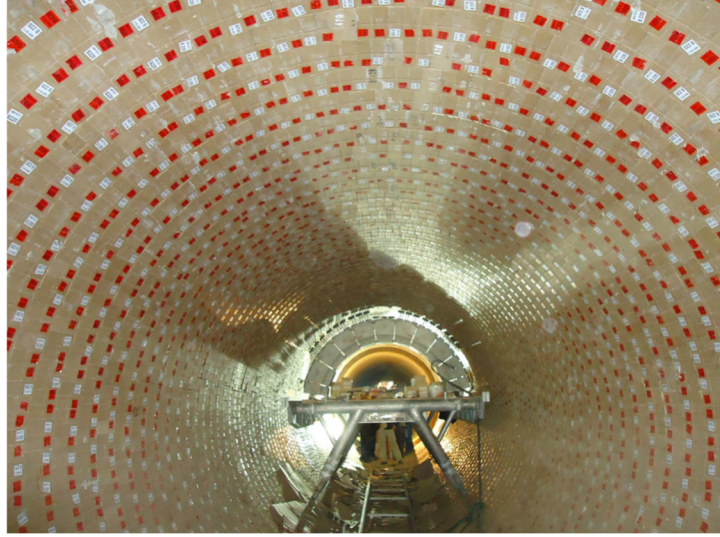
3.2.5. Paketleme

Müşterilerin istekleri doğrultusunda dökme ya da torbalı şekilde paketleme işlemi gerçekleştirilir (Batıçim, 2023).

3.3. Çimento Döner Fırınlarının Refrakter Örgüsü

Klinker üretmek için farin yüksek sıcaklıklarda çimento döner fırınından geçirilmesi gerekmektedir. Yüksek sıcaklığın fırın mantosuna zarar vermemesi için, fırınlarda refrakter malzeme kullanılır. Refrakter malzemenin kullanımı, fırında izolasyon sağlayarak ısı rejiminin düzenlenmesini sağlar. Bunların yanında fırına verilen sıcak gaz akımı sayesinde, refrakter malzemelere ısı geçişi olur. Bu ısınma farinin klinker olmasına da katkısı mevcuttur (İça, 1991).

Şekil 3.1’de çimento döner fırınlarındaki refrakter örgüsü gösterilmektedir. Bu örgü oluşturulurken, tuğlalar birbiriyle boyutsal olarak uyumlu olması önemlidir.



Şekil 3.1.Çimento Döner Fırınlarının Refrakter Örgüsü

Refrakter malzemeler çimento sektöründe üretilen malzemeye, fırının mantosuna ve tercih etmiş olduğu yakıt tipine gibi parametrelere göre refrakterin malzemenin kullanım ömrü etkilenmektedir (Shubin, 2001).

Çimentonun ana hammaddesi olan klinkeri oluşturmak için, üretim basamağı döner fırınlarda beş Kısıma ayrılmıştır. İlk olarak Giriş kısmı, bu kısımda 800-1000°C arasında bir çalışma sıcaklığı ile çalışılır. Bu kısımda refrakter malzemelerden genelde alümina grubu kullanılır. Emniyet ve kalsinasyon kısımlarında, ısı iletimin düşük olması gerekir. Bu kısımda alümina olarak yüksek olan tuğlalar ve MgO-Spinel tuğlalar kullanılabilir. Emniyet kısmı ile kalsinasyon kısımlarında tuğlalara uçucu bileşenler ile alkali tuzlar maruz kalmaktadır. Ayrıca aynı bu kısımlarda mekanik özelliklerine göre yarı iletken refrakter tuğlalar da tercih edilebilir.

Döner fırındaki diğer kısımda üst geçiş bölgesindeki refrakter tuğlalara mekanik gerilmeler, termal şok ve kimyasal saldırılara maruz kalırlar. Klinkerin kimyasal olarak silika içerikli olması, reaksiyon anında alkali sülfatlar uçucu bileşiklerle tesir etmektedir.

Yanma kısmı, sıcaklığın yüksek olduğu bölgedir. Bu kısımda MgO-Spinel, magnezya-dolomit ve magnezya-krom tercih edilir. Bu kısımda yüksek sıcaklığın yanında korozyon ve aşınma gibi tuğlayı olumsuz etkileyen, etkilere maruz kalırlar. Klinkerin döner fırından

geçirilirken refrakter tuğlaların üzerinde koruyucu bir tabaka olması beklenir. Bu tabaka refrakter tuğlaların, termal şok direncini ve tuğlalarda hissedilen sıcaklığın azalmasını sağlar.

Üst geçiş ile alt geçiş kıyaslandığında, üst geçişin refrakter tuğlalar için daha ağır koşullar mevcuttur. Bu kısımda sıcaklık farklarının fazla olması, tuğlalarda ısıl şoklara diğerlerine göre daha fazla yaşanılması muhtemeldir.

Soğutma ve çıkış kısımlarında aşınma oranı daha fazladır. Bu sebeple genellikle alümina tuğlalar tercih edilmektedir (Çiçekdağı, 2022).

Çimento döner fırınlarda kullanılan refrakter tuğlaların en büyük düşmanı, kullanılan kötü yakıtlardır. Petro kok ve diğer atık yakıtların kullanılması refrakter tuğlalara ekstra kimyasal etkilere ve termal yüklere maruz kalmasına sebep olmaktadır. Bazen, çimento döner fırınlarında hammadde olarak atık mineraller de kullanılmaktadır. Bu gibi hammadde tercihleri sonucunda klinker içerisindeki klor, alkali veya kükürt değerlerinde çoğalma yaşanmaktadır. Bu çoğalmayı çimento tolere etse bile hammadde veya alternatif yakıt kaynaklı klor ve alkaliler refrakter malzemelerin kullanım süresini azaltmaktadır (Sörmaş Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş., 2023).

3.4. Manyezit Spinel Refrakter Tuğlalar

Çimento üretimin yapıldığı döner fırınların, çoğunluğunda magnezya (MgO) ve spinel (MgO.Al₂O₃) kompozisyonlu refrakter tuğlalar kullanılır. Bu refrakter tuğlaları elde etmek için malzemeler karıştırılıp, nemlendirilerek şekil alması sağlanır. Şekillendirilen tuğlalar yaklaşık 1500 °C'da tünel fırınlarda pişirilerek, tuğlaların bağ yapısının seramik bağa dönmesi beklenir ve Seramik bağa dönen malzemelere, pişmiş refrakter şeklinde tanımlanırlar.

Çimento üretimi yapılırken döner fırınlarda farin, yaklaşık olarak 1400-1500 °C sıcaklıklara maruz bırakılarak klinkere dönmesi hedeflenir. Çimento döner fırınları tesis kapasitelerine göre 30-150 m arasında uzunluğa sahip, bazı noktalarda destekleri olan, malzemenin kayması için belirli bir eğime sahip, sıcaklığın içeride kalması vb. nedenlerle içi refrakter tuğla ile örülü ve çelik bir yapıdan yapılmış bir fırındır (Çakır, 2008).

Manyezit spinel tuğlalarda kullanılan hammaddeler; Manyezit, spinel ve bağlayıcı olarak genellikle kalsiyum ligno sülfonat kullanılmaktadır.

3.4.1. Magnezya

3.4.1.1. Magnezyanın (MgO) Tarihi

Ad olarak magnezya Yunanistan'ın Thessaly dolaylarında bulunan yerlere dayanmaktadır. Bu yerlere ‘‘Magnezya kayaçları’’ şeklinde adlandırmakta ve oksit elementler olarak magnezya ve manganın yanında karbonatlı bileşikleri fazla miktarda mevcuttur. Bunun yanında manyetik bir yapıya sahip olmaları isimlendirilmede etkili olmuştur. Manyezit, magnezyum, manyetik gibi adlar köken olarak aynı gruptadırlar (Shand, 2006).

Simyacıların yapmış olduğu yorumlara göre, magnezya parlak ve gümüşe benzerdir. İlk olarak kireç taşı ile magnezyanın ayrımını 1754 yılında yapmıştır. Joseph Black paylaştığı bilgilerde Magnesia Alba'nın (magnezyum karbonat) kalsinasyonunu ve ürün olarak karbondioksit ve kalsine manyezitten geldiğini söylemiştir. Bu yıldan sonraki yaptığı çalışmalarda bileşiğin magnezyumun oksitli hali olduğu ortaya koymuştur. 1833 yılında Michael Faraday tasarladığı elektroliz sisteminde, çözelti olarak hazırladığı magnezyum klorür çözeltisinden magnezyum metali elde etmiştir. Dünyada 19 yy. son dönemlerinde Yunanistan ve Avusturya da manyezit yatakları bulunmuş ve paralel olarak Kanada da yataklar bulunmuştur. Manyezit kullanımının ve işlenmesinin artmasında 1.Dünya Savaşında ihtiyaç duyulan çeliğin üretimi esnasında refrakter kullanımı etkili olmuştur (Roskill Information Services, 2013).

3.4.1.2. Manyezit Cevheri

Güneş sisteminde, magnezyum cevheri sekizinci elementtir. Yüzde olarak %2'lik yer kabuğunda bulunur. Deniz suyunda da en fazla olan üçüncü elementtir. Denizde 1300 ppm düzeylerinde rastlanır. Ayrıca 3 stabil izotopu vardır. Atom ağırlığı 24,31 ve 60'tan fazla magnezyum içeren mineral olduğu bilinmektedir (Roskill Information Services, 2013).

3.4.1.3. Manyezit İşlenmesi ve Zenginleştirilmesi

Doğadan manyezit madeninin elde edilmesini, büyük bir kısmı açık ocak madencilik çeşidiyle gerçekleştirilmektedir. Madende üretim akışı delme, patlatma, yükleme ve zenginleştirme şeklinde yapılmaktadır. Madenden çıkarıldıktan sonra sırasıyla kırma, boyutlandırma, zenginleştirme gibi süreçlerden geçirilir. Zenginleştirme süreci el ile ayırma, optiksel olarak ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon gibi yollarda yapılmaktadır. Kullanılan bu

ayırma yöntemleri ile yapıda istenmeyen silika ve demir oksitlerden ayrıştırılmakta ve yaklaşık %98 civarı bir manyezit sağlanmaktadır.

El ile ayırma; Zenginleştirme sürecinde sık olarak uygulanan yöntemdir. Madenden çıkarılan manyezitlerden renk farkına göre safsızlıktan içeren tanelerin uzaklaştırılmasıyla yapılan işleme denmektedir.

Manyetik ayırma; bu zenginleştirme yönteminde cevherden manyetik özellik gösteren safsızlıkları uzaklaştırmak için tercih edilir. Manyezit cevheri, bir manyetik banttardan geçirilerek gerçekleştirilir.

Optik ayırma; Cevherin kırılıp boyutlandırıldıktan sonra içerisinde beyaz ve safsızlık içeren taneler de koyu renge sahiptir. Bu renk farkından yararlanılarak sanayilerde kullanılan bir ayırma yöntemidir (Ebrahimi-Nasrabadı, 1990).

3.4.1.4. Magnezya Elde Edilme Yöntemleri

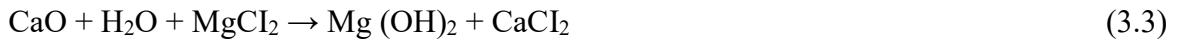
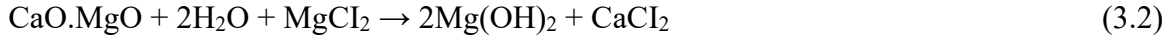
Kostik kalsine magnezya; bu yöntem, zenginleştirme işleminden geçmiş magnezya cevherinin 700-1000⁰C arasındaki sıcaklıklardan geçirilmesiyle elde edilmektedir. Reaktif bir yapıya sahip ve pH olarak bazik karakterlidir. Bu gibi nedenlerden kostik ismi de kullanılmaktadır. Tanelerin yüzey alanı reaktif olmasından dolayı yüksektir. Üretiminde dik fırınlar veya döner fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Üretim şartlarına bağlı olarak MgO değeri (75-98%), yüzey alanı, ateş kaybı gibi değerleri oluşmaktadır (Harper, 1967).



Sinter magnezya; Zenginleştirme işlemi sonrası, cevhere 1500-2000⁰C'da sıcaklıklarda işlemden geçirilmesi sonucu, sinter magnezya elde edilmektedir. Elde edilen magnezya, yoğunluk değeri yüksek, reaktifliğini kaybetmiş ve suda bozulmaya uğramayan bir malzemeye dönmüştür. Fırın olarak dik ve döner fırınlarda üretimi gerçekleştirilebilir. Fakat sinterleme öncesi kalsinasyon işlemiyle üretim tamamlanmaktadır. Refrakterlerin tüm çeşitlerinde tercih edilen bir malzemedir. Asıl olarak refrakterlerde magnezya-karbon grubu, magnezya-kromit grubu, alümina manyezit grubu ve şekilsiz refrakterlerde kullanılmaktadır (Roskill Information Services, 2013).

Deniz suyundan sentetik magnezya; Deniz suyunda da çok miktarda bulunan magnezyanın üretilmesi için MgCl₂'den elde edilmesi gerekmektedir. Klorun kireç ve dolomite

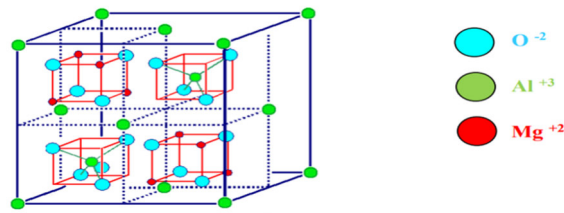
karşı aktivite isteğinden dolayı saflık oranı düşük $Mg(OH)_2$ üretilebilmektedir. Denizden çıkarılan magnezyum klorürden hidroksit geçmek için kalsinasyon sürecine tabi tutulur. Bahsedilen reaksiyonlar 3.2 ve 3.3 verilmiştir. Bu yöntemle elde edilen magnezyanın, saflık açısından sinter magnezyaya göre düşük oranlardadır. Çoğunlukla MgO miktarı %98 oranlarında saflığa sahip olsa da süreçlerin maliyetli ve hedeflenen yoğunluklara ulaşılması için harcanan enerji fazla miktarına ihtiyaç vardır. Magnezya bu yöntemle elde edilirken yapısında eriyik fazların olmaktadır. Bu fazlar refrakterliği düşürebilen etkilere sahiptirler.



Ergimiş (fused) magnezya; bu yöntemde, manyezitin 2800^0C 'da ergitilmesiyle ergimiş(fused) magnezya elde edilir. Ergitme yönteminde, elektrikli ark ocakları kullanılarak üretim gerçekleştirilir. Bu ark ocaklarında elektrik enerji tüketimi olarak 3500- 4500 kWh ve zaman olarak 10-12 saatlik gibi ihtiyaçlar karşılandığında, ergimiş magnezya ingotları üretimi yapılabilmektedir (Roskill Information Services, 2013).

