

57470

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YALITKAN DÖKÜLEBİLİR
REFRAKTERLERİN
YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE ISIL İLETİMİ**

Met. Müh. Uğur CÜCE

**F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Programında Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemalettin YAMAN

İSTANBUL, 1996

İ Ç İ N D E K İ L E R

Özet

Yabancı Dilde Özet (İng.)

1. Giriş.....	1
2. Yalıtkan Dökülebilir Refrakterlerin kullanım alanları.....	2
3. Yüksek Alüminalı Çimento (Y.A.Ç.) üretimi.....	3
3.1 Yüksek Alüminalı Çimentonun mineral yapısı.....	6
3.2 Yüksek Alüminalı Çimentonun karakteristikleri.....	8
3.3 Yüksek Alüminalı Çimentonun karşılaştırmalı analizleri.....	12
3.4 Yüksek Alüminalı Çimentonun Hidratasyonu.....	19
4. Perlit.....	21
4.1 Perlit üretimi ve kimyasal yapısı.....	21
4.2 Perlitin dökülebilir refrakterin ısı yalıtımındaki önemi.....	23
5. Yalıtkan Dökülebilir Refrakterlerin hazırlanmasındaki etmenler ve etkileri.....	24
6. Yalıtkan Dökülebilir Refrakterlerin yoğunluk ve buna bağlı değişim gösteren ısı iletkenlik özellikleri.....	33
6.1 Su oranı ve gözeneklilik.....	33
6.2 Isıl iletkenlik Özelliği ve belirlenmesi.....	36
6.3 Ultrasonik Yöntemle gözeneklilik ve buna bağlı özelliklerin belirlenmesi.....	38
7. Deneysel Çalışmalar.....	40
7.1 Kullanılan malzemeler.....	40
7.2 Yoğunlukların belirlenmesi.....	40
7.3 Isıl iletkenlik katsayılarının belirlenmesi.....	41
7.4 Ultrasonik muayene.....	44
7.5 Basma dayanımlarının belirlenmesi	45
7.6 Maliyet.....	46
Sonuçlar.....	48
KAYNAKLAR.....	50

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, beni yönlendiren Sayın Hocam Doç.Dr. Cemalettin Yaman'a değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.



ÖZET

Dökülebilir refrakter malzemeler özellikle 1960'lerden sonra sahip olduğu avantajlar ile kendine oldukça geniş bir kullanım alanı yaratmıştır.

En genel şekli ile, yüksek alüminalı çimento, su ve agrega karışımı olarak ifade edilebilen dökülebilir refrakterlere yalıtım özelliğini arttırmak amacı ile "perlit" agregası ilave edilir ve "yalıtkan dökülebilir refrakter" malzemesine ulaşılır. Sağlanan ısı yalıtımı ile enerji tasarrufu önemli boyutlara ulaşabilmekte ve bu da malzemenin kullanımını kaçınılmaz kılmaktadır.

Isı yalıtımındaki avantajın yanısıra, şekillendirildikten sonra satılan refrakter malzemelere karşı özellikle fırın astarlanması , tamir ve bakımı sırasında sağladığı avantajlar dökülebilir refrakter malzemelerin döküm ve ısıl işlem sektörü için önemini arttırmaktadır.

Bu çalışmada yalıtkan dökülebilir refrakter malzemeler ve malzemenin elde edilmesinde kullanılan alüminalı çimento, perlit gibi bileşenler açıklanmış, bunların ve bileşimlerindeki elemanların yapının geneline olan etkileri belirtilmiştir. Malzemenin önemli bir fiziksel özelliği olan yoğunluğun, ısıl iletkenlikle olan ilişkisi irdelenerek bunun endüstriyel kullanıma etkileri saptanmaya çalışılmıştır.

ABSTRACT

After 1960's, castable refractory materials has gained an extended usage area.

Through the most general view, the new material formed by the mixture of alumina cement, water and perlite aggregate, which is used in order to improve the thermal conductivity, is called insulation castable refractory. By provided heat insulation, the energy savings reaches to an important level; so that, this makes the usage of the material inevitable.

Insulation castable refractory materials have significant superiority in, reparation and maintenance, when compared with the materials sold after being formed. This superiority makes the material fairly important for casting and heat treatment industry.

In this study, castable refractory materials and the components which formed them; such as alumina cement and perlite, has introduced in detail. Besides, the effect of these components and their chemical compositions upon the whole of the texture has examined also. At last, density, which is an important physical property of the material, and its relation with the thermal conductivity has inspected.

1. GİRİŞ

Genel tanımı ile, uygun çaptaki agrega (perlit) ile yüksek alüminalı çimento ve istenen kararlılığı sağlayacak kadar suyun karışımı şeklinde ifade edilebilecek olan yalıtkan dökülebilir refrakterler 800°C sıcaklığa kadar kullanılabilen malzemelerdir. Özellikle 1960'lerden sonra giderek artan oranda kullanım alanı bulmuş olan dökülebilir refrakterler bu artışı, şekillendirildikten sonra satılan refrakterlere karşı belli koşullar için geçerli olan üstünlükleri ile sağlamışlardır. Belli bir şeklinin olmayışı sonucu depolama sorununu azaltması ve yine aynı sebeple ısıtma fırını ve ergitme ocaklarının ısı yalıtım ünitesinin tamir ve bakım işlemlerine uygunluğu en belirgin avantajları arasında sayılabilir. Bunun yanı sıra su ile karıştırılarak ulaşılan hidrasyon olayı ve ardından 6-8 saat arasında katılaşmanın gerçekleşmesi malzemenin kullanıcıya sağladığı diğer bir avantajdır.

Dökülebilir refrakterler, yüksek sıcaklıklarda aşınma dayanımı istenen yerlerde ve diğer yapı malzemelerine yüksek oranda zarar verebilen sıcak gazlar ve sıvıların korozif saldırgan etkilerine karşı koruma istenen yerlerde uygulanmaktadır. En önemli bileşikleri CA, C₁₂A₇, CA₂, CA₆'dır. Farklı katkı malzemeleri kullanılarak bileşimin katılaşma hızı arttırılıp azaltılabilmektedir. Bileşimindeki elemanların kullanım sıcaklığı üzerine etkileri vardır. (Nishikawa)

Yalıtkan dökülebilir refrakterler gözenekli yapıdadırlar. Düşük yoğunlukları nedeni ile ısı iletkenlikleri düşük, aynı zamanda oldukça hafiftirler. Perlitin ısı iletkenliğinin çok düşük oluşu ve konstrüksiyona getirdiği hafiflik sayesinde uygulama alanını giderek arttırmıştır. Fırın yalıtımlarında yalıtkan dökülebilir refrakter malzemelerinin kullanılması ile yalıtım etkinliği artmış enerji kayıpları azalmıştır, bu da yapılan işin birim maliyetine olumlu bir etki olarak aksetmiştir. Özellikle yeniden ısıtmanın uygulandığı fırınlarda yalıtım malzemesinin önemi daha fazla ortaya çıkar. Yalıtkan dökülebilir refrakterler kullanılarak imal edilmiş fırınlarda yaklaşık %50'ye varan yakıt tasarrufu sağlandığı gözlemlenmiştir. Yalıtkan dökülebilir refrakter alanındaki çalışmalar özellikle yakıt kaynaklarının azalması ve buna bağlı olarak fiyatların artması sonucu hızlanmıştır. (Göktaş, 1981)

2. YALITKAN DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN KULLANIM ALANLARI

Yalıtkan dökülebilir refrakterler, demir dışı metal üretiminde, petrol ve petrokimya sanayi, cam ve çimento sanayi, demir çelik endüstrisinde çekirdekli ve çekirdeksiz tip indüksiyon ocaklarında kullanılmaktadır. Kalifiye işgücü gereksinimini daraltan, kolay uygulama olanağı sağlayan , düşük maliyetli fırın ve ocak astarlanması amacına çok uygun bir malzemedir. Şekillendirildikten sonra satılan refrakter malzemelerine karşı sahip olduğu avantajlar ile giderek yaygınlaşan dökülebilir refrakterler özellikle 1960'lerden sonra çok büyük bir ivme kazanmışlardır. Yalıtım özelliğinin perlit agregası ile daha da güçlendiği yapı uygulandığı yerlerde %50'ye yakın bir enerji tasarrufu sağlamaktadır.

Uygulamada dökülebilir refrakterler CVC (Dökme/Titreşim), SFC (Kendiliğinden Akışkan) olmak üzere iki yerleştirme metoduna sahiptirler. CVC metodu kullanımda bazı sorunlar doğurabilmektedir. Bu hatalar da dökülebilir refrakter malzemesinin özelliklerini olumsuz etkileyebilmektedir. SFC'ler ise birçok avantaja sahiptirler. Pompalanabilme, kendiliğinden seviye bulma pürüzsüzlük özellikleri gösterirler. Bu da iş gücünü azaltarak, özel birtakım gereçlerin kullanılması gereğini ortadan kaldırır. Sıcaklık, bünyedeki sıvı miktarı katılaşma ve akabilirliği doğrudan etkileyen dikkat edilmesi gereken noktalardır. (Sen, 1995)

3.YÜKSEK ALÜMİNALI ÇİMENTO (Y.A.Ç.) ÜRETİMİ

Dökülebilir refrakter malzemeler, boşaltılmak suretiyle kullanılan monolitik refrakterlerin tümünü içermektedirler.

İnşaat yapım işlerinde kullanılan Portland çimentosu ana bileşen olarak CaO-SiO_2 içerir. Refrakter betonda da ana bileşeni $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ oluşturur. Bu aynı zamanda alüminalı çimento, yüksek alüminalı çimento, kalsiyum alüminat çimento gibi değişik adlarla anılır.

Alüminalı çimentonun, göreceli olarak en son gelişmelerin ürünü olduğu düşünülebilirse de, ana bileşen olan kalsiyum alüminatın hidrolik karakteristikleri 1846'da keşfedilmiştir.

Endüstriyel anlamda ilk olarak alüminalı çimento üretimi CaO ve boksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra portland çimentosunda yersuyu ya da deniz suyunun hareketine bağlı olarak korozyonu incelenmiş ve bu sulardaki sülfatın korozyona yolaçtığı bulunmuştur. Sonuç olarak korozyona karşı dirençli kalsiyum alüminat çimentosu geliştirildi.

Bu olay ilk ticari alüminalı çimentonun 1913'de üretilmesine basamak teşkil etmiştir. Böylece alüminalı çimento basit haliyle sülfata dayançlı bir yapı çimentosu olarak geliştirilmiştir. Malzemenin çok kısa bir süre içerisinde şekillenerek form alma karakteristikleri nedeni ile I. Dünya Savaşı (1914-1918) süresince top platformu, veya sığınak gibi yapıların imalinde kullanıldı.

Alcao çimentosu adı verilen, kalsiyum alüminat içerikli bu çimento, Spackman USA metodu ile üretilmiştir. Ancak bu ürün çimento olarak satılmasından ziyade portland çimentosunda şekillenmeyi hızlandırıcı veya dayanımı arttırıcı eleman olarak kullanıldı.

Japonya'da kalsiyum alüminat sentezi hidrolik özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde ise alüminalı çimento ergitme veya pişirme metodlarıyla üretilbilmektedir. Ergitme metodunda kavurma ocakları, reverber ocaklar, dönel fırın ve elektrik ocakları kullanılır. Pişirme metodu için bir dönel fırın kullanılır, yanı sıra bazı ülkelerde hammaddeler tuğla formuna getirildikten sonra Hoffman fırınında pişirilirler.

Alüminalı çimento üretimi için kullanılan hammaddeler genellikle boksit ve kireçtaşıdır. Demirce zengin boksit kullanımı ile yüksek demir oksit içerikli alüminalı çimento yapılırken düşük demirli boksit ile ise nispeten düşük demir oksitli (FeO) alüminalı çimento yapılır. Yüksek saflıkta alüminalı çimento için çok düşük oranda katışkı içeren CaO (kireçtaşı) alümina ile kullanılır (Bayern Metodu).

Hammadde ve üretim metodundaki değişkenler alüminalı çimentonun kimyasal kompozisyonunu çeşitlendirirler. Tablo 3.1'de alüminyum hidrat içerikli hammaddeler ve bazı özellikleri verilmektedir. (Robson, 1962)

Tablo 3.1'de alüminyum hidrat hammaddeleri ve onlara ait özellikler verilmektedir.

MİNERAL	GİBSİT	BAYERİT	NORDSTRANDİT	BÖHMİT	DİYASPOR	TOHDİT	JEL
KİMYASAL FORMÜL	$Al_2O_3 + 3H_2O$	$Al_2O_3 + 3H_2O$	$Al_2O_3 + 3H_2O$	$Al_2O_3 + H_2O$	$Al_2O_3 + H_2O$	$5Al_2O_3 + H_2O$	$Al_2O_3 + nH_2O$
KRİSTAL SİSTEM	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	Ortorombik	Ortorombik	Hegzagonal	
YOĞUNLUK	2.42	2.53		3.01	3.44	3.7	

(Robson, 1962)

Aşağıdaki tabloda ise değişik ülkelerde üretilen yüksek alüminalı çimentolara ait tipik bileşikler sıralanmaktadır.

Tablo 3.2 Ülkeler ve sahip oldukları Y.A.Ç. bileşimleri,

ÜLKE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO
Almanya	5-8	48-51	39-42	0-1	<1.0
ABD	8-9	40-41	36-37	5-6	5-6
Çekoslavya	6-8	40-45	37-42	12-14	—
Yugoslavya	6-8	38-40	36-39	8-10	4-7
İspanya	4-5	36-38	39-42	10-12	4-5
İngiltere	4-5	38-40	36-39	8-10	5-7
Fransa	3.5-4.5	38-40	36-39	9-11	4-6

(Robson, 1962)

Piyasadaki yüksek alüminalı çimentolar kimyasal analizlerine göre beş gruba ayrılır.

A- Grubu	FeO oranı oldukça yüksek	İngiltere'de Lightning, USA'da Lumnite adı ile üretilir.
B- Grubu	FeO oranı biraz daha düşük	
C- Grubu	Orta derecede saf yüksek	
D- Grubu	Yak. %70 Alümina içerir	Denka yüksek alüminalı çimento veya SECAR 71yüksek alüminalı çimento ticari adı ile üretilir.
E- Grubu	Yak. %80 Alümina içerir.	Denka süper yüksek alüminalı çimento Alcao CA-25 Lafarge- Secar-80 adlarıyla piyasaya sunulur.

Tablo 3.3’de yukarıda beş grupta toplanan malzemelerin kimyasal bileşimleri verilmektedir.

BİLEŞİM	A	B	C	D	E
SiO ₂	3.1-8.3	4.7-4.6	2.5-3.4	0.2	0.1-0.2
TiO ₂	2.0-2.1	2.2-2.1	3.2-2.1	—	—
Al ₂ O ₃	42.1-41.3	47.6-52.3	56.7-56.2	73.4-71.1	80.2-79.5
Fe ₂ O ₃	15.6-11.3	9.5-5.3	0.9-1.9	0.4-0.1	0.2
CaO	37.5-35.2	34.8-35.3	35.7-35.3	24.5-23.5	17.6-17.4

(Nishikawa)

Tablo-3.4’de ticari isimlerine göre malzemelerin kimyasal bileşimleri verilmektedir.

	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PCE °C
Fondu	39	38	4.5	16.5	2.5	1270
Secar 50/51	50.5	36.8	6.9	3.6	1.95	1440
Secar 70/71	70.5	28.7	0.35	0.1	0.05	1700
Secar 80	80.5	18	0.2	0.15	0.03	1750
Alcao CA25	79	18	0.1	0.3	—	1770

(Parker, 1982)

Bu alüminalı çimentonun su ile reaksiyona girebilmesi için çok ince öğütülmesi gerekmektedir. Bu ürünlerin özgül yüzeyi “Blaine değeri” olarak anılır ve normal olarak 2500-5000 cm²/gr arasında değişir. (Parker, et al,1982)

Beyaz çimentoda demiroksit oranı çok düşüktür. Bu nedenle yüksek alüminalı çimento yerine kullanılabileceği sanılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar beyaz çimentonun pişme sırasında şişme gösterdiğini ortaya koymuştur. (Yaman, 1991)

3.1 YÜKSEK ALÜMİNALI ÇİMENTONUN MİNERAL YAPISI

Yüksek alüminalı çimentonun ana bileşeni CA (kalsiyum alüminat)dır. Ayrıca C₁₂A₇, CA₂ ve/veya C₂AS, C₄AF veya camsı faz içermektedir. Portland çimentosu nispeten yüksek CaO bölgesinde C₂S ve C₃S’in ana bileşen olarak bulunduğu alanda meydana gelir. Şekil-3.1’de bileşikler ve oranlara göre oluşturdukları

malzemeler verilmektedir. Kullanılan kısaltmalara ait açıklamalar aşağıda verilmiştir.

