

## Porselen Üretim Fırınlarında Kullanılan Refrakter Bileşenlerinin Alternatif Hammaddelerden Üretilmesi Ve Karakterizasyonu

Ramazan YILMAZ<sup>1</sup>, Musa H. GÜRBÜZ<sup>1</sup>, Yavuz ÇİÇEK<sup>1</sup>, Selçuk ÖZKAN<sup>1</sup>, Hasan GÖÇMEZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Güral Porselen ve Vitrifiye Araştırma ve Geliştirme Merkezi, Kütahya.

<sup>2</sup>Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya.

e-posta: [ryilmaz@guralporselen.com.tr](mailto:ryilmaz@guralporselen.com.tr)

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

### Öz

Refrakterler, yüksek sıcaklıklarda termal ve mekanik gerilmelere, yüksek basınç ve sıcaklıktaki gazların etkilerine ve korozyona karşı dayanım gösteren, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler olarak bilinmektedirler. Bu tür malzemeler; metal, seramik ve cam üretimlerinde, fırın içlerinde, ısıtma plakalarında ve ergitme potalarında kullanım alanına sahiptir. Seramik üretim fırınlarında, plaka, kaset, taşıyıcı kolon ve fırın kaplama malzemesi olarak kordiyerit, mullit, kordiyerit-mullit, alümina ve silikon karbür gibi refrakter malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Porselen üretiminde, genellikle fırınlarında kullanılan ve zamanla aşınan bu malzemeler yüksek maliyetli ve genellikle ithal olduğundan, alternatif hammaddelerle üretimi oldukça önemlidir. Saf kordiyerit seramiklerin üretimine dair çalışmalar vardır. Fakat genellikle kordiyerit ile birlikte düşük miktarlarda müllit, korund, spinel, forsterit ve kristobalit fazlarına da rastlanmaktadır. Bu çalışmanın amacı, yeni hammaddeleri kullanarak yüksek saflıkta ve endüstriyel ölçekteki kordiyerit seramiklerin spesifik özelliklerine sahip, porselen fabrikalarındaki fırınlarında kullanılan refrakter-fırın malzemeleri üretmektir. Bu malzemeyi üretirken, orijinal malzeme ile karşılaştırma amaçlı; XRF kimyasal analizleri, XRD faz analizleri ve termal analizlerinin yanı sıra, mukavemet, deformasyon gibi fiziksel analizleri de yapılmıştır. Kompozisyonun karıştırılmasında mekanik yöntemler kullanılacak ve şekillendirme işlemi için döküm yöntemi kullanılmıştır. Alternatif hammaddelerden üretilecek ideal kompozisyonun bulunması için bu çalışmada 2 reçete optimizasyonu yapılmıştır.

### Anahtar kelimeler

Refrakter, kordiyerit, pişme mukavemeti, pişme küçülmesi, su emme..

## The production and characterization of refractory components obtained from alternative raw materials

### Abstract

Refractories are known as materials with high melting temperature, resistant to thermal and mechanical stresses at high temperatures, the effects of gases at high pressure and temperature, and corrosion. They are usually used in the metal, ceramic and glass production furnace parts. Indeed, refractory materials such as cordierite, mullite, cordierite-mullite, alumina and silicon carbide are widely used in ceramic production furnaces as plates, cassettes, carrier columns and furnace coating materials. In porcelain production, these materials, which are generally used in kilns and which are worn over time, are costly and usually imported, so production with alternative raw materials is crucial. There are many studies on these materials obtained from cordierite based materials in the literature. The aim of this study is to produce refractory furnace materials used in furnaces in porcelain factories with specific properties of high purity and industrial scale cordierite ceramics by using new raw materials. To compare commercial products vs produced ones, XRF, XRD and thermal analyses will be

### Keywords

Refractory, cordierite, fired strength, fired shrinkage, water absorption.

conducted as well as three point bending, deformation and thermal shock resistance tests. Targeted powders composition will be mixed mechanically and prepared for the forming methods such as pressing and slip casting. New composition formulation will be optimized to find the ideal composition of furnace materials produced from alternative raw materials.