3.4.2. Spinel

Seramik esaslı minimum iki oksit bileşiğin birleştirilmesiyle spinel elde edilir. Spinelin formülü AB_2O_4 şeklinde ifade edilir. Formül de belirtilen AO yerini MgO, FeO, MnO, ZnO gibi oksitler alır. B_2O_3 yerini Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 gibi oksitler alır. İyonik değerleri AO için +2, B_2O_3 için +3 değerindedir. Latisdeki boşluklara A^{2+} ve B^{3+} kanyonları küp şeklinde oluşurlar. Refrakterde kullanılan kromit cevheri $(Mg,Fe)(Fe,Al,Cr)_2O_4$, sentetik oluşturulabilen alüminatlar $(MgAl_2O_4)$, ferritler $(MgFe_2O_4)$ ve kromitler $(MgCr_2O_4)$ önemli spinel gruplarıdır. Magnezya bazlı refrakter malzemelerde çoğunlukla magnezyum-alüminat spinel $(MgAl_2O_4)$ kullanılır. Şekil 3.2'de kristal yapısı gösterilmiştir (Kurukavak, 2015).



Şekil 3.2. MgAl₂O₄ Spinelin Kristal Yapısı

Kaynak: (Kurukavak, 2015)

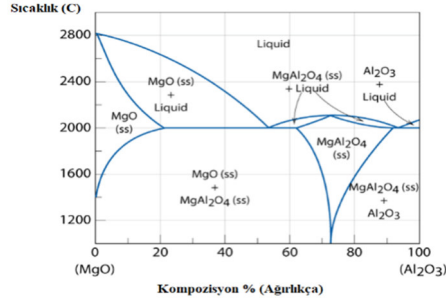
3.4.2.1 Magnezyum Alümina Spinel

Magnezyum alümina spinel ($MgAl_2O_4$), kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik süreçlerde tercih edilmektedir. Bileşik olarak sıcaklığın değişiminden etkilenmeyen iyi mukavemet değeriyle donatılmıştır. Refrakter malzeme de tercih edilme sebeplerinden bir diğeri de $2135^{\circ}C$ 'da olan erime sıcaklığında faz değişimi olmamaktadır. Ayrıca ısıl genleşmesi ve kimyasal olarak reaksiyona girme isteği düşüktür. Üretilen spinelin farklı süreçlerde gerilimlere fazla dayanıklılık sergiler. Ayrıca bu spinel grubu kullanıldığı çimento döner fırınlarında dolomit ve magnezya-krom gruplarına göre yüksek gerilim direncine sahiptirler. Çimento fırınlarında olabilecek, Alkali ataklarına karşı yüksek direnç sağlarlar. Spinellerin yapısı gereği çatlak oluşumuna ve ısıl genleşme konularında üstün bir materyaldir. Spinel endüstride çoğu fırında kullanılmakta, en çok tercih edilen yer olarak çimento döner fırınlarıdır.

Mg-spinel grubunun tercih edilme diğeri sebebi de Mg-kromun çevreye vermiş olduğu zarar da etkili olmuştur. Bunların yanında günümüzde potada kullanılan monolitik malzemedeki de kullanılmaya başlanmıştır. İyi bir performans almak için saflık oranı yüksek magnezya ile magnezya bakımından zengin spinel kullanılarak ulaşılabilir. Döner fırınlarda kullanılan Mg-spinellerde spinel oranı %10-15 arasında ayarlanır.

Mg-spinellerin avantajları;

- Bünyesinde krom olmadığı için çevreye duyarlı bir malzemedir.
- Termomekanik gerilmelere karşı tahammülü yüksektir.
- Isıl genleşme oranı azdır.
- Yakıt kaynaklı ve kül kalıntılarına dayanımı yüksektir.
- Fırınlarda oluşabilecek değişimlerine dirençlidir.
- Farklı çimento üretiminde kullanılabilir. Beyaz çimento üretiminde renksel problem yaratmazlar (Das, 2013).



Şekil 3.3. MgO-Al₂O₃ Faz Diyagramı

Kaynak: (Chemistrystackexchange, 2023)

Yukarıda verilen Şekil 3.3'te MgO ve Al₂O₃ ikili faz diyagramı verilmiştir. Faz diyagramına göre magnezyanın erime noktası 2800⁰C'da iken alüminanın 2020⁰C'dır. MgO ve Al₂O₃ 70:30 oranlarda (molar olarak) bileşim hazırlanarak, spinel fazı tasarlanmaktadır. Bu tasarlanan yapı, en düşük erime noktasına sahip karışımını oluşturacak oranlarda bulunduğu alaşımdır. Spinelin erime noktası diyagramından bakıldığında yaklaşık 2135 ⁰C'dır (Das, 2013).

3.4.3. Bağlayıcılar

3.4.3.1. Kalsiyum Ligno Sülfonat

Kalsiyum tuzu olarak bilinen yapısında kalsiyum tuzu ve ligno sülfonik asitten oluşmaktadır (Ömer Lütfü Özgül Kimyevi Maddeler İthalat-İhracat ve Tic. A.Ş, 2023). Kimyasal bir malzemedir. Ayrıca kâğıt üretimi yapılan süreçlerde yan ürün olarak sülfite kâğıt hamurundan elde edilmektedir (Liteature.gen.tr, 2023).Yapı olarak amorf bir yapıya sahip, renk olarak sarı renkli bir tozdur. Toz malzemeyi organik çözücüde çözülmezken su da çözülmemektedir (Green Agrochem, 2023). Şekil 3.4'te görüldüğü gibi koyu renge sahip toz bir malzemedir.



Şekil 3.4. Kalsiyum Ligno Sülfonat

Kaynak: (Liteature.gen.tr, 2023)

3.4.3.2. Kalsiyum Naftalen Sülfonat

Naftalen Sülfonat, petrol ürünü naftadan elde edilir. (Nafta: Petrolün 100-250 °C arasında damıtılma esnasından benzin ile gazyağı arasındaki üründür). Bu malzeme pigmentler ve boyar malzemeler için anyonik bir dağıtıcıdır. Isı olarak stabil kalma özelliğine sahiptir ve köpüğü azdır. Ayrıca dispers boyalarında, bazı boyaların dağıtıcı ve düzleme amaçlı kullanılmaktadır (Liteature.gen.tr, 2023).

Naftalen sülfonatlar, naftalen işlevsel birimi kapsayan sülfonik asit çeşitleridir. Bu sülfonik çeşitlerin, amino naftalen sülfonik asit grubunda yer alır. Genellikle betonu akışkanlaştırmak amaçlı tercih edilmektedir. Organik olan formaldehitlerin yoğunlaşmasıyla üretilebilmektedirler (Ataman Chemicals, 2023). Şekil 3.5 gibi kalsiyum naftalen sülfonat sıvı, akışkanlığı yüksek ve koyu renkli bir malzemedir.



Şekil 3.5. Naftalen Kalsiyum Sülfonat

3.4.3.3. Magnezyum Sülfat

İnorganik tuz olan magnezyum sülfat, magnezyum tuzu veya susuz magnezyum sülfat ve sülfürik asit isimlendirilir. Renk olarak beyaz, kristal ve kokusuzdur.

Magnezyum tuzunun sülfatlı hali, magnezyum sülfat diye bilinmektedir. 1124⁰ C'da susuz magnezyum sülfatın ayrışmaktadır. Bu malzeme iyonik tuz olmasından dolayı suda çözünme oranı yüksektir. Örnek olarak, 40 °C'da çözünme oranı litrede 269 gram iken 100 °C'da bu oran litrede 502 gramlara yükselmektedir.

Magnezyum sülfat birden fazla anyon ve katyon yapısında olan iyonik tuzlar içermektedir. Basınç ve sıcaklık için normal koşullarda, MgSO₄ beyaz kristal, karakteristik, koku barındırmayan, katı şekilde bir malzemedir (Bjyu's, 2023). Şekil 3.6'daki gibi Magnezyum sülfat beyaz renkte ve kristal halde bulunan bir malzemedir.



Şekil 3.6. Magnezyum Sülfat

3.4.3.4 Melas

Şeker üretimi gerçekleştirilen tesislerde, şekerin kristalleşmesinden sonra kalan şekerli posaya melas denmektedir. Kristalleşme olmayan melaslar koyu kahverengi ve ağdalı görünüş olarak pekmeze benzer şekildedir. Yapısının %50'lik kısmı şeker, %30 kısmı şeker harici maddeler ve %20 sudur. Şeker oranının yüksek olmasından dolayı tercih edilen bir hammaddedir (İmalat Ansiklopedileri, 2023). Şekil 3.7'de görüldüğü gibi Melas koyu renkte ve akışkanlığı düşük bir malzemedir.



Şekil 3.7. Melas

3.5. Taguchi Metodu

Bu metot, yüksek kaliteye sahip ve maliyet açısından düşük bir ürün üretme yöntemidir. İlk olarak 1960'lı yıllarda Japonya da başlamış ve 1980'li yıllarda ABD sanayisinde uygulanmıştır. Bu yöntem, tüm ürünlerde hedef değerlerde üretim yapılmasını gösterir, hedeflenen sapmayla kalite kayıplarının oluştuğunu ve bu kayıpların iyi bir tasarım ile azaltılabileceğini söylemektedir. Taguchi hedefleneni sağlamak için temel istatistiksel deney tasarımı yaparak denemeler yapmıştır. Tasarımlarda sağlam olarak adlandırdığı ortogonal, doğrusal grafik ve sinyal/gürültü oranı gibi bazı kavramların literatüre girmesini sağlamıştır (Hamzaçebi ve Kutay, 2003)

Taguchi yöntemine aynı zamanda kalite kontrol yöntemi de denmektedir. Üretilen ürünlerin olumsuz etkilerini en aza indiren ve ürün oluşturmayı geliştiren bir mühendislik yaklaşımıdır. Japon asıllı mühendis ve istatistikçi olan Genichi Taguchi tarafından geliştirilen bu yöntem, kalite kontrol için önemli olmasının yanında, stabil üretim yapılmasını hedeflemektedir (Investopedia, 2023).

Sanayide en ideal şekilde üretim yapılmak için (iyi bir kalite, düşük maliyet vb.) deneysel tasarımları tercih edilmektedir. Klasik deneysel çalışmalarda, değişkenlerden biri sabit tutulup diğerleri değiştirilerek büyük zamanlar harcanarak incelemeler yapılmaktadır. Bu zaman kaybının yaşanmadan, incelemeler yapmak taguchi yöntemi ile mümkündür. Minimum sayıda deney yapılarak, maliyeti düşük seviyelerde tutarak çalışan bir yöntemdir (Bozcu, 2022).

Taguchi yöntemi kısaca özetlemek gerekirse, maliyet ve kalite ters orantılı şekilde düzenleyen bir mühendislik yöntemidir (Mühendis Beyinler, 2023). Tablo 3.8'de Taguchi metodunun akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.8. Taguchi Metodu Akış Şeması

Kaynak: (Mühendis Beyinler, 2023).

4. LİTERATÜR TARAMASI

Refrakterlerin çok fazla tüketildiği çimento döner fırınlardaki, geçiş bölgesi için por miktarı yüksek olan tuğlalar tercih edilmektedir. Por miktarını artırmak amaçla manyezit spinel tuğla yapısında, katkı olarak MgOH, Elektrot kırığı, Aktif karbon, Polivinil alkol, Kok kömürü, Kalsine manyezit ve SiC gibi katkı malzemeleri ile denemeler yapılmıştır (Dayıoğlu, 2022).

Çimento döner fırınlarında en ideal ürün Cr^{+6} içeren manyezit krom tuğlalar olmasına rağmen, çevreye zararı ve toksik etkilerinden dolayı kullanılmamaktadır. Bu tuğlaların yerine manyezit hersinit ve manyezit spinel tuğlalar tercih edilmektedir. Bu çalışmada magnezyum krom, magnezyum spinel ve magnezyum hersinit tuğlalar aralarında avantajları ve dezavantajları hakkında kıyaslama yapılmıştır (Kaya, 2014).

İnşaat sahaların zemininde yaşanan problemin çözümü, iki yol ile yapılabilir. İlk olarak zemini iyileştirmek, ikinci olarak sahanın değiştirilmesi yolları tercih edilmektedir. Bu çalışmada zeminde problem olan alandan, numune alınarak deneysel testler yapılmıştır. Dayanım değerlerini yükseltmek için farklı oranlarda ligno sülfonat katılarak gerekli testler yapılmış mukavemet değerlerinde artış olduğu, zemini iyileştirmek amaçlı bu malzemenin kullanabileceği ifade edilmiştir (Kalkan, 2021).

Kâğıt üretiminde, yan ürün olarak çıkan ligno sülfonatlarıdır. Beton karışımları üzerinde metal katyon içeren ligno sülfonatlar etkileri trikalsiyum alüminat, tetrakalsiyum alüminoferrit ve $Ca(SO_4)2H_2O$ çimentolar incelenmiştir. Çimento da SO_3 içeriği su ihtiyacını azalttığı tespit edilmiştir. Ligno sülfonatin çimentoda basınç dayanımı etkisi olumlu yönde olduğu tespit edilmiştir (Arel ve Aydın, 2017).

Yapı malzemelerinde, beton ile suyun karıştırma oranları, önem arz etmektedir. İnsan hatası kaynaklı, istenilen orandan fazla su verildiği durumlarda dayanım ve performans da düşmesi muhtemeldir. Yapılan bu incelemede, yapıya su azaltıcı olarak ligno sülfonat ve naftalen sülfonat farklı oranlarda ilave edilmiştir.

Elde edilen verilere göre su azaltıcıların fazla oranlarda kullanıldığında, mekanik ve fiziksel değerlerinde olumsuz etki yaptığı ideal oranlarda kullanılması gerektiği tespit edilmiştir (Topçu ve Ateşin, 2016).

Portland çimentosunda, sodyum ligno sülfonat ve naftalen sülfonat formaldehit akışkanlaştırıcıları kullanılarak, hidratasyon etkileri incelenmiştir. Testler yapılırken kullanılan standart su miktarından daha düşük oranlarda kullanıldığı görülmüştür. Bu su azaltma isteği, çimentoda mekanik değerinde gelişmeye yol açmaktadır. İki akışkanlaştırıcı kıyaslama yapıldığında, naftalen sülfonat formaldehitin daha yüksek bir mekanik iyileştirmeye yaptığı tespit edilmiştir (El-Gamal ve ark., 2012).

Mineralden refrakterde kullanılan hammaddeye prosedürü, magnezitten magnezya bazlı refrakter sentezlenmesiyle elde edilmektedir. Karbon gömülü atmosferde reaksiyon yoluyla manyezit ve MgAlON refrakterleri elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilme sıcaklığı ve manyezit oranlarında değişimler yapılarak, sinterleme ve mekanik özellikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır. Ekstra olarak yüksek oranlarda, manyezit ile çalışıldığında, hacimde genişleme sonucu yoğunlaşma yaparak, sinterlemeyi hızlandırdığı görülmüştür. Cüruf kaynaklı oluşan korozyona karşı, çift katmanlı MgAlON refrakterlerin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Uygun maliyetli ve elde edilmesi kolay bir malzemedir (Wang ve ark., 2023).

Çimento döner fırınlarında klinker kaynaklı, korozyon oluşumu hakkında çalışma yapılmıştır. Korozyona karşı boyut olarak mikro yapılı magnezya agregaları tercih edilerek korozyona karşı mekanik özellikleri iyi olan periklaz-magnezyum alüminat (LPSR) refrakterleri meydana getirilmiştir. Bu sentezlenen mikro yapılı ürün ile klasik yoğun periklaz-magnezyum alüminat spinel refrakterleri (DPSR) kıyaslama yapılmıştır. Görünür gözeneklilik, mikro yapının yoğunluğuna göre daha fazla olduğu tespit edilmiş. Elektron mikroskop ile yapılan incelemelerde, mikro yapının ara yüzün daha iyi olduğu, bu da mukavemet ve termal şok direncini etkilediği görülmüştür. Cüruf ile ilgili yapılan çalışmalarda, mikro yapının daha iyi olduğunu göstermiştir (Peng ve ark., 2021).

