

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOLOMIT REFRAKTER ÜRETİMİNDE KULLANILACAK
YERLİ BİR DOLOMITİN SİNTERLENME
KARAKTERİZASYONU**

Kimya Yük. Müh. H. Aygöl YEPREM

FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Malzeme Programında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 25 Haziran 2003
Tez Danışmanı : Prof. Dr. C. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Prof. Dr. Heinz HÜBNER (TUHH)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet TOPUZ (YTÜ)
: Prof. Dr. Serdar ÖZGEN (İTÜ)
: Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)
: Prof. Dr. Şadi KARAGÖZ (KOÜ)

İSTANBUL, 2003

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOLOMIT REFRAKTER ÜRETİMİNDE KULLANILACAK
YERLİ BİR DOLOMITİN SİNTERLENME
KARAKTERİZASYONU**

Kimya Yük. Müh. H. Aygöl YEPREM

FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Malzeme Programında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 25 Haziran 2003
Tez Danışmanı : Prof. Dr. C. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Prof. Dr. Heinz HÜBNER (TUHH)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet TOPUZ (YTÜ)
: Prof. Dr. Serdar ÖZGEN (İTÜ)
: Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)
: Prof. Dr. Şadi KARAGÖZ (KOÜ)

İSTANBUL, 2003

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ	1
2. DOLOMİT CEVHERİ ve OLUŞUMU	3
2.1 Dolomitin Tanımı	3
2.2 Dolomitin Oluşumu	4
2.3. Dolomitin Kristal Yapısı ve Kimyası	6
2.3 Dolomitin Özellikleri	8
3. ÇELİK POTALARİ VE BU POTALARDA KULLANILAN BAZİK REFRAKTERLER	9
3.1 Pota Metalurjisi (İkincil Metalurji)	9
3.1.1 Pota Metalurjisinin Önemi	9
3.1.2 İkincil Metalurji İstasyonlarındaki Metalurjik Uygulamalar	11
3.2 Çelik Potaların Gelişimi ve Refrakter Seçimi	12
3.3 Çelik Döküm Potalarında Kullanılan Bazik Refrakterler	15
3.3.1 Dolomit Refrakterler	16
4. ISIL İŞLEMLER ve OLUŞAN ÜRÜNLER	22
4.1 Isıl İşlemler ve Karakteristikleri	22
4.1.1 Kalsinasyon ve Sinterleme	22
4.1.2 Kalsinasyona Etki Eden Faktörler	35
4.1.2.1 Tane Yapısının Etkisi	36
4.1.2.2 Granül Boyutunun Etkisi	38
4.1.2.3 Sıcaklık, Zaman ve Isıtma Hızının Etkileri	39
4.1.2.4 Cevher İçerisindeki Safsızlıkların Etkileri	40
4.1.2.5 Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik	41
4.2 Isıl İşlem Ürünleri	41
4.2.1 Kalsine Dolomit	41
4.2.2 Sinter Dolomit (Doloma)	42
4.2.3 Ergimiş (Fused) Dolomit	49
4.3 Katkı Maddelerinin Etkileri	50
4.3.1 SiO ₂ Etkisi	50
4.3.2 Fe ₂ O ₃ Katkısı	53

5.	FAZ SİSTEMLERİ.....	57
5.1	Dolomada Meydana Gelen Fazlar	57
5.1.1	CaO-MgO Faz Sistemi	57
5.1.2	MgO-SiO ₂ Faz Sistemi	58
5.1.3	CaO-SiO ₂ Sistemi	59
5.1.4	MgO-FeO ve MgO-Fe ₂ O ₃ Sistemleri	59
5.1.5	CaO-MgO-SiO ₂ Faz Sistemi	61
5.1.6	CaO-MgO-Al ₂ O ₃ Faz Sistemi	63
5.1.7	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Faz Sistemi	64
5.1.8	CaO-MgO-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃ Faz Sistemi.....	65
5.2	Dolomada Oluşan Minerallerin Özellikleri	66
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	69
6.1	Kullanılan Hammaddeler.....	69
6.1.1	Kimyasal Analiz ve Elek Analizi	70
6.1.2	Hammaddenin Diferansiyel Termik Analizi (DTA)	71
6.1.3	Hammaddenin X-Işınları Difraksiyonu Analizi (XRD)	71
6.2	Sinterleme Numunelerinin Hazırlanması	73
6.3	Sinterleme Koşulları ve Sinterlenen Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları .	74
6.3.1	Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözeneklilik Ölçümleri	76
6.3.2	Hidratasyon Derecesinin Ölçümü.....	79
6.3.3	XRD (X-Işınları Difraksiyonu) Analizi ile Oluşan Fazların Belirlenmesi.....	80
6.3.4	Kimyasal Analiz ve Elek Analizi	90
6.3.5	Mikroyapısal İncelemeler	91
6.3.5.1	Işık Mikroskopisi	92
6.3.5.2	Tarama Elektron Mikroskopisi (SEM)	96
6.3.5.3	Enerji Dispersif X-Işını Spektrometresi (EDS) ile Mikroanaliz.....	104
7.	DENEY SONUÇLARI ve İRDELENMESİ	116
7.1	Sinterleme Koşullarının Kütle Yoğunluğu ve Hidratasyon Direncine Etkisi.....	116
7.1.1	SiO ₂ Etkisi	116
7.1.2	Fe ₂ O ₃ Etkisi	116
7.1.3	Sıcaklık, Zaman ve Granül Boyutunun Etkisi	118
7.2	Sinterleme Koşullarının Faz Oluşumuna Etkisi	122
7.3	Sinterleme Koşullarının Tane Büyümesine Etkisi.....	131
7.3.1	Kinetik Üssün Hesaplanması	134
7.3.2	Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması.....	135
8.	GENEL SONUÇLAR.....	137
	KAYNAKLAR.....	139
	ÖZGEÇMİŞ.....	144

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Safsızlık oranı az ham dolomit.....	3
Şekil 2.2 Magnezit ve dolomitin $Mg(CO_3)_2$ yapısı;	6
Şekil 2.3 Dolomitte sıcaklıkla birlikte α rotasyon üçgeninin değişimi	7
Şekil 2.4 Kalsiyum karbonatların yapısı (a) Kalsit, b) Aragonit.....	7
Şekil 2.5 MgO kristal yapısı	8
Şekil 3.1 Demir-Çelik üretimi).....	9
Şekil 3.2 Pota fırını (Dikeç, 1991).....	12
Şekil 3.3 Farklı bağlayıcılı dolomit tuğlaların yük altındaki genleşmeleri	18
Şekil 3.4 Dolomit refrakter briket üretim akım şeması	19
Şekil 3.5 Dolomit potaların astarlanması	21
Şekil 3.6 Difüzyon reaksiyonu ve çöktürme deoksidasyonu arasındaki fark	21
Şekil 4.1 Saf $CaMg(CO_3)_2$ tozunun hava atmosferli ortamda TG-DTA diyagramı.....	23
Şekil 4.2 $CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2 \uparrow$ reaksiyonunu takiben dolomit tozunun vakum altında yüksek sıcaklık X-ışınları difraksiyon paternleri.....	23
Şekil 4.4 Katı maddenin sıcaklığa bağlı dekompozisyonunda sürecin yürümesi ve dekompozisyon oranı ve hızının değişimi	24
Şekil 4.5 Küresel biçimli maddenin çekirdeklenerek dekompozisyonu sırasında reaksiyon arayüzeyinin ve arayüzeye bağlı olarak dekompozisyon oranının (α) değişimi ...	25
Şekil 4.6 Reaksiyon derecesine zamanın etkisi	26
Şekil 4.7 Sinterleme modelinin şematik gösterimi	27
Şekil 4.8 Sinterleme mekanizmaları	28
Şekil 4.9 Dihedral açı (ıslatma açısı) a) mikroyapı içinde oluşum b) magnezya taneleri için şematik gösterim	29
Şekil 4.10 Büzülme geometrisi.....	29

Şekil 4.11 Sıvı faz sinterlemesi uygulanabilir ikili sistemler (S sıvı fazı göstermektedir)	30
Şekil 4.12 a) 1600 °C ve b)1700 °C’de pişirilen sentetik dolomada CaO ve MgO tane büyümesi diyagramları	34
Şekil 4.13 Sentetik doloma için aktivasyon enerjisi hesaplanmasında kullanılan logaritmik tane boyutu-sıcaklık diyagramı.....	34
Şekil 4.14 Periklas tane boyutu ve tane gözenekliliğinin dolomitlerin hidratasyon direncine etkisi.....	35
Şekil 4.15 Pişirme süresi ile MgO’in yüzey alanının ilişkisi	36
Şekil 4.16 Magnezit kalsinasyonu sonucu aktif MgO ve inert MgO oluşumu	37
Şekil 4.17 Dolomitin dekompozisyon ve sinterleme davranışının şematik gösterimi	37
Şekil 4.18 Laboratuvar şartlarında pişmiş dolomaların kütle yoğunluğu ve gözenekliliği).....	44
Şekil 4.19 a) Ham dolomitin ve b) dolomanın SEM görüntüleri (geri saçılan elektronlar, BSE ile).....	46
Şekil 4.20 Kullanılan dolomitin tipik DTA eğrisi	47
Şekil 4.21 a) Ham dolomitin dolomit (D) ve kalsit (C') kristal fazlarının ve b) dolomadaki kireç (C) ve periklas (M) fazlarının XRD paternleri	47
Şekil 4.22 Daldırma sonucu doloma /curuf arayüzeyinde oluşan a) C ₂ S, [FeMg]O ve C ₂ F fazları ve b) MgO ce zengin fazın SEM görüntüleri (geri saçılan elektronlar, BSE ile).....	48
Şekil 4.23 Daldırma sonucu dolomit/curuf arayüzeyinde oluşan C ₂ S tabakasının SEM görüntüleri (geri saçılan elektronlar, BSE ile).....	48
Şekil 4.24 Silika dönüşümleri.....	51
Şekil 4.25 MgO sinterlemesinde SiO ₂ miktarının etkisi	52
Şekil 4.26 Silika katılmış sinter dolomitte CaO matrisinde (beyaz) MgO tanelerinin oluşumu (koyu gri) ve C ₂ S (açık gri); 136x. MgO’in direk bağı azdır	53
Şekil 4.27 Temperli dolomit briketlerde demir oksit miktarı artışının curuf atak direncini azaltması	54
Şekil 4.28 Demir katkılı magnezyanın direnci	54

Şekil 4.29 MgO sinterlenmesinde FeO miktarının etkisi	55
Şekil 4.30 Dolomitin dekompozisyonunda yüzeyin kirletilerek aktif hale getirilmesinin etkisi	56
Şekil 4.31 Demir oksit katılmış sinter dolomitte CaO matrisinde (gri) MgO tanelerinin oluşumu ve C ₂ F (beyaz).....	56
Şekil 5.1 CaO-MgO sisteminin faz diyagramı	58
Şekil 5.2 MgO-SiO ₂ sisteminin faz diyagramı	58
Şekil 5.3 CaO-SiO ₂ sisteminin faz diyagramı	59
Şekil 5.4 a) MgO-FeO (metalik demir temasında) ve b) MgO-Fe ₂ O ₃ (hava temasında) sistemlerinin faz diyagramları	61
Şekil 5.5 CaO-MgO-SiO ₂ sisteminin faz diyagramları	62
Şekil 5.6 CaO-MgO-Al ₂ O ₃ sisteminin faz diyagramı	64
Şekil 5.7 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sisteminin faz diyagramı	64
Şekil 5.8 CaO-MgO-SiO ₂ -Fe ₂ O ₃ sisteminin faz diyagramı	65
Şekil 6.1 Çalışmada kullanılan dolomitin mikroyapısı	69
Şekil 6.2 Ham dolomitin DTA analizi.....	71
Şekil 6.3 a) Hammaddenin X-ışını difraksiyon paterni, b) dolomit standart paterni ve c) kalsit standart paterni.....	72
Şekil 6.4 Sinterlemede kullanılan fırınlar (soldan sağa, DEÜ, TUHH).	74
Şekil 6.5 Görünür gözeneklilik ile kütle yoğunluğu ilişkisi.....	78
Şekil 6.6 Çalışmada kullanılan X-ışınları difraktometresi.	81
Şekil 6.7 1600 °C/2h’de sinterlenmiş A (katkısız) numunesinin difraksiyon paterni.....	81
Şekil 6.8 1600 °C/2h’de sinterlenmiş B (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	82
Şekil 6.9 1600 °C/2h’de sinterlenmiş C (% 1 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	82
Şekil 6.10 1600 °C/2h’de sinterlenmiş D (% 1.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon	

paterni	83
Şekil 6.11 1650 °C/2h’de sinterlenmiş E (katkısız) numunesinin difraksiyon paterni	83
Şekil 6.12 1700 °C/2h’de sinterlenmiş F (katkısız) numunesinin difraksiyon paterni.....	84
Şekil 6.13 1700 °C/2h’de sinterlenmiş G (% 1 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	84
Şekil 6.14 1650 °C/2h’de sinterlenmiş H (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	85
Şekil 6.15 1650 °C/4h’de sinterlenmiş I (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	85
Şekil 6.16 1650 °C/2h’de sinterlenmiş K (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	86
Şekil 6.17 1600 °C/4h’de sinterlenmiş L (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	86
Şekil 6.18 1650 °C/4h’de sinterlenmiş M (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	87
Şekil 6.19 1600 °C/6h’de sinterlenmiş N (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	87
Şekil 6.20 1600 °C/6h’de sinterlenmiş P (% 1.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	88
Şekil 6.21 1600 °C/4h’de sinterlenmiş R (% 1.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	88
Şekil 6.22 1600 °C/6h’de sinterlenmiş S (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	89
Şekil 6.23 1600 °C/6h’de sinterlenmiş T (% 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) numunesinin difraksiyon paterni	89
Şekil 6.24 Numune N (1600 °C/6h)200x	92
Şekil 6.25 Numune H (1650 °C/2h)200x	92
Şekil 6.26 Numune I (1650 °C/4h)200x.....	92

Şekil 6.27 Numune G (1700 °C/2h)200x	92
Şekil 6.28 Numune N (1600 °C/6h, %0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı); a)Transmisyon görüntüsü, b-e) Değişik analizör açıları ile alınmış polarize alan görüntüleri, 10x.....	93
Şekil 6.29 Numune L (1600 °C/4h, %0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) a-f) Değişik analizör açıları ile alınmış görüntüler, 4x	94
Şekil 6.30 Numune L (1600 °C/4h, %0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı) a-d) Değişik analizör açıları ile alınmış görüntüler, 10x	95
Şekil 6.31 1625 °C/2h de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri;	96
Şekil 6.32 1675 °C/2h de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri; a)Fe ₂ O ₃ (3) katkılı, b) SiO ₂ (6) katkılı ve c) katkısız (4)	97
Şekil 6.33 Katkısız numunelerin (A, E, F) geri saçılmış elektron (BSE) görüntüleri	99
Şekil 6.34 1600 °C de 2, 4 ve 6 saat sinterlenmiş %0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı B, L ve N numunelerinin parlatılmış ve dağlanmış konumda geri saçılmış elektron (BEI) görüntüleri.....	100
Şekil 6.35 1650 °C de 2 ve 4 saat sinterlenmiş %0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı H ve I numunelerinin parlatılmış ve dağlanmış konumda geri saçılmış elektron (BEI) görüntüleri.....	101
Şekil 6.36 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş % 1 Fe ₂ O ₃ katkılı G numunesinin parlatılmış ve dağlanmış geri saçılmış elektron (BEI) görüntüleri.....	102
Şekil 6.37 1600 °C de 6 saat sinterlenmiş %1.5 Fe ₂ O ₃ katkılı P numunesinin parlatılmış ve dağlanmış geri saçılmış elektron (BSE) görüntüleri.....	103
Şekil 6.38 1650 °C de 4 saat sinterlenmiş %1.5 Fe ₂ O ₃ katkılı R numunesinin parlatılmış ve dağlanmış geri saçılmış elektron (BSE) görüntüleri.....	103
Şekil 6.39 B numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.....	105
Şekil 6.40 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı, b) Açık gri/ beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.	105
Şekil 6.41 H numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.....	106
Şekil 6.42 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı; b) Açık gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı, c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.....	106
Şekil 6.43 I numunesi EDS analiz görüntüsü.....	108

Şekil 6.44 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı, bölgesinden alınan analiz diyagramı,	b) Açık gri faz c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.....	108
Şekil 6.45 G numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.....		110
Şekil 6.46 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı, bölgesinden alınan analiz diyagramı,	b) Açık gri faz c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.....	110
Şekil 6.47 P numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.		112
Şekil 6.48 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı, bölgesinden alınan analiz diyagramı,	b) Açık gri faz c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.....	112
Şekil 6.49 R numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.		114
Şekil 6.50 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı, bölgesinden alınan analiz diyagramı,	b) Açık gri faz c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.....	114
Şekil 7.1 Fe ₂ O ₃ katkısının kütle yoğunluğuna etkisi ; ABCD: 1600 °C/2h, EHX: 1650 °C/2h, OIR: 1600 °C/4h, UNP: 1600 °C/6h, FVG: 1700 °C/2h.		117
Şekil 7.2 Fe ₂ O ₃ katkısız numunelerde (A, E, F) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 2h		118
Şekil 7.3 % 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerde (B, H, V*) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 2h		118
Şekil 7.4 % 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerde (L, I, Y*) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 4 h.		119
Şekil 7.5 % 1 Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerde (C, X*, G) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 2 h		119
Şekil 7.6 % 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı 1600 °C sinterleme sıcaklığındaki numunelerin (BLN) kütle yoğunluğu – sinterleme zamanı eğrisi.		120
Şekil 7.7 % 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı 1650 °C sinterleme sıcaklığındaki numunelerin (HIZ*) kütle yoğunluğu – sinterleme zamanı eğrisi.		120
Şekil 7.8 Ham boyutu (0-3), (3-6) ve (6-10) mm olan numunelerin (S, N, T) 1600 °C/6h sinterleme koşulunda yoğunluk diyagramı		121

Şekil 7.9 Ham boyutu (0-3), (3-6) ve (6-10) mm olan numunelerin (K, H, M) 1650 °C/2h sinterleme koşulunda yoğunluk diyagramı	121
Şekil 7.10 Dolomitten doloma oluşumunda faz dönüşümleri ve oluşumları.	130
Şekil 7.11 Tane büyümesi - sinterleme sıcaklığı ilişkisi (numune kodları A, E ve F).....	133
Şekil 7.12 Tane büyümesi sinterleme zamanı ilişkisi (B ,L ve N)	133
Şekil 7.13 Kinetik üssün hesaplanması (B, L, N).....	135

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Türkiye dolomit yatakları ve rezervleri.....	5
Çizelge 2.2 Önemli interatomik mesafeler	7
Çizelge 2.3 Dolomitin Özellikleri	8
Çizelge 3.1 Çelik üretim tesislerinde kullanılan çeşitli refrakterlerin olumlu ve olumsuz yanlarının karşılaştırılması	14
Çizelge 3.2 Bazık ürünler için hammaddeler	15
Çizelge 3.3 Pişmiş dolomit briketlerin özellikleri	17
Çizelge 3.4 Pişmemiş dolomit briketlerinin özellikleri	17
Çizelge 4.1 Katı hal sinterleme mekanizmaları.....	28
Çizelge 4.2 MgO ve CaO tane büyüme parametreleri.....	33
Çizelge 4.3 Dolomit ve dolomit klinkerinin kimyasal bileşimi.....	43
Çizelge 4.4 Refrakter kaliteli sinter dolomit (dead-burned dolomit) özellikleri	45
Çizelge 4.5 Dead Burned dolomitlerin refrakter teknolojisinde uygulama alanları.....	45
Çizelge 4.6 Lafarge-Lime's Thrislington dolomit ve dolomanın tipik kimyasal bileşimleri...	46
Çizelge 4.7 BOF model curufun banyo bileşimi	46
Çizelge 4.8 Burnt dolomitin ergiyik curuf içinde çözülümü.....	49
Çizelge 5.1 CaO-MgO-SiO ₂ ötektiklerinin yaklaşık ergime sıcaklıkları	63
Çizelge 5.2 Dörtlü faz toplulukları	66
Çizelge 6.1 Ham dolomitin kimyasal analizi.....	70
Çizelge 6.2 Kuvarsın kimyasal analizi (% ağ.)	70
Çizelge 6.3 Hammaddenin elek analizi (%)	70
Çizelge 6.4 Ham dolomitteki mineralojik fazlar.	73

Çizelge 6.5 Ön sinterleme koşulları.	74
Çizelge 6.6 Sinterleme koşulları.....	75
Çizelge 6.7 Katkı malzemelerinin dolomitin sinterlenme kabiliyetine etkisi	76
Çizelge 6.8 Sinterlenen örneklerin kütle yoğunluğu (B) ve görünür gözeneklilikleri (P)	77
Çizelge 6.9 Katkı malzemelerinin dolomanın hidrasyon derecesine etkisi.....	79
Çizelge 6.10 Sinterleme sonrası elde edilen dolomaların hidrasyon dereceleri.	80
Çizelge 6.11 Sinterlenmiş numunelerin kimyasal analizleri	90
Çizelge 6.12 Dolomaların elek analizi	91
Çizelge 6.13 B numunesi faz analizi.	105
Çizelge 6.14 H numunesi faz analizi.	107
Çizelge 6.15 I numunesi faz analizi	109
Çizelge 6.16 G numunesi faz analizi.....	111
Çizelge 6.17 P numunesi faz analizi.....	113
Çizelge 6.18 R numunesi faz analizi.	115
Çizelge 7.1 A numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar	122
Çizelge 7.2 B numunesinde X-ışınları difraktometresi ile ile belirlenen fazlar.	122
Çizelge 7.3 C numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar	123
Çizelge 7.4 D numunesinde X-ışını difraktometresi ile ile belirlenen fazlar	123
Çizelge 7.5 E numunesinde X-ışını difraktometresi ile ile belirlenen fazlar.....	124
Çizelge 7.6 F numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.....	124
Çizelge 7.7 G numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.	125
Çizelge 7.8 H numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar	125

Çizelge 7.9 I numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.....	125
Çizelge 7.10 K numunesinin X-ışınları difraktometresi ile faz analizi.	126
Çizelge 7.11 M numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.	126
Çizelge 7.12 L numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.....	126
Çizelge 7.13 N numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.	127
Çizelge 7.14 P numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.....	127
Çizelge 7.15 R numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.	128
Çizelge 7.16 S numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.....	128
Çizelge 7.17 T numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar.....	128
Çizelge 7.18 Dolomaların X-ışını analizinde belirlenen fazlar ve yaklaşık miktarları	128
Çizelge 7.19 Periklas fazının (koyu gri) EDS analizi.....	130
Çizelge 7.20 Kireç fazının (açık gri) EDS analizi.....	130
Çizelge 7.21 Beyaz fazın EDS analizi.....	131
Çizelge 7.22 Katkısız 1600-1650-1700 0C/2h koşullarında sinterlenen numunelerde (numune kodları A, E ve F) MgO ve CaO tane boyutları (μm).....	132
Çizelge 7.23 % 0.5 Fe ₂ O ₃ katkılı 1600 0C/2-4-6 h koşullarında sinterlenen numunelerin (numune kodları B, L ve N) MgO ve CaO tane boyutları (μm).....	132

ÖNSÖZ

Bu çalışmada beni yönlendiren danışmanım Bölüm Öğretim Üyesi Prof. Dr. C.Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ'e çok teşekkür ederim. Çalışmanın başındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Cemalettin YAMAN'a teşekkür ederim. Çalışmanın bir bölümünün yapıldığı Almanya, Hamburg-Harburg Teknik Üniversitesi (TUHH) Öğretim Üyesi Prof. Dr. Heinz HÜBNER'e göstermiş olduğu yakın ilgi nedeniyle, ayrıca üniversite olanaklarından yararlanabilmem için yarattığı fırsattan ve yönlendirici katkılarından dolayı müteşekkirim. Prof. Dr. Heinz Hübner tezin gelişmesinde ve olgunlaşmasında önemli bir rol oynamıştır. Kocaeli Üniversitesi (KOU) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Şadi KARAGÖZ'e önemli katkı ve yönlendirmeleri nedeniyle minnet duygularımı dile getiriyorum.

Konya Selçuklu Magnezit-Krom Tuğla Sanayi AŞ Genel Müdürü Dr. Ramazan H.ÖZŞAHİN ile aynı firmanın Araştırma Planlama Kalite Kontrol Müdürü Uğur KOCA'ya çalışma sürecinde gösterdikleri iyi niyet, sundukları imkanlar ve yarattıkları tartışma ortamları için minnettarım.

Bu çalışmanın gerçekleşebilmesi için verdikleri destek ve anlayışları için Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU ve Malzeme Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ahmet TOPUZ'a özel teşekkürlerimi sunarım.

İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) Kimya-Metalurji Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ö.Serdar ÖZGEN'in, Dokuz Eylül Üniversitesi (DEU) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. İ.Akın ALTUN'un iyi niyetli yönlendirmeleri ve İTÜ Maden Fakültesi Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Sezai KIRIKOĞLU'nun, Prof. Dr. Bektaş UZ'un, Doç. Dr. Fahri ESENLİ'nin ve Öğr.Gör. Dr. Vecihi GÜRKAN'ın yardımları için teşekkür ederim.

Çalışma sürecinde manevi desteğini esirgemeyen YTÜ'den çalışma arkadaşım ve canım kardeşim Arş.Gör. Deniz TOPLU UZUNSOY, Arş.Gör. Pınar EŞİZ ve Yük.Müh. Mustafa İLHAN ile KOÜ'den Ersoy ERİŞİR'in katkıları benim için unutulmaz bir konumdadır. Ayrıca Almanya'da bulunduğum süreçte TUHH doktora öğrencileri S. ANANTHAKUMAR ile Ute WASSMUTH bana büyük destek vermişlerdir.

Son olarak çalışmalarımda bana en büyük desteği veren anneme ve büyük bir sabırla annesinin kendine vakit ayırmasını bekleyen canım oğluma sonsuz teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada Konya/Sille-Ecmel ocağından alınan dolomitin sinterlenebilirliği araştırılmıştır. Malzemenin diferansiyel termal analizi (DTA) ve X-ışın difraksiyon analizi (XRD) yapılarak çok az miktarda kalsit içeren dolomit olduğu tesbit edilmiştir. Hammaddenin ince kesiti alınarak oldukça homojen dağılımlı olduğu ve tane boyutunun da sinterlenmeye uygun olduğu saptanmıştır. Yapılan ön çalışmada sinterlemeye olumlu etkisi olacağı düşünülerek hammaddeye -45µm boyutlu kuvars (% 99 SiO₂ içeren) ve demir oksit (% 98.66 Fe₂O₃ içeren) tozları katılmış, ancak kuvarsın hidratasyona karşı direnci zayıflatmasından dolayı yalnız Fe₂O₃ katkısının etkisi araştırılmıştır.

Araştırmada iki grup olarak katkısız ve Fe₂O₃ katkılı toz karışımları kullanılarak, değişik katkı oranlarının (% 0.5, 1, 1.5), sinterleme sıcaklıklarının (1600 °C, 1650 °C, 1700 °C) ve sinterleme zamanlarının (2s, 4s, 6s) etkileri incelenmiştir. Çeşitli granül boyutu aralığında çalışılmış olup (0-3mm, 3-6mm, 6-10mm) ağırlık 3-6 mm aralığı özellikle seçilmiştir.

Katkı malzemesinin granül dolomitin yüzeyine yapışmasını sağlamak amacıyla malzemelerin karıştırma işlemi, az miktarda saf su kullanılarak yapılmış ve karışım etüvde kurutulduktan sonra sinterleme yapılmıştır.

Sinterlenen dolomitlerin (doloma) kütle yoğunluğu, görünür gözenekliliği, hidratasyon dereceleri bulunmuş ve değişik sinterlenme koşullarındaki farklılıklar incelenmiştir.

Mikroyapısal karakterizasyonun belirlenmesi için değişik görüntüleme ve analitik teknikleri kullanılmıştır. Işık mikroskopisi (ince kesit polarizasyon ve refleksiyon modunda aydınlık alan görüntüleme) ve tarama elektron mikroskopisi (geri saçılmış ve ikincil elektronlarla materyal kontrast ve dağlama ile topografik kontrast) ile fazlar saptanmaya çalışılmıştır. X-ışınları difraksiyonu ile fazların niteliği ve niceliği yaklaşık olarak belirlenmiştir. Sinterleme sonrası fazların element bileşimleri enerji dispersif x-ışınları analizi ile belirlenmiştir.

Dolomit hammaddesine yapılan demir oksit katkısıyla dolomitin sinterleme sıcaklığı düşürülmüş, oluşan sıvı faz sayesinde yoğunlaşması artırılmıştır. Oluşan yeni fazların, tane yüzeylerini iyi bir şekilde ıslatmasıyla hidratasyon etkisindeki yüzey alanı azaltılarak hidratasyon direncinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, yerli dolomaya demir oksit katkısı yapılarak sinterlem işleminin daha düşük sıcaklıklarda, daha kısa zamanda yapılması amaçlanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda yerli dolomitler, özellikle temiz çelik üretimi işlemleri için uygun özellikte refrakterlerin üretiminde kullanılacak ve ekonomiye olumlu bir katkı elde edilebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Dolomit, doloma, sinterlenebilirlik, likid faz, demir oksit.

ABSTRACT

A study was pursued in order to explore the sintering of dolomite extracted from a mine in Konya-Sille-Ecmel. The differential thermal analysis (DTA) and x-ray diffraction analysis (XRD) material showed that the material was dolomite with very low levels of calcite. An examination of the cross-section of the raw material showed that the material was homogeneous that its particle size was acceptable for the sintering process. During the preliminary study, the raw material was mixed with $-45\text{ }\mu\text{m}$ sized quartz (with 99% SiO_2 content) and iron scale (with 98.66% Fe_2O_3 content). However, due to the additional effect which quartz has on weakening of doloma hydration further experimentation was only pursued with iron oxide addition.

The study was continued by experimenting with powders either having no additional material or containing certain levels of iron oxide (0.5wt%, 1wt%, 1.5wt%) at different temperatures (1600° , 1650° , 1700°C) for different time-periods (2, 4, 6h). Different granule sizes (0-3, 3-6, 6-10 mm) are studied with a special focus on the 3-6 mm interval.

The mixing of the raw material was accomplished by adding some pure water in order to facilitate the adherence of the additive to the dolomite granules, and the sintering was realized after drying in the oven.

The mass concentration, the perceivable porousness, and the hydration levels of the sintered dolomite were examined, and differences in various sintering conditions were determined.

In terms of microstructural characterisation, different imaging and analytical techniques were used. Optical microscopy (thin cross-section polarisation and bright area reflexion mode imaging) and electron microcope scanning (material contrast and topographic contrast through etching with back-scattered and secondary electrons) were used in order to try to determine phases at different resolutions and characteristics. X-ray diffraction was highly useful in determining qualitative and approximate quantitative characteristics of the phases. The post-sintering chemistry of the phases were examined through energy dispersive X-ray spectrometry.

The temperature needed for the sintering of the raw dolomite was decreased through the addition of a certain levels of iron oxide, and its concentration was drastically increased due to the formation of liquid phase. It was also seen that the phases soaked on the surfaces very well, resulting in a smaller effective areas and a higher resistance to hydration. This study has shown that the usage of a level of iron oxide that would not increase corrosion enables the sintering process to be carried out at lower temperatures in shorter time. This would affect the usage of local doloma positively. The study results in the thought that this material could as well replace the doloma currently being imported, thus offering great benefits to the refractory industry of our country and to the steel industry due to its clean steel output.

Keywords: Dolomite, doloma, sinterability, liquid phase, iron oxide.

1. GİRİŞ

Kimyasal bileşimi $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olan dolomit ikili karbonat bileşiği olup CaO 'ın yerini kısmen veya tamamen MgO 'ın alması ile oluşmaktadır. Dolomitin özgül ağırlığı bileşimine bağlı olarak $2.71\text{-}2.90 \text{ g/cm}^3$, sertliği ise Mohs skalasına göre 3.4-4 arasında değişmektedir. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası $1924\text{-}2495 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındadır. İçerdiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. Rombohedral kristal kafes yapısına sahip olan dolomit kimyasal bileşiminde % 30.4 CaO , % 21.8 MgO ve % 47.8 CO_2 içerir. Kompozisyonda empürite olarak silikat, feldspat ve opak mineralleri görülür (Chester, 1973).

Çelik üretim teknolojisindeki gelişmeler ile birlikte, bazik refrakterler, dolomit, magnezit ve krom magnezit kullanımı giderek artan bir yaygınlık kazanmıştır. Örneğin dolomit refrakterler çelik potalarında, AOC*, VOD* ve VAD* kanallarında, BOF* ve çimento fırınlarında astar malzemesi şeklinde uygulanır.

Bazik refrakterlerle fosfor ve kükürt açısından daha temiz çelik üretmek mümkün olmaktadır. Refrakterden kaynaklanan yeniden oksitlenme ve kükürt giderimi çeliğin oksitler ve sülfidler açısından temizlik düzeyini belirlemektedir. CaO ve MgO termodinamik olarak en kararlı ve çeliğe oksijen verme potansiyeli en düşük oksitlerdir. Çalışmalar (Criado vd., 1990; Schmidt-Whitley, 1990; Çapar, 1998; Yaowu, 2002) doğrudan çelik banyosuna oksijen veren refrakterlerin kükürt giderme açısından uygun olmadıklarını göstermektedir. Silika ve alumina refrakterler, kükürt gidermedeki yetersizlikleri bir yana, curuftan metale kükürt transferine bile neden olabilmektedir. Oksijen ve kükürt gidermedeki üstünlüklerine ek olarak dolomit refrakterler, ikincil metalurjik işlemler olan CaSi ve CaC_2 enjeksiyonu uygulamalarında ve deoksidasyon malzemesi kullanımında yüksek malzeme verimi sağlamaktadırlar.

Dolomit Türkiye'de bol miktarda bulunan, işletme güçlükleri olmayan ve açık işletme yöntemi ile kolaylıkla üretilen bir mineraldir. Üretim ve kullanıma hazırlama işlemi ekonomiktir. Türkiye'de bulunan dolomitler refrakter endüstrisinde uygulanabilir nitelikte olup genellikle demir içerikleri düşüktür (Güney, 1999).

Dolomit tuğla üretiminde kullanılan malzeme, $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ oranı yaklaşık 1 olan ham

*AOC = Arc oxygen converter (Ark oksijen konverteri); VOD = Vacuum oxygen degasser (Potada vakum oksijen dekarburizasyonu); VAD = Vacuum arc degasser (Vakum-Argon atmosferinde gaz giderme); BOF = Basic oxygen furnace (bazik oksijen fırını).

dolomitten hazırlanır. Çok düşük oranda düşük ergime noktalı bileşik oluşturan oksitleri içeren ham dolomit döner fırınlarda 1950-2000 °C sıcaklıklarda pişirilir. Bu derece yüksek pişirme sıcaklığı pişmiş klinkerin uzun süreli stokta sorunsuz beklemesi açısından çok kritiktir. Ayrıca bu pişirme işlemi sonunda, tuğla üretimi için gerekli olan yüksek yoğunluk ve düşük porozite de elde edilir. Pişirilen klinker, tuğla yapımı için gerekli optimum boyutları elde etmek üzere kırma ve öğütme işleminden geçirilir.

Dolomit tuğlalar temel olarak iki ana kategoride değerlendirilir; seramik/direkt bağlı kaliteler ve zift/reçine bağlı temperlenmiş kaliteler.

İlk grupta özel bağlayıcılar ile karıştırılarak hazırlanan harman preslenir, $T > 1575$ °C sıcaklıkta tünel fırında pişirilir ve direkt bağ oluşumu sağlanır. Bu tür dolomit tuğla üretimi temperlenmiş tuğla üretiminden tümü ile farklı ve pahalı bir yöntemdir. Seramik bağlı dolomit tuğlalar çeliğin karbon kapmaması için karbonsuz refrakter kullanımının gerekli olduğu ikincil metalurjik işlem ünitelerinde kullanılır. Hidratasyon direnci yüksek olan bu malzeme pahalıdır.

İkinci grup, yani zift bağlı ve reçine bağlı tuğlalar, temperleme işlemi sonucunda elde edilen kalıcı karbon nedeni ile C bağlı tuğlalar olarak da adlandırılır. Bu tuğlalar, presleme sonrası kontrollü atmosfer koşullarında 180-350 °C sıcaklıklarda temperlenir, mukavemet ve hidratasyona karşı direnç sağlanır. Pota ön ısıtma sürecinde 600 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda bağlayıcının koklaşması ile güçlü C bağı oluşur. Bağlayıcı olarak kömür katranı veya fenol resinler kullanılır. Grafit veya C kullanılması curuflaşma direncini artırır. Grafitin curufa karşı ıslatmazlık özelliğine sahip olması nedeniyle malzemenin curuf atağına karşı dayanımı artar. Ayrıca yine grafit katkısı ile curufun FeO komponenti redüklenir ve örneğin magnezit esaslı malzemelerde yüzeyde magnezyawüstit tabakası oluşturarak curufa karşı direnç artırılır

Curuf korozyonu, basit olarak curufun refrakter bileşimlerini çözebilme ve çözeltiye alabilme kapasitesine ve refrakter bileşimlerinin de çözeltiye girme hızına bağlıdır. Birçok dolomit refrakterde MgO bileşimi CaO' den oluşan matrisin içine gömülmüştür, bu nedenle ağırlıklı olarak CaO bileşimi curuf ile temas halindedir. Bunun sonucu olarak curufun CaO açısından doygunluğu, dolomit refrakterler için birincil özelliktir. Curufun MgO açısından doygunluğunun sağlanması Al_2O_3 miktarına ve curufun CaO/SiO₂ oranına, yani bazikliğine bağlıdır (Antonov vd., 1996).

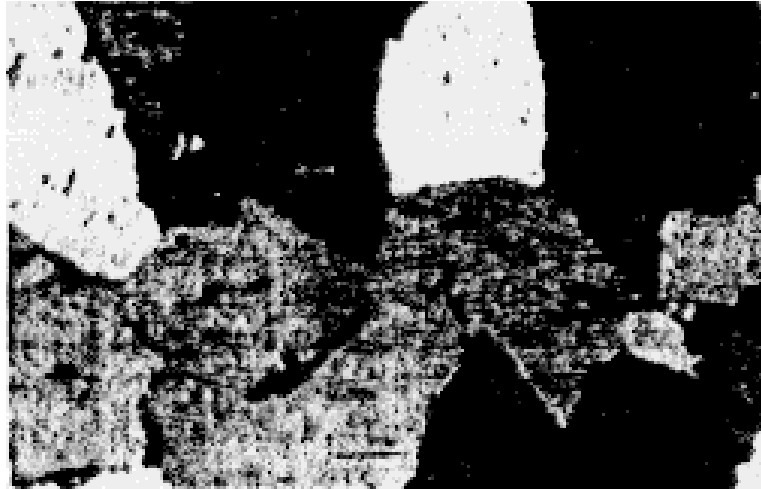
2. DOLOMİT CEVHERİ ve OLUŞUMU

2.1 Dolomitin Tanımı

Dolomitin kalsitten ayrı özellikte bir mineral olduğu ilk kez 1791 Fransız jeolog Dolomieu Sylusion tarafından belirlenmiş ve daha sonra bu isimle adlandırılmıştır. Kimyasal bileşiminin $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 'dan meydana geldiği 1891 yılında Retgers tarafından belirlenmiştir (Chester, 1973). $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olarak kimyasal kompozisyonunda bir çift karbonat bileşiği içeren dolomit, kireçtaşlarından CaO 'ın yerini kısmen veya tamamen MgO 'ın alması ile oluşmaktadır. $\text{CaO/MgO}=1$ olduğunda bu tür dolomitin kireçtaşının bozunması ile oluştuğu söylenebilir. Bu yüzden bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkisi olup, yanarda ve düşeyde daima kireçtaşları ile geçişlidir. Bünyedeki kalsit ve dolomit oranlarına göre bazı araştırmacılar tarafından aşağıda verildiği gibi sınıflandırılmaktadır (Kužvart 1984; Güney, 1999):

- | | |
|--|---------------------|
| • %10'dan az kalsit, %90'dan fazla dolomit | dolomit |
| • %10-50 kalsit, %50-90 dolomit | kalkerli dolomit |
| • %50-90 kalsit, %10-50 dolomit | dolomitik kireçtaşı |
| • %90-95 kalsit, %5-10 dolomit | Mg'lu kireçtaşı |
| • %95'den fazla kalsit, %5'den az dolomit | kireçtaşı |

Dolomit yapısına bir örnek Şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Safsızlık oranı az ham dolomit (Obst ve Münchberg, 1979)

2.2 Dolomitin Oluşumu

Dolomit kalsiyum karbonat içermesi nedeniyle yer altında bulunan çözeltiler yardımıyla kaba kristalli dolomit kütleleri şeklini almaktadır. $MgCO_3$ ve $CaCO_3$ yanında SiO_2 ve sülfidler de dolomit yataklarında bulunabilmektedir. Karbonatlı kayalar içinde ayrıca kil mineralleri bulunmaktadır. Kil mineraller esas olarak kaolinit, illit, klorit, smektit veya bunların karışımından oluşmakta ve kayalar içerisinde dissemine veya tabakalı halde bulunabilmektedir. Kilin temel moleküler yapısı silika tetrahedrali (bir silika ve dört oksijen atomu) ve alüminyum ve/veya magnezyum oktahedrali (alüminyum veya magnezyum atomu ve altı hidroksil iyonu) şeklindedir (Güney, 1999).

Dolomit tortulanma yoluyla oluşmuş tüm karbonat katmanlarında görülebilir. Dolomit, yapısal olarak iki bölüme ayrılır ve birincil ve ikincil dolomit olarak isimlendirilir (Bosse vd., 1986). Az tortu içeren dolomitler birincil dolomitlerdir. Bu dolomitler buharlaşma sonucu kalan tortularla birleşerek oluşmuştur. İkincil dolomitler ise metasomatik olaylarla, aragonit ve kalsit içeren kireçtaşlarının magnezyum bileşikleriyle birleşmesi sonucu oluşmuştur. Bu tip dolomitlerin sinterlenebilirliği yüksektir ve refrakter endüstrisinde kullanılır. Eğer dolomit içeren kireç çamurunun çökmesinden kısa bir süre sonra dolomit oluşumu görülürse, bu yosun kalıntılarının süreci hızlandığına belirtisidir. Kireçtaşından oluşan ikincil dolomit, oluşumu açısından yine iki gruba ayrılır:

İlk grupta kireçtaşı içeren çözeltiler çeşitli nedenlerle dolomit olarak tortulaşır. Diğerinde ise, magnezyum içeren çözeltiler oluşmuş kireçtaşını dolomite dönüştürür. İkincil dolomit çok daha sık rastlanan bir oluşumdur. Burada önemli olan durum, oluşan kalsiyum karbonatın kalsit veya aragonit olmasıdır, çünkü bunların oluşturduğu dolomit farklıdır. Kireçtaşının dolomitleşmesi için gerekli olan Mg deniz suyunda vardır, fakat bunun dolomite nasıl dönüştüğü tam anlamıyla açıklanmamıştır. Yapılan araştırmalar (Dürüş, 1988) Ca/Mg oranının belli bir değer alabilmesi için normal sıcaklıkta en önemli etkenin süre olduğunu göstermiştir.

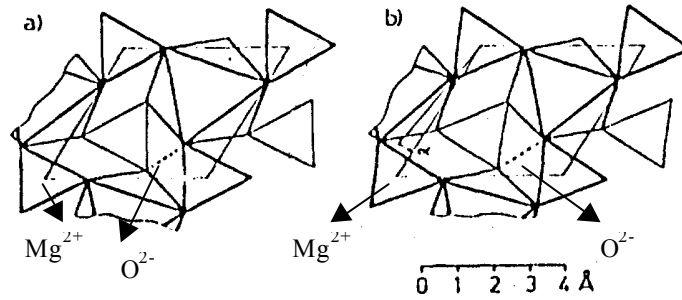
Çizelge 2.1 de Türkiye'deki dolomit yatakları ve rezervleri verilmektedir (DPT VII. beş yıllık kalkınma planı, 1995). Görüldüğü gibi Türkiye dolomit hammadde rezervleri açısından zengin bir konumdadır.

Çizelge 2.1 Türkiye dolomit yatakları ve rezervleri
(DPT VII. Beş yıllık kalkınma planı, 1995)

Bölge	MgO (% ağı.)	Rezerv (x10 ³ ton)
Kırklareli-Dereli	18-21	10.920 (görünür+muhtemel)
Malatya-Hekimhan-Zorbehan	20-21	122 (görünür)
Zonguldak-Alaplı-Ormanlı	16-20	393 (muhtemel)
Zonguldak-Eflani		95 (görünür+muhtemel)
Zonguldak-Devrek		20 (görünür+muhtemel)
Marmara Adası	20-21	40 (görünür+muhtemel)
Hatay-Harbiye	19	880 (görünür+muhtemel)
Gaziantep-Fevzipaşa	18	
İçel-Gülnar-Aydıncık	19-20	
İçel-Kurudere		
Konya-Yunak-Kocayazı		10 (muhtemel)
İzmir-Karaburun-Çeşme	20-21	684.000 (görünür+muhtemel)
İzmir-Torbalı-Cumaovası	17-21	7.919 (görünür+muhtemel+mümkün)
Antalya-Akseki	19-20	500 (görünür+muhtemel)
İstanbul-Şile		9.932 (görünür+muhtemel)
Kocaeli-Gebze		621.455 (görünür+muhtemel)
Çankırı-Eskipazar-Sofular	18-21	236.250 (görünür+muhtemel)
Bartın-Kurucaşile	15-21	335.000 (görünür+muhtemel)
Hatay-Payas	20	24.500
Antalya(Komdullak)		50.000
Aydın-Karataş		200.000
Bursa-Köybaşı		5.000
Eskişehir-Kaşhöyük		3.000
Gümüşhane-Spelea deresi		1.000.000
Zonguldak-Balıkışık		4.000

2.3. Dolomitin Kristal Yapısı ve Kimyası

Tipik $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ yapısı Şekil 2.2 de sunulmuştur. Magnezyum karbonatlarda önemli interatomik mesafeler $\text{Mg-O}=2.102 \text{ \AA}$, $\text{C-O}=1.285 \text{ \AA}$ dır. Yaygın karbonatların bilinen X ışınları kristalografisine göre karbonatlar yapılarında CO_3^{2-} anyonu bulundurulur (kalsit ve dolomit; Bragg, 1914). Bütün karbonatlarda olduğu gibi bir C atomu, etrafındaki üç oksijen atomu ile bir üçgen oluşturur. Kalsit tipi bileşiklerde bu üçgen eşkenardır ve C atomu ağırlık merkezindedir. Bu grubun katyonları arasındaki bağlar iyonik, karbon-oksijen bağları ise kovalenttir. Karbonat gruplar (001) düzlemine genellikle paraleldir.



Şekil 2.2 Magnezit ve dolomitin $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ yapısı (Zemann, 1989);
a) Magnezit ve b) dolomit. Kesikli çizgi en kısa O-O bağını verir

Dolomitin kafes yapısı kalsite yakındır, yalnız Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları eksen boyunca değişerek dizildikleri için simetri azalmıştır. Ca-O aralığı dolomitte $0.88 \text{ \AA}$, kalsitte ise $1.10 \text{ \AA}$ dir. Bütün yaygın kalsit tip karbonatlarda O-O bağı interpolihedral (= van der Walls) dir. Dolomit yapısının önemli karakteristikleri şunlardır (Zemann, 1989):

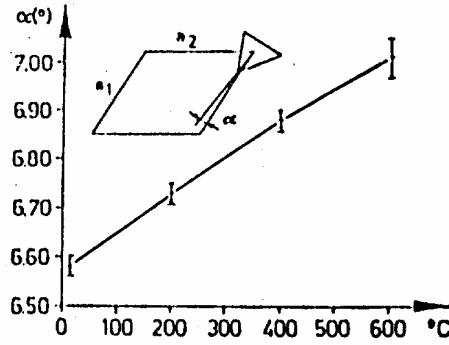
- Mg-O bağı magnezitten biraz daha kısadır (Çizelge 2.2). Karşıt Ca-O bağı da kalsite benzetilir.
- Oktahedron MgO_6 ve CaO_6 magnezit ve kalsitten biraz daha küçüktür.
- Interpolihedral O-O mesafesi dolomitte magnezite göre daha uzundur.

Çizelge 2.2 Önemli interatomik uzaklıklar (oda sıcaklığı)

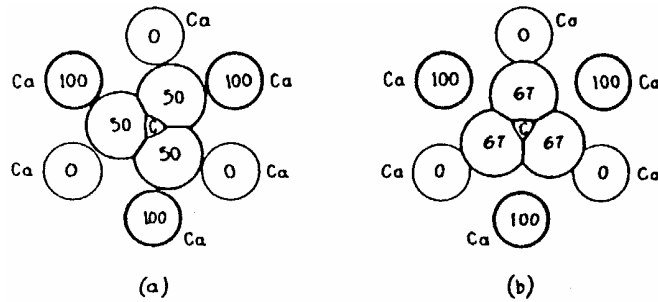
$d_1 = (001)$ düzlemine paralel eğri yüzey MeO_6 oktahedron O-O kenarı; $d_2 = (001)$ düzlemine paralel MeO_6 oktahedron kenarı; $d_3 =$ en kısa interpolihedral aralığı (Effenberger vd., 1981)

	C-O (Å)	Me-O (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)
MgCO_3	1.2852	2.1018	3.0188	2.9252	1.8485
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1.2853	2.0877	2.9940	2.9103	2.9966
CaCO_3	1.2815	2.3598	3.4107	3.2623	3.1883

600°C'tan yukarı sıcaklıklarda düzenli dolomit kristal yapısı değişir. Sıcaklıkla birlikte Ca-O bağının uzunluğu Mg-O bağına göre daha fazla artar. Şekil 2.3'de dolomitte α rotasyon üçgeninin değişimi görülmektedir.

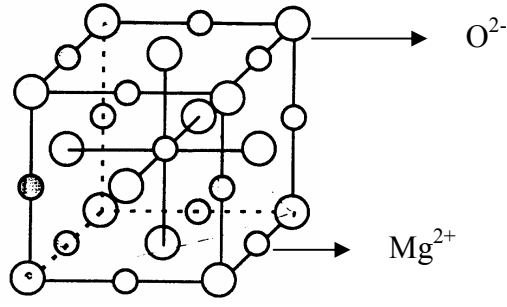


Şekil 2.3 Dolomitte sıcaklıkla birlikte α rotasyon üçgeninin değişimi (Reeder ve Markgraf, 1989)



Şekil 2.4 Kalsiyum karbonatların yapısı (a) Kalsit, b) Aragonit (Searle ve Grimshaw, 1960)

Şekil 2.4'de her ikisinin de kimyasal formülü CaCO_3 olan kalsit ve aragonitin yapısı, Şekil 2.5'de ise MgO kristal yapısı sunulmuştur.



Şekil 2.5 MgO kristal yapısı (Hübner, 1999)

2.3 Dolomitin Özellikleri

Çizelge 2.3’de bazı dolomit/doloma özellikleri verilmiştir. Dolomitin rengi grimsi beyazdır. Bazen sarımsı, kahverengimsi, yeşilimsi hatta siyahtır. Rengini içindeki organik maddelerden alır (Chester, 1973). Dolomit üçgen CO_3^{2-} iyonu gruplarının Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ile birleşerek Ca/Mg oranının 1/1 olacak şekilde oluşturduğu bir mineraldir. X-ışınları analizinde bu katyonlar yansımaya neden olmaktadır.

Dolomitin molekül ağırlığı 184, Mohs skalasına göre sertliği 3.5-4.5, ergime noktası 2500 °C dir (Singer ve Singer, 1964).

Çizelge 2.3 Dolomitin Özellikleri (Nishikawa, 1984)

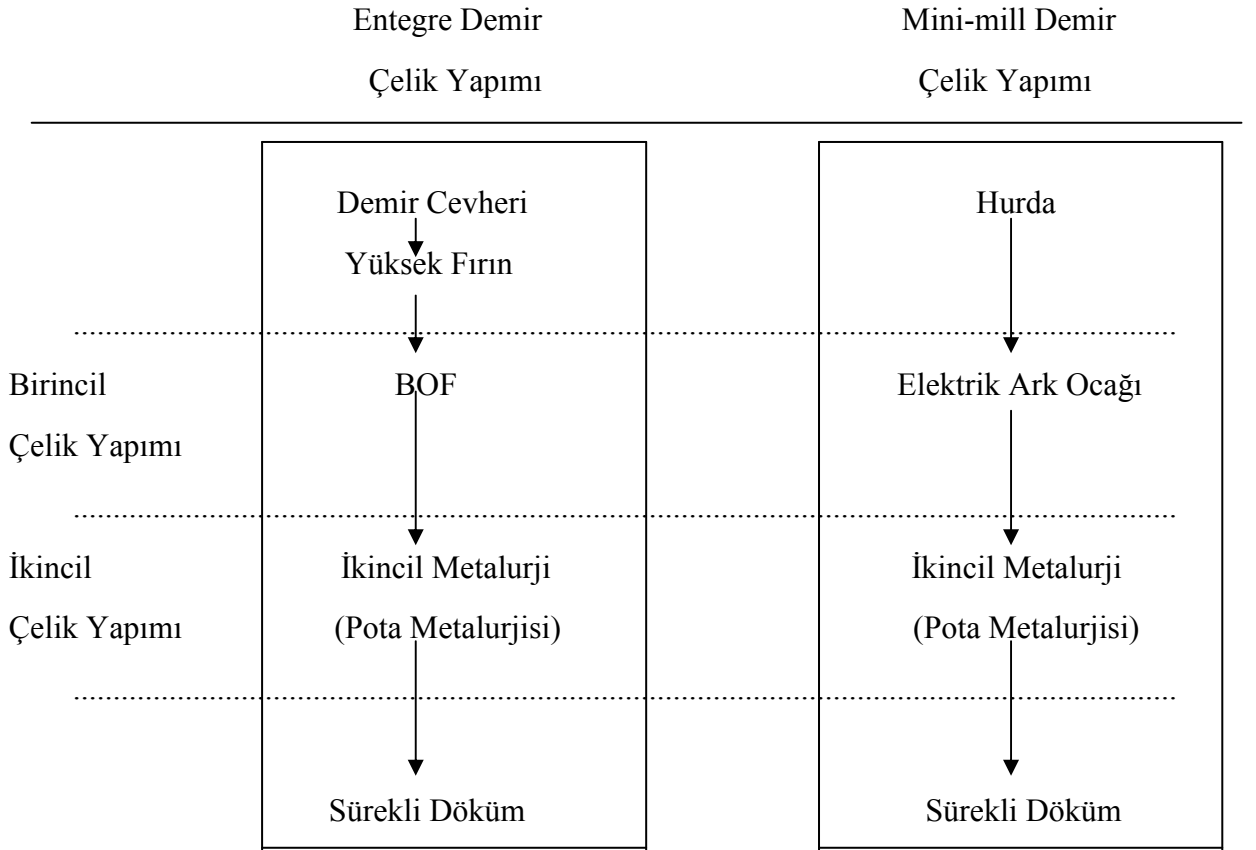
Kimyasal formül		$CaCO_3.MgCO_3$
Kimyasal bileşim (%)	CaO	30.4
	MgO	21.9
	CO_2	47.7
Kristal sistem		Rombohedral
Kafes sabiti	a (Å)	6.00
	A	47° 32'
Yoğunluk (g/cm^3)		2.80~2.90
Kalsinasyon sıcaklığı		$MgCO_3 \rightarrow MgO$ 700~800 °C
		$CaCO_3 \rightarrow CaO$ 800~900 °C

3. ÇELİK POTALARI VE BU POTALARDA KULLANILAN BAZİK REFRAKTERLER

3.1 Pota Metalurjisi (İkincil Metalurji)

3.1.1 Pota Metalurjisinin Önemi

Son 40 yıldır özel çelik üretiminde olduğu kadar kütle çelik üretimi için de ikincil metalurjinin çok önemli olduğu anlaşılmıştır. İkincil metalurji, ergitme ünitesinin yanısıra çok önemli kalite iyileştirmeleri de sağlar. Bu nedenle bugün çelik üretiminin yapıldığı tüm işletmelerde ister entegre (hammaddesi cevher bazlı) olsun, isterse mini mill (hammaddesi hurda bazlı) olsun kalite, üretim ve ekonomi açısından sağladığı çeşitli yararlar nedeniyle bir pota metalurjisi (ikincil metalurji) prosesi kullanılmaktadır. Seçilen çelik üretim tipine bağlı olarak birincil ergitme ünitesinde (konverterler veya ark ocakları) karbon, fosfor, kükürt giderme gibi arıtma işlemleri yeterli ölçüde yapılmamakta ve gerekli olan tasfiye ve iyileştirme işlemleri pota metalurjisinde gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.1 de demir-çelik üretim şemasında ikincil metalurjinin yeri gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Demir-Çelik üretimi (Çapar, 1998)

Fırında kısmen arıtma işlemine tabi tutulan çelik potaya dökülmekte ve potada çeşitli ikincil metalurjik işlemlerle tasfiye edilmektedir (Çapar, 1998)

Demir-çelik üretim prosesleri içinde redükleyici ortamda bazik curufla en iyi kükürt giderme verimi yüksek fırında sağlanmaktadır. Ancak bu yöntemle çalışmanın refrakter ve kok tüketimi yanında şarjdaki alkalilerin problemlere yol açması nedeniyle yüksek fırında olabildiğince asidik curufla çalışıp kükürdü yüksek fırın dışında pota metalurjisi yöntemleriyle gidermek daha ekonomik olmaktadır. Yüksek fırın dışında en önemli pota metalurjisi işlemi, sıcak metalde kükürt, fosfor, silisyum giderme işlemidir (Dikeç, 1991).

