

Olivin esaslı refrakter tuğlanın karakterizasyonu

Characterization of olivine based refractory brick

Konuralp SIVRİ ^{*1} , Kemal KÖSEOĞLU ² 

¹ Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, 35100, İzmir

² Ege Üniversitesi, Ege Meslek Yüksekokulu, Seramik. Cam ve Çinicilik Bölümü, 35100, İzmir

• Geliş tarihi / Received: 21.09.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 25.07.2023

Öz

Bu çalışmada öğütülmüş olivin kumu ve kil kullanılarak yarı yaş presleme yöntemiyle refrakter tuğla üretilmiştir. Üretilen tuğlalar farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir ve sinterleme için en uygun sıcaklığın 1350 °C olduğu tespit edilmiştir. Mekanik dayanımları da test edilen tuğlaların su emme değerlerine bakılmıştır. Farklı mekanik ve fiziksel özelliklere sahip tuğlalardan en iyi özellikleri sergileyen malzeme üzerinde içyapı incelemeleri yapılmıştır. Ege Bölgesi'ne ait hammadde kullanılarak üretilen ve yüksek sıcaklıklarda da kullanılabilir bir malzeme olarak çeşitli alanlarda uygulanabilmesi için tuğlada yapılacak modifikasyonlara yol göstermesi amacıyla böyle bir temel çalışma yapılmıştır. Elde edilen malzemeye en yakın ticari ürün forsterit tuğlalardır. Forsterit tuğlanın 2,55-2,70 g/cm³ aralığındaki bulk yoğunluk, %18-24 aralığındaki açık porozite ve 50 MPa mekanik dayanım değerlerine benzer özellikler gösteren malzeme elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dayanım, İçyapı, Kil, Olivin, Refrakter tuğla

Abstract

In this study, refractory bricks were produced with semi dry pressing method using grinded olivine sand and clay. The produced bricks were sintered at different temperatures and the optimum sintering temperature was determined as 1350 °C. The water absorption values of the bricks were also tested. Microstructure examinations were carried out on the materials which exhibited the best mechanical and physical properties. Such a basic study has been carried out in order to guide the modifications that to be made in brick composition for applying in various areas as a material which can be used at high temperatures produced using raw materials that belong to Aegean Region. Material, which has lower density value than forsterite bricks and provides their mechanical strength, has been produced. Forsterite bricks are the closest commercial product to obtained olivine brick. A material showing similar properties to forsterite brick with bulk density between 2.55-2.70 g/cm³, apparent porosity between 18-24% and mechanical strength of 50 MPa was obtained.

Keywords: Strength, Microstructure, Clay, Olivine, Refractory brick

* Konuralp SIVRİ; konuralpsivri@gmail.com

1. Giriş

1. Introduction

Orthorombik sisteminde kristalleşen olivin grubu mineraller esas olarak Mg^{+2} ve Fe^{+2} silikatlardan oluşur ve orto-silikat grubunda yer alırlar. Mg^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının baskın olduğu uç mineraller Mg_2SiO_4 (Forsterit) ve $FeSiO_4$ (Fayalit) olarak isimlendirilmişlerdir. Olivin söz konusu olduğu zaman doğrudan forsterit ve fayalit akla gelmektedir (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, t.y.). Olivinin mineral yapısının yaklaşık %95'i forsterit diğer kısmı ise fayalittir. Renkleri genellikle zeytin yeşilidir. Ancak bu renkler bazen sarı-yeşilden açık yeşile kadar, demirce zengin örneklerde yeşilden kahverengine kadar değişebilir. 6,5-7 Moh's sertliğe sahiptir (Erkan, 2011). Olivin madeni bünyesinde serbest silis ihtiva etmez ve alternatifi olan diğer madenlere göre ekonomiktir (Erkrom, t.y.).

Fayalit, yapısındaki demir oksit nedeniyle içerikte artış gösterdiği zaman denge diyagramında likidüs eğrisini düşük sıcaklıklara çekmektedir. Olivin içerisinde fayalitin baskın olması durumunda 1200-1300 °C arasına kadar düşmektedir (Güney, 2008). Bunun sebebi forsterit fazının erime sıcaklığının 1850-1900 °C, fayalit fazının erime sıcaklığının ise 1205 °C olmasıdır (Brosnan, 2004). Forsteritin özellikleri bazik ürünlere benzerdir ancak $MgO - FeO - SiO_2$ sisteminde üçlü ötektik 1250 °C sıcaklığında meydana gelir, bu yüzden forsterit tuğlalar hematite (Fe_2O_3) ve bazik cürüflara karşı hassastırlar. Bunlar demir dışı metallerin üretildiği fırınlarda, çimento döner fırınlarında ve cam fırınlarında kafes tuğlası olarak sınırlı bir şekilde kullanılabilirler (Gasparik, 2014).

Olivinin ana bileşeni olan forsteriti yalıtım malzemesi üretmede kullanmak amacıyla farklı sentetik malzemelerle harmanladıktan sonra sinterleyip karakterize eden çalışmalarda, forsterit içeriği yüksek olivinlerin, fiziksel, mekanik ve termal özellikleri olumlu yönde etkilediği görülmüştür (Ramezani v.d., 2018). Yüksek forsterit içeren olivinler, beton agregası olarak kullanıldığında dayanım artışı sağlamıştır ve termal gerilmelere karşı direnç göstermiştir (Kılınçarslan v.d., 2010). Olivin kumunun yarı yaş toz olarak preslerde şekillendirilmesi ile düşük geçirgenliğe sahip sıvı metal penetrasyonunu engelleyen malzeme üretilmiştir (Tsigler & Ye Pindrik, 1961). Olivinin sıvı penetrasyonuna dirençli bu yapısı, ergimiş periklasların veya diğer sentetik maddelerin yerine kullanımını mümkün kılmıştır (Miller, 1961).

Sanayide kullanılan olivinlerde MgO miktarının % 46'nın üzerinde, toplam demir oksitlerin miktarının da % 7-8'den fazla olmaması istenmektedir (Erkrom, t.y.). Döküm sanayisinde öğütülerek veya ince tane boyutlarına getirilerek döküm kumu (Davis, 1977), EBT dolgu kumu (Örgün & Erarslan, 2012), refrakter sektöründe refrakter harç kumu (ORE-MET, t.y.), tandiş destek kumu (Dakduklu, t.y.), demir-çelik sanayisinde cüruf düzenleyici kum olarak kullanılmaktadır (Dudolph Mining, t.y.). Türkiye olivin bakımından zengin rezervlere sahiptir. Ancak etüt eksikliği, yatırım yapılmaması veya pazar bulunamayışı gibi sebeplerle üretimde veya kullanımda yeterince değerlendirilemediğimiz minerallerdendir (Devlet Planlama Teşkilatı, 2007).

