


	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 07-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 12-09-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.290699	

Çimento döner fırınlarında kullanılan bazik refrakter tuğlaların özelliklerinin karşılaştırılması

Koray Kaya¹, Fatih Apaydın^{2*}

ÖZ

Çimento döner fırınlarının sinter bölgesinde kullanılan bazik karakterli refrakter malzemelerin kullanımı sırasında çeşitli reaksiyonlarla meydana gelen Cr^{+6} iyonları zararlı toksik etkilere yol açar. Manyezit-krom refrakterler bu toksik etkiye sahip olduğu için alternatif manyezit-spinel ve manyezit-hersinit refrakterler geliştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada üç farklı tip refrakter malzeme (manyezit-krom, manyezit-spinel ve manyezit-hersinit) üretilmiştir. Üretilen bu üç farklı refrakterin çeşitli fiziksel (yoğunluk, porozite ve mukavemet ve yük altında refrakterlik testi (R.U.L)) ve kimyasal (XRF, XRD) analizleri ve mikroskopik yapıları bir biriyle kıyaslanmıştır. Yapılan testler sonucunda yoğunluk ve porozite değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı, mukavemet değerinin manyezit-hersinit refrakterde $75,23$ (N/mm^2) değerle en iyi sonucu verdiği ölçülmüştür. Ayrıca $1450-1500$ °C arasında her üç refrakter malzemenin de kullanılabilir olduğu RUL testinden tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Döner fırın, hersinit, krom, manyezit-spinel, refrakter

Comparison of properties of basic refractory bricks which use in rotary kiln of cement industry

ABSTRACT

Cr^{+6} ions that occur during various reactions during the use of basic character refractory materials used in the sinter region of cement rotary kilns cause harmful toxic effects. Since magnesite-chromium refractories have this toxic effect, alternative magnesite-spinel and magnesite-hersinite refractories have been developed. Three different types of refractory materials (magnesite-chrome, magnesite-spinel and magnesite-hersinite) were produced in this work. These produced three different refractories are compared with a variety of physical (density, porosity and strength and refractivity test under load (RUL) and chemical (XRF, XRD) analyzes and microscopic structures. As a result of the tests made, it was measured that there was no significant change in density and porosity values and that the strength value gave the best result with 75.23 (N/mm^2) value in magnesite-hersinite refractor. It is also determined from the RUL test that all three refractory materials can be used between $1450-1500$ °C.

Keywords: Rotary kilns, hercynite, chrome, magnesite-spinel, refractory

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ SÖRMAŞ AŞ, Bilecik, koray.kaya@sormas.com.tr

² Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Met. ve Malz. Müh. Böl., Bilecik, fatih.apaydin@bilecik.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kelime olarak “inatçı” manasına gelen refrakterin teknolojik tanımı “yüksek sıcaklıklara ve bu sıcaklıklarda gaz, sıvı ve katı maddelerin fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilen malzeme” olarak yapılabilir [1-4]. Kullanıldığı ortamda termal ve mekanik gerilmelere, yüksek basınç ve sıcaklıktaki gaz ve metal buharlarının etkilerine, sıvı metal ve cürufun korozyonuna (reaksiyonuna) karşı dayanım gösteren, yüksek ergime sıcaklığına sahip malzeme veya malzeme grubuna refrakter malzeme denir [3,4]. Refrakter malzemeler çimento, demir-çelik, cam gibi yüksek sıcaklık prosesi gerektiren ürünlerin üretilmesinde proseslerin vazgeçilmez bir ara girdi grubunu oluşturur.