İkincil metalurji işlemlerinden beklenen metalurjik yararların sağlanabilmesi için aşağıdaki ön şartların yerine getirilmesi esastır:

- Fırından potaya curufun kaçmasının engellenmesi
- Eğer potaya curuf kaçmışsa curufun Ca-Aluminat bazlı sentetik curuf yapıcılar ile giderilmesi veya CaC_2 ile redüklenmesi
- Pota astarlarında alumina ve/veya MgO esaslı malzemelerin kullanılması
- Çeliğin havayla temasının önlenmesi, reoksidasyon için kapak ve/veya sentetik pota örtü tozlarının kullanılması

İkincil metalurjinin sağladığı avantajlar aşağıda verilmiştir:

- Ön ergitme birimlerinde,
 - Dekarburizasyon
 - Kükürt giderme
 - Kompozisyon ayarı

İşlemleri azaldığından ön ergitme ve birincil rafinasyon ünitesi rahatlar ve üretim artışı sağlanır.

- Kalite artışı sağlar.
- Kimyasal kompozisyonun dar limitler içerisinde ayarlanabilmesine imkan sağlar.
- Sıcaklığın dar limitler içerisinde ayarlanabilmesi imkanı sağlar.
- Fırın ile döküm ünitesi arasında düzenleyicilik (buffer) görevi yapar.

- Yüksek alaşım verimi nedeniyle alaşım malzemelerinden tasarruf sağlar.

3.1.2 İkincil Metalurji İstasyonlarındaki Metalurjik Uygulamalar

Bu bölümde ilgili bazı uygulamalar nedenleri ve uygulama koşullarıyla verilmiştir:

- Kalıntıların şekil kontrolü ve kükürt giderme:

Kalıntıların çeliğin mekanik özelliği üzerinde önemli etkisi vardır. Özellikle sülfid kalıntıları mekanik özellikleri olumsuz şekilde etkiler. Sülfidler haddeleme sırasında uzarlar ve haddeleme yönüne dik olan yöndeki mekanik değerleri olumsuz şekillerde etkilerler. Eğer çelik yapımı sırasında Ca enjeksiyonu aracılığıyla sülfid kalıntıları küresel hale getirilirse, haddeleme sonrasında enine ve boyuna yöndeki mekanik özellikler aynı olur. Yaygın olarak kalsiyum kullanılmasına karşın, nadir olarak Mg ve Zr katkıları da bu amaç için kullanılmaktadır.

- Dekarburizasyon:

1 atmosfer basınç altında sıvı çelikte çözülmüş olarak bulunan karbon ve oksijen 0.025 % C seviyesinde dengededir, yani atmosferik basınç altında daha düşük karbon seviyelerine inmek mümkün değildir. Ancak, çelik deokside edilmeden önce vakum altında işleme tabi tutulursa, $C+O = CO$ reaksiyonu suni şekilde oluşturulur ve bu şekilde ($6.614 \cdot 10^{-4} \text{ atm'de}$) 15-20 ppm karbon değerlerine inmek mümkün olur.

- Deoksidasyon:

Normalde fırından döküm sırasında deokside edilen çeliklerdeki alüminyum ile deoksidasyon verimi % 40-50 civarındadır. Halbuki vakum altında yapılan deoksidasyon işlemi ile çeliğin içerisindeki oksijenin bir kısmı karbon ile giderilir. Alüminyum ile deokside edilecek oksijen miktarı azaldığı için daha az alüminyum kullanılır. Ayrıca curufsuz ortamda deoksidasyon yapıldığı için alüminyum verimi de % 65 mertebesine çıkar.

- Hidrojen giderimi:

Çelik içerisinde çözülmüş halde bulunan hidrojen, kılcal iç çatlakların oluşmasına ve oluşmuşların büyümesine neden olur. Özellikle alaşımlı çelik uygulamalarında hidrojen giderimi yapılmalıdır. Bu işlem için vakum uygulaması şarttır.

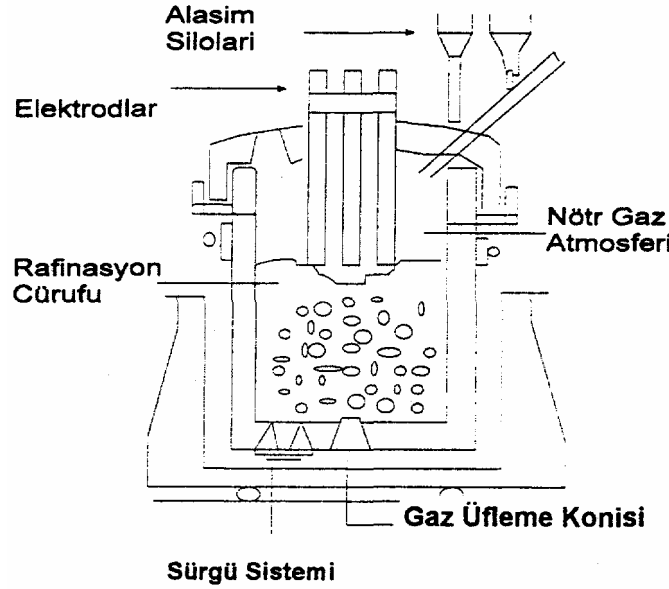
- Çeliğin kimyasal bileşiminin limitler içerisinde ayarlanması:

Kısalan proses süresi ve işlem adımlarına bağlı olarak çeliğin kimyasal değerlerini birincil

ergitme ünitesinde yapılacak düzeltmelerle uygun aralıklarda ayarlamak çok güç hale gelmiştir. Bu nedenle potada ilave teknikleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle alaşım malzemeleri arzu edilen sırada ve şekilde katılarak yüksek alaşım verimleri elde edilebilmektedir.

- Sıcaklık kontrolü ve senkronizasyon:

Sürekli dökümlerde dökümün sürekliliği açısından ikincil metalurji tesisinden beklenenler esas olarak, homojen olarak dağılmış, uygun sıcaklıkta ve tam zamanında potanın sürekli dökümlerde bulundurulmasıdır. Fırından dökülen çeliğin sıcaklık ayarı, Şekil 3.2 de gösterilen pota metalurji istasyonlarında ark yoluyla veya Al ve/veya FeS'ün oksijen ile olan kimyasal reaksiyonları sonucunda oluşan ekzotermik enerjiyle yapılır. Bu sayede fırın ile döküm ünitesi arasındaki döküm senkronizasyonu sağlanmış olur (Çapar, 1998).



Şekil 3.2 Pota fırını (Dikeç, 1991)

3.2 Çelik Potaların Gelişimi ve Refrakter Seçimi

Çelik üretim yöntemlerinin çeşitli nedenlerle evrime uğraması sonucunda kullanılan potaların çalışma şartları ve dolayısıyla refrakter çeşitleri de değişmiştir (Çapar, 1998).

Simens-Martin ocaklarının etkin olduğu dönemde fırından 10-12 saat aralıklarla çelik alınır, çok sayıda pota bulundurma ihtiyacı söz konusu olmazdı. BOF yöntemiyle, çelik alma çevrimi Siemens-Martin ocaklarına göre, 1/10 oranına düşürülmüştür. Bununla birlikte daha çok sayıda pota ihtiyacı doğmuş, sermaye gereksinimi artmış, alternatif olarak uzun ömürlü

veya daha çabuk yenilenebilen refrakter astar sistemleri gündeme gelmiştir. Daha sonraları, sürgülü sistemler, sürekli döküm ve vakumda gaz giderme işlemleri uygulamaya girmiş, yüksek çelik sıcaklıkları, çeliğin potada kalış süresinin uzaması sonucunda pota astarlarının daha uzun süreler için daha yüksek sıcaklığa dayanması gereksinimi doğmuştur. Tüm bunlara ek olarak dekarburizasyon, alaşımlama işlemleri ve curufun bazikleşmesi de eklendiğinde pota refrakterlerinin aşınma boyutlarının artacağı kolayca anlaşılabilir.

Simens-Martin yönteminin hakim olduğu dönemlerde çok kullanılan şamot tuğlalarda yüksek hacim kullanım sıcaklığında genleşebilme, boyut ve şekil hassasiyeti temel özellikler olmuştur. Ateş tuğlası %28-40 Al_2O_3 içermektedir. Daha sonraları yüksek Al_2O_3 'lı andalusit esaslı tuğlalar geliştirilmiş, ancak ekonomik olmadığı için kullanılamamıştır.

BOF döneminde ise iki döküm arası 30-60 dakikaya düşmüştür. Böylece pota çevrimi hızlanmıştır. Yani pota astarı çevrimler arasında sıcak kalmaya başlamıştır. Pota sayısının minimumda tutulması için ya pota ömrünün artması, yada örüm süresinin azalması veya tercihen her ikisinin de gerçekleştirilmesi gerekli olmuştur. Bu durumda pota ömrü göz ardı edilerek, yan duvarlarda kum-slinger metodu, tabanda ise kuru örüm olanağı veren fosfat bağlı pişmemiş silika tuğlalar uygulamaya sokulmuştur. Kum-slinger ekipmanının pahalı olması dolayısıyla şamot ve sömi-silika tuğlaların kullanılmasına da devam edilmiştir.

Sürekli Döküm Yöntemi'nin uygulamaya konulmasıyla, çeliğin potaya geliş sıcaklığının artması, potadaki kalış süresinin uzaması, silimanit ve mullit esaslı yüksek Al_2O_3 'lı tuğlaların kullanımını getirmiştir. Bu tür tuğlalarda da düşük porozite, çalışma sıcaklığında genleşme veya minimum küçülme arzulanan özelliklerin başında gelmektedir. Pota metalurjisi şartları da yüksek alüminalı refrakter uygulamasını gerektirmiş, maliyet unsuru ve uzun ömürlü olmaları potalarda kullanımı arttırmıştır. Özellikle monolitik astarlama tesisi bulunan ünitelerde tuğla örümü yerine bazik monolitik kullanımı tercih edilmiştir. Astarlamada bazik ürünlerin tercihinde çeliğe uygulanan sonuç işlemlerinin yanısıra sıvı çelikte refrakter arasındaki reaksiyonun minimize edilmesi, curuf veya çelikteki FeO/Fe içeriğinin dağılımı etkin olmuştur. İkincil çelik üretim potalarında; Japonya'da, magnezya-karbon, spinel-karbon, alümina-karbon refrakterler ve ABD'de reçine bağlı dolomit ve kimyasal bağlı magnezit-krom refrakterler uygulanmaktadır.

Refrakter örme tekniği olarak tuğla örme ve monolitik astarlama (dövme, slinger, vibrasyonlu ve dökme) yöntemleri uygulanmaktadır. Refrakter seçiminde dikkate alınacak hususlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Metalurjik açıdan gerekli arındırma sonuçlarına ulaşabilmek için standart bir yöntem uygulanarak, çelikte düşük gaz, düşük kükürt, düşük fosfor ve metalik olmayan kalıntıların minimum olması şartları sağlanmalıdır.
2. Refrakterlik bakımından yeterli olmalıdır. Farklı curuflara, döküm sıcaklıklarına ve sıcak çelik çarpmalarına vs. dayanıklı olmalıdır.
3. Beklemelere ve tamirlere uygunluk göstermelidir (Yılmaz, 1997).

Çelik üretim tesislerinde kullanılan çeşitli refrakterlerin çelikte tepkisi, atmosfer kirliliği, hidrasyon direnci, termal şok direnci ve bazik curuf direnci gibi özellikleriyle fiyatı Çizelge 3.1 de karşılaştırma amaçlı olarak değişik refrakter malzemeler için verilmiştir (Schmidt-Whitley, 1990; Ghosh, 2001).

Çizelge 3.1 Çelik üretim tesislerinde kullanılan çeşitli refrakterlerin olumlu ve olumsuz yanlarının karşılaştırılması (Schmidt-Whitley, 1990; Ghosh, 2001)

Refrakter	Çelikte tepkisi	Atmosfer kirliliği	Hidrasyon direnci	Termal şok direnci	Bazik curuf direnci	Fiyat
Silika/ateşkili	*	**	***	***	*	***
Zirkon	*	**	***	***	*	***
Yüksek alumina	**	***	***	***	*	***
Magnezit(pişmemiş)	***	**	***	*	***	*
Magnezit-karbon	**	**	***	***	***	*
Magnezit-krom	**	*	***	**	*	*
Sentetik dolomit	***	***	*	**	***	*
Doğal dolomit	***	***	*	**	***	***

İyi: ***, orta: **, kötü: *.

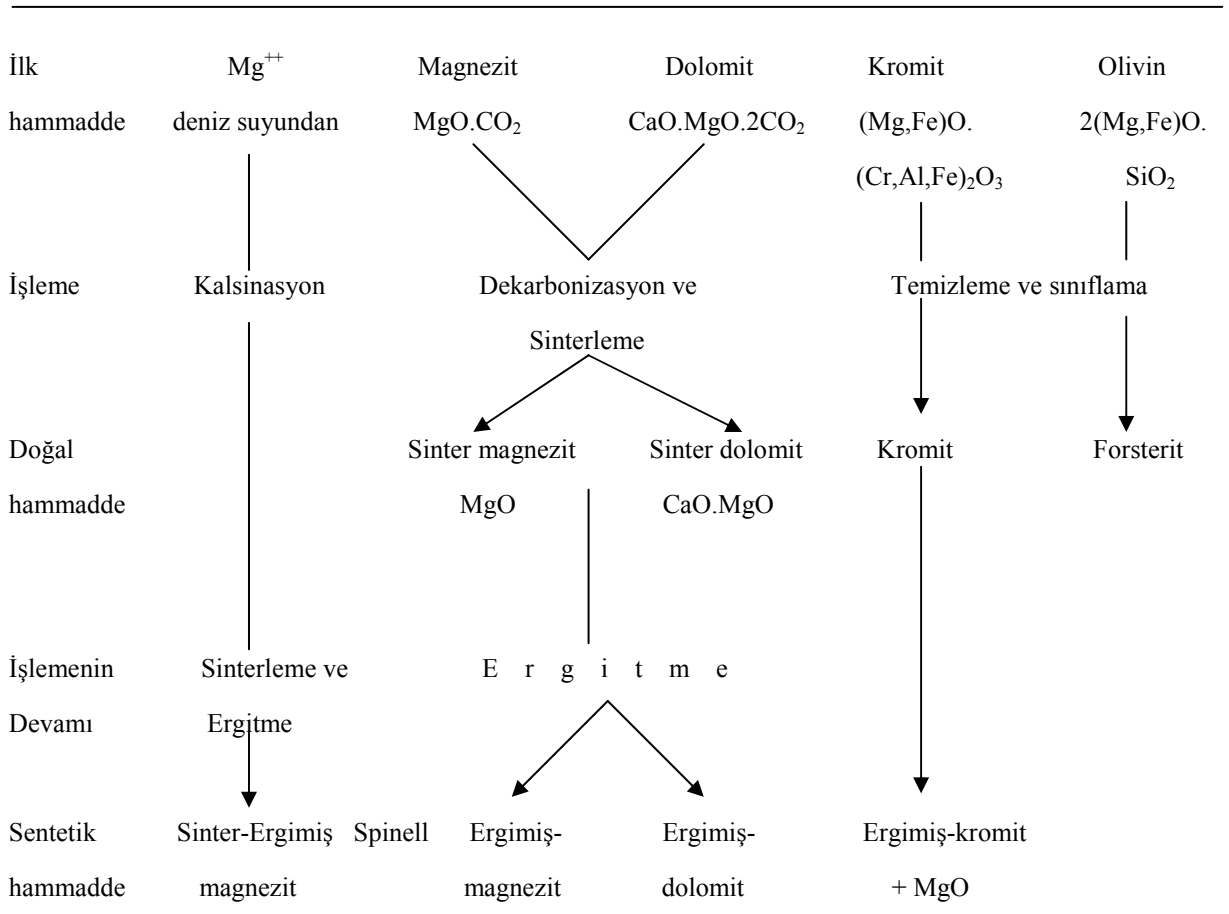
3.3 Çelik Döküm Potalarında Kullanılan Bazı Refrakterler

Bazık refrakterler grubuna giren refrakter tuğlalar aynı zamanda oksit gruplarını* içerirler. Bazık refrakter tuğlalar içeriklerine göre aşağıdaki gibi isimlendirilirler (Kingery, 1960; Erdoğan ve Yıldız, 1995):

- Forsterit : $2\text{MgO}.\text{SiO}_2$
- Magnezit-Krom (Krom-Magnezit) : $\text{MgO}.\text{Cr}_2\text{O}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{FeO}$
- Magnezit (Periklas) : MgO
- Kalsine Dolomit : $\text{MgO}.\text{CaO}$

Bazık ürün olarak anılan bazı hammaddeler Çizelge 3.2 de verilmiştir (Van Vlack, 1964).

Çizelge 3.2 Bazık ürünler için hammaddeler (Van Vlack, 1964)



* SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3

3.3.1 Dolomit Refrakterler

Dolomit 1878 yılında ilk kez refrakter malzeme olarak Sydney Gilchrist Thomas tarafından Thomas konvertörlerinde astar olarak kullanılmıştır. Daha sonra da geliştirilmiş olmasına rağmen 1930 yılına kadar uygun özelliklerde pişmiş tuğla üretilmemiştir. Dolomit refrakter teknolojisi 2. Dünya Savaşı sırasında İngiltere’de geliştirilmiş ve Bazik Fırınlara Astarlama Komitesinin kooperatif çalışmalarıyla 1946 yılında Demir ve Çelik Enstitüsü tarafından onaylanmıştır (Chester, 1973).

Karbonatlı kayalar farklı özellikleri sayesinde birçok endüstri dalında kullanılan hammaddelerdir. Dolomitin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak birçok kullanım alanı mevcuttur. En önemli tüketim alanı Demir-Çelik sanayidir. Bu endüstri dalında curuf yapıcı ve refrakter malzeme imalinde kullanılmaktadır. Ülkemizde ilk olarak 1954 yılında T.D.Ç.İ. tarafından refrakter malzeme olarak kullanılan dolomit son zamanlarda yüksek fırınların astarlanmasında ateşe dayanıklı tuğla yapımında magnezitin yerini almıştır (Güney, 1999).

Sinter (dead burned) dolomitler, dolomit kaynaklı refrakterlerin ana yapılarıdır. Tipik olarak % 40’dan az MgO ve % 50’den fazla CaO içerirler. Bu tip dolomitler istenilen bileşimde karıştırıldıktan sonra bağlayıcı malzeme eklenerek preslenmektedir. Bu tür briketlerin eldesi için iki ana yol bulunmaktadır:

1. Seramik veya direkt (kimyasal) bağlı ateş briketler:

Sinter veya fused dolomitler 1500 °C’lik tünel fırınlarda ısıtılarak tabi tutularak hidratasyona karşı mukavemetinin artması için bitüm veya zift emprenye edilmektedir. Bu tip dolomit briketler normal çalışma şartlarında zift veya reçine bağlı tuğlalara karşı dört kat fazla hidratasyon direncine sahiptir. Bunun nedeni seramik bağlılarda sinterleşmiş kabuğun taneyi sarması, diğerlerinde ise sadece ince bir zift tabaka ile tanenin korunmasıdır. Seramik bağlı kaliteler tamamen karbonsuz olmaları nedeni ile ilk ısıtımları dumansız olarak gerçekleşir. Diğer bir avantajı da düşük karbonlu çeliklerin (paslanmaz çelik) üretiminde karbon alma riskinin kesinlikle olmamasıdır.

2. Zift veya reçine bağlı briketler:

Bağlayıcı olarak kömür katranı veya fenol reçineler kullanılarak grafit veya karbon olup veya olmaksızın (olması durumunda curuflaşma direnci artar), sinter dolomit taneleri tuğla şekline preslenerek 200-300 °C’de temperleme işlemine tabi tutularak üretilmektedir.

Çizelge 3.3 Pişmiş dolomit briketlerin özellikleri (Schmidt-Whitley, 1990)

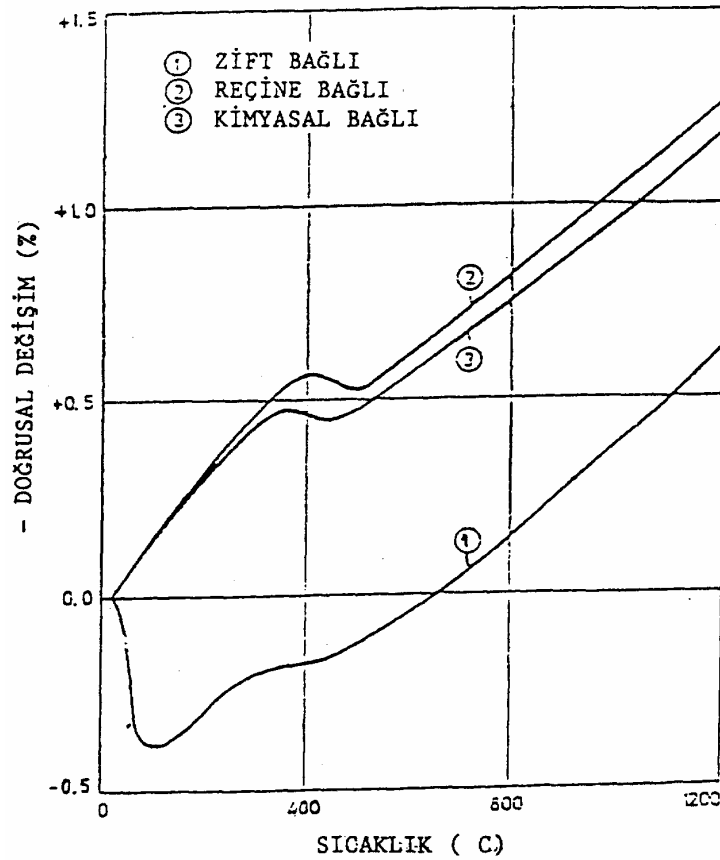
		DOVAL N	DOVAL D	DOVAL NZ	DOMAG 55
Tanımlama	Birimler	Standart	Yoğun	Yoğun zirkonyalı	Yoğun magnezyalı
<u>Kimyasal Analiz</u>					
MgO	%	39.5	39.5	38.5	55
CaO	%	58	58	56	42.5
ZrO ₂	%	-	-	3	-
<u>Fiziksel Özellikler</u>					
Kütle yoğunluğu	g/cm ³	2.79	2.83	2.85	2.87
Görünür gözeneklilik	%	17	16	16	16
Soğukta basma dayanımı	N/mm ²	50	80	50	45
Yüksek sıcaklıkta kırılma dayanımı tayini (1400°C)	N/mm ²	12	16	14	12
Ana uygulamalar		Pota	Pota AOD	Pota SL AOD	Pota SL AOD

Çizelge 3.4 Pişmemiş dolomit briketlerinin özellikleri (Schmidt-Whitley, 1990)

		DOVAL T	DOVAL R	DOVAL R-X35	DOVAL R-X36
Tanımlama	Birimler	Zift bağlı	Reçine bağlı	Hibrit reçine bağlı	Hibrit reçine bağlı düşük °C
<u>Kimyasal Analiz</u>					
MgO	%	39.5	39.5	39.5	42
CaO	%	58	57.5	57.5	55
C	%	2.5	3.5	2	1
<u>Fiziksel Özellikler</u>					
Kütle yoğunluğu	g/cm ³	2.89	2.85	2.92	2.92
Görünür gözeneklilik	%	5	6	6	6
Soğukta basma dayanımı	N/mm ²	60	100	90	90
Ana uygulamalar		Pota konverteri	Pota	Pota	Pota

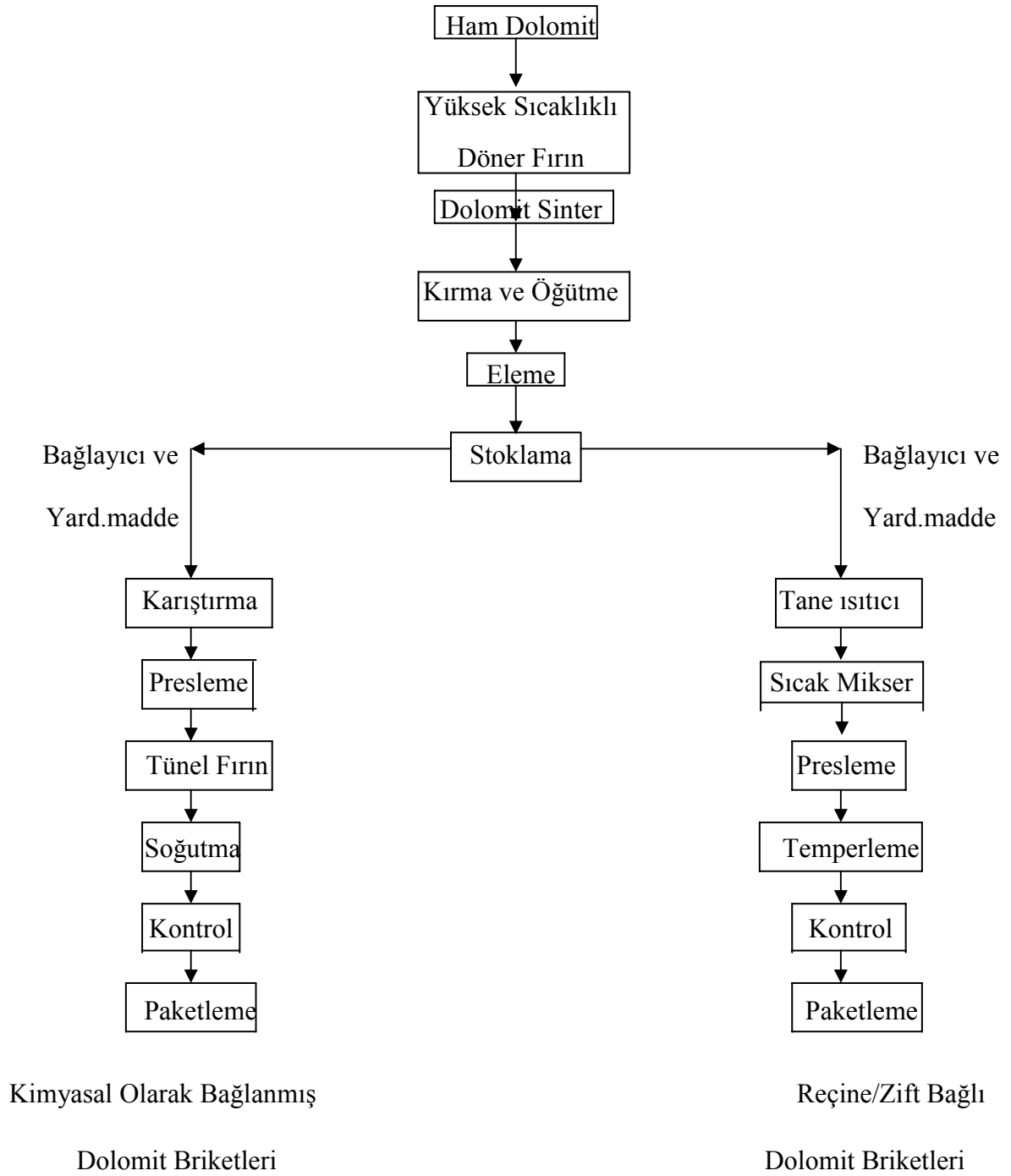
Pişmiş ve pişmemiş dolomit briketlerin öncelikli özellikleri Çizelge 3.3 ve 3.4 te verilmiştir (Schmidt-Whitley, 1990).

Reçine ve seramik bağlı dolomit tuğlalar potanın ilk ısıtılması sırasında pozitif genleşme, zift bağlılar ise negatif genleşme gösterir (Şekil 3.3). Bu durum tabanı zift bağlı tuğla ile örülü potanın, yatay pozisyonda yeterli ilk ısıtma yapılmamış ise dikey konuma getirilirken taban tuğlalarının dökülmesine yol açabilir. Pota örümünde tabanda reçine bağlı, yan duvarlarda ise zift bağlı tuğla kullanılarak potanın aşınma profili dengelenir (Atay, 1994; O'Driscoll, 1998; Güney, 1999).



Şekil 3.3 Farklı bağlayıcılı dolomit tuğlaların yük altındaki genleşmeleri (0.2 MPa, 5 K/dak) (Atay, 1994)

Dolomit refrakter briket üretim akım şeması Şekil 3.4 te verilmiştir (O'Driscoll, 1998).



Şekil 3.4 Dolomit refrakter briket üretim akım şeması (O'Driscoll, 1998)

Demir-çelik endüstrisinde refrakter malzeme olarak kullanılan dolomit astarların avantajları şunlardır:

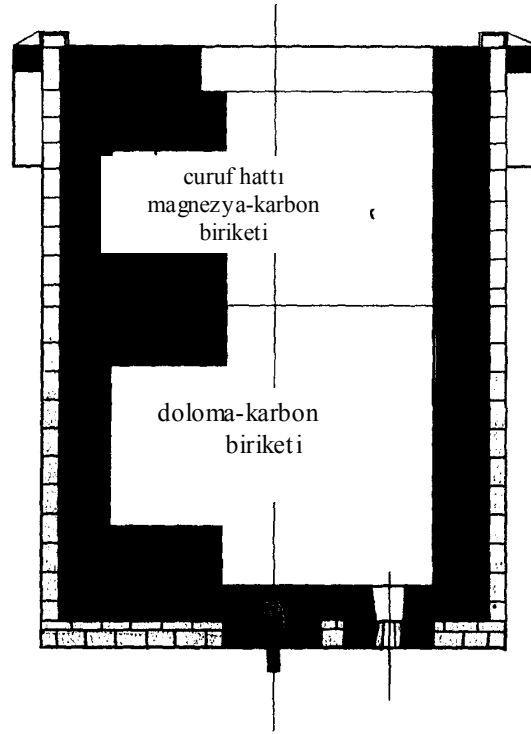
- Ergimiş çeliğe daha düşük düzeyde oksijen sağlar,
- Vakum ve atmosfer basıncından daha düşük basınç koşullarında, yüksek stabilite gösterir,
- Düşük FeO içerikli proses curuflarına karşı yüksek direnç gösterir,
- Diğer bazik tuğlalara göre ısı iletkenliği çok düşüktür,
- Yük altında refrakterliği yüksektir.

Dezavantajları ise;

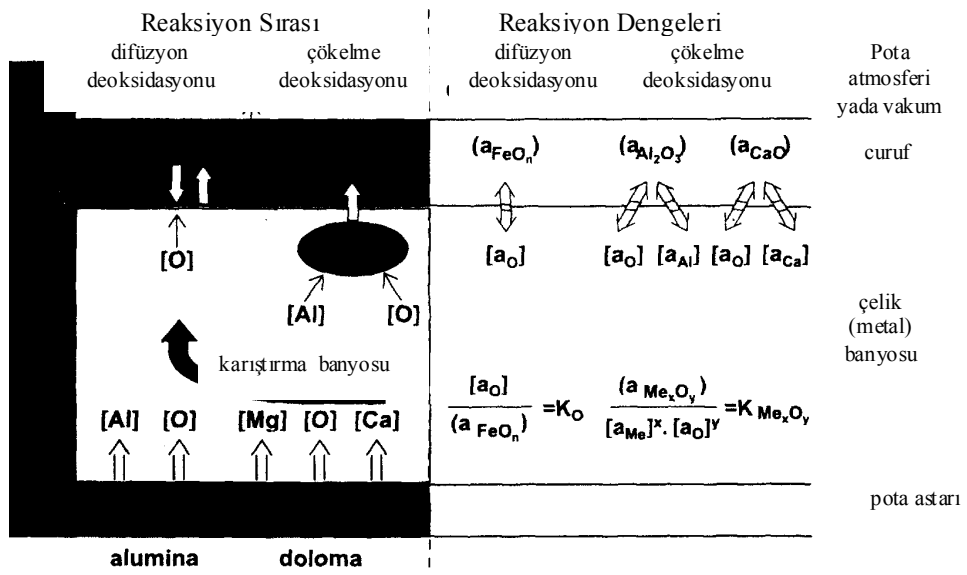
- Nemli ortamlarda hidrasyona duyarlıdır,
- Asit curuf proseslerine karşı direnci düşüktür,
- Karbon yanıp uzaklaştıktan sonra, karbon bağlı briketler curuf infiltrasyonuna maruz kalabilir,
- Curuf tarafından yoğun biçimde infiltrasyona uğramış briketlerin sıcak yüzünde kırılma oluşur (Erdoğan ve Yıldız, 1995; O'Driscoll, 1998; Güney, 1999).

Temiz çelik üretiminde dolomit astarlı potalar, yalnız pota fırınlarında ve vakum tankların gaz giderme ünitelerinde astar ürünü olarak kullanılır. Şekil 3.5'de bir dolomit potanın astarlanması görülmektedir. Pota banyosu ve tabanı temperlenmiş dolomit-karbon briketlerle astarlanmıştır. Emniyet astarı %75 Al_2O_3 li alumina briketlerden oluşmuştur. Curuf zonunun emniyet astarı pişmiş MgO briketlerden, curuf zonunun çalışma astarı magnezit-karbon briketlerden yapılmıştır.

Şekil 3.6 da difüzyonla deoksidasyon ve deoksidasyon çöktürmesi reaksiyonlar ve ilgili denge ilişkileri görülmektedir (Meyer vd., 1998).



Şekil 3.5 Dolomit potaların astarlanması (Meyer vd., 1998)



Şekil 3.6 Difüzyon reaksiyonu ve çöktürme deoksiasyonu arasındaki fark (Meyer vd., 1998)

4. ISIL İŞLEMLER ve OLUŞAN ÜRÜNLER

4.1 Isıl İşlemler ve Karakteristikleri

4.1.1 Kalsinasyon ve Sinterleme

Kalsinasyon, karbonat, hidroksit, sülfat, nitrat, asetat bileşiklerinin ısıyla yatay-döner veya dikey-şaft fırınlarda oksit formuna dönüştürüldüğü bir ön pişirme işlemidir. Kalsinasyon ısı, zaman, basınç ve parça boyutuna bağlıdır. Yüzeydeki reaksiyon hızı, oksit ürün tabakası boyunca gaz difüzyonu veya ısı iletimi tarafından kontrol edilir. Kalsinasyon sonunda gevşek bağlı yapı elde edilir. Kalsine etmekten amaç,

1. Kristal ve kimyasal suyun veya gaz bileşenlerinin uzaklaştırılması,
2. Hammadde kristal yapısının değiştirilmesi,
3. Hammadde sertliğinin düşürülmesi ve dolayısı ile kolay öğütmenin sağlanmasıdır (Mete ve Tanışan, 1988; Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Dolomitin dekompozisyonu (kalsinasyon) CO₂ (ürün) atmosferinde iki basamaklı gerçekleşebilir:

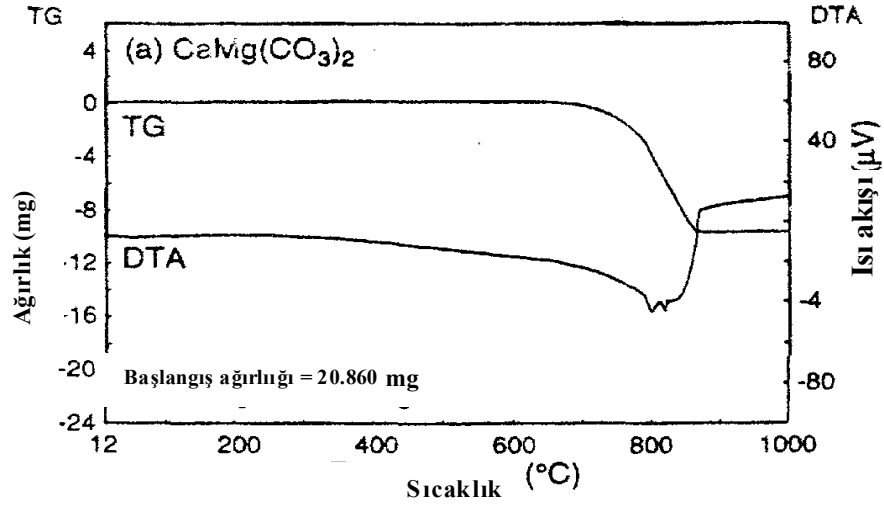


İkinci basamak birinci basamağa göre oldukça çabuk oluşur.

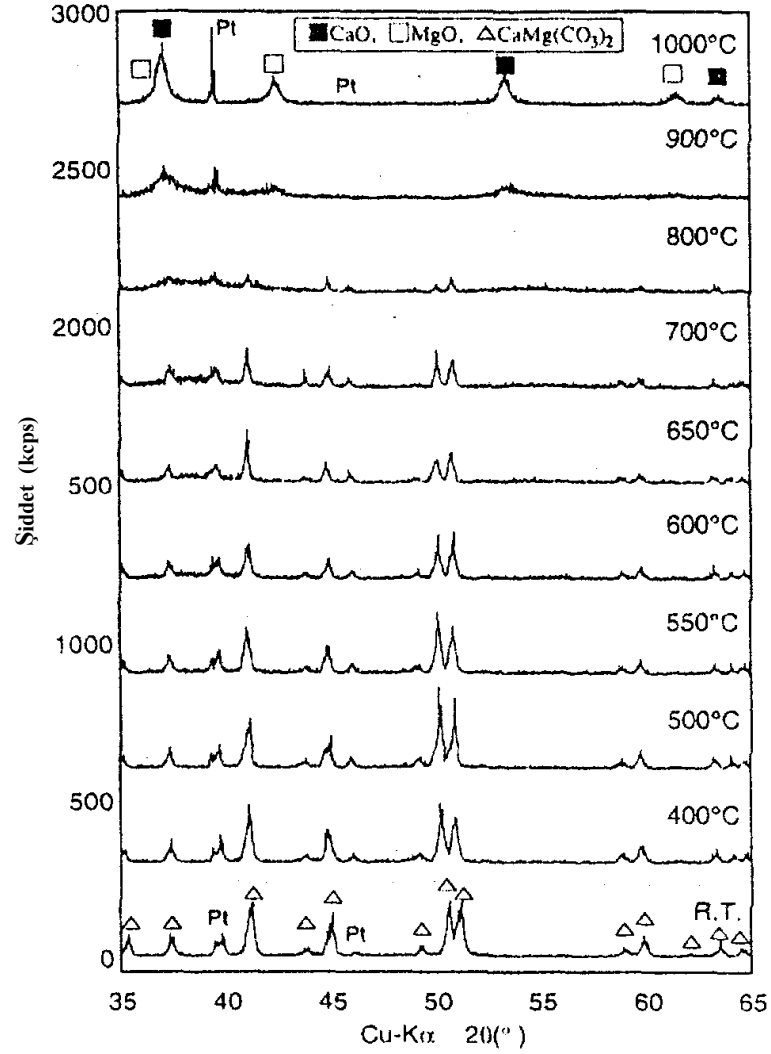
Eğer çalışma N₂ atmosferinde olursa dekompozisyon tek basamaklı olarak oluşabilir (Samtani vd., 2001):



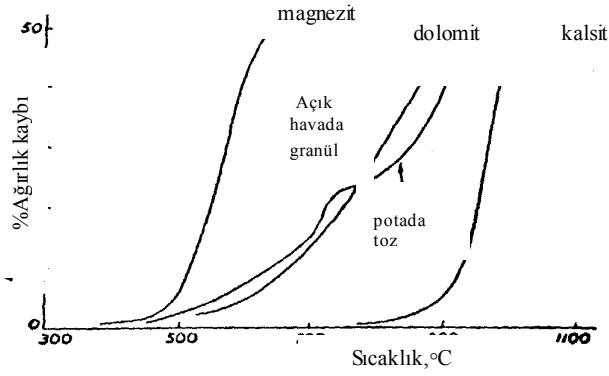
Kalsinasyon ile ilgili bazı ölçüm sonuçları Şekil 4.1-4.3 de gösterilmiştir. Şekil 4.1 de yukarıda verilen reaksiyonları saptayan DTA ve TG eğrileri, Şekil 4.2 de reaksiyon sonrası dolomit tozunun vakum altında yüksek sıcaklık X-ışınları difraksiyon paternleri ve Şekil 4.3 de magnezit, dolomit ve kalsit için sıcaklıkla ağırlık kaybı eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.1 Saf $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ tozunun hava atmosferli ortamda TG-DTA diyagramı (Suzuki vd., 2001)



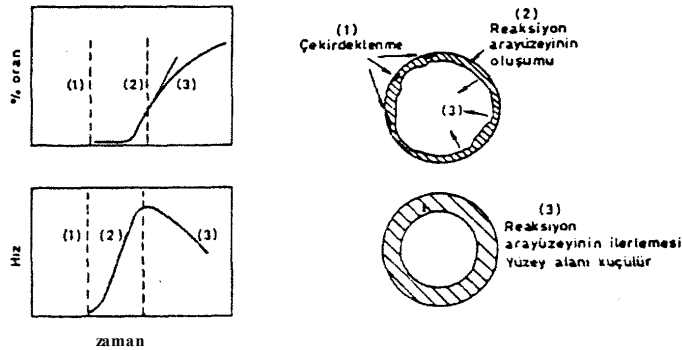
Şekil 4.2 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2 \uparrow$ reaksiyonunu takiben dolomit tozunun vakum altında yüksek sıcaklık X-ışınları difraksiyon paternleri (Suzuki vd., 1997)



Şekil 4.3 Magnezit, dolomit ve kalsit için ağırlık kaybı/sıcaklık eğrileri (Chester, 1973)

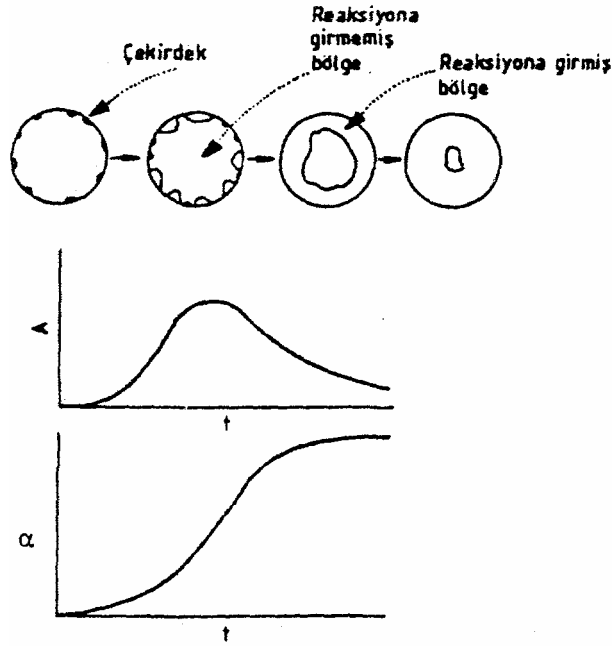
Kalsinasyon kinetiği incelendiğinde katı maddelerin sıcaklığa bağlı parçalanması (kalsinasyon, dekompozisyon) Şekil 4.4'de gösterildiği gibi üç adımda meydana gelir:

1. Çekirdeklenme aşaması veya başlangıç periyodu: Bu aşama kristal kafesteki hatalarla etkilenir.
2. Reaksiyon arayüzeyinin oluşumu ve büyümesi: Çekirdeklerin oluşumundan sonra reaksiyon genellikle önemli hızlara ulaşır. Bu aşama hızlanma periyodu olarak bilinir.
3. Reaksiyon arayüzeyinin ilerlemesi: Reaksiyon arayüzeyinin maksimuma ulaşmasıyla reaksiyon hızlanır ve sonra reaksiyon arayüzeyinin küçülmesiyle reaksiyon yavaşlar ve orijinal faz gözden kaybolur. Küresel biçimli bir maddenin çekirdeklenerek dekompozisyonu sırasında reaksiyon arayüzeyinin değişimi ve dekompozisyonun tamamlanma oranı ve bunlara bağlı olarak dekompozisyon hızının değişimi şematik olarak Şekil 4.4'de gösterilmiştir (Şeşen, 1998).



Şekil 4.4 Katı maddenin sıcaklığa bağlı dekompozisyonunda sürecin yürümesi ve dekompozisyon oranı ve hızının değişimi (Şeşen, 1998)

Yine reaksiyon arayüzeyinin hareketi ve kalsinasyonun tamamlanma oranının (α) değişimi şematik olarak Şekil 4.5 de gösterilmiştir (Şeşen, 1998).



Şekil 4.5 Küresel biçimli maddenin çekirdeklenerek dekompozisyonu sırasında reaksiyon arayüzeyinin ve arayüzeye bağlı olarak dekompozisyon oranının (α) değişimi (Şeşen, 1995)

Bu adımların her biri kinetik kurallara bağlıdır. Kinetik kurallar, geniş aralıkta bir maddeden diğerine önemli oranda değişirler. Bazı durumlarda dekompoze olan katı maddenin tane boyutuna bağlıdır. Küçük parçacıklar için başlama periyodu zor gözlemlenir ve çekirdekleşme başlar başlamaz dekompozisyon ilerler ve kısa sürede tamamlanır.

Bir kere ürün oluşup reaksiyon arayüzeyi ortaya çıktığında, reaksiyon bu katı reaksiyon ürününün tabakası içinden yürür. Özel mekanizmalar, bu ürün tabakanın özelliklerine ve koşullarına bağlıdır. Pratik olarak katı poröz olduğu zaman, difüzyon kinetiğinin mekanizmasında etkili olmadığı bilinir. Bu nedenle, küresel geometriye sahip maddenin dekompozisyon hızı, yüzey alanının değişme hızına orantılıdır.

Sinterleme ise refrakter malzemelerde kalsinasyonun daha yüksek sıcaklıklarda yapılmasıdır. Sıkıştırılmış toz kütle veya granülü uygun yüksek sıcaklıkta ısıtarak yoğun (sıkı) bir kütle elde etme işlemi olarak tanımlanır. Katı taneciklerin iç bölgesindeki veya yüzeyindeki atomlar ya da boşluklar ısı etkisi ile temas noktalarında oluşan boyun bölgelerine taşınırlar. Bunun sonucunda katı taneciklerin hacimleri, ya yüzeyleri yada merkezleri doğrultusunda birbirlerine yaklaşarak küçülür ve daha yoğun bir kütle oluşur. Sinterlemede amaç,

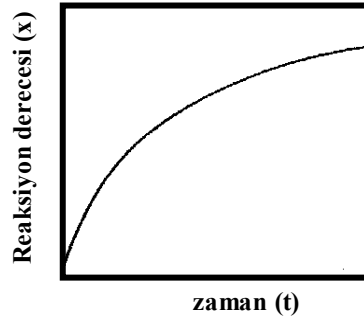
hidratasyondan ötürü hacimde olabilecek değişimi önlemek ve oluşacak sinter ürünün kimyasal aktivitesini azaltmaktır. Sinterleme işlemi ya geniş döner fırınlarda (rotary kiln) veya basınçlı ve enerji etkin dikey fırınlarda (şaft kiln) yapılır (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Toz tanelerinin sinterleme mekanizmaları incelendiğinde, difüzyon mekanizmasının etkisinde II. Fick kanunundan reaksiyon derecesi aşağıdaki gibi saptanır:

$$x^2 = kt \quad (4.4)$$

Burada x: reaksiyon tabakasının kalınlığı, t: reaksiyon zamanı, k: reaksiyon bağıl hız sabitidir.

Refrakterlerde bileşenlerin farklı tane ve parça boyutları bulunur, bu yüzden kütleye bağlı reaksiyonlar bütün olarak tek bir mekanizma ile kolay ifade edilemez. Genel olarak, reaksiyon derecesi parça yarıçapının karesine oranına bağlıdır; ne kadar küçük parça boyutu, o kadar büyük reaksiyon derecesi demektir. Şekil 4.6'da reaksiyon derecesi ve zamanın ilişkisi verilmiştir (Nishikawa, 1984). Görüldüğü gibi reaksiyon hızı zamanla azalır.



Şekil 4.6 Reaksiyon derecesine zamanın etkisi (Nishikawa, 1984)

Katı-hal reaksiyonunda reaksiyon hızının denklemi, önceki denklemin modifiye edilmesiyle aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = kt \quad (4.5)$$

Burada α : reaksiyon derecesidir. Esasta bu denklemin değişimi birçok diğer karmaşık faktörü içerir.

Yukardaki denklemdeki reaksiyon hızı sabiti k ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemi ile verilir:

$$k = A e^{(-E/RT)} \quad (4.6)$$

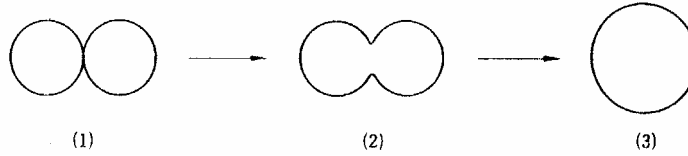
Burada A: sabit, E: reaksiyonda gereken aktivasyon enerjisi, R: gaz sabiti, T: mutlak

sıcaklıktır.

Difüzyona uygulanmış haliyle yayınma katsayısı, D elde edilir:

$$D = D_0 e^{(-Q/RT)} \quad (4.6)'$$

Arrhenius denklemi, genellikle reaksiyonun sıcaklık artışı ile daha hızlı ilerlediğini gösterir. Refrakterler vb. tarzı toz malzeme partikülleri (ince parçaları) ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta atomsal olarak bağlanmaya başlar. Toz metalurjik malzemelerin esas olan bu olaya sinterlenme adı verilir. Toz partikülleri ısıtıldığında, atomların termal titreşimleri sıcaklıkla beraber artar ve termodinamik olarak yüzey küçültme (yüzey enerjisini azaltma) esas doğrultusunda toz partiküllerinin temas yüzeyinde bağlanma oluşur. Bağlanmanın ilerlemesiyle, partiküllerin yüzey enerjisi küçülerek dengeye ulaşılır. Şekil 4.7' de toz partiküllerinin küçülmesi, aralarında birleşmesi ve sonunda tek parça formuna gelmesi görülmektedir.



Şekil 4.7 Sinterleme modelinin şematik gösterimi (Nishikawa, 1984)

Katı toz tanelerinin sinterlenmesi önce taneler arasında bağ oluşumu ile başlar ve boyun gelişimiyle devam eder (1: Başlangıç aşaması). Daha sonra taneler arasındaki boşlukları oluşturan porlar şekil değişikliğine uğrayarak küreselleşir ve miktarca azalır (2: Ara aşama). Taneler giderek birbirine kenetlenirken porlar da tane sınırına yerleşir (3: Son aşama). Sonuçta sinterlenen malzemenin sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak yoğunluğunun arttığı ve homojen bir yapı kazandığı görülür.

Proses, toz tanelerinin değme noktalarında kütle iletimi ile gelişir. Kütle iletimi için mekanizmalar, difüzyon, buharlaşma, yoğunlaşma viskoz akış vb. dir. Bunun yanı sıra, tane büyümesi ve yeniden kristallenme de kütle iletimleri ile beraber meydana gelir (Nishikawa, 1984).

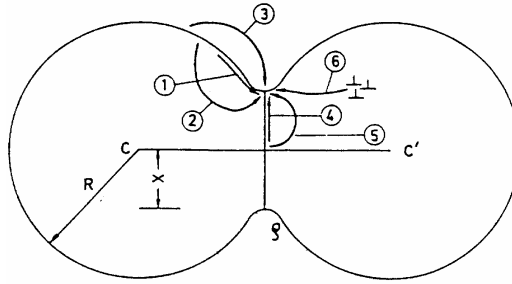
Çizelge 4.1 de sinterleme mekanizmaları sunulmuştur. Bu mekanizmalarda, rol oynayan önemli faktörler 1-3 için şekil değişimi, 4-5 için ise yoğunluktur. Katı-hal sinterleme reaksiyonunda en önemli mekanizma, malzeme akışının yoğun seviyede gerçekleştiği hacim difüzyonudur (Hübner, 1999).