Refrakter malzemeler; seramik, cam, çimento gibi metalik olmayan anorganik malzemeler grubuna girer. Demir-çelik sanayisi, demir dışı metaller sanayisi, çimento sanayisi, seramik ve kimya sanayisi gibi temel sanayi kollarının en önemli yan girdisi refrakter malzemelerdir. Üretim proseslerinde fırın tipi, üretim teknolojisi ve üretim cinsine göre ve her değişen proses, farklı yapı ve özelliklerde refrakter kullanılması gerekir. Bu nedenle geniş bir ürün yelpazesinde refrakter malzemeler üretilmektedir (Devlet Planlama Teşkilatı, 2001). Refrakter tuğla malzeme olarak kullanım yerine göre farklı seramik oksit tabanlı tuğlalar bulunmaktadır. Silika, yüksek alüminalı tuğlalar, alümina silikat, magnezit, krom magnezit, kromit, dolomit, silisyum karbür, grafit, forsterit tuğla gibi tuğlalar buna örnek verilebilir. Genelde sıcak preslerde üretilen bu tuğlalar doğrudan tek faz yapısına veya iki oksidin oluşturduğu fazlara sahiptir. Refrakter tuğla hammaddesi olma özelliği gösteren yüksek sıcaklığa dayanıklı hammaddelere modifikasyon amaçlı katılan katkıları ile refrakterlik özellikleri azalabilmekte ancak fiziksel ve mekanik değerleri artabilmektedir. Silika gibi tuğlalar 1,8 g/cm³ yoğunluk ve %15 civarı görünür porozite ile hafif tuğla kategorisine girerken, krom ve krom magnezit gibi tuğlalar 3 g/cm³ yoğunluk %17-26 arası görünür porozite oranıyla yoğun tuğlalar olarak kabul edilmektedir. Alümina ve magnezit içerikli tuğlalarda 3,2 g/cm³ yoğunluğa kadar değerler görülmektedir. Alümina tuğlalarda alümina içeriğine göre porozite oranı %13-22 arasında değişmektedir. Magnezit tuğlalarda da magnezit oranına göre %16-20 arasında porozite bulunur (Surendranathan, 2015). Farklı reçete ve pişme sıcaklıklarıyla üretilen malzemelerin testlerinde çeşitli metodlar kullanılmaktadır.

Hammadde ve bağlayıcıya uygun şekilde ve uygun şekillendirme suyu miktarıyla oluşturulan üretim yöntemleri ile seramik bünyesinin optimum özelliklere kavuşması sağlanır. Bu optimum özellikler birkaç özelliğin bir araya gelmesiyle oluşur. Seramikler için fiziksel ve mekanik özelliklerin yanında sinterlenme veya kullanım sıcaklığı da önem arz eder. Pişirilme sırasında farklı malzemeler farklı davranışlar sergiler ve bu pişirim sırasında meydana gelen değişimler malzemenin özelliklerine doğrudan etki eder. Yapılan çalışmalarda tuğladaki pişirme hızının fazla bir etkisi gözlemlenmezken, içerikteki şekillendirme suyu oranının büyük farklılıklara yol açtığı ortaya çıkmıştır (Görhan & Çelik, 2013).

Mevcut çalışma içeriğinde sadece kırma işlemine tabi tutulmuş hiçbir zenginleştirme işlemi uygulanmamış olivin hammaddesi ile üretim denemesi yapılarak yüksek sıcaklığa dayanımlı tuğla malzeme elde edilmesi hedeflenmiştir. Üretilen tuğlanın içyapısı, mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen malzemenin mevcut refrakter malzemelerin alternatifi olarak kullanımına ve araştırmaya geliştirmeye yönelik çalışmalarda referans malzeme olarak literatürde yer alması amaçlanmıştır. Köyceğiz bölgesinde bulunan olivinin doğrudan yeni bir malzeme geliştirilmesinde hammadde olarak kullanımına yönelik hiçbir çalışma yapılmamıştır.

2. Materyal ve metod

2. Material and method

Çalışmada kapsamında ilk olarak, kullanılan olivin hammaddesinin karakterizasyonu yapılmıştır. Olivinin kimyasal içeriği, mikroyapısı, mikroyapısındaki elementel dağılım, faz yapısı ve termogravimetrik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra kimyasal içeriği verilen kilin farklı oranlarda kullanılmasıyla oluşturulan reçetelerle tuğla malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim yöntemi tüm reçeteler için aynıdır. Üretilen tuğlaların iki farklı aşamada su emme, porozite, yoğunluk gibi fiziksel özellikleri ve mukavemetleri de belirli standartlar doğrultusunda test edilmiştir. Ayrıca tuğlaların kuruma ve pişme sonrası boyut değişimleri ve ağırlık kayıpları da hesaplanmıştır. Göreceli olarak en iyi özellikleri sergileyen tuğla bünyesindeki elementel dağılım, sinterleme sonrası mikroyapısı ve faz içeriği analiz edilmiştir. Elde edilen ürünün fiziksel ve mekanik özellikleri farklı ürünlerin özellikleriyle karşılaştırılmıştır.

2.1. Olivin ve kil

2.1. Olivine and clay

Bu çalışmada kullanılan Köyceğiz bölgesine ait olivin EGAMİN Mineral'den temin edilmiştir. EGAMİN Mineral tarafından SGS Supervise Gözetme Etüd Kontrol Servisleri A.Ş'ye yaptırılan ve çalışma kapsamında paylaşılan XRF sonuçları doğrultusunda olivinin kimyasal içeriği Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Üretimde kullanılan olivinin üreticiye ait XRF sonuçları

Table 1. XRF results of olivine which was given by producer

Bileşen	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	KK
%	46.94	40.37	8.45	1.26	1.29	0.81

Tuğla refrakter üretiminde bağlayıcı olarak kullanılan Ukrayna kili EGE SERAMİK tarafından temin edilmiş olup kile ait kimyasal içerik doğrudan buradan alınmıştır. Ukrayna kili karışık tabakalı yapısından dolayı plastisitesi bakımından diğer killere göre daha iyi olduğu için bu seçim yapılmıştır (Sazcı, 2001). Tüvenan halde temin edilen bu kil 1-2 cm tane boyutlarına kadar kırılarak işleme sokulmaktadır. Yer ve duvar karosu üretiminde de büyük ölçüde tercih edilen bu kile ait kimyasal içerik Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Üretimde kullanılan kilin EGE SERAMİK tarafından verilen kimyasal içeriği

Table 2. Chemical composition of clay which was given by EGE SERAMİK

Bileşen	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	KK
Kütlece %	0.70	56.46	1.04	28.84	0.48	2.20	0.31	1.36	8.61

2.2. Refrakter tuğla üretimi

2.2. Refractory brick production

Bu üretimde yarı yaş presleme tekniği kullanılmıştır. Kil, sulu çevrim sonucu 100 mikron altı tane boyutuna indirilmiş olivin ve bir miktar cam suyu ile oluşturulan reçetelerdeki malzemeler EGE SERAMİK bünyesindeki Kimya Laboratuvarı'nda %7 nem ile 300 bar basınç altında preslenmiştir. Tuğlaların her biri az nemli halde yaklaşık 70 gramdır. Numuneler presten çıkarıldıktan hemen sonra EGE SERAMİK Kimya Laboratuvarı'nda 130 °C'de 1 saat, sinterleme işlemlerinden önce de EGE MATAL'a ait etüv fırınında 24 saat boyunca 115 °C'de kurutulmuştur. Kuruma sonrası tuğla ağırlıkları yaklaşık 65 gramdır. Tuğla boyu 100,6 mm, eni 50,7 mm ve kalınlıkları 6 - 6,1 mm aralığında değişkendir.