Çimento sektörü de refrakter malzemelerdeki gelişmeleri yakından takip eden bir sektördür. Çimento, ana hammaddeleri kalkerle kil olan ve mineral parçalarını (kum, çakıl, tuğla, briket, vs.) yapıştırmada kullanılan bir malzemedir. Kırılmış kalker; kil ve gerekiyorsa demir cevheri ve/veya kum katılarak öğütülüp toz haline getirilir. Bu malzeme 1400-1500°C' de döner fırınlarda pişirilir. Meydana gelen ürüne "klinker" denir. Daha sonra klinkere % 4-5 oranında alçı taşı eklenip, çok ince toz halinde öğütülerek Portland Çimentosu elde edilir [1]. Çimento döner fırınlarında sinter bölgesinde yaygın olarak manyezit-krom tuğlalar kullanılmaktaydı. Fakat bu tuğlalar bünyelerindeki krom bileşiklerinden dolayı toksik özelliklere sahiptir. Cr⁺⁶ iyonlarının deride alerji, ülser ve kansorejen etkisinden dolayı endişe yaratması krom içeren refrakter atıklarının Avrupa Birliği kurallarına göre düzenlenmesini gerektirmiş ve dolayısıyla Cr₂O₃ içermeyen alternatif refrakter ihtiyacı gündeme gelmiştir [6-8]. Bu anlamda yapılan araştırma çalışmaları genel olarak, magnezya-spinel (MgO-MgAl₂O₄), dolomit ve magnezya-zirkonya tuğlalarının geliştirilmesi üzerinedir. Ancak performansları ve maliyetleri bakımından bu tuğlaların uygulamaları kısıtlanmaktadır.

Ceylantekin ve Aksel yaptığı çalışma, MgO-spinel kompozit refraktere ZrSiO₄ ilavesinin korozyon direncinde artış yaptığını göstermiştir [9]. Aksoy, MgO-MgAl₂O₄'e değişen oranlarda ZrSiO₄ +Y₂O₃, ZrO₂+Y₂O₃ ve hersinit, ayrıca MgO-Hersinit'e farklı oranlarda MgAl₂O₄ ve ZrSiO₄ katkılarının ilave edilmesiyle ürettiği malzemelerin mekanik özelliklerini incelenmiş ve

bu katkı gruplarının ilavesinin ısıl şok ve korozyon direncinde önemli derecede iyileştirme sağladığını tespit etmiştir [10]. Aksoy ve arkadaşları hersinit ilaveli MgO-MgAl₂O₄ kompozit refrakterlerin mikro yapısal özellikleri ile mekanik özellikleri arasındaki ilişkiyi detaylı bir şekilde incelemişler. Mekanik özellikleri artıran parametreleri; i) yapıda oluşan mikro çatlakların katkı tanelerinin bir birlerine bir ağ şeklinde bağlanarak dallanması, sapması veya gözeneğe ve katkı ilavelerine ulaştığında durması, ii) kırılma tipinin katkı ilaveleriyle tane içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya doğru dönüşme göstermesi, iii) kristal tane boyutunun MgO'e göre artan katkı ilaveleriyle önemli ölçüde azalması, iv) yoğunluk değerlerinin katkı miktarıyla yükselmesi şeklinde belirtmişlerdir. [11].

Bu çalışmada üretilen üç farklı tip refrakter malzemenin (manezit-krom, manyezit-spinel ve manyezit-hersinit) çeşitli fiziksel (yoğunluk, porozite ve mukavemet ve yük altında refrakterlik testi (R.U.L)), kimyasal (XRF, XRD) analizleri ve mikroskobik yapıları bir biriyle kıyaslanarak bir birine göre üstünlük veya zayıf noktaları ortaya konmuştur.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

2.1. Refrakterlerin üretilmesi (Production of refractories)

Deneysel çalışmalarda kullanılan 3 farklı refrakter malzeme Tablo 1'de belirtilen karışımlar kullanılarak üretilmiştir. Üretilen refrakterler ticari ürün olduğu için bileşenlerin oranları verilmemiştir. Tablo 1'de verilen hammaddelere göre harman hazırlama esnasında kullanılan hammaddeler 0-7 mm aralığındadır. % 2-3 oranında kimyasal bağlayıcı kullanılmıştır. Harmanlar 1250 kg olarak Eirich mikserlerde 10-15 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Harman hazırlama işlemi tamamlandıktan sonra, 2000 tonluk LAİES HPF III hidrolik preste, 1500 kg/cm²'lik basınçla tuğlalar şekillendirilmiştir. Şekillendirmeyi takiben 150-180 °C aralığında tünel kurutma fırınında rutubetlerini attıktan sonra Manyezit-Krom tuğla 1400 °C'de, Manyezit-MA Spinel tuğla 1600 °C'de Manyezit-Hersinit tuğla ise 1550 °C sıcaklığında tünel fırında pişirilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan refrakter malzemelerin bileşenleri (Components of refractory materials used in experiments)