Çizelge 4.1 Katı hal sinterleme mekanizmaları (Hübner, 1999)

Mekanizma no	Taşıyım Yolu	Kaynak Bölgesi	Göç Bölgesi
1	Yüzey difüzyonu	Yüzey	Boyun
2	Hacim difüzyonu	Yüzey	Boyun
3	Buhar taşınımı	Yüzey	Boyun
4	Sınır difüzyonu	Tane sınırı	Boyun
5	Hacim difüzyonu	Tane sınırı	Boyun
6	Hacim difüzyonu	Dislokasyonlar	Boyun

Şekil 4.8’de katı toz taneleri arasında devreye giren difüzyon ve taşıyım yöreleri gösterilmiştir.

x =boyun kalınlığı, q =eğrilik oranı, c ve c' =merkezler, R =yarıçap



Şekil 4.8 Sinterleme mekanizmaları (Hübner, 1999)

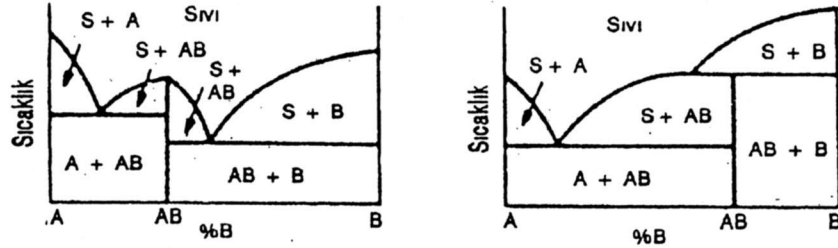
Bu altı mekanizmanın ortak itici gücü, yüzey alanının küçülmesi ve dolayısıyla sistemin serbest yüzey enerjisinin azalmasıdır. İtici güç, boyun bölgesiyle toz yüzeyi arasında oluşan serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Atom boşlukları için boyun bölgesi kaynak, tozların yüzeyleri ise göç bölgesidir (Atomların difüzyonu ile atom boşluklarının difüzyonu karşıt yönde gerçekleşir). Sinterlemede itici gücü oluşturan serbest enerji değişimi, (tane sınırı enerjisinin azalması sonucu ortaya çıkan enerji farkı) dihedral açısı*(ıslatma açısı) bağlı olarak değişir. Şekil 4.9’da dihedral açının mikroyapı ve şematik gösterimi sunulmuştur.

* Dihedral açı Young eşitliği ile tanımlanır:

$\gamma_{KK} = 2 \gamma_{KS} \cos (\phi / 2)$ γ_{KK} : Birim alanda yüzey enerjisi, γ_{KS} : Birim alanda tane sınırı enerjisi, ϕ : Dihedral açıdır.

Sıvı Faz Sinterlenmesi:

Sıvı faz sinterlenmesinde, sinterleme sıcaklığında fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları çok farklı malzemelerin örneğin silikat bazlı sistemlerin sinterlenmesinde görülür. Sistemde yer alan sıvı fazın miktarı ilgili faz diyagramından bulunur. Sıvı faz sinterlenmesinin uygulanabileceği ikili faz diyagramları Şekil 4.11’de örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.11 Sıvı faz sinterlemesi uygulanabilir ikili sistemler (S sıvı fazı göstermektedir)
(Peyk, 1994)

Sıvı faz sinterlenmesinde sinterlenecek olan malzeme sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı faz, katı kısmı tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda yüksek kapiler basınç meydana getirir. Kapiler basıncın itici gücü ile seramik tozlarının düşük sıcaklık ve kısa sürede sinterlenmesi gerçekleşir. Genel olarak sıvı faz sinterlenmesinde iki tip yapı görülür. En sık rastlanana, iri ve yuvarlak tanelerden oluşmuş yapıdır. Diğer tip ise, prizmatik tanelerden oluşur. Bu tipte tane boyutu artışı azdır, ancak sıvı faz oranı düşük olmakla beraber hızlı yoğunluk artışı görülür.

Sıvı faz sinterlenmesinde yoğunluğun hızlı gelişebilmesi için;

1. Yeterli oranda sıvı faz
2. Katı fazın sıvı içinde yeterli oranda çözünmesi
3. Sıvının katı fazı ıslatabilmesi

gerekmektedir (Kingery, 1959).

Islatmanın gerçekleşebilmesi denge açısına (dihedral açısı) bağlı olarak değişir. Sıvı faz bütünüyle katı tanelerini kaplayarak katı-sıvı arayüzeyini ortadan kaldırmaya çalışır. Gözeneklerin sıvı faz içerisinde oluşması ile sıvı-buhar gözenek yüzey alanındaki azalma ve tüm yüzey enerjisi yoğunluğun itici gücünü oluşturmaktadır. Her bir gözenek içerisinde (4.11)

eşitliğindeki basınç azalır (Peyk, 1994).

$$P = \frac{-2\gamma_{SB}}{r_p} \quad (4.11)$$

r_p = Gözenek yarıçapı, γ_{SB} = Sıvı-buhar yüzey enerjisi

Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk birbirinden farklı üç yoğunluk prosesi ile gerçekleşir. Bunlar mikroyapıdaki gelişmeler gözönüne alınarak aşağıdaki gibi sıralanır:

1. Yeniden düzenlenme: Sıvı fazın oluşmasından sonra viskoz sıvı, tozlar arasında kalan boşluklardan katı içerisine sızmaya başlar. Kapiler basınç oluşması, katı tozların maksimum istif ve minimum gözenek yüzeyine sahip olduğu yapının gelişmesini sağlar. Başlangıçta katı tozlar birbirleri üzerinden kayarak düzene girerler.
2. Katı eriyikten çökelme: Yoğun istiflenmiş katı tozların yeniden düzenlenmesi tamamlandığında, sıkıştırma basıncının esas ağırlığını taşıyan ince bir film tabakası ile temas noktalarında birbirinden ayrılırlar. Sıkıştırma basıncı temas noktalarında kimyasal potansiyeli ve katı fazın aktivitesini artırır. Sonuçta temas noktalarından malzeme akışı sağlanarak, toz merkezlerinin birbirine yaklaşması ile yoğunluk gerçekleşir. Bu proses katı tozların çözünübilirliğine bağlı olup, yoğunluk için kritik öneme sahiptir.
3. Kenetlenme: Sıvı faz eğer katı taneler arasına tam olarak girememiş ise katı iskeletinin oluşmasına neden olur. Bu durumda, yoğunluğun sağlanması için malzemenin katı faz içerisinde transferi gerekir. Sonuçta yoğunluk hızı azalır.

Sinterlenme hızı, yeniden düzenlenme ve katı eriyikten çökelme aşamalarında toz boyutu ile ters orantılıdır. Sinterleme sıcaklığı, difüzyon katsayısı ve sıvı faz miktarını etkilemektedir. Sıvı faz miktarı yüksek ise, yeniden düzenlenme aşamasında tam yoğunluk sağlanmakta ve tozların şekil değişimine neden olan katı eriyikten çözünme aşamasına gerek kalmamaktadır. Diğer taraftan sıvı faz oranının düşük olması halinde, yeniden düzenlenme aşaması ile bir miktar yoğunluk sağlanırken, katı eriyikten çözünme aşaması ile komple yoğunluğa ulaşılır.

Sıvı faz sinterlenmesinde karmaşık olaylar birarada yer aldığından sinterleme mekanizmasına tam bir açıklama getirilememiştir. Ancak sıvı faz sinterlemesinde itici güç olan kapiler basıncın oluşabilmesi için, ortamda kapiler çap ile ters orantılı boyutta gayet ince katı tozların bulunması gereklidir. Oluşan sıvı fazın gerekli kapiler basıncı sağlayacak oranda katı tozların arasına girebilmesi için, sıvı fazın ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması

gerekmektedir. Sıvı faz katı taneleri ıslattığı zaman taneler arası boşluklar kapiler özellik kazanmakta ve dolayısıyla toplam kapiler basınç artmaktadır.

Sıvı faz sinterlemesinde, sıvı faz miktarı minimum tutulur ve hiçbir zaman %20 oranını geçmez. Bu prosesle seramik tozlarının düşük sıcaklık ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür (Peyk, 1994).

Tane Büyümesi:

Seramik malzemelerin son mikroyapısının belirlenmesinde ana faktörün yoğunluk ve tane büyümesi arasındaki denge olduğu bilinmektedir (White, 1968; Baldo ve Bradt, 1988; Fonseca, 1998). Yoğunlukla tek fazlı seramik sistemlere uygulanan tane büyüme modelleri, varsayımlara göre arayüzey davranışları, tane şekli ve tane sınırı hareketliliğini içermektedir. Genellikle sistemlerin topolojik kısıtlamaları ihmal edilmiştir. Bu nedenle çoğu kinetik modeller, deney sonuçlarına tam olarak uymamaktadır (Fonseca v.d, 1998).

Tane büyüme kinetiğinin genel eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$G^n - G_0^n = K_0 t e^{-Q/RT} \quad (4.12)$$

Burada başlangıç tane boyutu: G_0 , büyüme sonrası tane boyutu: G dir. G_0^n genelde çok küçük olduğundan ihmal edilirse logaritma işlemi sonucu ilişki aşağıdaki şekli alır:

$$\log (G^n / t) = \log (K_0) - (Q/2,303R).(1/T) \quad (4.13)$$

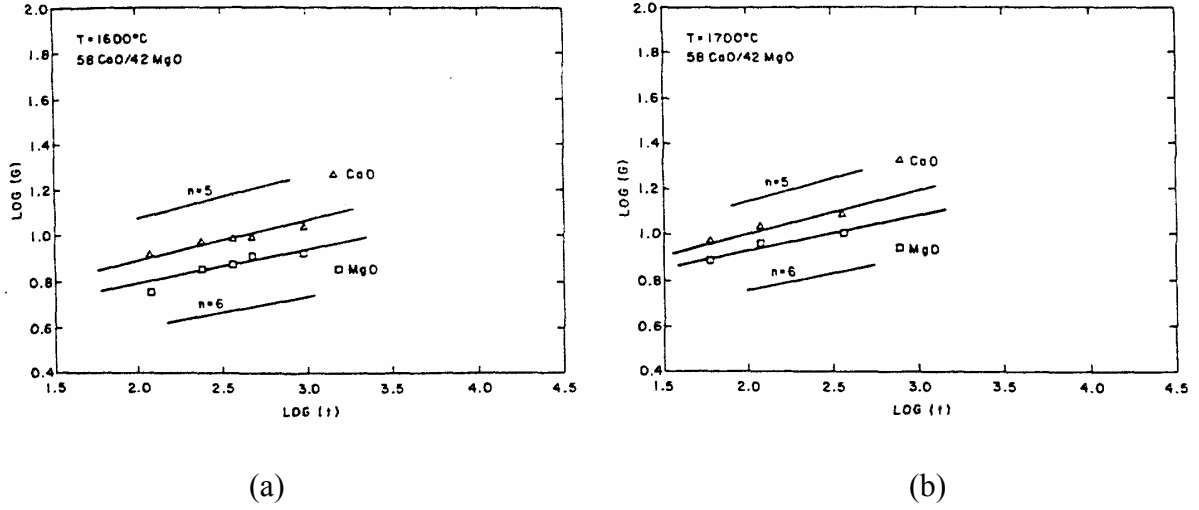
Burada t : sinter süresi, n : tane büyümesi kinetik üssü, K_0 : bir sabit ve Q : tane büyümesi prosesi için aktivasyon enerjisidir (Baldo ve Bradt, 1988).

Çizelge 4.2’de çeşitli araştırmacılar tarafından verilen CaO ve MgO’in tane büyümesinin aktivasyon enerjileri ile kinetik üsleri listelenmiştir.

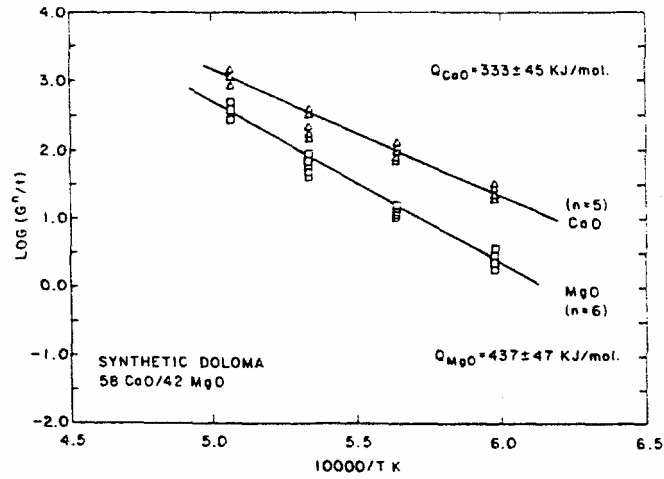
Çizelge 4.2 MgO ve CaO tane büyüme parametreleri (Baldo ve Bradt, 1988)

n	Q (kJ/mol)	Malzeme	Yazarlar
2	338	Saf MgO	Spriggs vd
2	251	Saf MgO	Daniels vd.
3	435	MgO (%1 ağı. TiO ₂)	Nicholson
4	610	MgO (%1 ağı. Fe ₂ O ₃)	Nicholson
3		Saf MgO	Gordon vd.
4		Saf MgO	Yasuda vd.
7	130	Saf MgO	Aihara vd.
3, 7	71	Saf MgO	Kotera vd.
3	238	Saf MgO	Varela
2, 6	345	Saf MgO	Gupta
2		Anyon-dropped Mg	Kapadia vd
3		Anyon-dropped Mg	Kapadia vd
3	158	MgO (%15 2 CaO.Fe ₂ O ₃)	Buist vd.
3, 5, 8		Sinter MgO (çok yüksek basınçta)	Heuer
3		Saf MgO	Lin vd.
3	217-251	CaO	Buist vd.
3		Saf MgO	Yasuda vd.
2	460	Saf CaO	Daniels vd.

Baldo ve Bradt (1987, 1988) yaptıkları çalışmalarda artan sıcaklıkla CaO ve MgO fazlarının tane boyutu gelişimlerinin daha iyi gözlemlendiğini görmüşlerdir. CaO fazının tane boyutu daima MgO fazından daha büyüktür, ancak artan sıcaklıkla iki fazın ortalama tane boyutu arasındaki fark kapanmaktadır. Gözlemlediklerine göre, MgO fazının tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi, CaO fazı için olandan daha büyüktür. Şekil 4.12’de iki ayrı sıcaklıkta CaO ve MgO tane büyümesi ve Şekil 4.13’de aktivasyon enerjisi grafikleri görülmektedir. CaO için bulunan aktivasyon enerjisinin (333 KJ/mol), Ca²⁺’un CaO içindeki difüzyonu (339 KJ/mol) ile yaklaşık olduğundan, CaO fazının gelişiminin Ca²⁺’un CaO yapısı içindeki difüzyon tarafından kontrol edilebileceğini düşünmüşlerdir. MgO’ın aktivasyon enerjisinin (447 KJ/mol) ise, Mg²⁺’un MgO içindeki difüzyonundan (330 KJ/mol) ve O²⁻’in MgO içindeki difüzyonundan (344 KJ/mol) daha fazla olduğunu gözlemlemişler ve bu farkın nedeni tam olarak anlaşılamamıştır (Baldo ve Bradt, 1988).

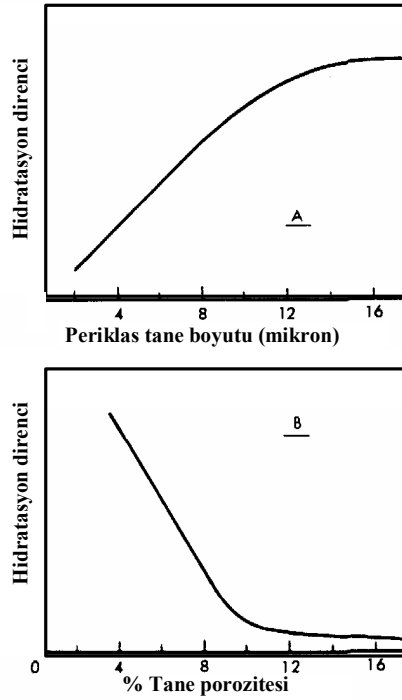


Şekil 4.12 a) 1600 °C ve b) 1700 °C’de pişirilen sentetik dolomada CaO ve MgO tane büyümesi diyagramları (Baldo ve Bradt, 1988)



Şekil 4.13 Sentetik doloma için aktivasyon enerjisi hesaplanmasında kullanılan logaritmik tane boyutu-sıcaklık diyagramı (Baldo ve Bradt, 1988)

Dolomitlerde periklas tanelerinin ortalama boyutunun büyümesi hidratasyona direnci artırır (Şekil 4.14). Benzer olarak tane gözenekliliğinin küçülmesinin de hidratasyon direncini arttırdığı görülmektedir (Alper, 1970).



Şekil 4.14 Periklas tane boyutu ve tane gözenekliliğinin dolomitlerin hidratasyon direncine etkisi (Alper, 1970)

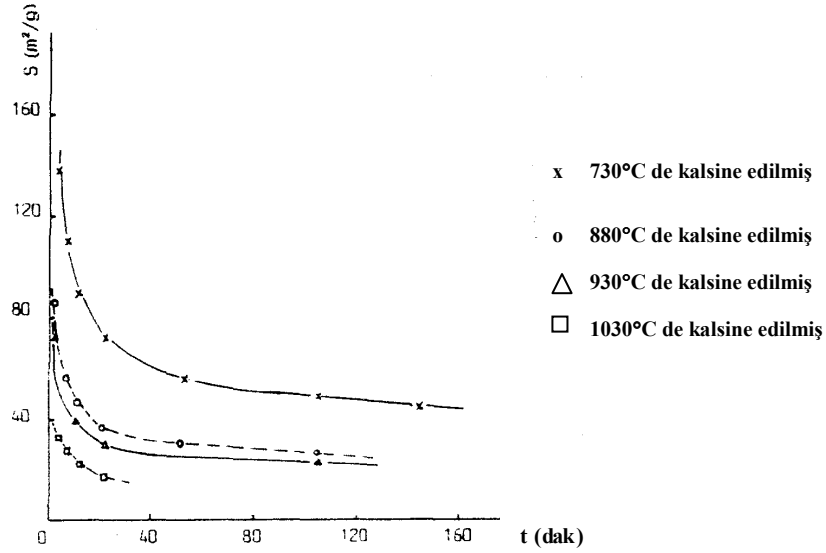
4.1.2 Kalsinasyona Etki Eden Faktörler

Kireçtaşı ve dolomit ısı etkisiyle hızla kalsine olmakta ve ayrışma sıcaklığı ortamdaki karbon dioksitin derişimi ile kısmi basıncına bağılı olarak değişmektedir. CaCO_3 'ın saf (%100) CO_2 atmosferinde ve atmosferik basıçtaki ayrışma sıcaklığı 898 °C olarak saptanmıştır. MgCO_3 ise aynı şartlarda 725 °C ayrışır. Ancak bozunma daha düşük sıcaklıklardan itibaren başlar. CaCO_3 ve MgCO_3 'ın çeşitli varyasyonlarında ayrışma (dissosiasyon) sıcaklığı da değişir. Dolomitteki MgCO_3 'ın ayrışma sıcaklığı, saf MgCO_3 'ınkinden daha yüksektir. Önceki çalışmalarda dolomitin 510 °C'de bozunmaya başladığı, ancak 590 °C'ye kadar ayrışan madde miktarının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde ayrışmanın hızlandığı saptanmıştır (Boynton, 1980).

Ayrışma daima dış kabuktan içeri doğru meydana gelir. Granülün çapı büyüdükçe kalsinasyon sıcaklığı arttırılmalıdır. Bu yüzden dış kabuğun kalsinasyon sıcaklığı ile çekirdeğin kalsinasyon sıcaklığı arasında 150-370 °C'lik bir fark oluşabilir (Erol vd., 1998).

Magnezit/dolomitik kirecin MgO bileşigi ve kalsine dolomit (doloma) nın kalsinasyonu, CaO (en azından suya karşı reaktiflik bakımından) bileşiginden daha hızlıdır ve sinterlemeye daha hazırdır (Oates, 1998).

Şekil 4.15’de pişirme süresi ile MgO’in yüzey alanının ilişkisi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi sinterlenme hızının bir göstergesi olan yüzey alanının azalması artan sıcaklık ile zamanın bir fonksiyonudur.



Şekil 4.15 Pişirme süresi ile MgO’in yüzey alanının ilişkisi (Nan, 1987)

CaO mükemmel bir termodinamik kararlılığa sahiptir. Sinter CaO’in hidrotasyon derecesi ve hızı, tane sınırı yüzeyinde suyun absorpsiyon hızına bağlıdır (Bhattacharya vd., 2001).

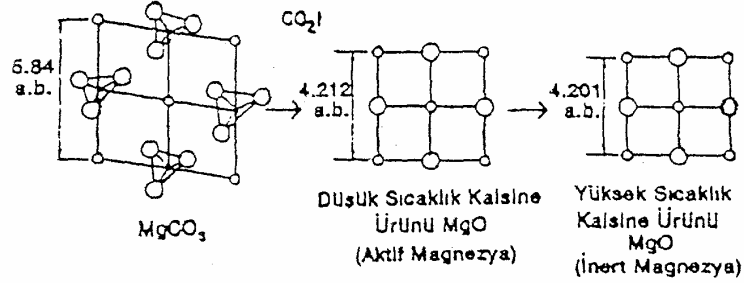
4.1.2.1 Tane Yapısının Etkisi

Genel bir terim olan “arayüzey” katı yada sıvı yoğun bir faz için sınır olarak tarif edilir. Böyle bir sınır atmosferle temas ederse bu “yüzey” dir. Bir kristal parça, aynı bileşimin başka bir parçası ile temas ederse ara yüzey bir “tane sınırı”dır. Eğer taneler farklı bileşimdeyse, arayüzey genellikle “arayüzey sınırı” olarak adlandırılır (Pask, 1989).

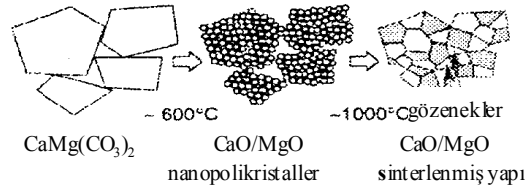
Bir tane için arayüzey malzeme miktarının içindeki hacimin üstünde aşırı serbest enerjiye sahiptir. Arayüzey buhar yada atmosfer ile temas ederse, bu fazla enerji “yüzey enerjisi” dir. Eğer sıvı ile temas ederse de yine yüzey enerjisidir. Diğer bir tane ile temas ederse de buradaki enerji “tane sınırı enerjisi”dir (Pask, 1989).

Sinterleme, tane sınırı enerjisinin yeri doldurulan yüzeyin, yüzey enerjisinden daha az olmasından dolayı oluşur. Tane büyümesi, tane sınırı hareketine bağlıdır (Pask, 1989). Komatsu ve Ikuma (1982) da, tane sınırı aralığının sıcaklık artması ile arttığını belirtmişlerdir (Nan, 1987). Seramiklerde tane büyümesi olduğu zaman, gözenekler sıklıkla tane sınırından ayrık olurlar (Bhattacharya vd.,2001).

Dolomitteki sırasıyla rombohedral yapıdaki MgCO_3 ve CaCO_3 'ün kalsinasyonu ile katı ürünler olarak kübik MgO ve CaO oluşmaktadır. Şekil 4.16'da magnezitin kalsinasyon ürünleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.16 Magnezit kalsinasyonu sonucu aktif MgO ve inert MgO oluşumu (Peyk, 1994)



Şekil 4.17 Dolomitin dekompozisyon ve sinterleme davranışının şematik gösterimi (Suzuki vd., 2001)

MgCO_3 'ün kalsinasyonu sırasında reaksiyon yüzeyleri kolayca tanınabilir. Bu belli sınırlarda olan kalsine (dekompoze) bölgeler hızla gelişerek tüm yüzeye yayılır (Şekil 4.17). Kalsine olmuş izole bölgelerin merkezlerinden radyal çatlaklar gelişmeye başlar. Kalsinasyon sırasında oluşan bu çatlaklar, bütünüyle reaksiyon ürünü poröz MgO yapısı içinde yer alır, reaksiyona giren katı içerisinde görülmez. Kalsinasyon sonucu oluşan küçük boyutlu MgO taneciklerinin yüksek yüzey enerjilerini azaltmak için biraraya gelerek agrega oluşturdıkları ve bu şekilde mikro çatlakların da oluşumuna neden oldukları saptanmıştır (Dokko ve Pask, 1979; Kim vd., 1987).

Kireçtaşı ve dolomitin kalsinasyonu sırasında da, ayrışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara ulaşıncaya kadar tane yapısında bazı fiziksel değişimler meydana gelmektedir. Öncelikle malzemenin yüzey nemi uzaklaşmakta ve sıcaklığın yükselmesiyle az miktardaki organik madde içeriği yanmaktadır. Bu nedenle, kalsinasyonun başladığı sıcaklığa ulaşılmadan önce de kireçtaşı ve dolomit taneciğinin kristal kafesinde mikro gözenekler ve çatlaklar oluşabilmektedir (Boynton, 1980).

Hedin (1954), farklı bileşimlerdeki kireçtaşları ve saf kalsiti ayrışma sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara ısıtarak, yapıda oluşan mikroskobik fiziksel değişimleri gözlemiştir. Kalsinasyon sıcaklığına ulaşınca kadar verilen ısıнын, genellikle kristal matriste bir genişlemeye neden olduğunu saptamıştır. Bu ısıнын, büyük taneli kireçtaşlarında kristal tanelerinde kırılmaya neden olan bir gerilim oluşturduğu, bunun aksine küçük tanelerin ısıнын oluşturduğu gerilime karşı daha dayanıklı olduğu ve kırılmadığı gözlenmiştir. Yapıda bulunan ve küçük taneleri ayıran çok sayıdaki çatlak ve yarıkların genişleme gerilimine karşı direnç oluşturduğu saptanmıştır. Bu çatlakların, ısı etkisiyle tanelerde meydana gelen genişleme sırasında genişleme mafsalı gibi davrandığı, bu nedenle yapının bütünlüğünün bozulmadığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgular genelleştirilmiş olmakla beraber farklı davranışlar da gözlenmiştir.

4.1.2.2 Granül Boyutunun Etkisi

Kalsine edilecek kireçtaşı, dolomit ve magnetizin granül boyutu, kalsinasyon koşulları etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Ayrışma, granülün yüzeyinden merkezine doğru ilerlediği için büyük çaplı granüllerin tamamen ayrışması çok zordur ve fazla zaman gerektirmektedir. Büyük granüllerde, granül içinde oluşan karbondioksit gazının açığa çıkmak için geçeceği yol uzadığı için, gazın çıkabilmesi için gerekli basınca oldukça yüksek sıcaklıklarda ulaşılabilir. Kalsinasyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, granülde sinterleşmenin başlamasına neden olmaktadır. Böylece yoğunluğu fazla, aktifliği ve yüzey alanı düşük bir yapı oluşmaktadır (Boynton, 1980).

Karbondioksitin açığa çıkmak için geçeceği yol kısa olduğundan küçük granüller, büyük granüllerden daha düşük sıcaklıklarla ve daha hızlı kalsine olma eğilimindedir. Granül boyutunun küçük olmasının diğer bir sonucu da yüzey alanının artması ve ısı transferinin daha iyi gerçekleşmesidir (Boynton, 1980).

Granül çap dağılımı geniş aralıklarda değişen bir karışımının kalsine edilmesi istendiğinde uygun kalsinasyon sıcaklığını belirlemek zordur, çünkü küçük granüllerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında büyük granüller kalsine olmaz. Büyük granüllerin tamamen kalsine olduğu sıcaklık aralığında ise küçük granüller sinterleşme eğimi göstermektedir. Sabit bir sıcaklıktaki kalsinasyon hızı, granül çapı ile ters orantılı olmakta, yani granül çapı küçüldükçe kalsinasyon hızı artmaktadır (Boynton, 1980).

Refrakter tuğla yapımı için sinter ürün sınıflamasını (mm) cinsinden Searle ve Grimshaw (1960) şöyle yapmışlardır:

- (0.762 – 1.524) mm ince grog*
- (1.524 – 3.175) mm orta grog
- (3.175 – 9.525) mm kaba grog

Yine aynı kaynaktan dolomit tuğla üretimi için uygun aralık şöyle verilmiştir:

% 75 oranında 3.175 mm'den küçük grog + % 25 oranında 0.762 mm'den küçük grog.

4.1.2.3 Sıcaklık, Zaman ve Isıtma Hızının Etkileri

Malzemenin özellikleri ne olursa olsun, kalsinasyon (sinterleme) sıcaklığının yüksek olması ve kalsinasyon (sinterleme) zamanının uzun tutulması sinterlenme özelliğini artırır.

Yoğunluğu ve büzülme oranının yüksek olmasından dolayı bu yapının gözenekliliği ve kimyasal aktifliği düşüktür (Boynton, 1980).

Kalsine kireçtaşı ve dolomitin kimyasal aktifliği, genellikle kalsiyum oksitinin suda hidratlaşma hızıyla ölçülmektedir. Sinterlenmiş CaO' in kristal kafesi çok sıkıdır ve oksit molekülleri birbirine çok yakındır. Bu durum hidratasyon hızını oldukça yavaşlatmaktadır. Eğer kalsinasyon en düşük ayrışma sıcaklığında gerçekleştirilirse, tepkimenin başlaması gecikebilir. Tepkime ancak ayrışma sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışıldığı zaman hızla gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışının etkisi, sürenin uzatılması etkisinden fazladır. (Boynton, 1980; Oates, 1998).

Şiddetli ayrışma koşullarında (yüksek sıcaklık ve uzun zaman) yapılan kalsinasyonda, sinterlenme başlar ve CaCO₃ başlangıç boyutunun % 25-50'si oranında büzülür. Bu büzülmenin sonucunda gözenek ve çatlaklar kapanmakta ve granülün yoğunluğu artmaktadır (Othmer, 1978). Murray, 954-1343 °C aralığında seçtiği dört farklı sıcaklıkta, kalsiyum içeriği yüksek birçok kireçtaşı kalsine ederek büzülme oranlarını saptamıştır. Bu amaçla kireçtaşlarını bir elektrik fırınında kızdırma kaybı sonucunda ulaşması gereken ağırlıklarına düşünceye kadar kalsine etmiştir. Büzülme oranının kalsinasyon sıcaklığının artması ile arttığı, ancak bu artışın numuneden numuneye değiştiği saptanmıştır. Tane boyutu ile büzülme arasında kısmi bir ilişki olabileceği, çoğunlukla iri tanelilerin en yüksek, küçük ve orta kristallere sahip olanların ise en düşük büzülme oranı gösterdiği gözlenmiştir. Kireçtaşlarının kimyasal bileşimiyle büzülme oranı arasında hiçbir ilişki bulunamamıştır (Boynton, 1980).

* Kaynakta bu şekilde adlandırılmıştır, bu çalışmada granül terimi kullanılmaktadır

Dolomitlerin de sinterlenme sonucunda aşırı ısınma sonucunda değişen oranlarda büzüldüğü, ancak -normal ayrışma sıcaklıklarından 1400 °C dereceye kadar- bu oranların genellikle kalsiyum içeriği yüksek kireçtaşlarından daha az olduğu gözlenmiştir (Kraus vd., 1959).

Hedin (1960), yoğunluk ve büzülme oranındaki artışı, kalsiyum oksit tanelerinin birbirine yapışarak daha büyük taneler oluşturmaya bağlamıştır. CaCO_3 tanelerinin ayrışması sonucunda önce çok düzensiz oksit taneleri oluşmaktadır. Fakat kalsinasyon süresi veya sıcaklığın artırılması, düzgün bir oksit-kafes yapısının oluşmasına neden olmakta ve kristaller büyümektedir (Boynton, 1980).

Mayer ve Stowe (1964), X-ışınları difraktometresi kullanarak yaptıkları incelemelerde, CaO'nun tane boyutunun, en düşük ayrışma sıcaklığı ile tamamen sinterleştiği sıcaklık (1550 °C) arasında yaklaşık bin kat arttığını (0.1 μm 'den 100 μm 'ye) saptamışlardır. Dolomit de ise, CaO tanelerinin MgO tanelerine oranla daha hızlı bir şekilde birbirine yapıştığı ve sonuçta daha büyük CaO tanelerinin olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeninin, CaO moleküllerinin bağ enerjilerinin MgO moleküllerinkinden daha düşük olması ve kristal yapı içinde hareket edebilmesi olduğu ileri sürülmüştür. Kalsinasyon ürünü olan CaO'nun aktifliği, CaCO_3 'ün parçalanmasından hemen sonra en üst düzeydedir; süre veya daha önemlisi sıcaklık artırılınca azalmaktadır (Oates, 1998, Boynton, 1980).

Genelde her karbonat için ancak deneme ile tespit edilebilen optimum bir kalsinasyon sıcaklığı ve ısıtma hızı vardır. Isıtma hızının malzemenin kalitesinde büzüşme, porozite ve reaktivite olarak çok büyük etkisi vardır. Şok ve hızlı ısıtmalar yerine derece derece yükselen bir ön ısıtma ve yine derece derece yükseltilerek geline kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon tamamlanınca bekleme süresini mümkün olduğu kadar kısa tutma en iyi pişirme neticelerini vermiştir. En hızlı pişirme genelde gözenekli ve tabii çatlakları olan taşlarda meydana gelir. Çünkü bu gözenekler CO_2 çıkması için daha fazla yüzey alanı oluşturur. (Erol vd., 1998).

4.1.2.4 Cevher İçerisindeki Safsızlıkların Etkileri

Kireçtaşı ve dolomitin içerdiği safsızlıklar, kalsinasyonu genellikle karmaşık hale getirmektedir. Silika alumina ve demir gibi safsızlıklar yüksek sıcaklıklarda CaO ile kimyasal birleşme eğilimi göstererek silikatları, aluminatları ve ferritleri oluşturmaktadır. Bu durum düşük sıcaklıklarda olmaz. Bu safsızlıkların olumlu ve olumsuz etkileri vardır. Bu tip oksitlerin sinterleme ve periklas (MgO) tane büyümesine etkileri, iyonik çaplarına, valans değerlerine, ortam sıcaklığına ve % mol oranlarına bağlı olarak değişmektedir (Othmer, 1978).

Magnezitlerde ise sinterleme sırasında bir yandan periklas (MgO) taneleri oluşup çapları büyürken, öte yandan bünyede bulunan safsızlıkların cins ve miktarına göre diğer taneler (kristaller) oluşmaktadır. SiO_2 ve Fe_2O_3 gibi safsızlıklar magnezit cevherinin sinterleşmesini kolaylaştırmaktadır. Bazı cevherlerde yeterli miktarda bulunmayan bu safsızlıklar, hammaddeye katılarak düşük sıcaklıkta sinterleşmesi sağlanır (Gündüz, 1984).

4.1.2.5 Ağırlık Kaybı ve Gözeneklilik

Saf MgCO_3 kalsinasyon sonucu ağırlığının % 52.2'sini, kireçtaşı ise % 44'ünü kaybetmekte ve taneciğin dış şekli önemli ölçüde değişmediğinden gözenekliliği artmaktadır. Dolomitteki karbonat miktarı genellikle daha fazla olduğundan, oluşan kütle kaybı da daha fazla olmaktadır.

Kalsinasyon sırasında CO_2 gazının çıkışıyla oluşan gözenekler makro ve mikro gözenekler halinde olmaktadır. Mikro gözeneklerin fazla olması malzemenin yüzey alanını önemli ölçüde arttırmaktadır. Gözeneklilik ve gözenek çap dağılımı kimyasal aktifliğin en önemli göstergeleridir. Ayrışma sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda yapılan kalsinasyonda (sinterleme) ise gözeneklilik düştüğü için kimyasal aktivite azalır (Oates, 1998, Boynton, 1980).

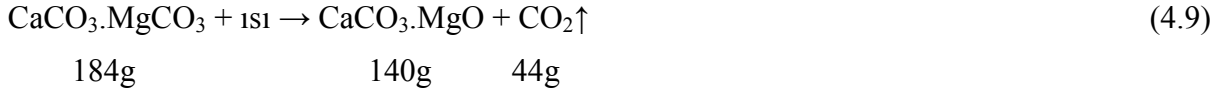
4.2 Isıl İşlem Ürünleri

Dolomite çeşitli ısı değerinde işlemler uygulanabilir. 1100 °C'de ısıl işleme tutulmuş dolomite “kalsine dolomit”, 1850-1950 °C arasında ısıl işleme tabi tutulmuş dolomite ise “sinter dolomit” denir. Dolomitin 1650 °C civarında demir oksitle yakılmasıyla elde edilen ürüne “dead-burned dolomit” denilmektedir (O'Driscoll, 1998; Güney, 1999).

4.2.1 Kalsine Dolomit

Dolomit cevherinin 900-1100 °C'de yakılması ile elde edilen kalsine dolomit, demir, silika gibi bağlayıcı etkisi olan safsızlıklar içerir (Erdoğan ve Yıldız, 1995; Güney, 1999).

Daha önceden de bahsedildiği gibi dolomit CO_2 atmosferinde iki aşamada kalsine olur. Ortamın CO_2 kısmi basıncına bağlı olarak ya $\text{MgO}.\text{CaO}$ (kalsine dolomit) veya $\text{MgO}.\text{CaCO}_3$ (yarı kalsine dolomit) oluşur (Ullmanns, 1977; Oates, 1998):



Basınçlı akışkan yataklı yakıcılarda yarı kalsine, atmosferiklerde ise kalsine dolomit oluşur. Dolomit ısıtıldığında MgCO_3 , CaCO_3 'a oranla daha düşük sıcaklıkta kalsine olur. 650-750 °C civarında kalsine olan MgCO_3 'ın bir molü için 264 Kj, bir kilogramı için 1436 Kj ve bir kg MgO 'ın oluşması için ise 2745 Kj'lük ısıya gereksinim vardır. Bu değerler ayrışma ısıları % 100 CO_2 ortamında ve 101.3 KPa'lık basınç altında gerçekleştirilen işlemler sonunda saptanmıştır (Ullmanns, 1977).

CaO 'ın aktifliği daha önce de belirtildiği gibi CaCO_3 'ın parçalanmasından hemen sonra en üst düzeydedir; kalsinasyon süresi veya daha önemlisi sıcaklığı arttırılınca azalır (Oates, 1998, Boynton, 1980). Çok aşırı yanmış kireçtaşının aktifliği tamamen yok olur. Bu durum iki aşamada kalsine olan dolomit için daha önemlidir, çünkü birinci aşamadaki bozunma sonucu oluşan MgO , CaCO_3 'ın bozunma sıcaklığına ulaşınca kadar sıcaklıktan oldukça etkilenir. Öyle ki süre uzayınca aktif CaO kristallerinin yanı sıra iyi düzenlenmiş inaktif MgO kristalleri oluşur (Ullmanns, 1977).

4.2.2 Sinter Dolomit (Doloma)

Dolomit briket yapımında kullanılacak sinter dolomit (doloma) eldesi için ham dolomitin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler şöyle sıralanabilir:

1. Ham dolomit içindeki safsızlıklar (SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 vb.) 0.5-1.5 arasında olmalıdır.
2. Yabancı oksitlerin dağılımı mümkün olduğunca homojen olmalıdır.
3. Hammaddenin MgO içeriği %18'in üzerinde olmalıdır.
4. Ham dolomitin tane büyüklüğünün sinterlenmeyi negatif etkilememesi için 200 μm 'ın üstünde olmaması tercih edilir.
5. Ham dolomitin iyi sağlamlığı olmalı ve az gözenekli olmalıdır.

Sinter dolomit (doloma), dolomit cevherinin 5-25 mm boyut aralığına kırılarak 1450 °C'nin üstünde döner veya 50 mm den büyük parçaların dik fırınlarla, kömür veya linyit kullanarak kalsine edilmesiyle elde edilir. Sinter dolomit, dolomit refrakter üretimi için kullanılan ara üründür. Sinter dolomit (CaO.MgO), kübik, sert, granüle, yoğun, çakmaktaşı görünümünde olan bazik refrakter hammaddesidir. Genellikle iyi bir sinter ürünü yaklaşık % 40 MgO ve

% 60 CaO içerir. Ötektik noktası 2370 °C dir. Sinter dolomit hidratasyona hassas olan, serbest kireç oranı saptanmış bir malzemedir. Bundan dolayı, bu briketlerin üretim, depolama ve uygulaması genellikle diğer refrakter malzemelerden farklıdır (Trojer, 1978; Didier, 1982; Routschka, 1987; O'Driscoll, 1998; Güney, 1999).

Sinter dolomit, farklı kalitede iki ürün olarak üretilmektedir. Bunlardan birincisi Yüksek Saflık Dereceli (High Purity Grade) üründür. Bu ürün 1800 °C sıcaklıkta ve direkt kalsinasyon işlemi ile elde edilmektedir. Elde edilen ürünün yoğunluğu 3.2 g /cm³ dür. Bu işlem dolomitin peletleme, sinterleme ve kalsinasyonu ile elde edilir. İkinci ürün İyi Kaliteli Ürün (Fettling Grade) dür. Bu ürün 1400 ile 1600 °C arasında, demir oksit yardımıyla dolomitin döner fırınlarda kalsinasyonu ile elde edilmektedir. Kalsinasyon, pişirme prosesinin birinci aşamasında önemli role sahip olmaktadır. Eğer sinterleme yeteneği zayıf ise ikinci kalsinasyon aşaması gerekli olabilmektedir (O'Driscoll, 1998; Güney, 1999).

Çizelge 4.3' de değişik kimyasal kompozisyonlu dolomit/doloma bileşimleri ile bazı özellikleri verilmiştir.

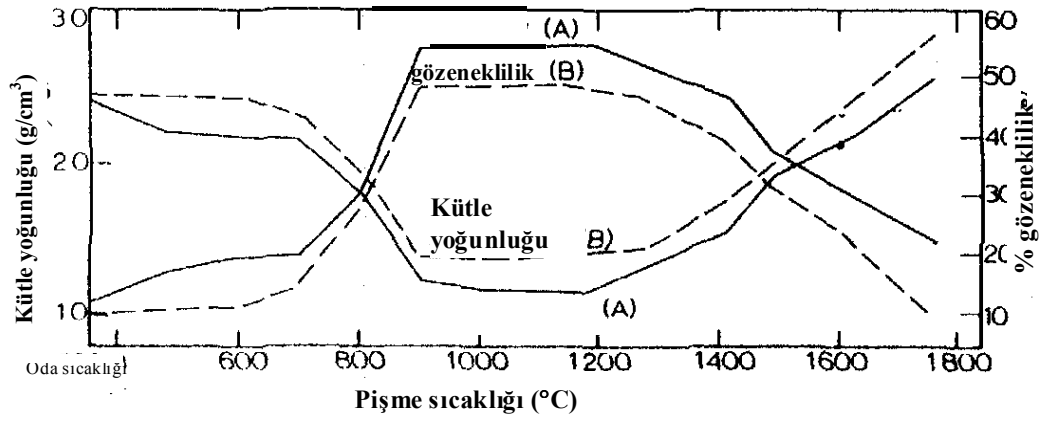
Çizelge 4.3 Dolomit ve dolomit klinkerinin kimyasal bileşimi (Nishikawa, 1984)

Kompozisyon (% ağı.)	Dolomit		Dolomit klinker (sinter dolomit)			
	Kuzuu*	Tsukumi*	Yarı- kararlı	Kararlı	Sentetik	
					% 50 MgO	% 70 MgO
SiO ₂	0.31	0.58	1.21	14.52	0.74	0.70
Al ₂ O ₃	0.18	0.21	0.92	0.94	0.19	0.26
Fe ₂ O ₃	0.35	0.52	4.76	3.08	1.65	0.87
CaO	34.42	35.13	61.19	43.36	44.64	24.48
MgO	18.78	18.01	31.43	37.78	52.58	73.47
A.Z	45.84	44.98	-	-	-	-

* Japonya'da bulunan bölge adları

Birçok sinter dolomit kesin olarak hidratasyona dirençli değildir. Bu yüzden yarı-kararlı dolomalar üretilir. Bu ürünler bazik curuflara karşı mükemmel direnç gösterirler ve kullanımları yaygındır. Öte yandan bazı kararlı dolomalar da elde etmek mümkündür. Bu ürün serbest kireç içermez ve bu yüzden hidrate olmaz, ancak göreceli olarak üretimi komplikedir (Nishikawa, 1984).

Kalsinasyon sırasında reaksiyon ani olarak durdurulursa CO_2 çıkışı olur, ürün çelik endüstrisinde kullanılmak için fazla reaktif ve gözenekli olur. Bu yüzden gözeneklilik maksimum yaklaşık % 15 olduğunda kademeli olarak yüksek sıcaklığa çıkılmalıdır. Şekil 4.18'de iki ayrı bileşimli dolomanın sıcaklık artışı ile kütle yoğunluğu ve gözeneklilik değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.18 Laboratuvar şartlarında pişmiş dolomaların kütle yoğunluğu ve gözenekliliği (Bradley vd.'den sonra) (Chester, 1973)

Şekil 4.18'de kullanılan ham dolomitlerden elde edilen dolomalar (A ve B) aşağıdaki bileşimleri içermektedir:

Bileşim	A	B
% SiO_2	0.46	3.68
% R_2O_3^*	0.52	0.81
% CaCO_3	54.25	51.21
% MgCO_3	44.52	43.39
	99.75	99.09

Gri, kahverengi renge sahip olan dolomaların yoğunluğu 3 g/cm^3 den büyük, gözeneklilik

* $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

oranı % 8 den küçük, tane boyutları da 2-20 μm arasında olmaktadır. Safsızlık oranı da % 2'yi geçmemelidir. Refrakter kaliteli dolomanın olması gereken bileşimleri Çizelge 4.4'da verilmiştir.

Çizelge 4.4 Refrakter kaliteli sinter dolomit (dead-burned dolomit) özellikleri (O'Driscoll, 1998)

Oksit	Miktar % (ağ)
CaO	58-62
MgO	36-41
SiO ₂	0.5-1.5
Fe ₂ O ₃	0.5-1.0
Al ₂ O ₃	0.2-0.8
MnO	0.1-0.2

Sinter dolomitlerin refrakter teknolojisinde kullanıldıkları alanlar da Çizelge 4.5'te belirtilmiştir.

Çizelge 4.5 Dead Burned dolomitlerin refrakter teknolojisinde uygulama alanları (O'Driscoll, 1998)

Dolomit Briketleri	Dolomit Monolitikleri
BOF astarları	EAF altlarının sıcak onarımında
Çelik potaları	BOF
Pota fırınları	Yatak (fetter) malzemesi katkısı
VAD kanalları	Dövme ucu malzemesi
VOD kanalları	Dolgu malzemesi
AOD kanalları	
Çimento fırınları yanma zonları	
Kireç fırınları	

Sinter dolomit ile ilgili birçok çalışmalar yapılmıştır. Satyako ve Lee (1999)'nin Lafarge-Lime's Thrislington dolomiti ve doloma ile silikat curufunun etkileşimini inceledikleri çalışmada buldukları değerler ve mikroyapılar aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.6, 4.7, 4.8; Şekil 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23).

Çalışmalarında kullandıkları dolomit/dolomanın ve BOF model curufun kimyasal analizi Çizelge 4.6 ve 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Lafarge-Lime's Thrislington dolomit ve dolomanın tipik kimyasal bileşimleri (Satyoko ve Lee, 1999)

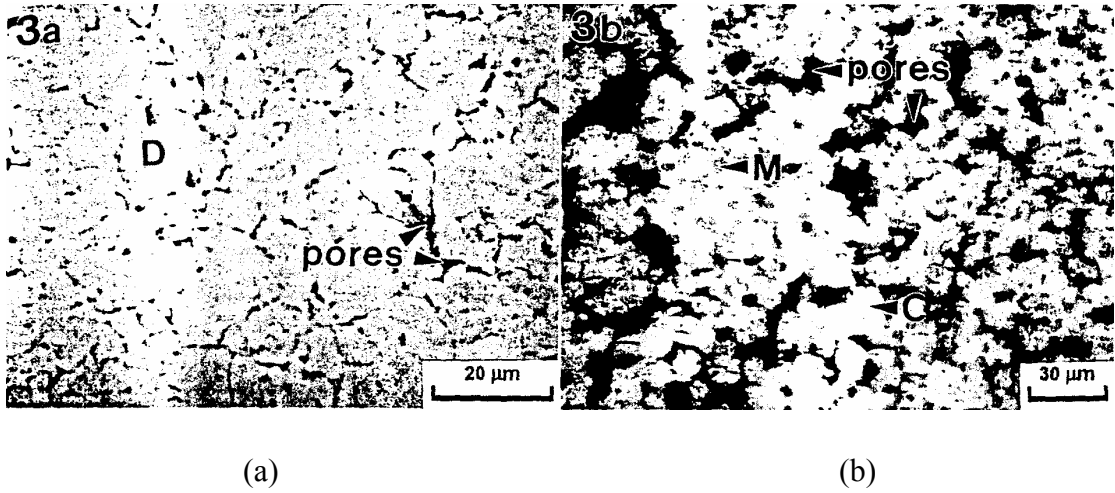
Dolomit	% (ağ.)	Doloma	% (ağ.)
CaCO ₃	58.3	CaO	61.5
MgCO ₃	39.5	MgO	36.9
SiO ₂	0.70	SiO ₂	0.84
Al ₂ O ₃	0.28	Al ₂ O ₃	0.09
Fe ₂ O ₃	1.22	Fe ₂ O ₃	0.65
		S	0.02

Çizelge 4.7 BOF model curufun banyo bileşimi (Satyoko ve Lee, 1999)

Oksitler	CaO	MgO	SiO ₂	FeO	MnO
% (Ağ.)	30	4	30	30	6

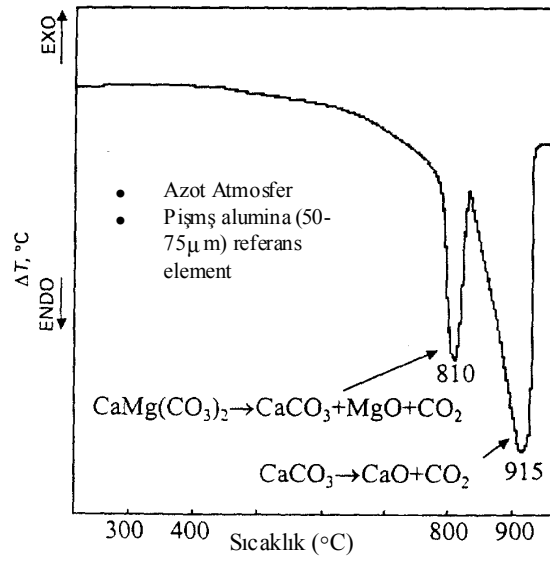
Bazıklık: (ağ.) CaO/SiO₂ oranı = 1

Şekil 4.19'da çalışmalarında kullandıkları ham dolomitin ve 1450-1550 °C de 3.5-4 saat sinterlenen dolomanın tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir.

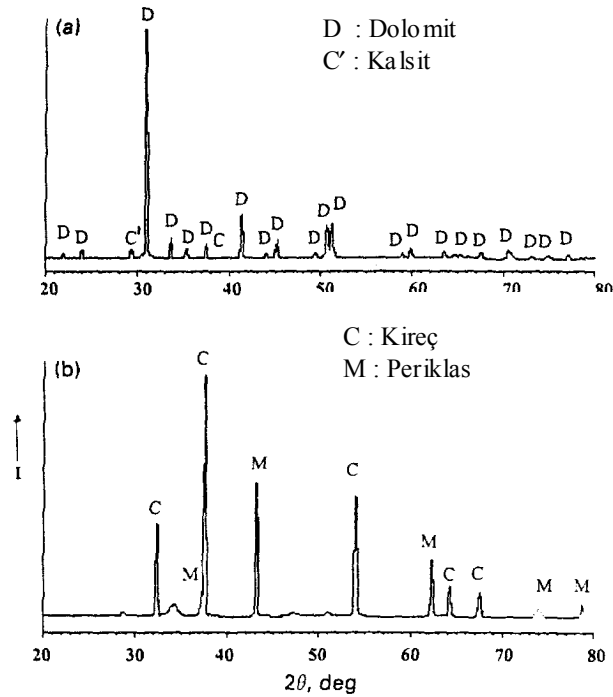


Şekil 4.19 a) Ham dolomitin ve b) dolomanın SEM görüntüleri (geri saçılan elektronlar, BSE ile) (Satyoko ve Lee, 1999)

Aynı örneklerin Şekil 4.20’de DTA ve Şekil 4.21’de X-ışınları diffaksiyon paternleri aşağıda verilmiştir.

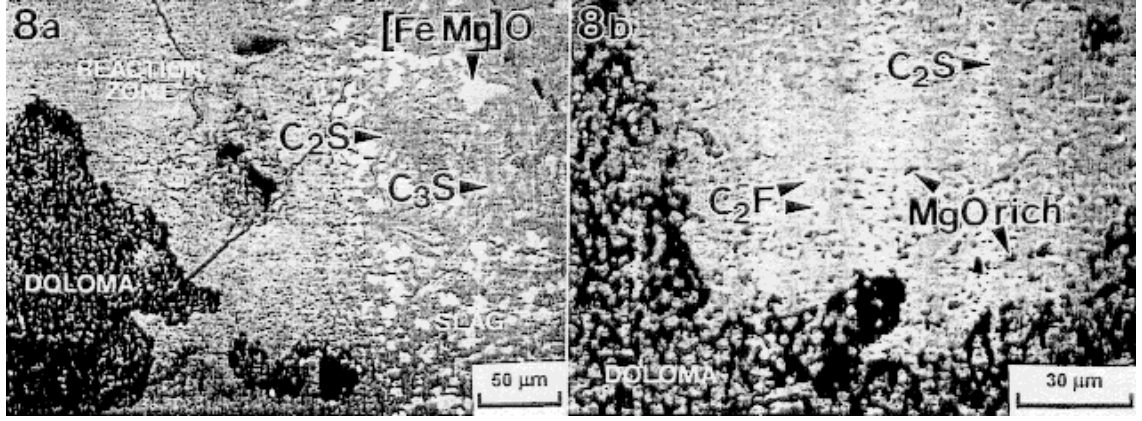


Şekil 4.20 Kullanılan dolomitin tipik DTA eğrisi (Satyoko ve Lee, 1999)



Şekil 4.21 a) Ham dolomitin dolomit (D) ve kalsit (C') kristal fazlarının ve b) dolomadaki kireç (C) ve periklas (M) fazlarının XRD paternleri (Satyoko ve Lee, 1999)

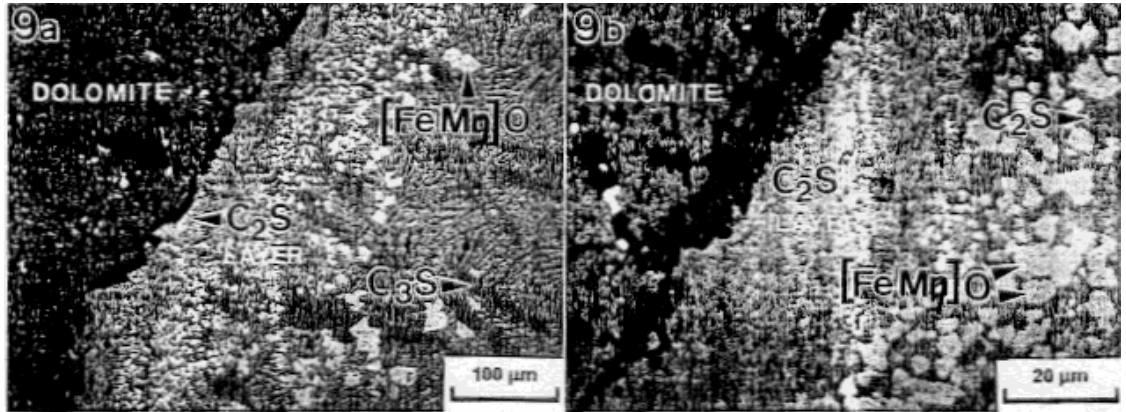
Yapılan bu ön çalışmalardan sonra dolomit ve doloma 1350 °C’de 1 saat curufa daldırılarak dolomit/curuf ve doloma/curuf arayüzey reaksiyonları incelenmiştir. Şekil 4.22 ve 4.23’de ısıtma sırasında eriyik curufla temas eden dolomit ve dolomanın değişik mikroyapıları görülmektedir



(a)

(b)

Şekil 4.22 Daldırma sonucu doloma /curuf arayüzeyinde oluşan a) C_2S , $[FeMg]O$ ve C_2F fazları ve b) MgO ce zengin fazın SEM görüntüleri (geri saçılan elektronlar, BSE ile) (Satyoko ve Lee, 1999)



Şekil 4.23 Daldırma sonucu dolomit/curuf arayüzeyinde oluşan C_2S tabakasının SEM görüntüleri (geri saçılan elektronlar, BSE ile) (Satyoko ve Lee, 1999)

Çizelge 4.8 Burnt dolomitin ergiyik curuf içinde çözülümü (Satyako ve Lee, 1999)

konsantrasyon gradyeni

CaO, MgO		CaO, MgO
Doloma	Reaksiyon	Curuf
	Ürünleri	
CaO	C ₂ S	CaO
MgO	C ₃ S	FeO
	C ₂ F	SiO ₂
	(Fe,Mg)O _{ss}	MgO
CaO.MgO	→	

Burnt dolomitin ergiyik curuf içinde çözülümü Çizelge 4.7 de gösterilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda dolomanın durgun curufta çözünürlüğünün daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Ergiyik curuf dolomanın içinden gözenek ve/veya çatlaklara girip, MgO ve CaO ile reaksiyona girerek magnezyavüstit ((Fe,Mg)O) ve C₂F gibi düşük ergime noktalı fazları oluşturmuştur. Bu fazların doloma/curuf arayüzeyinde C₂S tabakası ile ayrılması, curuf ile penetrasyonu kolaylaştırmıştır.