Şekil 1. Presten çıkan olivin esaslı tuğla.

Figure 1. Olivine brick after press.

Kurutulmuş tuğlalar Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne ait Isıl İşlem Laboratuvarı'nda bulunan kamara tipi Protherm PLF serisi fırında 1150 °C, 1250 °C ve 1350 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklıkları olivin ve kilin yapısındaki oksitlerin yüksek sıcaklıklarda oluşturacağı düşük ötektikli yapılar göz önünde tutularak belirlenmiştir ve kademeli bir şekilde denenerak yükseltilmiştir. Sinterleme için fırın ısıtma hızı 10 °C/min olup sinterlenme sıcaklığında 15 dakika beklenmiştir ve daha sonra ısıtma durdurularak numuneler fırın içinde soğumaya bırakılmıştır. Sinterleme atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Malzemelere ait reçeteler Tablo 3'te verilmiştir. Malzeme kodlamaları olivin içeriği ve sinterleme sıcaklığına göre yapılmıştır. Örneğin T80-1350 kodlu numune %80 olivin içeriğine sahip 1350 °C'de sinterlenmiş tuğlayı temsil etmektedir.

Tablo 3. Tuğla reçeteleri

Table 3. Compositions of bricks

Numune	T80	T85	T90	T95	T100
Olivin (%)	80	85	90	95	100
Kil (%)	20	15	10	5	0
Cam suyu (%)	1	1	1	1	1

2.3. İyapı görüntüleme ve kimyasal içerik analiz yöntemleri

2.3. Microstructure imaging and chemical composition analysis methods

Olivin kumunun ve üretilen tuğla malzemelerin SEM ve EDS incelemeleri EGE MATAL bünyesinde bulunan Thermo Scientific Apreo S cihazında 5kV çalışma voltajı ile yapılmıştır. SEM analizi öncesi tüm numuneler Leica EM ACE600 numune kaplama cihazında altın kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Karbon bantlar üzerinde cihaza konulan toz olivin örneklerinin çeşitli bölgelerinde görüntüleme yapılmış olup matrisin genel görüntüsü incelenmiştir. Olivin hammaddesinin ve üretilen tuğlaların XRD analizleri Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi DEFAM bünyesindeki X Işınları Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Bu analizlerde de toz numuneler kullanılmıştır. Laboratuvarda bulunan PANalytical Empyrean X-Ray Diffractometer cihazı ile $2\theta = 10$ derece ile $2\theta = 80$ derece arasında tarama gerçekleştirilmiştir. Bakır (Cu) X-Ray kaynağı kullanılan cihazda PIXcel 1D dedektörü bulunmaktadır. X'Pert Highscore ve Crystal Impact Match faz analizi yazılımları ile mevcut piklerin faz içerikleri tespit edilmiştir ve yorumlanmıştır. Seçilen optimum özelliklere sahip refrakter tuğla örneğinin tomografik incelemesi de ayrıca yapılmış olup örnek bir parça üzerinde por dağılımı ve bu porların boyutları göz önüne çıkarılmıştır. Bu inceleme EGE MATAL Görüntüleme ve İyapı Analiz Laboratuvarı'nda bulunan Scanco Medical μ CT50 cihazında yapılmıştır.

2.4. Mekanik, fiziksel ve termal analizler

2.4. Mechanical, physical and thermal analysis

EGE SERAMİK'te geleneksel seramiklere uygun olarak 2 saat kaynama ve 1 saat bekleme şeklinde su emdirilerek yapılan su emme testi sonuçları ile seramik yapı dayanım testi sonuçlarına göre seçilmiş üç farklı reçeteden tuğla refrakter parçaları alınmıştır. EGE SERAMİK bünyesinde gerçekleştirilen bu testler için BS EN ISO 10545-3 (2018) ve BS EN ISO 10545-4 (2019) standartları da göz önünde bulundurulmuştur. Alınan farklı tuğla parçası numunelerine ASTM C20-00 (2015) standardından da faydalanılarak Arşimed Prensibi'ne göre testler yapılmıştır. Bu testler EGE MATAL'da gerçekleştirilmiştir. Numuneler 110 °C'de 24 saat kurularak kuru ağırlıkları tartılmıştır. Kuru numuneler 2 saat su içinde kaynatılmış ve en az 12 saat su içinde bekletilerek suya doymun hale getirilmiştir. Daha sonra üzerinde yoğunluk kiti bulunan RADWAG hassas terazide suya doymun ve su içinde askıda ağırlıkları ölçülmüştür. Bu veriler ile görünür porozite, su emme, bulk yoğunluğu, görünür katı yoğunluğu ve özgül ağırlık gibi fiziksel özellikler hesaplanmıştır. Bu fiziksel özellik verilerine, farklı numunelerden alınan en az 4 adet numune parçasına ait sonuçların ortalaması alınarak ulaşılmıştır.

EGE SERAMİK'te elde edilen dayanım verileri ve EGE MATAL'da yapılan fiziksel testlerde ortaya çıkan özellikler bakımından en iyi özelliği gösteren tuğla reçetesinden üretilen numuneler teknik seramiklerin eğilme mukavemeti test yöntemini belirten ASTM C1161-18 (2018) standardından faydalanılarak EGE MATAL Mekanik Analiz Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU Servo Pulser EHF-LV020K2-020 cihazında oda sıcaklığında üç nokta eğilme testlerine tabi tutulmuştur. Numuneler, uygun boyutlara EGE MATAL Mekanik Analiz Laboratuvarı bünyesinde bulunan METKON METACUT 302 cihazı ile yüksek devirde elmas uçla kesim yapılarak getirilmiştir. Eğilme hızı 1 mm/min olarak alınmıştır, yükleme ve destek burunlarının çapı 10 mm'dir.

Olivin hammaddesinin pişirim sırasındaki davranışları hakkında bilgi edinmek üzere termogravimetrik analiz de yapılmıştır. Bu inceleme EGE MATAL Termal Analiz Laboratuvarı'nda TA Instruments SDT Q600 cihazı ile yapılmıştır. 32 mg olivin kumu oda sıcaklığından 1500 °C'ye kadar 10 °C/min hızla ısıtılarak kütle değişim durumu izlenmiştir. Parametrelere cihaz özellikleri ve yapılan örnek çalışmalar da göz önünde bulundurularak karar verilmiştir (Acar, 2020). Cihazda azot ortamında test yapılmaktadır.