C: CaO

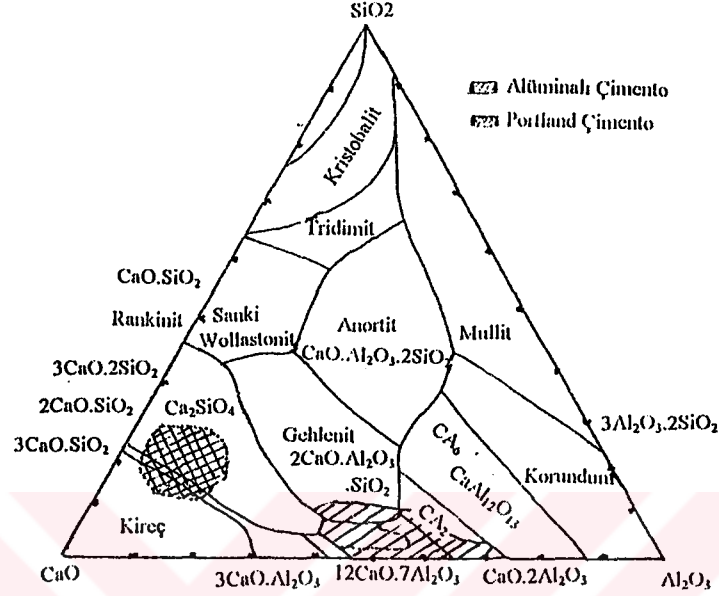
A: Al_2O_3

H: H_2O

F: Fe_2O_3

f: FeO

S: SiO_2



(Robson, 1962)

Şekil 3.1'de $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü denge diyagramı verilmektedir.

Alüminalı çimento ise Portland çimentosuna göre daha düşük CaO bölgesinde meydana gelir. Bunun nedeni refrakter malzemesi olarak kullanılmasıdır. %10 veya daha fazla oranda FeO içeren alüminalı çimento ana bileşik olarak C_4AF ve/veya C_6A_4fS ayrıca CA gibi $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ sistemi bileşiklerini içerirler.

Yüksek oranda SiO_2 içeren alüminalı çimento C_2AS (gehlenit) içerir. İndirgeyici bir atmosferde üretilmiş alüminalı çimento C_6A_4fS içerebilir.

%70-80 oranında alümina içeren alüminalı çimento serbest alüminanın yanı sıra ayrıca CA ve buna ilave olarakta az miktarda CA_2 veya $C_{12}A_7$ içerir. Bu gibi yüksek oranda alümina içeren çimentoda $C_{12}A_7$ 'nin üretim prosesi boyunca oluşması pek olası değildir, fakat katılaşma derecesini ayarlamak için ilave edilebilir. CA_2 ise daha çok döner fırında üretilmiş yüksek alüminalı çimentoda bulunur.

Tablo 3.5'de imalat yöntemi ve mineralojik bileşimler arasındaki ilişki verilmektedir. (Yaman, 1994)

İMALAT YÖNTEMİ VE ÇEŞİT	CA %	C ₁₂ A ₇ %	CA ₂ %	α-Al ₂ O ₃ %	Diğer
Uzun alevli fırın (ergitilmiş)	42	5			53
Döner fırın (sinterlenmiş)	60	4			36
Döner fırın (sinterlenmiş)	61	1.5			37.5
Döner fırın (sinterlenmiş)	73	2.5			24.5
Elektrik ark (ergitilmiş)	69	0			31
Elektrik ark (ergitilmiş)	57	2			41
Secar 71	44	6	30	20	
Secar 80	37	2	17	44	
Alcao CA25	46	6	13	35	

(Nishikawa)

3.2 YÜKSEK ALÜMİNALI ÇİMENTONUN KARAKTERİSTİKLERİ

Yüksek alüminalı çimento su ile, kristalizasyon suyu içeren bir bileşim oluşturmak üzere reksiyona girer. Su ile olan bu reaksiyona *hidratasyon*, oluşan bileşiklere *hidrat* denir. Hidratasyon ile gelişen sertleşme özelliği hidratasyon sonucu katılaşma olarak bilinir.

C₃A (trikalsiyum alüminat) Y.A.Ç. 'da normal bir bileşen olarak görünmemekle birlikte Portland çimentosunda bulunmaktadır. C₆A (kalsiyum hegza alüminat) ise Y.A.Ç. 'da bulunmamakla birlikte Y.A.Ç.nin korundum agregası ile meydana getirdiği beton yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığında oluşabilmektedir.

Yüksek alüminalı çimento nispeten yüksek Al₂O₃ / CaO derecesine sahipse veya ergitme prosesi boyunca tamamı ile kimyasal homojeniteye ulaşamamışsa CA₂'ın yapıda bulunması olasıdır. Yüksek dayanımlı refrakter beton yapımında kullanılan özel beyaz Y.A.Ç. 'da önemli miktarda CA₂ bulunmaktadır.

Ticari alüminada bulunan alüminalar ve silikalar , C₁₂A₇, CA, CA₂, βC₂S, C₂AS , aşağıda özet bir şekilde incelenmiştir.

Tablo 3.6'da yüksek alüminalı çimentonun mineral bileşenlerinin karakteristik özellikleri verilmektedir.

MİNERAL	Kimyasal bileşim %				Ergime sic.	Yoğunluk	Kristal Sistem	Katılma Baş. - Bit.
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₃				
C ₁₂ A ₇	48.6	51.4			1415-1495	2.96	Kübik	2 dk.
CA	25.4	64.6			1600	2.98	Monoklinik	60 dk
CA ₂	21.7	78.3			1750-1765	2.91	Monoklinik	120 dk
C ₂ AS	40.9	37.2		21.9	1590	3.04	Tetragonal	
C ₄ AF	46.2	20.9	32.9		1415	3.77	Ortorombik	

(Nishikawa)

C₁₂A₇ :

Ergime ısısı 1415 °C'dir. C₁₂A₇, büyük oranda serbest alümina içeren bünyelerde bulunmaz. Genellikle Y.A.Ç.'da küçük oranlarda bulunur. Diğer elemanlar aynı kalırken çimentodaki C₁₂A₇ miktarı CaO/Al₂O₃ oranı yükseldikçe artar. Bu bileşik çok hızlı hidrate olur ve yapıda önemli miktarda mevcutsa çimento hızlı katılma (quick setting) eğilimi gösterir. Hızlı katılmaya çimentonun bünyesinde bulunan normalden fazla alkalinde olumlu yönde etkisinin olduğuna dair deliller vardır. Sonuç olarak C₁₂A₇ küçük miktarların dışında Y.A.Ç. için çok da vazgeçilmez bir bileşen değildir.

CA :

Yüksek alüminalı çimentodaki en önemli bileşik monokalsiyum alüminattır (CA). Yavaş katılma özelliği gösterir - özellikle ergiyik halden hızlı soğutmada -. Fakat katılma başladıktan çok kısa bir süre sonra tamamlanır. Erken aşamalarda maksimum hidrasyon hızına ulaşılmasının, ergiyik çimento kompozisyonunun CA kristallerinin tümüyle büyümesine izin verecek denli yavaş soğumasıyla olacağına inanılmaktadır.

CA₂ :

Saf bileşik su ile reaksiyona çok yavaş olarak girebilmektedir fakat hem hidrasyonun hem de dayancın gelişebilmesi için kalsiyum oksit-su veya yüksek pH değerli çözeltilerle ivmelendirilir. Önce CA₂'nin hidrasyonu, hidrasyon

ürünlerinin konsantrasyondaki artışına bağlı olarak başlar, aynı zamanda yapıdaki CA 'da önemli bir hızla hidrate olacaktır.

Dayanım karakteristiği nispeten daha düşüktür, az miktarda yardımcı faz olarak bulunur.

β -C₂S :

Bu bileşik genellikle küçük dairesel taneler halinde veya Y.A.Ç. klinkerinin ötektik kısmında özellikle %5'den fazla SiO₂ içermeyen çimentolarda bulunur. Daha yüksek SiO₂ içeren klinkerde baskın olan gehlenitin (C₂AS) bulunması çok daha muhtemeldir.

C₂S hidrolik özelliğine karşın çok yavaş hidrate olması nedeni ile erken aşamalarda beton dayanımına katkıda bulunması pek olası değildir.

C₂AS :

Yüksek SiO₂ içerikli Y.A.Ç. 'de gehlenit önemli miktarlarda ve düzenli bir bileşen olarak ortaya çıkar. Saf gehlenit su ile çok yavaş reaksiyona girer. Bununla birlikte C₂AS, cam olarak yapıda bulunduğu daha büyük bir hidratasyon eğilimine sahip gibi gözükmemektedir ve kireç suyunda hidrate olabilmektedir. Şu unutulmamalıdır ki Y.A.Ç. içerisindeki gehlenit çok safdır ve magnezyum, demir bir oksit ve demir iki oksit içeren melilite serisinin bir üyesi olarak düşünülebilir.

Kristal yapıdaki değişimle gehlenitin aktivasyonu Bunikov ve Tcherkaso tarafından öne sürüldü. Y.A.Ç. içerisindeki gehlenit oranının yüksek olması hidratasyon eğilimini azaltmakta ve bunun sonucunda da normal çimentonun hızlı sertleşme karakteristiğinde ciddi düşüşler olmaktadır. Bu nedenden ötürü Y.A.Ç.'deki SiO₂ oranı düşük tutulur.

Demir İçeren Bileşenler :

Birçok yüksek alüminalı çimento nispeten yüksek oranda FeO (%18'den fazla) içerirler ve bundan demir bileşiklerinin Y.A.Ç. için önemli bir eleman olduğu sonucu çıkarılabilir. Demir bileşikleri ilavesinin Y.A.Ç.'ya etkisi incelenmiş ve Fe₂O₃'ün %10'dan daha yüksek oranda ilavesi durumunda çimentonun hidrolik

katılaşmadan sonra ulaşılan dayanımının kayda değer bir şekilde yükseldiği görülmüştür. Demirsiz çimentonun normalin üzerinde hızlı katılaşma yaşadığını ortaya atılmış, ancak bugün, uygulamalarda edinilen bulgulara göre çimentodaki demir içeriği enaz diğer elemanlar kadar yapıya dayanım özellikleri vermektedir.

Hem demir 1 oksit hem de demir 2 oksit normal olarak Y.A.Ç.'da bulunmaktadır. Demir 1 oksit gerek CF (kalsiyumferrit), gerekse C_2F (dikalsiyumferrit) şeklinde Y.A.Ç. yapısında bulunabilmektedir.

Küçük Miktarlardaki Bileşenler :

Yüksek alüminalı çimento'nun üretiminde kullanılan boksitte az miktarda Ti ve %1-3 arasında TiO_2 bulunmaktadır. Bu maddeler yapıda kalsiyum titanate olarak ortaya çıkar, bununla birlikte eğer çimento demirce zengin ise, bir kısım Ti'da kalsiyum ferrotitanat şeklinde bir oluşuma neden olur. Araştırmacılara göre %4.5'un üzerindeki oranda TiO_2 'in çimentonun özellikleri üzerine olumlu etkileri bulunmaktadır.

Magnezyumoksit (MgO) Y.A.Ç.'nin değişmez elemanıdır ve oranı %1'in altındadır.

Y.A.Ç.'daki alkali miktarı Portland çimentosundakinin çok altındadır. Alkaliler sodyumoksit ve Potasyumoksit olup %0.3'ü geçmezler. İngiliz ve Fransız Y.A.Ç.lerde K_2O %0.05 , Na_2O %0.05-0.15 oranlarındadır. Özel beyaz alüminalı çimentoda yani boksit yerine alümina kullanılan çimentolarda alkali %si daha yüksektir. Sodyumoksitin çoğu $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$ olarak bağlanmıştır ve $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ formunda gehlenite girebileceği öne sürülmektedir.

Ticari Y.A.Ç. klikerlerinde bulunması en olası bileşikler, $C_{12}A_7$, CA, CA_2 , $\beta-C_2S$, CT, C_2AS veya mellitler, fiber yapı ve son kristalizasyon fazı olarak da FeO dir. Fe_2O_3 ise daha çok C_4AF ve C_6AF arasında bir kompozisyona sahiptir.

Yukarıda saydığımız tüm yapıların aynı klinkerde bulunma zorunluluğu yoktur. Pratikte klinkerleri kabaca iki grupta toplayabiliriz. CA- C_2S ve CA- C_2AS . En yüksek erken dayancı veren (ilk 6 saat) çimentolar 1.gruba girer ve genellikle %5'den az SiO_2 içerirler. Daha yüksek % SiO_2 içeren çimentolar 2. gruba girerler ve sertleşmede daha yavaşlırlar. Heriki tip çimentonunda özellikleri $C_{12}A_7$ (eğer varsa) veya fiber yapısı miktarlarına bağlı olarak değişiklik gösterir.

Yüksek alüminalı çimentonun refrakter özellikleri geniş bir sıcaklık aralığında gösterdiği performanstan anlaşılmaktadır. Y.A.Ç.'nın özelliklerini agrega çok ciddi bir şekilde etkiler. Ateşkili pişirilip, kırılır, öğütülür ve elenerek sınıflara ayrılır. Yüksek alüminalı çimento ve grog karışımından oluşan refrakter beton yaklaşık 1350 °C'ye kadar kullanılır. Ergitilerek dökülmüş alümina agrega ve özel beyaz kalsiyum alüminat çimentosu ile hazırlanan beton 1800 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta uzun zaman kullanılabilir. Bu çimento %70-80 alümina , %20-25 kireç ve yaklaşık %1 demiroksit veya silika içermektedir. Hakim faz C_3A_5 'tir. (Neville, 1981)

3.3 Y.A.Ç.'NUN KARŞILAŞTIRMALI ANALİZLERİ

Özellikle farklı metodlarla veya farklı boksitlerden yapılmış 1930 öncesi üretilmiş bir Y.A.Ç.'ye ait analiz araştırması, Y.A.Ç.'nin kimyasal doğasının sürpriz çeşitliliğini gözler önüne sermiştir.

Tablo 3.7'de 1930 öncesi çimentolarına ait kimyasal limitler verilmektedir.(Günümüzde halen geçerli verilerdir.)

ÜRETİM ŞEKLİ	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	FeO %	TiO ₂ %
Su soğutmalı fırın	8.0	39.3	43.9	1.9	4.4	1.8
	6.7	43.3	39.6	1.8	6.4	2.0
	7.1	44.9	35.1	1.7	8.8	1.8
Elektrik fırını	5.3	41.2	36.8	5.1	9.8	1.5
	4.0	40.6	37.2	6.1	9.2	2.0
	7.0	39.2	35.7	2.9	13.5	1.5
	5.2	39.2	39.3	6.3	7.8	1.7
Sinterleme	4.0	42.9	35.3	13.6	cser	2.0
	4.1	41.0	37.6	12.2	cser	2.0
	5.7	42.1	38.3	9.7	cser	2.0
	6.0	41.7	38.1	9.8	cser	1.5

(Robson,1962)

Memnun edici kalitede bir çimento üretimi için gerekli oksit oranını belirlemeye yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda aşağıdaki sınırlar ortaya atılmışlardır; SiO₂ %0-12, Al₂O₃ %45-70, CaO %28-47; bir diğesinde ise, SiO₂ %5-10, Al₂O₃ %35-55, CaO %35-40, Fe₂O₃ %5-15, TiO₂ %1-3 olarak belirtilmiştir. Y.A.Ç.'ya ait en yüksek dayanımın bulunabileceği bölge üzerinde

birçok çalışmalar yapılmıştır. Olası en faydalı ve doğru çalışma (düşük Fe içerikli çimento ile yapılmıştır.) CA'dan C_2AS , CA ve C_2S sabit noktasına uzanan hattın üzerine en kaliteli çimento kompozisyonunun koyulması şeklinde olmuştur. Eğer Fe-bileşikleri oran olarak nispeten yüksek değerlere çıkarsa ,bu durumda Y.A.Ç.'nın kimyasal kompozisyonunu oluşturan bileşenlerin % sini kesin olarak hesaplama henüz mümkün olmamakla birlikte bazen başarılı sonuçlar verebilen metodlarda geliştirilmiştir. Bununla birlikte portland çimentosu için Y.A.Ç.'nın bünyesi tam olarak formüle edileceğinde, içerdiği Fe-bileşiklerinin kombinasyonu hakkında da daha fazla bilgi istenir. Y.A.Ç. üreticileri ise , hammadde oranı, gerek deneyime gerekse teorik bilgiye dayalı metodlarla ürün kompozisyonunu kontrol altında tutarlar.