4.2.3 Ergimiş (Fused) Dolomit

Ergimiş (fused) dolomit, sinter dolomitin 1700 °C üzerinde tekrar ısıtılmasıyla elde edilen bir üründür. Burada genelde elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Bu ürün, diğer dolomit türlerine göre daha fazla reaktiviteye ve daha fazla yoğunluğa sahiptir. Dolayısıyla özgün gözenekliliği düşüktür (Peyk, 1994).

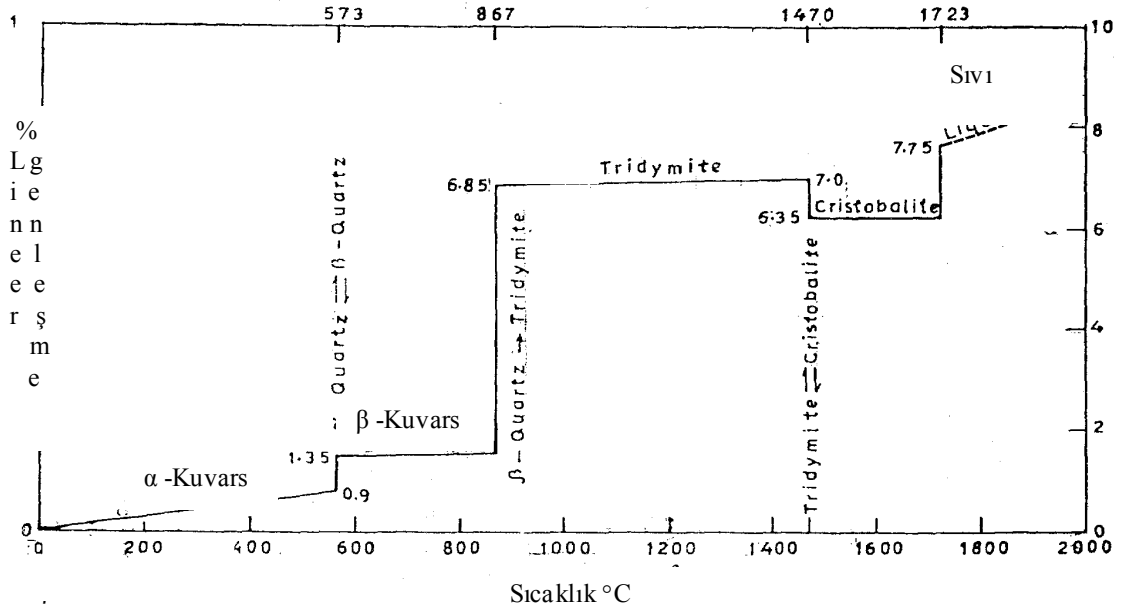
Ergimiş dolomitin mukavemeti, aşınma direnci ve kimyasal stabilitesi sinter dolomitten çok üstündür (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

4.3 Katkı Maddelerinin Etkileri

Sinter dolomitin hidratasyona karşı dayanıklılığı az olan bir malzeme olduğu önceden belirtilmişti. Dolomayı hidratasyona karşı kararlı hale getirmek dolayısıyla yoğunluğunu artırmak ve tane büyümesini sağlamak için Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 ve bunların çeşitli bileşimleri gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır. Ayrıca kullanılan katkı maddeleri düşük sıcaklıklarda eriyen bileşikler oluşturarak sinterlenme sıcaklığını da düşürürler. Yine de bu katkıların refrakterlik, curuf direnci ve sıcak basma mukavemetini düşürdüğünü göz önüne almak gerekir (Singer ve Singer, 1969; Alper, 1970; Chesti, 1986; Antonov ve Grivakova, 1988; Anoune vd., 1995; Antonov vd., 1997; Barbanyagre ve Zubakova, 1998; Harabi ve Achour, 1999; Darweesh, 2001).

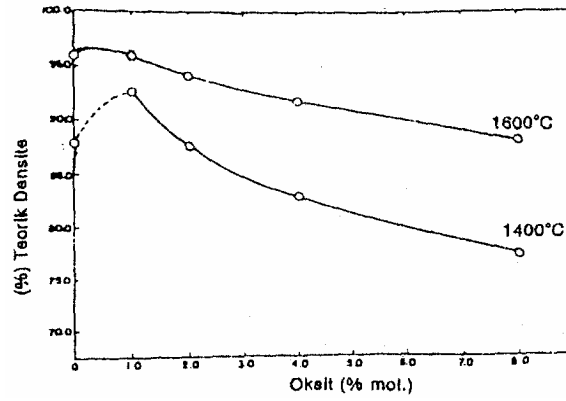
4.3.1 SiO_2 Etkisi

SiO_2 ve bileşiklerinin (Şekil 4.24) pişirme sırasında uygun miktarda katılmasıyla (özellikle magnezit refrakterlerde) hidratasyonu önleyici etkisi vardır (Kingery vd., 1976; Antonov vd., 1997). Dolomitlerde ise suya reaktif olan CaO 'i kararlı hale getirmek için CaO silika ile birleştirilir. Dolomadaki CaO , SiO_2 ile birleşerek trikalsiyum silikatı (C_3S) oluşturur. Bu ürün serbest kireç içermez, dolayısıyla suya dayanıklıdır, ancak bunu üretmek göreceli olarak karmaşıktır. Bunun yanı sıra sistemde bazı minerolojik problemler de bulunmaktadır, örneğin C_3S 1200 °C civarında uzun süre ısıtılırsa dikalsiyum silikata (C_2S) ve CaO 'e ayrılır ki bu olumsuz bir durumdur. Ancak C_3S 1250 – 1900 °C arasında kararlı bir yapıdadır. 1900 °C'de ise yine CaO ve C_2S 'a ayrılır. C_2S fazının 1410 °C üzerinde γ ; 1410-678 °C arasında β ve 678 °C'ın altında α olmak üzere üç şekli vardır. $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü % 10 bir hacim değişikliği meydana getirerek tozlanma yapar (dusting, malzeme toz halinde dökülür). Bu husus Cr_2O_3 , B_2O_3 veya P_2O_5 katkılarıyla yavaşlatılabilir, ancak bu taktirde curuf direnci azalır. Bu stabilize doloma genellikle stabilize dolomit briketlerin üretiminde kullanılır (Gilchrist, 1970; Nishikawa, 1984).



Şekil 4.24 Silika dönüşümleri (Chesti, 1986)

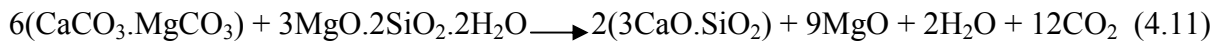
0.42 Å yarıçapa sahip Si^{4+} iyonları, Mg^{2+} iyonları ile kolayca yer değiştirebilmesine karşın MgO kristal kafesinde önemli şekil değişiklikleri oluşturmaktadır. İki iyon arasındaki elektropozitif farklılık ve yüksek sıcaklıklarda SiO_2 çözünürlüğünün giderek azalması, katı eriyik oluşumunu ancak düşük sıcaklık ve çok düşük SiO_2 oranlarında gerçekleştirir. MgO kafesinde Si^{4+} iyonlarının Mg^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi halinde malzeme katyonca fakirleşmekte, MgO sinterlemesinde hız kontrol eden mekanizmanın O^{2-} iyonlarının taşınımı olması nedeniyle, katyon azalması tane büyümesi / sinterlemeyi geciktirici rol oynamaktadır. SiO_2 'in çözünürlük oranı (% 0.3 ağırlık) üzerinde olduğu durumlarda büzülmeyi (sinterleme sonucu hacmen küçülme) yavaşlatıcı rol oynadığı, bu değer in altında ise kısmen artırdığı saptanmıştır. Bu sonuçlar, Si^{4+} iyonlarının MgO kristal kafesinde arayer katyonları olarak yer aldığını ve şekil değişimine uğramış katyonca zengin MgO kristal kafesleri oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 4.25'de SiO_2 katkısının MgO sinterlemesine etkisi görülmektedir (Peyk, 1994).



Şekil 4.25 MgO sinterlemesinde SiO₂ miktarının etkisi (Peyk, 1994)

Antonov ve arkadaşları (1997) stabilize dolomit briket üretiminde dengeleyici olarak β-dikalsiyum silikat (β-C₂S) kullanmışlardır. Yaptıkları petrografik incelemede yeşilimsi yuvarlak izometrik taneler olduğu, nadiren alitin (C₃S) tane tane kristalleri (%55-60) ve 0.01-0.03 mm boyutunda C₄AF'in (bravnmillerit) (%15-20) kahverengi ince kristal filmleri ile semente olmuş yuvarlak periklas taneleri (%20-25) olduğunu görmüşlerdir.

Yine birçok çalışmada dengeleyici (stabilize) olarak serpantin (3MgO.2SiO₂.2H₂O) (Chester, 1973; Chisti, 1986) ve kuvars (Shaw, 1972; Obst ve Münchberg, 1979; Antonov vd., 1996; Martinac vd., 1996) kullanılmıştır. Martinac ve arkadaşları 1996'da magnezite α-kuvars katarak yaptıkları sinterleme (1300-1800 °C) sonucu yoğunluğun arttığını, Gilpin ve Spencer (1972) ise, SiO₂'in yoğunluğu etkilemediğini ifade etmişlerdir. SiO₂'in serbest enerjisine (1600 °C'da -140 kcal/mol O₂) bakıldığında çelik yapım sıcaklıklarında en az kararlılık gösteren refrakter oksitlerden biri olmasına karşın %1 den daha az SiO₂ içeren dolomitin termodinamik kararlılığının yüksek alumina, hatta magnesit-kromdan bile daha fazla olduğunu belirlenmiştir. (Griffin ve Loeffelholz, 1987).



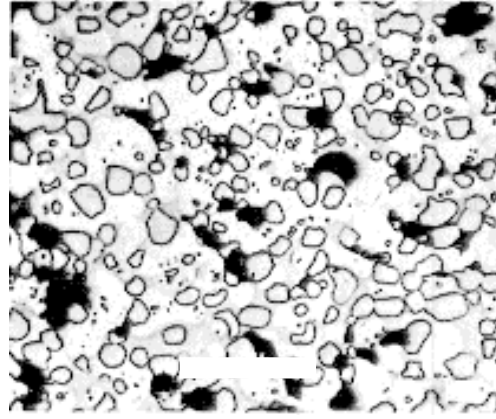
dolomit

serpantin

C₃S

periklas

Şekil 4.26'da silika katılmış sinter dolomit mikroyapısı görülmektedir.

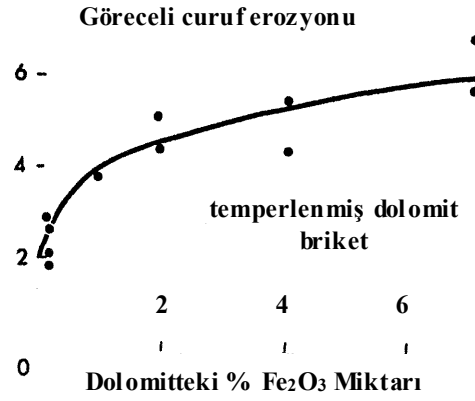


silika katılmış doloma

Şekil 4.26 Silika katılmış sinter dolomitte CaO matrisinde (beyaz) MgO tanelerinin oluşumu (koyu gri) ve C₂S (açık gri); 136x. MgO'nin direk bağı azdır (Alper, 1970)

4.3.2 Fe₂O₃ Katkısı

Demir oksit dolomitin sinterlenme kabiliyetini attıran önemli bir katkı malzemesidir, çünkü kireç ile düşük ergime noktalı bileşikler verir ve sinterleme sıcaklığını düşürür. Ayrıca dolomitin en büyük dezavantajı olan hidratasyona karşı direnci, yani kararlılığını artırır (Kingery vd. 1976; Obst ve Münchberg, 1979; Chester, 1983; Nishikawa, 1984; Schlegel, 1987; Paksocimas vd., 1992; Serry vd., 1996; Çiçek, 1997). Yüksek demir oksit içeren dolomalar iyi kalite (2.sınıf) dead-burned olup döner fırınlarda demir oksit katkısıyla kireci kısmen dengeler (Chester, 1973). Demir oksit katılması yoğunluğun artışına da neden olur (Antonov vd., 1987; Serry vd., 1996; Harabi ve Achour, 1999). Shi ve arkadaşları (1984) CaCO₃ ile yaptıkları çalışmada, Fe₂O₃ içeriği %1.7 den fazla olduğu zaman, özellikle yüksek sıcaklıklarda çok az, yada hiç yoğunluk artışı olmadığını belirtmişlerdir. Yine aynı ekip Fe₂O₃ tozunu ~ 3µm boyutunda ve bağlayıcı olarak saf su kullanarak kireçtaşına katmışlardır (Shi vd., 1984). Öte yandan briketlerde Fe₂O₃ yüzdesinin fazla olması curuf korozyonuna karşı direnci azaltır (Fultrah ve Pask, 1966). Bu etki Şekil 4.27'da görülmektedir.

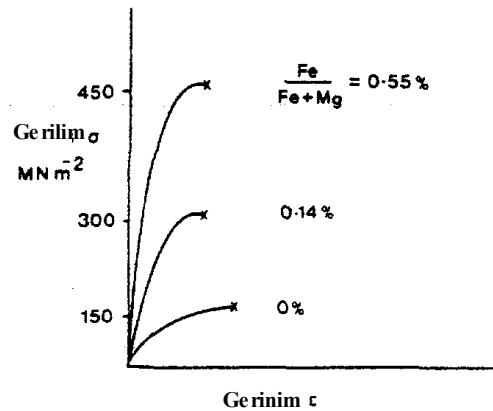


Şekil 4.27 Temperli dolomit briketlerde demir oksit miktarı artışının curuf atak direncini azaltması (Kappmeyer, 1966)

Searle ve Grimshaw'ın (1960) yayımlarında bahsettiklerine göre Rait (1960) yaptığı incelemede dolomitin dengelenmesi için demir oksit ve alumina katıldığında genellikle C_4AF (bravnmillerit) fazının oluşmakta olduğunu göstermiştir. Yine Rait bu bileşiğin yüksek sıcaklıktaki etkilerini incelediğinde, % 2 C_4AF 'in sıvı karışım içerisinde % 3.5 periklas ve C_3S ürettiği, C_4AF oranı % 6'ya arttığında % 8.7 sıvı fazı vermesi ile artan sıcaklıkla sıvı formunun daha çok olmasını sağladığını göstermiştir.

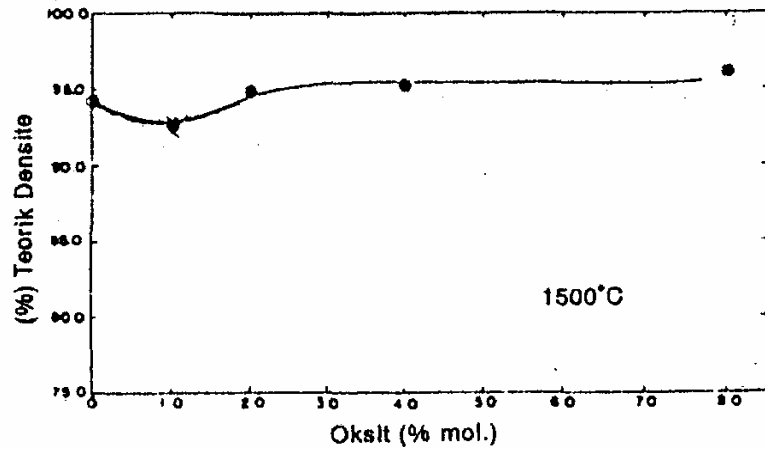
Schulle (2002), dolomite 100 μm 'den küçük boyutlu Fe_2O_3 ilavesinin sinterleme kabiliyetini etkileyeceğini, çünkü bu katkının C_4AF (T_{erg} : 1415 $^{\circ}C$) ve C_2F (T_{erg} : 1435 $^{\circ}C$) gibi düşük ergime sıcaklıklı bileşikler oluşturacağını belirtmiştir.

Ayrıca Fe_2O_3 'in magnezitte direnç ve sertlik artırıcı özellikleri olabileceğinden bahsedilmiştir (McColm, 1983). Bununla ilgili grafik Şekil 4.28'de verilmiştir.



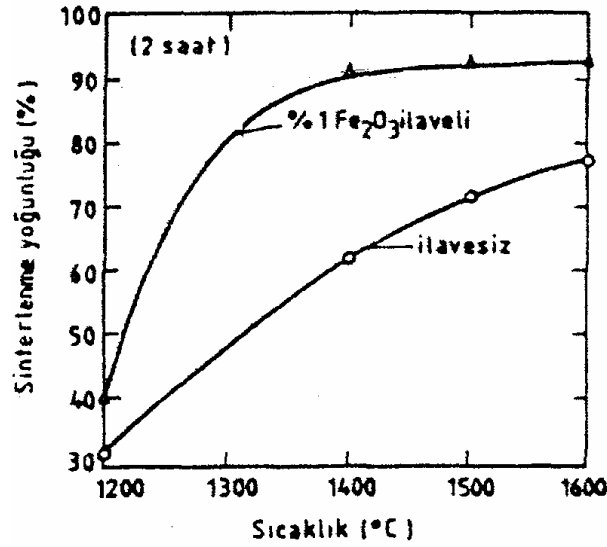
Şekil 4.28 Demir katkılı magnezyanın direnci (McColm, 1983)

0.74 Å iyonik çapa sahip Fe^{2+} iyonu boşluk konsantrasyonunu etkilemeksizin Mg^{2+} iyonları ile izomorfik yer değişimler yapar, ancak sıcaklık ve oksijen basıncının arttığı durumlarda Fe^{3+} iyonları, O^{2-} arayer iyonlarının artmasına ve malzemede bir tür katyon boşlukları oluşmasına neden olur. MgO tek kristaline Fe^{2+} difüzyonu sonucu hacimce büyüme görülmesine karşın, karşı yönde Mg^{2+} difüzyonu oluşmamakta, oksitlenme aşamasında veya oksit yapısında değişim görülmemektedir. FeO, MgO içerisinde tam olarak çözünemediği halde, Fe_2O_3 1000 °C'ın altında MgO ile katı ergiyik oluşturduğu tespit edilmemiştir. Normal atmosferde MgO içerisinde Fe_2O_3 çözünürlüğü 1200 °C'da (%10 ağırlık) ve 1400 °C'da (% 35 ağırlık) olarak bulunmuştur. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak magnezyum ferrit ergiyerek, periklas ile değişik konsantrasyonlarda katı ergiyik oluşturur. Fe-iyonları periklas taneleri içine difüze olup katı ergiyik oluştururken, ince inklüzyonlar geliştirerek kristal yapısını bozar ve kristal iç enerjisini artırır. Bu olay periklas tane büyümesini sağlamakta, yeniden kristalleşme yeteneğini arttırarak sinterlemesini kolaylaştırmaktadır. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dönüşümü sırasında elektriksel dengeyi sağlayan yüksek O^{2-} iyon yoğunluğu, Fe-bileşiklerinin çok düşük oranlarda bile MgO kristal büyüme hızını arttırmasına neden olmaktadır. Şekil 4.29'da MgO sinterlenmesinde FeO etkisi görülmektedir (Peyk, 1994).

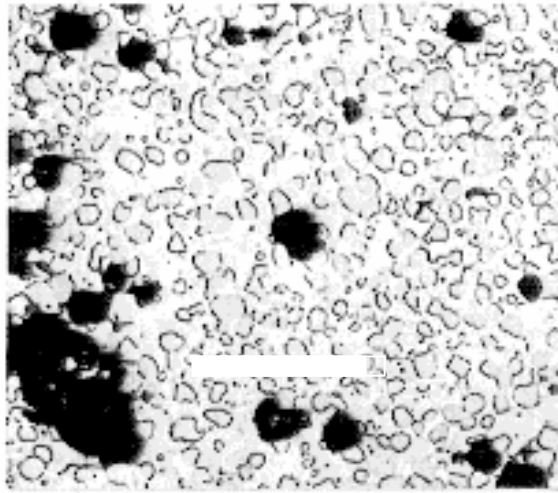


Şekil 4.29 MgO sinterlenmesinde FeO miktarının etkisi (Peyk, 1994)

Yukarıda da belirtildiği gibi kalsinasyon işlemlerinde, katıdaki kristal kafes hataları çekirdeklenmeyi kolaylaştırır ve hızlandırır. Bu amaçla, kalsinasyon işlemi yapılacak katı maddelerin yüzeylerine kirlenmeyi sağlayan maddelerin tozları serpilir. Dolomitin kalsinasyon işleminde yüzeyin Fe_2O_3 ile kirlenilerek aktif hale getirilmesinin etkisi Şekil 4.30'da gösterilmiştir (Şeşen, 1998).



Şekil 4.30 Dolomitin dekompozisyonunda yüzeyin kirletilerek aktif hale getirilmesinin etkisi (Şeşen, 1998)



Demir oksit katılmış doloma

Şekil 4.31 Demir oksit katılmış sinter dolomitte CaO matrisinde (gri) MgO tanelerinin oluşumu ve C₂F (beyaz). MgO'nin direk bağı azdır 136x (Alper, 1970)

Şekil 4.31'de demir oksit ilave edilmiş dolomit mikroyapısında CaO matrisi üzerinde periklas gelişimi ve ara faz olarak dikalsiyumferrit (C₂F) oluşumu görülmektedir.

Demir oksit katkısı ile dolomaların yüzeyi dikalsiyumferrit, tetrakalsiyum aluminaferrit ve serbest demirden oluşan hidratasyonu önleyici bir tabaka ile kaplanır. Döner fırınlarda yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş dolomit uzun süre özelliklerini kaybetmez. Ancak sinter dolomit tanecikleri kırılır veya yüzeyleri hasar görürse hidratasyon başlar ve sinter mamul bozuşur (Çiçek, 1997).

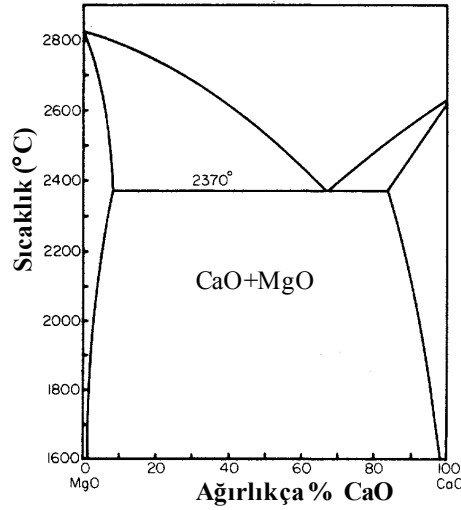
5. FAZ SİSTEMLERİ

5.1 Dolomada Meydana Gelen Fazlar

Bazik refrakterlerin kimyasının esasları $\text{CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (bu oksitlerden Cr_2O_3 dolomada yoktur) sistemindeki katı faz toplulukları ile açıklanabilir. CaO ve MgO karışımı olan doloma her iki oksitin özelliğini de taşır. MgO ve CaO birbirine benzer özellik taşır, ancak CaO daha aktiftir. Doloma yüksek sıcaklıklarda silika yada demir oksitlerle temas ettiğinde CaO , MgO 'den daha çok bileşik oluşturacaktır. Bu kadar fazla bileşiğin tek bir diyagramda gösterilmesi çok karışık, hatta olanaksızdır. Söz konusu katı faz ilişkilerinin esasını verebilmek için ikili ve üçlü faz diyagramları verilecektir (Alper, 1970, 1976; Chester, 1973; Gündüz, 1984).

5.1.1 CaO-MgO Faz Sistemi

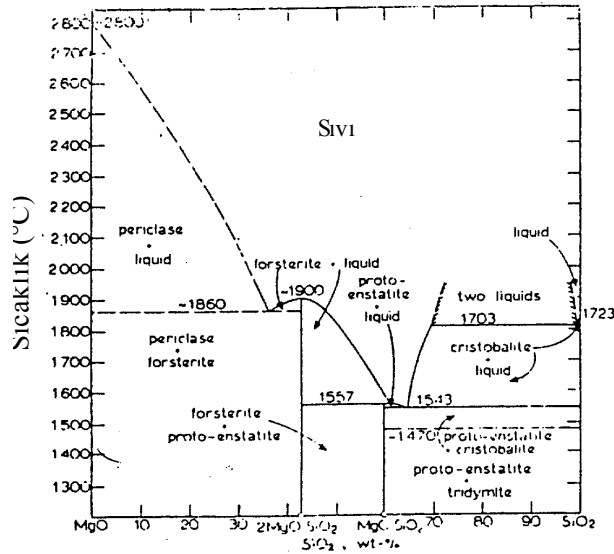
Bu sistemde bilinen yeni bir bileşik oluşmaz. Şekil 5.1'deki faz diyagramında görüldüğü gibi ötektik noktası 2370°C 'dir. Doman (1963) tarafından da gösterildiği gibi, CaO ve MgO fazlarının birbiri içinde çözünmeleri yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve Jones ve Melford'un (1969) bahsettiği gibi MgO , C_2S ile 1700°C 'de dengede katı çözelti içinde sezilebilir miktarda CaO içerir. Yine aynı şekilde görüldüğü gibi, CaO 'in MgO içinde çözünürlüğü 1620°C 'de yaklaşık % 0.9 (ağ.)'dan 2370°C 'de % 7'ye yükselirken, MgO 'in CaO içinde çözünürlüğü 1620°C 'de % 2.5'tan 2370°C 'de %17'ye artar. Görüldüğü gibi her iki oksitin karışma olabilirliği sadece yüksek sıcaklıklarda ve göreceli olarak dar limitler içindedir. 2300°C 'in altında sıvı faz olmamasına karşın serbest kireç nedeniyle refrakter olarak kullanılmaları hammadde çeşidine bağlıdır (Alper, 1970; Chester, 1973; Didier, 1982; Gündüz, 1984).



Şekil 5.1 CaO-MgO sisteminin faz diyagramı (Alper, 1970)

5.1.2 MgO-SiO₂ Faz Sistemi

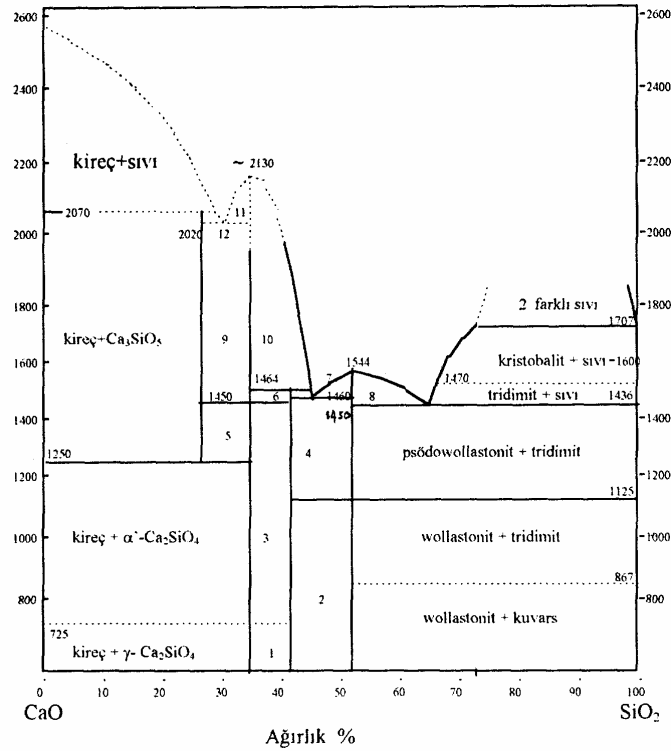
Şekil 5.2'deki faz diyagramından da görüldüğü gibi, en düşük ergime noktası 1543 °C'de MgO.SiO₂ bileşimi ile meydana gelmektedir. Diğer bir mineral ise 2MgO.SiO₂ bileşimindeki forsterittir. Özellikle magnezit refrakterlerde önemli bağ rolü oynayan forsterit 1900 °C'lik ergime noktasına sahiptir (Gündüz, 1984). Magnezit içinde yalnız SiO₂'in bulunması halinde büyük bir refrakterlik düşüşü görülmemekle birlikte ortamda FeO ve CaO bulunması halinde (ki dolomitte var) CaO, MgO ve SiO₂'in birlikte düşük ergime noktalı mineraller vermesi nedeniyle refrakterlik şiddetle düşecektir (Gündüz, 1984).



Şekil 5.2 MgO-SiO₂ sisteminin faz diyagramı (Gündüz, 1984)

5.1.3 CaO-SiO₂ Sistemi

Daha çok CaO'in katkı malzemesi olarak kullanıldığı silika ve benzeri tuğlalarda önemli olan bir sistemdir. CaO'in ergime sıcaklığı ve refrakterliği çok yüksek olmasına karşın, çok çabuk nem kapması, tozlanması ve ufalanması yüzünden CaO bazlı refrakterlere uygun değildir. Sistemin SiO₂ bölgesi önemlidir. Şekil 5.3'de görüldüğü gibi, sıvılaşıma eğrisi monotektik (1707 °C) tepkimesi nedeniyle yaklaşık % 28 CaO'e kadar düzdür. Dolayısıyla tuğladaki az miktar CaO pek fazla sıvı oluşturmaz. Örneğin 1706 °C'de %3 CaO ancak %11 oranında sıvı oluşturur. Bu sıvıda silika zengin olduğundan akışkanlığı düşüktür ve tuğlaya bu sıcaklıkta bile pek fazla zarar vermez. Tabii tuğlada başka oksitler varsa sıcaklık sınırı ve sıvı miktarını etkileyecektir. Ağırlıkça yaklaşık 50/50 karışımında 1450 °C gibi düşük sıvı sıcaklığında wollastonit soğuması bulunmaktadır. Yine yaklaşık %65 CaO içeren 2000 °C üstü sıvı sıcaklığında bir refrakter minerali olan C₂S görülür. Fakat bu dolomit briket ve curuflar için problem oluşturur çünkü düşük sıcaklıkta γ formuna geçtiğinden %10 hacimce genişleme yapar ve tozlanmaya neden olabilir (Chester, 1973; Erdoğan ve Yıldız, 1995).



Şekil 5.3 CaO-SiO₂ sisteminin faz diyagramı (Erdoğan ve Yıldız, 1995)

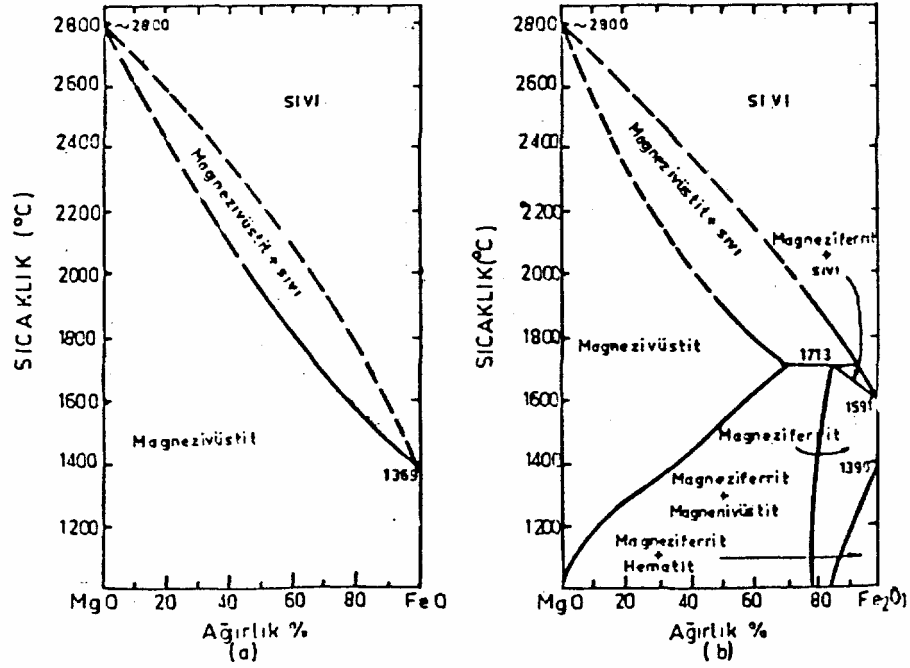
5.1.4 MgO-FeO ve MgO-Fe₂O₃ Sistemleri

MgO-FeO ikili sistemi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Demir iki oksit (FeO)'in sıcaklık yükselmesindeki davranışı atmosfere bağlıdır. Yükseltgen bir atmosferde FeO oksitlenerek bir

kısmı Fe_2O_3 'e dönüşür ve 1399 °C'de tamamen magnetit (Fe_3O_4) spineline dönüşür. Yükseltgen olmayan (metalik demir temasında) bir atmosferde tamamen FeO olarak kalacaktır. FeO'de, MgO'in molar dengesi gibi CaO/SiO₂ oranı etkisi yoktur. Anlatılan nedenlerle MgO-FeO faz diyagramı Şekil 5.4'de görüleceği şekilde metalik ve hava temasında olmak üzere iki ayrı diyagram olarak verilmiştir.

Metalik demir temasında FeO, MgO ile hiçbir reaksiyon vermez ve belirli sıcaklıklar altında kalmak şartıyla, FeO magnezya içinde katı çözelti halinde magnezyavüstit (içinde FeO ve diğer mineraller çözünmüş periklas) fazı oluşturur. Hava temasında ise MgO, Fe_2O_3 ile 1713 °C'de en düşük ötektiği meydana getirerek magnezyaferriti oluşturur. Ortamda SiO₂ gibi safsızlıkların olması halinde ötektikler çok düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır. Çelik fırınlarında sıvı çelik teması olan haznede bazik refrakterlerin başarısı Şekil 5.4 a diyagramı ile açıklanabilir. Çünkü bazik refrakter ile %50 oranında FeO bile 1800 °C'nin altında sıvı faz vermemektedir ve yüksek refrakterlik özelliğini hala korur. FeO'in artan oranıyla birlikte refrakter özelliği azalan sürekli bir katı eriyik oluşur (Alper, 1970; Gündüz, 1984; Erdoğan ve Yıldız, 1995).

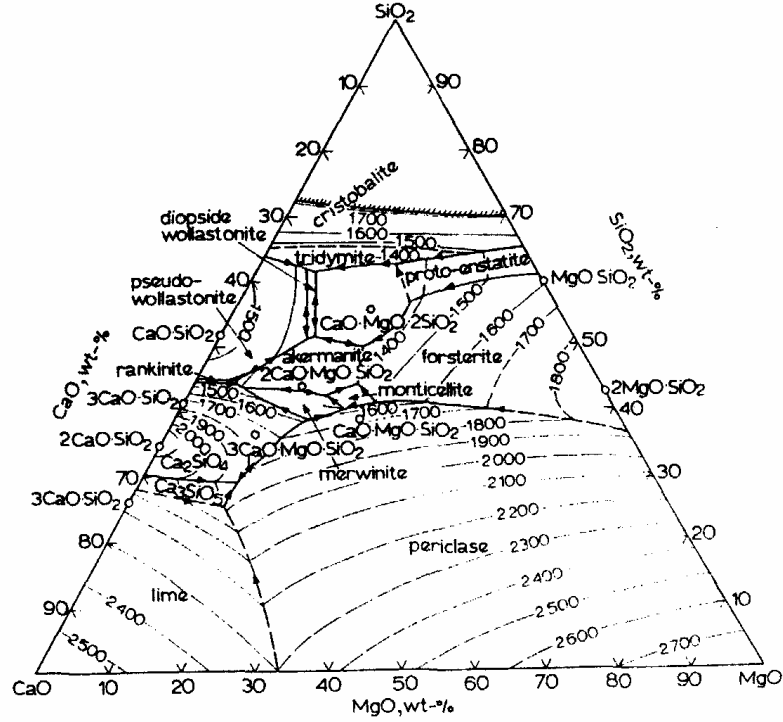
Magnezit oranının yüksek olduğu refrakterlerin kullanıldığı çelik fırınlarında gerek sıcaklık, gerekse oksijen basıncı fırının çeşitli bölgelerinde değişmekte hatta aynı bölgede her ikisi de alçalıp yükselebilmektedir. Bu durum oksijen alıp vermelerine neden olmakta bu yüzden tuğladaki kristal fazların bileşimi ve miktarları sürekli değişmektedir. Demir oksit, oksijen basıncına bağlı olarak MgO ile birlikte bir katı magnezyaferrit (MF), bir katı magnezyavüstit oluşturmaktadır. Biri oluşurken, diğeri yok olmaktadır. İşte bu “nefes alma” adı verilen olay tamamen katı ortamda gerçekleştiğinden dolayı, fazların hacim değişiklikleri gerilimlere yol açarak MgO'li refrakterlerin zamanla parçalanıp dağılmasına yol açabilmektedir (Erdoğan ve Yıldız, 1995).



Şekil 5.4 a) MgO-FeO (metalik demir temasında) ve b) MgO-Fe₂O₃ (hava temasında) sistemlerinin faz diyagramları (Erdoğan ve Yıldız, 1995)

5.1.5 CaO-MgO-SiO₂ Faz Sistemi

Bu oldukça karışık sistem birçok araştırmalar sonucu oluşmuştur. Şekil 5.5 Osborn ve Muan'ın (1960) tarifi gibidir. Bu diyagramla stabilize dolomit briketlerde çoğunlukla dolomit ve magnezyum silikatlar arasında oluşan reaksiyonlar açıklık kazanmıştır. Yeterli özelliklere sahip briketler magnezya ve C₃S'tan meydana gelmiştir. CaO/SiO₂ (baziklik) oranı, özellikle MgO'in kararlı bir bileşen olarak büyük miktarda bulunduğu magnezit esaslı refrakterlerde büyük önem taşır. Bir refrakter malzeme bileşiminde var olan silikatlar ve onların göreceli ağırlıkları bu oran ile belirlenmektedir. Bu oranın 2/1 oluşu en uygun şarttır. Çünkü bu şartta oluşan C₂S aynı zamanda bağlayıcı görevi yapar (C₂S'ın fazla olması bazikliği etkileyeceğinden dolayı istenmez). Bu oran yüksekse hidrasyon sonucu serbest CaO oluşabilirken, düşük C/S oranında C₂S oluşur ki bu da uygun katkı ile tersine etki olmadıkça tozlanmaya neden olur. Bu durum düşük SiO₂'li dolomalarda problem değildir (Chester 1973; Gündüz, 1984; Erdoğan ve Yıldız, 1995).



Şekil 5.5 CaO-MgO-SiO₂ sisteminin faz diyagramları (Chester, 1973)

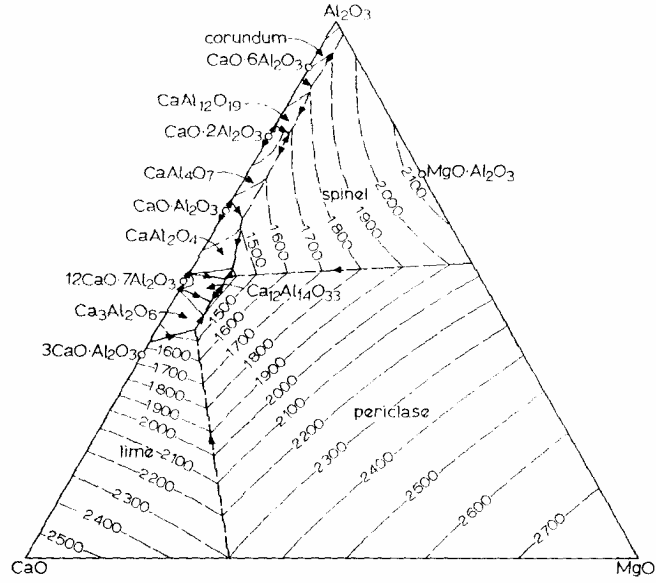
C/S oranı (ağ.), MgO-CaO-SiO₂ bileşenlerinin ergimeleri üzerinde önemli rol oynar. Periklasın bir bileşen ve C/S oranının 1.86'dan düşük olduğu herhangi bir MgO-CaO-SiO₂ bileşimi 1490 °C'de ergimeye başlayacak ve 1575 °C'de tamamen ergiyecektir. Eğer tamamen homojen karışımlar elde edilebilseydi, C/S oranının 1.86 yada daha yüksek olduğu hiçbir bileşim 1790 °C altında sıvılaşmayacaktı. Ne var ki daha düşük C/S oranları, 1790 °C'nin altındaki sıcaklıklarda mikroskobik küçüklükteki alanlarda bile az miktarda sıvının oluşmasına neden olmaktadır. Çizelge 5.1'de CaO-MgO-SiO₂ ötektiklerinin yaklaşık ergime sıcaklıkları görülmektedir (Erdoğan ve Yıldız, 1995).

Çizelge 5.1 CaO-MgO-SiO₂ ötektiklerinin yaklaşık ergime sıcaklıkları (Erdoğan ve Yıldız, 1995)

Karışımlar arasındaki ötektikler	Ötektik ergime ısısı °C
MgO ve CaO	2300
MgO, CaO ve 3 CaO.SiO ₂	1850
MgO, 3CaO.SiO ₂ ve 2CaO.SiO ₂	1790
MgO ve 2CaO.SiO ₂	1800
MgO, 2CaO.SiO ₂ ve 3CaO.MgO.2SiO ₂	1575
MgO, CaO.MgO.SiO ₂ ve CaO.MgO.2SiO ₂	1502
MgO, 3CaO.MgO.2SiO ₂ ve CaO.MgO.SiO ₂	1490
MgO ve 2MgO.SiO ₂	1860

5.1.6 CaO-MgO-Al₂O₃ Faz Sistemi

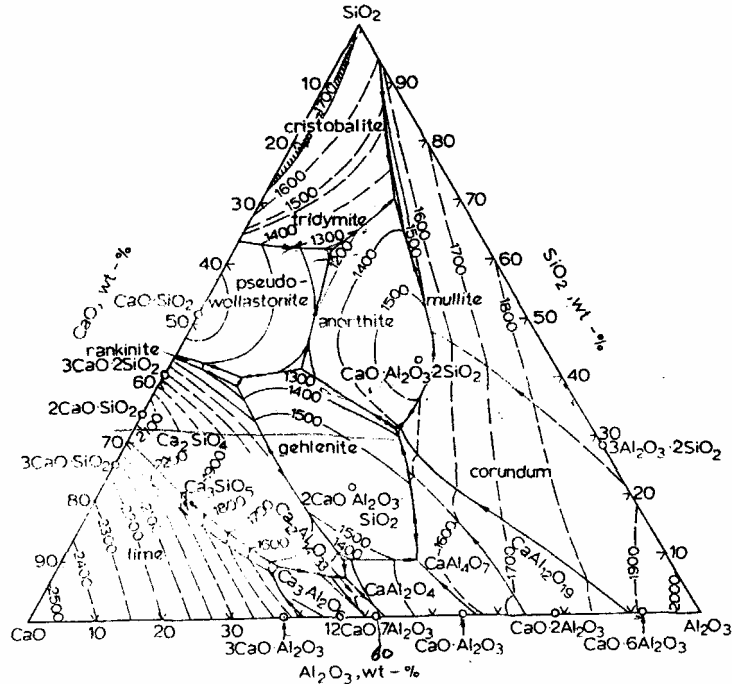
Bu sistem özellikle magnezit refrakterlerde önemlidir. Aynı zamanda dolomit refrakterlerde de alumina katkısının, yaklaşık 2400 °C'den 1700 °C'ye doğru refrakterliğe etkisini göstermesi açısından önemlidir. Aynı katkı kireçlerde 1500 °C gibi düşük ergime noktası verir. Şekil 5.6'da bu üçlü faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 5.6 CaO-MgO-Al₂O₃ sisteminin faz diyagramı (Chester, 1973)

5.1.7 CaO-Al₂O₃-SiO₂ Faz Sistemi

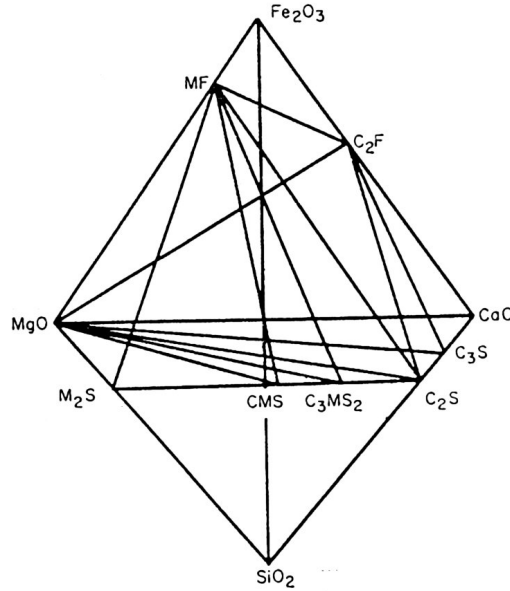
Şekil 5.7’de görüldüğü gibi 40/60 alumina-silika karışımı ile C₃S ergime noktasına hızlı ulaşır bu da, dolomitin 1300 °C veya yukarısında ısıtılmasının risk oluşturduğunu gösterir. Bu aynı zamanda dolomitlerde yük altında yüksek refrakterlik elde etmek için mümkün olduğu kadar az alüminanın olması gerektiğini gösterir (Chester, 1973).



Şekil 5.7 CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin faz diyagramı (Chester, 1973)

5.1.8 CaO-MgO-SiO₂-Fe₂O₃ Faz Sistemi

Bu dört bileşimin oluşturduğu faz diyagramı, (Şekil 5.8) sunulduğu gibi düzgün dörtyüzlü ile ve hacimsel olarak incelenebilir.



Şekil 5.8 CaO-MgO-SiO₂-Fe₂O₃ sisteminin faz diyagramı (Alper, 1970)

Şekil 5.8'den anlaşıldığı gibi oldukça karışık olan bu diyagramın ayrıntıya inilmeksizin genel incelemesinde şu durumlar göze çarpmaktadır:

- Köşelerinde dört oksit bulunan düzgün dörtyüzlünün kenarları ikili, yüzeyleri üçlü ve içindeki tüm noktalarda dörtlü faz ilişkilerini ve gruplarını göstermektedir.
- Düzgün dörtyüzlünün kenar ve yüzeyleri üzerinde; magnezyaferrit (MF), forsterit (M₂S), montisellit (CMS), mervinit (C₃MS₂) vs. gibi çeşitli mineraller bulunmaktadır. Gerek esas bileşimler (MgO, SiO₂, CaO, Fe₂O₃) ve gerekse sayılan minerallerle, düzgün dörtyüzlü birçok düzgün olmayan ve küçük dörtyüzlülere bölünmüştür. Düzgün dörtyüzlü için ilk maddede söylenenler aynı şekilde küçük dörtyüzlüler için de geçerlidir.
- Bazik refrakterlerde, bu dört bileşiğin bulunduğu durumda hangi bileşim olursa olsun dört minerale oluşan bir faz topluluğu söz konusudur. Bu minerallerden biri daima MgO (daha doğrusu magnezyavüstit) olmaktadır. C/S oranı da dikkate alınarak dört mineralli faz toplulukları Çizelge 5.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 Dörtlü faz toplulukları (Alper, 1970)

C/S	0-1	1-1.5	1.5-2			
Faz no	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Faz Toplulukları	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO
	MF	MF	MF	MF	C ₂ F	C ₂ F
	M ₂ S	CMS	C ₃ MS ₂	C ₂ F	C ₂ S	C ₃ S
	CMS	C ₃ MS ₂	C ₂ S	C ₂ S	C ₃ S	CaO

- Çizelge 5.2’ de gösterildiği gibi, faz topluluklarının cinsi üzerinde C/S oranı etkilidir. Ortamda sayılanlara ilave olarak FeO ve Al₂O₃’in de bulunması halinde C/S oranı 1.86’dan küçük olmak şartıyla aynı etkinlik olur ve durum yukarıdaki çizelgeye uyar. Değişiklikler; FeO’nin MgO içinde katı çözelti halinde çözünmesi ve Al₂O₃ ile MgO’nin spinel vermesidir. C/S oranının 1.86’dan büyük olması ise tamamıyla ayrı ele alınılması gereken oldukça karışık durumları oluşturur (Alper, 1970; Gündüz, 1984).

5.2 Dolomada Oluşan Minerallerin Özellikleri

Yukarıdaki açıklamalarda C/S oranı ve etkilerinden bahsedildi. Bu oran magnezit esaslı refrakterlerde dolomite göre daha önemlidir. Dolomitlerde bu oranın etkisi azdır, daha çok Al₂O₃/Fe₂O₃ oranının (ağ.) ~ 0.78’den az yada fazla olup olmadığı da önem taşır (Dayal ve Glasser, 1967).

Dolomitlerde pişirme sırasında, safsızlıklar daima kalsiyum bileşiklerine dönüşür (Didier, 1982):

Dikalsiyum ferrit	C ₂ F
Dikalsiyum silikat	C ₂ S
Tri kalsiyum silikat	C ₃ S
Tri kalsiyum aluminat	C ₃ A
Bravnmillerit	C ₄ AF

Bazik refrakterlerde pişirme sırasında oluşan faz/minerallerin özelliklerini -çeşitli bölümlerde önceden bahsetmiştik - kısaca toplu olarak açıklayalım (Gündüz, 1984; Erdoğan ve Yıldız, 1995):

Periklas (MgO) : Saf durumda ergime noktası $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan bu mineral magnezit esaslı refrakterlerin ana maddesi olup çok sağlam bir yapıdadır. İçinde diğer mineraller çeşitli oranlarda katı çözelti halinde çözülebilmektedir ki bu durumda magnezyavüstit adını alır.

Kireç (CaO) : $2570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik yüksek ergime noktasına karşın hidratasyona aşırı meyili bulunduğundan refrakter malzemelere olumsuz etkileri vardır. Tuğla bünyesinde fazla miktarda CaO bulunması ürünün kolayca dağılmasına neden olur. Oysa refrakterin hidratasyona dayanması gereklidir aksi halde parçalanır. Bu yüzden sinter üründe serbest kireç istenmez. Bir çok sinterde kireç serbest değil, hidratasyona dayanıklı, dengeli bileşikler halindedir.

Fe_2O_3 : Hammaddede bir miktar Fe_2O_3 bozuşmadaki katalitik görevinden dolayı yararlıdır.

Magnezyaferrit ($\text{MgO.Fe}_2\text{O}_3$) : $1713\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergime noktalı ayrışmaya meyilli bir spineldir.

Forsterit (2MgO.SiO_2): Silisyum ve magnezyum oksitlerin oluşturduğu bu mineral, sağlam yapılu olup ergime noktası $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Daha çok magnezit refrakterlerde görülen basit bir bağ elemanı olup, yüksek refrakterlik özelliği gösterir.

Montisellit (CaO.MgO.SiO_2) : Zayıf yapılu bir mineral olan montisellit, $1487\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında MgO ve sıvı faz vererek düzgün olmayan bir ergime gösterir. Taneler arası bağı oluşturur. C/S oranı 1.86 olacak şekilde ise silikatlardaki MgO serbest kalır ve kireç ile silis di kalsiyum silikat yapmak üzere birleşir.

Mervinit (3CaO.MgO.2SiO_2) : Montisellite benzer. $1577\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de aynı şekilde ergimeye başlar. C/S=1.86 durumunda da montisellit ile aynı davranışı gösterir.

Dikalsiyum Silikat (2CaO.SiO_2) : $2130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile yüksek ergime noktasına sahip olan bu mineral, $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de γ şekline dönüşümü sırasında %10 hacim genleşmesi gösterir. Bu sakıncasına karşın yüksek refrakterlik özelliği gösteren bir mineraldir. MgO ile tepkimeye girmez ve orta miktarda Fe_2O_3 varlığında da kararlı durumunu korur. Soğuduğunda toz haline geldiğinden dolayı, önceleri bazik refrakterler için istenmeyen bir bileşen olarak görülmüştür. Toz haline gelerek dağılma özelliği %10'luk ani bir hacim genleşmesi ile bir arada meydana gelen mineral dönüşümünün sonucudur. Dikalsiyumsilikatın dağılıp toz haline gelmesi, sinterleme

öncesi ham maddeye az miktarda stabilize edici mineraller eklenerek engellenebilmiştir. Eklenen bu maddeler, soğuma sırasında silikattaki dönüşümü önlemektedir.

Trikalsiyum Silikat ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) : 1250-1900 °C arası sıcaklıklarda kararlı olan bu mineral, bu sıcaklıklar dışında CaO ve $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ vererek ayrışır. Ayrışma sırasında verdiği serbest kireç nedeniyle refrakterler için olumsuz etkisi vardır. Yüksek C/S orna sahip refrakterlerde oluşan C_3S ve C_2F , C_2S ile uyuşurlar. Fakat montisellit, mervinit ya da forsterit ile denge halinde bir arada bulunmazlar. Ayrışma olduğunda, demir oksitin sıvıyı terkettiği ve mineral MF oluşturmak üzere MgO ile birleştiği ve ürün hızla soğutulduğunda C_2F 'in yeniden meydana gelemeyeceği kabul edilmiştir.

Dikalsiyum Ferrit ($2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) : Kararlı değildir. 1436 °C üzerinde CaO ve demir oksitce zengin sıvı vererek ayrışır. Özellikle ani soğutmada, ayrılan CaO tekrar C_2F haline dönemeyebilir ve ortamda serbest kireç kalarak olumsuz özellik gösterir.

Bravnmillerit ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) : Ergime noktası 1415 °C olan ve özellikle dolomitlerde sinterlenmeye yardımcı bir mineraldir.