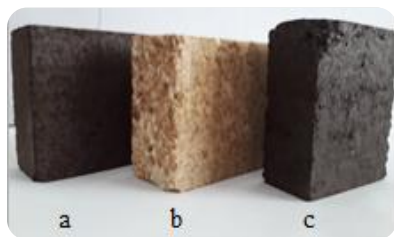
Hammadde	Manyezit-Krom	Manyezit-Spinel	Manyezit-Hersini
Alpin Sinter Manyezit	x		x
Demirli Sinter Manyezit			x
Deniz Suyu Sinter Manyezit		x	
Fused Manyezit		x	
Kromit	x		
Sinter Spinel		x	
Hersinit			x

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Hammadde kimyasal analizleri (XRF). (Raw material chemical analysis)

%	Alpin S.M.	Demirli S.M.	Deniz suyu S.M.	Fused M.	Kromit	Sinter Spinel	Hersinit
MgO	88,08	90,25	98,32	96,27	17,59	33,03	1,08
Fe ₂ O ₃	8,55	6,16	0,41	0,75	14,77	0,21	42,57
SiO ₂	0,56	0,81	0,13	0,81	2,56	0,19	0,56
CaO	2,53	1,65	0,67	1,54	0,31	0,43	0,18
Al ₂ O ₃	0,21	0,25	0,14	0,18	14,83	66,07	54,81
Cr ₂ O ₃					48,94		
B.D. (g/cm ³)	3,30	3,35	3,43	3,45	>4	3,30	3,75
L.O.I	0,2		0,1	0,1	0,5	0,1	0,03

Şekil 1’de üretilen ve test ve analizlerde kullanılan üç farklı refrakter malzemenin fotoğraf görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan refrakter görüntüleri (a) MgO- Krom, b) MgO-Spinel c) MgO-Hersinit) (Refractory photographs used in the study)

2.2. Test ve analizler (Tests and analyzes)

Silindir şeklinde 100 cm³ hacminde hazırlanan numunelere daldırma sıvısı olarak ayçiçek yağının kullanıldığı ortamda ASTM C0830 standardına uygun olacak şekilde yoğunluk, su emme ve görünür porozite tayini yapılmıştır.

ASTM C0133’e uygun olarak soğukta kırılma dayanımı (C.C.S) için test numuneleri 50x50x50 mm boyutlarında kesilerek 300 °C’de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra 600 KN kapasiteli Tanitechnic cihazında test numunesi kırılıncaya kadar numuneye uygulanan yük düzenli olarak artırılarak numune kırılmıştır. Uygulanan maksimum yük kaydedilerek aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. (1)’in eşitlikte belirtildiği şekilde maksimum gerilme hesaplanmıştır.

$$\sigma_{max} = (F_{max}/A) \quad (1)$$

F_{max} : Uygulanan maksimum yük (N), A : Yükn uygulandığı kesit alanı (mm²)

Numuneler 63 µ altına öğütülerek ve eritiş cihazında eritilerek AMATEK firmasının Spectroxeos modeli XRF cihazında kimyasal analize tabi tutulmuştur.

Ürünlerin yük altında refrakterlik (R.U.L) testi DIN EN 993-8 standardına uygun olarak Netszch marka cihaz ile hava atmosferinde 0,2 MPa sabit yük altında 5 C°/dak ısıtma hızıyla yapılmıştır.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu Anadolu Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezinde (SAM) bulunan SEM (ZEISS EVO 50EP) cihazında 20kV hızlandırma voltajı ile 10-20 mm çalışma yüksekliğinde yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmasının efektif sonuç vermesi için hem ikincil elektron görüntüleri (SEI) hem de geri saçılımlı elektron görüntüleri (BEI) kullanılmıştır. Böylece boyut ve biçimsel incelemeler yapılırken aynı zamanda ikincil fazlar ve bunların dağılımıyla ilgilide bilgi sahibi olunmuştur.