Kalsiyum alüminat çimentosu (CAC) hidrate olabilecek alüminanın (HA) etkileri, sulu süspansiyonlarda magnezya tutumlarını varyasyonlarını göstermiştir. Bağlayıcı miktarı ve içeriğinin değişmesi; pH, hacimsel genişleme, mukavemet ve boşluk miktarının hidrasyon-dehidrasyon testlerinin etkileri araştırılmıştır. Bağlayıcı seçimi, hidratasyonun olumsuz etkilerini, en aza indirmede etkisi olmuştur (R.Salomao ve Pandolfelli, 2009).

Çimento döner fırınlarında, kullanılmış tuğlalar hakkında inceleme yapılmıştır. Tuğlaların ömrünü tamamlamasında, etkili olan olay korozyondur. Fırının sinterleme bölgesinde, alınan numunelerden kantitatif ve kalitatif tetkikler yapılmıştır. Yapılan mineralojik incelemeler ile Rietveld yöntemi harmanlandığında, refrakter tuğlanın bozulma sebebi kükürt ve yüksek sıcaklık (>1600 °C), olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kükürt tuğlanın elastiklik özelliğini de bozduğu görülmüştür (Belgacem ve ark., 2016).

Çimento, çağımızda çok fazla miktarda kullanılmaktadır. Çimento üretimi yapan tesisler çevreye karşı duyarlı üretim gerçekleştirmek amacıyla, yeni süreçler uygulanmaya başlanmıştır. Çimento döner fırınlarda, magnezya-kromit tuğla çeşitlerinin yerini alabilecek kromsuz refrakter olarak magnezya-dolomit tuğlalar onaylanmıştır. Bu ürünlerde hidrasyon ilgisi yüksek olduğu için tercih edilememektedir. Hersinit ve magnezya-dolomit tuğlalarda mikro yapısal, mekaniksel, fiziksel ve kristalografik incelemeleri yapılmıştır. Bu tuğlalara presleme ve pişirme işlemi (1600°C) gerçekleştirildi. Yapılan bu işlem basamakları sonrasında mineralojik incelemeler yapılmıştır. Sonuç olarak hersinit bulunan refrakterler klasik dolomit bulunan refraktere göre daha iyi fiziksel ve mekanik sonuçlar vermiştir (Diaz-Tato ve ark., 2022).

Çimento döner fırınlarında, bölge olarak üst geçiş olarak adlandırılan bölgeden bazı numuneler alınmış ve inceleme yapılmıştır. Bu incelemeler, yoğun periklaz-magnezyum alüminat spinel refrakter tuğlaları hakkındadır. Tuğlalarda kullanım sonrası oluşan deforme parçalanmaların sebebi, klinkerin korozyonu, alkali tuzlar ve anlık değiştirilen çalışma sıcaklık şartları etkili olarak tuğlada, termal stres sonucu tuğlada çatlak, kopma ve genleşmelere neden olmuştur. Yüksek çalışma sıcaklıkları klinkerin sıvı faza geçmesine sebep verirken aynı zamanda sıvı fazdaki klinker ile tuğlanın etkileşimi sonucu tuğlanın mikro yapısının bozulmasına sebep olmaktadır. Özellikle sıcaklık değişimleri, fırındaki refrakter malzemelerin bozulmasına ve parçalanmasına sebep olmaktadır (Zhou ve ark., 2021).

Magnezyum alüminat spinel tuğlaların, optimum şartları bulunması için 1400°C 'da yeni tuğla sentezlenmiştir. Magnezya-spinel optimum çalışma sıcaklığı, yoğunlaşma sıcaklığı ve faz analizleri hakkında çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca refrakter malzemelerde kullanılan test yöntemlerinden, mukavemet, termal şok, termal genleşme, yük altında refrakterlik gibi testler farklı sıcaklıklarda testleri yapılmıştır. Kompozisyon olarak, magnezya spinelin ağırlıkça %20 oranında kullanımında en ideal sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (A.Ghosh ve ark., 2004).

Çimento döner fırınlarında, sinter bölgesinde tercih edilen periklaz-kompozit ($Mg_{8-x}Fe_x + yAl_{16-y}O_{32}$) (LPSR) refrakter malzemedir. Sinterlenmiş magnezya agregaları yerine mikro gözenekliliğe sahip refrakterler tercih edilmiştir. Agregalarda da düşük kütle yoğunluğuna sahip, Hersit-korindum kompozit yerine mikro gözeneğe sahip magnezya agrega hammaddesi tercih edilmiştir. Sinterlenmiş halde olan magnezya agregaların yerine mikro yapılı olan agrega eklenmesiyle yüzeyinde pürüzleşme olmuştur. Yüzeyde spinel fazı belirginleşmiştir. Bu belirginleşme, bağ yapısının daha iyi bağlandığını göstermiştir. Ayrıca çatlak oluşumunu ve ilerlemesini engelleme yapmıştır (Wu ve ark., 2022)

Döner fırınlarda kullanılan spinel tuğlalarda, spinel varlığı ve gözenek özellikleri tuğladaki korozyon oluşumunu ve fırındaki klinkerin tuğlaya yapışma isteğini etkilemektedir. Ayrıca spinel oranının artması tuğladaki ile klinker arasındaki reaksiyon sonucu cam fazının artmasına sebep olur. Bunun sebebi asıl spinelin çözünme hızı periklazınkinden daha yüksektir. Cam faz miktarı, çimento klinkeri ile agrega arasında bağlayıcıdır. Spinelin %15-40 arasında kullanımında yüksek klinker direncinin yanında yapışmasının iyi olmasına sebep olur. Ancak %50 oranlarında kullanımlarda çimento klinker direncini düşürecektir (Lin ve ark., 2017)

Kompozit malzemelerde, uçucu kül kullanımı dezavantaja sebep olabilir. Bu dezavantajlar aktivatörlerin, yüksek vizkozitesi sahip olmasıdır. Akışkanlaştırıcı kullanımında yapıya iyileştirme yapmanın yanında mukavemet değerine pek fazla etkilememiştir. Naftalen ve melamin kıyaslama yapıldığında, viskozite de azalma ve mini çökmeler sebep olmuştur. Malzemelerde su azaltma özelliği olması yapının stabil hale gelmesini hızlandırmıştır (Jiang ve ark., 2023).

Çimento döner fırınlarında kullanılan, refrakter malzemelerden istenen özellik, alkali direncinin yüksek olması beklenmektedir. Bu çalışmada, boksit yerine andaluzit hammaddesi kullanılmıştır, ayrıca mikro silika katkısı ile andaluzit etkisinin artması beklenmiştir. Oluşturulan kompozisyondan termal şok direnci, boyutsal değişim, yük altında refrakterlik, aşınma direnci ve alkali direnç gibi testler yapılmıştır. Andaluzit kullanılması, alkali direncini olumlu yönde etkilemiştir. Oluşturulan kompozisyon üzerine %1 miktarında mikro silika eklenmesi ile aşınma direnci ve alkali direnci iyi yönde etkilemiştir (Stadtmüller ve ark., 2023).

Refrakter atıklarını granül hallerini, inşaat uygulamasında kullanılarak geri dönüştürülmüş granüllerin kabiliyeti test edilmiştir. Agregasyon maddesi olarak, magnezyum oksit ve organik

bağlayıcı olarak yüksek fırın cürufu seçilmiştir. Havada farklı CO₂ oranlarında kürlenme yapılmıştır. Oluşturulan kompozisyon test olarak kütle yoğunluğu, su emme, termal analiz ve mekanik dayanım gibi kontroller yapılmıştır. Yapılan test kontrollerine göre, CO₂ kürlenme, su emilimi azaltırken, basınç dayanımı arttırdı (A.Seco ve ark., 2023).

Porselen eşyalarda yüksek beyazlık ve yarı saydam olması aranmaktadır. Porselen masse içinde bulunan farklı malzemelerin porselen sır atığı, sodyum feldspat ve bor oksit katkılı frit bu ergiticilerin masse etkileri incelenmiştir. İnceleme yapılırken mekanik ve görsel özellikleri değerlendirilmiştir. Parametreleri taguchi yöntemi kullanılarak optimize edilip oluşturulmuştur. Çalışma sonuçlarına göre, sır atığının porselen massede tercih edilebileceği bilgisine ulaşılmıştır (Bozcu, 2022).

Genleşmiş kil agrega üretiminde, hangi parametrelerin genleşmeyi etkilediği önemlidir. Bu parametrelerin etkilerini araştırılması amacıyla Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Parametre olarak genleşme değeri, pişirme sonrası kaybetme miktarı, tane yoğunluğu ve su emme miktarı belirlenmiştir. Taguchi yönteminde göre en ideal veriler, organik madde miktarı %3, ısıtma sıcaklığı 150⁰C, ön ısıtma süresi 1 dk, sinterleme 1200⁰C ‘da sinterleme süresi de 13 dk olarak yöntem bize vermiştir (Uran, 2022).

Sıcak presleme yöntemiyle, magnezyum-magnezyum alüminat spinel kompozisyonları parçacık boyutu olarak 3, 11 ve 22 µm ve %0- % 30 spinel tozu kullanılmıştır. Mukavemet değeri spinel artışından olumsuz etkilenmiştir. Ayrıca spinel parçacıkların boyut artışında, yapıda termal genleşme de yapıda uyumsuzluk olduğu için mikro çatlakların oluşmasına sebep olmuştur (Aksel ve ark., 2022).

Yapılan literatür araştırmasına göre, refrakter malzemelerde hangi konularda çalışmalar yapıldığı incelenmiştir. Bu çalışmalar ışığında, manyezit spinel tuğlalarda kullanılan farklı bağlayıcılarla denemeler yapılmaya karar verilmiş. Taguchi yöntemi ile optimizasyon yapılarak, denemeden elde edilen test sonuçlarını daha iyi noktalara gelmesi hedeflenmiştir.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan ana malzemeler ve bağlayıcı katkı malzemeleri, deniz suyu sinter manyezit, sinter spinel, kalsiyum ligno sülfonat, naftalen kalsiyum sülfonat, magnezyum sülfat ve melas olup, bu malzemeler Sörmaş Söğüt Refrakter Malzemeleri AŞ'den temin edilmiştir. Bu malzemeler ve özellikleri hakkında detaylı bilgiler ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

5.1.1. Ana Malzemeler

5.1.1.1. Deniz Suyu Sinter Manyezit

Bu malzeme 0-40 mm boyutlarında Şekil 5.1'de görüldüğü haliyle yurt dışından ithal edilmektedir. Bu malzeme kırıcı ve eleklerden geçirilerek, fraksiyonlara ayrılmaktadır. Fraksiyon boyutu Şekil 5. 2'deki gibi 3-5 mm,1-3 mm,0-1 mm ve toz (63µm) şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Deniz Suyu Sinter Manyezit (0-40 mm)



Şekil 5.2. Deniz Suyu Sinter Manyezit Fraksiyonlarının Görünümleri (3-5 mm, 1-3 mm, 0-1 mm, Toz)

Deniz suyu sinter manyezitin, kırılıp elendikten sonra her bir boyut için kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Ayrıca, deniz suyu sinter manyezitin, kırılıp elendikten sonra elek analizi yapılmış olup, tane boyut dağılımı Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deniz Suyu Sinter Manyezitin Kimyasal Analiz Sonuçları (%)

Hammadde İsmi	Boyutu (mm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
Deniz Suyu Sinter Manyezit	3-5	0,24	0,15	0,25	0,91	98,38
	1-3	0,17	0,13	0,28	0,88	98,46
	0-1	0,21	0,15	0,30	0,91	98,36
	Toz	0,24	0,09	0,39	0,93	98,27

Tablo 5.2. Deniz Suyu Sinter Manyezit Tane Boyut Dağılımı

Deniz Suyu Sinter Manyeziti					
mm aralık	mm	3-5 (%)	1-3 (%)	0-1 (%)	Toz (%)
>6,3	6,3	0,2			
5,0-6,3	5,0	2,6			
4,0-5,0	4,0	39,8			
3,0-4,0	3,0	27,4			
2,0-3,0	2,0	26	19		
1,4-2,0	1,4	3,4	47,4		
1,0-1,4	1,0	0,6	28,8	6,2	
0,5-1,0	0,50		4,8	52	
0,25-0,5	0,250			24,8	1
0,100-0,250	0,100			13,4	7
0,063-0,100	0,063			2	9
<0,063	0,000			1,6	83
TOPLAM		100	100	100	100

5.1.1.2. Sinter Spinel

Bu malzeme yurt dışından Şekil 5.3'teki gibi 1-3 mm ve 0-1 mm boyutlarında ithal edilmektedir. Üretimde kullanılması için kırma ve elenme işlemine gerek duyulmamakta ve mevcut boyutlarıyla kullanılmaktadır. Sinter spinelin, her boyutu için kimyasal analizi yapılmış ve Tablo 5.3'te verilmiştir. Tablo 5.4'te ise, sinter spinelin her boyutu için elek analizi yapılmış ve tane boyut dağılımı verilmiştir.



Şekil 5.3. Sinter Spinel (1-3 mm ve 0-1 mm)

Tablo 5.3. Sinter Spinellin Kimyasal Analiz Sonuçları (%)

Hammadde İsmi	Boyutu (mm)	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %
Sinter Spinel	1-3	65,74	0,21	0,47	33,37	0,02
	0-1	65,74	0,20	0,43	33,92	0,01

Tablo 5.4. Sinter Spinel Tane Boyut Dağılımı

Sinter Spinel			
<u>mm aralık</u>	<u>mm</u>	1-3 (%)	0-1 (%)
>6,3	6,3		
5,0-6,3	5,0		
4,0-5,0	4,0		
3,0-4,0	3,0		
2,0-3,0	2,0	26,8	
1,4-2,0	1,4	34,6	
1,0-1,4	1,0	31,4	1,2
0,5-1,0	0,50	7,2	48,6
0,25-0,5	0,250		19,8
0,100-0,250	0,100		12,2
0,063-0,100	0,063		5,2
<0,063	0,000		13
TOPLAM		100	100

5.1.2. Bağlayıcı Malzemeler

Bu tez çalışmasında bağlayıcı olarak dört farklı malzeme kullanılmış olup, bunlar kalsiyum ligno sülfonat, naftalen kalsiyum sülfonat, magnezyum sülfat ve melas'tır. Kalsiyum ligno sülfonat toz şeklinde ve koyu turuncu renkli bir malzemedir. Naftalen kalsiyum sülfonat sıvı şeklinde, koyu renkli ve akışkan bir malzemedir. Magnezyum sülfat katı şeklinde, beyaz renkli ve granül halinde bir malzemedir. Melas ise koyu renkli, yoğunluğu yüksek ve akışkanlığı düşük bir malzemedir.

5.2. Referans Malzeme

Referans malzeme olarak, Sörmaş firmasının ürünlerinden olan MSP85S ürünü seçilmiştir. Referans malzeme görseli Şekil 5.4'te verilmiştir. Bu seçilen üründe spinel oranı yaklaşık %10 civarındadır. Manyezit spinel tuğlalarda Al_2O_3 miktarı ne kadar fazla ise agregaların yapışması o kadar azdır (Tokunaga ve ark., 2003).