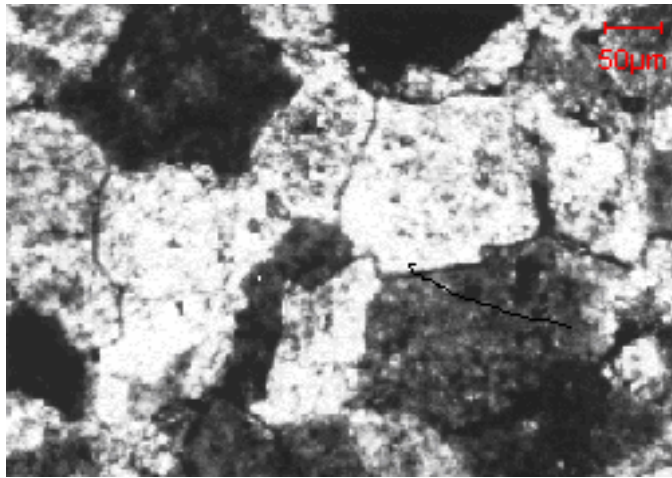
Trikalsiyum Aluminat ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) : Çabuk hidrate olan bir mineraldir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu araştırmada kullanılan hammadde için öncelikle Konya yöresinde, Konya Selçuklu Krom-Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş.'nin işletme koşullarına ve refrakterlik özelliği taşımasına uygun dolomit yatakları araştırılmıştır. Çeşitli yataklardan gelen dolomit cevherlerinin kimyasal analizleri, tane boyutları ve homojenlikleri incelenmiş ve Konya Selçuklu Tatköy'de Sillemel isimli ruhsatlı bir ocaktan çıkarılan dolomit minerali uygun bulunmuştur. Ham dolomitin birkaç büyük parçasından (en küçüğü ortalama yumruk büyüklüğünde) ince kesit alınarak görüntü analiz cihazında incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu bu malzemenin homojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 200 μm boyutunda olduğu belirlenmiştir. İlgili etüdler sonucu bu hammaddenin refrakter yapımına uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Katkı malzemeleri olarak Esan A.Ş.'den temin edilen kuvars (% 99.00 SiO_2) ve Karabük Demir Çelik A.Ş.'den temin edilen demir oksit (% 98.66 Fe_2O_3) kullanılmıştır. Ocaktan fabrika sahasına alınan 1000 ton dolomitten yaklaşık 30 kg seçilmiş olup, çeneli kırıcılarda kırılarak 0-3, 3-6 ve 6-10 mm fraksiyonlarına elendikten sonra yıkanıp, yabancı maddeler elle triyaj yöntemi ile temizlenmiştir. Malzemeler 110 $^{\circ}\text{C}$ 'lik etüvde 2 saat süre ile kurutularak denemelere hazır hale getirilmiştir. Şekil 6.2'de bu çalışmada kullanılan ham dolomitin mikroyapısı görülmektedir.



Şekil 6.1 Çalışmada kullanılan dolomitin mikroyapısı

6.1.1 Kimyasal Analiz ve Elek Analizi

Her bir fraksiyon için numuneler alınarak agat havanda toz haline getirilmiş ve her toz sınıfından 1 g miktarında numune alınıp TS EN ISO 10058'e göre yaş kimyasal analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 6.1'de gösterilmiştir. Kullanılan kuvarsın kimyasal analizi ise Çizelge 6.2'de gösterilmiştir. Çizelge 6.3'de her iki fraksiyon grubu için elek analizi verilmiştir.

Çizelge 6.1 Ham dolomitin kimyasal analizi

Fraksiyon	Kimyasal Analiz (% ağı.)					
	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ateş Kaybı
(3-6) mm	29.46	22.52	0.04	0.15	0.15	47.68
(6-10) mm	29.34	22.61	0.04	0.14	0.16	47.71

Çizelge 6.2 Kuvarsın kimyasal analizi (% ağı.)

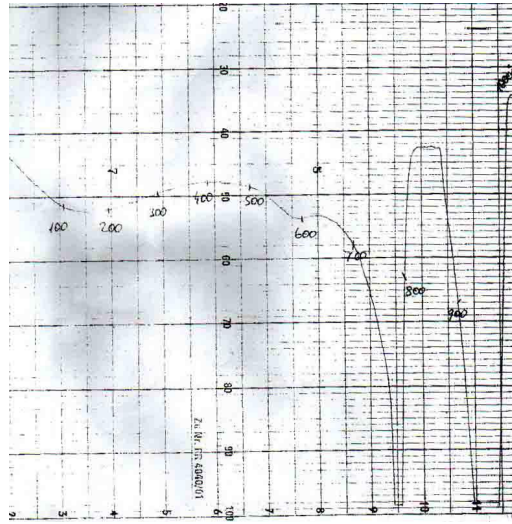
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ateş Kaybı
99.00	0.40	0.03	0.03	0.08	0.05	0.05	0.15	0.15

Çizelge 6.3 Hammaddenin elek analizi (%)

Elek B.(A-B)	A (3-6)fr.	B (6-10)fr.
+5000 - +10000	47.30	1.60
+4000 - +7200	30.70	70.55
+3150 - +6300	22.00	27.85

6.1.2 Hammaddenin Diferansiyel Termik Analizi (DTA)

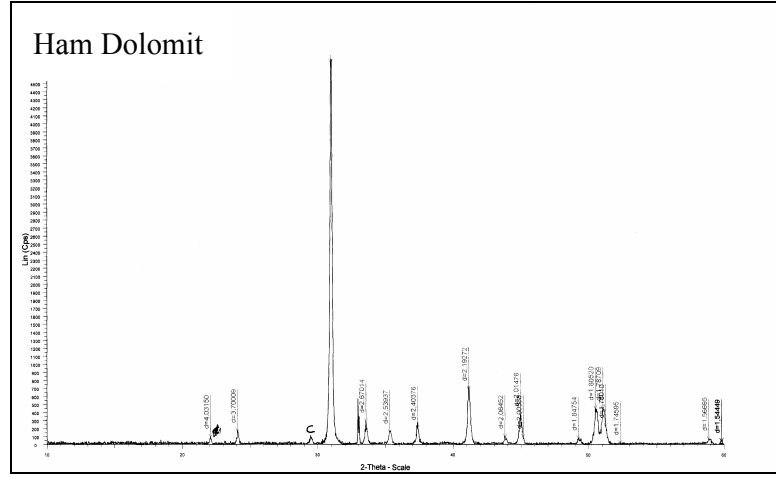
Dolomit hammaddesinin sıcaklığa bağlı olarak yapısındaki ısı değişimleri incelemek amacıyla DTA cihazından yararlanılmıştır. Bu çalışmada ESAN A.Ş.'de bulunan Netzsch marka DTA cihazı kullanılmıştır. Bilindiği gibi bu yöntemle numune ısıtılıp soğutulurken hangi reaksiyonların olduğu, elde edilen piklerin standart piklerle karşılaştırılması sonucunda belirlenir. Şekil 6.3'de bu çalışmada kullanılan dolomit hammaddesinin DTA diyagramında görüldüğü gibi MgCO_3 'ün dekompozisyon sıcaklığı yaklaşık 800°C , CaCO_3 'ün ise yaklaşık 950°C dir ve standartlara uymaktadır (Nishikawa, 1984; Satyako ve Lee, 1999; Kök ve Smykatz-Kloss, 2001; Suzuki vd., 2001).



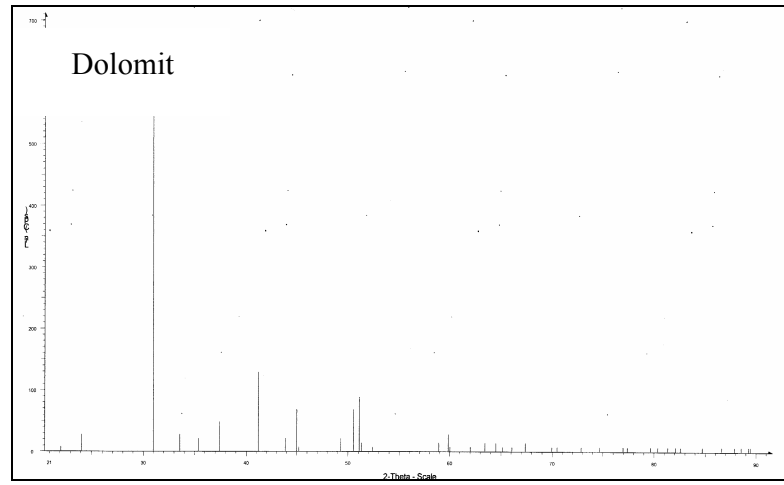
Şekil 6.2 Ham dolomitin DTA analizi

6.1.3 Hammaddenin X-Işınları Difraksiyonu Analizi (XRD)

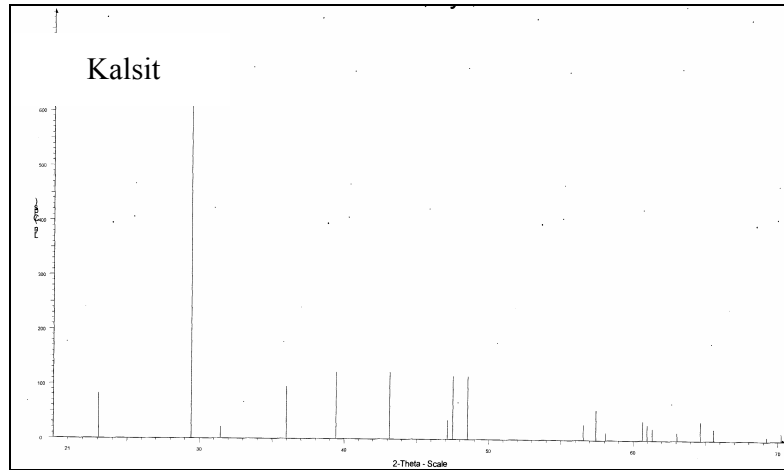
Çalışmada kullanılan dolomitin ne kadar saf dolomit özelliği gösterdiği ve kireç içerip içermediğinin tesbiti için TUHH (Teknik Üniversite Hamburg-Harburg) da Cu-K_α radyasyonlu XRD cihazı kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan numuneler $-63\ \mu\text{m}$ boyutuna elenmiş toz numunelerdir. Şekil 6.4a'da görülen X-ışınları difraksiyon paternleri sonucu – Çizelge 6.4'te verilen çözümünden de görüleceği gibi- hammaddenin $\sim 99\%$ dolomit piki ve çok az da CaCO_3 (kalsit) piki verdiği gözlemlenmiştir ve standarta uymaktadır (Şekil 6.4b ve c).



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.3 a) Hammaddenin X-ışını difraksiyon paterni, b) dolomit standart paterni ve c) kalsit standart paterni.

Çizelge 6.4 Ham dolomitteki mineralojik fazlar

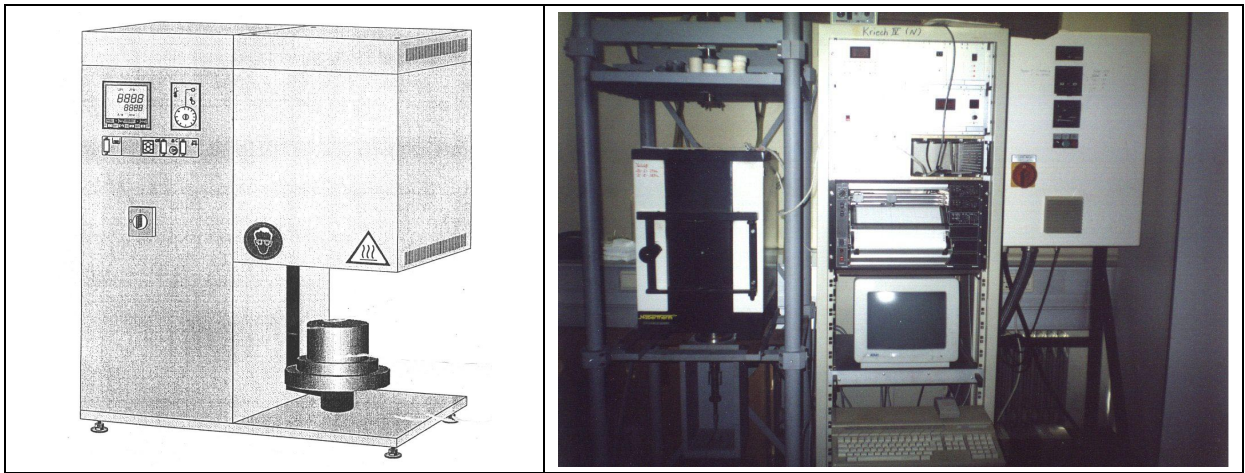
Ham Dolomit					
I / I ₀	d(Å)(Kaynak)	d ₁ (Å)(Çalışma)	Malzeme	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.888	2.884	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	Rombohedral
19	2.193	2.193	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
13	1.787	1.787	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
10	2.015	2.014	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
10	1.805	1.805	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
7	2.404	2.404	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
4	3.699	3.700	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
4	2.670	2.670	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
4	1.544	1.544	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
3	2.065	2.065	Dolomit	MgCO ₃ .CaCO ₃	
100	3.030	3.025	Kalsit	CaCO ₃	Rombohedral

6.2 Sinterleme Numunelerinin Hazırlanması

Dörtleme yöntemi ile ayrılan hammaddeler ve – 45 µm elenmiş katkı maddeleri (kuvars ve demir tufalı) etüvde 110 °C’de 2 saat kurutulduktan sonra çeşitli oranlarda ayrı ayrı hammaddeye ilave edilerek karıştırılmıştır. Tartımlar 0.0001 gram hassasiyetle yapılmış olup, kuvarsın %99 SiO₂, demir tufalının % 98.66 Fe₂O₃ içerdiği göz önüne alınarak düzeltmeler yapılmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan SiO₂ ve Fe₂O₃ miktarları çok az olduğundan dolayı, hammaddeyle homojen karışımı sağlamak amacıyla hammadde ve katkı maddeleri 4 eşit bölüme ayrılıp önce bir bölüm karıştırılıp diğerleri sırayla üzerlerine ilave edilerek karıştırılmıştır. Karıştırma cam kavanozların içinde (tartımlarda kullanılan ve madde kaybını önleyen pembe kaygan kağıtlar ile kaplanmış) ve bağlayıcı olarak eser miktarda saf su (Koval vd., 1984) kullanılarak manuel olarak yapılmıştır. Hazırlanan örnekler tekrardan 110 °C’lik etüvde 2 saat kurutulmuştur.

6.3 Sinterleme Koşulları ve Sinterlenen Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan katkılı ve katkısız numuneler önce sinterleme yeteneğini ve katkı maddelerinin etkilerini belirlemek için ön deneme amaçlı olarak 1625 °C ve 1675 °C sıcaklıklarda hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızı ve bu sıcaklıklarda iki saat süre ile tek basamaklı olarak sinterlenmiştir (Chester, 1984). Her sinterleme işlemi sonunda fırın kapatılarak kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Kullanılan fırınlar (YTÜ, DEÜ, TUHH) Süper Kantal MoSi₂ ısıtıcı elementli fırınlardır (Şekil 6.4). YTU da SFL Advanced High Temperature Environmental System Eurotherm, DEÜ da Sorvall Heraeus Bodenzähler ve TUHH da Nobetherm LHT4/R17, max. Sıcaklık 1700 °C, 4 kw.



Şekil 6.4 Sinterlemede kullanılan fırınlar (soldan sağa, DEÜ, TUHH).

Numunelerin sinterlenebilirliğinin görülmesinden ve katkı maddelerinin etkileri incelendikten sonra, SiO₂ katkısından vazgeçilerek 1600 °C, 1650 °C ve 1700 °C sıcaklıklarda demir oksit katkısı ile sinterlemelere ağırlık verilmiştir. Ön sinterleme ve sonraki sinterleme deneyleri ile ilgili koşullar Çizelge 6.5 ve 6.6'da görülmektedir.

Çizelge 6.5 Ön sinterleme koşulları

Kod	Katkılar Fraksiyon (3-6) mm	Sinterleme Koşulları	
		Isıtma hızı: 10 °C/dak, Isıtma süresi (h)	
		1625 °C	1675 °C
1	-	2	-
2	%1 Fe ₂ O ₃	2	-
3	%1 Fe ₂ O ₃	-	2
4	-	-	2
5	%1 SiO ₂	2	-
6	%1 SiO ₂	-	2

Çizelge 6.6 Sinterleme koşulları

Kod	Katkı % Fe ₂ O ₃	Fraksiyon aralığı (mm)	Sinterleme Koşulları		
			Isıtma hızı: 10 °C/dak, Isıtma süresi (h)		
			1600 °C	1650 °C	1700 °C
A	-	3-6	2	-	-
B	0.5	3-6	2	-	-
C	1	3-6	2	-	-
D	1.5	3-6	2	-	-
E	-	3-6	-	2	-
F	-	3-6	-	-	2
G	1	3-6	-	-	2
H	0.5	3-6	-	2	-
I	0.5	3-6	-	4	-
K	0.5	0-3	-	2	-
L	0.5	3-6	4	-	-
M	0.5	6-10	-	2	-
N	0.5	3-6	6	-	-
P	1.5	3-6	6	-	-
R	1.5	3-6	-	4	-
S	0.5	0-3	6	-	-
T	0.5	6-10	6	-	-
V	0.5	3-6	-	-	2
Y	0.5	3-6	-	-	4
Z	0.5	3-6	-	6	-
X	1	3-6	-	2	-
O	-	3-6	-	4	-
U	-	3-6	6	-	-

* Koyu olarak gösterilen değerlerde kısmen fırınla ve kısmen hammadde karışımıyla ilgili problemler nedeniyle başarılı sonuçların eldesi mümkün olamamıştır.

6.3.1 Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözeneklilik Ölçümleri

Kütle yoğunlukları ve görünür gözeneklilik tayinleri Konya Krom-Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş.'de TS 4633 EN 993-1'e (1996) uygun olarak vakumlu ortamda yapılmıştır. Ayrıca bazı bileşimlerde Birmingham Üniversitesi Malzeme Bölümünde MPIF Standard 42 (1997) test yöntemi ile paralel ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler ise YTÜ'de yine TS 4633'e göre daha az miktar numune ile normal atmosferik koşullar altında yapılmıştır. Bu yöntemlerde her sinterleme sıcaklığı, her sinterleme süresi ve her katkı için 1-3 arasında numuneden ölçüm alınarak ortalama değerler ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

TS 4633 yönteminde numuneler 110 °C'lik etüvde sabit tartıma kadar kurutulmuştur ve oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar desikatöre yerleştirilmiştir. Daldırma sıvısı olarak dolomanın suya karşı hassasiyetinden dolayı etil alkol kullanılmıştır. Arşimet prensibine göre numunelerin havadaki kuru ağırlığı (m_1), etil alkole daldırıldığında ağırlığı (m_2), sıvıdan çıkarıldıktan sonra yağ ağırlığı (m_3) 0.01 g hassasiyetle tartılmıştır. Etil alkolün deney sırasındaki sıcaklığa karşı gelen yoğunluğu (ρ_s) tayin edilmiştir. Kütle yoğunluğu ve görünür gözeneklilik aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır:

$$B = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_s \quad P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (6.1)$$

MPIF Standard 42 yönteminde ise prensip aynı, fakat işlem biraz farklıdır. Burada numunenin kuru ağırlığı (A) tartıldıktan sonra vakum altında yağ içindeki ağırlığı (B) ve etil alkolün içindeki ağırlığı (C) tartılır. Yine etil alkolün yoğunluğu (ρ_s) sıcaklığa göre tayin edilmiştir.

$$B = \frac{A}{B - C} \times \rho_s \quad (6.2)$$

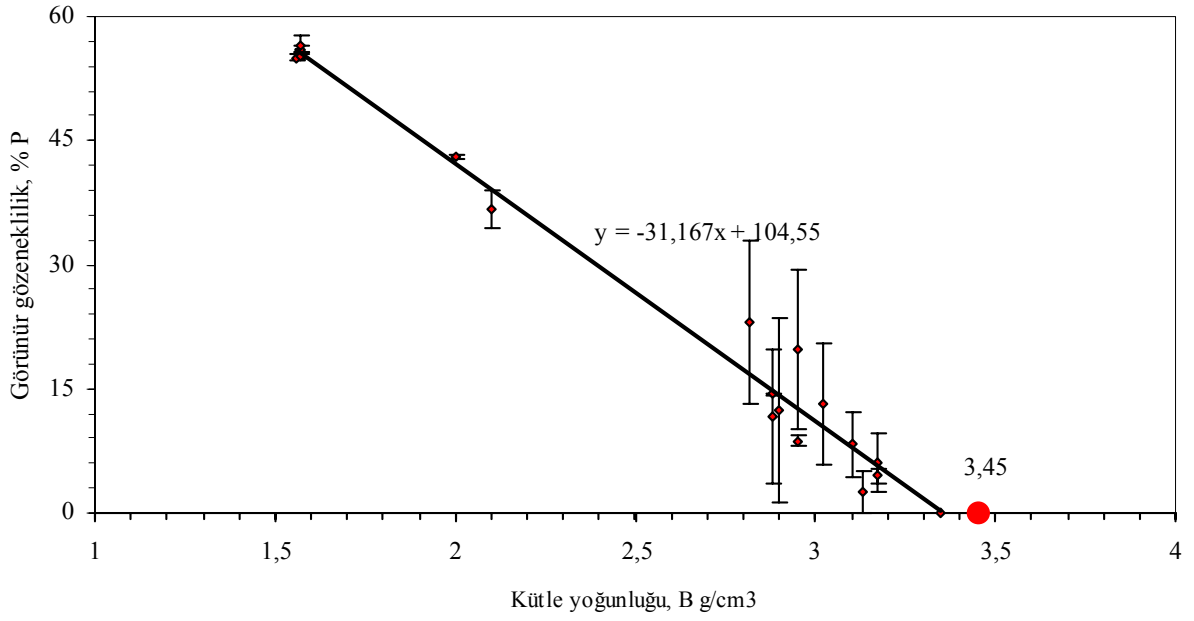
Bu ölçümlerin sonuçları Çizelge 6.7 ve 6.8'de görülmektedir.

Çizelge 6.7 Katkı malzemelerinin dolomitin sinterlenme kabiliyetine etkisi

Örnekler	Ham dolomit $x \pm s$	1 x	2 $x \pm s$	3 x	4 $x \pm s$	5 $x \pm s$	6 x
Kütle yoğunluğu (g/cm ³)	1.44 ± 0.03	1.52 -	2.65 ± 0.57	3.16 -	2.81 ± 0.08	3.01 ± 0.03	3.35 -
Görünür gözeneklilik (%)	-	61.7	23.6	5.1	19.3	3.8	3.2

Çizelge 6.8 Sinterlenen örneklerin kütle yoğunluğu (B) ve görünür gözeneklilikleri (P)

Örnekler	Kütle yoğunluğu (g/ml) $x \pm s$	Görünür gözeneklilik (%) $x \pm s$
A	1.57 ± 0.01	56.04 ± 0.34
B	1.56 ± 0.01	55.01 ± 0.33
C	1.57 ± 0.07	56.57 ± 1.17
D	1.57 ± 0.01	55.24 ± 0.34
E	2.00 ± 0.01	42.92 ± 0.26
F	2.10 ± 0.01	36.65 ± 2.23
G	3.13 ± 0.02	2.60 ± 2.49
H	2.82 ± 0.13	23.01 ± 9.85
I	3.02 ± 0.04	13.14 ± 7.38
K	2.90 ± 0.38	12.39 ± 11.12
L	2.95 ± 0.01	19.71 ± 9.63
M	2.88 ± 0.34	11.58 ± 8.10
N	2.95 ± 0.03	8.62 ± 0.63
P	3.10 ± 0.10	8.24 ± 3.91
R	3.17 ± 0.12	6.05 ± 3.61
S	3.17 ± 0.01	4.52 ± 0.85
T	2.88 ± 0.05	14.39 ± 0.16



Şekil 6.5 Görünür gözeneklilik ile kütle yoğunluğu ilişkisi

Bulunan regresyon doğrusunun denklemi;

$y = 104.55 - 31.167x$ olup $y = 0$ alınarak bulunan görünür gözeneksiz kabul edilen dolomanın kütle yoğunluğu: $B = 3.35 \text{ g/cm}^3$ dür.

CaO ve MgO'in literatürden (Perry, 1985) bulunan yoğunluk değerleri:

$$B_{\text{MgO}} = 3.65 \text{ g/cm}^3, B_{\text{CaO}} = 3.32 \text{ g/cm}^3$$

Çalışmada kullanılan katkısız dolomaların (A-E-F kodlu numuneler) kimyasal analizlerinin ortalaması alınarak dolomanın kütle yoğunluğu “B” bulunmuştur.

Katkısız A-E-F numunelerinin % MgO ve %CaO miktarları:

	MgO	CaO
A	39.35	58.59
E	41.08	57.44
F	<u>38.65</u>	<u>59.88</u>

Ortalama değerler 39.69 + 58.62 = 98.31

Bu değer %100'e eşitlenerek % 40.37 MgO ve %59.63 CaO bulunmuştur.

$$B = 0.4037 \times 3.65 + 0.5963 \times 3.32 = 3.45 \text{ g/cm}^3$$

Ekstrapolasyonla bulunan dolomanın kütle yoğunluğu ($B = 3.35 \text{ g/cm}^3$) ile tek tek saf oksit yoğunluklarından hesaplanan yoğunluk ($B = 3.45 \text{ g/cm}^3$) arasındaki fark yalnızca % 2.9 dur ve görüldüğü gibi yaklaşıktır.

6.3.2 Hidratasyon Derecesinin Ölçümü

Genelde ilgili test için TS 4974 ve ASTM C 456-68' e göre aşağıda verilen koşullarda çalışılır:

Basınç: 5.6 kgf/cm^2 , Sıcaklık: 162°C ve Süre: 5 h.

Ancak Konya Selçuklu Krom Magnezit fabrikasıyla ortak olarak gerçekleştirilen bu çalışmada orada uygulanan ve aşağıda verilen test koşulları bu numunelerde uygulanmıştır:

Basınç: 1.5 kgf/cm^2 , Sıcaklık: 120°C ve Süre: 5 h.

Elek boyutu: $425\mu\text{m}$, No:40 (bu eleğin üzerinde kalan parçalar ile çalışılmıştır).

$$\% \text{ Hid. derecesi (425)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

m_1 = Hidratasyon sonrası kuru numune ağırlığı (g)

m_2 = Hidratasyon sonrası 425 veya hidratasyon derecesinin verileceği elek üzerinde kalan kısmın ağırlığı (g).

Bu denemenin sonuçları Çizelge 6.9 ve 6.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.9 Katkı malzemelerinin dolomanın hidratasyon derecesine etkisi

Numune Kodu	Katkılar Fraksiyon (3-6) mm	% Hidratasyon derecesi (425)	Sinterleme Koşulları	
			Isıtma hızı: 10°C/dak , Isıtma süresi (h)	
			1625°C	1675°C
1	-	26.2	2	-
2	%1 Fe_2O_3	6.5	2	-
3	%1 Fe_2O_3	4.9	-	2
4	-	23.3	-	2
5	%1 SiO_2	>78.5	2	-
6	%1 SiO_2	78.5	-	2

Çizelge 6.9’da görüldüğü gibi yapılan hidrasyon deneyi sonucu SiO₂ katkısının olumsuz etkisinden dolayı bundan sonraki denemelere sadece demir oksit katkısı ile devam edilmiştir. Ayrıca SiO₂ katkılı numunelerin desikatörde korunmasına karşın bir süre sonra bozulma ve tozlanma (perishing, dusting) gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 6.10 Sinterleme sonrası elde edilen dolomaların hidrasyon dereceleri.

Numune Kodu	% demir oksit Fraksiyon (3-6) mm	% Hidrasyon derecesi (-2500+2000)	Sinterleme Koşulları		
			Isıtma hızı: 10 °C/dak, Isıtma süresi (h)		
			1600 °C	1650 °C	1700 °C
A-B-C	k*-0.5-1	Numuneler toz haline geldi (hidrate oldu)	2	2	2
D-E-F	1.5-k-k		A-B-C-D	E	F
G	1	0.63	-	-	2
H	0.5	1.55	-	2	-
I	0.5	0.91	-	4	-
L	0.5	1.16	4	-	-
N	0.5	0.75	6	-	-
P	1.5	0.09	6	-	-
R	1.5	0.26	-	4	-

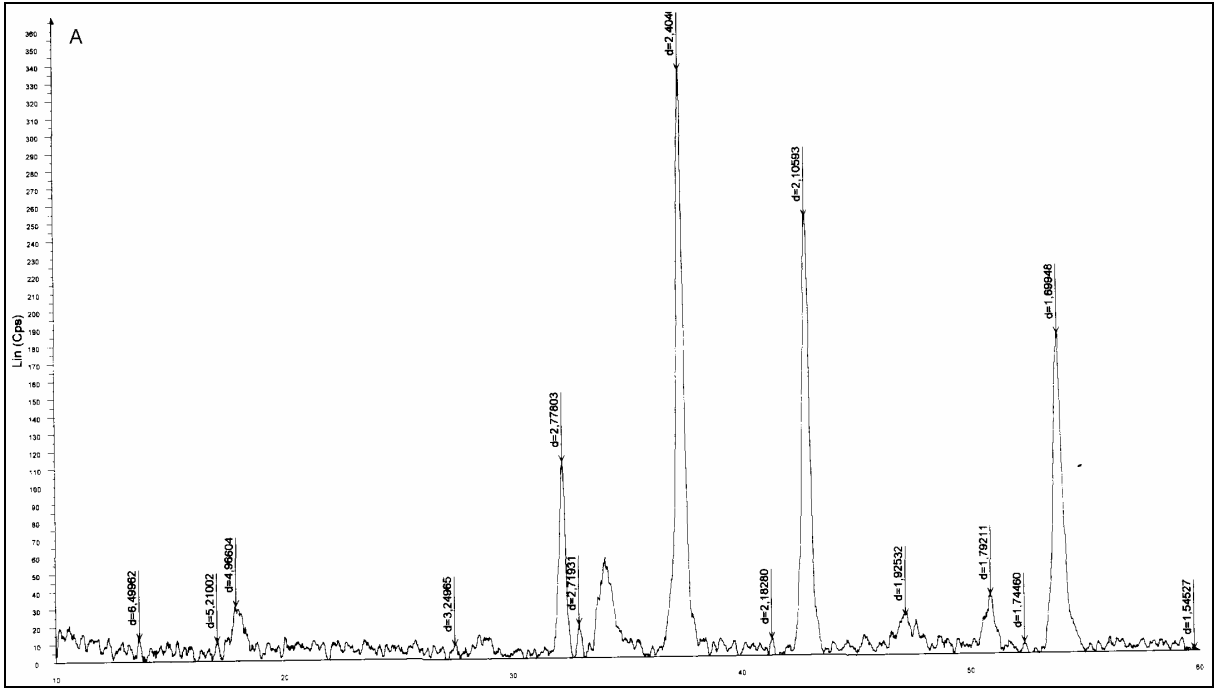
6.3.3 XRD (X-Işınlari Difraksiyonu) Analizi ile Oluşan Fazların Belirlenmesi

Sinterlenen numunelerin, TUHH’da yapılan X-ışınları difraktometresinde difraksiyon eğrileri alınarak oluşan fazlar saptanmıştır. Her sıcaklık, süre ve demir oksit miktarı için numunelerden difraksiyon paterni alınmıştır. Bu paternler incelenerek oluşan fazlar, katkı maddesi, sinterleme sıcaklığı ve zamanına bağlı olarak X ışını standart kartlarından ve çeşitli kaynaklardan faydalanılarak saptanmıştır (Serry ve Attia, 1985; Serry vd.,1996; Szczerba vd., 1997; Satyoko ve Lee, 1999).

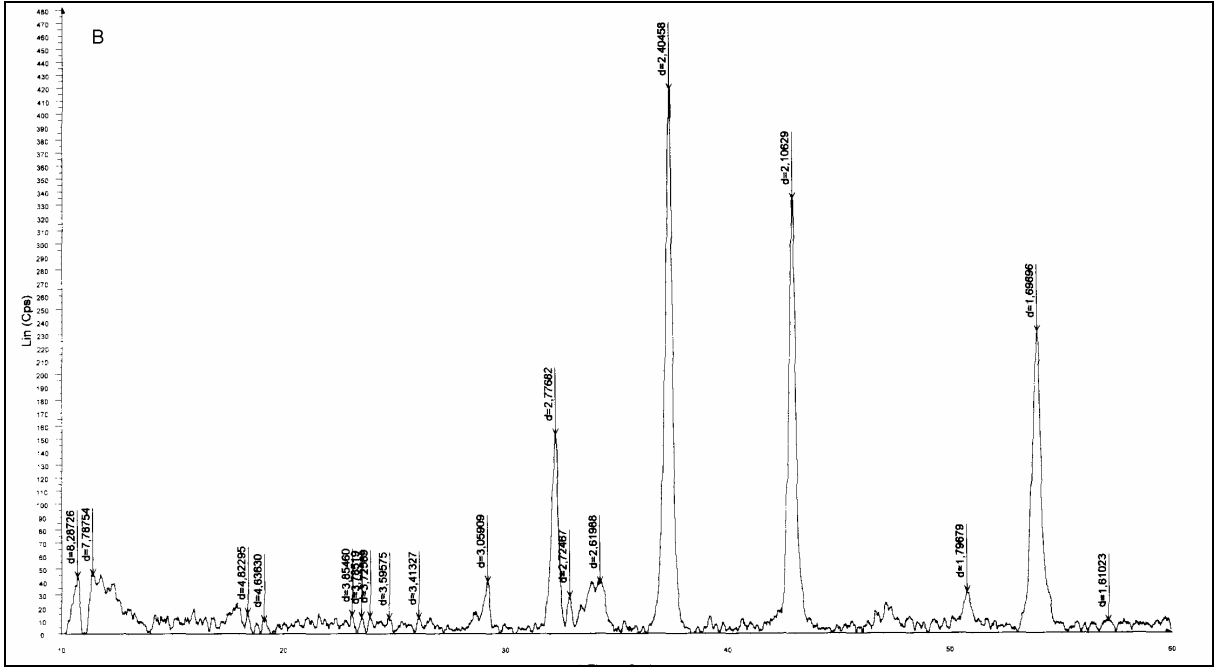
* katkısız numuneler



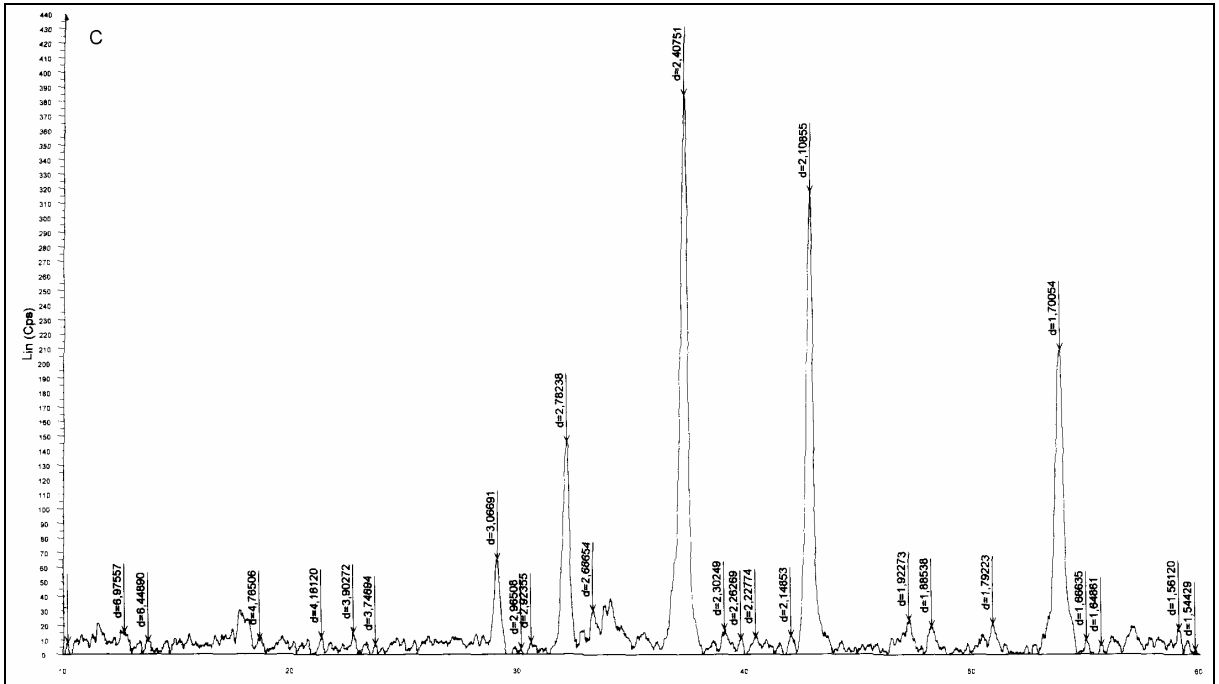
Şekil 6.6 Çalışmada kullanılan X-ışınları difraktometresi.



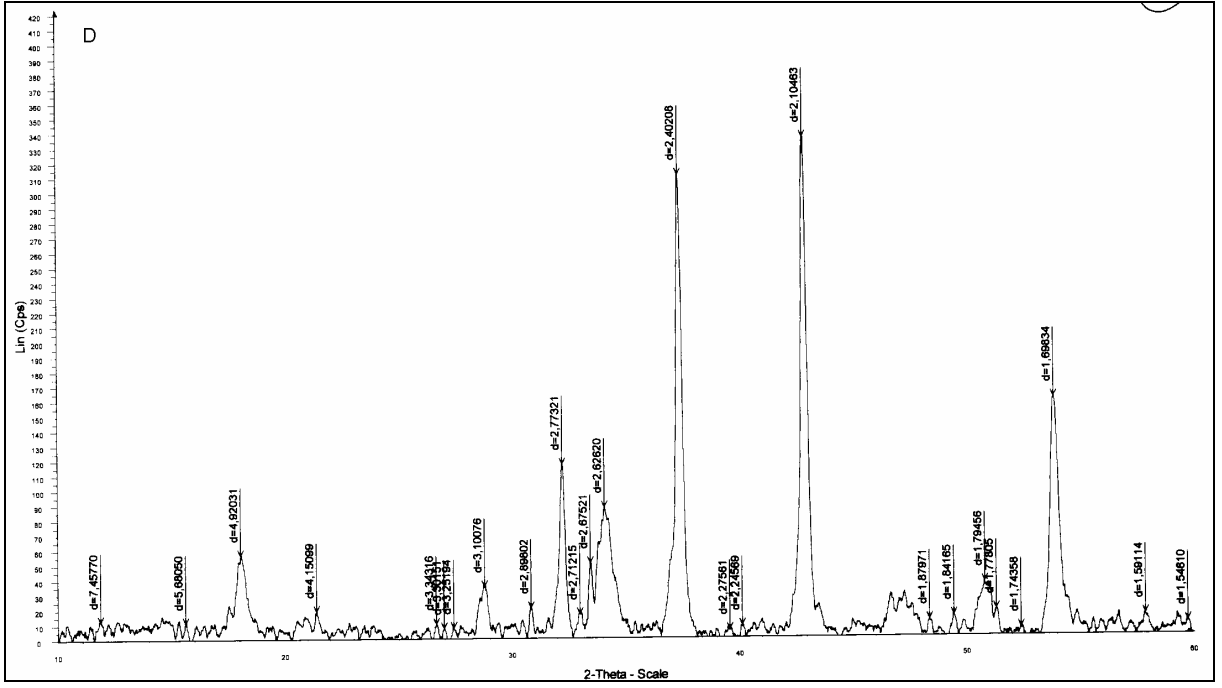
Şekil 6.7 1600 °C/2h’de sinterlenmiş A (katkısız) numunesinin difraksiyon paterni



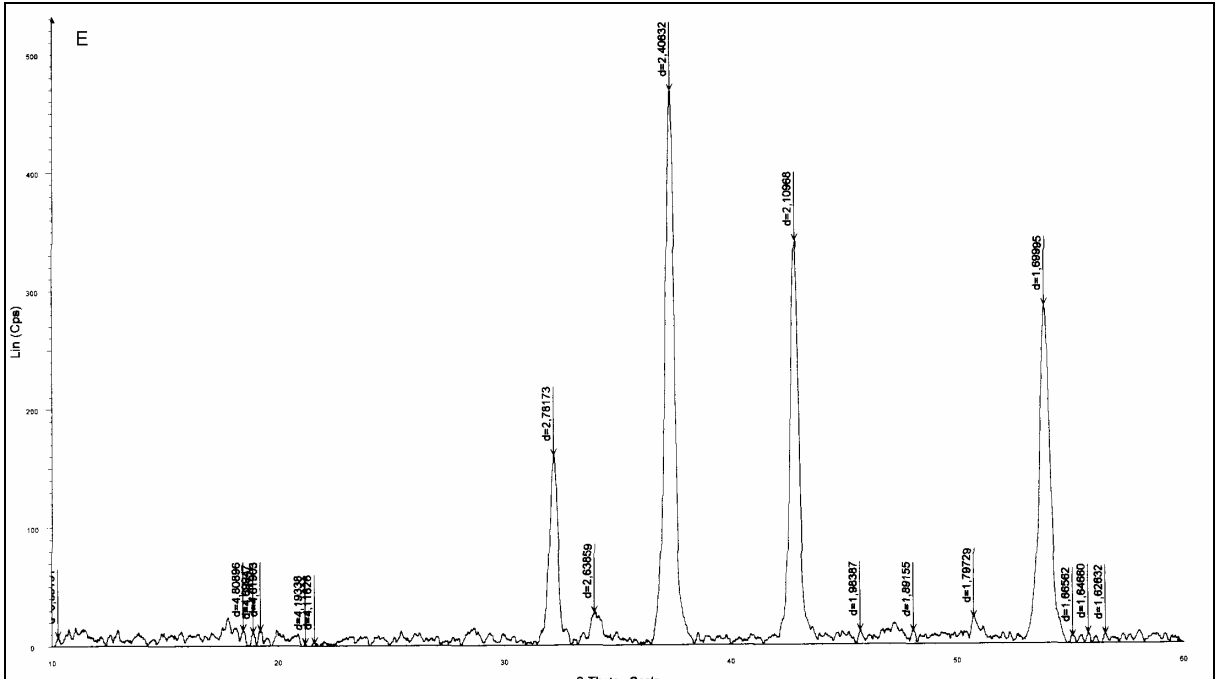
Şekil 6.8 1600 °C/2h’de sinterlenmiş B (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



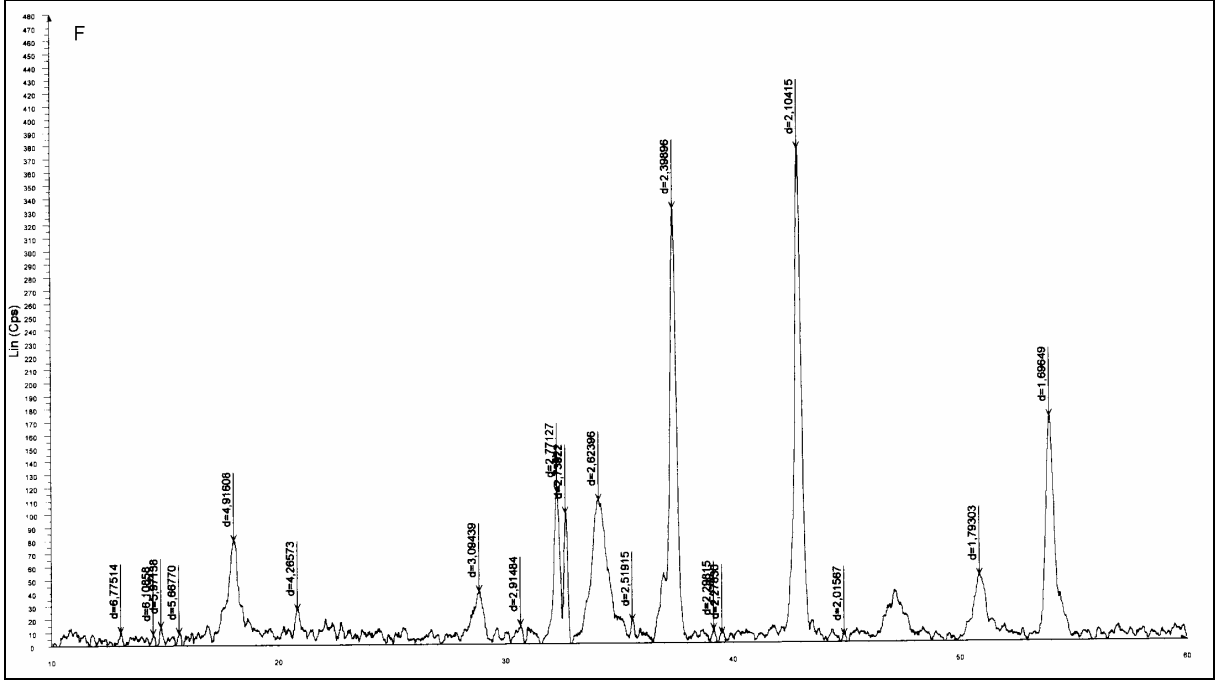
Şekil 6.9 1600 °C/2h’de sinterlenmiş C (% 1 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



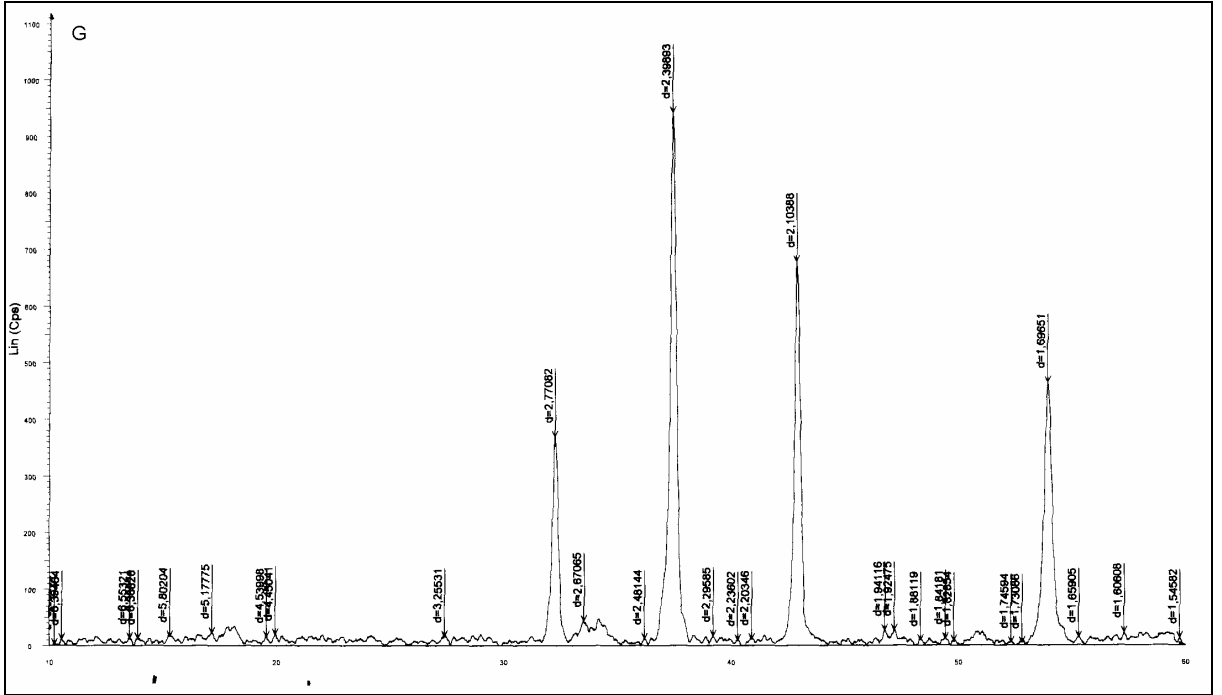
Şekil 6.10 1600 °C/2h’de sinterlenmiş D (% 1.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



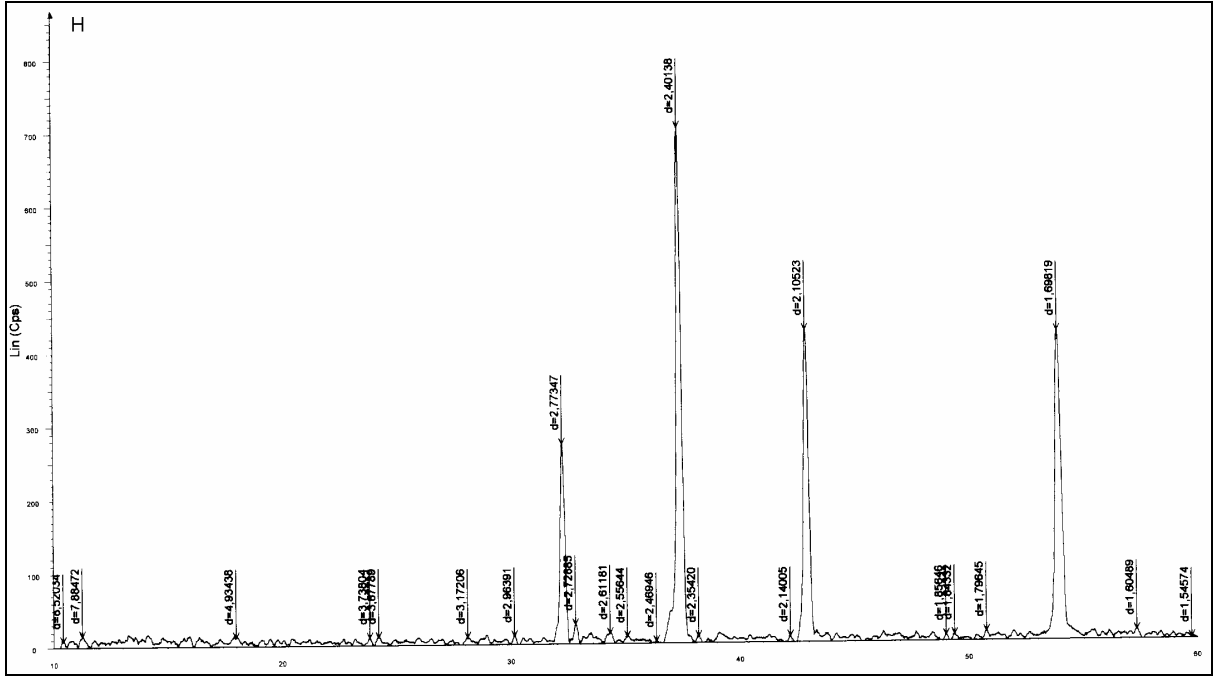
Şekil 6.11 1650 °C/2h’de sinterlenmiş E (katkısız) numunesinin difraksiyon paterni



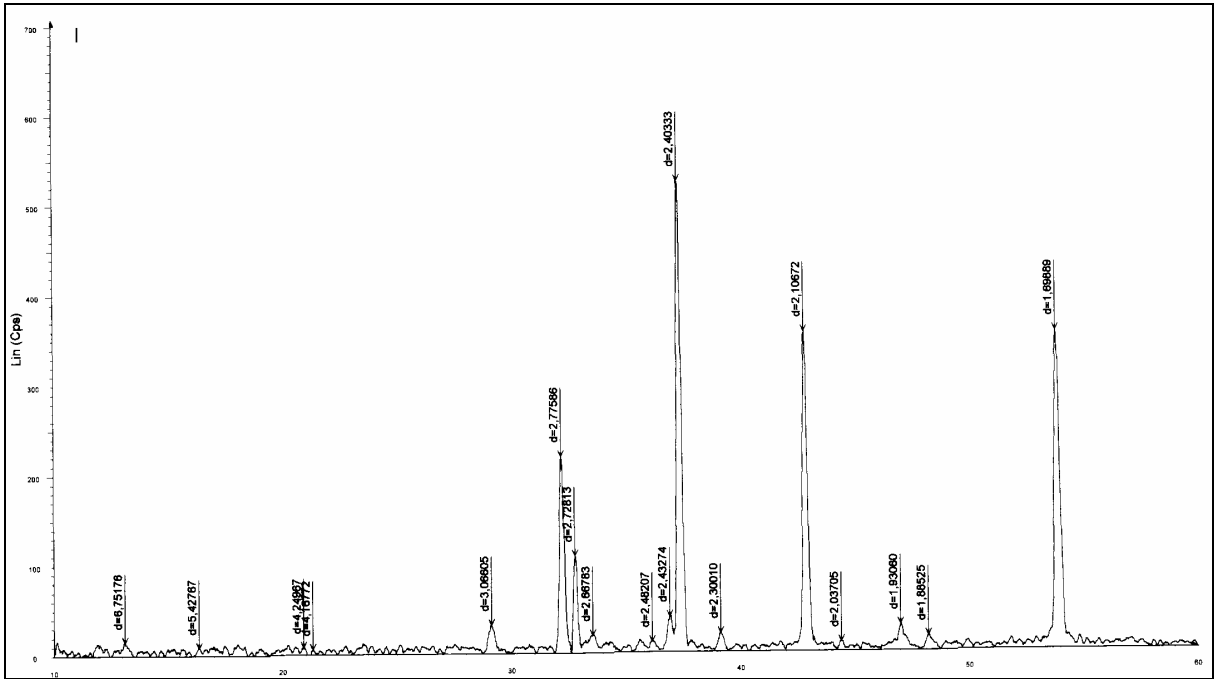
Şekil 6.12 1700 °C/2h’de sinterlenmiş F (katkısız) numunesinin difraksiyon paterni



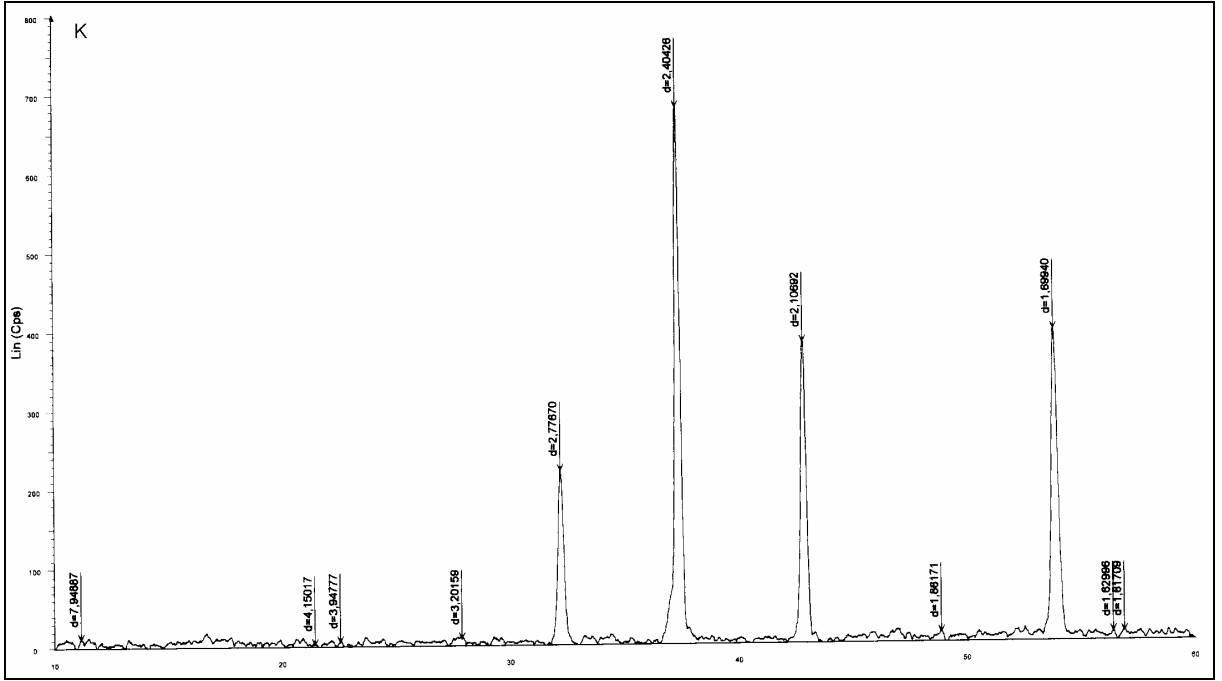
Şekil 6.13 1700 °C/2h’de sinterlenmiş G (% 1 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