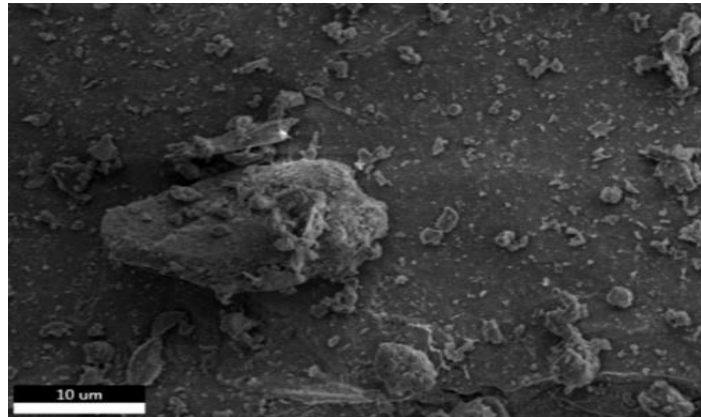
3. Bulgular

3. Results

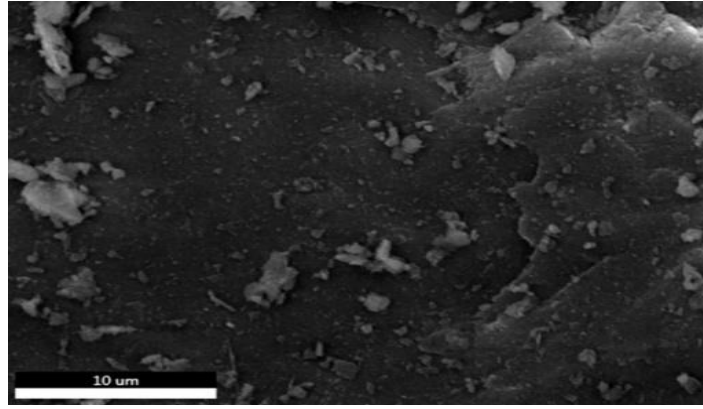
3.1. Olivinin mikroyapısal ve kimyasal analizlerinin sonuçları

3.1. Results of the microstructural and chemical analysis of olivine

Taramalı Elektron Mikroskobu'ndaki EDS sonuçları elementlerin içyapıdaki dağılımlarını tespit etmek amacıyla yapılmıştır. SEM-EDS incelemeleri olivin üzerinde iki farklı bölgede yapılmıştır. Şekil 2 ve 3'te bu iki farklı bölgenin SE görüntüleri verilmiştir.

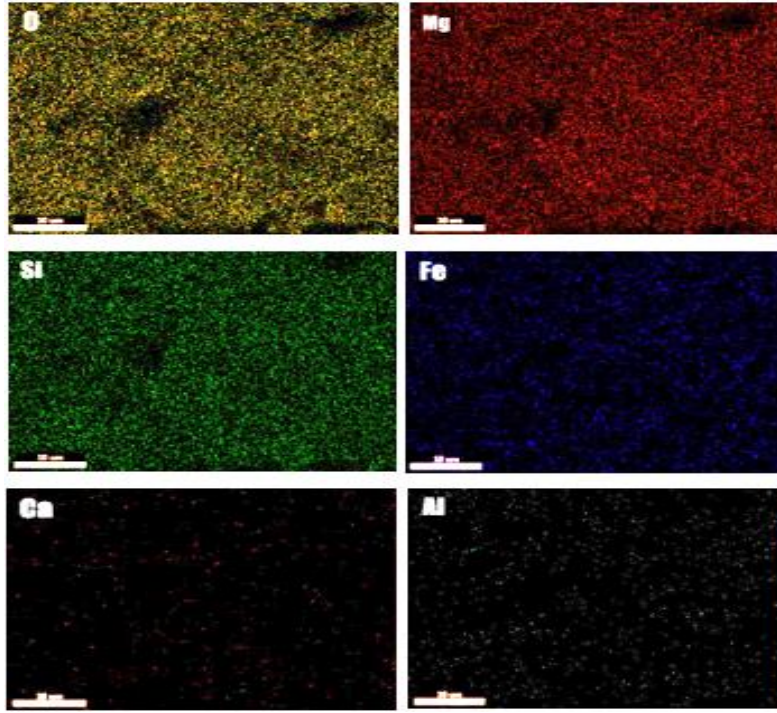


Şekil 2. Olivin üzerindeki EDS 1 bölgesi.
Figure 2. EDS 1 examination zone.



Şekil 3. Olivin üzerindeki EDS 2 bölgesi.
Figure 3. EDS 2 examination zone.

EDS elementel haritalandırması, SE görüntüleri verilen alanlarda elementlerin nasıl bir şekilde dağılım gösterdiğinin anlaşılması açısından önem arz etmektedir. Şekil 4 ve 5'te ise bu bölgelerin ayrı ayrı elementel haritalandırmaları mevcuttur.