Referans malzeme olarak seçilen MSP85S ürününün, şekillendirme basıncı, yaklaşık ham yoğunluğu, pişirme sıcaklığı, pişirim sonrası yaklaşık hacimsel yoğunluğu, pişirim sonrası yaklaşık su emme oranı, pişirim sonrası yaklaşık görünür porozite oranı ve pişirim sonrası mukavemet değerleri Tablo 5.5'te verilmiştir. Tablo 5.6'da ise referans malzemenin kimyasal analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 5.4. Referans Malzemenin rn Görüntüsü (220mm198mm66,5mm76,5mm)

Tablo 5.5. Referans Malzemenin Mekanik ve Fiziksel Test Sonuçları

Özellikler	Birimler	Referans Malzeme
Şekillendirme Basıncı	kg/cm ²	1500
Ham Yoğunluk	gr/cm ³	3,00-3,05
Piştirme Sıcaklığı	°C	1520- 1540
Piştirim Sonrası Hacimsel Yoğunluk	gr/cm ³	2,94
Piştirim Sonrası Su Emme	%	5,40
Piştirim Sonrası Görünür Porozite	%	15,86
Piştirim Sonrası Mukavemet	N/mm ²	65

Tablo 5.6. Referans Malzemenin XRF Analiz Sonucu (%)

Referans Numune	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
	0,20	9,87	0,40	0,90	88,54

5.2.1. Referans Malzemenin Reçetesinde Farklı Bağlayıcı Kullanımı

Uygun bağlayıcının belirlenmesi, referans ürünün kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, ana reçetede (referans malzeme için olan reçete) değişiklik yapılmadan, sadece kalsiyum ligno sülfonat bağlayıcı maddesi yerine farklı bağlayıcı malzemeler denenmiştir. Denemeler tamamı aynı ortam ve şartlarda yapılmıştır. Denemelerde üretimsel hataları minimize etmek için aynı şartlarda birden fazla ürün üretilmiştir. Denemelerde kullanılan bağlayıcılar melas, magnezyum sülfat ve naftalen kalsiyum sülfonat'tır.

5.2.1.1. Melas Denemesi

Melas, yapısı gereği şeker içeren bir malzemedir. Kalsiyum ligno sülfonat da yapısında şeker içermesi, bu ürünü deneme sebebimiz olmuştur. Melasın viskozitesi yüksek olması ve kompozisyon da bağlayıcı rolünü üstlenmeme sebebiyle, bu katkı ile ilerleme yapılamamıştır.

5.2.1.2. Magnezyum Sülfat Denemesi

Bu malzeme kristal yapılı malzemedir. Ana reçeteye farklı (%2-6) oranlarda girilmiştir. Preslenme sonrası tuğlada şişme görülmüştür. Magnezyum sülfat yapıdaki suyu içine alarak, tuğlada şişmeye ve çatlak oluşmasına sebep olmuştur. Şekil 5.5'te görüldüğü gibi, magnezyum sülfat katkısı ile preslenme sonrası çatlaklar oluşmuştur. Bu yüzden bu bağlayıcı kullanımı gerçekleştirilememiştir.



Şekil 5.5. Magnezyum Sülfat Preslenme Sonrası Çatlak ve Şişme Görünümü

5.2.1.3. Kalsiyum Naftalen Sülfonat Denemesi

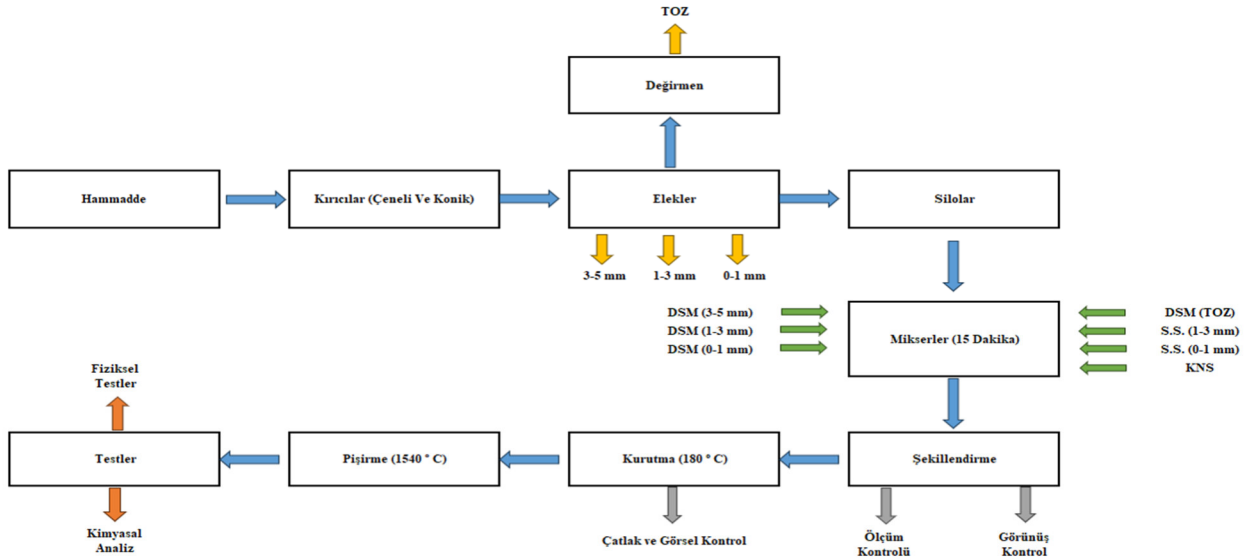
Bu malzeme sıvı olarak tedarik edilmiştir. Ana reçetede hiçbir değişiklik yapılmadan, %3-3,5 oranlarında bu bağlayıcı reçeteye katılmış, ana ürüne en yakın performans kalsiyum naftalen sülfonat ile elde edilmiştir. %3 ile basılabilir bir kıvam alınamadığından ve zayıf olmasından dolayı, %3,5'lük oran kullanılmıştır. Presleme sonrası sertleşmesi iyi olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 5.7'de görüldüğü şekliyle reçeteler oluşturulmuştur. İki reçete arasındaki farklar değerlendirilmiştir. 1. denemede bağlayıcı kalsiyum ligno sülfonat, 2.denemede kalsiyum naftalen sülfonat bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Tablo 5.7. Kalsiyum Ligno Sülfonat ve Kalsiyum Naftalen Sülfonat ile Oluşturulan Kompozisyonlar

Hammadde Adı	Fraksiyon %	1.Deneme (%)	2.Deneme (%)
D.S.M	3-5	15	15
D.S.M	1-3	20	20
D.S.M	0-1	20	20
D.S.M	Toz	30	30
S.S.	1-3	8	8
S.S.	0-1	7	7
K.L.S	Toz	2	-
K.N.S	Sıvı	-	3,5
Toplam		102	103,5

5.3. Refrakter Tuğla Üretim Basamakları

Refrakter tuğla üretim aşamaları Şekil 5.6’da verilmiş olup, her bir adım ayrıca aşağıda anlatılmıştır.



Şekil 5.6. Yapılan Çalışmanın Proses Akım Şeması

5.3.1. Kırıcı ve Değirmenler

Üretimde 6 mm boyutun üstünde malzeme kullanılmamaktadır. Gelen malzeme boyutlarına göre, çeneli kırıcı ve konik kırıcılardan geçirilerek istenilen boyutlara getirilmektedir. Kullanılan kırıcı (solda) ve değirmen (sağda) Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7. Kırıcılar ve Değirmen

5.3.2. Elekler

Boyutu küçültülen hammaddeler elekler yardımıyla 3-5 mm, 1-3 mm ve 0-1 mm fraksiyonlarına ayrılarak silolarda depolanmaktadır. Toz elde etmek için genellikle 0-1 mm boyutundaki hammadde değirmenlere beslenerek, toz (63µm altı) hale getirilmektedir.

5.3.3. Karıştırma-Şekillendirme

Mikserlerde istenilen kompozisyona göre, karıştırma işlemi yapılmaktadır. Karıştırma işlemi yapılırken; ilk olarak iri taneler atılıp, üzerine sıvı eklenip ve en son tozu eklenerek karıştırma işlemi tamamlanmaktadır. Üretimde kullanılan karıştırıcı Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5. 8. Karıştırıcı (Yaklaşık 1250 kg Kapasiteli)

Kompozisyon oluşturulurken, tuğla ölçülerine göre hedeflenen hacim değeri hesaplanır. Karışan harmana dinlendirme işlemi sonrası, 1500kg/cm² sabit basınç ile kuru preslenme işlemi uygulanır. Şekil 5.9’de presleme işlemi yapılan, hidrolik pres verilmiştir.



Şekil 5.9. Hidrolik Pres (1500 kg/cm^2)

5.3.4. Pişirim

Presleme sonrası yoğunluk ve ölçüm değerleri alındıktan sonra, manyezit spinel tuğlaların ideal pişme sıcaklığı olan 1540°C sıcaklıkta tünel fırında sinterleme işlemi yapılmıştır. Tuğlalar 1540°C ateş bölgesinde 2 saat kalırken, fırında toplamda yaklaşık 70 saat veya 3 gün süre sonrasında çıkarılmaktadır. Şekil 5.10'de refrakter tuğlaların pişirildiği tünel fırın gösterilmektedir.



Şekil 5.10. Tünel Fırın

5.4. Ortogonal Deney Tasarımının Belirlenmesi

Manyezit spinel tuğlaların üretiminde bağlayıcı olarak kalsiyum naftalen sülfonat kullanılarak gerçekleştirilen çalışmamızda, optimum üretim şartları belirlenmiştir. Deneylerde optimum seviyelerin belirlenmesinde, 6 parametre seçilmiş ve bunun için $L_{16} (4^4 \times 2^2)$ Taguchi ortogonal faktöriyel deney tasarımı oluşturulmuştur. Tablo 5.8'de tasarım parametrelerine

karşılık gelen seviyeler verilmiştir. Tablo 5.9’da ise oluşturulan deney tasarımı verilmiştir. Tablo 5.10’da deney planına karşılık gelen parametre değerleri verilmiştir.

Tablo 5.8. Tasarım Parametreleri ve Seviyeleri

	Parametreler	Seviyeler			
		1	2	3	4
A	DSM 3-5 mm, g	16	20	25	32
B	DSM 1-3 mm, g	16	20	25	32
C	DSM 0-1 mm, g	16	20	25	32
D	DSM Toz (<0,063 mikron), g	27	29	32	35
E	S.S. 1-3mm, g	7	8	-	-
F	S.S. 0-1mm, g	7	8	-	-
Bağlayıcı Oranı K.N.S, g		3,5			

Tablo 5.9. Taguchi Metodu ile Oluşturulan Deney Tasarımı

Deney No	D.S.M				S.S.		K.N.S
	A	B	C	D	E	F	
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	1	2	1
3	1	3	3	3	2	1	1
4	1	4	4	4	2	2	1
5	2	1	2	3	2	2	1
6	2	2	1	4	2	1	1
7	2	3	4	1	1	2	1
8	2	4	3	2	1	1	1
9	3	1	3	4	1	2	1
10	3	2	4	3	1	1	1
11	3	3	1	2	2	2	1
12	3	4	2	1	2	1	1
13	4	1	4	2	2	1	1
14	4	2	3	1	2	2	1
15	4	3	2	4	1	1	1
16	4	4	1	3	1	2	1

Tablo 5.10. Taguchi Metodu ile Oluşturulan Deney Planına Karşılık Gelen Parametre Değerleri

Deney No	D.S.M				S.S.		K.N.S
	A	B	C	D	E	F	
1	16	16	16	27	7	7	3,5
2	16	20	20	29	7	8	3,5
3	16	25	25	32	8	7	3,5
4	16	32	32	35	8	8	3,5
5	20	16	20	32	8	8	3,5
6	20	20	16	35	8	7	3,5
7	20	25	32	27	7	8	3,5
8	20	32	25	29	7	7	3,5
9	25	16	25	35	7	8	3,5
10	25	20	32	32	7	7	3,5
11	25	25	16	29	8	8	3,5
12	25	32	20	27	8	7	3,5
13	32	16	32	29	8	7	3,5
14	32	20	25	27	8	8	3,5
15	32	25	20	35	7	7	3,5
16	32	32	16	32	7	8	3,5

5.5. Tasarım Deneylerinde Kullanılan Reçetelerin Hazırlanışı

Tasarıma göre toplamda, 16 adet reçete hazırlanmıştır. Her reçetede ki değerler bir birim ağırlık olarak kabul edilip, ağırlıklara göre reçeteler hazırlanmıştır.

Örnek olarak,

Deney No 1; D.S.M. 3-5 mm 1,6 kg

D.S.M 1-3 mm 1,6 kg

D.S.M 0-1 mm 1,6 kg

D.S.M Toz 2,7 kg

S.S. 1-3 mm 0,7 kg

S.S. 0-1 mm 0,7 kg

K.N.S. 350 ml şeklinde reçete kullanılmıştır.

Bu reçete oluşturulduğunda 8,9 kg karışım hazırlanmıştır. Bu karışımı preslerde basılabilecek minimum miktara getirmek için, mevcut oranlar dikkate alınarak karışım tekrardan eksik miktarlar tamamlanarak hazırlanmıştır.

5.5.1. Reçeteye Göre Tartım Yapılması



şekil 5.11. Reetedeki Oranlarda rneklerin Tartılması

Reetedeki oranlara uygun şekilde tartımlar yapılıp, poşetlere alınmıştır. Reetedeki oranlarda örneklerin tartılmasını gösteren resim şekil 5.11’de verilmiştir.

5.5.2. Oluşturulan Kompozisyonların Karıştırılması

Oluşturulan kompozisyonlar ilk olarak iri kısım mikserde atılıp karıştırılmıştır (şekil 5.12). İkinci olarak bağlayıcı sıvımız iri tanelerin üzerine eklenerek tekrar karıştırılmıştır. Belirli bir süre karıştırma yapıldıktan sonra toz eklenmiştir (şekil 5.13).



şekil 5.12. Laboratuvar Tipi Mikserde İri Tanelerin Karıştırılması



Şekil 5.13. Laboratuvar Tipi Mikserde İri, Toz ve Bağlayıcının Birleşmesi

Belirli bir süre tekrar karıştırma yapıldıktan sonra el ile kıvam kontrollü yapılmıştır (Şekil 5.14). Bunun amacı preslerde basılabilir mi sorusunun cevabını bulmaktır. Ayrıca bağlayıcı malzemenin, yapıyı bir arada tutup tutmadığını görmek için de yapılmıştır.



Şekil 5.14. El ile Kıvam Kontrollü

5.5.3. Preslerde Kompozisyonların Basılması

Laboratuvar tipi karıştırıcıda hazırlanan kompozisyonlar laboratuvar ortamında yaklaşık 1 saat dinlendirilmiştir. Burada amaç tuğlada kenar köşe kırığını azaltmak ve daha kolay basılabilirliğini sağlamaktır. Preslerde bulunan tuğla şekiline göre, tuğla ağırlıkları ayarlanarak şekillendirme işlemi yapılmıştır. Şekil 5.15'te şekillendirme işlemi yapılan pres verilmiştir.