Tuğla numuneleri Fritsch marka halkalı öğütücüde 63 mikron altı olacak şekilde 5 dakika öğütüldükten sonra XRD analizi için hazır hale gelmiştir. XRD analizi, Anadolu Üniversitesi SAM’da (Rigaku RINT2000) Cu K radyasyonu ile 2θ 5-70 ° aralığında 2°/dk. çekim hızı ile faz analizi yapılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

3.1. Yoğunluk, Porozite, Mukavemet Testleri (Density, Porosity, Strength Tests)

Tablo 3’de numunelerin hacim ağırlık, porozite ve mukavemet değerlerini belirten test sonuçları verilmiştir.

Tablo 3. Fiziksel test sonuçları. (Physical test results)

	Hacim Ağırlık (g/cm ³)	Porozite (%)	σ_{max} (N/mm ²)
MgO-Krom	2,95	17,56	60,96
MgO-Spinel	2,96	16,43	65,44
MgO-Hersinit	2,99	16,21	75,23

Aksoy ve arkadaşları [11] MgO içerince ağırlıkça %5, %10 ve %20 arasında MgAl₂O₄ spinel ilave edilen kompozisyonlara %5, %10 ve %20 arasında hersinit katkısı yaparak reçeteler hazırlamıştır. Bunların yapığı çalışmada MgO’ e spinel ilave edilmesinin üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin yoğunluk ve açık gözenek miktarlarında önemli bir değişiklik yapmadığını (2,95-2,97 g/cm³) MgO-spinel-hersinit kompozit ilavesi edilenlerin daha yoğun değerlerde (3,0-3,1 g/cm³) olduğunu belirtmişlerdir. Ceylantekin ve Akselin yaptığı çalışmada [9] MgO-Spinel’e ZrSiO₄ ilavesinin yoğunluğu artırdığı belirtilmiştir. Tablo 3’de belirttiğimiz deney sonuçları yukarıda belirtilen literatürle uyumlu sonuçlar vermiştir. Tablo 3’de MgO, MgO-Spinel refrakterlerin yoğunluklarının birbirine çok yakın değerde olduğu (2,95-2,96 g/cm³), MgO-hersinit refrakterde yoğunluk değerinin diğerlerinden biraz daha yüksek olduğu (2,99 g/cm³) görülmektedir. Aksoy ve arkadaşları yine aynı çalışmada bu karışımlarla üretilen ürünlerin mukavemet değerlerini de incelemiş olup MgO’ e spinel ve hersinit ilave miktarların artışının mukavemet değerini düşürdüğünü bunun nedeninde muhtemelen ilave elementlerinin ısıl genleşme katsayılarındaki farktan kaynaklandığını belirtmiştir. Tablo 3’de görülen sonuçlarda MgO’ e sırasıyla krom, spinel ve hersinitin ayrı ayrı katılması durumunda ise mukavemet değerleri sırayla 60,96-65,44 ve 75,23 (N/mm²) artış göstermiştir. Buradaki artışın nedeni muhtemelen MgO’ e katkı ilavesinin mukavemeti artırmasıdır.

3.2. Kimyasal Analiz Sonuçları (Chemical test results)

Şekillendirme ve sinterleme sonrasında üretilen ürünlerin kimyasal analizleri sonuçları (XRF) Tablo 4’de verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları, MgO-krom refrakterin ana bileşeninin %80,06 MgO ile %6,05 Cr₂O₃’den, MgO-Spinel refrakterin ana bileşeninin %88,74 MgO ile %9,63 Al₂O₃’den, MgO-hersinit refrakterinin ana bileşeninin %85,12 MgO ile %8,02 Fe₂O₃’den oluştuğunu göstermektedir.