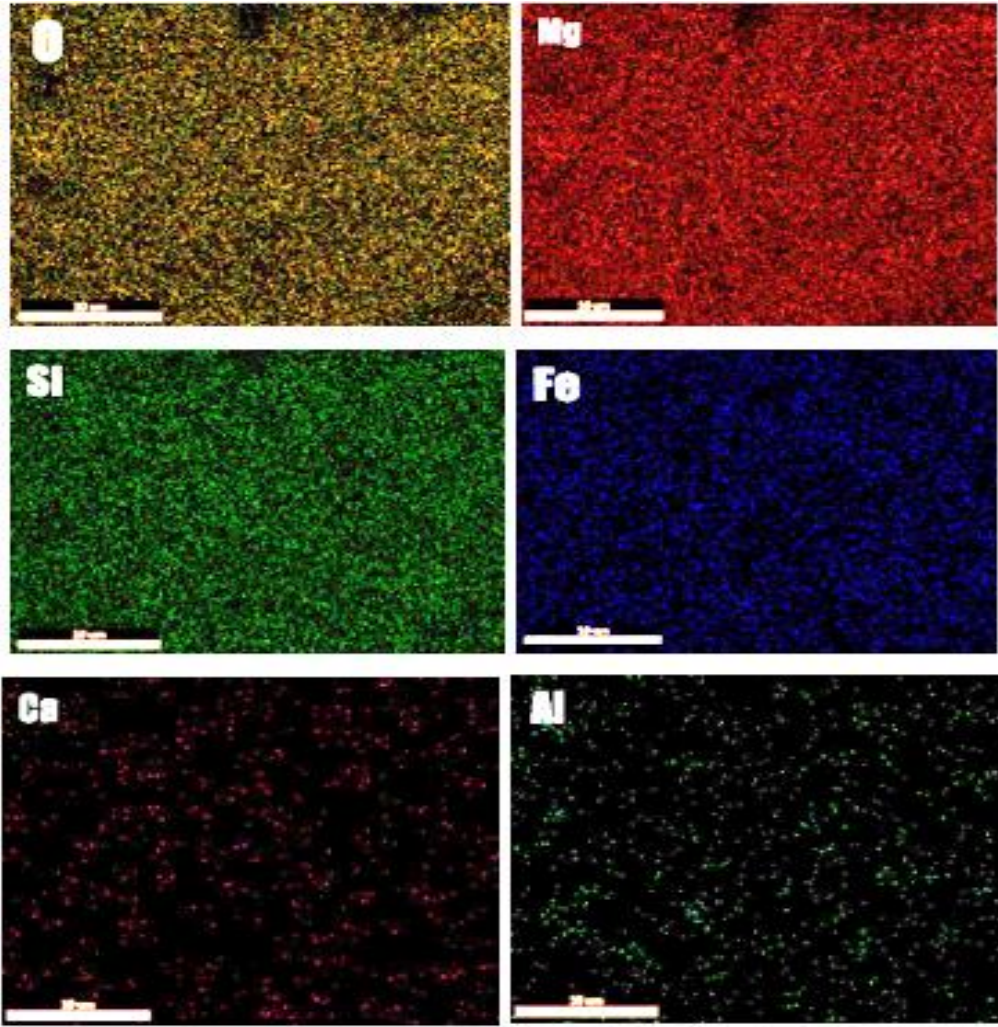


Şekil 4. EDS 1 bölgesinin elementel haritalandırılması.
Figure 4. Elemental mapping of EDS 1 examination zone.

Tablo 4'te bu iki bölgeye ait kimyasal içerik verilmiştir. İki bölgede de içerik hemen hemen aynı olmakla birlikte hammadde bünyesinde homojen bir dağılım görülmektedir.

Tablo 4. İki farklı bölgenin EDS Sonuçları
Table 4. EDS results of examination zones

Element	Ağırlıkça yüzde oranı						Atomik yüzde oranı					
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
EDS 1	44.10	31.06	0.05	18.45	0.19	6.15	57.34	26.57	0.04	13.67	0.10	2.29
EDS 2	43.07	32.33	0.07	18.40	0.12	6.00	56.20	27.76	0.05	13.68	0.06	2.24



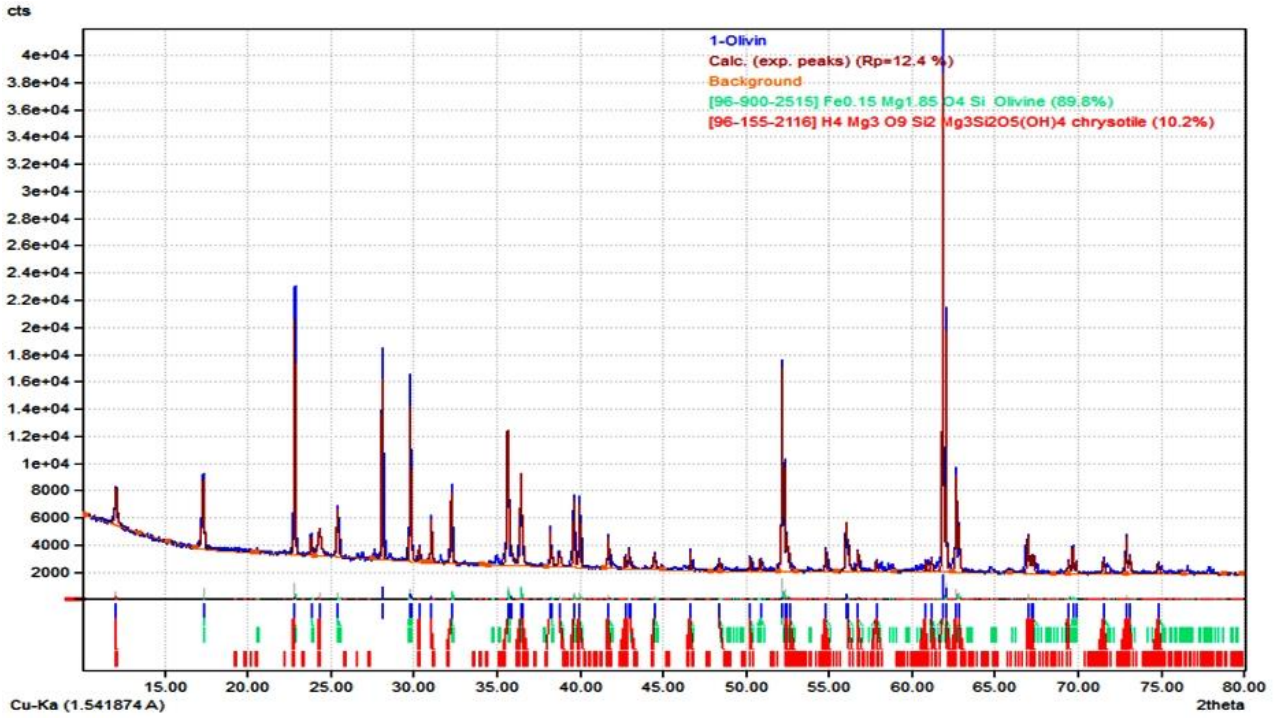
Şekil 5. EDS 2 bölgesinin elementel haritalandırılması.
 Figure 5. Elemental mapping of EDS 2 examination zone.