Şekil 5.15. Kompozisyonların Şekillendirilmesi

Şekillendirme sonrasında her tuğlanın ölçü ve ağırlık kontrolleri yapılmıştır. Bu ölçüm, fırın girişi ve çıkışı arasındaki değişimleri tespit etmek içindir.

5.5.4 Fırında Kompozisyonların Pişirilmesi

Çalışmada üretilen tuğla ile referans olarak seçilen tuğlaların aynı şartlarda pişmesi sağlanmıştır. Pişirim sonrası numunelerin karışmaması için, her üretilecek tuğla üzerine krom oksit ile isimlendirme yapılmıştır (Şekil 5.16). Şekil 5.17’te pişirme için fırına girmeden önce ve sonraki görseller verilmiştir. Şekil 5.18’de yapılan deneylerin tamamının, pişirme sonrası, renk farkına bakılmak için yan yana dizilmiştir.



Şekil 5.16. Tanımlanan Kompozisyonların Fırın Arabasındaki Görünümü



Şekil 5.17. Kompozisyonların Pişirme Öncesi ve Sonrası Görseli



Şekil 5.18. Oluşturulan Kompozisyonların Pişirme Sonrası Görünümü

5.6. Taguchi Metodu

Deneysel çalışmalarda ideal çalışma koşulları, farklı ortam veya zamanlarda genellikle sonuçlar yakın çıkmalıdır. Sonuçların yakın çıkması optimizasyon kriteri, Taguchi'ye uygun performans değeri verebilmelidir. Optimum şartların Taguchi yöntemi ile belirlenmesinde performans istatistiği formülleri ile sonuca ulaşılmaktadır (Küçük ve ark., 2005).

Daha büyük daha iyi;

$$SN_L = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (5.1)$$

Daha küçük daha iyi;

$$SN_S = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right) \quad (5.2)$$

Burada;

n: deney tekrar sayısı,

y: parametrenin deneysel olarak bulunan değeridir.

Deneysel oluşturulan kompozisyonda, hedeflenen en yüksek değeri bulmaksa, SN_L değerini en yüksek çıkaran parametre seviyeleri optimumdur. Hedeflenen en düşük değeri bulmaksa SN_S 'yi en yükseğe çıkaran parametre seviyeleri optimumdur (Montgomery, 1991).

Taguchi yöntemi ile en ideal ulaşılan performans değerleri,

$$Y_{it} = \mu + X_i + e_i \quad (5.3)$$

Denklemleri ile varsayılır.

Burada;

Y_{it} : i. deneyin tahmin edilen performans değeri,

X_i : i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu,

μ : ortalama ve e_i : deneysel hatadır.

Denklemler (5.3), ekstra modelin uygun olup olmadığını belirlemek için deneysel verileri kullanarak hesaplanan bir varsayımdır. Bu yüzden varsayım hata için güven sınırları saptanmalıdır (Phadke, ve diğerleri, 1983).

Tahmini hata, gözlenen Y_{it} ile tahmin edilen Y_{it} arasındaki farktır. Tahmini hata için güven aralığı (S_e) aşağıdaki denklem yardımı ile bulunur.

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left(\frac{1}{n_0}\right) \sigma_e^2 + \left(\frac{1}{n_r}\right) \sigma_e^2} \quad (5.4)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hata kareleri toplamı}}{\text{Hata için serbestlik derecesi}} \quad (5.5)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{C_i}} - \frac{1}{n} \right] + \dots \quad (5.6)$$

Burada;

S_e : güven aralığı,

n : yapılan toplam deney sayısı,

n_r : teyit deneyinin tekrar sayısı ve n_{A_i} , n_{B_i} , n_{C_i} , ... A, B, C parametrelerinin i. seviyelerinin sayısıdır. Eğer tahmini hata, bu sınırlar dışında ise, bu modelin uygun olmadığı farz edilir (Phadke ve ark., 1983).

Doğrulama deneyi, kontrol parametreleri arasındaki etkileşimlerin varlığını tespit etmek için güçlü bir araçtır. Optimum koşullar altında tahmin edilen yanıt, gözlemlenen yanıtla eşleşmiyorsa, etkileşimlerin önemli olduğu anlamına gelir. Öngörülen yanıt, gözlemlenen yanıtla

eşleşirse, etkileşimlerin muhtemelen önemli olmadığı ve toplamsal modelin iyi bir yaklaşım olduğu anlamına gelir (Phadke ve ark., 1983).

5.7. Varyans Analizleri

Manyezit spinel tuğlanın mukavemet değerinin optimum şartların belirlenmesinde ve varyans analizlerin yapılmasında MİNİTAB R13 paket programı kullanılmıştır. Gerekli hesaplamalar için aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

$$SS_A = \frac{\sum (A_i)^2}{n} - M, \quad SS_B = \frac{\sum (B_i)^2}{n} - M, \dots, \quad SS_Y = \frac{\sum (Y_i)^2}{n} - M \quad (5.7)$$

$$M = \frac{\sum (A_i + B_i + \dots + Y_i)^2}{N} \quad (5.8)$$

$$SD_A = (A \text{ parametresinin seviye sayısı} - 1) \quad (5.9)$$

A, B, ..., Y : Parametreler

A_i : A parametresinin i seviyesi

n : Her bir seviyede yapılan deneyin tekrar sayısı

N : Toplam deney sayısı

SD : Parametrelerin serbestlik derecesi

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, \quad MS_B = \frac{SS_B}{SD_B}, \quad (5.10)$$

$$SD_T = N - 1 \quad (5.11)$$

$$SD_{Hata} = SD_T - \sum SD_i \quad (5.12)$$

$$SS_{Hata} = SS_T - \sum (SS_A + SS_B + \dots) \quad (5.13)$$

$$SS_T = \sum Y_i^2 - M \quad (5.14)$$

$$MS_{Hata} = \frac{SS_{Hata}}{SD_{Hata}} \quad (5.15)$$

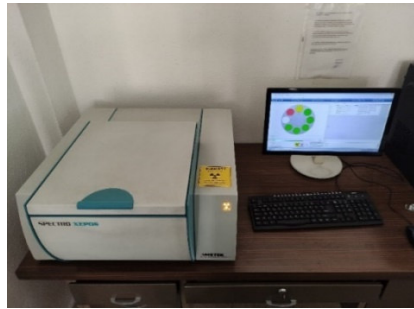
$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{Hata}} \quad (5.16)$$

Parametrelerin etkin olup olmadıkları, deneysel olarak bulunan $F_{Deneysel}$ değeri ile F_{Tablo} değerlerinin karşılaştırılmasıyla tespit edilmiştir. Eğer $F_{Deneysel} > F_{Tablo}$ ise, ilgili parametre performans değeri üzerinde etkindir. Eğer $F_{Deneysel} < F_{Tablo}$ ise parametre performans değeri üzerinde etkin değildir (Uran, 2022).

5.8. Refrakter Tuğlalara Uygulanan Test ve Analizler

5.8.1. Kimyasal Analiz

Refrakter malzeme için kullanılan hammadde ve ürünlerin kimyasal olarak değerleri bulunması için XRF (X-Ray Fluorescence) yöntemi kullanılmıştır. XRF analizi yapılırken cam tabletlerle ölçüm yapılmıştır. Bu cam tabletlerin oluşturulması için eritiş metodu kullanılmıştır. Eritiş metodu numune hazırlamak için, numuneler toz hale getirilerek analize hazırlanmıştır. Numune ve lityumtetraborat ile karışım hazırlanarak, platin krozelerde eritiş yapılarak cam tabletler elde edilmiştir. Cam tablet cihaza yerleştirilerek kimyasal analiz gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.19'da kimyasal analizlerin yapıldığı masa tipi XRF cihazı verilmiştir.



Şekil 5.19. XRF Cihazı

5.8.2. Elek Analizi

Çalışmada kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımı titreşimli sarsma cihazı ile ASTM E11-70 standardına uygun şekilde test yapılmıştır. Şekil 5.20’de Elek analizi test düzeneği verilmiştir.



Şekil 5.20. Elek Analizi Test Düzeneği

5.8.3. Görünür Porozite, Yoğunluk ve Su Emme Testi

Refrakter tuğlada farklı boyutlar kullanılarak oluşturulan kompozisyonlardan dolayı taneler arasında bağlar ve boşluklar mevcuttur. Taneler arasında bulunan bağlar sıcakta ve soğukta davranışlarını verirken, boşluk oranı ise numunenin porozite ve yoğunluğu hakkında bize bilgi verir. Refrakter malzemede boşluk miktarı birçok parametreleri etkiler bunlara mukavemet, cüruf atağı, gaz geçirgenliği ve ısı iletimi gibi örnekler verilebilir (Nakagava, 1998).

ASTM C 0830 standardına göre, refrakter malzemeye uygulanan porozite testi, vakum altında su ile beslenerek belirli bir süre kürleşme sonucu test gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde vakum altında su kullanılmıştır. Su ile reaksiyona girebilecek ürünlerde mazot gibi farklı katkıları kullanılmamıştır. Eğer farklı sıvı kullanılırsa yoğunluğa göre hesaplama yapılır.

Test numunesi hazırlanması, numunenin dörtte bir haline getirilmiştir. Elde edilen numunenin bir yüzeyi mutlaka basınç görmüş kısmı olması gerekmektedir. Numune kesilirken genelde ıslak kesim yapıldığı için, 110 ± 5 °C sabit tarıma gelene kadar kurutulmuştur. Yaklaşık olarak 2-3 saat civarı bekletilmiştir. Numuneler oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutulmuştur. Numuneler hassas terazide 0,1 g hassasiyetle ağırlığı alınmıştır. Bu değer M_1

olarak kaydedilmiştir (Kuru Ağırlık). Cihaza bir sepet içerisinde koyularak test başlatılmıştır. Cihaz otomatik bir cihaz olduğu için herhangi bir ekstra işlem yapmaya gerek yoktur. Cihazın yaptığı işlemler ilk olarak cihaz vakum yaparak 6,4 kPa mutlak basınca kadar bekler, basınç değerini sağladıktan sonra 30 dakika bu şekilde bekler, su vanası otomatik açılarak numunelerin üzeri su ile dolar, vakum hattı kapatılarak içeriye hava hattı açılarak basınç uygulanır. Basınç değeri yaklaşık 30 psi hedeflenmiştir. 60 dakika boyunca test devam ettirilmiş ve test tamamlanmıştır. Yaklaşık olarak 90 dakika sürede test bitmiştir. Numuneler su dolu bir kaba alınarak, tartım işlemleri yapılmıştır. Su üzerinde askıda tartım yapılmıştır (M_2). Numune sudan çıkarılıp, yüzeyindeki su keten ıslak bez ile alınarak tartım yapılmıştır (M_3).

Aşağıdaki hesaplamalar yapılarak; Görünür Porozite, Hacim Ağırlık ve Su Emme değerleri bulunmuştur.

$$\text{Görünür Porozite (\%)} = [(M_3 - M_1) / (M_3 - M_2)] \times 100$$

$$\text{Hacim Ağırlık (g/cm}^3\text{)} = [M_1 / (M_3 - M_2)] \times d_{\text{sıvı}}$$

$$\text{Su Emme (\%)} = [(M_3 - M_1) / M_1] \times 100$$

Şekil 5.21’te tam otomatik vakum altında porozite ölçüm test makinası verilmiştir. Şekil 5.22’te su üzerindeki askıda tartım ve numune sudan çıkarılıp, yüzeyindeki su keten ıslak bez ile alınarak tartım yapılan düzenek verilmiştir.



Şekil 5.21. Porozite Ölçüm Test Makinası



Şekil 5.22. Porozite Tartım Sehpası

5.8.4 Soğukta Basma Mukavemeti (C.C.S.)

Refrakter malzemelerde basma mukavemeti ASTM C133 standardına göre yapılmıştır. Bu test için numune 50x50x50 mm boyutlarına sahip küp haline getirilmiştir. Basınç uygulanacak yüzeyin düz olması için yüzeyde taşlama işlemi de yapılmıştır. Kesim ve taşlama işlemi sulu şekilde yapıldığı için numuneler 110±5 °C'da 2-3 saat arasında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Test cihazına yerleştirilen numuneler, standartta belirtilen 0,52 KN/sn yük verilerek numunenin basma mukavemet değeri elde edilmiştir. Soğukta basma mukavemet değeri hesaplama yapılırken;

$$\text{Soğukta basma mukavemeti} = F_{\max} / A \times 1000 \text{ (N/mm}^2\text{)}$$

F_{\max} : Uygulanan maksimum yük (KN)

A: Yükün verildiği yüzeyin alanı (mm²)

Kullanılan cihazda numune ölçüleri girildiği için, bu hesaplamaya gerek kalmadan, otomatik olarak sonuç vermiştir. Şekil 5.23'te ASTM'e uygun şekilde test yapan, soğukta basma mukavemet test cihazı verilmiştir.



Şekil 5.23. Soğukta Basma Mukavemet Test Makinası

5.8.5. Pişirim Sonucunda Boyut Kontrolü

Refrakter malzemeler kullanım esnasında boyutsal olarak çok değişmesi pek istenilmeyen durumdur. Bu boyut değişiminde kullanılan hammadde, oluşturulan kompozisyon ve fırın sıcaklığı boyutu etkileyen parametrelerdir.

Şekillendirme sonrası tuğlanın ölçüleri ve ağırlığı alınmıştır. Pişirim sonrası aynı tuğla alınarak ölçü ve ağırlık değişimleri kontrol edilmiştir. Bu kontrol yapılırken hatanın minimuma indirmek için, ölçüm yapılan kumpas ve ölçüm yapan personelin aynı olmasına özen gösterilmiştir.

5.8.6. Termal Şok Testi

Refrakter malzemelere uygulana termal şok testi suda ve hava olmak üzere iki çeşittir. Suda şok testi, su ile hidrasyona uğramayan refrakter malzemelerde yapılmaktadır. Bu çalışmada, manyezit spinel üründe yapıldığı için havada termal şok testi gerçekleştirilmiştir.

Havada termal şok testi, numune boyutuna göre $114 \times 64 \times 64 \pm 2$ mm veya $124 \times 64 \times 64 \pm 2$ şeklinde bu boyutlara küçültülmüştür. Numuneler üzerine yanmaz mürekkep ile numaralandırılmıştır. Numuneler 110 ± 5 °C’ da sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Numuneler test başlatılana kadar desikatörde bekletilmiştir.

Numuneler test esnasında testi devam eden numune bekleme bölgesinde, testi biten numune ise testi biten numune bölgesinde muhafaza edilmiştir. Numuneler bir etüv içinde uzunlamasına 110 ± 5 °C arasında en az 4 saat tutulmuştur. Daha sonra aynı konumda 950 ± 25 °C sıcaklıktaki fırına konulmuştur. Fırın sıcaklığı termokupl ile numunenin tam orta noktasından 20mm üzerinden ölçülmüştür. Fırın sıcaklığı kapak açılıp kapatıldıktan sonra 750 °C’nın altına düşmemelidir. Fırın numuneleri 15- 30 dakika içinde 950 °C ye ısıtılmalıdır. Fırın sıcaklığı 950 °C ulaşınca numuneler 45 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. 45 dakika sonra numune fırından çıkarılarak uzunlamasına çelik levha üzerine konulmuştur. Numuneler 5 dakika basınçlı hava ile soğutulmuştur. Basınçlı havanın oda sıcaklığında ve rutubetsiz olması gereklidir. Basınç $1 \text{ kg/cm}^2 \pm 0.1$ bar olmalı ve tuğlanın 100 mm üzerinden tam ortasına üflenmiştir. Hava üfleme işlemi tuğlanın sürekli aynı yerine yapılmıştır. Her 5 çevrimde, 5 dakika hava üfleme sonunda numuneler destekler arasına konarak $3 \pm 0,5$ kg/cm^2 yük numune üzerine uygulanmıştır. Uygulama darbesiz olmalıdır. Numune tekrar fırına konarak bu işleme numune kırılıncaya kadar devam edilir. Eğer numune 100 çevrime kadar en az iki parçaya ayrılmazsa, 100 çevrimden sonra

test bitirilerek görsel olarak kıyaslama yapılarak test değerlendirilmiştir. Şekil 5.24'te termal şok test basamakları verilmiştir. Şekil 5.25'te her 5 çevrimde yapılan, yük verme işlemi gösterilmiştir.