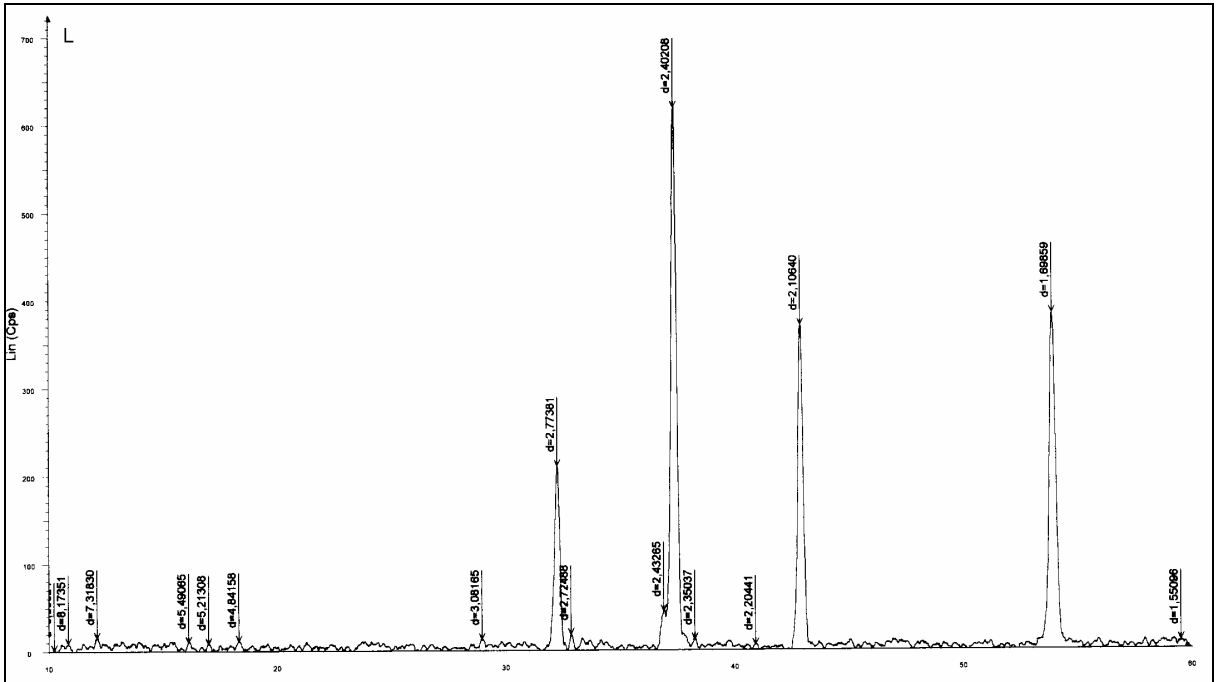
Şekil 6.14 1650 °C/2h’de sinterlenmiş H (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



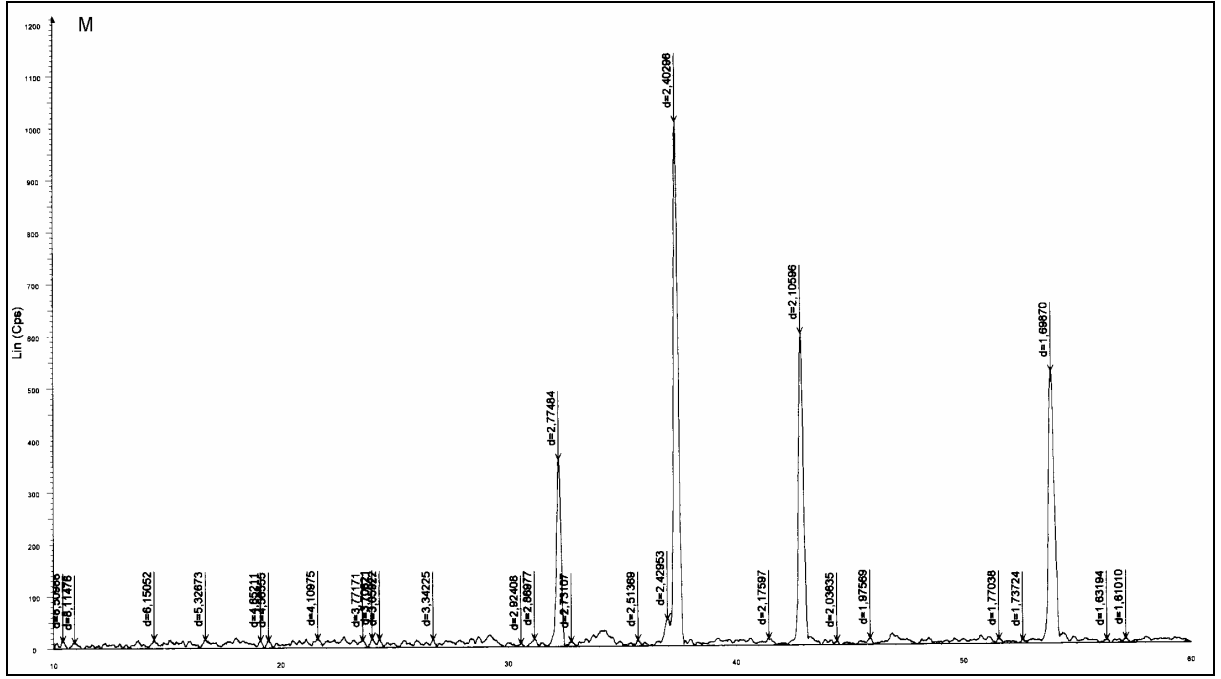
Şekil 6.15 1650 °C/4h’de sinterlenmiş I (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



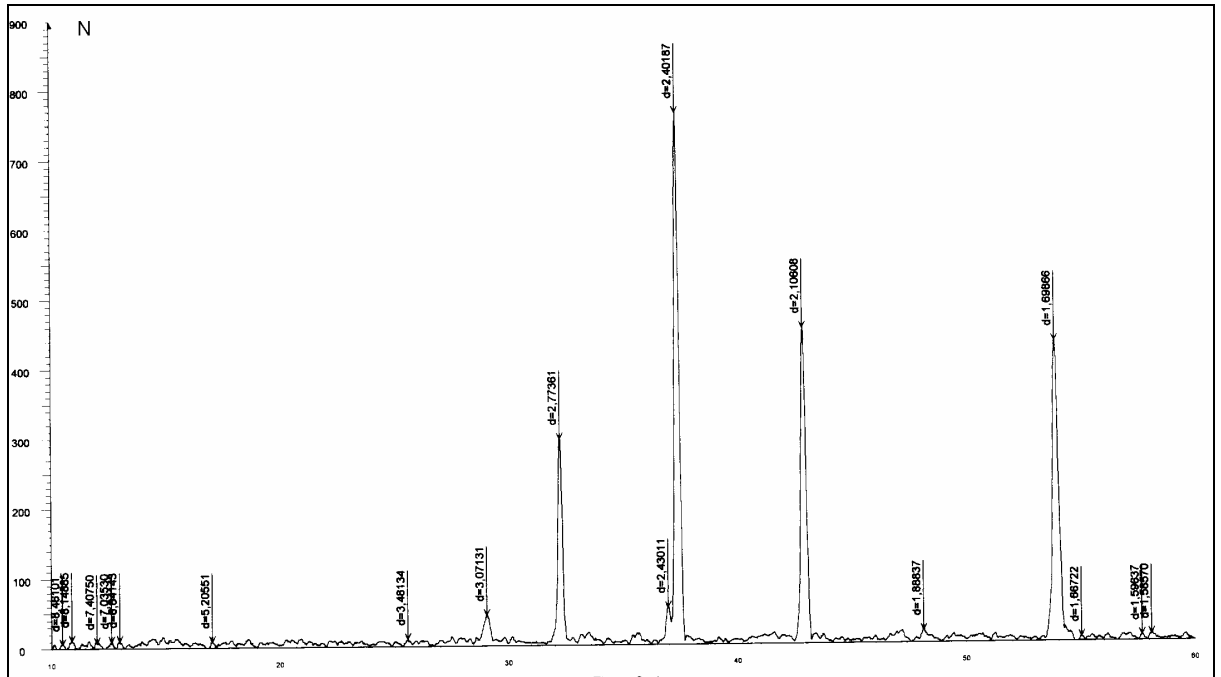
Şekil 6.16 1650 °C/2h’de sinterlenmiş K (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



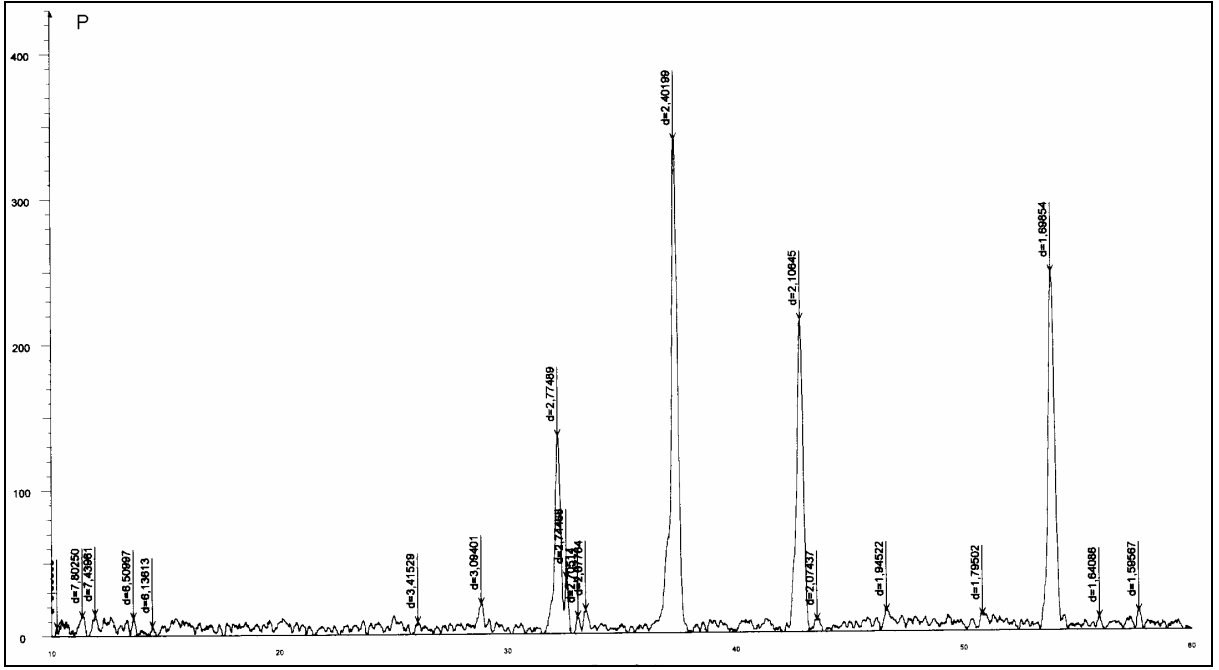
Şekil 6.17 1600 °C/4h’de sinterlenmiş L (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



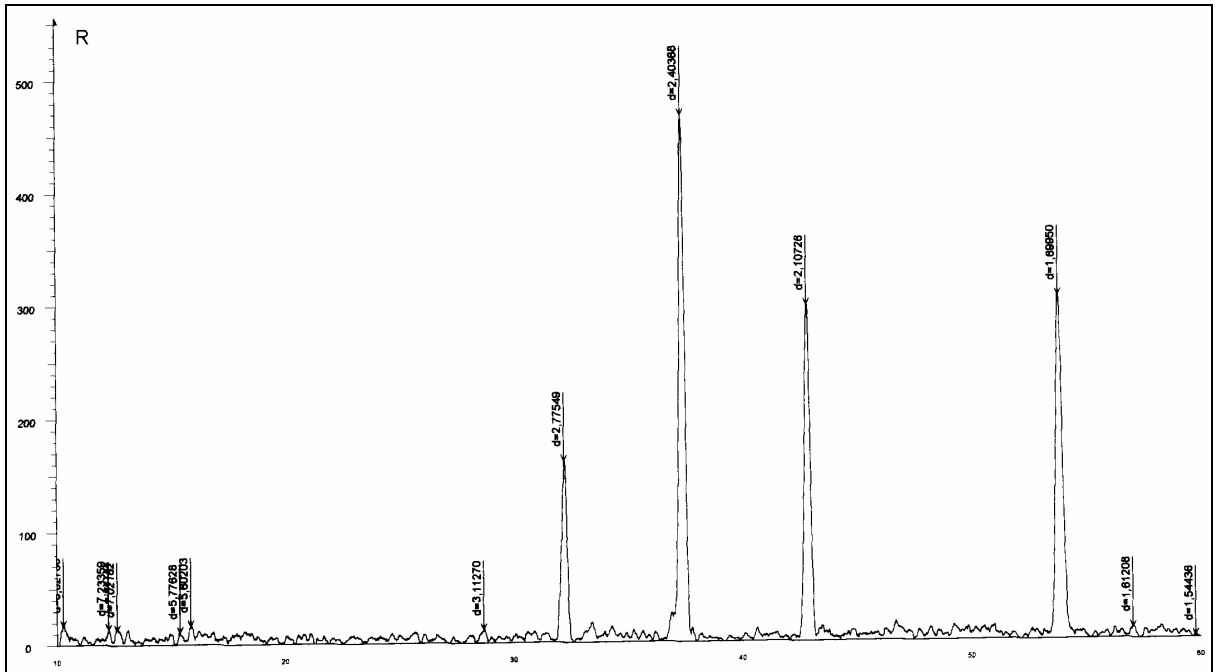
Şekil 6.18 1650 °C/4h’de sinterlenmiş M (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



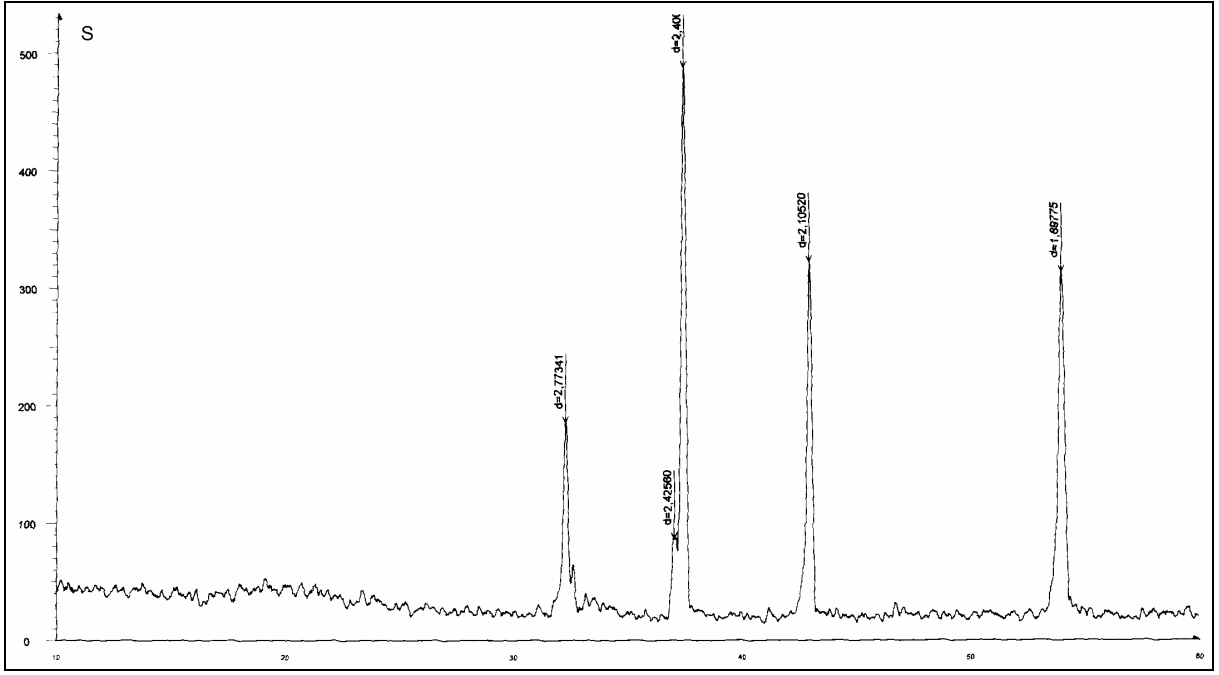
Şekil 6.19 1600 °C/6h’de sinterlenmiş N (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



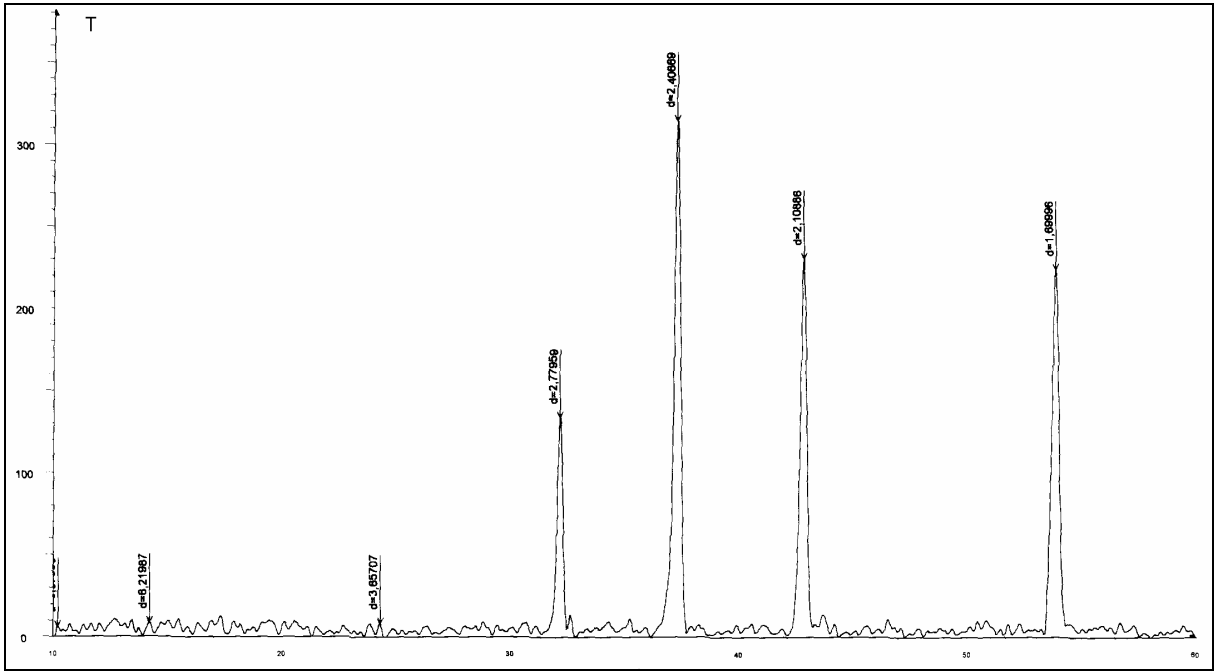
Şekil 6.20 1600 °C/6h’de sinterlenmiş P (% 1.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



Şekil 6.21 1600 °C/4h’de sinterlenmiş R (% 1.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



Şekil 6.22 1600 °C/6h’de sinterlenmiş S (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni



Şekil 6.23 1600 °C/6h’de sinterlenmiş T (% 0.5 demir oksit katkılı) numunesinin difraksiyon paterni

6.3.4 Kimyasal Analiz ve Elek Analizi

Elde edilen bütün sinterlenmiş numunelerin yaş kimyasal analizleri yapılmış olup Çizelge 6.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.11 Sinterlenmiş numunelerin kimyasal analizleri

Numune Kodu	Kimyasal Analiz (% ağı.)					
	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	A.Z
A	39.35	58.55	0.25	0.40	0.02	1.43
B	40.77	56.89	0.20	0.88	0.08	1.18
C	38.54	57.27	0.32	2.65	0.16	1.06
D	39.62	55.51	0.33	3.41	0.14	0.99
E	41.08	57.44	0.31	0.13	0.12	0.92
F	38.65	59.88	0.27	0.12	0.12	0.96
G	38.28	57.67	0.33	2.18	0.08	0.46
H	42.33	53.85	0.35	1.57	0.11	1.79
I	42.12	54.58	0.33	1.41	0.14	1.42
K	38.90	56.74	0.34	1.35	0.36	2.31
L	41.18	55.24	0.34	1.48	0.36	1.41
M	40.19	54.53	0.24	1.28	0.33	3.43
N	40.66	55.71	0.34	1.37	0.30	1.62
P	41.31	54.49	0.28	2.46	0.12	1.34
R	43.46	52.13	0.33	1.81	0.13	2.14
S	41.98	53.83	0.35	2.09	0.28	1.47
T	39.76	56.79	0.36	1.50	0.29	1.30

Çizelge 6.11’den görüldüğü gibi dolomadaki oksit miktarları, kaynaklardaki oranlarla benzerlik göstermektedir (Routschka, 1987; O’Driscoll, 1998).

Sinterlenen granül tanelerine (A, B, C, D, E, F, G kodlu numuneler) uygulanan elek analizi sonuçları ise Çizelge 6.12’de gösterilmiştir. Numunelerin hepsi 3-6 mm boyutunda

sinterlenmiş numunelerdir.

Çizelge 6.12 Dolomaların elek analizi

Numune Kodu Elek Boyutu	A	B	C	D	E	F	G
+6300	0.95	2.13	2.01	2.14	1.65	16.47	1.08
+5000	29.17	36.68	38.52	34.61	20.8	34.58	8.19
+4000	33.11	34.23	30.76	32.89	33.66	27.36	36.11
+3150	21.64	17.91	20.13	18.87	25.94	17.67	26.81
+2500	7.42	4.8	5.05	4.17	15.91	2.69	23.39
+2000	1.98	1.13	1.35	1.25	1.30	0.85	3.78
+1000	2.47	1.13	1.09	1.53	0.30	0.38	0.64
+500	0.95	0.38	0.25	1.53	0.15	-	-
+250	0.66	0.33	0.15	1.7	0.11	-	-
+100	1.07	0.49	0.23	1.16	0.09	-	-
+63	0.25	0.14	0.26	0.15	0.09	-	-
-63	0.33	0.65	0.2	-	-	-	

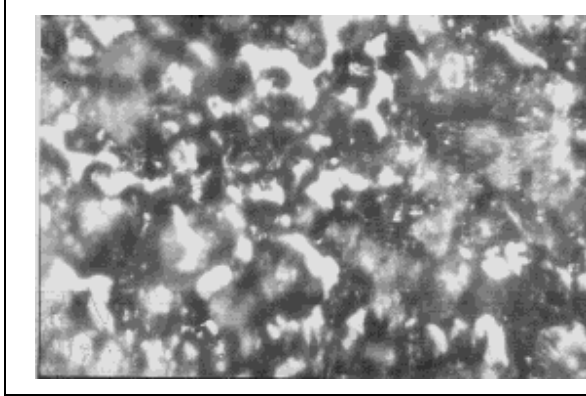
6.3.5 Mikroyapısal İncelemeler

Mikroyapı incelemeleri için dolomaların bir kısmı sıcak, bir kısmı da soğuk montelenerek sırası ile 320-500-1000 gridlik SiC ile zımparalanmıştır. Bu süreçte numunelerin hidrate olmalarını engellemek için su yerine etil alkol kullanılmıştır. Parlatma 9-3 µm'lik elmas pastalar ile yapılmıştır. Katkısız olan (A-E-F) ve % 0.5 katkılı (B) numunelerden net görüntü alınamadığı için asetik asitle 20 s. dağlama gerçekleştirilmiştir (Timuçin, 2002). Diğer (G-H-I-L-N-P-R kodlu) numunelerde dağlamadan sonra periklas ve matriks fazlarında yer yer

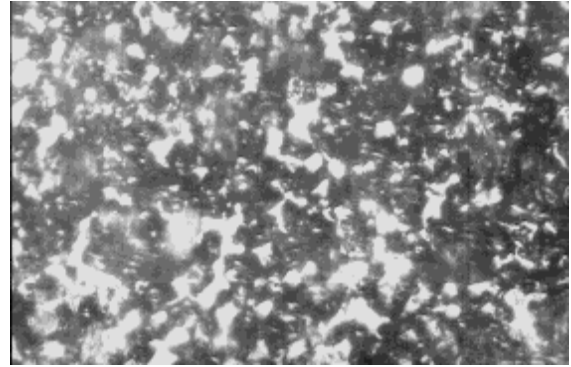
kopmalar olmuş ve faz kontrastları kaybolmuştur. Bu nedenle dağlanmış numunelerin yanısıra sadece parlatılmış numunelerle de çalışılmıştır.

6.3.5.1 Işık Mikroskobisi

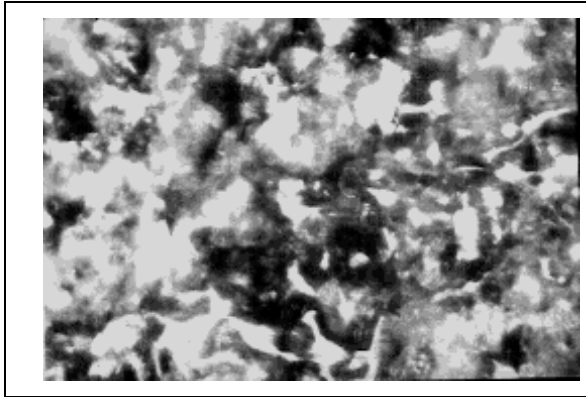
Dolomanın mikroyapısını incelemek amacıyla PME Olympus Tokyo ışık metal mikroskopuyla değişik koşullardaki N, H, I ve G numunelerinin 200 x büyütmede görüntüleri alınmış ve sırasıyla Şekil 6.24-6.27’de verilmiştir.



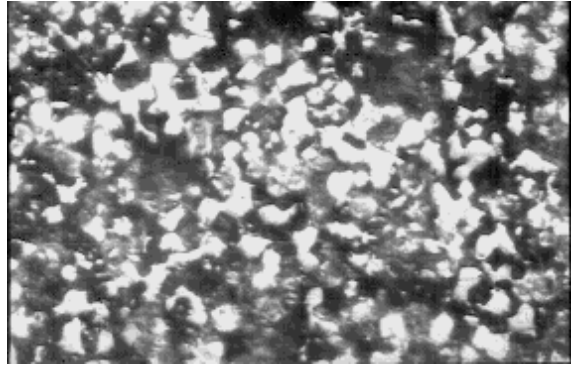
Şekil 6.24 Numune N (1600 °C/6h)200x



Şekil 6.25 Numune H (1650 °C/2h)200x



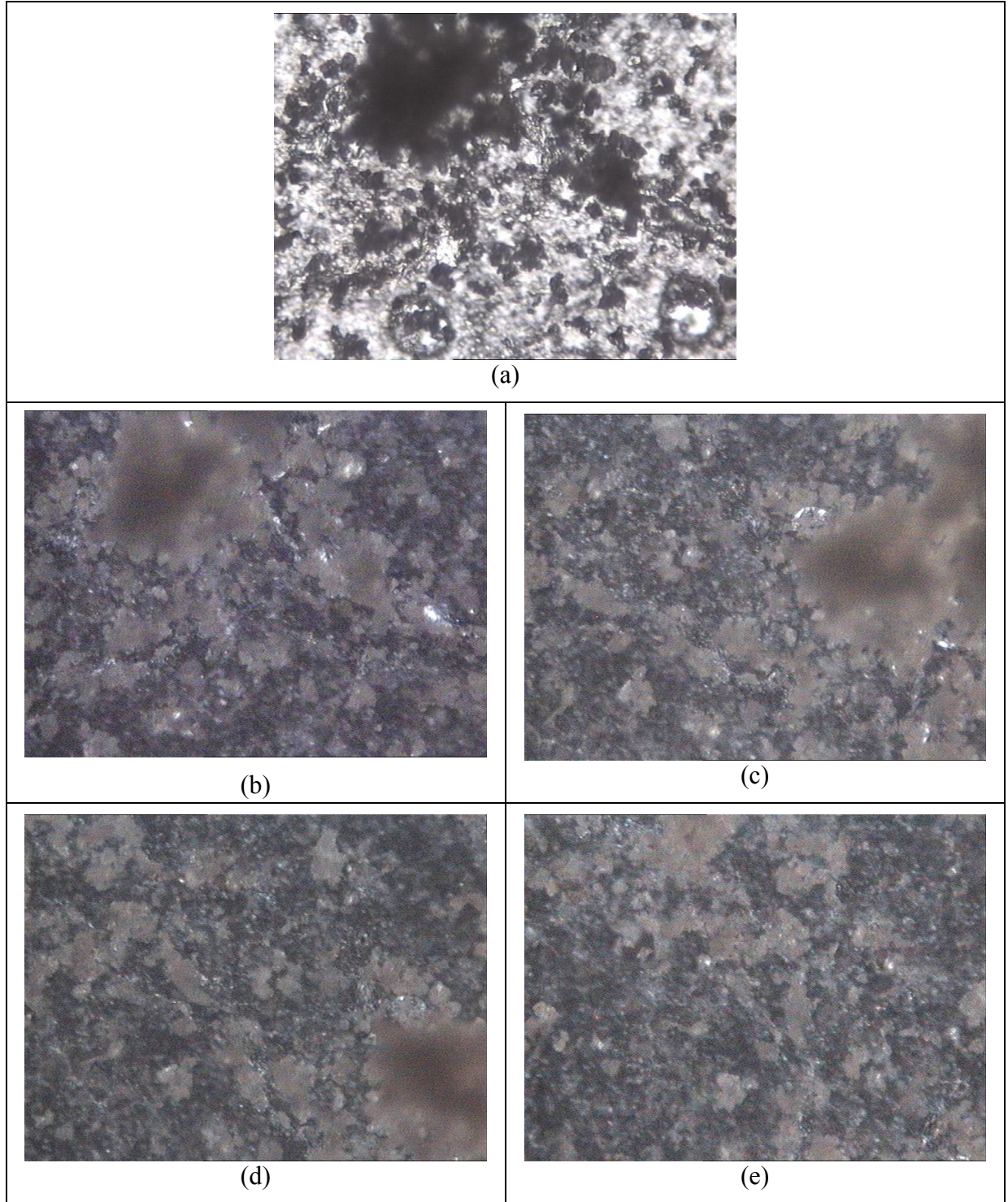
Şekil 6.26 Numune I (1650 °C/4h)200x



Şekil 6.27 Numune G (1700 °C/2h)200x

Parlatılarak görüntüsü alınmış bu kütleli numunelerde ışık mikroskobunda refleksiyon modunda, yani metal mikroskobunda çalışılmıştır. Ancak görüldüğü gibi periklas siyah-koyu gri fazı oluştururken, kireç ve sinterleme sonucu oluşan diğer fazlar beyaz (aydınlık) kontrastıyla görülmekte ve birbirinden ayırt edilememektedir. Bu nedenle ışık mikroskobisi çalışmalarında ince kesitler hazırlanarak transmisyon modunda çalışılmıştır.

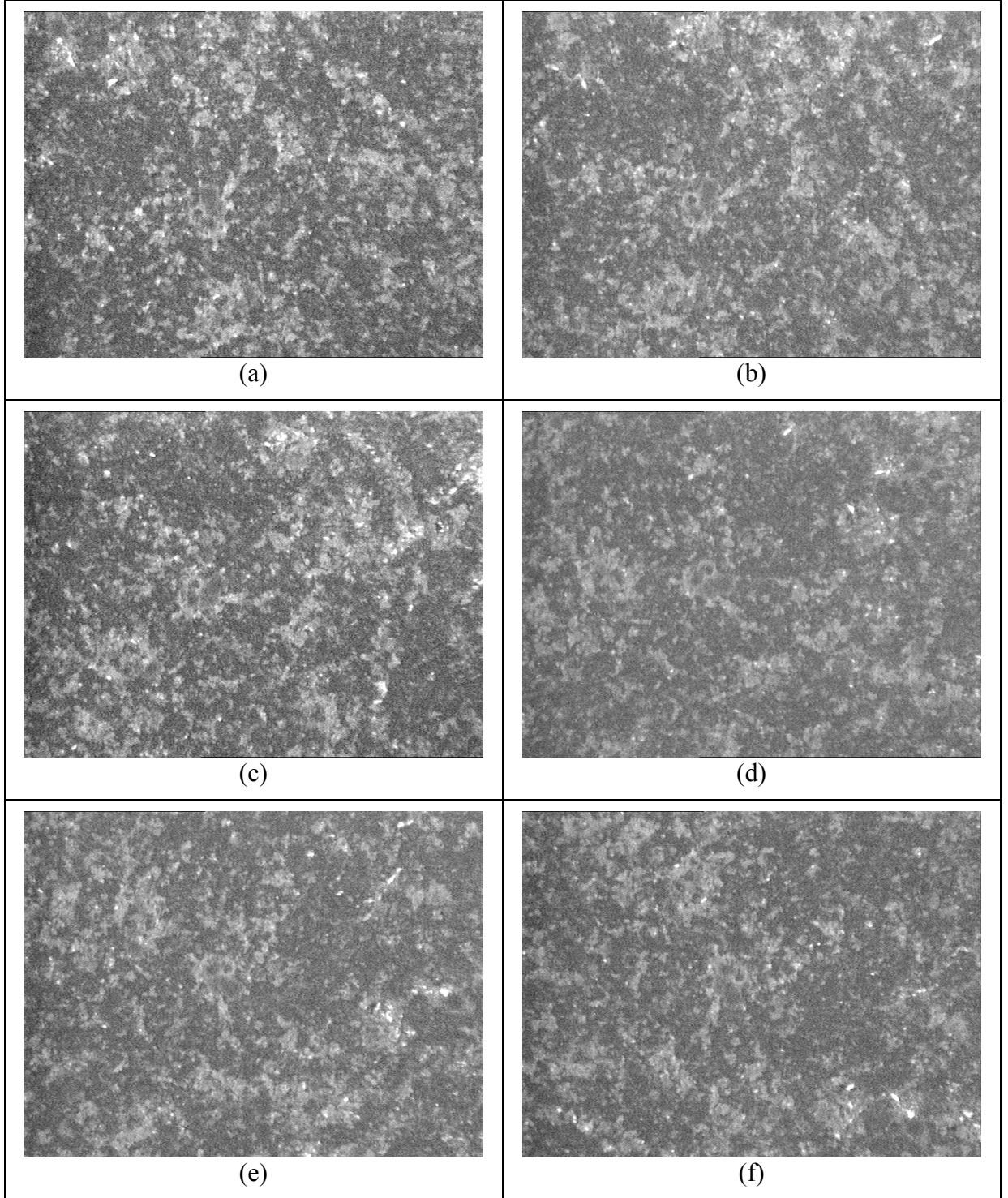
Tipik bir polarizasyon mikroskop görüntüsü N numunesi için Şekil 6.28a’da transmisyon modunda, Şekil 6.29b-e’de polarizasyon modunda verilmiştir.



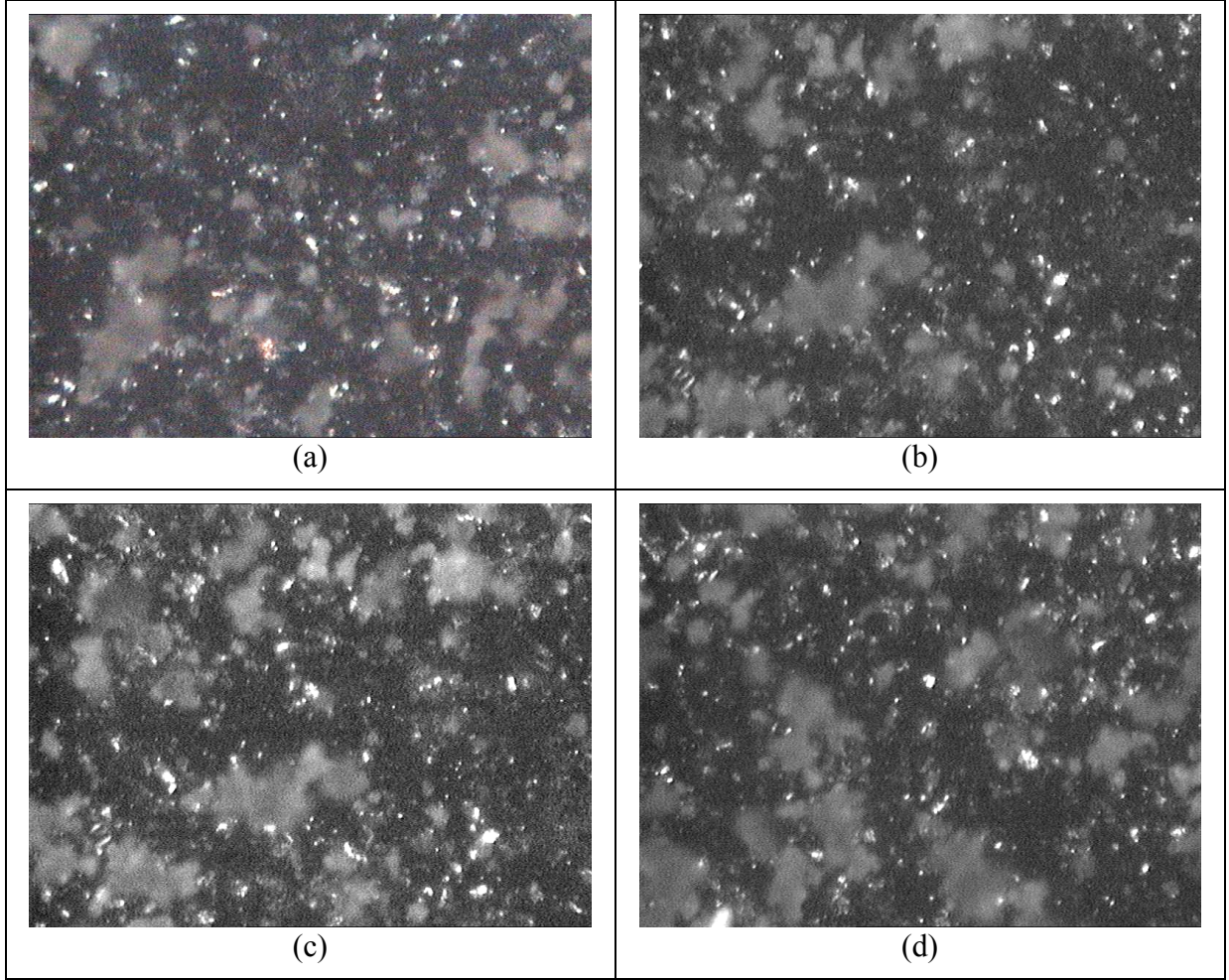
Şekil 6.28 Numune N (1600 °C/6h, %0.5 demir oksit katkılı); a)Transmisyon görüntüsü, b-e) Değişik analizör açıları ile alınmış polarize alan görüntüleri, 10x

Polarizasyon efekti kübik kristal yapılar dışında tüm kristal yapılarında görülür. Optik aktif olan bu kristaller aydınlık (beyaz) olarak gözükürler (Schumann, 1974). Görüntüsü alınan N kodlu numunede b-e görüntüleri arası polarizasyon mikroskobu masasının çevrilmesiyle, yani analizör açısının sürekli değişimiyle değişik konumlu fazların aydınlandığı görülmektedir.

Benzer işlem L numunesinde daha küçük büyütmede incelenmiş olup ana fazların dışında tüm fazların parladığı gözükmiştir (Şekil 6.29a-f). Ancak bu küçük büyütmede birçok parlayan fazın aydınlığı zayıf olduğu için yeniden yüksek büyütmeye çıkılarak işlem tekrar gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.30a-d). Böylece MgO ve CaO dışındaki tüm fazların yöresel dağılımı hakkında daha detaylı bilgi sahibi olmak mümkün olmuştur.



Şekil 6.29 Numune L (1600 °C/4h, %0.5 demir oksit katkılı) a-f) Değişik analizör açıları ile alınmış görüntüler, 4x



Şekil 6.30 Numune L (1600 °C/4h, %0.5 demir oksit katkılı) a-d) Değişik analizör açıları ile alınmış görüntüler, 10x

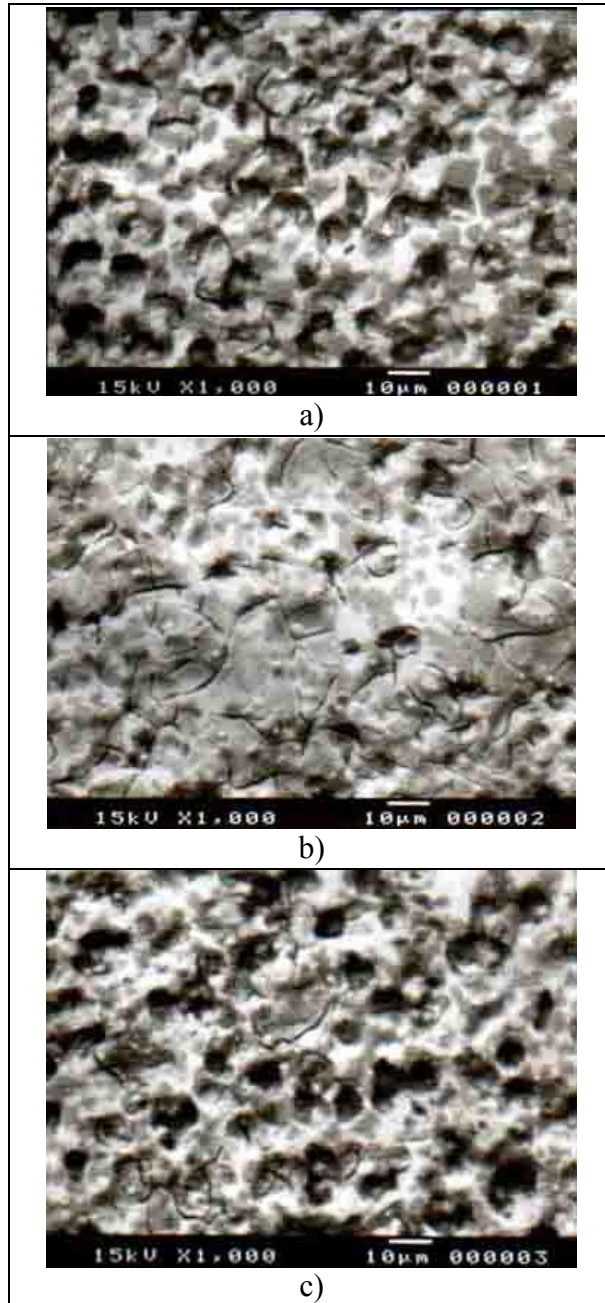
Tüm bu görüntülerde görülen aydınlık fazlar kübik periklas ve kireç dışında sinterleme sonrası oluşan ara fazlardır. Ancak bu görüntülerden, oluşan ara fazların yöresel dağılımı belirlenmesine karşın, tüm bu fazlar aynı anda polarizasyona giremediği için bu fazların reel yüzeysel dağılımı açık olarak belirlenememiştir.

Bunu en iyi gösterecek sistem tarama elektron mikroskopisi (SEM) ile materyal kontrast (atom numarası kontrastı, kimyasal kontrast) olduğundan dolayı, çalışmada SEM ile faz dağılımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar yoğun olarak daha iyi kontrast oluşturması nedeniyle geri saçılmış elektronlar (BSE) ile yapılmış, bazı durumlarda zayıf kontrastlı, ancak yüksek ayırma güçlü ikincil elektronlar (SE) ile de görüntüleme gerçekleştirilmiştir. Ayrıca EDS kullanımıyla oluşan fazların kimyasal analizinin saptanması sağlanarak XRD ile belirlenen fazların kimyası hakkında fikir elde edilmeye çalışılmıştır.

6.3.5.2 Tarama Elektron Mikroskobisi (SEM)

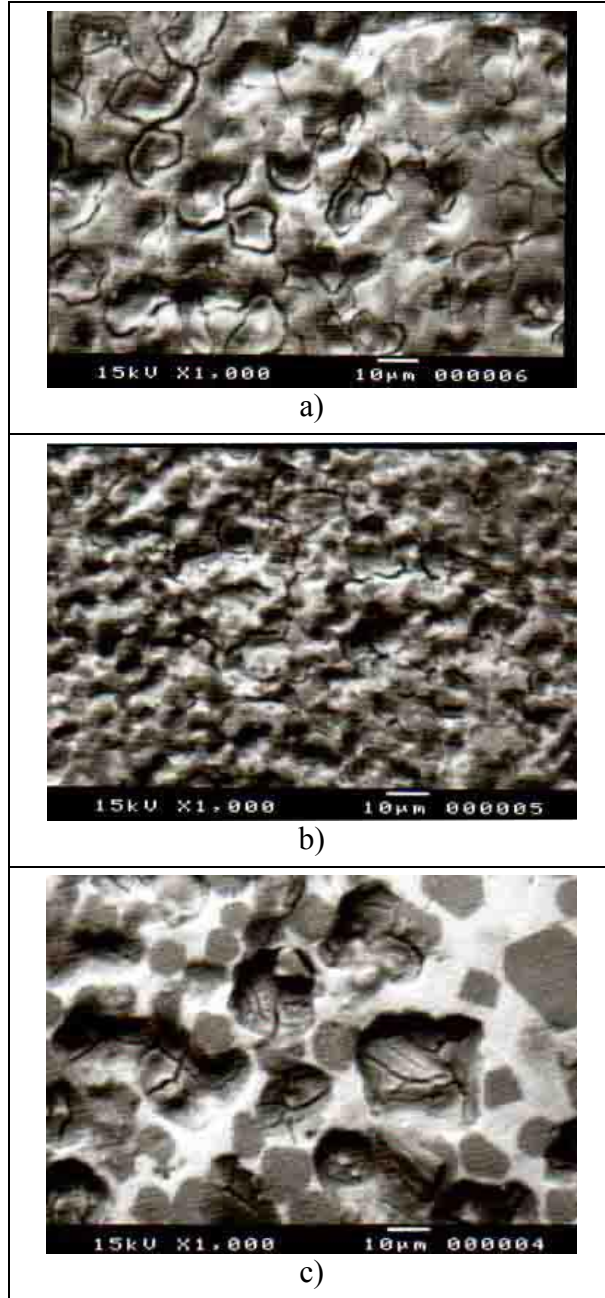
Faz dağılımının belirlenmesi için değişik sıcaklık, katkı ve zamanlardaki numunelerin görüntüleri Jeol JSM 5410 LV marka tarama elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

Şekil 6.31 ve Şekil 6.32’de ön deneme sonucunda elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. İncelenen numunelerin hepsi 3-6 mm fraksiyonu aralığındadır.



Şekil 6.31 1625 °C/2h de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri;

a) demir oksit (2) katkılı, b) SiO₂ (5) katkılı ve c) katkısız (1)



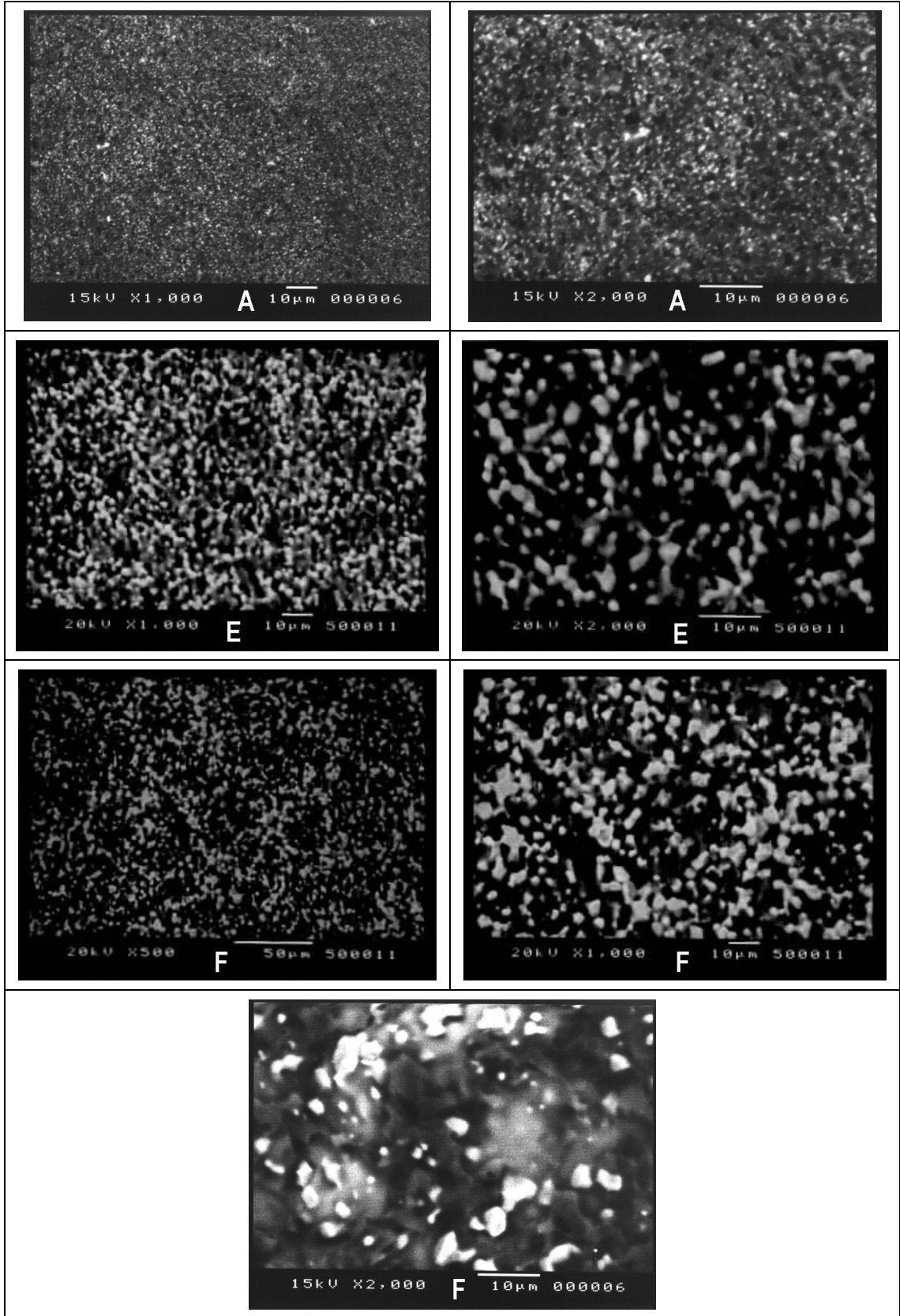
Şekil 6.32 1675 °C/2h de sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri; a) demir oksit (3) katkılı, b) SiO₂ (6) katkılı ve c) katkısız (4)

Daha önce de bahsedildiği gibi SiO₂ katkılı numuneler hidrate olduğu için çalışmaya sadece demir oksit katkısı ile devam edilmiştir. Yukarıda verilen SEM görüntülerinden görüleceği gibi SiO₂ katkılı numunelerde yer yer mikro çatlaklar oluşmuştur. Ayrıca SiO₂ katkılı numunelerde periklas tane boyutunun katkısız ve demir oksit katkılı numunelerden daha küçük olduğu görülmekte ve bu durum hidratasyonu engelleyememektedir.