Uygulamada görülmüştür ki % 5'den az SiO_2 içeren Y.A.Ç. %60'ın üzerinde CA içerir, %10 C_2S ve küçük bir miktarda C_2AS içerir.Daha yüksek oranlarda SiO_2 içeren çimentolar, % 15-25 C_2AS ve üçlü ötektik CA- C_2AS - C_2S içerisinde bulunan C_2S içerirler. Çimentodaki cam miktarları oldukça değişkendir.Genelde Alman, Amerikan ve İspanyol çimentoları en yüksek cam oranına (%20'den fazla) sahiptir. Yugoslav, Fransız ve İngiliz çimentoları ise genellikle %5-10 arası cam içerirler.

Bu değişik bileşenlerin oranları, X-Ray analizi ile veya çimento yada klinkerden alınan ince bir tabakanın mikroskobik incelemesi ile belirlenebilir.

Tablo 3.8 günümüz Y.A.Ç. larının kimyasal analizleri çıkarıldıkları ülkeler baz alınarak verilmektedir.

ÜLKE	Üretim Şekli	Renk	SiO_2 %	Al_2O_3 %	CaO %	Fe_2O_3 %	FeO %	TiO_2 %	MgO %	S %	SO_3 %	Metalik Demir %
Almanya	İndirgeyici örgütüne	Çok açık gri	5-8	48-51	39-42	0.1	<1.0	1.5	1.0	1.0	0.5	1.0
U.S.A.	Döner fırın, eritme	Açık gri	8-9	40-41	36-37	5-6	5-6	<2.0	1.0	0.2	0.2	Eser
Çekoslavya	Tuğla fırın, sintirleme	Açık kalıverengi	6-8	40-45	37-42	12-14	Eser	<2.0	1.0	Eser	0.5	Eser
Yugoslavya	Reverber fırın,	Gri	6-8	38-40	36-39	8-10	4-7	<2.0	1.0	Eser	0.1	Eser
İspanya	Reverber fırın,	Gri	4-5	36-38	39-42	10-12	4-5	<2.0	1.0	Eser	0.1	Eser
İngiltere	Reverber fırın,	Gri	4-5	38-40	36-39	8-10	5-7	<2.0	1.0	Eser	0.1	Eser
Fransa	Reverber fırın,	Gri	3.5-4.5	38-40	36-39	9-11	4-6	<2.0	1.0	Eser	0.1	Eser

(Robson,1962)

Yapıdaki CA'nın görülebilmesi için kullanılan çözeltiler,

- kaynayan su,
- seyreltik sodyumhidroksit
- sodyum karbonat
- potasyum bromitdir.

Sodyum floridin soğuk çözeltisi CA bileşiğine renk verir.

C_2S 'in görülebilmesi için alkolik nitrik asit kullanılabilir. Hidroflorik asidin buharı C_2S 'e renk verir.

C_2AS ise sodyum florid ile renk kazanırken, sodyum fosfat ve amonyum kloridin kaynamış çözeltisi karışımı bu bileşiği çok daha iyi gözlemlenebilir hale getirir.

Boraks'ın kaynamış çözeltisi ise $C_{12}A_7$ için yardımcı olacaktır.

C_2S 'de kullanılabilecek kimyasal bir metodla, önce seyreltik borik asit ile çözündürülür ve kalıntıdaki alüminalar sıcak sodyum karbonat çözeltisi ile belirlenebilir hale gelirler. (Robson, 1962)

3.4 Yüksek Alüminalı Çimentonun Hidratasyonu

Yüksek alüminalı çimentonun su ile reaksiyonu tam olarak çözömlenememiş olmasına karşın, hazırlanan karışım, kireç ve alüminanın suda çözünürlüğünün en yüksek seviyeye ulaştığı 1-6 saatlik süre içinde hidrat oluşumlarının meydana gelmesine yol açar. Hidrat oluşumu arttıkça çözünürlük azalır. Yapıdaki suda çözönen kalsiyumalüminatlar daha sonra hidrat olarak çökelir. Çeşitli bileşimlerde çökelen bu hidratların miktarları ve türleri hidratasyon sıcaklığına bağlıdır. CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 , AH_3 jel ve gipsit fazları hidratasyon sürecinin ürünleridir. Hidratasyon sırasında önce yarı kararlı bileşikler oluşur, ardında bu bileşikler kararlı bileşiklere dönüşürler, bu olaya dönüşüm adı verilir.

Yapılan araştırmalar CAH_{10} 'un kışın, C_2AH_8 ve/veya C_3AH_6 'nın ise yazın oluşma eğiliminde olduğunu ortaya koydular. Katılaşma için, yazın kışa oranla daha az miktarda suya ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidratasyonla alüminalı çimento çeşitli hidrat fazlarına dönüştürülür. Pişirme boyunca bu hidrat fazları ayrışarak kalsiyum alüminatın yeniden kristalleşmesine yol açan oldukça reaktif ürünler ortaya çıkarırlar. Bu yeniden kristalleşme ile normalde kalsiyum alüminat tozunun sinterlenmesi için gereken sıcaklıktan çok daha düşük bir sıcaklıkta sinterlenen bir malzeme üretilmiş olur. Bu nedenden dolayı alüminalı çimentonun hidratasyonu oldukça büyük önem taşır. Alüminalı

çimentonun hidratasyonu, onu oluşturan elemanların ayrı ayrı hidratasyonlarının toplamından ibarettir.

Reaktif fazların hidrate olması sırasında önemli miktarda ısı açığa çıkabilir, ve bu ısı çimentonun içerisindeki reaktif olmayan fazların reaktivitesini arttırmayı sağlayacak kadar sıcaklığı arttırabilmektedir.

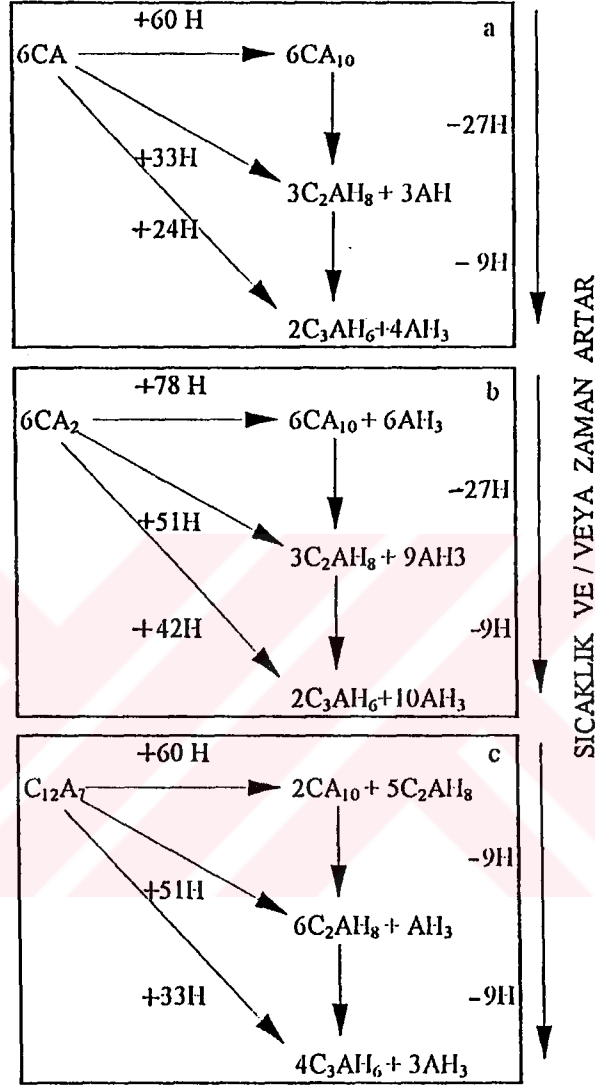
Genelde kalsiyum alüminat içerisindeki kireç miktarı arttıkça suyla reaktivitesinin daha artacağı kabul edilir. $C_{12}A_7$ alüminalı çimentoda bulunan en reaktif fazdır. Saf $C_{12}A_7$ çabuk katılaşır. CA, $C_{12}A_7$ 'den daha az reaktif olmakla birlikte CA_2 'den daha reaktiftir. CA_6 ve α -alüminanın suyla reaksiyona girdiği bilinmektedir.

CA'nın Hidratasyonu :

CA, yüksek alüminalı çimentodaki en önemli fazdır. CA'yı su ile karıştırdığımızda süspanse haldeki karışım içerisindeki katılar çözünmeye başlar. Bu arada su kalsiyum alüminatça doymaya başlar, ve yapı çeşitli kalsiyum alüminatlar ve alüminalı hidratlar yönünden süper-doygun hale gelir. Bu hidratlar daha çok susuz CA'nın çözelti içerisinde alınmasına izin vererek çekirdeklenip gelişirler. Bu mekanizma hidrat kristallerinin birbirine güçlü bir şekilde bağlandığı bir oluşuma neden olur.

CA'nın hidratasyonu, hemen oluşan diğer 3 hidratınkine göre daha karmaşıktır. Düşük sıcaklıklarda diğer bir hegzagonal hidrat olan yarıkararlı C_2AH_8 oluşur ve bu da C_3AH_6 'ya dönüşür.

Şekil 3.1a-b-c de sırasıyla CA, CA₂ ve C₁₂A₇ ait hidratasyon reaksiyonları verilmektedir.



(Parker, 1982)

Alümina jel ve kristalin AH₃'ün her ikisinde önemli miktarlarda reaksiyon ürünü olarak bulunmasına karşın, şekilden görüleceği gibi bunların tamamı AH₃ olarak belirtilmiştir. Bir CA sulu çamurunda yaklaşık 4 çeşit kristalin hidrat ve buna ilaveten alümina jel bulunabilmesi nedeniyle AH₃ bu reaksiyonların herbirinde ayrı ayrı ürünü olabilmektedir -Al(OH)₃ gibi-.

Bu fazların birbirlerine olan oranları hidratasyonun sıcaklığı, sürekliliği ve su/çimento oranı gibi değişik faktörlere bağlıdır. 20 °C hidrate olmuş bir günlük CA çamuru, öncelikle ve çokça CAH₁₀ ve biraz C₂AH₈ ve AH₃ içermektedir. 30°C ve üzerinde hidrate olmuş çamur çok az CAH₁₀ içerir, fakat önemli miktarda

C_3AH_6 'ya sahiptir. Öncelikle oluşan fazlar (CAH_{10} ve C_2AH_8) yerlerini termodinamik olarak daha kararlı hidratlar olan C_3AH_6 ve AH_3 'e bırakırlar. Bu dönüşüm olayı her sıcaklıkta olabilmekle birlikte 20 °C'nin altında çok yavaş olmaktadır. 50 °C gibi yüksek sıcaklıklarda tüm malzeme birgün içerisinde dönüşüme uğrayabilir. Zayıf kristalleşmiş hidratlar X-ışınıyla muayeneyi güçleştirir. Bu durumda hidratların oranları ve çimento çamurunun "dönüşüm derecesi DTA, TGA ve DSC yöntemleri ile belirlenebilir.

Su, dönüşüm için temel unsurdur. Çözelti mekanizmasının oluşumu için gerekli olan su, dönüşüm sırasında açığa çıkar. Açığa çıkan bu ekstra su, yapıdaki halen hidrate olmamış CA tanelerini reakte etmek için hazır olarak bulunmaktadır. Yüksek alüminalı çimentoda önemli miktarda dayanım kaybı dönüşümle ilişkili olan gözenekliliğin artmasıyla olabilir. Eğer dönüşüm yeterince yavaş meydana gelirse, bu hacimsel değişimin yaratacağı gözeneklerde yeni yeni oluşan hidratasyon ürünleri ile dolabilecektir. Bundan dolayıda dönüşümün kapsamına ilave olarak , dönüşümün derecesinde dayanımı etkileyen çok önemli bir faktördür. CA için yapılan bu değerlendirme genelleştirilerek diğer bünyeler içinde kullanılabilir.

CA₂'nin Hidratasyonu :

CA₂ birçok kalsiyum alüminat çimentosunda küçük miktarlarda bulunmaktadır. Ayrıca enson geliştirilen yüksek alüminalı refrakterlerde %50'nin üzerinde CA₂ bulunmaktadır. CA₂, CA ile aynı hidratasyon ürünlerini meydana getirir. CA₂'nin hidratasyon reaksiyonları Şekil 3.1b'de verilmiştir. CA hidratasyonunda sıcaklığın hidrat oluşumuna etkisi çok önemlidir. 20°C civarındaki hidratasyonda CAH_{10} , C_2AH_8 , gipsit ve alümina jel oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıkta CAH_{10} yerine C_3AH_6 ve gipsit oluşumu hızlanır. 40 °C üzerindeki hidratasyonda ise sadece C_3AH_6 ve AH_3 oluşmaktadır.

CA₂ ve CA arasındaki en belirgin fark reaktiviteleri konusundadır. CA₂'nin inert olmadığına ait bulgular olmasına karşın refrakter çimento malzemesinde ana faz olabilecek denli aktif olmadığı çok açıktır.

Dökülebilir refrakter malzeme üretilirken CA₂ esaslı çimento çok büyük önem taşımaktadır, ancak CA₂'nin yavaş dereceli hidratasyonu malzemeyi ticari olarak cazip olmayan bir hale getirebilmektedir. Çözüm olarak, reaktif ilavelerin

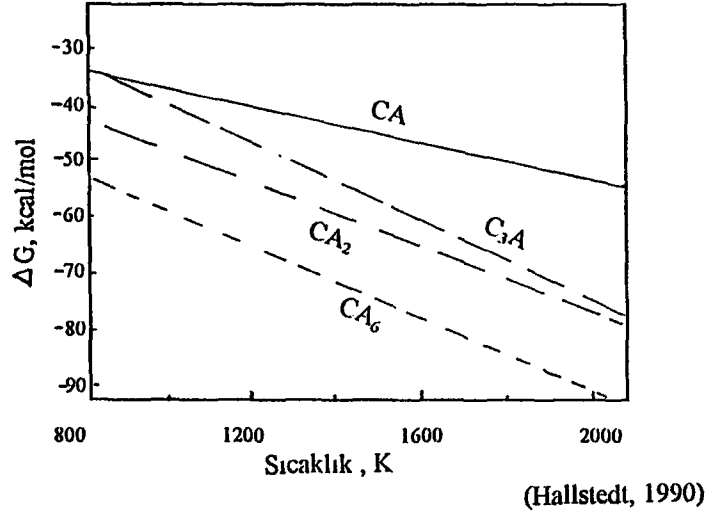
kullanılması ($C_{12}A_7$ gibi CA_2 'nin hidratasyonuna girmesini sağlayacak), dikkatli ısıtma veya daha ince çimento kullanımı gibi unsurlar katılaşmanın hızlanmasına yardımcı olurlar.

$C_{12}A_7$ 'nin Hidratasyonu :

$C_{12}A_7$ 'nin kararlılığı ve stokiometrisi halen tam olarak sonuçlandırılmamıştır. Kararlı hale getirilmesi su molekülü içerisindeki oksijenle olabilmektedir. $C_{12}A_7$ su ile çabuk reaktif hale gelebilmekte ve hızlı katılaşabilmektedir. Yüksek kireç içeriği düşük sıcaklıklarda önemli miktarda C_2AH_8 oluşumu ve az miktarda CAH_{10} oluşumuna yol açar. Daha yüksek sıcaklıklarda C_3AH_6 ve gipsit meydana gelir. Şekil 3.1 c'de $C_{12}A_7$ 'nin hidratasyon reaksiyonları verilmiştir. CA ve CA_2 'dekine göre çok az miktarda AH_n 'de (amorf veya kristalize halde) $C_{12}A_7$ 'nin hidratasyon ürünü olarak oluşabilir. (Parker, et al, 1982)

Düşük sıcaklıklarda hidrate olan bileşikler, kristal bağlı sularını düşük sıcaklıkta, yüksek sıcaklıkta hidrate olan bileşikler kristal bağlı sularını yüksek sıcaklıkta kaybederler. Kararlı bir bileşik olan C_3AH_6 , kristal bağlı suyunun bir kısmını yaklaşık 450 °C'de kaybeder, AH_3 ise kristal bağlı suyunu 210-300 °C arasında kaybeder.