Şekil 5.24. Termal Şok Test Basamakları (Numunelerin Fırından Alınması ve Üfleme Basamağı)



Şekil 5.25. Termal Şok Testi, Yük Uygulama Basamağı

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

6.1. Manyezit Sinter Spinel Tuğla Üretiminde Optimum Şartların Belirlenmesi

Manyezit spinel tuğla üretiminde alternatif bağlayıcı belirlendikten sonra, optimum şartların belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda kullanılan parametrelerin etkileri incelenmiş ve boyutsal kontroller, hacim ağırlık, su emme, porozite, mukavemet, termal şok ve kimyasal analizler yapılmıştır. Tablo 5.7’de verilen tasarım planına göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.1’de, fiziksel test sonuçları Tablo 6.2, 1.denemenin boyutsal değişimi 6.3’te ve 2.denemenin boyutsal değişimi ise Tablo 6.4’te verilmiştir. 1.Deneme ve 2.Deneme sonucunda elde edilen sonuçlar, kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları değerlendirildiğinde, kalsiyum ligno sülfonat ile kalsiyum naftalen sülfonat kullanılarak üretilen tuğlalarda bir farklılık olmadığı ve yeni bağlayıcı ile referans malzemenin ortalama değerlerine yakın sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Tablo 6.1. Kalsiyum Ligno Sülfonat ve Kalsiyum Naftalen Sülfonat ile Oluşturulan Kompozisyonların Kimyasal Analiz Sonuçları

Tanım	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1.Deneme	0,13	9,89	0,38	0,81	88,61
2.Deneme	0,13	9,91	0,41	0,91	88,57
Referans Malzeme Ortalama Değerleri	0,13	9,52	0,36	0,85	89,09

Tablo 6.2. Kalsiyum Ligno Sülfonat ve Kalsiyum Naftalen Sülfonat ile Oluşturulan Kompozisyonların Fiziksel Test Sonuçları

Tanım	Hacim Ağırlık (g/cm ³)	Su Emme (%)	Porozite (%)	Soğukta Basma Mukavemeti (N/mm ²)
1.Deneme	3,01	5,26	15,83	76
2.Deneme	2,96	4,91	14,52	75,5
Referans Malzeme Ortalama Değerleri	2,93	5,55	16,27	69,4

Tablo 6. 3. 1. Deneme Boyutsal Değişimi

1.Deneme	Boy (mm)	En (mm)	Kalınlık A (mm)	Kalınlık B (mm)
Ham Boyutlar	219,9	197,6	74,4	69,4
Pişmiş Boyutlar	219,1	197	74,1	69,2
Boyut Değişimi	-0,365	-0,305	-0.405	-0,289

Tablo 6. 4. 2. Deneme Boyutsal Değişimi

2.Deneme	Boy (mm)	En (mm)	Kalınlık A (mm)	Kalınlık B (mm)
Ham Boyutlar	219,8	198,3	73,4	68,6
Pişmiş Boyutlar	219	197,1	73,2	68,3
Boyut Değişimi	-0,365	-0,609	-0,273	-0,439

Kullanılan bağlayıcılar boyutsal değişime etki etmemiştir. Tuğlalar alışılagelmiş oranlarda çekme yapmıştır. Yapılan denemeler sonucunda alternatif olarak ana ürüne en yakın sonuçlar, kalsiyum naftalen sülfonat katkısı (sıvı) ile elde edilmiştir. Bu yüzden alternatif bağlayıcı olarak, kalsiyum naftalen sülfonat seçilmiştir. Taguchi metodu kullanılarak, alternatif katkı ile optimum sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Fiziksel özelliklerinin en iyisi olması istenirken, kimyasal yapısında da değişim olmaması hedeflenmiştir. Bağlayıcının oranı sabit tutulmuştur. Sabit tutulma sebebi preste basılmasıyla ilgilidir. Bağlayıcı miktarı, toplam ağırlık hesabına katılmamıştır. Tasarım parametreleri olarak kullanılan hammaddelerin miktarları kullanılmıştır.

6.2. Tasarımın Boyutsal Sonuçları

Oluşturulan kompozisyonların her biri için, preslenme sonrası ölçü kontrolleri ve yoğunluk kontrolleri yapılmıştır ve elde edilen veriler Tablo 6.5'te verilmiştir. Pişirme sonrası, yine oluşturulan kompozisyonların her biri için yoğunluk, ölçü kontrolleri ve boyutsal değişimleri incelenmiş olup, sonuçlar Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.5. Kompozisyonların Preslenme Sonrası Yoğunluk Değerlerine Etkileri

Ölçü Kontrollü	Preslenme Sonrası (Preslenme Basıncı 1500 KN)							
	Kompozisyon	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (a) (mm)	Kalınlık (b) (mm)	(a+b) / 2	Ağırlık (kg)	Preslenme Sonrası Ham Yoğunluk (g/cm ³)
	1	220	197,6	77,6	69,9	73,75	9488	2,96
	2	220	197,5	77,6	67,4	72,5	9486	3,01
	3	220	197,8	77,1	67	72,05	9489	3,03
	4	219,8	197,5	77	66,9	71,95	9492	3,04
	5	220	197,6	77,4	67,5	72,45	9489	3,01
	6	219,9	197,6	77,5	67,2	72,35	9487	3,02
	7	220,1	197,6	77,4	67	72,2	9490	3,02
	8	219,9	197,7	77	66,7	71,85	9487	3,04
	9	220,1	198	77,4	67,6	72,5	9494	3,00
	10	220,1	197,9	77,1	67,3	72,2	9495	3,02
	11	220,1	197,7	77	67,1	72,05	9492	3,03
	12	220	197,8	76,7	66,9	71,8	9488	3,04
	13	220,1	197,7	77,1	67,3	72,2	9494	3,02
	14	220,1	198,1	77,1	67,2	72,15	9489	3,02
	15	220,1	197,9	77,3	67,4	72,35	9491	3,01
	16	220,1	197,8	76,9	67,2	72,05	9492	3,03

Tablo 6.6. Kompozisyonların Pişirme Sonrası Yoğunluk Değerlerine ve Ölçü Değişimlerine Etkisi

Ölçü Kontrollü	Pişirme Sonrası (Pişme Sıcaklığı 1540 °C)								
	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (a) (mm)	Kalınlık (b) (mm)	(a+b) / 2	Ağırlık (kg)	Preslenme Sonrası Ham Yoğunluk (g/cm ³)	Ölçü Değişimi	
								Uzunluk %	Genişlik %
Kompozisyon									
1	218,9	197,2	77,4	66,9	72,15	9134	2,93	-0,503	-0,203
2	218,9	197	77	66,8	71,9	9130	2,94	-0,503	-0,255
3	218,8	197,2	76,7	66,7	71,7	9136	2,95	-0,549	-0,304
4	218,8	197,2	76,7	66,7	71,7	9147	2,96	-0,457	0,152
5	219,1	197,4	77	67,5	72,25	9145	2,93	-0,411	-0,101
6	218,9	197,3	77,3	66,8	72,05	9145	2,94	-0,457	-0,152
7	219,2	197,2	76,8	66,8	71,8	9152	2,95	-0,411	-0,203
8	219,2	197,5	76,6	66,5	71,55	9152	2,95	-0,320	-0,101
9	218,6	197,5	77,4	67,3	72,35	9142	2,93	-0,686	-0,253
10	219	197,4	77,2	66,3	71,75	9163	2,95	-0,502	-0,253
11	219	197,4	76,9	66,9	71,9	9159	2,95	-0,502	-0,152
12	219,2	197,4	76,7	66,7	71,7	9150	2,95	-0,365	-0,203
13	219,2	197,5	76,8	67	71,9	9134	2,93	-0,411	-0,101
14	219,4	197,8	77	67,1	72,05	9130	2,92	-0,319	-0,152
15	219,2	197,5	77,1	67,2	72,15	9117	2,92	-0,411	-0,203
16	219,6	197,5	76,8	66,9	71,85	9115	2,93	-0,228	-0,152

6.3. Deney Tasarımı Sonuçları

Tablo 5.9’de verilen deney planına göre, yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 6.7’de verilmiştir. Çıktıların (hacim ağırlık, su emme, porozite ve mukavemet) marjinal ortalama değerleri ise (6.1) eşitliği ile hesaplanmış ve Tablo 6.8’de verilmiştir. Ayrıca oluşturulan grafikler Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 verilmiştir.

$$Y_m = \sum_{j=1}^n \frac{x_{ij}}{n} \quad (6.1)$$

x_{ij} : bir parametrenin i seviyesindeki parametre çıktıları

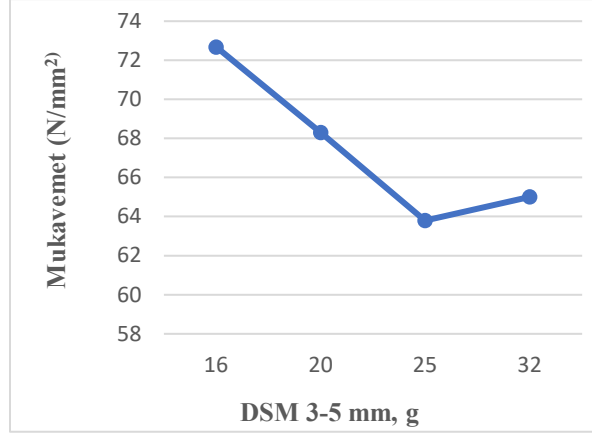
n: i seviyedeki deney sayısı / i: parametre seviyesi / j: i seviyesindeki deney numarası

Tablo 6.7. Tasarımın Deney Planı ve Sonuçları

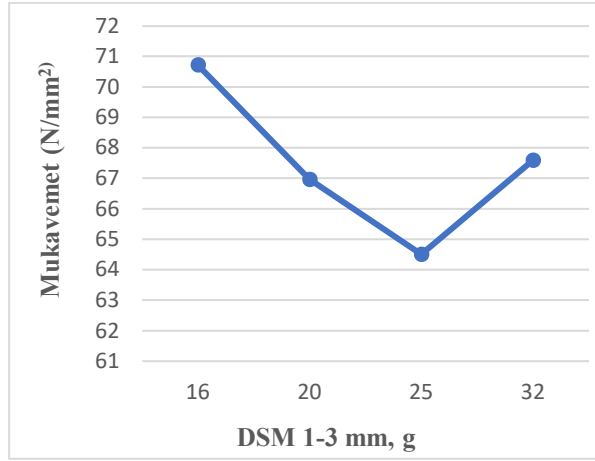
Deney No	A	B	C	D	E	F	KNS	Hacim Ağırlık (g/cm ³)	Su emme (%)	Porozite (%)	Mukavemet (N/mm ²)
1	1	1	1	1	1	1	1	2,94	5,39	15,83	73,55
2	1	2	2	2	1	2	1	2,95	5,28	15,59	72,41
3	1	3	3	3	2	1	1	2,95	5,26	15,52	65,25
4	1	4	4	4	2	2	1	2,97	5,01	14,89	79,45
5	2	1	2	3	2	2	1	2,98	4,90	14,62	74,68
6	2	2	1	4	2	1	1	2,94	5,46	16,01	71,66
7	2	3	4	1	1	2	1	2,97	5,00	14,84	64,87
8	2	4	3	2	1	1	1	2,96	5,10	15,09	61,99
9	3	1	3	4	1	2	1	2,98	4,82	14,37	69,02
10	3	2	4	3	1	1	1	2,97	4,95	14,70	62,99
11	3	3	1	2	2	2	1	2,98	4,85	14,44	58,33
12	3	4	2	1	2	1	1	2,98	4,83	14,38	64,84
13	4	1	4	2	2	1	1	2,97	5,03	14,95	65,63
14	4	2	3	1	2	2	1	2,98	4,82	14,38	60,75
15	4	3	2	4	1	1	1	2,96	5,22	15,43	69,55
16	4	4	1	3	1	2	1	2,97	4,95	14,71	64,06

Tablo 6.8. Ortalamalar için Yanıt Tablosu

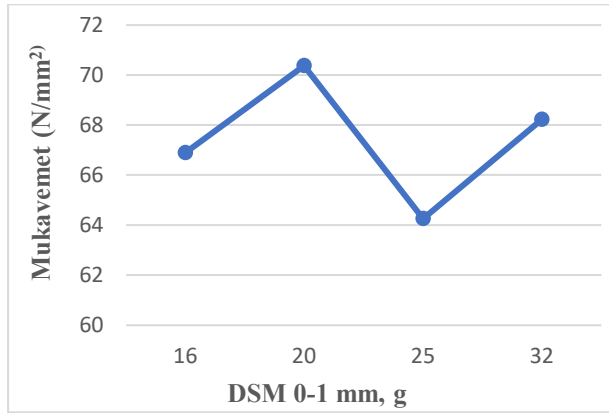
Parametreler	Seviyeler	Y _m
A: DSM 3-5 mm, g	1	72,67
	2	68,30
	3	63,80
	4	65,00
B: DSM 1-3 mm, g	1	70,72
	2	66,96
	3	64,51
	4	67,59
C: DSM 0-1 mm, g	1	66,90
	2	70,38
	3	64,26
	4	68,24
D: DSM Toz (<0,063 mikron), g	1	66,01
	2	64,60
	3	66,75
	4	72,42
E: S.S. 1-3mm, g	1	67,31
	2	67,58
F: S.S. 0-1mm, g	1	66,94
	2	67,95
Bağlayıcı Oranı K.N.S, mL	350	



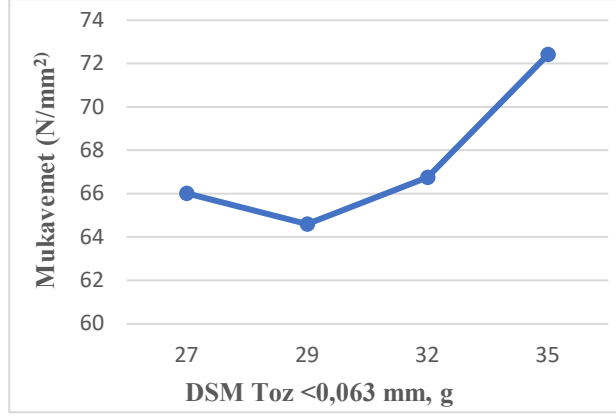
Şekil 6.1. DSM 3-5 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi