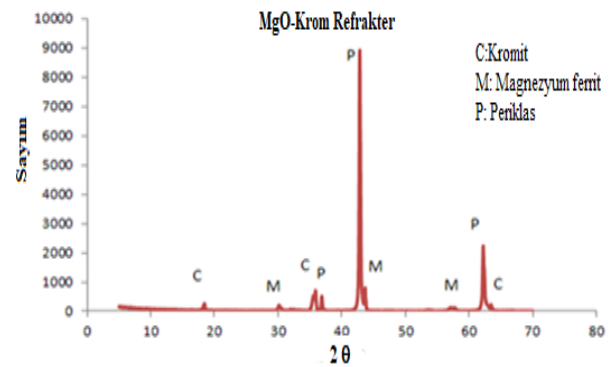
Tablo 4. Kimyasal analiz sonuçları (XRF). (Chemical analysis results XRF)

	MgO-Krom	MgO-Spinel	MgO-Hersinit
MgO	80,06	88,74	85,12
Al ₂ O ₃	2,12	9,63	3,45
SiO ₂	1,13	0,36	0,91
CaO	2,38	0,72	1,77
Fe ₂ O ₃	7,96	0,51	8,02
Cr ₂ O ₃	6,05	-	-

3.3. SEM Görüntüleri ve XRD Analizleri (SEM Images and XRD Analysis)

3.3.1. MgO-Krom Refrakter

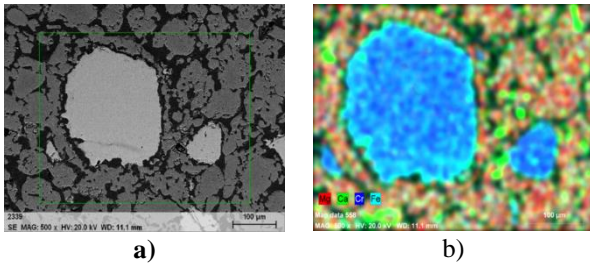
Şekil 2’de gösterilen ait XRD analizinde MgO-krom refrakterinin kromit, magnezyum ferrit ve camısı periklas fazlarından oluştuğu görülmektedir.



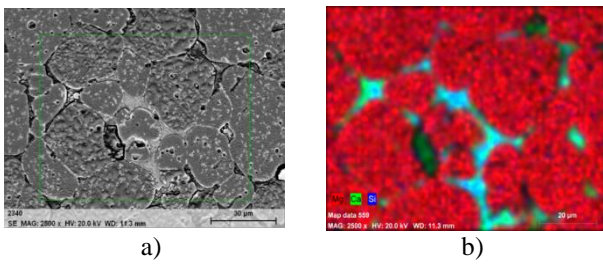
Şekil 2. MgO- Krom refrakterin XRD analizi (MgO-Chromium refractory XRD analysis)

Şekil 3 ve Şekil 4’de Manyezit-Krom refrakterine ait kromit tanesinin ve tane sınırlarının SEM ve mapping görüntüleri verilmiştir. Kromit taneleri refrakter içerisinde belirgin bir şekilde ayırt edilebilmektedir. Tane sınırlarında ise MgO-Cr refrakterde diğer incelenen refrakterlere göre MgO içeriği daha düşük dolayısıyla safsızlık değeri yani

CaO ve SiO₂ daha yüksek olduğu için tane sınırları arasında oluşan kalsiyum silikat fazları net bir şekilde görülmektedir.



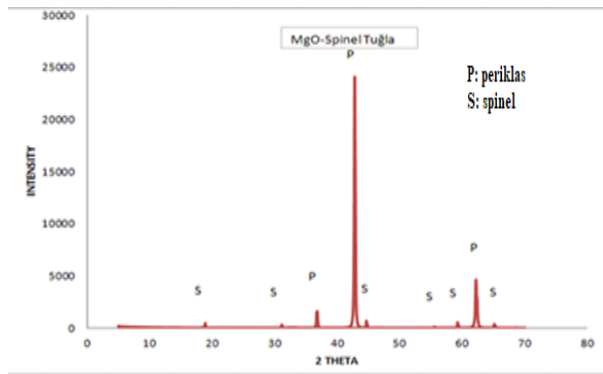
Şekil 3. MgO-Cr refrakter içindeki kromit tanesi (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi) (Chromite grain in MgO-Cr refractory (a: SEM image, b: Mapping analysis))