Hidratasyondan sonra ilk $C_{12}A_7$ fazı oluşur. Bu bileşik 900-1000 °C'a kadar kararlıdır. Bu sıcaklık aralığında CA oluşmaya başlar, Secar71'de ise CA_2 oluşmaya başlar. CA ve CA_2 1500 °C'a kadar kalırlar. Secar80'de yaklaşık 1400 °C'de CA ve CA_2 serbest alümina ile reaksiyona girerek CA_6 oluşturur. Bu durumda CA kaybolur. Şekil 3.2'de görüleceği gibi CA oluşum serbest enerjisi en yüksek bileşik olarak en kararsız bileşikler arası bileşik, CA_6 ise oluşum serbest enerjisi endüşük dolayısı ile en kararlı bileşiklerarası bileşiktir.



Şekil 3.2'de bazı bileşiklerarası bileşiklerin oluşum Gibbs serbest enerjileri verilmektedir. (Hallstedt, 1990)

3.5 YÜKSEK ALÜMİNALI ÇİMENTONUN REFRAKTER ÖZELLİKLERİ

Oldukça geniş bir sıcaklık aralığında göstermiş olduğu performanstan da anlaşılacağı üzere refrakter beton çok önemli bir refrakter malzemesidir. 20- 500 °C arasında dayanımında bir miktar düşme görülür. 1000 °C üzerinde refrakter beton çok başarılı bir dayanım gösterebilmektedir. Refrakter beton özelliklerinin üzerinde agreganın önemi çok büyüktür. Ateşkili pişirilir, kırılır, öğütülür ve elenerek sınıflara ayrılır. Grog adı verdiğimiz bu malzeme ile yüksek alüminalı çimento kullanılarak hazırlanan refrakter beton yaklaşık 1350 °C'a kadar kullanılır. Ergitilerek dökülmüş alümina agrega ve özel beyaz kalsiyum alüminat çimentosu ile hazırlanan beton 1800 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta uzun zaman kullanılabilir. Bu çimento % 70-80 alümina, %20-25 kireç ve yaklaşık % 1 demiroksit veya silika içermektedir.

Yüksek alüminalı çimento ile hazırlanan refrakter malzemesi baca gazındaki asitlere karşı iyi dayanım gösterir. 900-1000 °C'de pişirilirse kimyasal dayanımında artar. Önpişirme işlemi gerektirmeksizin servis sıcaklığına getirilebilir.

Uygulamada refrakter beton tek parça (monolitik) olarak yada istenilen büyüklükte dökülebilmektedir. Uygulamada malzemenin yüksek sıcaklıkta yapabileceği genleşme hesaba katılmalıdır. İlk pişirmede yapıyı terkeden su ile

oluşan b    me daha y  ksek sıcaklıklarda meydana gelen uzama ile birbirlerini kapattıkları için net boyutsal değişim agregayada bağlı olarak çok az olmaktadır. Malzemenin termal çok dayanımı çok iyidir. 950  C'yi geçmeyen uygulamalar için agrega olarak perlitin kullanıldığı yalıtkan dökülebilir refrakterlerde termal iletkenlik diğerine göre daha düşük olmaktadır. (Neville,1981)



4. PERLİT

Az miktarda su içeren, camsı volkanik bir kayadır. İşlenmiş perlit (kırılmış-elenmiş- tasnif edilmiş) 870 °C'de ısıtıldığında suyunun buharlaşmasıyla orjinal hacminin 4-20 katı arasında genişler. Genleşme sonucu oluşan perlit tanecikleri diğer birçok istisnai özelliklerinin yanında mükemmel yalıtım özelliklerine sahip, hafif camsı hücrelerden oluşmaktadırlar.

4.1 PERLİT ÜRETİMİ VE KİMYASAL YAPISI

Perlit cevheri dünyanın birçok bölgesinde volkanik kemerler boyunca bulunur. Halen üretim yapılmakta olan perlit yatakları ; Yunanistan'da Milos ve Kos adalarında, İtalya'nın Ponza ve Sardinia adalarında, Macaristan'da, Rusya'da, Çin'de, Meksika'da, Türkiye'de, Japonya'da ve dünyanın en büyük üreticisi olan Amerika Birleşik Devletlerindedir. Perlit cevheri, rezerv yataklarının oluşumuna bağlı olarak çeşitli karakteristikler ve beyazdan siyaha çeşitli renkler sergileyebilir. Perlitin kimyasal kompozisyonu aşağıdaki gibidir.

SiO ₂ : %71-75	Al ₂ O ₃ : %12.5-18	Fe ₂ O ₃ : %0.3-1.5
CaO : %0.3-2.0	MgO : %0.1-0.5	Na ₂ O : %2.7-4.0
K ₂ O : %3.5-5.0	TiO ₂ : %0.03-0.2	

ve az miktarda MnO₂, SO₃, Cr vs içermektedir.

Perlitin fiziksel özelliklerine gelince, özgül ağırlığı 2.2 , yoğunluğu 0.05-0.24gr/cm³ arasında genleşme durumuna göre değişebilmektedir.

Perlit cevheri üreticilerinin çoğu için, rezervlerin bulunduğu yerde cevheri açık işletme yöntemi ile çıkarmak ve kırıp, eleyip, tasnif ederek istenilen parça büyüklüklerine göre ayırmak, daha sonrada bu kırılmış, elenmiş, tasnif edilmiş cevheri , gemilerle dünyanın çeşitli yerlerindeki genleştirme tesislerine taşımak ve buralarda genleştirmek daha uygun gelmektedir. Genleştirme tesislerinde cevher 870 °C - 1100 °C'deki fırınlara verilmekte ve bu fırınlarda genleştirilen perlit daha sonra çeşitli ürün kalitelerine göre sınıflandırılmaktadır.

Genleşmiş perlit kimyasal olarak inert olup yaklaşık 7 civarında pH içerir. Ergime noktası 1260-1340 °C olup patlayıcı özellik göstermez. (Şahin, 1982)

Perlite birçok alanda kullanım olanağı sağlayan özellikler şunlardır;

a) **Hafiflik** :Perlitin ağırlığı 50-240 Kg/m³ arasında değişmektedir. Bu ağırlık farkı genleştirme koşulları ve genleşmiş perlitin sıkışma ve tane büyüklüğüne göre değişmektedir. 1m³ betonun 2200-2400 Kg olduğu göz önüne alınırsa, perlitin nedenli hafif bir malzeme olduğu ortaya çıkar. Perlitli betonun ağırlığıda 400-1120 Kg/m³ arasında değişmektedir. Normal betonun ağırlığı ile kıyaslandığı zaman 2 ile 6 kat arası bir fark olduğu görülmektedir.

b) **Isı geçirgenliği** : Perlitin ısı geçirgenlik katsayısı, kullanıma ve sıcaklık koşullarına göre değişmekle beraber tabaka halinde kullanıldığında cam elyafı ile çok yakın ısı geçirgenlik katsayısına sahiptir.(0.055 W/mK, 25 °C)

Tablo 4.1'de perlitin ısı geçirgenliğinin sıcaklıkla değişimi verilmektedir,

Ortalama Sıcaklık °C	Isıl İletkenlik (W/mK)
-18	0.047
25	0.055
120	0.071
260	0.095
400	0.125
538	0.163
649	0.202

c) **Ateş karşı dayanım** : Perlitin önemli özelliklerinden biride yanmamasıdır. 840 °C sıcaklığa kadar değişim göstermez, bu sıcaklığın üzerinde yumuşama başlar ve 1200-1300 °C'de ise ergiyik haline geçmesine karşın hala viskozitesi yüksek bir malzemedir. Bu açıdan perlit yangına karşı koruyuculuğu iyi bir malzemedir.

d) **Ses geçirmezliği ve ses yutuculuğu** : Perlitli beton daha az ses geçirmektedir. Başka malzemelerle karıştırılarak özel panolar yapılarak yalıtım özelliğinden yararlanılmaktadır. Perlitle bu amaçla karıştırılan malzemelerin başında alçı gelmektedir. Ses yutuculuğu yüksek olan bu malzeme ses yalıtım amaçlı olarak kullanılmaktadır. Perlitin se yalıtım katsayısı 125 Hz'de sesin 0.18'ini, 400 Hz'de ise 0.9'ını bulmaktadır. Ortalama olarak bu katsayı 0.60 olarak alınabilir.

e) Basınca karşı dayanım : Perlitin basınca karşı dayanımı oldukça zayıftır. Örneğin 250 Kg/m³'lük perlitten yapılmış hafif beton 400 psi, 100Kg/m³'lük perlitten yapılmış hafif beton ise 95 psi kadar dayanım gösterir.

4.2 PERLİTİN DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERİN ISI YALITIMINDAKİ ÖNEMİ

Yalıtkan dökülebilir refrakterler bünyelerindeki perlitin etkisi ile gözenekli bir yapı göstermektedirler. Düşük yoğunluk nedeni ile ısı iletkenliğide çok düşük, ayrıca çok hafiftirler. Perlitin ısı iletkenliği 0.045 Kcal/mh°C, 21 °C gibi oldukça düşük değerdedir. Isı iletkenliği düşüklüğü ve konstrüksiyona verdiği hafiflik özelliği ile uygulama alanını giderek arttırmıştır.

Günümüzde fırın yalıtımlarında karşılaşılan en önemli sorun konstrüksiyon ve ekonomikliktir. Fırın konstrüksiyonunda ağırlığın önemli ölçüde azalması hafif olan yalıtım malzemeleri ile sağlanmış olup artan yalıtım etkinliği ile enerji kayıplarında azalma sağlanmış, bu da yapılan işin birim maliyetine olumlu bir etki olarak doğrudan aksetmiştir. Özellikle yeniden ısıtmanın uygulandığı fırınlarda yalıtım malzemesinin önemi daha fazla ortaya çıkar. Yalıtkan refrakterler kullanılarak yakıt miktarının yaklaşık %50 azaldığı gözlemlenmiştir. Özellikle fırınlarda kullanılan yakıtların kaynaklarının her geçen gün daha azalması ve fiyatlarının aynı oranda artması sonucu birim malzeme üretimi başına düşen enerji sarfını azaltmak yönündeki çabalar yalıtkan dökülebilir refrakter konusunun gelişmesini desteklemektedir.

5. YALITKAN DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN HAZIRLANIŞINDAKİ ETMENLER VE ETKİLERİ

JIS standartları ve ASTM C401 standardında dökülebilir refrakterler temel olarak hacimsel kararlılık ve kimyasal kompozisyon açısından iki başlıkta sınıflandırılmışlardır.

Aşağıda tablo 5.1'de yalıtkan dökülebilir refrakter malzemelerin özellikleri listelenmiştir.

Malzemeler		Alümina	Ateşkili (Fireclay)				Perlit	Vermikülit
Özellikler		(LW1-324)	(LW1-26)	(LW1-24)	(LW1-22)	(LW1-20)	(VL)	(ASL)
Kimyasal	Al ₂ O ₃ %	91	43	32	26	29	—	—
Kompozisyon	SiO ₂ %	—	47	45	51	39	—	—
Özgül ağırlık Ton/m ³		1.50 - 1.65	1.30 - 1.40	1.25 - 1.35	1.05 - 1.20	0.80 - 0.95	0.70 - 0.80	0.23 - 0.29
Çamur yoğ. 110 °C kurutulduktan sonra		1.55 - 1.70	1.35 - 1.45	1.30 - 1.45	1.15 - 1.25	0.90 - 1.05	0.75 - 0.85	0.23 - 0.29
Kopma Modülü (kg/cm ²)	110 °C	35	20	25	14	12	20	1.5
	1000 °C	—	—	—	—	—	12	1.2
	1300 °C	33	15	25	11	9	—	—
	1500 °C	30	20	35	—	—	—	—
Sürekli Lineer Değişim %	110 °C	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.15	<0.3	<0.4
	1000 °C	—	—	—	—	—	<1.0	<0.9
	1300 °C	<0.3	<0.5	<0.4	<0.6	<1.0	—	—
	1500 °C	<0.5	<1.5	<0.8	—	—	—	—
Isıl genleşme katsayısı (x10 °C)		7.5	6	5.5	6	5.3	6	6
Isıl iletkenlik (500 °C.kcal/m.h. °C)		0.9	0.33	0.31	0.23	0.2	0.17	0.105

(Robson, 1962)

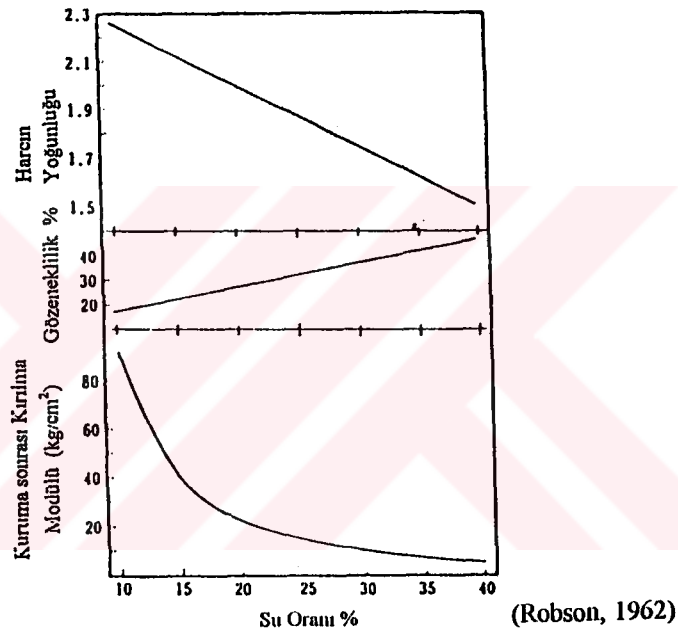
A- Su oranının etkisi :

Dökülebilirliğin sağlanabilmesi için gerekli su karışım oranı alüminalı çimento için genelde %3'den %10'a kadardır. Uygulamada bunun 2 katı su kullanılır, fazladan ilave edilen su malzemeye akıcılık kazandırmak amacı ile istenir. Bu aşamada katılar süresizdir ve devamında ise katı partiküller su içerisinde asılı olarak bulunur hale gelirler. Bu aşama, Toz-Su-Hava sistemindeki sulu çimento aşamasına karşılık gelmektedir. Eğer daha çok su ilave edilirse ağır taneler dibe

çökerken alüminalı çimento içeren hafif parçalar ayrılacaktır. Fazlalık olan su, sulu çimento yüzeyinde birikecektir. Bu olaya "su boşaltma" adı verilir.

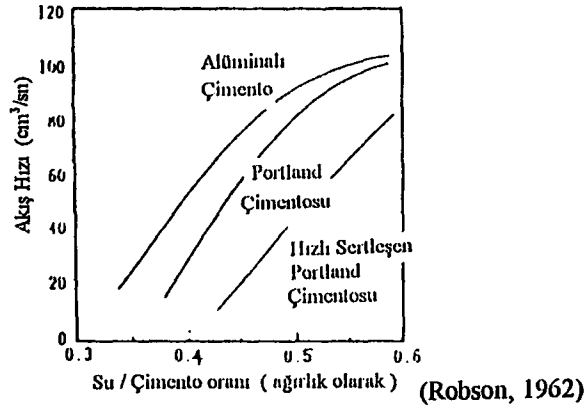
Dökülebilir refrakter malzemesine aşırı su ilavesi dayanım ve yoğunlukta düşme ve gözeneklilikte artmaya neden olur.

JIS R2553 ve ASTM C860 standartları doğru kıvamın belirlenmesi için el ile yapılan ve sıkıştırıldığında malzemenin kompakt bir top olmasını öngören bir testi içermektedir. 30 cm. kadar havaya atılıp tekrar tutulan topta meydana gelen deformasyona göre yorum yapılması suretiyle test tamamlanmaktadır.