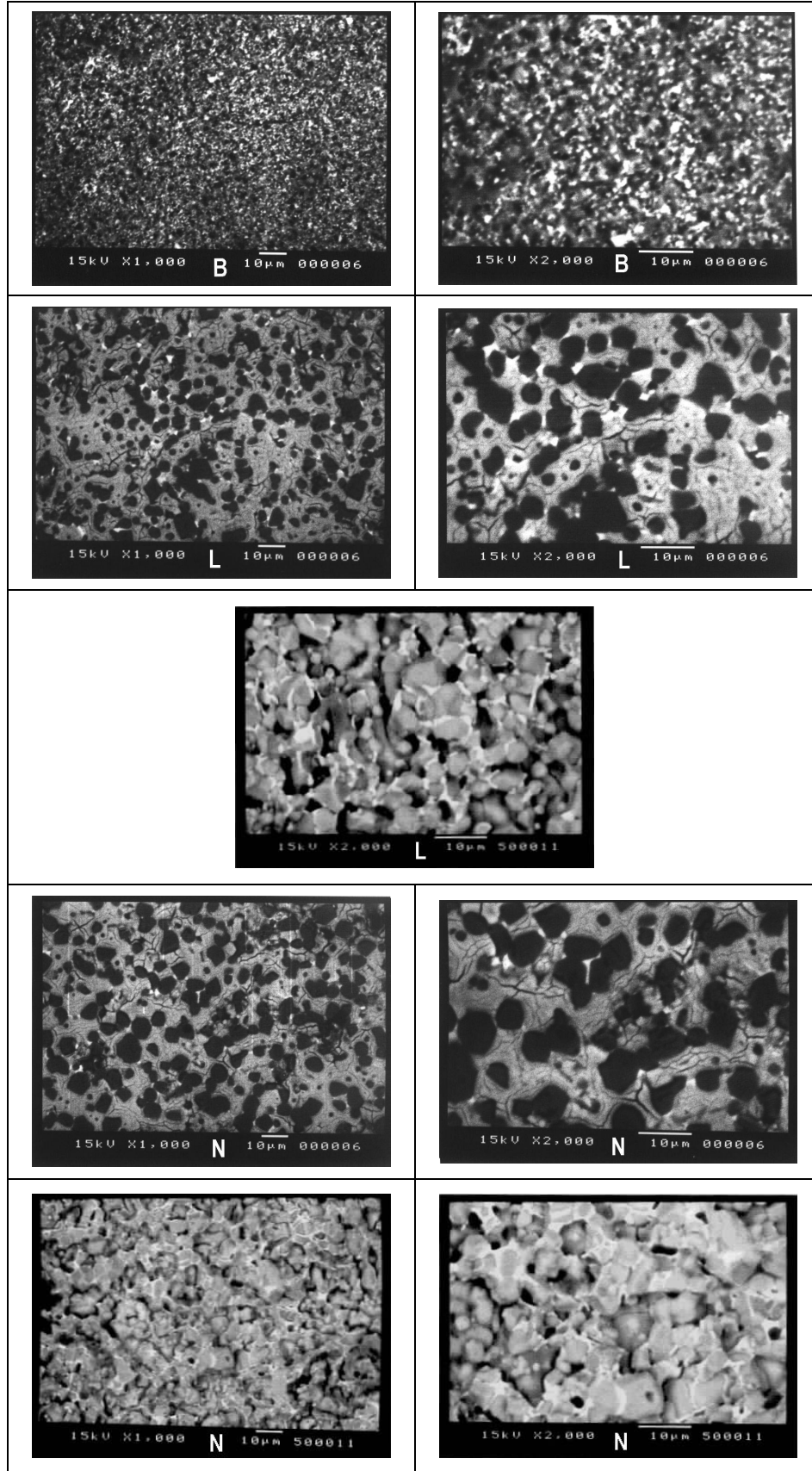
Katkısız ve demir oksit katkılı numunelerle devam eden çalışmada A, E, F, B, L, N, H, I, G,

P, ve R kodlu numunelerin değişik büyötmelerdeki göröntöleri aşağıdaki şekillerde görölmektedir. Bu göröntölerin sıralaması şematik olarak aşağıdaki őekildedir:

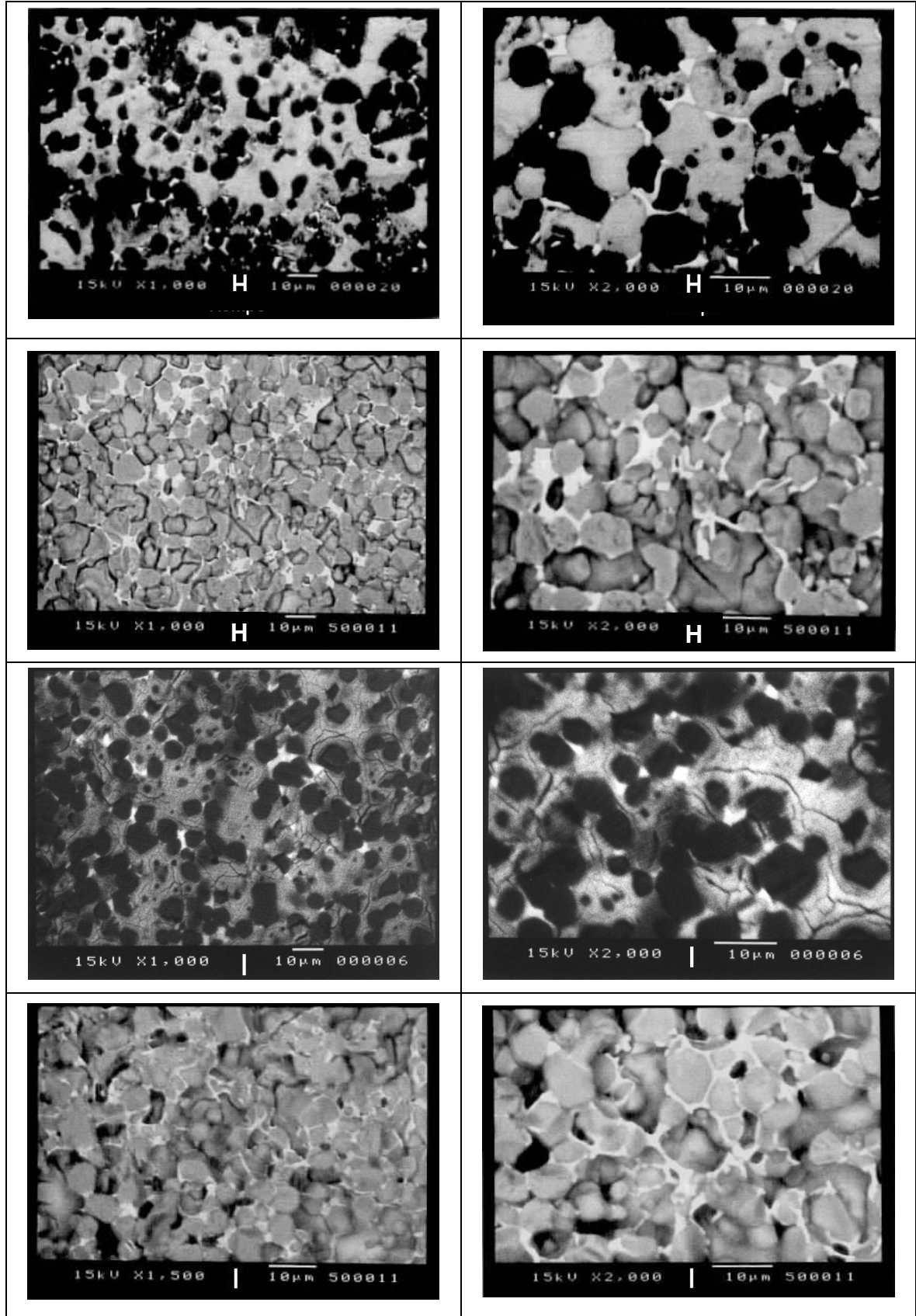
	2h	4h	6h
Katkısız			
1600 °C	A		
1650 °C	E		
1700 °C	F		
% 0.5 demir oksit katkı			
1600 °C	B	L	N
1650 °C	H	I	
% 1 demir oksit katkı			
1700 °C	G		
% 1.5 demir oksit katkı			
1600 °C			P
1650 °C		R	



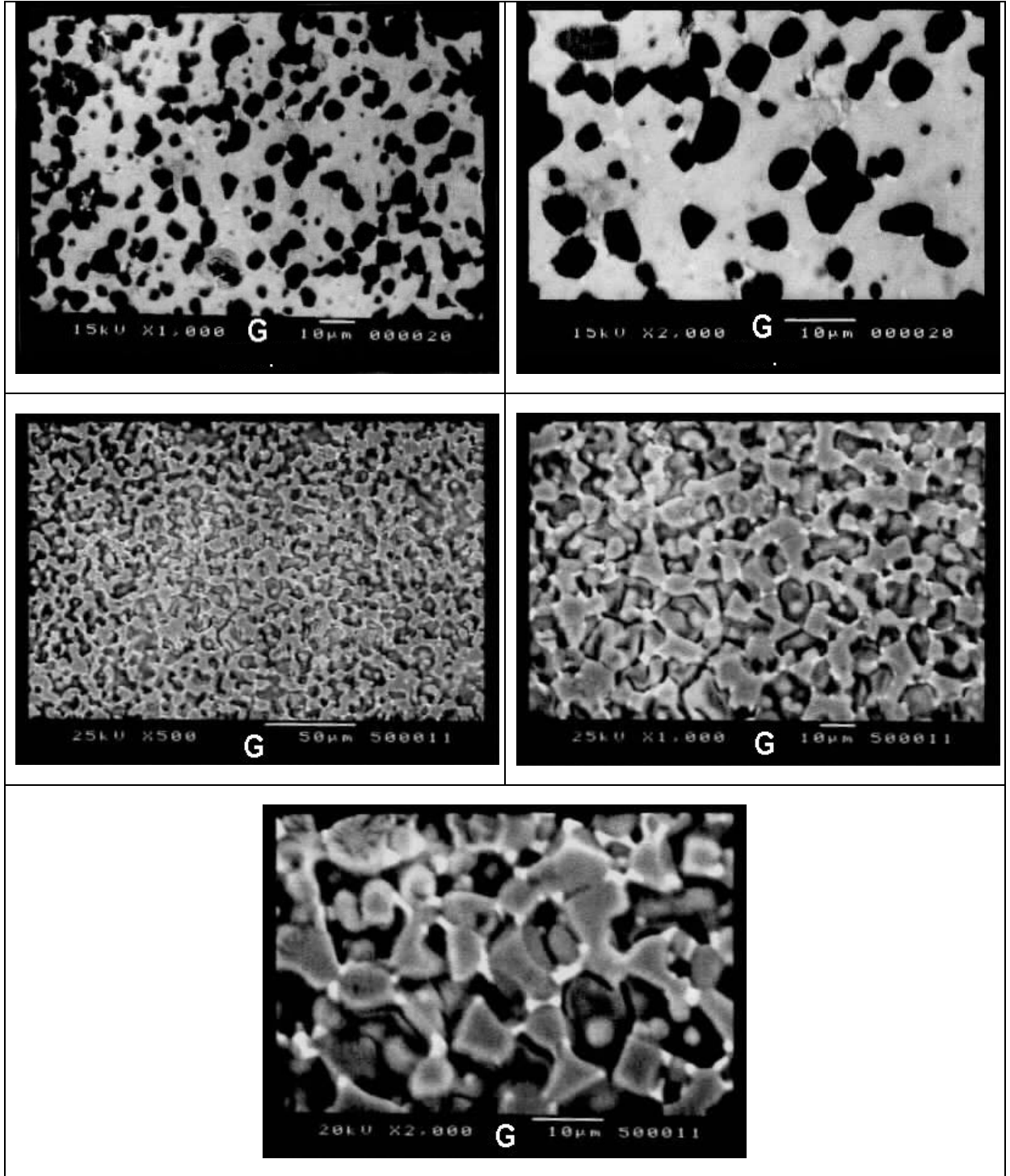
Şekil 6.33 Katkısız numunelerin (A, E, F) geri saçılmış elektron (BSE) görüntüleri



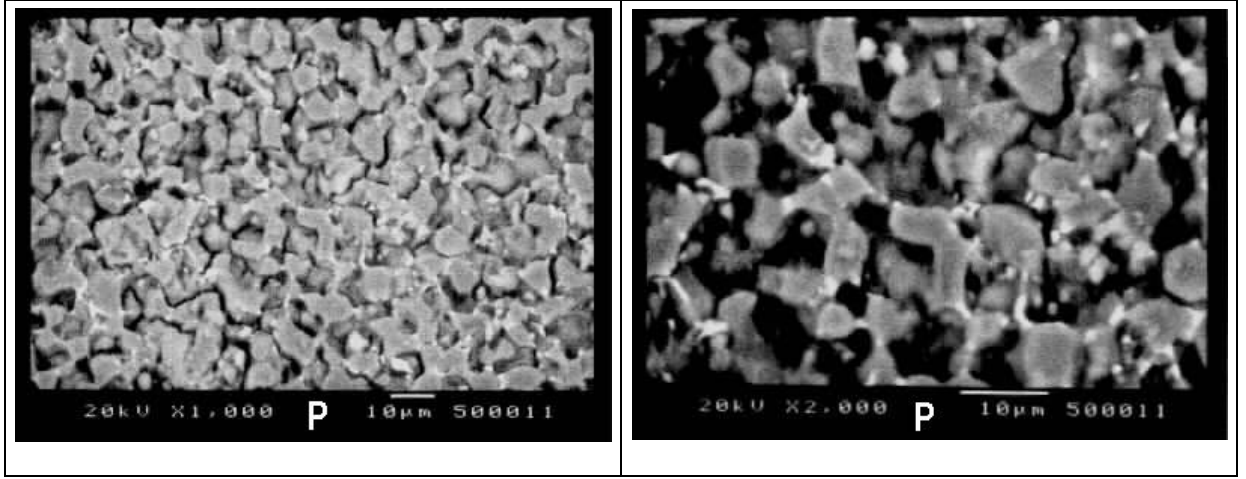
Şekil 6.34 1600 °C de 2, 4 ve 6 saat sinterlenmiş %0.5 demir oksit katkılı B, L ve N numunelerinin parlatılmış ve dağlanmış konumda geri saçılmış elektron (BEI) görüntüleri



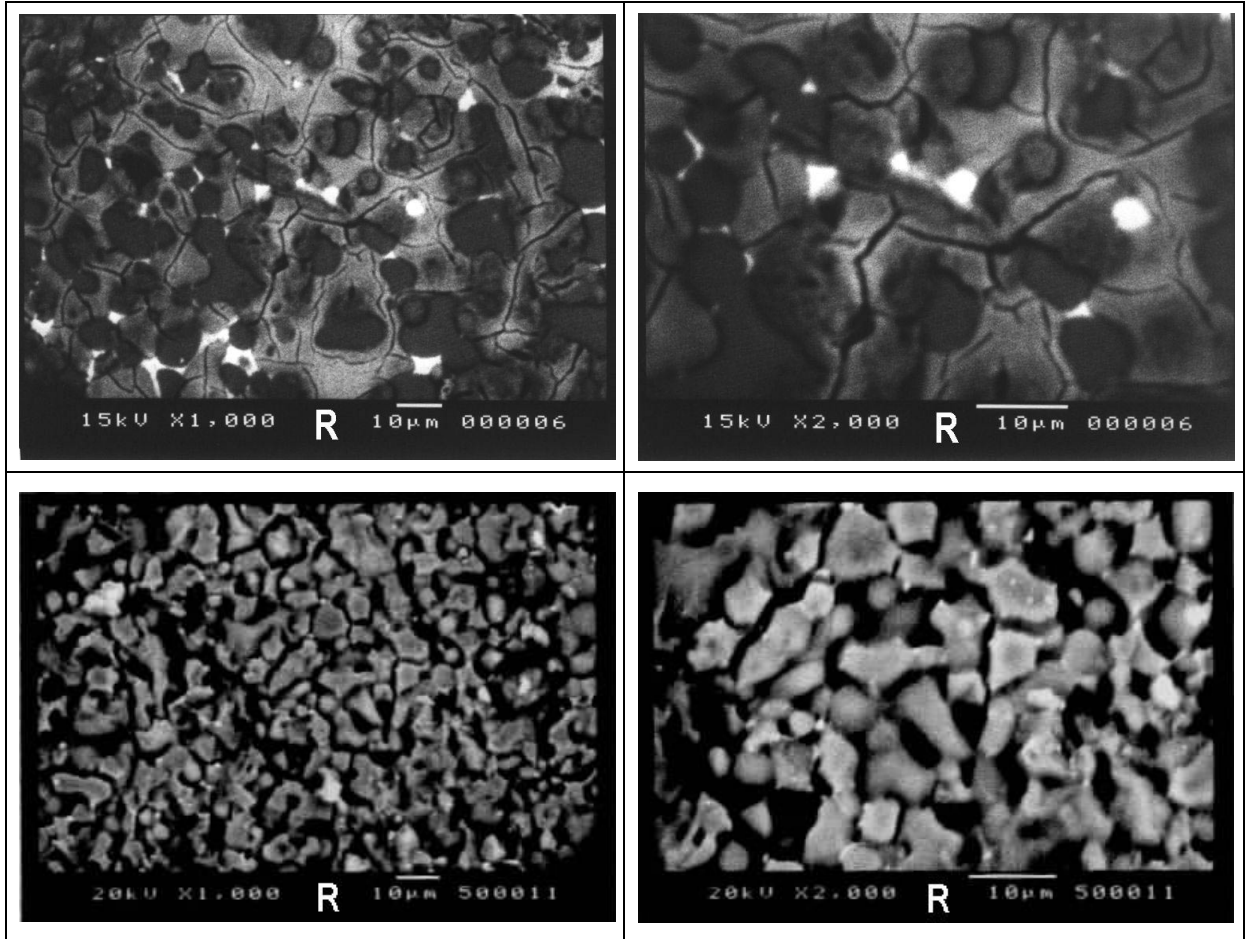
Şekil 6.35 1650 °C de 2 ve 4 saat sinterlenmiş %0.5 demir oksit katkılı H ve I numunelerinin parlatılmış ve dağlanmış konumda geri saçılmış elektron (BEI) görüntüleri



Şekil 6.36 1700 °C de 2 saat sinterlenmiş % 1 demir oksit katkılı G numunesinin parlatılmış ve dağlanmış geri saçılmış elektron (BEI) görüntüleri



Şekil 6.37 1600 °C de 6 saat sinterlenmiş %1.5 demir oksit katkılı P numunesinin parlatılmış ve dağlanmış geri saçılmış elektron (BSE) görüntüleri



Şekil 6.38 1650 °C de 4 saat sinterlenmiş %1.5 demir oksit katkılı R numunesinin parlatılmış ve dağlanmış geri saçılmış elektron (BSE) görüntüleri

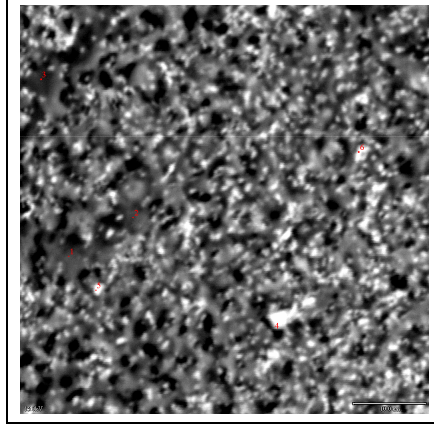
6.3.5.3 Enerji Dispersif X-Işını Spektrometresi (EDS) ile Mikroanaliz

EDS ile mikroanaliz incelemeleri için katkı, sıcaklık ve zaman değişimlerini temsil eden B, H, I, G, P ve R kodlu numuneler seçilmiştir. Fazların kimyasal bileşimlerinin incelenmesinde X-ışınları difraktometresinde bulunan minerolojik fazlar esas alınmış ve bu yöntemle bulunan faz ile EDS analizinde bulunan faz arasında ilişki eldesine çalışılmıştır. Bu karşılaştırmada doğal olarak görüntülemeledeki materyal kontrasttan faydalanılmıştır.

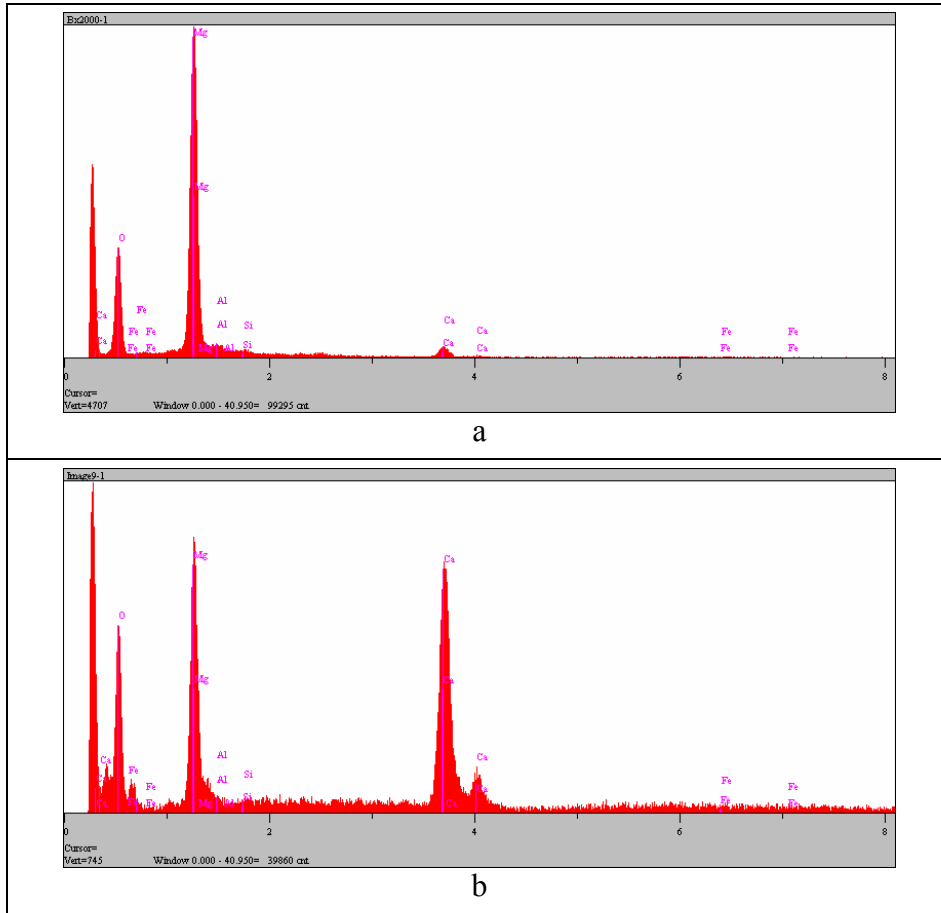
Her bir numune için görülen üç değişik kontrastlı bölgelerden 25-30 kez tarama yapılmış olup koyu gri (1,2,3) ve açık gri (4,5,6) fazlardan 3'er, beyaz (aydınlık) fazdan ise 6-9 optimal analiz alınarak gruplamalar yapılmıştır. Özellikle aydınlık fazlarda yoğun derinlik enformasyonu ile analiz bozulduğu için yalnızca büyük boyutlu taneciklerde ve benzer analiz doğrultusunda grup oluşumu gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda bu numunelerin EDS diyagramları görülmektedir. İlgili çizelgelerde koyu gri ve açık gri fazlar için ortalama analiz değerleri verilmiştir. Ayrıca beyaz fazdan elde edilen benzer analiz /analizler ilgili EDX noktası numaralarıyla (ilgili şekillerde işaretlendiği gibi) verilmiştir. Tüm bileşikler X-ışın difraksiyonu ile belirlendiğinden çizelgede ilgili kompozisyonların oksidik komponentlerinden ziyade yalnız metal komponentleri verilmiştir.

Mikroanalizi yapılan numunelerin hepsi 3-6 mm fraksiyon aralığındadır.



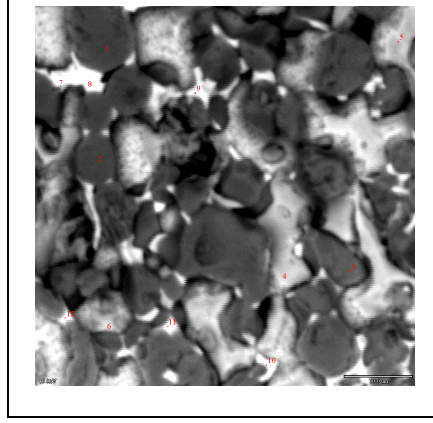
Şekil 6.39 B numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.



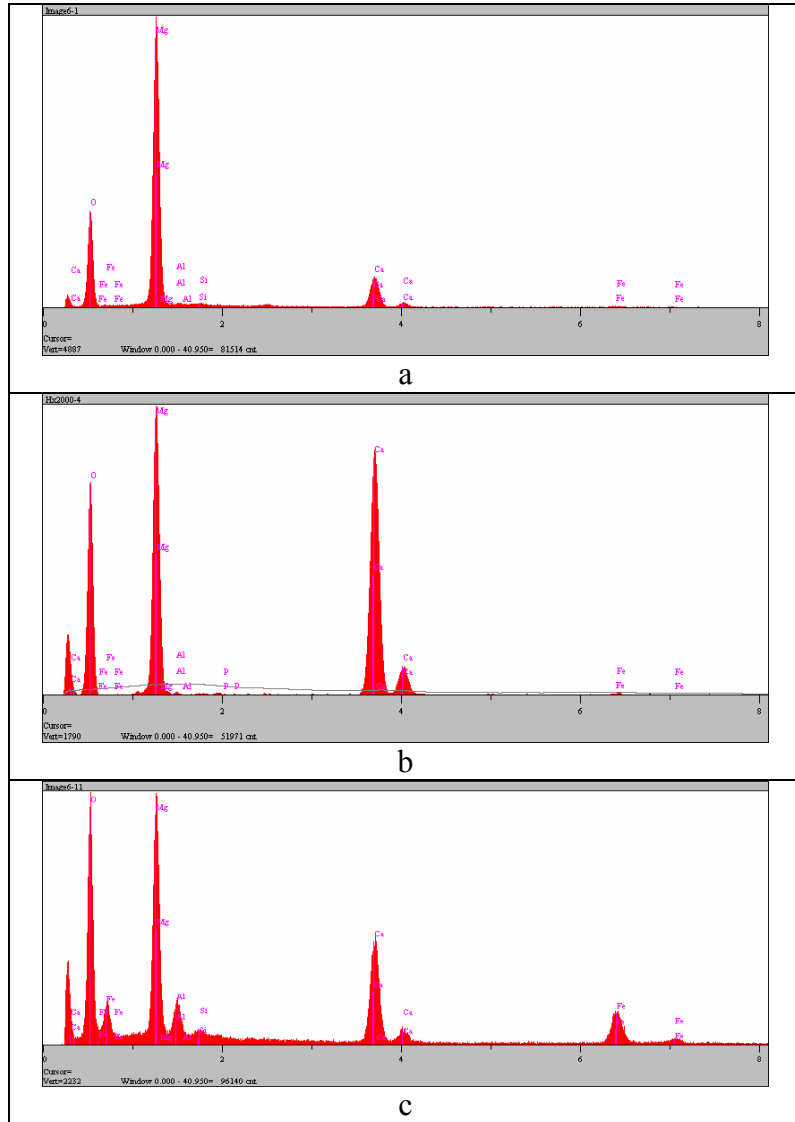
Şekil 6.40 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
b) Açık gri/ beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.

Çizelge 6.13 B numunesi faz analizi.

Numune Kodu: B					
Fazlar*	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2+, 3+}
Koyu gri	82.4 ± 4.8	7.9 ± 2.5	1.7 ± 0.0	7.5 ± 2.3	0.5 ± 0.1
Açık gri/beyaz	34.4 ± 0.3	1.8 ± 0.1	0.6 ± 0.2	62.2 ± 0.4	1.1 ± 0.3



Şekil 6.41 H numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.

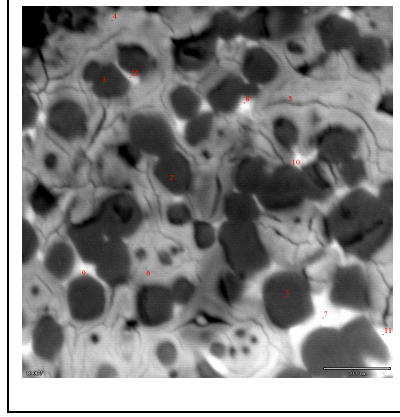


Şekil 6.42 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı;
b) Açık gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.

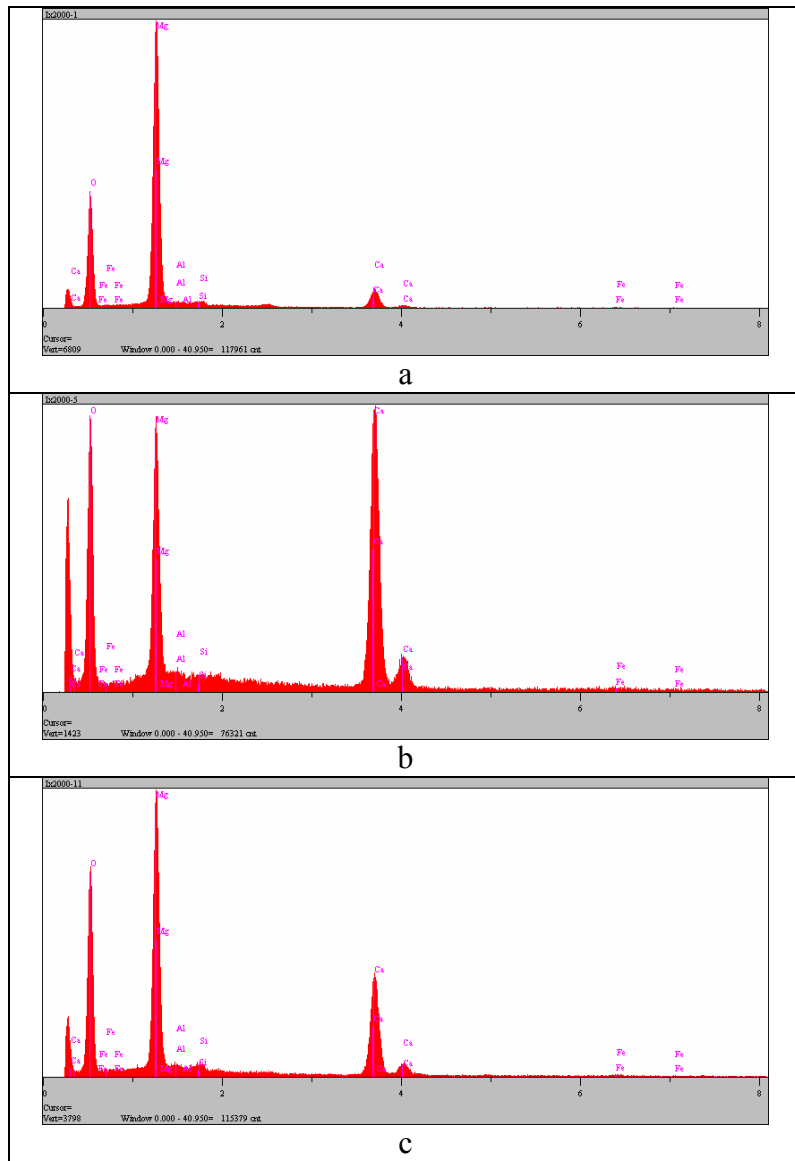
Çizelge 6.14 H numunesi faz analizi.

Numune Kodu: H Fazlar	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2+, 3+}
Koyu gri	81.6 ± 4.2	1.4 ± 0.8	2.4 ± 1.2	12.7 ± 5.3	1.9 ± 0.5
Açık gri	33.3 ± 3.7	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1	64.0 ± 3.8	2.1 ± 0.3
Beyaz 11*	36.1	6.9	1.2	26.1	29.6
12	42.0	1.5	0.6	30.5	25.4

* Reaksiyona giren FeO Mg²⁺ çözündürür.



Şekil 6.43 I numunesi EDS analiz görüntüsü.



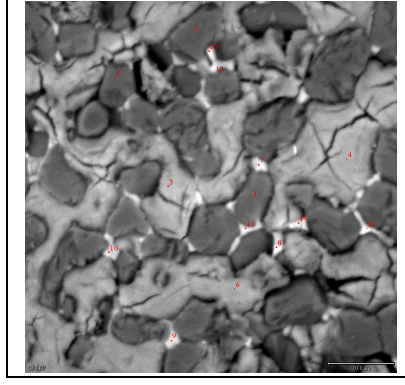
Şekil 6.44 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
b) Açık gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.

Çizelge 6.15 I numunesi faz analizi

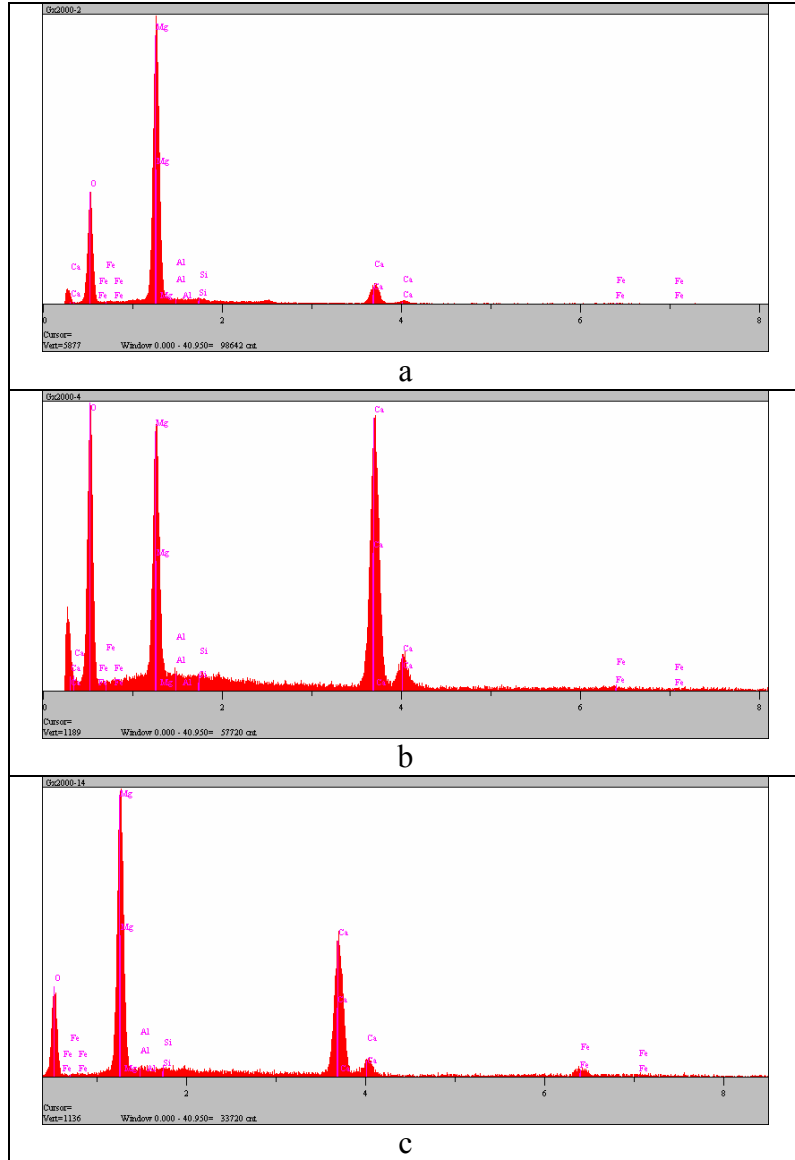
Numune Kodu: I Fazlar	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2+, 3+}
Koyu gri	80.6 ± 0.3	2.4 ± 0.1	2.8 ± 0.1	13.5 ± 0.1	0.7 ± 0.2
Açık gri	31.1 ± 1.2	0.9 ± 0.3	0.5 ± 0.0	65.2 ± 1.4	1.4 ± 0.4
Beyaz 7*	49.5	2.5	1.3	43.6	3.1
10	41.4	4.1	1.5	47.9	5.0
11	53.3	1.8	2.4	40.6	1.9
12**	30.2	1.2	0.9	66.9	0.9

* Yoğun MgO tanecikleri arasında olmasından dolayı bir miktar artırılmış Mg²⁺ enformasyonu görülmektedir.

** Mikroyapıda görülen ve sıfır ıslatma açısı gösteren beyaz fazın analizi yapılmaya çalışılmıştır. Ancak görüldüğü gibi analiz yoğun derinlik enformasyonu, yani çevresel katkı nedeni ile oluşan faza adapte edilememektedir.



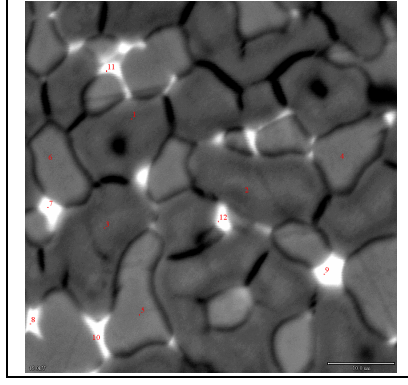
Şekil 6.45 G numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.



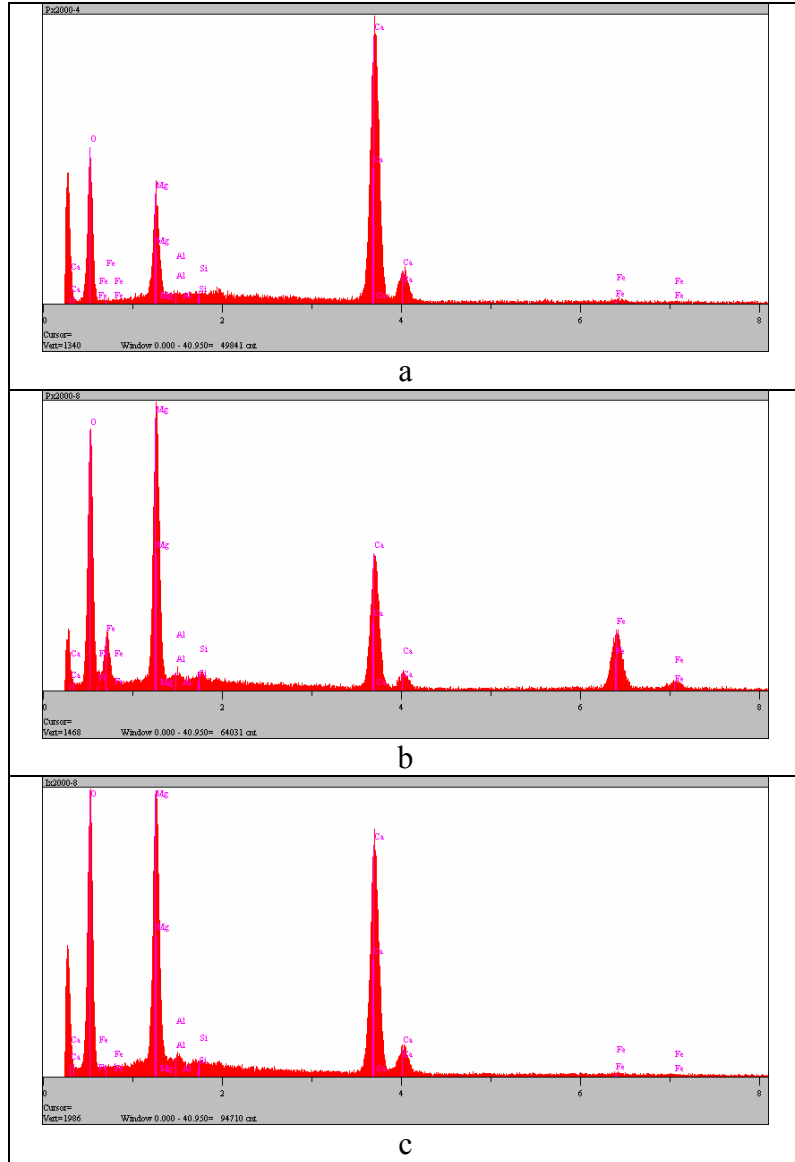
Şekil 6.46 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
b) Açık gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.

Çizelge 6.16 G numunesi faz analizi

Numune Kodu: G					
Fazlar	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2+, 3+}
Koyu gri	76.5 ± 4.8	1.9 ± 0.6	1.6 ± 0.4	15.7 ± 1.2	4.3 ± 3.4
Açık gri	32.0 ± 1.3	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	65.6 ± 1.3	1.6 ± 0.1
Beyaz 9	60.3	1.0	10.5	27.0	1.3
14	47.5	0.7	0.6	42.8	8.4



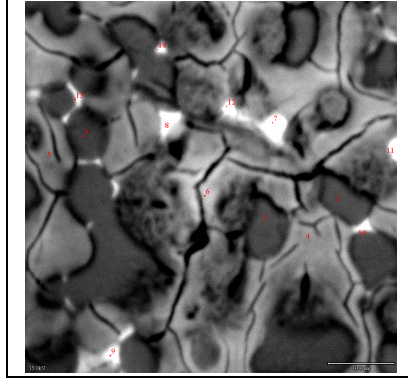
Şekil 6.47 P numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.



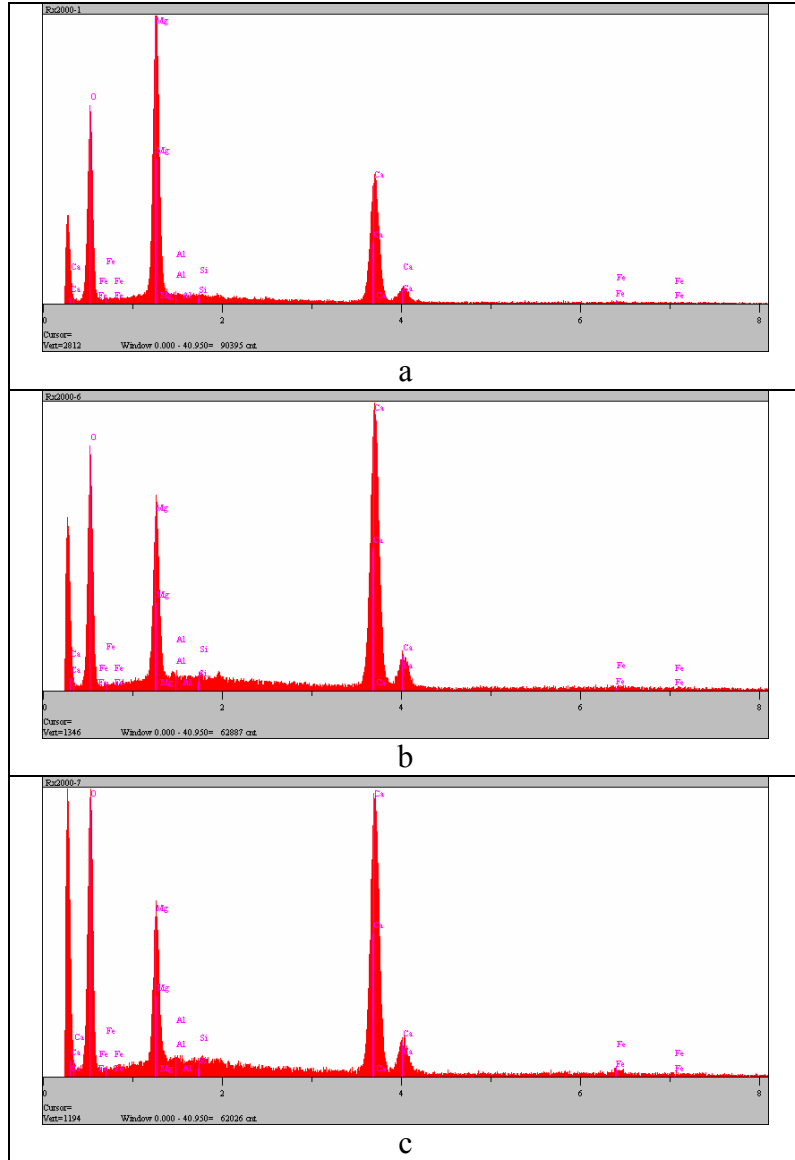
Şekil 6.48 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
b) Açık gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı.

Çizelge 6.17 P numunesi faz analizi.

Numune Kodu: P					
Fazlar	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2+, 3+}
Koyu gri	89.8 ± 0.0	0.5 ± 0.1	1.8 ± 0.1	5.7 ± 0.4	2.2 ± 0.5
Açık gri	19.7 ± 1.3	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	76.6 ± 1.6	3.2 ± 0.6
Beyaz 8	34.0	1.1	1.0	24.1	39.7
11	31.8	1.1	0.7	29.1	37.3



Şekil 6.49 R numunesi EDS analiz alanı görüntüsü.



Şekil 6.50 a) Koyu gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
b) Açık gri faz bölgesinden alınan analiz diyagramı,
c) Beyaz faz bölgesinden alınan analiz diyagramı

Çizelge 6.18 R numunesi faz analizi.

Numune Kodu: R Fazlar	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ca ²⁺	Fe ^{2+, 3+}
Koyu gri	80.5 ± 7.7	1.6 ± 0.4	1.2 ± 0.8	12.0 ± 11.4	4.7 ± 5.5
Açık gri	27.0 ± 2.2	0.5 ± 0.2	0.4 ± 0.1	69.5 ± 3.6	2.6 ± 1.4
Beyaz 7	23.2	0.7	0.6	71.4	4.1

7. DENEY SONUÇLARI ve İRDELENMESİ

7.1 Sinterleme Koşullarının Kütle Yoğunluğu ve Hidratasyon Direncine Etkisi

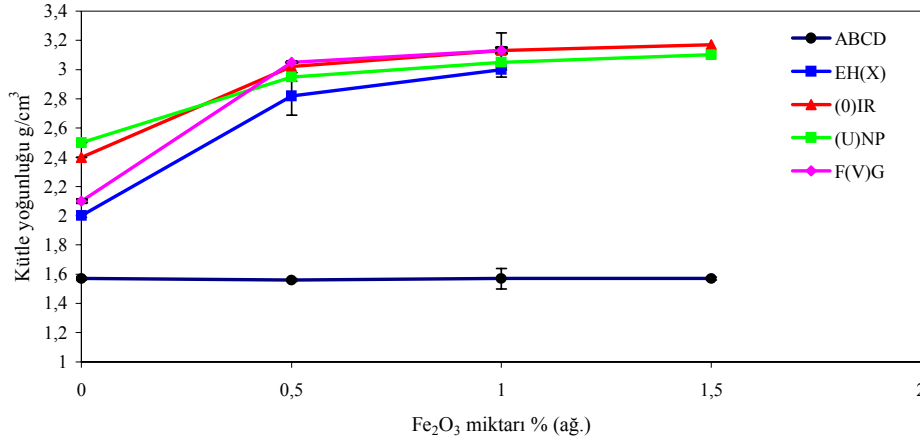
7.1.1 SiO₂ Etkisi

SiO₂ katkısının daha önceki -özellikle sinter magnezit üretiminde- çalışmalarda sinterlemeyi kolaylaştırmak ve hidratasyonu yavaşlatmak amaçlı kullanıldığından bahsedilmiştir (Kingery vd., 1976, Peyk, 1994, Antonov vd., 1997). Bu etkiyi dolomitte de incelemek amaçlı yapılan ön çalışmada kuvars katkılı numuneler için (5 ve 6) elde edilen kütle yoğunluğu ve görünür gözeneklilik değerleri Çizelge 6.7' de gösterilmiştir. Her iki değerde de alınan sonuçlar uygun görünmesine karşın, yapılan hidratasyon testinde (Çizelge 6.9) SiO₂ katkılı numunelerin hidratasyon derecesinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Numunelerin desikatörde saklanmasına karşın kısa bir zaman sonra tozlanma yapması da kuvars katkısının numunelerin hidratasyona karşı dirençlerini düşürdüğünü doğrulamaktadır.

Kütle yoğunluğu artışı ve görünür gözenekliliğin azalması gibi olumlu bir duruma karşın hidratasyon direncinin düşmesi bir çelişki gibi görünmektedir. Bu durum, kuvarsın sinterleme sırasında numunenin açık gözeneklerini genişletirerek geçici olarak doldurmasından, sinterlemeden sonra ise artan zamanla beraber tozlanma yapmasından kaynaklanmaktadır. Burada serbest kireç içermeyen C₃S oluşturulmak istenmiş, ancak C₂S etkisinin baskın olması sonucu serbest CaO (portlandit içindeki CaO miktarı) oluştuğundan başarılı olunamamıştır (Gilchrist, 1970; Nishikawa, 1984).

7.1.2 Fe₂O₃ Etkisi

Değişik oranlarda ve sıcaklıklarda tufal katkısının kütle yoğunluğuna etkisi Çizelge 6.8'de gösterilmiştir. Buradan alınan değerlere göre çizilmiş değişik katkı etkileri Şekil 7.1'de görülmektedir.



Şekil 7.1 Demir oksit katkısının kütle yoğunluğuna etkisi* ;
 ABCD: 1600 °C/2h, EH(X): 1650 °C/2h, OIR: 1600 °C/4h, UNP: 1600 °C/6h, FVG: 1700 °C/2h.

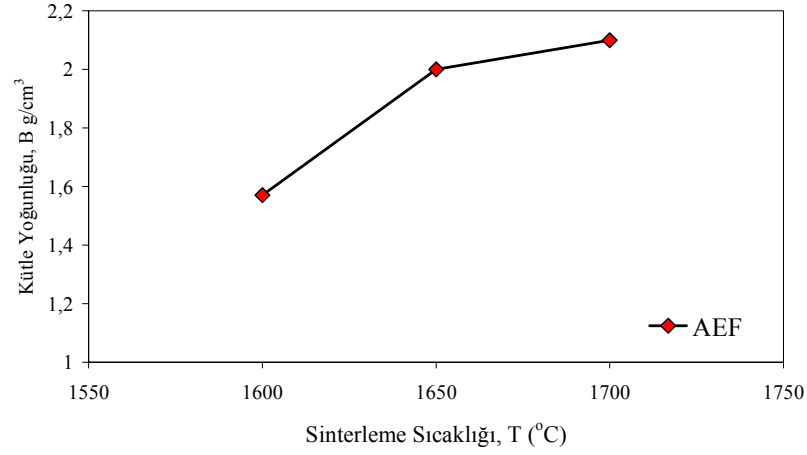
Grafikten görüldüğü gibi sinterlemenin kısmen gerçekleştiği 1600 °C/2h koşulunda demir oksit katkısının ve artışının etkisinin olmadığı, buna karşın diğer gruplarda sıcaklık ve zaman artışı ile beraber katkı oranının artışının da kütle yoğunluğu artışında etkili olduğu görülmektedir. Kütle yoğunluğunun artması sinterlemenin gerçekleştiğini göstermesinin yanında sinterleme sıcaklığının da düşürüldüğünü gösterir. Bu artışın özellikle % 0-0.5 katkı ilavesi arasında yoğun olduğu, en düşük değerlere sahip E-H-X serisine bakılacak olursa E numunesinden H numunesine geçişte yaklaşık % 45 oranında kütle yoğunluğu artışının gerçekleştiği görülmektedir. Artışın % 0.5-1 katkı aralığında yaklaşık % 6'ya düştüğü, % 1-1.5 katkı aralığında ise yok denecek kadar az bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu durumda dolomite demir oksit katkısının % 0.5-1 aralığında ilavesinin optimal bir doloma eldesi için yeterli olduğu görülmektedir. Daha fazla katkının kütle yoğunluğu ve fazla bir etkisi olmadığı önceki çalışmalardan da görülmektedir (Şeşen, 1998). Ayrıca % 2'den fazla demir oksit katkısının curuf erozyonuna neden olacağı da bilinmektedir (Fultrath ve Pask, 1966).

demir oksit katkısının sinterlemenin gerçekleştiği uygun sıcaklık ve sürelerden itibaren hidrasyon direncine karşı da dayanım kazandırdığını (sinterlemenin gerçekleşmediği 1600 °C/2h koşullarındaki B-C-D numuneleri hariç) Çizelge 6.10'dan görebiliriz. 1650 °C/4h sinterleme koşullarındaki % 0.5 katkılı I ve % 1.5 katkılı R numunelerinin hidrasyon dereceleri karşılaştırıldığında, R numunesinin hidrasyona karşı direncinin I numunesine göre % 100'den daha fazla olduğu görülmektedir. Benzer durum 1600 °C/6h sinterleme koşullarında N ve P

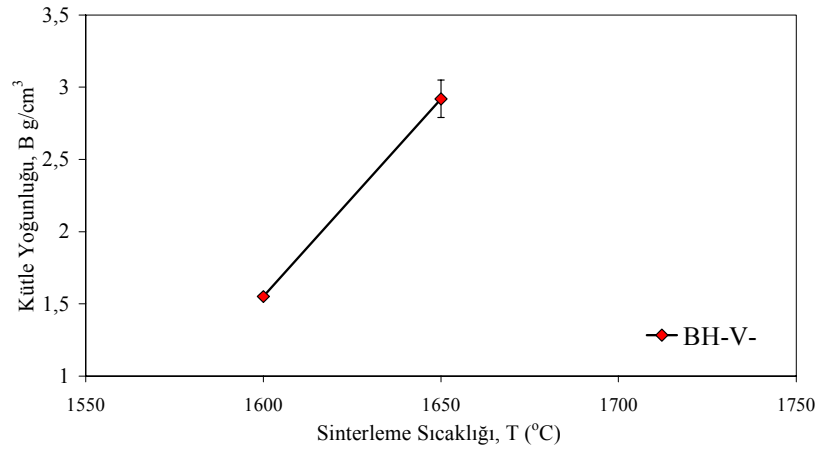
numunelerinde de görülmektedir.

7.1.3 Sıcaklık, Zaman ve Granül Boyutunun Etkisi

Çizelge 6.8’de gösterilen kütle yoğunluğu değerleri kullanılarak sıcaklık etkisinin incelendiği grafikler Şekil 7.2-7.5’de gösterilmiştir.



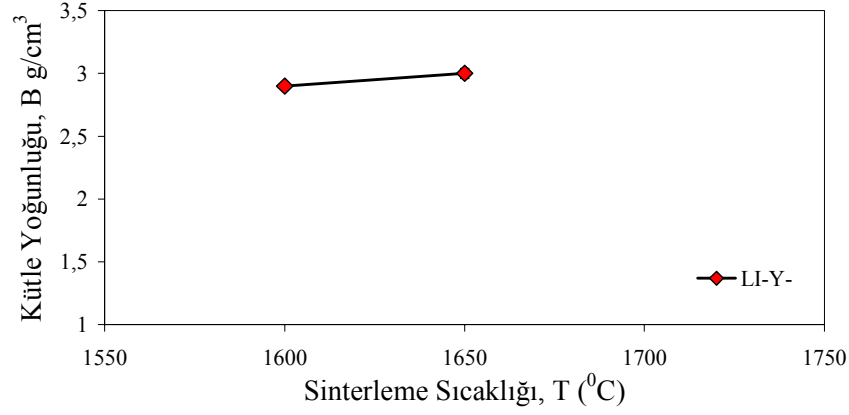
Şekil 7. Demir oksit katkısız numunelerde (A, E, F) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 2h



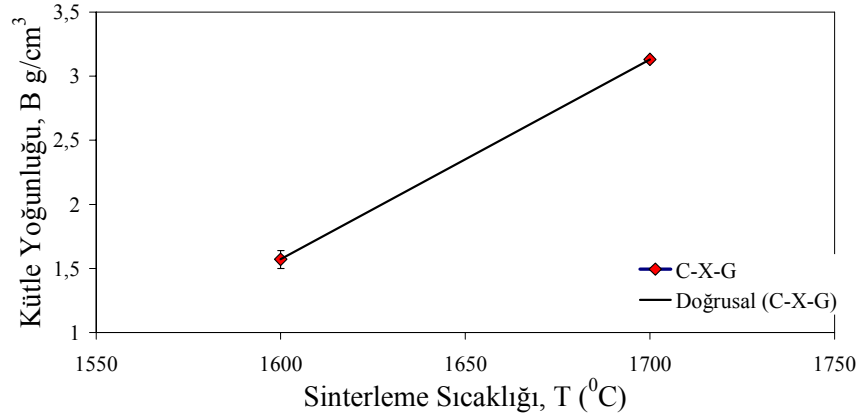
Şekil 7.3 % 0.5 Demir oksit katkılı numunelerde (B, H, V*) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 2h

* Parantez içindeki kodlarla gösterilen numunelerin sinterlemesi yapılamamıştır.

* Sinterlemesi yapılamamış numuneler



Şekil 7.4 % 0.5 demir oksit katkılı numunelerde (L, I, Y*) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 4 h.



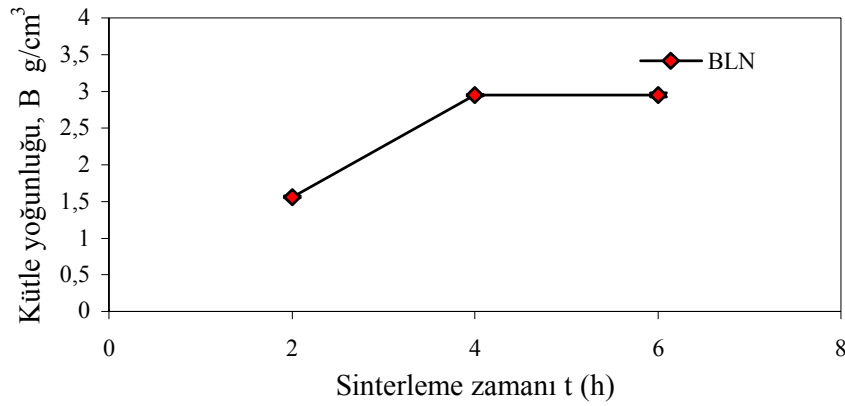
Şekil 7.5 % 1 Demir oksit katkılı numunelerde (C, X*, G) sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi; sinterleme zamanı: 2 h

Katkısız numunelerde (Şekil 7.2) 1600 °C'de çok düşük olan kütle yoğunluğunun sinterleme sıcaklığının 50 °C yükseltilmesiyle yaklaşık % 35 artış gösterdiğini, ikinci 50 °C'lik yükseltmenin ise fazla etkisi olmadığını (yaklaşık % 5 artış) görülmektedir. Katkılı numunelerde ise artan sıcaklıkla kütle yoğunluğunun arttığı, sinterlemenin H (1650 °C/2h) ve L (1600 °C/4h) numunelerinden itibaren kabul edilebilir bir yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiştir.