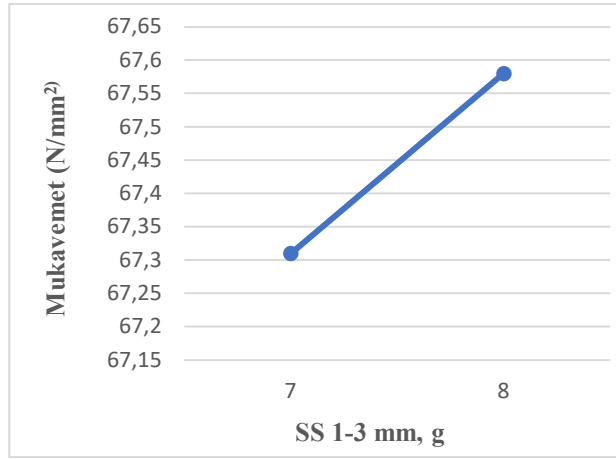
Şekil 6.2. DSM 1-3 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi



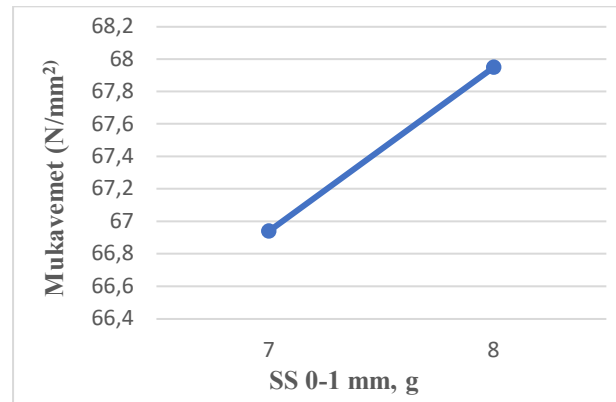
Şekil 6.3. DSM 0-1 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi



Şekil 6.4. DSM Toz Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi



Şekil 6.5. SS 1-3 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi



Şekil 6.6. SS 0-1 mm Miktarının Mukavemet Değerine Etkisi

6.4. Termal Şok Test Sonuçları

Teste başlamadan önce, optimum şartlarda elde edilen ürün ile referans ürün görsel görünümleri alınmıştır (Şekil 6.7). Her 10 çevrimde görsel görümleri kaydedilmiştir. Toplamda 100 termal şok çevrimi yapılmıştır. Bu test yapılırken, referans ürün ile optimum ürün arasında yapılmıştır. Tüm kompozisyonlar için bu test gerçekleştirilmemiştir. Şekil 6.8'te, ilk 30 çevrim görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.9'te, 30-60 çevrim sonrası görüntüler verilmiştir. Şekil 6.10'da, 60-90 çevrim görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.11'de, 100.Çevrim sonrası test numunelerinin, önden ve arkadan görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.7. Termal Şok Numuneleri (1.Numara: Optimum Ürün / 2.Numara: Referans Ürün)



Şekil 6.8. 10.Çevrim,20.Çevrim ve 30.Çevrim Sonrası Görüntüleri



Şekil 6.9. 40.Çevrim, 50.Çevrim ve 60.Çevrim Sonrası Görüntüleri



Şekil 6.10. 70.Çevrim, 80.Çevrim ve 90.Çevrim Sonrası Görüntüleri



Şekil 6.11. 100.Çevrim Sonrası Görüntüler (Numunelerin Arka ve Önden Görünümleri)

6.5. Üretilen Reçete Özellikleri

Çalışmalar sonucunda optimum şartlarda elde edilen refrakter tuğlanın kimyasal analizi ve fiziksel testleri yapılmıştır, fiziksel test sonuçları Tablo 6.9'da ve kimyasal analiz sonuçları ise Tablo 6.10'da verilmiştir. Optimum şartlar, sonuç ve tartışma kısmında detaylıca incelenmiştir.

Tablo 6.9. Taguchi Yönteminin En İdeal Olarak Önerdiği Reçetenin Fiziksel Test Sonuçları

İdeal Kompozisyon	Hacim Ağırlık (g/cm ³)	Su emme (%)	Porozite (%)	Mukavemet (N/mm ²)
1	2,98	4,76	14,15	83,6
2	2,98	4,98	14,85	84,09

Tablo 6.10. Taguchi Yönteminin En İdeal Olarak Önerdiği Reçetenin Kimyasal Analiz Sonuçları (XRF Analiz Sonuçları)

İdeal Kompozisyon	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
1. Deneme	0,18	9,62	0,38	0,9	88,8
2. Deneme	0,12	9,83	0,38	0,72	88,9

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

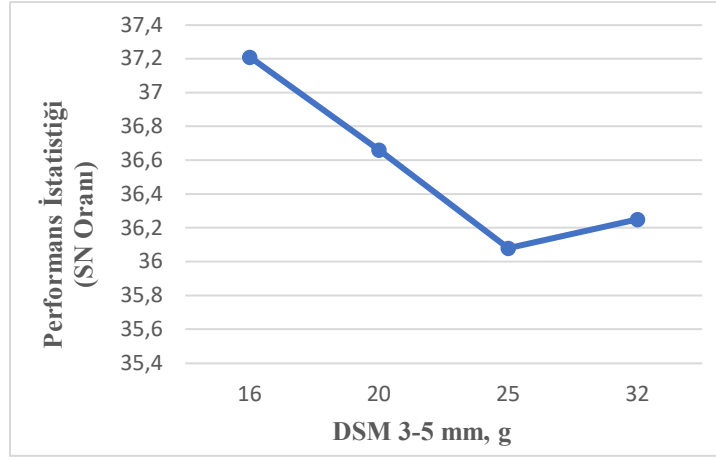
İstatistiksel hesaplama ve analizlerin yapılabilmesi için MINITAB 13 paket programı kullanılmıştır. Farklı katkı maddeleri içeren spinel tuğlaların pişirim sonrası mukavemetini maksimuma çıkaran parametre seviyelerini bulmak için eşitlik (5.1) kullanılmıştır. Gücü en üst düzeye çıkaran parametre seviyelerini belirlemek için Tablo 6.7 'deki değerler kullanılarak eşitlik (5.1)'den SN_L değerleri bulunmuştur. Bu SN_L değerleri yardımıyla parametre seviyeleri için marjinal ortalama performans istatistik değerleri (SN_{ort}) hesaplanmıştır (Tablo 7.1.). Hesaplanan sonuçlar Şekil 7.1, Şekil 7.2, Şekil 7.3, Şekil 7.4, Şekil 7.5 ve Şekil 7.6 grafiksel olarak sunulmaktadır. Eşitlik (5.4), SN_{ort} değerini maksimuma çıkaran parametre seviyelerinin performans değerini tahmin etmek için kullanılmıştır.

Şekil 7.1, Şekil 7.2, Şekil 7.3, Şekil 7.4, Şekil 7.5 ve Şekil 7.6 grafikleri incelendiğinde SN_{ort} değerini maksimuma çıkaran parametre seviyelerinin A1, B1, C2, D4, E2 ve F2 olduğu görülmektedir. Dolayısıyla mukavemet değerini maksimuma çıkaran parametre değerleri A1, B1, C2, D4, E2 ve F2 olacaktır. Buna göre optimum koşullar SM 3-5 fraksiyonu için 16 g, SM 1-3 fraksiyonu için 16 g, SM 0-1 fraksiyonu için 20 g, SM Toz fraksiyonu için 35 g, SS 1-3 fraksiyonu için 8 g olarak ve SS 0-1 fraksiyonu için 8 g belirlenmiştir. Optimum koşullar altında tahmin edilen dayanım değeri $84,24 \text{ N/mm}^2$, deneysel olarak bulunan dayanım değeri ise $83,85 \text{ N/mm}^2$ 'dir.

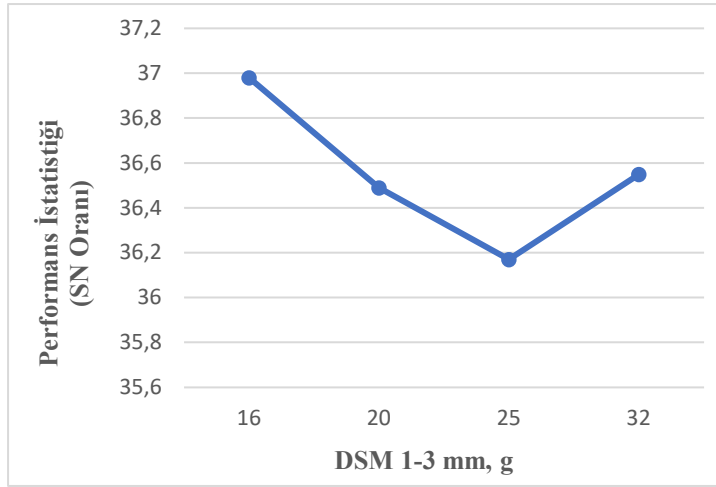
Şekil 7.5'te görüldüğü gibi E parametresi için birinci ve ikinci seviyeler hemen hemen aynı olduğundan ve birinci seviyede daha az hammadde ile çok benzer sonuçlar elde edilebildiğinden, mukavemet değerini maksimuma çıkaran parametre değerlerini şu şekilde alabiliriz: A1, B1, C2, D4, E1 ve F2. Buna göre optimum koşulları SM 3-5 fraksiyonu için 16 g, SM 1-3 fraksiyonu için 16 g, SM 0-1 fraksiyonu için 20 g, SM Toz fraksiyonu için 35 g, SS 1-3 fraksiyonu için 7 g ve SS 0-1 fraksiyonu için 8 g olarak belirlenmiştir.

Tablo 7. 1. Sinyal/Gürültü Oranları için Yanıt Tablosu

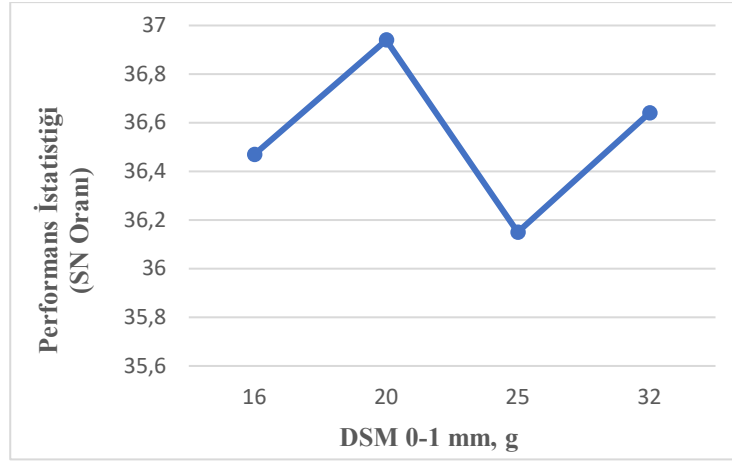
Seviye	A	B	C	D	E	F
1	37,21	36,98	36,47	36,37	36,55	36,5
2	36,66	36,49	36,94	36,18	36,55	36,6
3	36,08	36,17	36,15	36,47		
4	36,25	36,55	36,64	37,18		



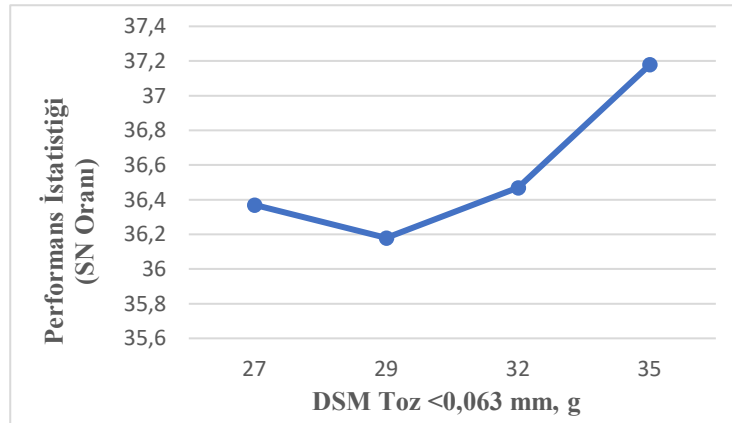
Şekil 7.1. DSM 3-5 mm Miktarının SNort Değerine Etkisi



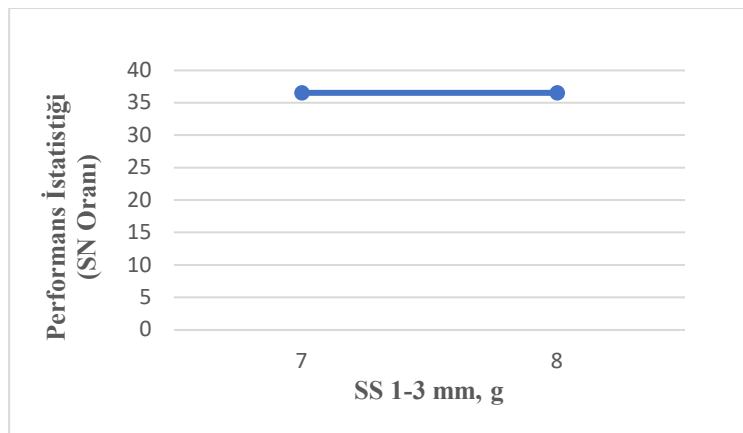
Şekil 7.2. DSM 1-3 mm Miktarının SNort Değerine Etkisi



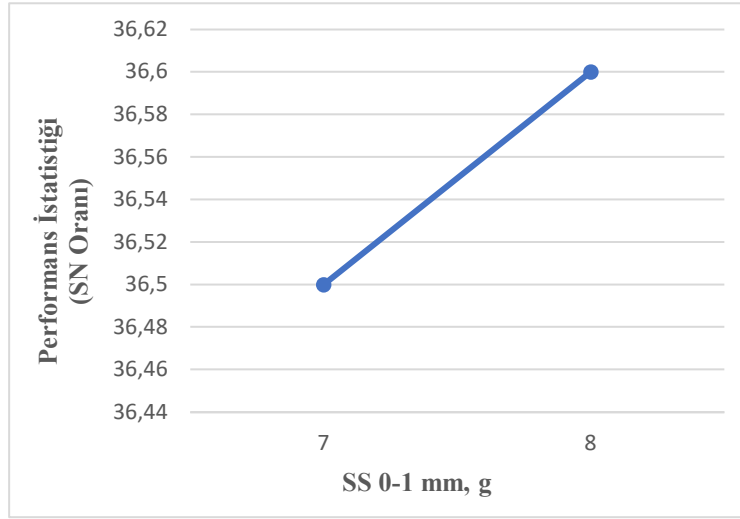
Şekil 7.3. DSM 0-1 mm Miktarının SNort Değerine Etkisi



Şekil 7.4. DSM Toz Miktarının SNort Değerine Etkisi



Şekil 7.5. SS 1-3 mm Miktarının SNort Değerine Etkisi



Şekil 7.6. SS 1-3 mm Miktarının SNort Değerine Etkisi

Tablo 7.2. Optimizasyon Deneyinin Varyans Analizi

Parametreler	Serbestlik Derecesi SDi	Kareler Toplamı SSi	Kareler Ortalaması MSi	Fdeneysel F _D	% Etkinlik (F/ΣF)x100	
A:SM 3-5	3	378.350	126.117	1380.92	37.72	Etkili
B:SM 1-3	3	157.13	52.375	573.49	15.66	Etkili
C:SM 0-1	3	157.46	52.488	574.72	15.70	Etkili
D:SM Toz	3	283.76	94.587	1035.68	28.29	Etkili
E:SS 1-3	1	0.575	0.575	6.30	0.17	Etkili
F:SS 0-1	1	8.237	8.237	90.19	2.46	Etkili
Hata	17	1.553	0.091			
Toplam	31	987.07				

$$F_{\text{Tablo}}(3.17)_{0.95}=3,20, F_{\text{Tablo}}(1.17)_{0.95}=4,45,$$

$$F_{\text{Tablo}}(3.17)_{0.99}=5,19, F_{\text{Tablo}}(1.17)_{0.99}=8,40$$

Tablo 7.3. Optimum Çalışma Koşulları Optimum Çalışma Koşulları, Deneylede Gözlenen ve Tahmin Edilen Değerler

Parametreler	Durum 1		Durum 2*	
	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A:SM 3-5	16	1	16	1
B:SM 1-3	16	1	16	1
C:SM 0-1	20	2	20	2
D:SM Toz	35	4	35	4
E:SS 1-3	8	2	7	1
F:SS 0-1	8	2	8	2
Gözlenen değer (%)	84.09		83.85	
Öngörülen değer (%)	84.50		84.24	
Güven aralığı(%),Se	±2.33 (82.17-86.83)		±2.33 (81.91-86.57)	

*Alternatif ve seçilmiş optimum koşullar

Güven aralığı denklem 5.4, 5.5 ve 5.6'dan hesaplanmış ve optimum çalışma koşulları, deneylede gözlenen ve tahmin edilen değerler Tablo 7.3'te verilmiştir.