3.2. Olivinin XRD sonuçları

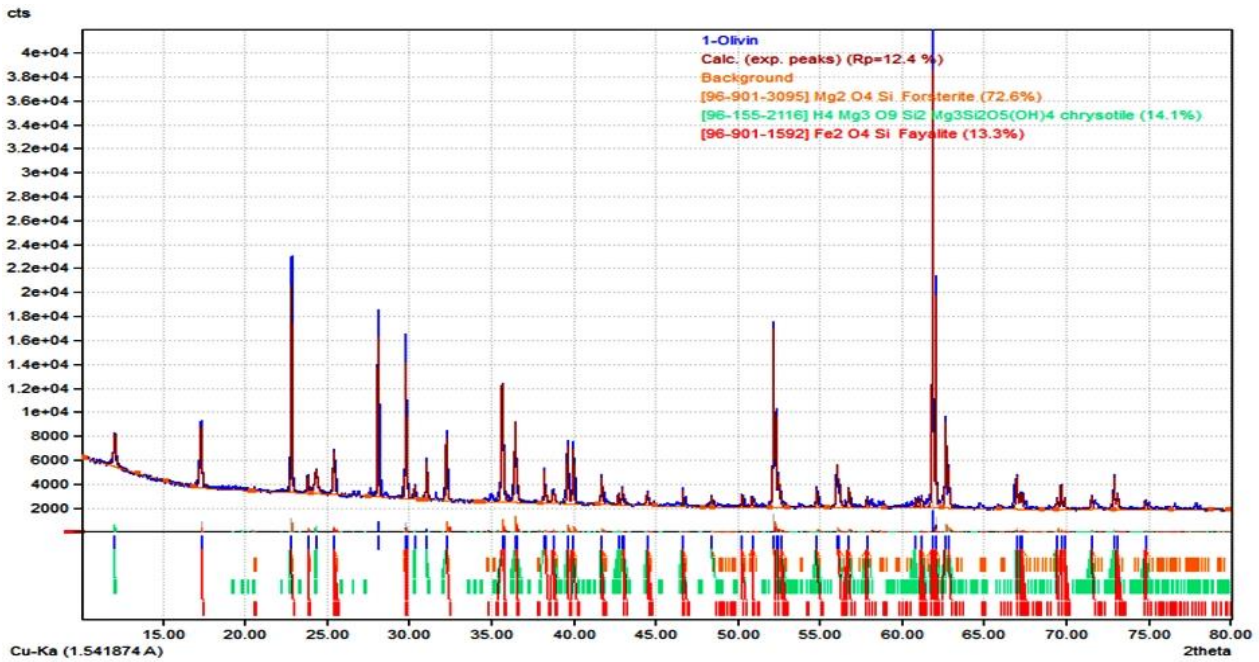
3.2. XRD results of olivine

Analizde hammaddedeki teorik içeriği Mg_2SiO_4 olan saf forsterit fazının yanında bulunan $FeSiO_4$ formüllü fayalit fazı ile birlikte oluşan forsterit ferroan içeriği tespit edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen verilere göre bu malzeme içerisindeki forsterit ferroanın kimyasal formülü $Fe_{0,15}Mg_{1,85}SiO_4$ (ICSD 98-002-0779) olup X'Pert Highscore programından elde edilen rapora göre yoğunluğu $3,3 \text{ g/cm}^3$ ve hücre hacmi $292,77 \times 10^6 \text{ pm}^3$ 'tür. Teorik olivin kristal yapısı olan orthorombik yapıya sahiptir, magnezyum demir silikat olarak da anılabilir (Simonov v.d., 1984). Elde edilen pikler Match faz analiz programı ile farklı içeriklere göre de incelenmiştir. Tüm malzemede %89,8 forsterit ferroan (Merli v.d., 2001) ve %10,2 $Mg_3Si_2O_9H_4$ kimyasal formülüne sahip krizolit fazı (COD 96-155-2116) görülmüştür. Krizolit, lizardit ile aynı kimyasal formüle sahip olmakla birlikte lizardit gibi trigonal yapıda olmayıp monoklinik bir kristal yapıya sahiptir. Serpentin grubu minerallerdendir. $2,507 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Bu analize ait veriler Şekil 6'da verilmiştir.

Forsterit ferroan fazının doğrudan forsterit ve fayalit olarak tanımlanması ile daha farklı bir grafik elde edilmiştir. Bu grafik Şekil 7'de verilmiştir. Buna göre %72,6 forsterit (COD 96-901-3095), %13,3 fayalit (COD 96-901-1592) ve %14,1 krizolit tespit edilmiştir (Falini v.d., 2004). Köyceğiz bölgesine ait bu olivinde teorik olivin içeriğinden bir miktar fazla fayalit fazı vardır. Fayalit fazı $1205 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik erime sıcaklığıyla $1850\text{-}1900 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında erime sıcaklığına sahip olan forsterite göre daha düşük sıcaklık dayanımına sahiptir. Yapıdaki krizolit de olivin grubu minerallerde karşılaşılan bir yapıdır. Hammaddede teorik içeriklerin dışında herhangi bir farklı faz yapısı mevcut değildir.



Şekil 6. Olivin hammaddesinin XRD grafiği.
Figure 6. XRD results of olivine sand.



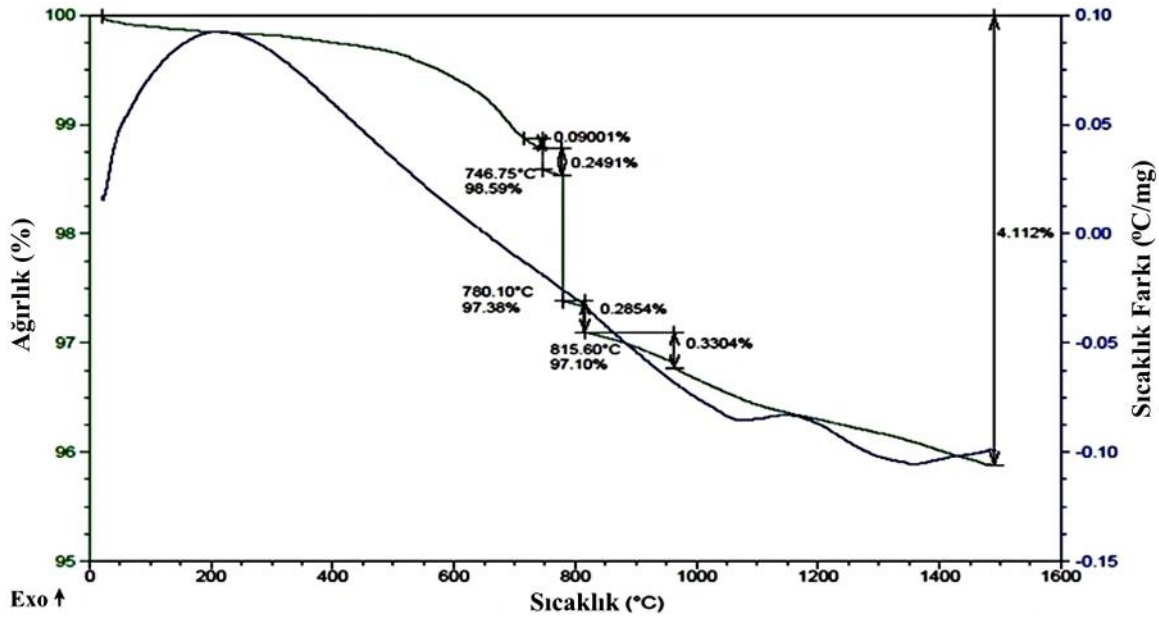
Şekil 7. Forsterit ve fayalit fazlarını ayrı ayrı içeren XRD grafiği.
Figure 7. XRD graph which involves both forsterite and fayalite phases in separately.