## 1. Giriş

Yüksek sıcaklık süreçlerinde, destek ve koruyucu malzeme olarak kullanılan fırın destek parçaları (Kiln Furniture) çok geniş refrakter ürünleri kapsamaktadır. Plaka, kaset ve taşıyıcı kolonlar gibi fırın destek parçalarının, seramik, metal, cam ve kompozit üretim fırınlarında kullanımı bulunmaktadır. Düşük termal genişleme katsayısı ve termal iletkenliğe sahip olan kordiyerit ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) çok hızlı ısıtma ve soğutma şartlarında, mükemmel termal şok direnci gösterdiğinden en çok araştırılan seramiklerden birisidir. Kordiyerit seramikleri yüksek termal şok direnci, yüksek sıcaklıkta termal ve kimyasal kararlılık, düşük termal genişleme katsayısı ve düşük maliyetli üretim kordiyeriti daha çok tercih edilir duruma getirmiştir. Genellikle kordiyerit-mullitden yapılan fırın destek parçaları  $1350^\circ\text{C}$  ye kadar kararlılığını korumaktadır. Bu sıcaklıkların üstündeki uygulamalarda silikon karbür veya alümina tercih edilmektedir.  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  üçlü oksit faz diyagramı içinde kaolin, kil, kuvars, dolomit, magnezit, kireç taşı gibi hammaddeleri kullanarak farklı oranlarda kordiyerit-mullit refrakterleri elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada kil, kaolen, feldspat, talk, alumina gibi doğal hammaddeler kullanarak yüksek saflıkta ve endüstriyel ölçekteki kordiyerit seramiklerin özelliklerine sahip, porselen ve seramik fabrikalarında fırınlarda kullanılan refrakter fırın malzemeleri üretmek amaçlanmaktadır.

Porselen fırınlarında öncelikle kullanılan plaka ve taşıyıcı ayaklarda kullanılabilecek masse denemelerinde porselen üretiminde kullanılan mevcut hammaddelerden de kullanılması önceliğine göre çalışma yapılmıştır. Kullanılan Kaolen-kuvars-alümina-Talk ve G-13 kili mevcut hammaddelerken , deneysel çalışmalar için

dışarıdan Magzenyumoksit içerikli E43 kil getirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Kil,kuvars,kaolen,talk ve alumina gibi doğal hammaddeler kullanarak yapılan deneysel çalışmaların; XRF kimyasal analizleri, XRD faz analizi, mukavemet, deformasyon, % küçülme, porozite ve % su emme gibi fiziksel analizleri yapılmıştır. Kompozisyonun karıştırılmasında mekanik yöntemler ile şekillendirme işlemi için döküm yöntemi kullanılmıştır. Alternatif hammaddelerden üretilen ideal kompozisyonun bulunması için yeni reçete optimizasyonu yapılmıştır.

Başlangıç olarak iki farklı reçete çalışması yapılmıştır. İlk reçete (R-1) ağırlıkça % 45 kaolen , %25 MgO içerikli kil, %20 alümina ve % 5 kuvars kullanılmıştır. İkinci reçete (R-2) de ise ağırlıkça %28 alümina, % 30 talk, % 37 kil ve % 5 kuvars kullanılmıştır. R-1 ve R-2 denemelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonları Çizelge 1. de görülmektedir.

**Çizelge 1.** Kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonları

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	A.Z.	TOPLAM
E-43 Kil	6,70	1,00	0,65	1,60	43,50	0,30	-	46,10	99,85
G-13 Kil	56,78	26,70	1,20	0,10	0,25	1,82	0,70	12,35	99,99
G-22 Kaolin	63,50	22,80	0,90	0,60	0,80	4,20	-	7,18	99,98
Talk	35,27	0,30	0,22	12,60	28,50	-	-	23,10	99,99
Kuvars	98,90	0,45	0,05	-	-	-	-	0,20	99,6
Alümina	-	99,85	-	-	-	-	-	0,10	99,95

R-1 ve R-2 reçete kombinasyonları % bileşimleri Çizelge 2. de verilmiştir.

**Çizelge 2.** R-1 ve R-2 reçete kombinasyonları

	Kuvars (%)	Kaolin (%)	Kil (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Talk (%)	Toplam (%)
R-1	5,00	45,00	25,00	25,00	-	100,00
R-2	5,00	-	37,00	28,00	30,00	100,00

Ağırlıkça yukarıdaki yüzdelerde hazırlanan karışımlar alümina bilyeli değirmenlerde öğütülerek 200 X 50 X 10 mm boyutlarında alçı kalıplarda döküm yöntemiyle şekillendirilmiş daha sonra 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda pişirilmiştir.

Pişirim sonrası numunelerde orijinal malzeme ile karşılaştırmak açısından XRF kimyasal analiz, XRD faz analizi yanı sıra, mukavemet, deformasyon, termal şok ve porozite testleri gibi fiziksel analizleri de yapılmıştır.