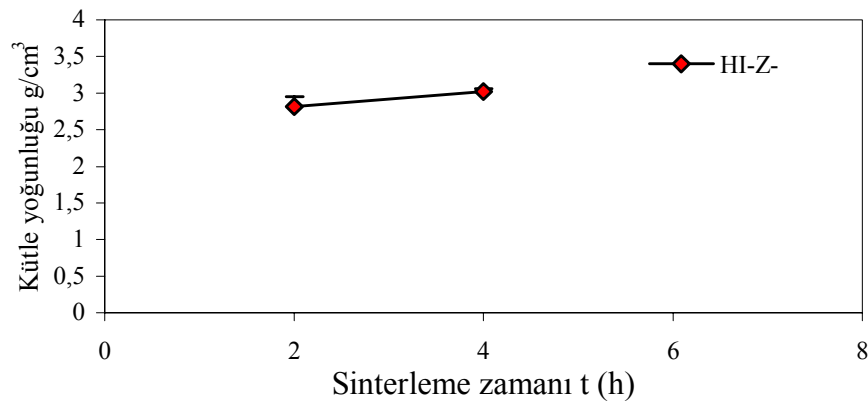
Diyagramların birbirleri ile karşılaştırılmasıyla sinterleme zamanının etkisi görülür. Şekil 7.3'de

% 0.5 demir oksit katkılı numunelerde (B, H, V serisi) sıcaklığın 1600 °C'dan 1650 °C'a artırılmasıyla 2 saatlik sinterleme sonucu yoğunluk artışı yaklaşık % 85 iken, aynı durum sinterleme zamanı 4 saat olan L, I, Y serisinde (Şekil 7.4) çok azdır.

Sinterleme zamanının etkisi Şekil 7.6'da 1600 °C ve Şekil 7.7'de 1650 °C sıcaklıklar için verilmiştir.



Şekil 7.6 % 0.5 Demir oksit katkılı 1600 0C sinterleme sıcaklığındaki numunelerin (BLN) kütle yoğunluğu – sinterleme zamanı eğrisi.



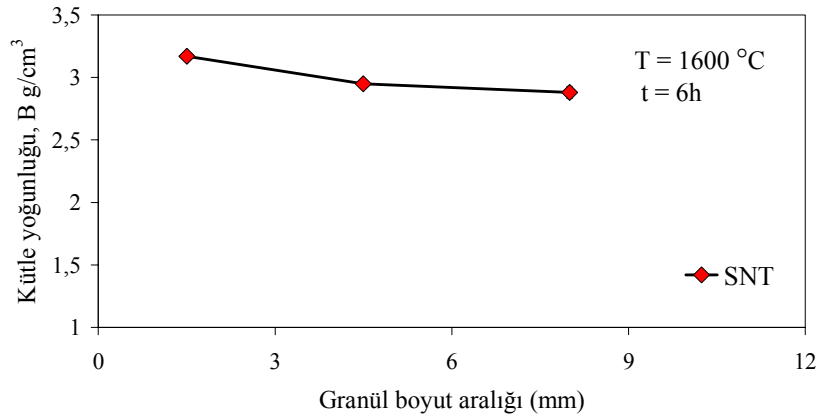
Şekil 7.7 % 0.5 Demir oksit katkılı 1650 0C sinterleme sıcaklığındaki numunelerin (HIZ*) kütle yoğunluğu – sinterleme zamanı eğrisi.

Yukarda verilen iki şekildeki sonuçlar karşılaştırıldığında 1600 °C da 2-4 saatlik sinter zamanı arasındaki kütle yoğunluğu artışının oldukça fazla olduğu, ancak sinterleme sıcaklığının 1650 °C'a çıkarılmasıyla aynı zaman artışında çok az farkın olduğu görülmektedir. 1600 °C'da 4-6h aralığında artış görülmemektedir.

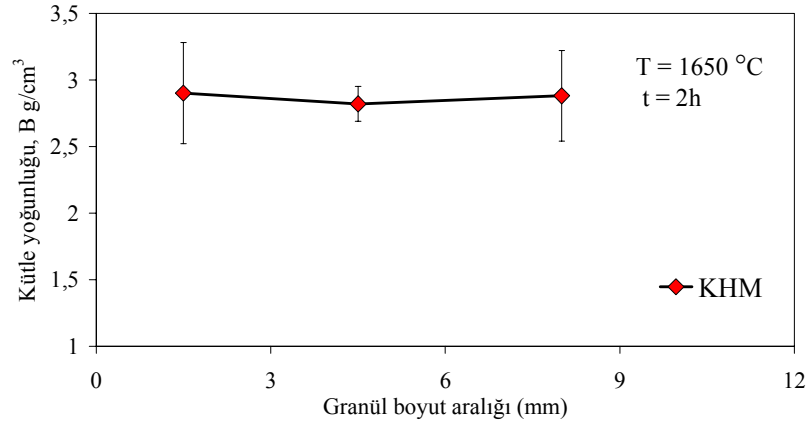
* Sinterlemesi yapılamamış numuneler

Bu diyagramlardan dolomitin sinterlenmesi için sıcaklık ve zaman faktörlerinin yoğunluğa etkisinin önemi görülmektedir; burada sıcaklık artışının etkisinin zamanın uzatılması etkisinden fazla olduğunu belirlenmiştir (Boynton, 1980; Oates, 1998).

Sinterleme için kullanılan ham dolomitin granül aralığının yoğunluğa, dolayısıyla sinterlemeye etkisi Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da görülmektedir.



Şekil 7.8 Ham boyutu (0-3), (3-6) ve (6-10) mm olan numunelerin (S, N, T) 1600 0C/6h sinterleme koşulunda yoğunluk diyagramı



Şekil 7.9 Ham boyutu (0-3), (3-6) ve (6-10) mm olan numunelerin (K, H, M) 1650 0C/2h sinterleme koşulunda yoğunluk diyagramı

Şekil 7.8’de granül boyutu artmasıyla kütile yoğunluğunda bir miktar düşüş görülmektedir. Bu durum küçük boyutlu numunelerin daha çabuk kalsinasyona uğramasının yanı sıra Fe_2O_3 akışkanının küçük partikülleri daha kolay sarması etkisiyle açıklanabilir (Boynton, 1980).

Daha yüksek sıcaklıkta ise (Şekil 7.9) yoğunlukların yaklaşık olması, sinterlemenin tüm boyutlar için yaklaşık eşdeğer bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir.

7.2 Sinterleme Koşullarının Faz Oluşumuna Etkisi

Şekil 6.6-6.23’de görülen X-ışınları difraktometresi ile yapılan analizlerde oluşan fazlar Çizelge 7.1-7.17’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 A numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

A					
I / I ₀	d** (Å)	d ₁ *** (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.404	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.699	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.105	Periklas	MgO	Kübik
100	2.628	2.620	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
74	4.90	4.966	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
42	1.927	1.925	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
36	1.796	1.792	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
23	3.112	3.111	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
99	2.717	2.719	Larnit	β- C ₂ S	Monoklinik
64	2.189	2.182	Larnit	β- C ₂ S	Monoklinik
80	3.23	3.249	Kalsiyum silikat	α- C ₂ S	-
100	2.70	2.700	Kalsiyum alüminat	C ₃ A	-

Çizelge 7.2 B numunesinde X-ışınları difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

B					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.404	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.699	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.106	Periklas	MgO	Kübik
100	2.628	2.619	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
74	4.90	4.923	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
42	1.927	1.925	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
36	1.796	1.796	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
23	3.112	3.111	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
99	2.717	2.724	Larnit	β- C ₂ S	Monoklinik
80	3.02	3.59	Alit	C ₃ S	Hekzagonal
80	1.623	1.610	Alit	C ₃ S	Hekzagonal

* C₂S= Ca₂SiO₄, C₃A= CaO.Al₂O₃, C₃S= Ca₂SiO₅, C₄AF= 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, C₃A= CaO.Al₂O₃

** standart, *** bu çalışmanın bulguları

100	2.63	2.655	Bravnmillerit	C_4AF	Ortorombik
80	1.92	1.946	Bravnmillerit	C_4AF	Ortorombik
100	2.70	2.700	Trikasiumalüminat	C_3A	-

Çizelge 7.3 C numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*

C					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.407	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.700	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.782	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.108	Periklas	MgO	Kübik
100	2.628	2.619	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
74	4.90	4.921	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
42	1.927	1.922	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
36	1.796	1.792	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
99	2.717	2.724	Larnit	β - C ₂ S	Monoklinik
80	1.628	1.610	Alit	C ₃ S	Hekzagonal
80	3.02	3.066	Alit	C ₃ S	Hekzagonal
100	2.63	2.655	Bravnmillerit	C_4AF	Ortorombik
80	1.92	1.946	Bravnmillerit	C_4AF	Ortorombik
70	2.67	2.686	Bravnmillerit	C_4AF	Ortorombik
100	2.525	2.519	Magnezyaferit	MF	Kübik
100	2.904	2.923	Kalsiyumsilikat	C ₂ S	Hekzagonal
65	2.002	2.089	Kalsiyumsilikat	C ₂ S	Hekzagonal

Çizelge 7.4 D numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar

D					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı

* C₂S= Ca₂SiO₄, C₃S= 3CaO.SiO₂, C₄AF= 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, MF= MgO.Fe₂O₃

100	2.405	2.402	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.698	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.104	Periklas	MgO	Kübik
100	2.628	2.626	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
74	4.90	4.920	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
42	1.927	1.922	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
36	1.796	1.792	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
23	3.112	3.100	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
21	1.687	1.68	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
99	2.717	2.712	Larnit	β- C ₂ S	Monoklinik
100	2.63	2.655	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
80	1.92	1.947	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
70	2.67	2.655	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
100	2.904	2.898	Kalsiyum silikat	C ₂ S	Hekzagonal
65	2.002	2.089	Kalsiyum silikat	C ₂ S	Hekzagonal

Çizelge 7.5 E numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*

E					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.406	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.699	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.109	Periklas	MgO	Kübik
100	2.628	2.620	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
74	4.90	4.923	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
42	1.927	1.922	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
36	1.796	1.797	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
23	3.112	3.101	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
? 100	2.63	2.638	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik

Çizelge 7.6 F numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

F					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı

*C₄AF= 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, C₂S= Ca₂SiO₄, MF= MgO.Fe₂O₃,M₂S= Magnezyum orto silikat= 2(Mg_{0.96}Fe_{0.04})O.SiO₂

100	2.405	2.398	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.696	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.771	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.104	Periklas	MgO	Kübik
100	2.628	2.624	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
74	4.90	4.916	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
42	1.927	1.922	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
36	1.796	1.793	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
23	3.112	3.094	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
99	2.717	2.739	Larnit	β - C ₂ S	Monoklinik
100	2.525	2.519	Magnezyaferit	MF	Kübik
100	2.458	4.429	Forsterit (mag.orto si.)	M ₂ S	Ortorombik

Çizelge 7.7 G numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

G					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.396	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.696	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.779	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.104	Periklas	MgO	Kübik
100	2.63	2.618	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
80	1.92	1.924	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
70	2.67	2.670	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik

Çizelge 7.8 H numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

H					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.401	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.698	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.773	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.105	Periklas	MgO	Kübik
100	2.628	2.611	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
74	4.90	4.934	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
36	1.796	1.796	Portlandit	Ca(OH) ₂	Hekzagonal
100	2.525	2.556	Magnezyaferit	MF	Kübik
100	2.458	2.430	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik
100	2.717	2.70	Trikalsiyumalüminat	C ₃ A	Monoklinik

Çizelge 7.9 I numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

I					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı

* MF= MgO.Fe₂O₃, M₂S= Magnezyum orto silikat yada magnezyum silikat= 2(Mg_{0.96}.Fe_{0.04})O.SiO₂, Mg₂SiO₄, C₃A= CaO.Al₂O₃, C₄AF= 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, C₃S= 3CaO.SiO₂

100	2.405	2.403	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.698	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.775	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.106	Periklas	MgO	Kübik
100	2.63	2.618	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
80	1.92	1.93	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
70	2.67	2.667	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
80	3.02	3.066	Alit	C ₃ S	Hekzagonal
70	2.482	2.482	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik
100	2.458	2.432	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik

Çizelge 7.10 K numunesinin X-ışınları difraktometresi ile faz analizi*.

K					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.404	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.699	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.106	Periklas	MgO	Kübik

Çizelge 7.11 M numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

M					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.403	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.698	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.774	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.106	Periklas	MgO	Kübik
100	2.512	2.43	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik
100	2.74	2.731	Kalsiyumsilikat	γ-C ₂ S	Ortorombik

Çizelge 7.12 L numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

L					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı

* M₂S= Magnezyum orto silikat= 2(Mg_{0.96}Fe_{0.04})O.SiO₂, C₂S= Ca₂SiO₄, C₃S= 3CaO.SiO₂, C₃A= CaO.Al₂O₃, C₄AF= 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃

100	2.405	2.402	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.698	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.106	Periklas	MgO	Kübik
99	2.717	2.724	Larnit	β C ₂ S	Monoklinik
80	3.02	3.080	Alit	C ₃ S	Hekzagonal
100	2.458	2.432	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik

Çizelge 7.13 N numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

N					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.402	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.698	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.106	Periklas	MgO	Kübik
80	3.02	3.07	Alit	C ₃ S	Hekzagonal
100	2.458	2.430	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik

Çizelge 7.14 P numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

P					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.402	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.698	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.774	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.106	Periklas	MgO	Kübik
100	2.70	2.705	Trikalsiyumalüminat	C ₃ A	-
60	3.06	3.094	Kalsiyumsilikat	C ₃ S	Triklinik
100	2.74	2.744	Kalsiyumsilikat	γ -C ₂ S	Ortorombik
70	2.63	2.67	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik

Çizelge 7.15 R numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*.

R					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.404	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.699	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.775	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.107	Periklas	MgO	Kübik
100	2.63	2.614	Bravnmillerit	C ₄ AF	Ortorombik
100	2.458	2.433	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik
100	2.685	2.675	Dikalsiyumferrit	C ₂ F	-

Çizelge 7.16 S numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar*

S					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.400	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.697	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.778	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.105	Periklas	MgO	Kübik
100	2.512	2.425	Forsterit	M ₂ S	Ortorombik
100	2.74	2.731	Kalsiyumsilikat	γ-C ₂ S	Ortorombik

Çizelge 7.17 T numunesinde X-ışını difraktometresi ile belirlenen fazlar

T					
I / I ₀	d (Å)	d ₁ (Å)	Sinterleme Ürünü	Kimyasal Formülü	Kristal yapısı
100	2.405	2.407	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
45	1.701	1.699	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
34	2.778	2.779	Kireç (Lime)	CaO	Kübik
100	2.106	2.108	Periklas	MgO	Kübik
100	2.74	2.731	Kalsiyumsilikat	γ-C ₂ S	Ortorombik

Tüm numunelerde X-ışını difraksiyonu ile belirlenen fazlar yaklaşık miktarlarıyla Çizelge 7.18’de verilmiştir.

Çizelge 7.18 Dolomaların X-ışını analizinde belirlenen fazlar ve yaklaşık miktarları

Numune Kodu	Fazlar ve Yaklaşık Miktarları*									
	Hammadde= ç.f MgCO ₃ .CaCO ₃ + ç.a CaCO ₃									
	CaO	MgO	Ca(OH) ₂	C ₄ AF/ C ₂ F	C ₂ S(α, β, γ)	C ₃ S	M ₂ S	MF	C ₃ A	

* C₄AF= 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, C₂F= 2CaO.Fe₂O₃, M₂S= Magnezyum orto silikat= 2(Mg_{0.96}Fe_{0.04})O.SiO₂, C₂S= Ca₂SiO₄

A	o.ş	o.ş	a	-	ç.a	-	-	-	ç.a
B	o.ş	o.ş	ç.a	ç.a	ç.a	ç.a	-	-	ç.a
C	o.ş	o.ş	ç.a	ç.a	ç.a	ç.a	-	a	-
D	o.ş	o.ş	a	ç.a	a	-	-	-	-
E	o.ş	o.ş	ç.a	a	-	-	-	-	-
F	o.ş	o.ş	ç.a	-	a	-	a	a	-
G	o.ş	o.ş	-	a	-	-	a	-	-
H	f	o.a	ç.a	-	-	-	a	a	ç.a
I	o.ş	o.a	-	a	-	a	o.a	-	-
K	f	o.a	-	-	-	-	-	-	-
L	f	o.a	-	-	a	a	a	-	-
M	f	o.ş	-	-	a	-	a	-	-
N	f	o.a	-	-	-	a	a	-	-
P	f	o.a	-	a	a	a	-	-	a
R	f	o.a	-	a	-	-	a	-	-
S	f	o.a	-	-	a	-	a	-	-
T	f	o.a	-	-	a	-	-	-	-

*çf: % 90-100

f: %80-90

o.ş: %60-80

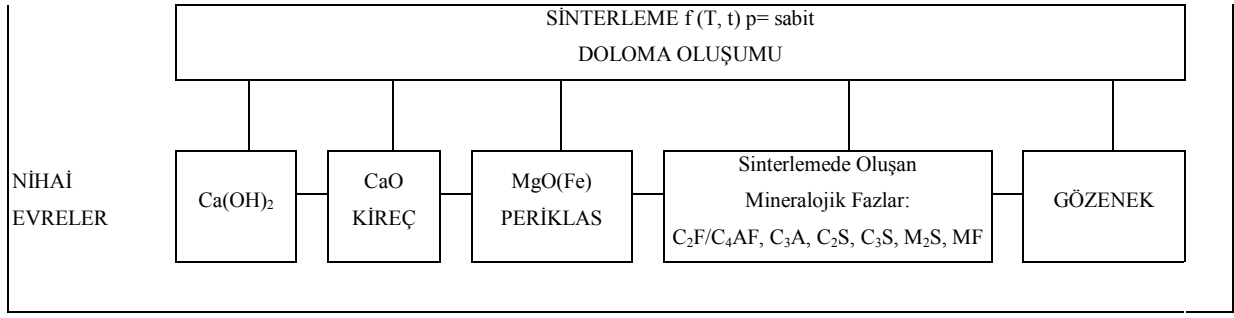
o.a: %40-60

a: %20-40

ç.a: % 0-20

Bu çalışmada kullanılan dolomit hammaddesinden sinter dolomit eldesi sırasındaki faz değişimleri toplam olarak Şekil 7.10'daki gibi gösterilebilir.





Şekil 7.10 Dolomitten doloma oluşumunda faz dönüşümleri ve oluşumları.

X-ışınları difraksiyon analizleri esas alınarak yapılan EDS analizlerinin sonucunda koyu gri fazın periklas, açık gri fazın kireç (matris) ve beyaz renkte (aydınlık) olup birbirinden ayırd edilmesi güç olan fazların ise çeşitli miktarlarda C₃A, C₄AF/C₂F, C₂S, C₃S, M₂S ve MF olduğu sonucuna varılmıştır.

Tüm değişik numunelerde bulunan ve X ışın difraksiyonu ile identifiye edilmiş fazlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.19-20’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.19 Periklas fazının (koyu gri) EDS analizi

Periklas	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ^{3+, 2+}	Al ³⁺	Si ⁴⁺
B	82.4 ± 4.8	7.5 ± 2.3	0.5 ± 0.1	7.9 ± 2.5	1.7 ± 0.0
H	81.6 ± 4.2	12.7 ± 5.3	1.9 ± 0.5	1.4 ± 0.8	2.4 ± 1.2
I	80.6 ± 0.3	13.5 ± 0.1	2.4 ± 2.3	2.8 ± 0.1	2.3 ± 0.7
G	76.5 ± 4.8	15.7 ± 1.2	4.3 ± 3.4	1.9 ± 0.6	1.6 ± 0.4
P	79.0 ± 15.5	14.4 ± 12.3	4.3 ± 3.4	0.7 ± 0.2	1.4 ± 0.5
R	80.5 ± 7.7	12.0 ± 11.4	4.7 ± 5.5	1.6 ± 0.4	1.2 ± 0.8

Çizelge 7.20 Kireç fazının (açık gri) EDS analizi

Kireç	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ^{2+, 3+}	Al ³⁺	Si ⁴⁺
B	62.2 ± 0.4	34.4 ± 0.3	1.1 ± 0.3	1.8 ± 0.1	0.6 ± 0.2
H	64.0 ± 3.9	33.3 ± 3.8	2.1 ± 0.3	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1
I	66.2 ± 1.4	31.1 ± 1.2	1.4 ± 0.4	0.9 ± 0.3	0.5 ± 0.0

G	65.6 ± 1.3	32.0 ± 1.3	1.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1
P	76.6 ± 1.6	19.7 ± 1.3	4.3 ± 0.6	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1
R	69.5 ± 3.6	27.0 ± 2.2	2.6 ± 1.4	0.5 ± 0.2	0.4 ± 0.1

Çizelge 7.21 Beyaz fazın EDS analizi

Beyaz/aydınlık Faz / Fazlar*	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ^{2+, 3+}	Al ³⁺	Si ⁴⁺
B**					
H	28.1	39.1	27.5	4.2	0.9
I	45.8	45.5	4.1	3.3	1.4
G	27.0	60.1	1.3	1.0	10.5
P	26.6	33	38.5	1.1	0.9
R	71.4	23.2	4.1	0.7	0.6

Çizelge 7.21 incelendiğinde –mikroyapı nedenli olarak hassas bir şekilde belirlenememesine rağmen, demirin yüksek olduğu analizlerde C₂F, demir yanında alüminyumun yüksek olduğu analizlerde C₄AF, yine demirle beraber magnezyumun yüksek olduğu analizlerde MF, silisyumun yüksek olduğu analizlerde ise M₂S fazının olduğu söylenebilir. Ancak yine de bu aydınlık fazların yanlarında bulundukları CaO ve MgO tanelerinden yoğun enformasyon geldiğinin dikkate alınması gerekir. Özellikle sıfır ısılatma açılı, yani sıvı faz konumunda olan aydınlık fazların analizlerinde yoğun çevresel sinyal alınmış ve böylece elde edilen analizin oluşan fazlara adaptasyonu oldukça zorlaşmıştır.

* Tüm fazların boyutu bazı elementlerin enformasyon derinliğinden daha küçük olduğu için ilgili analizler yoğun çevre katkısı içerirler.

** Bu numunede beyaz faz tanelerinin çok küçük olmasından dolayı Ca²⁺ sinyali almıştır. Bu nedenle fazın analizinin gösterilmesinden vazgeçilmiştir.

7.3 Sinterleme Koşullarının Tane Büyümesine Etkisi

Dolomaların tane büyümesi kinetiğini incelemek için numunelerin tane boyutları 1000x de lineer kesme yöntemi ile her bir numune için 10 eşit doğru çizilerek bulunmuştur. Ortalama tane boyutu μm cinsinde aşağıdaki formüller kullanılarak bulunmuştur:

$$G_{ort} = \frac{Lp10^3}{nV} \quad (7.1)$$

L: çizgi boyunun uzunluğu (mm), p: çizgi sayısı, n: çizgiler tarafından kesilen tane sayısı, V: büyütme. Burada $n = z-1$ olup z : = çizginin kestiği tane sınırları sayısıdır.

Bulunan ortalama değer 1,5 faktörü ile çarpılarak gerçek tane boyutu hesaplanır (Timuçin, 2002).

$$G = G_{ort} \cdot 1,5 \quad (7.2)$$

Sinterlenen dolomitlerde MgO ve CaO fazının ayrı ayrı gelişme (tane büyümesi) gösterdiğinden bahsedilmişti (Baldove Bradt, 1998). Bu nedenle tane büyümesinin kinetik üssünün ve aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanmak amacıyla her iki fazın da tane boyutları ölçülmüştür. Çizelge 7.22 ve 7.23'te yapılan sinterlemeler sonucu ölçülen tane boyutu (G) değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.22 Katkısız 1600-1650-1700 0C/2h koşullarında sinterlenen numunelerde (numune kodları A, E ve F) MgO ve CaO tane boyutları (μm)

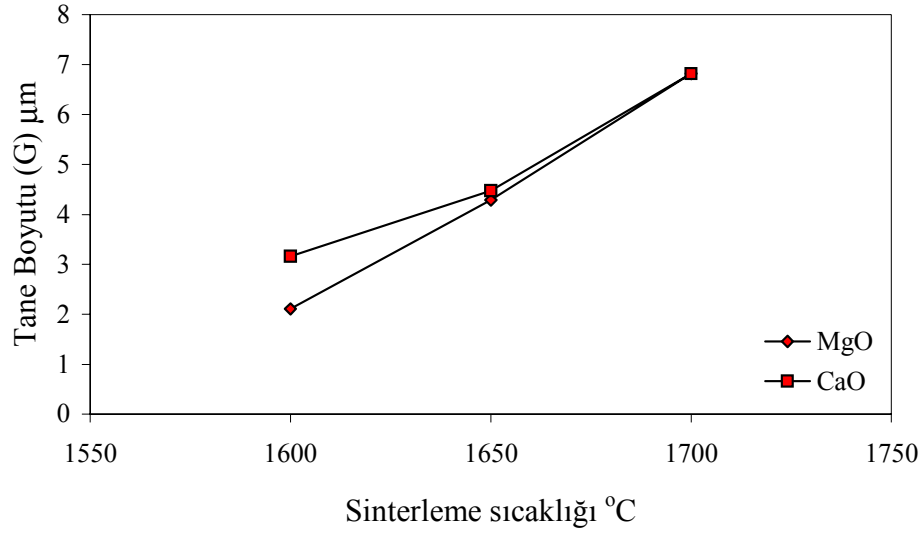
Tane Boyutu(μm)	Numune Kodu		
	A	E	F
G_{MgO}	2.11	4.29	6.82
G_{CaO}	3.16	4.48	6.82

Çizelge 7.23 % 0.5 Fe₂O₃ katkılı 1600 0C/2-4-6 h koşullarında sinterlenen numunelerin (numune kodları B, L ve N) MgO ve CaO tane boyutları (μm)

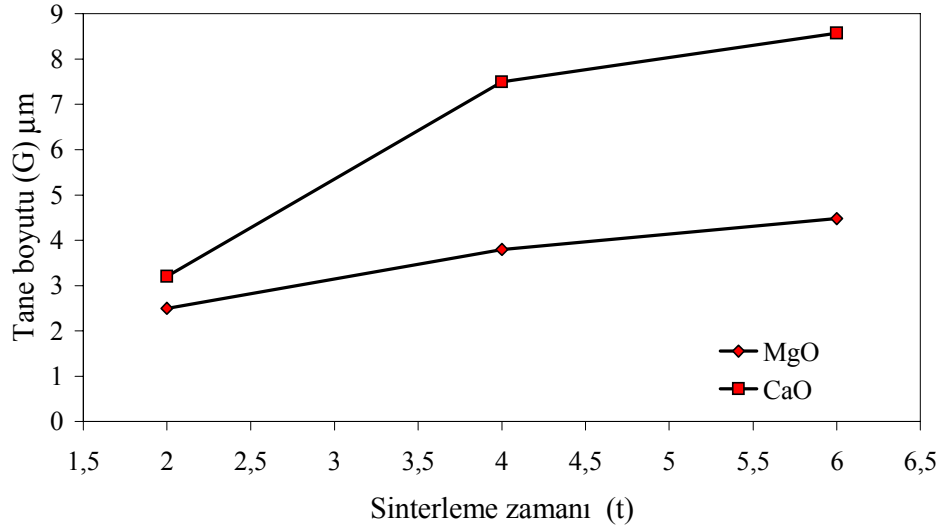
Tane Boyutu (μm)	Numune Kodu		
	B	L	N
G_{MgO}	2.5	3.8	4.48
G_{CaO}	3.2	7.5	8.57

Çizelge 7.22 ve 7.23 te görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla her iki fazda da tane büyümesinin geliştiği, CaO fazının tane boyutunun MgO fazınınkinden büyük olduğu görülmektedir (Baldo ve Bradt, 1988). Ancak büyüme hızının sıcaklığa ve zamana göre artış hızı farklıdır. Şekil 7.11 ve 12'de her iki faz için tane boyutunun sıcaklıkla ve zamanla değişimi

sunulmuştur.



Şekil 7.11 Tane büyümesi - sinterleme sıcaklığı ilişkisi (numune kodları A, E ve F)



Şekil 7.12 Tane büyümesi sinterleme zamanı ilişkisi (B ,L ve N)

Şekil 7.11’da sıcaklık artışıyla birlikte her iki faz da da tane boyutunda artış görülmektedir. Bu artış MgO açısından gözlemlenirse, 1600-1650 °C arası yaklaşık % 100 oranında, 1650-1700 °C arasında yaklaşık % 60 olduğu görülmektedir. Bu durum periklas büyümesinin ilk sıcaklık aralığında bariz bir şekilde geliştiğinin, ancak daha sonra bu gelişmenin azalarak

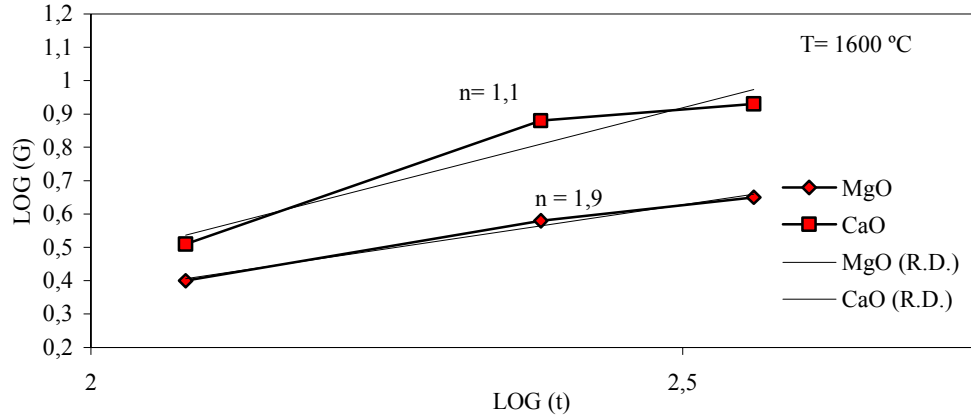
arttığının göstergesidir. CaO fazının tane boyutu ise her iki aralıkta da yaklaşık % 50 kadar artış göstermiş olup, bu gelişmenin MgO fazınınkinden daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca 1700 °C sıcaklıkta her iki fazın tane boyutunun eşit olduğu görülmektedir. Buradan CaO fazının sürekli faz olduğu, tane boyutunun daima daha büyük olduğu ve artan sıcaklıkla bu farkın azaldığı görülür (Baldo ve Bradt, 1988).

Şekil 7.12’de ise zaman artışıyla birlikte her iki fazın tane boyutunda yine bir artış görülmektedir. Ancak bu artış bu kez 2-4 saat aralığındaki ilk aşamada CaO açısından yaklaşık %100, MgO içinse yaklaşık %50’dir. İlerleyen zamanda (4-6h) ise her iki fazda da artış yaklaşık %15’lere doğru azalmaktadır. Buradan artan zamanla MgO tane boyutunun CaO’ye göre daha yavaş geliştiği görülür.

Olaya katkı oranının tane boyutuna etkisi açısından bakıldığında, 1600 °C/2h sinterleme koşullarındaki katkısız A ve % 0.5 demir oksit katkılı B kodlu numunelerde yaklaşık %15 periklas ve yok denecek kadar az CaO artışına neden olduğu görülmektedir. Bu durumda katılan demir iyonlarının periklas taneleri içine difüze olup katı eriyik oluştururken - magnezyavüstit [(Mg,Fe)O] - tane iç yapısını bozup iç enerjisini artırarak periklas büyümesini sağladığını ve dolayısıyla sinterleşmeyi kolaylaştırdığı görüşü doğrulanmaktadır (Peyk, 1994).

7.3.1 Kinetik Üssün Hesaplanması

Tane kinetik üssü “n” genelde tane sınırı hareketinin hız kontrol mekanizması ile ilişkilidir (Baldo ve Bradt, 1988). Bu çalışmada kinetik üs her iki faz için ayrı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda (4.12) eşitliği kullanılmış olup, 1600 °C sabit sıcaklıkta tane boyutunun zamanla gelişimine bağlı olarak logG- logt grafiği çizilerek regresyon eğrisinin eğimi (MgO fazı için; 0.529, CaO fazı için; 0.912) bulunup 1/n ile eşitlenerek kinetik üs “n” bulunmuştur (Şekil 7.13).



Şekil 7.13 Kinetik üssün hesaplanması (B, L, N)

Şekil 7.13'teki grafik yardımıyla bulunan “n” değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$n_{\text{MgO}} = 1.9 \sim 2$$

$$n_{\text{CaO}} = 1.1 \sim 1$$

Bulunan bu değerler Çizelge 4.8’deki değerlerin alt sınırı ile uyum sağlamaktadır. MgO kinetik üs değerinin CaO'inkinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum MgO fazında tane büyüme hızının, dG/dt daha yavaş olduğunu gösterir. Her iki değerinde kinetik üssünün saf MgO fazını inceleyen Baldo ve Bradt (1988)’in değerlerinden ($n_{\text{MgO}} = 6$ ve $n_{\text{CaO}} = 5$) az olduğu, yani bu çalışmada - onların çalışmasına göre - daha yavaş tane büyümesi geliştiği söylenebilir. Bu çalışmada her iki faz da safsızlıklar içerdiğinden dolayı ergime noktası düşük, yani sıvı faz meydana getiren bileşikler oluşmuştur.

Yoğun seramik sistemlerde (birkaç on μm tane boyutlarında) kinetik üs değerleri 2-3 civarındadır. Bu değerler yüksek sıcaklıklarda saf sistemlerin tane sınırı hareketi, gözeneklilik ile veya tane sınırında hareketinde eriyik sürüklenme etkisi ile ve sıvı fazla kontrol edilen sistemler gibi sistemlerde olmaktadır (Baldo ve Bradt, 1988).

7.3.2 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Aktivasyon enerjisi, izotermal ısıtma sırasında spesifik kütle taşınımı ile ilgilidir. Aktivasyon enerjisinin “Q” bilinmesiyle, aynı zamanda ve farklı sıcaklıklarda oluşabilecek tane boyutu değişimleri saptanabilmektedir (Baldo ve Bradt, 1988). “Q” değerinin hesaplanması için tane büyüme kinetiğindeki eşitlik (4.12) kullanılmaktadır. Bu eşitliğin (4.13) deki eşitliğe

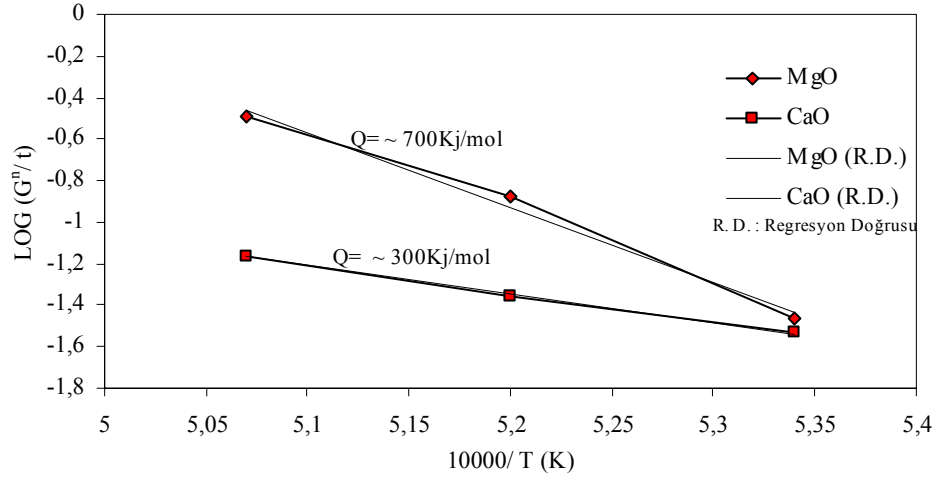
dönüşmüş şeklinden gidilerek “Q” değeri saptanır.

$$\log (G^n / t) = \log (K_0) - (Q / 2.303 R)(1/T)$$

$$\text{Eğim} = -Q/2.303 R$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol}$$

$$T = K \text{ (Kelvin)}$$



Şekil 7.14 2 saat sinterlenen katkısız numunelerin (A,E,F) $\log G^n/t - 1/T$ grafiği

Şekil 7.14'ten regresyon eğimleri MgO için -3.5996×10^4 , CaO için -1.3684×10^4 bulunmuştur. Buradan her iki faz için aktivasyon enerjileri $Q_{\text{MgO}} = 684.85 = \sim 700 \text{ KJ/mol}$, $Q_{\text{CaO}} = 262 \sim 300 \text{ KJ/mol}$ değerlerinde bulunmuştur. MgO fazının değeri Q değeri, CaO fazının değerinin 2 katından fazla olup, MgO tane büyümesi hızı için daha büyük aktivasyon enerjisi gerektiği sonucu çıkarılmıştır. Bir başka deyişle, periklasın tane büyümesi hızı CaO'e göre oldukça yavaştır. Bulunan değerler diğer araştırmacıların bulmuş olduğu değerler (bkz.Şek.4.8) ile karşılaştırıldığında gerek kinetik üs, gerek aktivasyon enerjisi açısından sınırlara uygun sonuçlar elde edildiği görülmektedir*. Ca^{2+} 'un saf CaO içindeki difüzyonu 339 KJ/mol olması nedeniyle çalışmadaki dolomitteki CaO içi difüzyonu kontrol eden mekanizmanın, elde edilen aktivasyon enerjisi değerinin yakın olması nedeniyle Ca^{2+} difüzyonu olduğu düşünülmektedir. MgO için bulunana değerin kaynakçadaki değerlerden daha yüksek olması, üzerinde çalışılan MgO'in kaynakçada kullanılan saf MgO'e göre az da olsa bir miktar katışkı elementleri içermesi ve bu nedenle aktive olmak için daha yüksek yüksek enerjiye gereksinim duyması ile açıklanabilir.

*Daha uzun sinterleme zamanı ve bununla birlikte demir oksit katkısının her iki faz için aktivasyon enerjisine etkisi ile ilgili grafikleri çizmek için gerekli seriler oluşturulamadığı için incelenememiştir.

8. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada Konya/ Silile-Ecmel ocağından alınan ilk defa sinterlenebilirliği araştırılan dolomit cevheri kullanılmıştır. Hammaddenin kimyasal analizi, elek analizi, tane boyutu analizi, diferansiyel termik analizi (DTA) ve X-ışınları difraksiyon (XRD) yapılmış ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda sinterlenebilirliğinin araştırılmasına karar verilmiştir.
2. Çalışmada sinterleme davranışını olumlu etkilemek amacıyla ön çalışma olarak % 1 kuvars (%99 SiO₂ içeren) ve demir tufalı (% 98.66 Fe₂O₃ içeren) katılarak sinterleme yapılmıştır.
3. Kuvarsın sinter dolomitin (doloma) hidratasyonuna karşı direncine olumsuz etkisi (dusting, perishing) gözlemlendiğinden çalışma sadece demir tufalı katkısı ile gerçekleştirilmiştir.
4. Katkısız, katkılı (% 0.5-1-1.5) değişik granül boyutu aralığındaki (0-3, 3-6, 6-10 mm) numuneler değişik sinterleme sıcaklıkları (1600-1650-1700 °C) ve zamanlarında (2-4-6h) sinterlenerek kütle yoğunlukları, % görünür gözeneklilikleri, hidratasyon dereceleri ölçülmüştür.
5. Katkısız malzemenin 2h sinterleme zamanında 1700 °C gibi yüksek sıcaklıkta bile uygun sinterlenme göstermediği ve hidratasyona karşı da direncinin olmadığı görülmüştür.
6. Katkı etkisinin 1600 °C/2h sinterleme koşulunda olumlu bir etkisi olmadığına, aynı sıcaklıkta 4-6h koşullarında bile optimizasyonun sağlanamadığı görülmüştür.
7. Demir oksit katkısının sinterlenme sıcaklığının düşmesine, kütle yoğunluğunun artmasına dolayısıyla görünür gözenekliliğin azalmasına ve hidratasyon direncine olumlu etkisi görülmüştür.
8. X-ışınları, ışık mikroskobu, tarama elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif X-ışını spektrumu (EDS) analizleri yapılmış ve özellikle X ışınlarından elde edilen sonuçlar EDS ile birbirine karşılaştırılarak yeni oluşan fazların element bileşimleri belirlenmeye çalışılmıştır.
9. Oluşan C₄AF fazı artışının yoğunluğa (sinterlenmeye) olumlu etkisi olduğu düşünülmektedir.
10. Katkı oranı arttıkça periklas içinde demir çözünürlüğünün arttığını ve katı eriyik oluşarak periklasın iç enerjisinin artışından dolayı tane büyümesi gerçekleştiği, öte yandan periklas dışında oluşan sıvı fazın tane büyümesini engellediği düşünülmektedir.
11. % 0.5-1 aralığında katkı ilavesinin 1650 °C/4h (I kodlu numune) veya 1700 °C/2h (G kodlu numune) sinterleme koşullarında optimal bir doloma eldesi için uygun olduğu

sonucuna varılmıştır. Ancak ekonomik olarak I kodlu numunenin elde edildiği koşulların daha uygun olacağı ayrıca tane büyümesinin daha yavaş gelişeceği düşünülmektedir.

12. CaO fazının sürekli faz olduğu ve aktivasyon enerjisinin (~ 300 KJ/mol) MgO'e göre (~ 700 KJ/mol) daha az olduğu, buna göre tane büyümesinin MgO'e göre daha hızlı geliştiği görülmüştür. Ca^{2+} 'un saf CaO içindeki difüzyonu 339 KJ/mol olması nedeniyle çalışmadaki dolomitteki CaO içi difüzyonu kontrol eden mekanizmanın, elde edilen aktivasyon enerjisi değerinin yakın olması nedeniyle Ca^{2+} difüzyonu olduğu görülmüştür. MgO içi ise, elde edilen saf MgO içi Mg^{2+} difüzyonuna (330 KJ/mol) göre iki katı olmasından dolayı difüzyonu engelleyici diğer bazı mekanizmaların devreye girdiği düşünülmektedir. Yorumun tam açıklık kazanması için ilgili olayın daha geniş kapsamlı olarak incelenmesi gerekir.

KAYNAKLAR

- Alper, M.A. (1970), High Temperature Oxides, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academic Press, New York ve London.
- Alper, M.A. (1976), Phase Diagrams, Volume IV, Academic Press, New York - London.
- Antonov, G.I., Grivakova, Zh.A. ve Maslov, A.G., (1987), "Suitability of Zavodov Deposit Dolomites for Use As Raw Material", Refractories and Industrial Ceramics, 95-100.
- Antonov, G.I., Nedosvitii, V.P., Kulik, A.S., Semenenko, O.M., ve Prokudin, V.Yu., (1996), "Use of Metallurgical Slags in the Technology of Dolomite Refractories", Refractories and Industrial Ceramics, 37(11-12): 431-435.
- Antonov, G.I., Nedosvitii, V.P., Kulik, A.S., Semenenko, O.M., ve Prokudin, V.Yu., (1997), "Use of dolomite Dust for Manufacturing Stabilized Dolomite Refractories", Refractories and Industrial Ceramics, 38(5-6): 238-243.
- Antonov, G.I., Nedosvitii, V.P., Kulik, A.S., Semenenko, O.M., ve Prokudin, V.Yu., (1997), "Stabilized Dolomite-Periclase Articles", Refractories and Industrial Ceramics, 38(7-8): 326-328.
- Atay, S., (1994), "İzmir Demir Çelik Sanayi A.Ş.'de Dolomit Pota Refrakterleri Kullanımı ve Sonuçları", Türk Seramik Derneği 2000'e Doğru Demir Çelik Endüstrisinde Kullanılan Refrakterlerdeki Gelişmeler Semineri Bildirileri, 28-29 Nisan 1994, Erdemir.
- Baldo, J. B. and Bradt, R. C., (1988), "Grain Growth of the Lime and Periclase Phases in a Synthetic Doloma", J. Am. Ceram. Soc., 71 (9):720-725.
- Barbanyagre, V.D. ve Zubakova, L.E., (1998), "Water Resistant Dolomite with Free CaO Based on Lis'egorskoe Dolomite", Refractories and Industrial Ceramics, 39 (9-10): 363-365.
- Bhattacharya, T.K., Ghosh, A. ve Das, S.K., (2001), "Densification of Reactive Lime from Limestone", Ceramics International, 27: 455-459.
- Boynton, R.S., 1980, Chemistry and Technology of Lime and Limestone, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc., Second Edition.
- Chesters, J.H., (1973). Steelplant Refractories: Testing, Research and Development, The United State Com., Sheffield.
- Chesti, A.R., (1986), Refractories: Manufacture, Properties and Applications, Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi.
- Criado, E., Pastor, A. ve Sancho, R., (1990), "Database on Refractory Materials for Iron and Steelmaking", Refractories for the Steel Industry, Commission of the European Committee, Belgium.
- Çapar, Ş., (1998), İkincil Metalurji ve Erdemir'deki İkincil Metalurji Uygulamaları, Ereğli Demir Çelik Fabrikası.
- Çiçek, T., (1997), Sinter Dolomit Üretimi, Rapor, İzmir.
- Darweesh, H.H.M., (2000), "Building Materials from Siliceous Clay and Low Grade Dolomite Rocks", Ceramics International, 27:45-50.

- Didier, (1982), "Didier Refractory Techniques-Refractory Materials and their Properties", English Handbook.
- Dikeç, F., (1991) "Demir Çelik Endüstrisinde Pota Metalurjisinin Yeri, Önemi ve Gelişimi", TMMOB-Metalurji Dergisi, 58:9-13.
- Dürüs, B., (1988), Kireçtaşı ve Dolomitin Termal Şok Nedeniyle Ufalanma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- DPT Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu, DPT 1995.
- Effenberger, H., Mereiter, K. ve Zemann, J., (1981), "Crystal Sturcture Refinements of Magnesite, Calsite, Rhodochrosite, Siderite, Smithonite and Dolomite with Discussion of some Aspects of the Stereochemistry of Calsite Type Carbonates", Z.Kristallogr., 156:233-243.
- Engel, R., Marr, R. and Pretorius, E., "Refractory/Slag Systems for Ladless and Secondary Refining Processes", Iron and Steelmaker, 24 (4), 1997, 59-60.
- Erdoğan, N. ve Yıldız, R. (1995), Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi, Lale Ofset, Kütahya.
- Erol, B., Kayı, A. ve Bayraktaroğlu, Ş.Ş., (1998), Kireç ve Kireçtaşı, Işıklar Holding A.Ş., İstanbul.
- Fonseca, A.T., Viera, J.M. and Baptista, J.L., "Grain Growth in Synthetic and Natural Dolomas", Ceramics International, 24, 1998, 163-173.
- Gilchrist, J.D., Çeviren: Çiğdemoğlu M., (1970), Yakıtlar ve Refrakter Malzemeler Mak. Müh. Odası, İstanbul.
- Gilpin, W.C ve Spencer, D.R.F. (1972), "New Developments in Dead Burnt Magnesite and Dead Burnt Dolomite", Refractories J., 47, 4-18.
- Griffin, D.A. ve Loeffelholz, M., (1987), "The Application of Dolomite Refractories in Ladle Refining Furnaces", Proceedings of the Int. Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, 26th.Annual Conference of Metallurgists, Canada.
- Gündüz, Y., (1984), Demir Çelik Sanayinde Bazik Refrakterler, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Ankara.
- Güney, A. ve Tarkan, M., (1999), "Karbonatlı Kayaçlar", Endüstriyel Mineraller El Kitabı, İstanbul.
- Güney, A., Yurt Madenciligi Geliştirme Vakfı, (1999), Türkiye Dolomit Envanteri, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul.
- Harabi, A. and Achour, S., (1999), "A Process for Sintering of MgO and CaO Based Ceramics", J. of Mate. S. Lett., 18(12): 955-957.
- Hedin, R., (1954), "Changes Occurring in the Limestone During Heating Before Calcination", Swed. Cem. Conc. Res. Inst. Bull., 23, 34.
- Hübner, H., (1999), Structure and Properties of Ceramic Materials, Ders Notları, TUHH, Hamburg.
- Kappmeyer, K.K., (1966), The Importance of Microstructural Considerations in the Performance of Steel Plant Refractories, Ed. Fulrath and Pask, Chapter 23, Robert Krieger

Publishing Company, New York.

Kim, M.G., Dahmen, U., ve Searcy, A.W., (1987), "Structural Transformation in The Decomposition of $Mg(OH)_2$ and $MgCO_3$ ", Journal of The American Ceramic Society, 70(3):73-84.

Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann D.R., (1976), Introduction to Ceramics, 2. Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Koval, E.J., Messing, G.L. ve Bradt, R., (1984), "Effects of Raw Material Properties and Fe_2O_3 Additions on the Sintering of Dolomites", Ceramic Bulletin, 63(2):274-277.

Kuřvart, M., (1984), Industrial Minerals and Rocks, Elsevier, New York.

Mc Colm, I.J., (1983), Ceramic Science for Materials Technologists, Blackie and Son Ltd, USA.

Mete, Z.ve Tanışan, .H.H., (1988), "Seramik ve Teknoloji Uygulaması", Birlik Matbaası, Söğüt.

Meyer, W., Franchi, A., Buchebner, G. Ve Willingshofer, M., (1998), "The Use of Dolomite-Carbon-Lined Ladless for the Production of Superclean Steels", Veitsch-Radex Rundschau, 2:32-44.

Nan, L., (1987), "Sintering of Aggregated MgO Powders", Proceedings of the Int.Inst. for the Science of Sintering (IISS) ,Symposium Held in Tokyo, 4(6): 346-351.

Nishikawa, A. (Editör), (1984), Technology of Monolithic Refractories, Plibrico Japan Co.,Tokyo.

Oates, J.A.H., (1998), Lime and Limestone Chemistry and Technology, Wiley-VCH, USA

Obst, K.H., ve Münchberg, W., (1979), "Mineralogical Studies of Dolomite as a Basic Refractory Material", British Ceramic Society, 6:225-241.

O'Driscoll, M., (1998), "Refractory Dolomite", Industrial Minerals, June, 35-43.

Othmer, K. (1978), Encyclopedia of Chemical Technology, Cilt:14, 3.Baskı, John Wiley and Sons, New York.

Paksocimas, C.A., Varela, J.A., Longo, E. ve Whittemore, O.J., (1991), "The Influence of Fe_2O_3 on Stabilization and Sintering of MgO Stabilized Zirconia", Proceedings of the Fifth International Symposium on the Science and Technology of Sintering July 23-26, 1991, Vancouver.

Pask, J.A., (1989), "Grain Boundaries in Sintering", Science of Sintering: New directions for Materials Processing and Microstructural Control, Plenum Press, New York.

Perry, J.H., (1985), Chemical Engineering Handbook, McGraw-Hill, n New York.

Peyk, Ü.C., 1994, Sodur / Konya Doğal Magnezit Atık Tozlarının Sinterlenme ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Powell, E.K., ve Searcy, A.W., (1978), "Kinetics and Thermodynamics of Decomposition of Dolomite to a Metastable Solid Product", Journal of The American Ceramic Society, 61(5-6): 216-220.

- Reeder, R.J. ve Markgraf, S.A., (1986), “ High-temperature Crystal Chemistry of Dolomite”, Amer. Miner., 71:795-804.
- Routschka, G., (1987), “Feuerfeste Werkstoffe 2. Auflage”, Vulkan Verlag, Essen.
- Samtani, M., Dollimore, D. ve Alexander, K., (2001), “Thermal Characterization of Dolomite: Kinetic Study and Effect of Procedural Variables’, Instrumentation Science & Technology” 29(2):117-132.
- Satyoko, Y. and Lee, W. E., (1999), "Dissolution of dolomite and doloma in silicate slag", British Ceramic Transaction, Vol.98: 261-265.
- Schlegel, E., "Sintering of Dolomite as a Function of the Raw Material Properties", Sprechsaal, 120 (3),1987, 170-176.
- Schmidt-Whitley, R.D., (1990), “How Dolomite Refractories Contribute to Clean Steelmaking”, Refractories for the Steel Industry, Commission of the European Committee, Belgium.
- Schulle W., (2002), Özel görüşme.
- Searle, A.B. ve Grimshaw, R.W., (1960), The Chemistry and Physics of Clays and other Ceramic Materials, 3. Edition, Ernest Benn Limited, London.
- Serry, M. A., Mandour, M. A., Osman, A. M. G. and Girgis, L. G., "Low-Flux Hydration-Resistant Refractory Dolomite Grains from Egyptian Raw Materials", Interceram, 42(1), 1993, 20-23.
- Shaw, K., (1972), Refractories and Their Users, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Shi. Ying Y., Messing, G.L. ve Bradt, R., (1984), “Reactive-Phase Calsintering of Calcium-Carbonate-Derived Lime”, Communications of the American Ceramic Society, June, 109-111.
- Singer, F. ve Singer, S.S., (1969), Industrielle Keramik, Springer-Verlag Berlin, Newyork.
- Suzuki, Y., Morgan, Peter E.D. ve Ohji, T., (2001), “Synthesis and Deformation Behavior of Nano-Diphasic Materials from Natural Dolomite”, Materials Science & Engineering, A304-306: 780-784.
- Suzuki, Y., Morgan, Peter E.D., Sekino, T. ve Nihara. K., (1997), “Manufacturing Nano-Diphasic Materials from Natural Dolomite: In Situ Observation of Nanophase Formation Behavior”, J. Am. Ceram. Soc., 80(11):2949-2953.
- Şeşen, K., (1998), Metalurjik Süreçlerin Kinetiği, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Ofset Atölyesi, İstanbul.
- Timuçin, M., (2002), Özel Görüşme.
- Trojer, F., (1981), Mineralogie Basissche Feurfest-Produkte, Springer-Verlag, New York.
- Ullmanns, H., (1977), “Encyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, (13), Weinheim.
- Van Vlack, L.H., (1964), Physical Ceramics for Engineers, Addison,Wesley Publishing Com.,Inc., USA.

White, J., (1970) High Temperature Oxides, ed. A.M. Alper, Part I: Magnesia, Lime and Chrome Refractories, Academic Press, New York ve London.

Yaowu, W. Ve Nan, L., (2002), "Refractories for Clean Steelmaking", Ceramic Bulletin, 81(5):32-35.

Yılmaz, S., (1997), Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Çelik Potası Refrakter Astarının İncelenmesi ve Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ.

Zemann, J., (1989), "Crystal Chemistry of Magnesium Carbonates and Related Compounds", Monograph Series on Mineral Deposits, 28:241-257.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 27.01.1964

Doğum yeri İstanbul

Lise 1978-1981 Ataköy Lisesi

Lisans 1981-1985 Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Konusu Seramikler

Yüksek Lisans 1985-1988 Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Müh. Anabilim Dalı

Tez Konusu Portland Çimentosunun Sülfatlı Sulara Karşı
Kimyasal Dayanıklılığının Arttırılması

Doktora 1997- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Malzeme Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

1989-1990 Sistema Tekstil A.Ş.

1990-1992 EAS Akümülatör Sanayii A.Ş. Kalite Kontrol Şefi

1996-Devam ediyor Yıldız Teknik Üni. Kimya Metalurji Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Müh. Böl. Malzeme Anabilim
Dalında Uzman