3.3. Olivinin TGA sonuçları

3.3. TGA results of olivine

Şekil 8'deki TGA eğrisi ilk aşama olarak su kaybını göstermektedir. 100 °C'den itibaren fiziksel su buharlaşmaya başlamıştır. 200-250 °C arasında küçülme suyunun uzaklaştığı tahmin edilmektedir. 400-500°C arasında empüritelerin kızdırma kayıpları gerçekleşir. 400-700 °C arasında gerçekleşen ağırlık kaybı süreci, XRD'de de tespit edilen serpentin grubu mineralin hidroksil yapısının ayrılması sonucu olarak görülebilir. 740-815 °C arasında olivin bünyesindeki krizolit, lizarditte olduğu gibi içeriğindeki yapısal suyu kaybederek

kütle kaybına yol açmaktadır (Acar, 2020). Kızdırma kaybı dahil toplamda %4 civarındaki kütle kaybının yaklaşık %0,83'lük kısmı olivin içerisinde 740-815 °C arasında uzaklaşan yapısal sudur. 815 °C'den itibaren görülen kayıp serpentin grubu mineralin yıkımından kaynaklı olabilir. Buna açığa çıkan serbest silis içeriğinin faz dönüşümünü de eklemek mümkündür. 1200-1350 °C aralığında görülen endotermik pik de fayalitin erimeye başladığını gösterir. 1500 °C'nin sonunda olivin kumu tüm rengini korumuş olup fayalit fazının yoğun olduğu taneler arasında sinterleşme ve birbirine kaynaşma eğilimi görülmüştür. Bu sıcaklık teorik olarak da olivin sinterleşme derecesiyle hemen hemen aynıdır.



Şekil 8. Olivin hammaddesinin TGA grafiği.

Figure 8. TGA graph of olivine raw material.

3.4. Tuğlaların mekanik ve fiziksel test sonuçları

3.4. Mechanical and physical test results of bricks

EGE SERAMİK'te gerçekleşen ilk aşama su emme ve dayanım testlerine ait sonuçlar da Tablo 5'te verilmiştir. T95-1250 tuğlası ve T100-1150 tuğlası sinter sonrası, T100-1250 tuğlası ise kurutma sonrası yetersiz mukavemetten dolayı parçalanmıştır. EGE SERAMİK'te su emme değerleri bakımından oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Dayanım da göz önünde bulundurularak üç farklı reçetedeki T80-1350, T85-1350 ve T90-1350 tuğlaları ikinci aşama fiziksel testler için seçilmiştir. EGE MATA'L'da gerçekleştirilen Arşimed prensibine dayalı ikinci aşama fiziksel testlerin sonucu da Tablo 6'da verilmiştir. Artan sinterleme sıcaklıkları dayanımları arttırmıştır. 1250 °C'ye kadar sinterlemelerde olivin içeriğindeki artış mukavemeti olumsuz etkilemiştir. 1150 ve 1250 °C gibi sıcaklıklarda sinterlenmenin sağlanmasında kil daha etkilidir. 1350 °C'lik sinterlemede ise artan olivin ile birlikte mukavemet de artış göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda sinterleme sırasında olivin içerisindeki fayalit camsı kıvamdadır ancak killer tanelerin ve fazların aralarına dağılıp tam sinterleşmeyi engeller. 1350 °C'de ise fayalit tamamen erir ve sinterleşmeyi sağlar.

Tablo 6'daki fiziksel özellikler incelendiğinde bulk (yığınsal) yoğunluk değerlerinin oldukça yakın olduğu görülmektedir. %80 olivin içeriği %85'e çıktığında tüm ağırlıkta bir artış olmuştur, ancak pişme sonrası tüm hacimde de artış görülmüştür. Numune ağırlığında ve görünür porozitedeki artış olmuştur. Numune ağırlığındaki artış kapalı porozite, tane boşluğu ve toz hacmindeki artışı karşılamıştır ancak açık porozitede fazlasiyla artış gözlemlenmiştir. Bu sebeple de bulk yoğunluk değerleri bir miktar azalmıştır. Malzemedeki hacim artışının çoğunlukla iç boşluk kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Olivin içeriği %85'ten %90'a çıkarıldığında kütledeki artışın bulk yoğunluğu arttırdığı söylenebilir fakat diğer durumları da incelemek gereklidir. Numune ağırlığındaki artıştan ziyade görünür porozitenin, kapalı porozite artışına rağmen toplam hacimde azalmaya neden olacak şekilde dramatik düşüşü %85 olivin içerikli numuneye göre bulk yoğunluğundaki göreceli artışın sebebi olabilir. Bir diğer sebep olarak da iç boşlukların azalmasını ekleyebiliriz. %80 olivin içerikli yapıya göre daha fazla iç boşluk vardır ancak %85 olivin içerikli tuğlaya göre azdır. İç boşluk ile ilgili bu teoride ancak görünür katı yoğunluğu incelemelerinden sonra net bir sonuca

varlılabılır. %80 olivin içeriğinden %85 olivin içeriğine geçişte olivin artışı ile görünür katı yoğunluğu ve özgül ağırlık değerleri artmıştır. %85-%90 geçişinde ise bu değerler azalma göstermiştir. %85-%90 geçişi için askıda ağırlıkları aynı kabul edersek kuru malzemedeki ağırlık artışı ile bu değerler tam tersi şekilde artmış olmalıydı. Bu düşüşün askıda ağırlıklar ile doğrudan ilişkili olduğu saptanmıştır. Askıda ağırlığın düşmesindeki sebep su tarafından uygulanan kaldırma kuvvetinin artmasıdır. Bu kuvvet artışı batan katı hacmindeki artışın sonucudur. Malzemelerin görünür hacmindeki artış ve açık porozitedeki düşüş göz önünde bulundurulduğunda olivinin artışı ile artan iç boşlukların buna neden olabileceği söylenir. Bulk (hacim) yoğunluğu hesaplamalarında %80 - %85 olivin geçişinde toplam hacimde azalma görülmüştür. %85-%90 geçişinde de açık porozitedeki fazla düşüşten de kaynaklı toplam hacimde bir azalma gözlemlenmiştir. Açık porozitenin devre dışı kaldığı görünür katı yoğunluğu hesaplamalarında ise ağırlık artışına rağmen azalma gösteren bu değer doğrudan kapalı gözeneklilikteki artışı ortaya koyar. Dolayısı ile bulk yoğunlukta bahsedilen iç boşluk azalması geçersizdir, bulk yoğunluk artışı açık porozitenin fazla düşüşünden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5. Tuğlaların EGE SERAMİK'te yapılan mekanik ve fiziksel test sonuçları
Table 5. Results of the mechanical and physical tests which were performed in EGE SERAMİK

Numune	Ort. (=3) Su emme (%)	Ort. (=3) Dayanım (kg/cm ²)
T80 – 1150	12.69 ± 0.51	199 ± 7.11
T80 – 1250	10.18 ± 0.84	503 ± 4.54
T80 – 1350	0 ± 0.00	938 ± 12.83
T85 – 1150	14.09 ± 0.76	146 ± 13.14
T85 – 1250	10.22 ± 1.03	483 ± 10.03
T85 – 1350	0 ± 0.00	999 ± 6.97
T90 – 1150	15.19 ± 1.25	105 ± 8.83
T90 – 1250	12.30 ± 0.48	409 ± 4.89
T90 – 1350	0.03 ± 0.002	1026 ± 8.04
T95 – 1150	16.26 ± 0.23	69 ± 2.16
T95 – 1350	4.24 ± 0.32	683 ± 12.75
T100 – 1350	6.77 ± 0.48	429 ± 9.27