Şekil 5.1 Su oranının dökülebilir refrakterin boşaltılma karakteristiği üzerine etkisi.

Top testindeki sabit Japonya'da ve USA'da "akış tablası testi ile yapılır. Elle yapılan top testi özel bir ekipmana gerek duyulmamakla birlikte kesin bir doğruluk gösterememektedir.



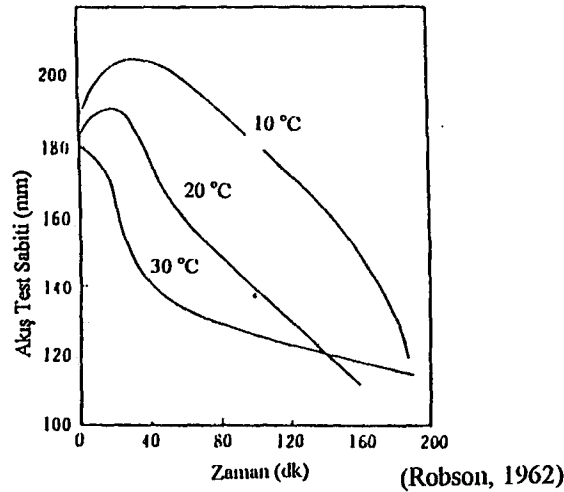
Şekil 5.2'de temiz bir çimento harcındaki su-çimento oranı ve akıcılık arasındaki ilişki verilmektedir.

B-Karışma koşullarının etkisi :

Karışma işlemi boyunca ortam sıcaklığının ve karışma için geçen zamanın dökülebilir malzemenin işlenebilirliği üzerinde önemli bir etkisi vardır.(Karışma sıcaklığı olarak atmosferik koşullar, malzeme ve ilave edilen su kastedilmektedir.)

Karışımın içindeki yabancı maddeler hem karışma boyunca ve hem de katılaşmadan sonra dökülebilir malzemenin işlenebilirliği ve özellikleri üzerinde etkilidir.

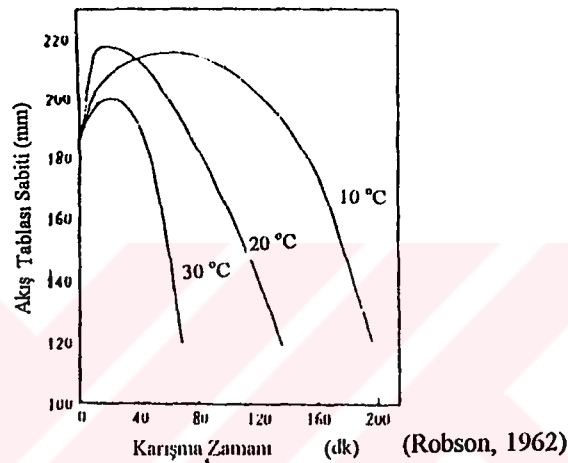
- Karışmanın akıcılık üzerine etkisi : Yüksek sıcaklıkta akıcılık hızla düşer. Yüksek sıcaklıkta alüminalı çimentonun suda çözünürlüğü düşerek büyük oranda bir jel formuna gelir.Bu nedenle de akıcılık hızla düşer.



Şekil 5.3 Sıcaklık ve zamanın akış tablası test sonuçlarına etkisi,

30°C civarında katılaşma zamanı uzamaktadır. Bu duruma neden olarak 30°C civarında akıcılığın hızla düşmesi verilebilir. Katılaşma zamanındaki değişim viskozite veya akıcılıktaki değişim anlamına gelmez. Buna bağlı olarak malzemenin sertleşmesi 30°C civarında yavaşlar fakat akıcılık, zaman geçtikçe karışma sıcaklığı ile düşmektedir. Bir başka deyişle 30°C sertleşmenin yavaşlamasına karşın, yerleştirmeden önceki işlenebilirlik zamanında düşer.

- Karışma sırasında anormal katılaşma :

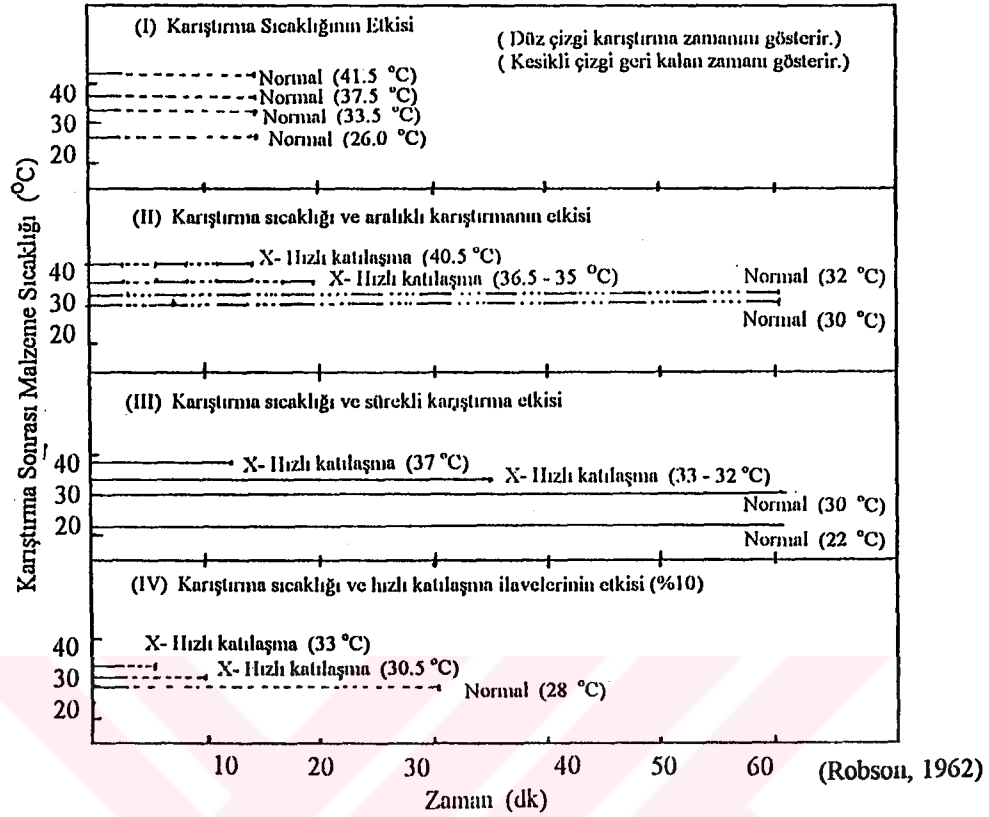


Şekil 5.4'de karışma zamanı ve akıcılık arasındaki ilişki verilmektedir.

Dökülebilir malzemenin akıcılığı önce şekil 5.4'deki gibi yükselir (karışma devam ederken). Bu karakteristik davranış alüminalı çimentonun tipi ve karışma sıcaklığı ile değişir. Bazı alüminalı çimentolarda 10 °C gibi düşük sıcaklıklarda artan akıcılık yaklaşık bir saat boyunca devam eder. Eğer sıcaklık yüksek ise akıcılık kısa bir karışma zamanının ardından düşmeye başlar ve bunu malzemenin hızlı bir şekilde sertleşmesi (pekleşmesi) takip eder. Ekstrem bazı durumlarda ise dökülebilir refrakter karıştırma esnasında çok hızlı bir şekilde katılaşabilir.

Şekil 5.5'de karışma koşulları ve hızlı katılaşma arasındaki ilişkilere ait test sonuçları verilmektedir.

Hızlı katılaşma özellikle yaz aylarında meydana gelir. Bundan dolayı dökülebilir refrakterler direkt güneş ışığına maruz bırakılmamalı, gerekiyorsa bir karıştırıcı içerisinde saklanmalıdır. Karışma sıcaklığı 25 °C'nin altında olmalıdır.



Şekil 5.5'de karışma koşulları ve hızlı katılaşma arasındaki ilişki verilmektedir.

C- Karışma boyunca empüritelerin etkileri :

Karışma boyunca sıcaklık ve karışma zamanının dışında bazı empüritelerde anormal yavaş veya hızlı katılaşmaya neden olabilirler.

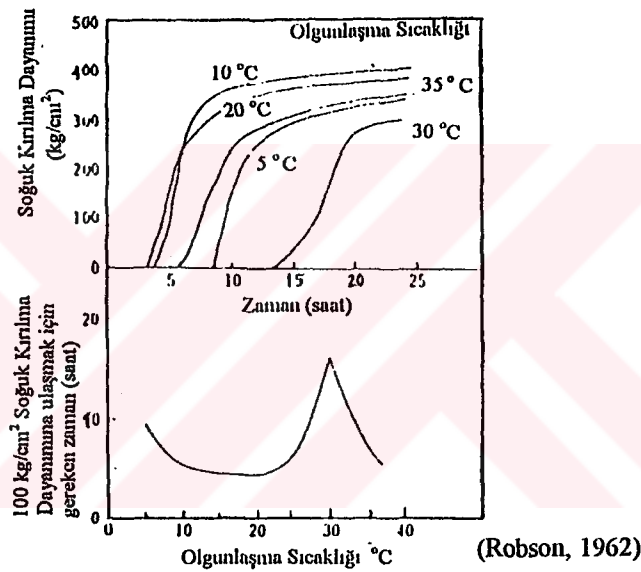
Tablo 5.2'de katkı malzemelerinin alüminalı çimentonun katılaşmasına olan etkisi verilmektedir.

Hızlandırıcılar	Geciktiriciler
Na, K ve Ca hidroksitler,	Mg ve Ba hidroksitler,
Na ve K silikatlar,	Na, K, Ba, Mg ve Ca klorürler,
Seyreltik sülfürikasit,	Sitrik, tartarik gibi tuzlar
Yaklaşık 50.5-1.0 wt sülfat ve nitratlar,	Boraks, kurşun tuzları, fosforik asit tuzu,
Lityum tuzları,	Glikoller, gliserin, şekerler, flor, selüloz,
Trietanolamin gibi organikler,	Kazein (peynir özütü),
Portland çimentosu,	Nişasta.
Hidratt olmuş alüminalı çimento.	

Deniz suyunun katılaşmayı yavaşlattığı bilinmektedir. Empüriteler sadece katılaşma derecesini değil dayanımında etkiler.

Uygulamanın tamamlanmasından sonra ısı devriminin başlaması ile dökülebilir refrakterin dayanımı giderek artar. Dökülebilir refrakterin uygulanmasından tüm kitlenin yeterince bir sertliğe ulaştığı ana kadarki prosese olgunlaşma denmektedir. Olgunlaşma boyunca dayanımda sağlanan gelişim "olgunlaşma dayanımı" olarak bilinir.

İyileşme prosesinde su ile alüminalı çimento arasındaki reaksiyon ve bu periyod boyunca iyileşen dayanıma bağlı olarak hidratların oluşumu "olgunlaşma sıcaklığına" bağlıdır.

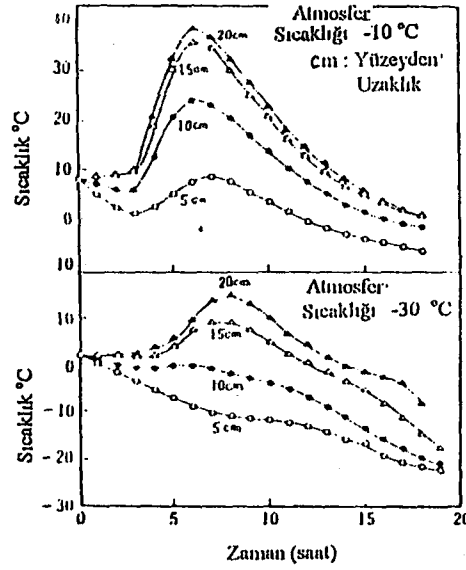


Şekil 5.6'de farklı iyileşme sıcaklıklarındaki dayanımsal gelişme verilmektedir.

D- Donmanın iyileşmeye etkisi :

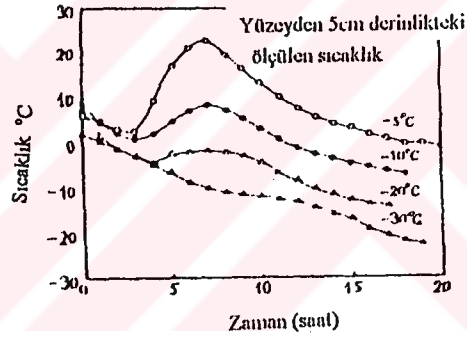
Katılaşma sırasında refrakter beton içerisindeki su donarsa hidratasyon reaksiyonları durur. Buz oluşumuyla kazanılan dayanım, buzun erimesi ile ortadan kalkar. Su donarken hacimce %9 genişir. Bu genişleme, katılaşmış kısmın yapısını bozar, mukavemetini zayıflatır. Dökülebilir refrakterler katılaşma öncesi veya katılaşma sırasında donmaya maruz bırakılmamalıdır.

Eğer dökülebilir refrakter boşaltılmasının hemen ardından donmaya maruz bırakılırsa, atmosferik sıcaklık düşük olmasına karşın kitlenin merkezi ısı olarak yükselme eğilimi gösterir. Atmosferik sıcaklık düştükçe içsel ısıda düşer.



(Mackawa, 1962)

Şekil 5.7'de atmosferik sıcaklıkla dökülebilir refrakterin iç sıcaklığı arasındaki ilişki verilmektedir.



(Mackawa, 1962)

Şekil 5.8'de ise atmosferik sıcaklıktaki değişim ile dökülebilir refrakterin yüzeyine yakın bir hattaki sıcaklık değişimi verilmektedir.

Şekilden görüldüğü üzere yüzeye yakın yerlerde, sıcaklık alüminalı çimentonun ısı oluşumu ile yükselir. -30°C ortam sıcaklığında ise bu iç ısı yükselmez. Dökülebilir refrakter kitlesinin yüzey katmanları atmosferik sıcaklıktaki düşüşle orantılı olarak belli bir kalınlıkta hidrate olamaz. Bu nedenle iyileşme sırasında veya öncesinde dökülebilir refrakterin donmasına izin verilmemelidir.

E- Dökülebilir refrakterin dehidratasyonu :

İyileşme ve sertleşmenin ardından, dehidratasyonda hem hidratasyon reaksiyonlarında kullanılmamış olan ve hem de alüminalı çimento hidratlarının kristalizasyon suyu bünyeden atılır.

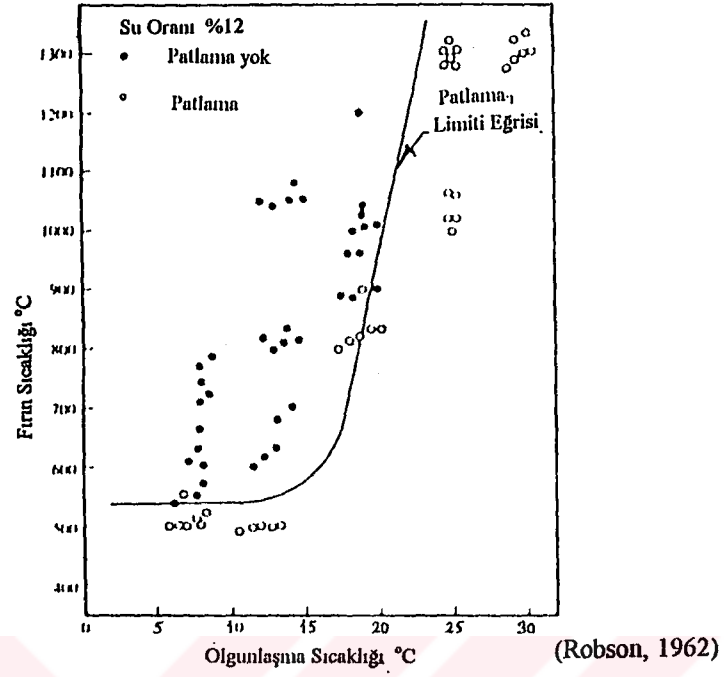
Kristalizasyon suyu hidrat formlarına göre değişkenlik gösterir. Hidrat formlarında iyileşme sıcaklığına göre farklılaşır, CAH_{10} hidratı (büyük oranda kristalizasyon suyu içerir.) kış mevsiminde büyük miktarlarda meydana gelirken, C_3AH_6 (CAH_{10} 'a göre daha az kristalizasyon suyu içerir.) yüksek sıcaklıktaki iyileşmeden sonra meydana gelir.