Şekil 4. MgO-Cr refrakterde periklas taneleri arasında oluşan camsı faz (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi). (The glassy phase formed between periclase grains in MgO-Cr refractory (a: SEM image, b: Mapping analysis))

3.3.2. Manyezit-Spinel Refrakter

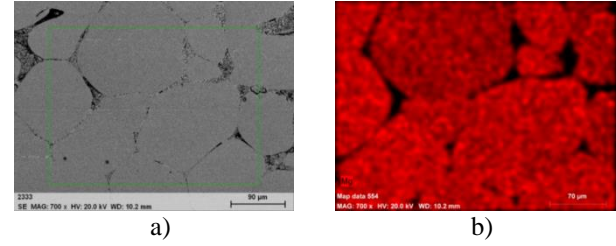
Şekil 5’de gösterilen XRD analizinde MgO-spinel refrakterinin periklas ve spinel fazlarından oluştuğu görülmüştür.



Şekil 5. MgO- Spinel refrakterin XRD analizi (MgO-Spinel refractory XRD analysis)

MgO-Spinel refraktere ait SEM ve mappin görüntüsü Şekil 6’da gösterilmiştir. Aksoy [10] yaptığı çalışmada irili ufaklı spinel (açık gri) tanelerinin, MgO tanelerinin hem içinde ve hem de tane sınırlarında bulunduğu gözlemiştir. Ayrıca tane sınırlarında monticellit (CaMgSiO₄) fazının bulunduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde bu çalışmada da MgO-spinel periklas taneleri tuğlaya

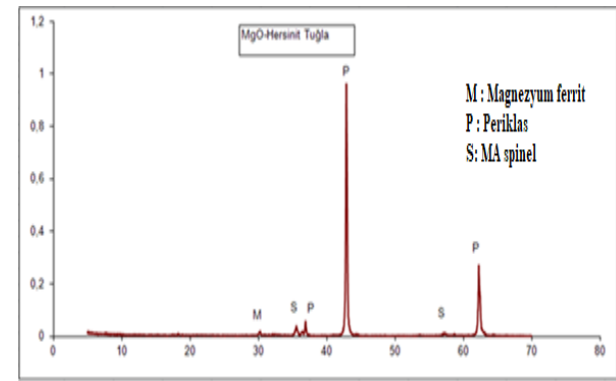
homojen bir şekilde dağılmıştır. Spinel refrakter üretiminde yüksek saflığa sahip deniz suyu sinter manyeziti kullanıldığı için bu refrakterde manyezit-krom refraktere oranla daha az kalsiyum silikat fazı oluşumu vardır.



Şekil 6. MgO-Spinel tuğlada periklas taneleri (a: SEM görüntüsü, b: Mapping analizi). (MgO-Spinel refractory periclase grains (a: SEM image, b: Mapping analysis))

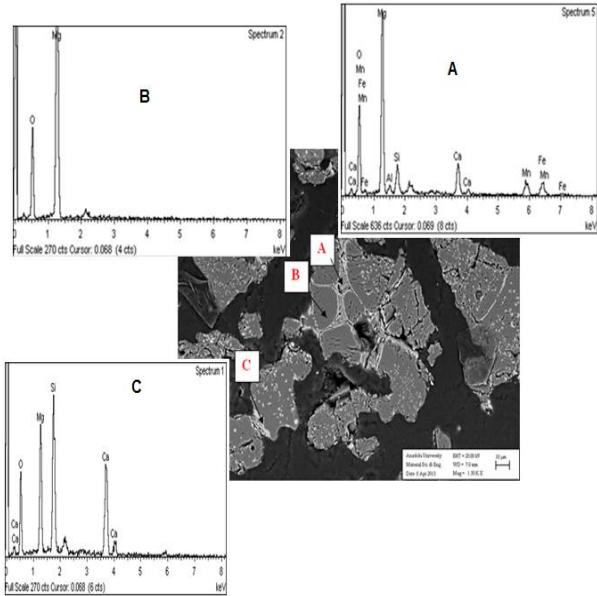
3.3.3. Manyezit-Hersinit Refrakter

Şekil 7’de gösterilen XRD analizinde MgO-hersinit refrakterinin magnezyum ferrit, periklas ve spinel fazlarından oluştuğu görülmüştür.