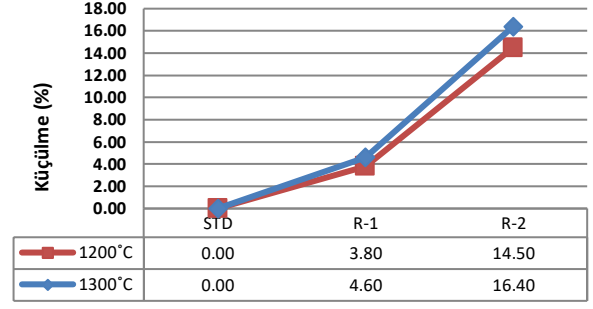
### 3. Bulgular

Standart endüstriyel kordiyerit, R-1 ve R-2 denemelerine ait nihai pişmiş ürün kimyasal analizleri Çizelge 3.'te görülmektedir.

**Çizelge 3.** Standart Endüstriyel Kordiyerit, R-1 ve R-2 kimyasal kompozisyonları

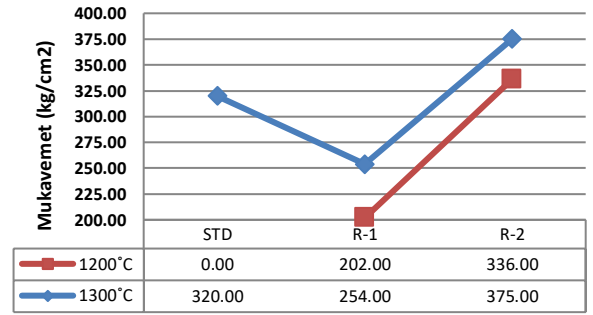
	STD	R-1	R-2
SiO <sub>2</sub>	47,38	45,23	42,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,80	42,99	40,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,19	0,57	0,55
CaO	0,64	0,38	0,98
MgO	7,86	9,29	12,35
K <sub>2</sub> O	2,11	0,82	2,02
TiO <sub>2</sub>	1,00	0,55	0,07
A.Z	0,00	0,01	0,01

Pişmiş standart endüstriyel kordiyerit, R-1 ve R-2 denemelerine ait küçülme test sonuçları Grafik 1.'de görülmektedir.



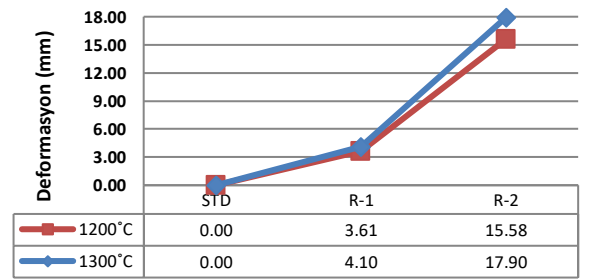
**Grafik 1.** Küçülme (%) değişimleri,

Pişmiş standart endüstriyel kordiyerit, R-1 ve R-2 denemelerine ait üç nokta mukavemet test sonuçları Grafik 2.'de görülmektedir.



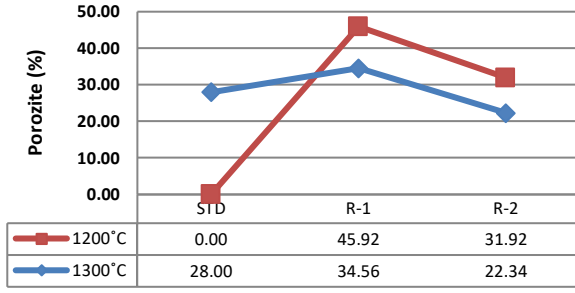
**Grafik 2.** Mukavemet değişimleri,

Pişmiş standart endüstriyel kordiyerit, R-1 ve R-2 denemelerine ait pişmiş ürün deformasyon test sonuçları Grafik 3.'de görülmektedir.



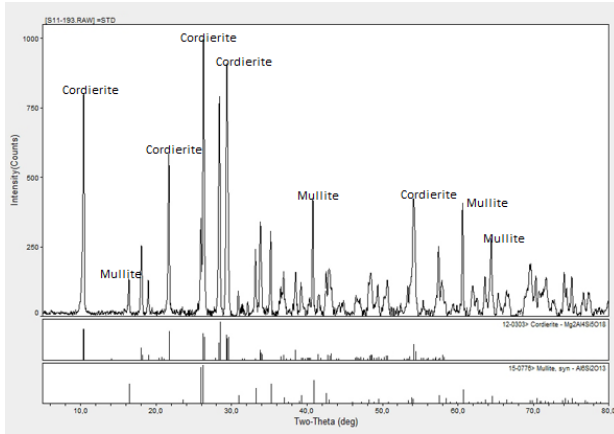
**Grafik 3.** Deformasyon değişimleri,

Pişmiş standart endüstriyel kordiyerit, R-1 ve R-2 denemelerine ait porozite test sonuçları Grafik 4.'de görülmektedir.