C_3AH_6 'nin kristalizasyon suyu CAH_{10} 'un yaklaşık yarısı kadardır.

Böylece ilave edilen aynı miktarda su için , sertleşmiş olan dökülebilir refrakterdeki serbest su ve hidratlar iyileşme sıcaklığına göre değişiklik gösterir. İyileşme sıcaklığına göre yapıdaki değişim serbest suyun dehidratasyon mekanizması için karmaşık olacaktır. Fakat bu serbest su kaybı prosesi yavaşlatılmış bir kuruma aşamasına kalıp ve aksesuarların kaldırılmasından hemen sonra geçecektir.

Alüminalı çimento hidratları kristalizasyon suyunu 100 °C ile 550 °C arasında kaybeder. Düşük sıcaklıklarda oluşan CAH_{10} ve/veya C_2AH_8 gibi hidratlar kristalizasyon sularını 100-200 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybederler.

Kuruma boyunca çok hızlı ısınmaya bağlı olarak malzeme kitlesinin içerisindeki ani buhar basıncı yükselmesine paralel, yüzeyde patlamalar meydana gelebilir. Bu patlamalar ve sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 5.9'da açıklanmıştır. (Robson,1962)



Şekil 5.9'da olgunlaşma sıcaklığının patlama limit sıcaklığı üzerine etkisi verilmektedir,

Tablo 5.3'de alüminalı çimento hidratları ve onlara bağlı kristalizasyon suyu miktarları verilmektedir.

Hidratlar	Kristalizasyon suyu (wt. %)
CAH_{10}	53.3
C_2AH_8	40.3
C_3AH_6	28.6
AH_3	34.6

(Robson, 1962)

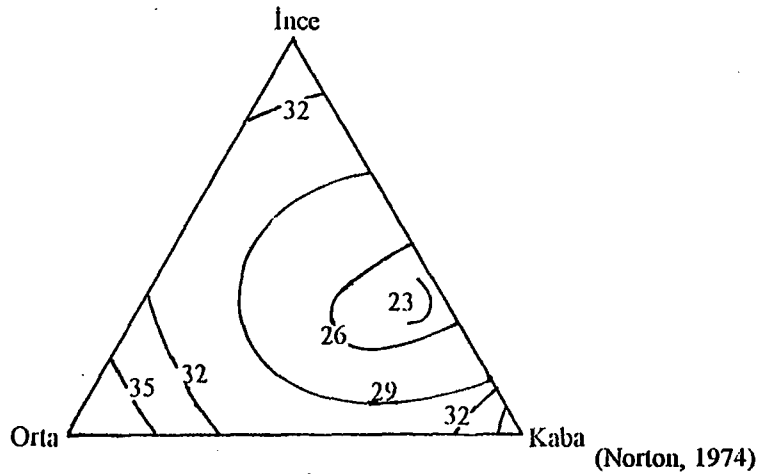
6. YALITKAN DÖKÜLEBİLİR REFRAKTERLERİN YOĞUNLUK VE BUNA BAĞLI DEĞİŞİM GÖSTEREN ISIL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

Yalıtkan dökülebilir refrakter malzemelerin uygulamada sağladıkları avantajların yanında sahip oldukları ısı yalıtım kabiliyetleri üretim maliyeti üzerinde olumlu etki yapmaktadır. Isıl iletkenlik, bu malzemenin ölçümü en zor olan özelliğidir. Bununla birlikte yoğunluk ve buna bağlı olarak gözeneklilik doğrudan ısı iletkenliği etkilemektedir. Konunun daha iyi açıklanabilmesi açısından ikiye ayırıp, yoğunluk ve bu özelliğin etkilendiği faktörler ile bu faktörlerin ısı iletkenlikle ilişkilendirilmesi şeklinde inceleyeceğiz.

6.1 SU ORANI VE GÖZENEKLİLİK

Yalıtkan dökülebilir refrakterlerin hazırlanması ve yerleştirilmesi inşaat betonuna benzemektedir. Burada kum yerine agrega (grog) kullanılır. Perlit en ideal agregadır. Bunun nedeni 800 °C gibi bir kullanım sıcaklığına kadar sağladığı çok iyi ısı yalıtım özelliğidir.

Malzeme hazırlanırken kaba ve ince taneli agregalar uygun oranda yüksek alüminalı çimento ile karıştırılır. Belli bir sınıfa ait agregalar arasında yaklaşık % 45'e yakın boşluk vardır. Bu nedenle farklı boyutlardan uygun bir kombinasyon belirlenmelidir. %20 ince ile %80 kaba tanelinin karıştırıldığı durumda gözenek oranı en aza düşer. Ancak kullanılan agreganın orta büyüklükteki kısmında tüketilebilmesi için üçlü bir karışım tercih edilmelidir.



Şekil 6.1'de Agregat boyutları ve buna bağlı karışım yapısının gözenekliliği verilmiştir.

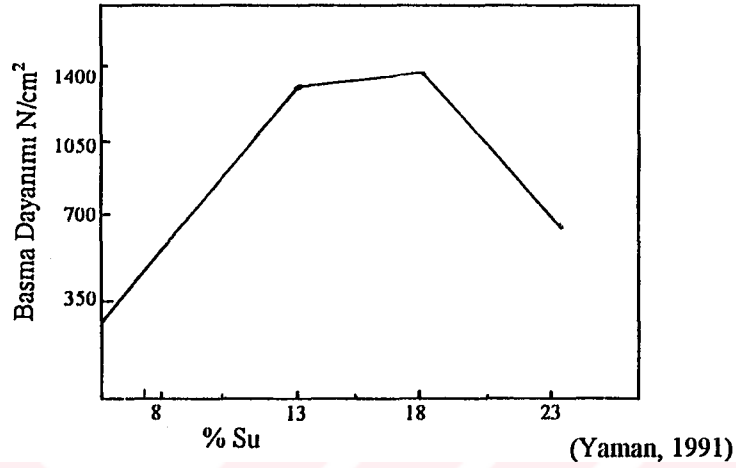
Şekil 6.1'de görüleceği üzere %10 orta, %40 ince ve %50 kaba agregadan oluşan karışım yaklaşık %22 gibi bir gözenekliliğe sahip olmakla birlikte, olabilecek en düşük gözeneklilik oranınıda sergilemektedir. Böylesi yüksek yoğunlukta hazırlanan karışımlarda, azalan gözeneklilikle birlikte, gözenekleri dolduracak alüminalı çimento sarfıda azalacaktır.

Agreganın karıştırma işlemi öncesinde rutubetsiz bir yerde saklanması gerekmektedir. Aksi halde bünyesindeki rutubet nedeni ile karıştırıldığında yüksek alüminalı çimento ile hemen reaksiyona başlar ve işlem öncesi kalitesi bozulur. Bunun yanısıra kullanılan dökülebilir refrakterin kullanım öncesinde tane yapısı kontrol edilmeli, ince ve kaba tanelerin dağılımında anormallik olup olmadığına bakılmalıdır. Böylesi bir heterojen toz dağılımı mazemenin mekanik özelliklerindeki doğrudan etkileyecektir.

Karışımın uygun boyutlu agrega ile hazırlanmasının ardından su ile karıştırma işlemi yapılır. Bu işlem ASTM C401 standardında belirtilen refrakter malzemenin hacimsel kararlılığı ve kimyasal bileşimine göre yapılır. Hazırlanan sulu karışımın kıvamı ASTM C860'a göre Top testi ile değerlendirilir. Uygun miktarda su içeren dökülebilir refrakter kütleyi avucumuzun içerisinde sıkığımızda yırtılmadan parmaklarımızın arasından akmalıdır. Su oranı az ise parmaklarımız arasından çıkan malzemede yırtılma olur, fazla oranda su bulunduğu durumda ise, malzeme sıkmamıza gerek kalmadan kendiliğinden akmaktadır. Su az olduğunda hidrasyon tamamlanamadığından, su fazla olduğunda ise gözenek oranının çok fazla artmasından dolayı dayanım düşer. Bu test standart cihazlarla yapılmalı, önceden belirlenen miktarda su bir defada ilave edilmeli ve yaklaşık beş dakika kadar karıştırma yapılmalıdır. Gereğinden uzun süre yapılan karıştırma heterojen bir yapıya neden olmaktadır.

Su miktarı %6-20 arasında değişmektedir. Bir miktar fazla su akıcılığı sağlamak için istenir. Bu suyun bir kısmı gözenekli yapıda olan agregaların gözeneklerini doldurur. Katı taneleri süspanse halde olduğu bu durumda eğer yapıda gereğinden fazla su bulunursa ağır taneler yani agregalar dibe çökerek ayrılırlar. Fazla su çamurun tepesinde toplanır ve bu olaya "sulanma" adı verilir. Yapıdaki fazla su, taneler arasındaki boşluk oranını arttırarak mukavameti düşürür. Su oranının az olması çok olmasından daha etkili ve risklidir. Şekil 6.2 de de görüldüğü gibi normalden fazla su bölgesine ait eğrinin eğimi, az sulu bölgeye göre daha düşük

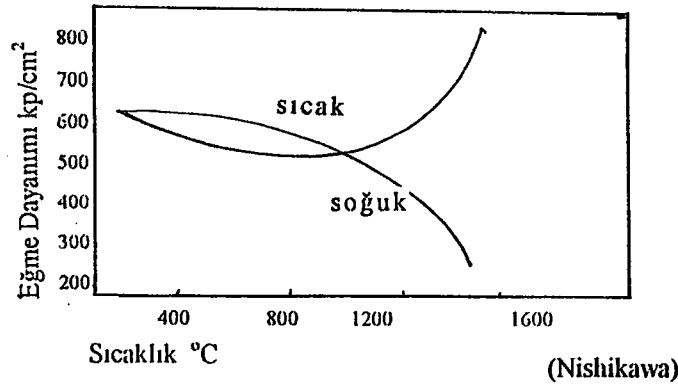
olmuş ve dolayısı ile de uygun olmayan miktarda suyun dayanıma olumsuz etkisinin az su bulunan bölgede daha fazla olduğu ortaya konmuştur.



Şekil 6.2’de yalıtkan dökülebilir refrakterlerde basma dayanımının plastiklik suyuna bağlı değişimi verilmektedir.

Yaz aylarında katılaşma hızının artması sebebiyle dökülebilir refrakterler su ile karıştırıldıktan sonra güneş ışığına direk olarak maruz bırakılmamalıdır. Hızlı katılaşma sırasında oluşan ısı sıcaklığı yükseltir, bu da reaksiyonların hızlanması, beraberinde genleşme çatlama riskinin artmasına yol açmaktadır. Buna engel olabilmek için döküm işleminden sonra refrakter betonun üzerine ıslak bez veya üstübu konur. Böylece oluşan ısı kolayca ortamdan uzaklaştırılır.

Dökülebilir refrakterler kullanıldıkları yerde pişirilirler. İlk ısıtma aynı zamanda pişirme demektir. İlk ısıtma ile kristal bağlı su atılacağından çok yavaş yapılmalıdır. Alışılacağı refrakter malzemelerinin tersine, pişirme sıcaklığının maksimum kullanım sıcaklığının üzerinde olması gerekmektedir. Pişirme sırasında fırın duvarında sıcaklık gradyanı oluşur. Dayanım fırın duvarının orta kısmında dış kısımlara göre biraz daha düşük olacaktır. Belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığında deney yapıldığında, bulunan dayanım değerine soğuk dayanım, sıcakta yapılan deney sonrası bulunan dayanım değerine sıcak dayanım denir. Şekil 6.3’de dökülebilir refrakterlerin sıcak ve soğuk dayanımları verilmektedir.



Şekil 6.3 dökülebilir refrakterde soğuk ve sıcak dayanım karakteristiği

6.2 ISIL İLETKENLİK ÖZELLİĞİ VE BELİRLENMESİ

Yalıtkan dökülebilir (hafif) refrakterlerin ısı iletkenliği yoğunluğa bağlıdır. Porozite perlitte arttırılır. Perlitin gözenekli yapısı ısı yalıtım kabiliyetini arttırırken dayanımı düşürmektedir. Plastiklik suyu perlit oranı ile direk bağlantılıdır. Çünkü artan perlit oranı ile gözeneklilik artacak ve gereken su miktarıda o oranda artacaktır. Plastiklik suyu top testi ile belirlenir.

Yalıtkan dökülebilir refrakterlerin ilk ısıtılması sırasında bünyeden uzaklaşan su ile birlikte malzemenin ısı iletkenliğide değişmektedir. İletkenliği ölçmek için dinamik ve statik ölçme yöntemleri geliştirilmiştir. Statik yöntemde ısı dengeye ulaşıldığı kabul edilerek ,ısı akışı sabit alınır, buna karşılık dinamik yöntemde iletkenlik, zamanla sıcaklığın değişimi kullanılarak belirlenmeye çalışılmaktadır. Farklı kompozisyon ve yoğunluktaki dökülebilir refrakter malzemelerin ısı iletkenlikleri ile hacim yoğunlukları arasında da bir ilişki vardır.(Wallace et al 1968)Ancak eski bir yöntemdir.

Statik metod, enfazla bilinen ısı iletkenlik ölçme metodu ASTM-C201'dir Bu teknikde, numunenin içinden geçen ısıyı ölçmek için muhafaza yüzüklü bir kalorimetre kullanılır. Bu tekniğin zorluğu deney başına gereken zaman, ekipman konstrüksiyonu , numune kesitindeki büyük sıcaklık düşmeleri ve büyük numune boyutudur.

Dinamik metod olarak, sıcak tel yöntemi refrakter malzemenin ısı iletkenliğini ölçmede kullanılan en yaygın yöntemdir.Bu metotta refrakter numunenin içine gömülmüş ısı kaynağı olarak ince bir tel kullanılır.Telden akım geçtiği zaman bir kaydedici yükselen tel sıcaklığını ölçer. Sıcak tel metodunun ilk avantajı, uygulama kolaylığı ve operasyon hızıdır.(Y.T.Chien, et al 1982). Diğer bir

avantajı tel ısındığı zaman oluşan küçük sıcaklık farklarıdır. Tel boyunca ölçme yapıldığında daha hassas değerlendirme yapılabilir. (G.D. Morrow, 1979)(G.R. Angell, 1980)

Hesaplama tekniği olarak sıcak ve soğuk yüzey sıcaklıklarının ölçülmesi esasına dayanan sayısız ısı iletkenlik hesaplama metodu vardır. En güvenli metod, hem konveksiyonla hemde radyasyon film katsayısı ile kaybolan ısıyı belirleyebilmektedirler. Bu metod denge koşullarında, refrakter duvarı içinden geçen ısının soğuk yüzeyden konveksiyonla ve radyasyonla kaçan ısıya eşit olduğunu kabul etmektedir.

(Crowley, et al 1988)



6.3 ULTRASONİK YÖNTEMLE GÖZENEKLİLİK VE BUNA BAĞLI ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

İnsan kulağı 20Hz-20kHz arasındaki frekansları işitebilmektedir. 20kHz'den daha yüksek frekanslı dalgalara ultrasonik dalga denir. Ultrasonik dalgalar genellikle piyezoelektrik malzemelerle üretilir. Bu malzemeler elektrik akımı uygulandığında fiziksel boyut değişimi gösterirler.(Avner,S.H.,1974)

Ultrasonik dalga ile beton veya ahşap gibi heterojen malzemelerin muayenesinde 20-250 kHz frekanslar kullanılır. Beton muayenesinde 54 kHz, refrakter muayenesinde 150 kHz ve metal muayenesinde 0.5-10 Mhz frekans değerleri kullanılmaktadır.Ultrasonik dalganın frekansı arttıkça daha kolay demet haline gelebilir ve daha küçük hatalar saptanabilir. (Bargel,H.J.,et al 1985)

Ultrasonik dalganın hareketi doğrultusunda 1 mikrometre boşluk olsa dalga o boşluğu göremez ve geri döner. Tek proba çalışan aletlerde bu tip hataların yüzeyden uzaklığı ve büyüklüğü hakkında bilgi edinilebilir. Ultrasonik dalga yüzeyden gönderilir ve bu pik osiloskop ekranında görülür. Daha sonra, arka yüzeyden yansıyan dalga proba geri döndüğünde arka yüzey piki ekranda görülür. Bu iki pik ayar düğmesi ile birbirine yaklaştırılabilir veya uzaklaştırılabilir. İki pik arasındaki mesafe parça kalınlığını gösterecek şekilde ayarlanabilir. Seramik ve refrakter malzemelerde yapıdaki gözenekler büyük olduğu için düşük frekans kullanmak zorunluluğu vardır. Ultrasonik dalganın bir ortamda yayılma hızı o ortamın yoğunluğuna ve elastik özelliklerine bağlıdır.Ultrasonik hız frekanstan etkilenmez fakat dalgaboyu ile frekans ters orantılıdır. Bu nedenle ultrasonik hız genellikle malzemelerin özelliklerine bağlıdır ve bu hızın ölçülmesi malzeme hakkında bilgi sahibi olmamıza olanak sağlar.