Şekil 7. MgO- Spinel refrakterin XRD analizi (MgO-Spinel refractory XRD analysis)

Şekil 8’de gösterilen MgO-Hersinit Tuğlanın SEM görüntüsünde A, B ve C noktalarında EDX kimyasal analiz yapılmıştır. Bu noktalarda; A noktasının Ca-Si fazı içerdiği ve periklas tanelerinin arasında olduğu, B noktasında periklas tanelerinin yapısı, C noktasında ise hersinit taneleri olduğu görülmüştür.

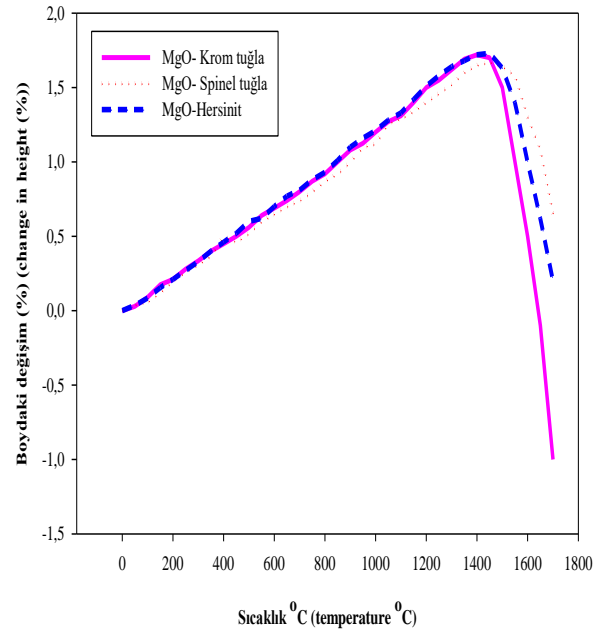


Şekil 8. MgO-Hersinit tuğla SEM görüntüsü ve EDS analizi. (MgO-Hersinite refractory SEM image and EDS analysis)

3.4. Yük altında refrakterlik testi (R.U.L) (Refractoriness under load test)

Yük altında refrakterlik testi, refrakter tuğlanın servis esnasında sıcakta ve yük altında yumuşamaya başladığı noktayı öngörmek amacıyla deformasyon tespiti için yapılan bir testtir. Bu testte sırasıyla T_{0,5}, T₁, T₂ ve T₅ değerleri deformasyonun %0,5, %1, %2 ve %5 olduğu sıcaklıklardır. Tuğla tiplerinin R.U.L testlerinin sonuçları birbirine göre karşılaştırılırken T_{0,5} değerleri referans olarak alınan değerdir.

Çalışmada kullanılan tuğlalarda çıkan test sonuçları Şekil 9'da ve Tablo 5'de verilmiştir. Manyezit-krom tuğlada kullanılan ana hammadde Alpin sinter manyeziti olduğundan dolayı bu malzeme Fe₂O₃ içerdiği için buna bağlı olarak beklenen yönde R.U.L sonucu düşük gelmiştir. Manyezit-spinel tuğlada ise ana hammadde deniz suyu sinter manyezitidir ve yüksek saflıktadır. Bu özelliklerinden dolayı beklenen yönde R.U.L analiz sonucu en yüksektir. Manyezit-hersinit tuğlada da hemen hemen Manyezit-krom tuğladaki ile aynı oranda Fe₂O₃ içerdiğinden fakat diğer oksitlerden MgO ve Al₂O₃ oranları Manyezit-spinele yakın olduğundan dolayı R.U.L sonucu her iki kalite arasında kaldığı görülmektedir.