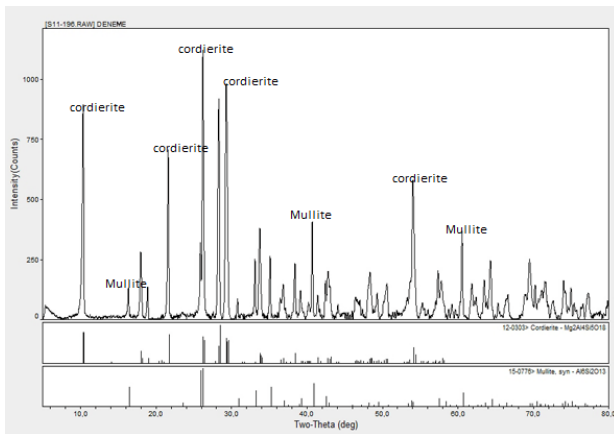


**Grafik 4.** Porozite değişimleri,

Pişmiş standart endüstriyel kordiyerit XRD spektrumları Şekil 1. ve R-2 denemesine ait XRD spektrumları Şekil 2.'de görülmektedir.



**Şekil 1.** Standart numuneye ait XRD grafiği



**Şekil 2.** R-2 Denemesine ait XRD grafiği

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Standart numune pişmiş (kullanıma hazır) olarak mevcut olduğundan dolayı; küçülme ve deformasyon testine tabi tutulamamıştır. Mevcut

kullandığımız refrakter plaka/ayakların üretim aşamasındaki sinterlenme sıcaklığı 1300°C olduğundan dolayı 1200°C derece testleri yapılamamıştır.

R1 reçetesinin kaolin ağırlıklı bünye olmasından dolayı porozitesi yüksek çıkmıştır. Porozitenin yüksek oluşundan dolayı da mukavemet değerleri R2 ve STD numunelere göre düşük çıkmıştır.

R2 reçetesinde kil oranının daha yüksek oluşundan dolayı R1 göre deformasyon daha yüksek çıkmıştır. Özellikle kaolin yerine talk kullanılmasının sonucu olarak standart kordiyerit bünyesine daha yakın (mukavemet açısından) sonuçlar elde edilmiştir.

R1 reçetesinin daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi neticesinde daha olumlu sonuçlar alınabilir (daha düşük porozite ve daha yüksek mukavemet).

R2 reçetesinde 1360 derecede daha düşük porozite ve daha yüksek mukavemet değerleri elde edilebilir.

Pişmiş standart endüstriyel kordiyerit ve R-2 reçeteleri XRD spektrumlarına bakıldığında standart endüstriyel kordiyerite faz oluşumları açısından yakındır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda R-2 reçetesi ile döküm yöntemi ile refrakter taşıyıcı ayakların dökümü yapılmıştır. R-2 reçetesi ile dökümü yapılan taşıyıcı ayaklar tünel fırında 1360°C sıcaklıkta kullanım (cycle) denemeleri yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışmada termal şok analizi ideal masse reçetesine Ulaşılmadığından yapılmamıştır. Mevcut masse denemeleri devam etmekte olup, porozite, mukavemet ve deformasyon değerleri açısından ideal reçete elde edildiğinde termal şok analizleri de yapılacaktır.

#### 5. Kaynaklar

Yılmaz,R. Tübitak TÜBİTAK 1501 Sanayi Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı/92632 nolu proje verileri.

Serkan, A. 2006. [www.metalurji.org.tr](http://www.metalurji.org.tr), 'Farklı Hammadde Kaynaklarından Kordiyerit Seramik

Üretimi,' Metalurji Dergisi, s. 145, son erişim tarihi:  
23.05.2013.

Yılmaz, H., Kara, F. 2010. 'Refrakter Malzeme Üretimi,'  
Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu,  
21-22 Ekim 2010, Düzce.

Sümer, G. (2002). Seramik Sırları (1. Baskı). Eskişehir:  
Anadolu Üniversitesi Basım evi.

Gökçe, H. (2002). Doğal Hammaddelerden Sentetik  
Kordiyerit Seramiklerinin Geliştirilmesi. İstanbul  
Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Yüksek  
Lisans Tezi, 24-38