Ultrasonik yöntemle refrakter mazemenin muayenesinde problemlerin üzerine vazalin sürülür. Refrakterlerin tahribatsız muayenesinde 2 yöntem vardır. Rezonans yöntemi ve ultrasonik hız ölçme yöntemidir. Malzeme kalitesi ve yapının homojenliği ile ilgili bilgi verebilen bir yöntemdir.Ultrasonik hız ile eğme veya basma dayanımı arasında ilişki kurulabilmektedir.

Bu tip inceleme imalat sırasında kalite kontrolünde, proses kontrolünde, tesislerin yerinde incelenmesi ve hizmet sırasında oluşabilen çatlamların kontrolünde kullanılır.

Ultrasonik dalgalar katıların içinde doğrusal olarak yayılır, metrelerce yol katetseler bile çok az zayıflarlar. Seramik ve refrakter malzemelerde, ultrasonik hızın ölçümü ile bilgi edinilebilmektedir. Şekillendirilmiş refrakter malzemesinin yapısında ki gözenekliliğin tespiti için ultrasonik yöntemin çabuk ve güvenilir bir yöntem olduğu ispatlanmıştır.

Refrakter kalitelerinin ve maliyetlerinin giderek artmasından tahmin edileceği gibi gelecek yıllarda ultrasonik hız ölçümü ile kalite kontrolünün önemi artacaktır. Burada etkin zaman ve maliyet çok büyük önem taşımaktadır. Tahribatsız ve tahribatlı deneyler arasında kurulacak ilişkinin genele uyarlanması ile önemli bir veri tabanı oluşturulabilecektir.



7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, farklı oranlarda çimento - perlit karışımı içeren yalıtkan dökülebilir refrakter malzemelerin ısı yalıtım güçleri ve basma dayanımları ile yoğunlukları arasındaki ilişki incelenmiştir. Bünyede ki çimento - perlit karışım oranından direkt etkilenen yoğunluk özelliğinden yararlanılarak fırın astarlanması işlemi için malzeme seçiminde ekonomik çözümler saptanmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmada 150 kHz frekansta çalışan ultrasonik bir ölçüm cihazı ve MOHR & FEDERHAFF marka çekme-basma makinası kullanılmıştır.

7.1 Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmada 5 farklı çimento - perlit karışım oranında hazırlanmış yalıtkan dökülebilir refrakter malzemeler kullanılmıştır. Malzemeler en düşük yoğunluklu olandan başlamak üzere 1 - 3 - 5 - 7 - 9 şeklinde kodlanmışlardır. 1 No'lu numuneye ait kimyasal analiz aşağıda verilmektedir. 1 nolu numunedeki çimentonun 3 katı çimento ile 3 nolu numune hazırlanmış, 5 katı çimento ile 5 ve bu şekilde devam edilerek, 9 katı çimento ile 9 no'lu numune hazırlanmıştır. Malzemeler için ayırdedici özellik olarak yoğunlukları kullanılacaktır.

1 no'lu numunenin analizi:

$Al_2O_3 + TiO_2$ (% 11.4), SiO_2 (%59.6), Fe_2O_3 (%2.5),
CaO (%25), Alkaliler (%1.5)

7.2 Yoğunlukların Belirlenmesi

İlk aşamada yaklaşık küp formunda hazırlanmış olan numunelerin 3 boyutlarının ölçümleri yapılarak hacimleri bulunmuştur. Elektronik bir terazi yardımı ile herbir numune için bulunan ağırlık değerleri aşağıdaki formülde yerine konularak yoğunlukların belirlenmesini sağlamıştır.

$$G/V = g$$

G: Ağırlık (gr)

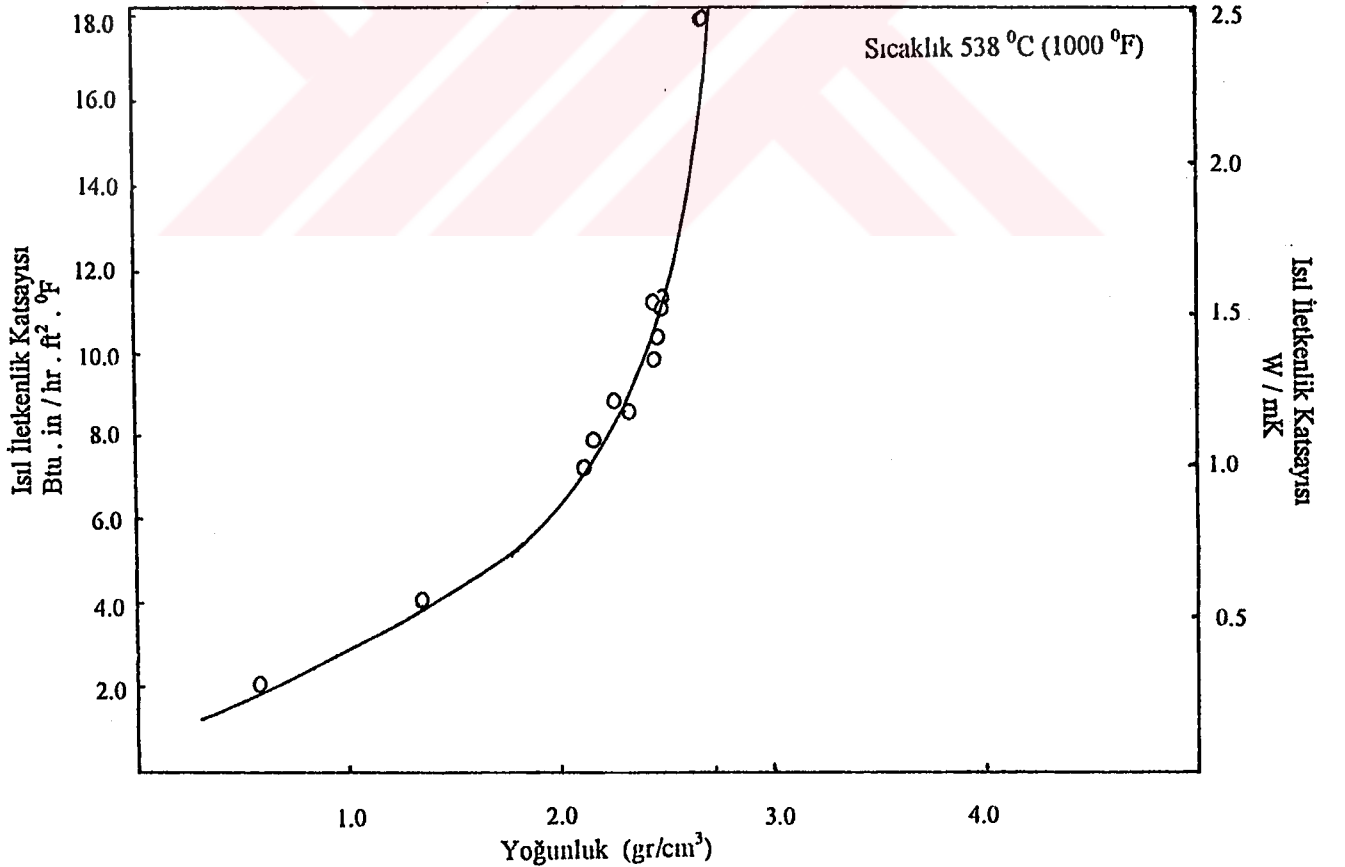
V: Hacim (cm^3)

g: Yoğunluk (gr/cm^3)

Numune	1	3	5	7	9
g (gr/cm^3)	0.45	0.65	0.88	1.10	1.35

7.3 Isıl İletkenlik Katsayısının Belirlenmesi

Karşılaştırmalı metod (comparative method) kullanılarak çizilmiş, ısı iletkenlik ve yoğunluk arasındaki ilişkinin verildiği grafik (şekil 7.1) baz alındı. Bu grafikte yoğunluğun yaklaşık 1.5 olduğu noktaya kadar ki kısmın doğrusal olduğu kabul edilmektedir. Grafik üzerinde belli yoğunluk değerleri ve bu noktaların 0 (sıfır) başlangıç noktasına olan uzaklıkları kullanılarak elde edilen doğru orantı denklemi ile numunelerimize ait yoğunluk değerlerinin grafikte gelecekleri noktalar milimetre şeklinde ifade edilebilir hale getirildi. 1 no'lu numuneyi ele alacak olursak $g=0.45 \text{ gr/cm}^3$ noktası x ekseninde yerine konulduktan sonra bu noktadan eğriye dik çıkıldı. Dikmenin eğriyi kestiği noktaya grafiğin sağ tarafındaki skala üzerinde karşılık gelen k ısı iletkenlik katsayısının (W/mK) bulunması için ise, bu skalanın uzunluğu ile üzerindeki ısı iletkenlik değeri dilimleri ve numunemize ait dikmenin uzunluğu arasında doğru orantı kuruldu. Böylece dikmenin eğriyi kestiği noktanın skala üzerinde karşılık geleceği değer belirlenmiş oldu.



(Crowley, et al 1988)

Şekil 7.1 Karşılaştırmalı metoda göre ısı iletkenlik - yoğunluk ilişkisi grafiği

1 no'lu numuneye ait k_1 ısı iletkenlik ve 9 no'lu numuneye ait k_9 ısı iletkenlik değerleri bu şekilde tespit edilmiştir. Daha sonra bu iki değer yardımı ile aşağıdaki iki doğru denklemi kurulmuştur. Buradan ıkarılan m ve n sabitleri yardımı ile diğer $k_3 - k_5$ ve k_7 ısı iletkenlik sabitleri belirlenmiştir.

Genel doğru denklemi : $k = m \times g + n$

$$k_1 = 0.229 \text{ W/mK}$$

$$0.229 = m \times 0.45 + n$$

$$k_9 = 0.520 \text{ W/mK}$$

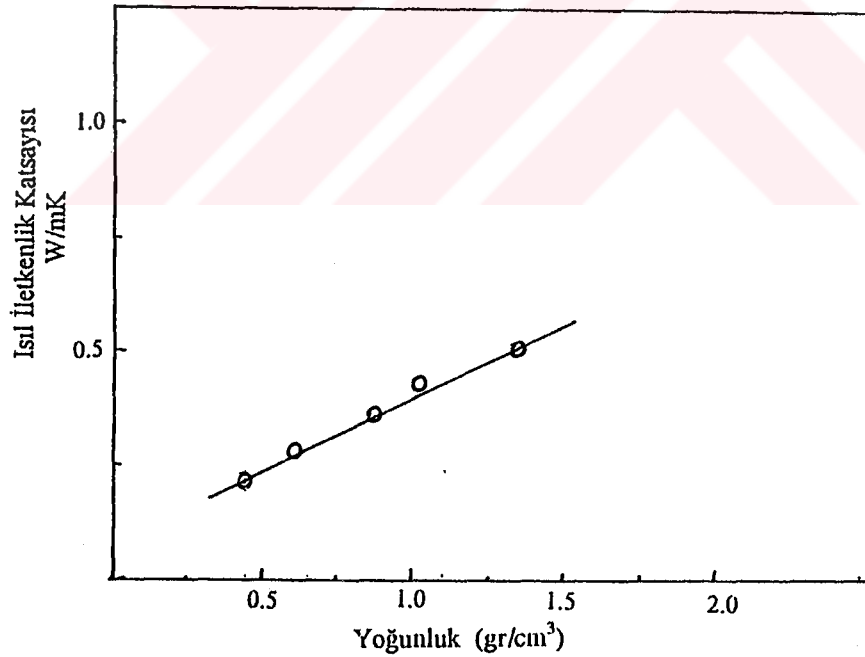
$$0.520 = m \times 1.35 + n$$

Bu iki doğru denklemden $m=0.323$ ve $n=0.083$ olarak bulunur. m ve n değerleri kullanılarak diğer yoğunluklardaki numunelerinde k değerleri aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

$$k_3 = 0.293 \text{ W/mK}$$

$$k_5 = 0.367 \text{ W/mK}$$

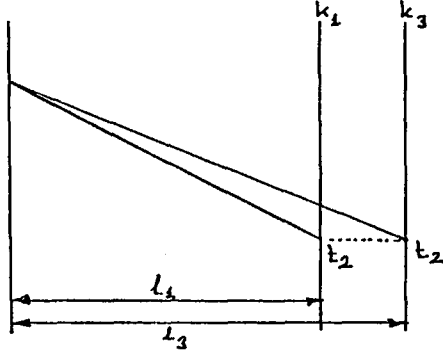
$$k_7 = 0.438 \text{ W/mK}$$



şekil 7.2'de yoğunluk ile ısı iletkenlik arasındaki doğrusal ilişki verilmektedir.

Farklı yoğunlukta ve farklı yalıtım gücündeki 1 - 3 - 5 - 7 ve 9 no'lu dökülebilir refrakter malzeme kullanılarak imal edilecek fırın duvarında aynı ısı yalıtımının

sağlanabilmesi için gereken duvar kalınlığının incelenmesi yapıldı. Astarın iç ve dış yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkının aynı olduğunu düşünürsek (Δt), farklı ısı iletim katsayısı değerlerine göre l duvar kalınlığındaki değişim oransal olarak belirlenmiştir.



$$k_1 < k_3$$

$$l_1 < l_3$$

$$q_1 = \frac{k_1 \cdot (t_1 - t_2)}{l_1}$$

$$q_3 = \frac{k_3 \cdot (t_1 - t_2)}{l_3}$$

$$k_1 / l_1 = k_3 / l_3$$

$$l_3 = 1.28 l_1$$

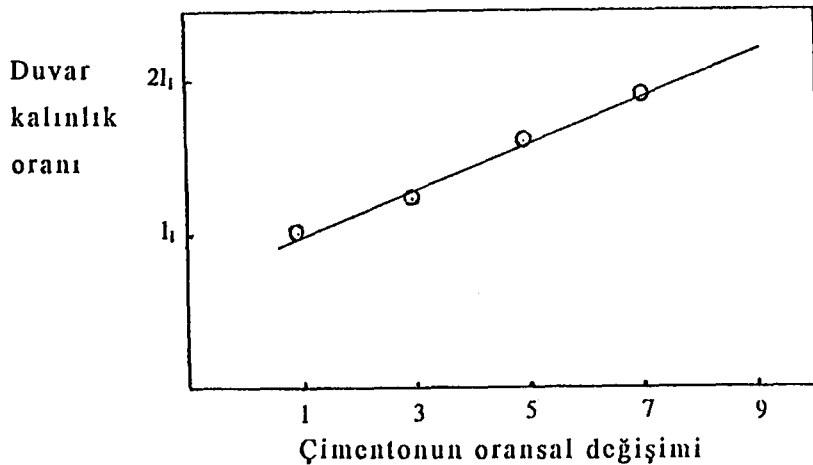
Diğer numuneler için de 1 no'lu numune ile aynı ısı yalıtım gücüne ulaşılabilecek duvar kalınlığı oranları hesaplandığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır.

$$l_5 = 1.60 l_1$$

$$l_7 = 1.91 l_1$$

$$l_9 = 2.27 l_1$$

Numunelerdeki çimento oransal değişiminin ısı iletkenlik katsayısına etkisi ve bununla aynı ısı yalıtım kabiliyeti için nasıl bir duvar kalınlığını ön gördüğü bu şekilde gösterilmiş oldu.