Şekil 9. Refrakterlerin yük altında refrakterlik testi (RUL). (Refractoriness under load test)

Tablo 5. R.U.L testi sonuçları. (R.U.L test results)

	T _{0,5} (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₅ (°C)	D _{maks}
MgO - Krom	1532	1580	1657	>1700	1400 °C =% 1,71
MgO- Spinel	>1700	>1700	>1700	>1700	1450 °C =% 1,67
MgO- Hersinit	1576	1638	>1700	>1700	1428 °C =% 1,73

Çimento döner fırınlarında sinter bölgesinde çalışma sıcaklığı 1450-1500°C olduğundan dolayı 3 tuğlanın da bu bölgede kullanmaya uygun olduğu görülmüştür.

4. SONUÇLAR (RESULTS)

Yapılan çalışmalar sonucunda her üç tip tuğla içinde yapılan karakterizasyon test analizleri sonucunda tuğla tiplerinin kullanım ömrünü ortaya koyabilecek önemli farklar görülmemiştir.

Yapılan çalışmalarda MgO-krom refrakterinin kromit, magnezyum ferrit ve periklas fazlarından, MgO-Spinel refrakterinin MA spinel, periklas fazlarından MgO-hersiinit refrakterinin ise magnezyum ferrit, periklas ve spinel fazlarından oluştuğu görülmüştür. Bu her üç refrakterde de refraterliği kötü yönde etkileyecek düşük ötektik noktasına sahip fazların bulunmadığı görülmüştür.

Yapılan fiziksel testler sonucunda yoğunluk ve porozite de belirgin farklar olmazken mukavemet değerleri sırasıyla MgO-krom 60,96 N/mm², MgO-spinel 65,44 N/mm² ve MgO-hersiinit 75,23 N/mm² olarak ölçülmüştür.

Yapılan RUL testi sonucunda döner fırınlarında sinter bölgesinin çalışma sıcaklığı 1450-1500 °C olduğu için her üç refrakterin bu bölgede kullanılmasının uygun olduğu tespit edilmiştir.

REFERENCES

- [1] B. Şimşek, E. H. Şimşek, T. Altunok, “Bir Çimento Döner Fırın Sistemi Yüzeyinden Isı Kayıplarının Ampirik ve İstatistikî Modellenmesi”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, cilt 28, no. 1, pp. 59-66, 2013.
- [2] DPT, “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Refrakter) Çalışma Raporu”, Ankara, 2001.
- [3] A. Dombaycı, “Alümina-Spinel-Zirkonya ile Çimentosuz Kendi Kendine Akabilen Dökülebilir Refrakter Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [4] C. Neşet, “Cam Fırınlarına Yönelik Zirkonya Mullit Esaslı Dökülebilir Refrakter Betonlarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [5] S. Yarbil, “Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin ve Refrakter Tuğlaların Bazı Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [6] P. S. Gruver, “Magnesia Spinel Refraktor Brick”. US Patent No: 6261983 B1, 2001.
- [7] J. Chen, M. Yan, J. Su, B. Li, J. Sun, K. Chou, X. Hou, “Effect of SiO₂ addition on the synthesis of hercynite with high purity”, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, cilt 123, no. 7, pp. 595-600, 2015.
- [8] S. Üstünbaş , İ. İnel ve M. Albayrak, “Refrakterlerin Parlayan Yıldızı Spinel”, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 1997.
- [9] R. Ceylantekin ve C. Aksel, “Mg-O Spinel Kompozit Rekrakterlere ZrSiO₄ İlavesinin Korozyon Davranışına Etkisi”, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi -A*, cilt 11, no. 2, pp. 103-114, 2010.
- [10] T. Aksoy, “ZrSiO₄-ZrO₂-Y₂O₃ İlaveli MgO-MgAl₂O₄ ile MgO-FeAl₂O₄ Kompozit Refrakter Malzemelerin Mekanik Özellikleri, Isıl Şok ve Korozyon Davranışları”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [11] T. Aksoy, C. Aksel, T. Kavas, “Hersiinit İlaveli MgO-MgAl₂O₄ Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin ve Mikroyapısal Karakteristiklerinin İncelenmesi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, no. 14, pp. 525-529, 2014.