Parametrelerin etkili olup olmadığı deneysel olarak bulunan $F_{Deneysel}$ değeri ile F_{Tablo} değerleri karşılaştırılarak belirlenmiştir. $F_{Deneysel} > F_{Tablo}$ ise ilgili parametre performans değeri üzerinde etkilidir. $F_{Deneysel} < F_{Tablo}$ ise parametre performans değeri üzerinde etkili değildir. Tasarım deneyleri için gerçekleştirilen varyans analizi Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.3.'de $F_{Deneysel}$ değerleri ile F_{Tablo} değerleri karşılaştırılarak incelendiğinde, deneylede %95 güven seviyesinde en etkili parametrelerin SM 3-5 ve SM Toz olduğu, SS 1-3'ün neredeyse etkisiz olduğu, SS 0-1'in ise çok az etkili olduğu görülmüştür.

8. SONUÇLAR

Mevcut çalışmanın ana sonuçları şunlardır:

Manyezit spinel tuğla üretimine yönelik reçetede farklı bağlayıcıların kullanılabilirliği incelenmiştir. Melas ve magnezyum sülfat katkı maddeleri ile başarısız sonuçlar elde edilmiştir. Kalsiyum naftalen sülfonat ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Mevcut ürünün fiziksel değerlerinin, özellikle soğuktaki basınç dayanımı değerinin artırılması amacıyla ideal kalsiyum naftalen sülfonat kullanım oranı %3,5 olarak bulunmuştur. Kalsiyum naftalen sülfonat sıvı olarak tedarik edilmektedir. Ana reçetede herhangi bir değişiklik yapılmadan %3-3,5 oranında ön denemeler yapılmıştır. Ancak %3 ile preslenebilir kıvam sağlanamadı. Karışımın iyi kıvam alması için, oran %3,5'e çıkarıldı. Presleme sonrası üretilen numunenin sertleşmesinin iyi olduğu görüldüğünden oran %3,5 olarak seçilmiştir.

Oluşturulan optimizasyona göre 16 adet tuğla hazırlanıp şekillendirildi ve pişirildi. Bu sonuçlara göre optimum şartlarda belirlenen reçeteye göre ortalama mukavemet $83,85 \text{ N/mm}^2$ olarak bulunmuştur. Kimyasal analiz sonucunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Üretilen tuğla ve referans tuğla için termal şok testi yapılmıştır. Her 5 çevrimde bir yük uygulanarak termal şok testi tamamlanmıştır. 5.çevrim sonrası her iki tuğlada da kılcal çatlaklar oluşmuştur. 50.çevrimde kılcal çatlakların açıldığı gözlenmiştir. Çatlaklar son çevrimlerde daha da belirgin hale gelmiştir. Test 100 çevrim yapılarak tamamlanmıştır. 100 çevrim sonucunda termal şok numuneleri benzer deformasyon ve çatlak oluşumu göstermiştir.

Tahmin edilen ve gözlemlenen değerler birbirine çok yakın olup, toplamsal modelin üretim sürecinin çeşitli parametrelere bağımlılığını açıklamada yeterli olduğu sonucuna varılabilir.

Taguchi yöntemiyle belirlenen optimum koşullar endüstriyel ölçekte gerçek üretim ortamlarında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKÇA

A.Ghosh, Sarkar, R., Mukherjee, B., & Das, S., (2004). Effect of Spinel Content on the Properties of Magnesia–Spinel Composite Refractory. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Issue 7, June 2004, Pages 2079-208.

A.Seco, del Castillo, J., Perlot, C., Marcelina, S., & Espuelas, S., (2023). Recycled Granulates Manufacturing From Spent Refractory Wastes and Magnesium Based Binder. *Construction and Building Materials*, Volume 365, 130087.

Aksel, C., Rand, B., Riley, F., & Warren, P., (2022). Mechanical Properties of Magnesia–Spinel Composites. *Journal of European Ceramic Society*, Volume 22, Issue 5, Pages 745-754.

Arel, H. Ş., & Aydın, E., (2017). Effects of Ca-, Mg-, K- and Na-lignosulfonates on the behavior of fresh Concrete. *Construction and Building Materials*, 157, 1084-1091.

Ataman Chemicals (2023), <https://www.ataman-chemicals.com/urunler/naftalin-sulfonat-166.html>, [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Batıçım (2023) Batıçım, <https://www.baticim.com.tr/>, [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Belgacem, S., Galai, H., & Tiss, H. (2016). Qualitative and Quantitative Investigation of Post–Mortem Cement Refractory: The Case of Magnesia–Spinel Bricks. *Ceramics International*, Volume 42, Issue 16, Pages 19147-19155.

Bjyu's (2023), Bjyu's: <https://byjus.com/chemistry/mgso4/> [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Bozcu, H., (2022), *Sır Atığı ve Farklı Ergiticilerin Yumuşak Porselen Massede Kullanımının Mekanik-Görsel Özelliklere Etkisinin İncelenmesi ve Taguchi Yöntemi Kullanılarak Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik.

chemistry.stackexchange (2023), [chemistry.stackexchange, https://chemistry.stackexchange.com/questions/20420/phase-diagrams-weird-region](https://chemistry.stackexchange.com/questions/20420/phase-diagrams-weird-region), [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Çakır, A., (2008), *Manyezit Tuğlada Spinel Tipi ve Miktarının Termo-Mekanik Özelliklere Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Çiçekdağı, A. O., (2022), *Zirkon/Mullit İlavesi ile ASC Refrakterlerin Termo-Mekanik ve Termo Kimyasal Özelliklerin İyileştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.

Das, S., (2013). Preparation of Magnesium Aluminate Spinel by Auto Combustion Route Using Glycine as Fuel Densification Study with Cr₂O₃ addition, Thesis, National Institute of Technology *Department of Ceramic Engineering*, Rourkela.

Dayioğlu, T., (2022), *Döner Çimento Fırınlarına Yönelik Gözenekli Refrakter Malzemelerin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir.

Diaz-Tato, L., Lopez-Perales, J., Contreras, J., Banda-Munoz, F., Suarez, D., Gonzalez-

DPT. (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakter) Çalışma Raporu, Ankara.

Ebrahimi-Nasrabadi, K. B., (1990), Time-Temperature-Transformation (TTT) *Diagram of Caustic Calcined Magnesia*.

El-Gamal, S. M., Al-Nowaiser, F., & Al-Baity, A., (2012), Effect of Superplasticizers on the Hydration Kinetic and Mechanical Properties of Portland Cement Pastes. Cairo: *Journal of Advanced Research*,3, 119-124.

Erez, Y., (2010), Refrakter Sanayisinin Genel Değerlendirmesi, *Metalurji Dergisi*, Sayfa 20.

Green Agrochem. (2023), <https://www.greenagrochem.com/products/calcium-lignosulfonate/>, [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Hamzaçebi, C., (1991), *Spinel Refrakterlerde Proses Parametrelerinin Özellikleri Üzerindeki Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Hamzaçebi, Ç., & Kutay, F., (2003), Taguchi Metodu: *Bir uygulama*, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, 6(3-4), 7 - 17.

Harper, F., (1967), Effect of Calcination Temperature on the Properties of Magnesium Oxides. *J.Appl.Chem.*

İça, M., (1991), Refrakter Malzemelerin Tanımı ve Çimento Döner Fırınlarında Refrakterlerin Kullanımı. Çitosan Krom–Manyezit Tuğla AŞ.

İmalat Ansiklopedileri. (2023),

<https://www.imalatansiklopedileri.com/makaleler/detaylar/melas-nedirmelas-ve-ozellikleri.html>
[Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Investopedia. (2023),<https://www.investopedia.com/terms/t/taguchi-method-of-quality-control.asp#:~:text=The%20Taguchi%20method%20of%20quality%20control%20is%20an,occurrence%20of%20defects%20and%20failures%20in%20manufactured%20goods>, [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Jiang, W., Zhao, H., Yu, J., & Zhang, H., (2023), Composite Application of Naphthalene and Melamine-Based Superplasticizers in Alkali Activated Fly ash (AAFA) Effects of Sintering Temperature on Properties and the Pore Evolution of Microporous MgAl₂O₄ Aggregates. *Ceramics International*, Volume 49, Issue 9, Pages 14302-14309.

Kalkan, Ş. Ç., (2021), *Kalsiyum Ligno Sülfonat Kullanılarak Killi Bir Zeminin İyileştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli.

Kaya, K., (2014), *Çimento Döner Fırınlarında Kullanılan Bazik Refrakter Tuğlaların Kontrol Parametrelerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.

Kurukavak, Ö., (2015), *Refrakter Malzemeler İçin İnovatif Spinellerin Üretilmesi ve Refrakter Tuğla Özelliklerinin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Küçük, Ö., Kocakerim, M., Çopur, M., & Yartaşı, A., (2005), Optimization Of Dissolution Of Ulexite In (NH₄)₂SO₄ Solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44(1), 53-58.

Lin, X., Yan, W., Ma, S., Chen, O., Li, N., Han, B., & Wei, Y., (2017), Corrosion and Adherence Properties of Cement Clinker on Porous Periclase-Spinel Refractory Aggregates with Varying Spinel Content. *Ceramics International*, Volume 43, Issue 6, Pages 4984-4991.

Liteature.gen.tr. (2023), <https://literature.gen.tr/kalsiyum-ligno-s%C3%BClfonat-nedir/>, [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Malzeme Bilimi Net. (2023), <https://malzemebilimi.net/refrakter-malzeme-nedir-nerelerde-kullanilir.html> [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

- Montgomery, D. C.**, (1991), Design and Analysis of Experiments. *ABD: John Wiley & Sons Inc.*
- Mühendis Beyinler.** (2023), <https://www.muhendisbeyinler.net/taguchi-metodu-nedir/> [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].
- MühendisBeyinler.** (2023), <https://www.muhendisbeyinler.net/wp-content/uploads/2020/01/taguchi-metodu-akis-semasi.jpg> [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].
- Nakagava, Z.**, (1998), *Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories.* Tokyo.
- Ömer Lütfü Özgül Kimyevi Maddeler İthalat-İhracat ve Tic. A.Ş.** (2023), <https://www.olo.com.tr/tr-TR/kalsiyum-ligno-sulfonat/3/302/145/0#:~:text=Kalsiyum%20ligno%20s%C3%BClfonat%2C%20lignos%C3%BClfonik%20asit%20ve%20kalsiyum%20bile%C5%9Fenlerini,Alanlar%C4%B1%20Polimerlerde%20ve%20ends%C3%BCtride%20em%C3%BClsifiye%20edici%20o> [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].
- Peng, W., Chen, Z., Yan, W., Schafföner, S., Li, G., Li, Y., & Jia, C.**, (2021), Advanced Lightweight Periclase-Magnesium Aluminate Spinel Refractories with High Mechanical Properties and High Corrosion Resistance. *Construction and Building*, Volume 291, 123388.
- Phadke, M. S., Kackar, R., Speeney, D., & Grieco, M.**, (1983), Off-line quality control in integrated circuit fabrication using experimental design. *The Bell System Technical Journal*, 62(5), 1273-1309.
- R.Salomao, & Pandolfelli, V.**, (2009), The Role of Hydraulic Binders on Magnesia Containing Refractory Castables: Calcium Aluminate Cement and Hydratable Alumina. *Ceramics International*, Volume 35, Issue 8, Pages 3117-3124.
- Services, R. I.**, (2013), Magnesium Compounds and Chemicals, *Twelfth Edition*, London.
- Shand, M.**, (2006), The Chemistry and Technology of Magnesia, *Wiley Inter science*, Ohio.
- Shubin, V.**, (2001), Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns. *Refractories and Industrial Ceramics*,42(3-4),130-136.
- Sörmaş Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş.** (2023), <https://sormas.com.tr/sektorler/cimento-sanayi/cimento-doner-firini-68> [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Stadtmüller, M., Storti, E., Brachhold, N., Lauermannova, A.-M., Jankovsky, O., Schemmel, T., . . . Aneziris, C., (2023), MgO–C Refractories Based on Refractory Recyclates and Environmentally Friendly Binders. *Open Ceramics* ,Volume 16, 100469.

T.C Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, (2021), Seramik Sektör Raporu, Sayfa 5-10,Ankara.

Tokunaga, K., Watanabe, Y., & Taniguchi, T., (2003), Performance of new chrome-free basic brick in rotary cement kilns. *Journal of the technical association of refractories*, 23 [4], 260-265.

Topçu, I. B., & Ateşin, Ö., (2016), Effect of High Dosage Lignosulphonate and Naphthalene Sulphonate Based. *Construction and Building Materials*, 120(2016) 189-197.

Türk Çimento Org. (2023), https://www.turkcimento.org.tr/tr/cimento_uretiminin_tarihcesi [Ziyaret Edilme Tarihi:2023].

Uran, Y. (2022). *Taguchi Yöntemi Kullanılarak Hafif Genleşme Kil Üretiminin Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü,Bilecik.

Wang, L., Zhou, Z., Zan, W., Liu, C., Fu, G., & Ma, B., (2023), Green Synthesis of MgAlON Refractories with High Strength and Excellent Slag Corrosion Resistance. *Ceramics International*.

Wu, H., Chen, Z., Yan, W., Schafföner, S., Wu, G., Dai, Y., & Li, Y., (2022), A Novel Lightweight Periclase-Composite ($Mg_{8-x}Fe_x+yAl_{16-y}O_{32}$) Spinel Refractory Material for Cement Rotary Kilns. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 287,126314.

Yarbil, S., (2012), *Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin ve refrakter Tuğlaların Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Yılmaz, Ş., Toplan, H., & Demirkıran, Ş., (2016), *Seramik Malzemeler*, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Sakarya, Sayfa 136-155.

Zhou, W., Yan, W., Ma, S., Schafföner, S., Dai, Y., & Li, Y., (2021), Degradation Mechanisms of Periclase-Magnesium Aluminate Spinel Refractory Bricks Used in the Upper Transition Zone of a Cement Rotary Kiln. *Construction and Building Materials*, Volume 272, 121617.