Şekil 7.3 Çimentonun oransal değişimi ile duvar kalınlık oranı arasındaki ilişki

7.4 Ultrasonik muayene

150 kHz frekansta çalışan ultrasonik ölçüm cihazı kullanılarak numunelerin muayenesi yapıldı. Ultrasonik dalganın bir ortamda yayılma hızı o ortamın yoğunluğuna ve elastik özelliklerine bağlıdır.(C.N.S. Electronics firma kataloğu) Bu nedenle ultrasonik hızın ölçülmesi malzemenin özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Numunelerin karşılıklı iki yüzeyinden yapılan ölçüm ve bu iki yüzey arasındaki mesafe (cm) kullanılarak V (m/sn) hızı belirlendi. Bu hız ile numunelerin bünyelerindeki çimentonun oransal değişimi arasındaki ilişki grafiğe aktarıldı. En yüksek hızı yoğunluğun en yüksek yani gözenekliliğin en düşük olduğu 9 no'lu yapıda ulaşıldı.

$$l / t = V$$

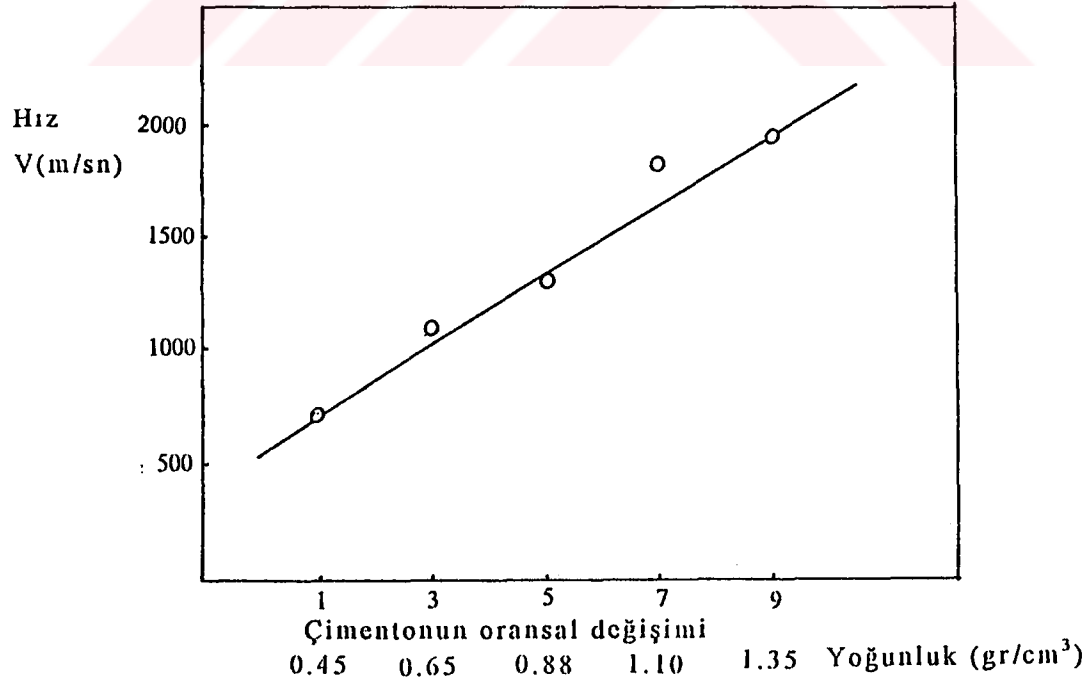
l = iki yüzey arası uzaklık (m)

t = zaman (sn)

V= hız (m/sn)

Yapılan hesaplama sonucu bulunan, numunelere ait V hız değerleri aşağıda verilmektedir.

$V_1 = 729$ $V_3 = 1100$ $V_5 = 1318$ $V_7 = 1854$ $V_9 = 1985$ (m/sn)

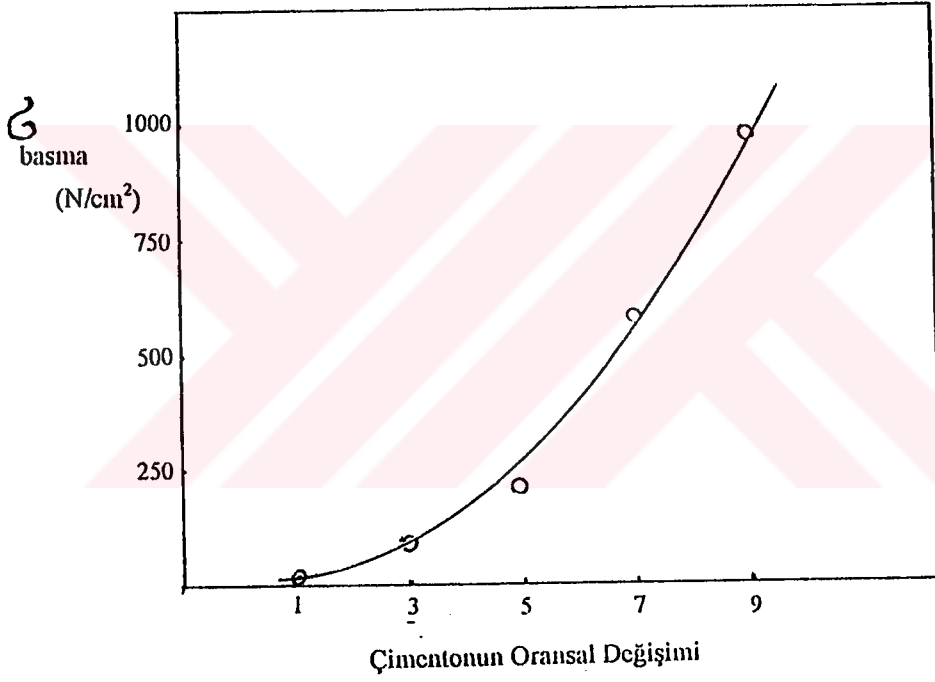


Şekil 7.4 Çimentonun oransal değişimi ve buna ait yoğunluk değerlerinin ultrasonik dalga geçiş hızı ile ilişkisi

7.5 Basma dayanımlarının belirlenmesi

MOHR & FEDERHAFF marka çekme - basma makinasında basma deneyi yapılmıştır. Deney sonucunda artan yoğunlukla basma dayanımının arttığı gözlenmiştir. Yoğunluğun artıp gözenekliliğin düşmesi ile birlikte basma dayanımındaki eğrisel artış aşağıdaki grafikte verilmektedir. Cihazdan okunan değerler, numunenin basma yüzeyi alanına bölünmesi ile elde ettiğimiz basma dayanımı değerleri tabloda belirtilmektedir.

Numune	1	3	5	7	9
Basma	20	102	220	588	984
Dayanımı N/cm^2					



Şekil 7.5 Çimentonun oransal değişiminin basma dayanımına etkisi

7.6 Maliyet

Öncelikle deneyde kullanılan malzemelerimizin herbirinin fiyatları ton/TL olarak aşağıda belirtilmiştir.

Numuneler	1	3	5	7	9
Fiyat Ton/TL	85	80	75	70	65
(Milyon)					

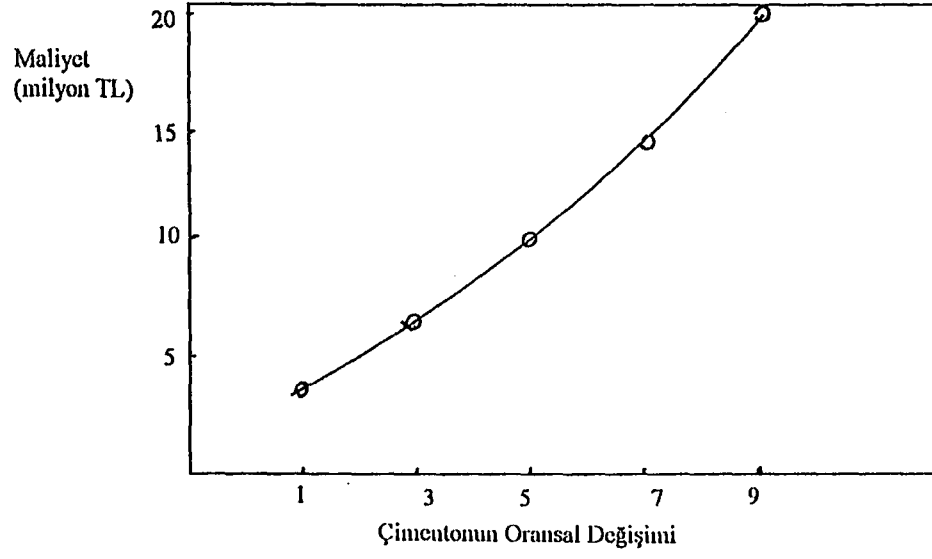
1 No'lu 0.45gr/cm^3 yoğunluklu malzemeden imal edilmiş bir fırında, fırın iç sıcaklığı 820°C ve ortam sıcaklığı 20°C olduğunda, 10 cm'lik bir duvar kalınlığı ekonomik bir ısı yalıtımını sağlamaktadır. Aynı ısı yalıtım gücünün sağlanması koşulu ile diğer yoğunluk kademelerindeki malzemelerimiz kullanılarak imal edilen fırın duvar kalınlıkları ve dolayısıyla malzeme ağırlıkları aşağıda ki tabloda verilmektedir. Sarf edilecek duvar malzemesi ağırlığına bağlı olarak bulunan refrakter maliyeti de son satırda verilmiştir.

Tablo 7.1 Aynı ısı yalıtım gücü için gerekli malzeme miktarının maliyet analizi

	Numune No.									
	1		3		5		7		9	
Duvar kalınlığı (cm)	1 ₁	10	1.281 ₁	12.8	1.61 ₁	16	1.911 ₁	19.1	2.271 ₁	22.7
Duvar Ağırlığı (kg) g _n (100x100x1 _n)		45		83.2		140.8		210		306.45
Maliyet (TL) Birim Fiyat x Ağırlık		3,825,000		6,656,000		10,560,000		14,700,000		19,919,250

Tabloda ki değerleri kullanarak elde edeceğimiz grafik şekil 7.6 de verilmiştir.

Birim fiyatlarda ki 5'er milyonluk avantaja karşın yoğunluğun artması aynı ısı yalıtımı için gerekli refrakter malzemesinin maliyetinde ki yüksek artış düşük yoğunluklu malzemeyi yüksek birim fiyatına karşın çok daha ucuz bir çözüm olarak karşımıza çıkarmaktadır.



Şekil 7.6 Çimentonun oransal değişiminin malzeme maliyetine etkisi

SONUÇLAR

Yalıtkan dökülebilir refrakter malzemenin birim fiyatı yoğunluğa bağlı olarak 5'er milyon TL düşmektedir. Buna karşın duvar maliyeti, yoğunluk arttıkça yükselmektedir. Kısaca, birim fiyatı pahalı olan yalıtkan refrakter malzeme daha ekonomik bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek maliyetli olan dökülebilir refrakter malzeme daha ağır ve hacimce daha büyüktür.

Malzemenin yoğunluğunun artması ile ısı iletkenlik katsayısıda artmaktadır. Yoğunluk ile ısı iletkenlik katsayısı arasında doğrusal bir ilişki vardır.

Basma dayanıma yoğunlukla birlikte eğrisel bir artış göstermektedir.

Basma dayanımı ile ultrasonik hız arasında doğrusal ilişki kurulamamıştır. Ancak genel olarak doğrusal ilişki olmadığını söylemek olanaksızdır. Kesin bir karara varabilmek için daha fazla sayıda numune ile deney yapmak gerekmektedir. Bu ilişkiden yararlanarak yeni dökülmüş yalıtkan dökülebilir refrakterlerin dayanımı belirlenebilir. Böylesi bir kriter gözönüne alınarak da malzemenin üretim aşamasındaki işlemlerin kalitesinin kontrolü yapılabilir. Kısa zamanda malzeme ile ilgili önemli bir özelliği ortaya çıkarması açısından bu ilişki yararlı olacaktır. Belli bir uygulama için karakteristik ultrasonik hız değerleri belirlenirse daha sonra aynı tip bir uygulamada o işin öngörülen şartlara uygun olarak yapıp yapılmadığı ultrasonik yöntemle kontrol edilebilir. Ultrasonik hızda ki değişimler, muayenesi yapılan refrakter malzeme kalitesinin değiştiğine işaret edecektir.

Yalıtkan dökülebilir refrakter malzemedede ultrasonik olarak yapılacak böylesi bir kontrol, malzemenin o an ki dayanım özellikleri ile ilgili fikir vereceği için fırının devreye alınmasından önce önemli bir karar parametresi olacaktır. Gerekli görüldüğü takdirde fırın astarı değiştirilecek ya da kullanıma devam edilmesi kararı verilecektir.

Ultrasonik hız yoğunluğa bağlı olarak doğrusal artış göstermektedir.

Ultrasonik hız ölçülerek yoğunluk tayini yapılabilir. Yoğunluğun istenilen değerde olup olmadığı tespit edilebilir. Üretim aşamasında böylesi bir bilgi değerlendirilerek gerekli önlem alınabilir.

Özellikle kalite kontrol amaçlı olarak ultrasonik hız ölçüm sonuçları değerlendirilebilir. Ultrasonik yöntemin getirdiği çabukluk sayesinde işletmelerde birçok noktada kontrol kolaylaşacak, malzeme ve servis koşullarına uygunluğu tartışılarak kullanımına ait kararlar daha süratli verilebilecektir.



KAYNAKLAR

- 1- ANGELL, G.R., Oct 3, 1980, "Thermal Conductivity of Refractories by an Automated Hot Wire Technique" presented at the American Cer. Soc. Refractories Division Meeting, Bedford, PA.
- 2- AVNER, S.H., 1974, Hill Book Company, Introduction to Physical Metallurgy,
- 3- BARGEL, H.J., SCHULZE, G., GÜLEÇ, ARAN, A., 1985, Malzeme Bilgisi Tübitak
- 4- CHIEN, Y.T., LEE, T.F. and KO Y.C., 1982, Am. Ceram. Soc. Bull. "Thermal Conductivity of Fireclay and High Alumina Refractory Brick", Vol 61 (7) 718-24
- 5- CROWLEY, Michael S. and YOUNG, Jack S., 1988, Amoco Corp., Research Dept., "Thermal Conductivity of Monolithic Refractories, Naperville, IL 60566
- 6- GÖKTAŞ, Abdurrahman, Etibank Bülteni, 1981 Ocak, "Perlit" Sayı: 28, S:5-30
- 7- HALLSTEDT, Bengt, 1990, Division of Physical Metallurgy, Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm, Sweden, Journal of the American Ceramic Society, Vol.73 No 1.
- 8- MACKAWA & IMAI, 1972, Concrete Library, 35.
- 9- MORROW, G.D., 1979, Am. Ceram. Soc. Bull., 58 (7) 687-90, "Improved Hot Wire Thermal Conductivity Technique",
- 10- NISHIKAWA, "Technology of Monolithic Refractories", Plibrico Japan Co. Ltd.
- 11- NEVILLE, A.M. 1981, "Properties of Concrete", The English Language Book, Society and Pitman Publishing, 3. baskı
- 12- NORTON, F.H., "Elements of Ceramics", 1974, Addison-Wesley Publishing.

- 13- PARKER, K.M.; SHARP, J.H. ,1982, University of Sheffield, "Refractory Calcium Aluminate Cements".
- 14- C.N.S. Electronics Ltd. Firma katalogu, "Portable Ultrasonic Nondestructive Digital Indicating tester (PUNDIT)
- 15- ROBSON, T.D., 1962, "High Alumina Cements and Concretes", Contractors Recordly Ltd., Londra.
- 16- SEN,Yuan, Am. Ceram. Soc. Bull. Sep.1995,"Self-Flowing Castables" Vol.74,No.9
- 17- ŞAHİN, Fügen, Etibank Bülteni, 1982 Ağustos, "Perlit Nedir?", Sayı: 41
- 18- WALLACE W. RICHARD, and CRISS G.H. Haribson -Walker Refractories Co.1968, Garber Researcher Center, Pittsburg, Pa."Thermal Conduitivity of Castable Refractories in Relation to Bulk Density"
- 19- YAMAN, Cemalettin, Metal Dünyası,1994 Haziran, Yıl:2, Sayı: 14
- 20- YAMAN, C; TOPUZ, A.,Metalurji Dergisi, 1991,"Yerli Olarak Üretilen Dökülebilir Refrakterlerin Özelliklerini Etkileyen Parametreler", Şubat-Nisan Sayı 72-73