Tablo 6. Tuğla refrakter parçalarının Arşimed prensibi ile hesaplanan ortalama fiziksel özellikleri
Table 6. Physical properties of refractory bricks that were calculated by Archimedes Method

Özellik	T80-1350	T85-1350	T90-1350
Ort. (=5) Görünür porozite (%)	22.96 ± 8.52	32.62 ± 6.47	17.62 ± 5.87
Ort. (=5) Su emme (%)	9.18 ± 4.21	12.93 ± 3.11	6.87 ± 2.32
Ort. (=5) Bulk yoğunluk (g/cm ³)	2.61 ± 0.31	2.54 ± 0.24	2.56 ± 0.06
Ort. (=5) Görünür katı yoğunluğu (g/cm ³)	3.40 ± 0.24	3.79 ± 0.44	3.12 ± 0.23
Ort. (=5) Özgül ağırlık	3.40 ± 0.24	3.79 ± 0.44	3.12 ± 0.23

Tablo 7’de tüm tuğlaların kurutma sonrası ağırlık değişimleri verilmiştir. Tablo 8’de ise pişme sonrası ağırlık ve boyut değişimleri mevcuttur. Kurutma kayıpları malzemelerdeki fiziksel su, nemli preslemeden ve öğütme aşamasındaki sulu çevrimden gelen toplam suyun kaybı olarak açıklanabilir.

Tablo 7. Tuğlaların kurutma sonrası ağırlık kayıpları
Table 7. Mass loss of bricks after drying process

Numune	Ort. (=3) Kurutma sonrası ağırlık kaybı (%)
T80 – 1150	7.30 ± 0.15
T80 – 1250	7.10 ± 0.27
T80 – 1350	7.65 ± 0.17
T85 – 1150	6.61 ± 0.29
T85 – 1250	7.48 ± 0.16
T85 – 1350	7.00 ± 0.09
T90 – 1150	6.08 ± 0,12
T90 – 1250	6.84 ± 0.10
T90 – 1350	6.64 ± 0.05
T95 – 1150	11.58 ± 0.43
T95 – 1350	8.10 ± 0.57
T100 – 1350	7.47 ± 0,77

Tablo 8. Tuğlaların pişirme sonrası boyut değişimleri ve ağırlık kayıpları
Table 8. Mass loss and shrinkage values of bricks after sintering process

Numune	Ort. (=3) Pişme sonrası boy küçülmesi (%)	Ort. (=3) Pişme sonrası ağırlık kaybı (%)
T80 – 1150	1.02 ± 0,09	1.97 ± 0.06
T80 – 1250	2.05 ± 0.09	2.18 ± 0.20
T80 – 1350	8.22 ± 0.14	2.24 ± 0.09
T85 – 1150	0.61 ± 0.24	1.73 ± 0.09
T85 – 1250	1.77 ± 0.20	1.81 ± 0.09
T85 – 1350	8.45 ± 0.06	1.86 ± 0.13
T90 – 1150	0.64 ± 0,09	1.59 ± 0.08
T90 – 1250	2.23 ± 0.12	1.55 ± 0.11
T90 – 1350	9.84 ± 0.05	1.69 ± 0.08
T95 – 1150	0.55 ± 0.08	1.42 ± 0.08
T95 – 1350	8.77 ± 0.22	1.66 ± 0.09
T100 – 1350	6.50 ± 0.06	0.95 ± 0.06

Pişme sonrası ağırlık kayıpları incelendiğinde kildeki kızdırma kaybının fazlalığı ağır basmıştır. Kil içeriğinin fazla olduğu reçeteler daha çok ağırlık kaybına yol açmış, artan sıcaklıklarla birlikte tüm reçetelerde kayıp değeri artmıştır. Dayanım, porozite ve su emme değerleri karşılaştırıldığında en iyi sinterleşme sağlanan reçetenin T90 olduğu, en uygun sinterleme sıcaklığının 1350 °C olduğu tespit edilmiştir. Seçilen T90-1350 tuğlalarında çoklu ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümler 5 tane tuğlanın boyut değişim değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. T90-1350 tuğlasında pişme sonrası ortalama ağırlık kaybı %1,35 (± 0,26) ve boy küçülmesi ortalama %7,28 (± 0,09) olmuştur. Tablo 9’da, üretilen T90-1350 tuğlalarına EGE MATA’da yapılan eğilme testinin sonuçları verilmiştir. Eğilme miktarları ve mukavemetleri belli bir aralıkta elde edilmiştir. Şekillendirme aşamasından kaynaklı deformasyonların olduğu numuneler teste sokulmamıştır. Eğilme testlerinde standart ölçülere en yakın şekilde elde edilen numuneler kullanılmıştır.

Tablo 9. T90-1350 tuğlasına ait 3 nokta eğilme testi sonuçları
Table 9. 3-point bending test results of T90-1350 brick

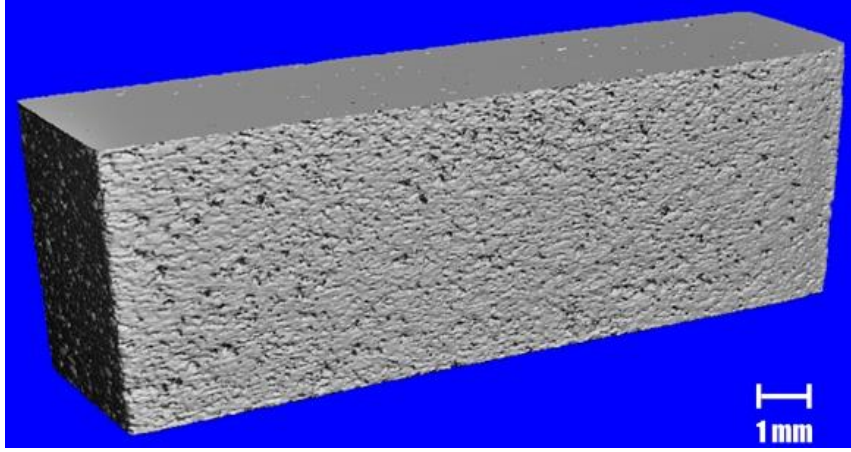
Numune	Mesnet açıklığı (mm)	Eğilme (mm)	Eğilme dayanımı (MPa)
1	80	0.23	55.08
2	80	0.18	49.18
3	80	0.19	54.94
4	80	0.23	52.93
5	80	0.22	47.82
6	80	0.19	50.60

T90-1350 tuğlası refrakter tuğlalarla karşılaştırıldığında özgül ağırlıkları ve görünür porozite özellikleri bakımından yüksek yoğunluklu refrakter malzeme grubuna girebilecek malzeme elde edilmiştir. T90-1350 örnekleri mekanik ve fiziksel özellikler bakımından bazı refrakter tuğlaların özelliklerini karşılamıştır.

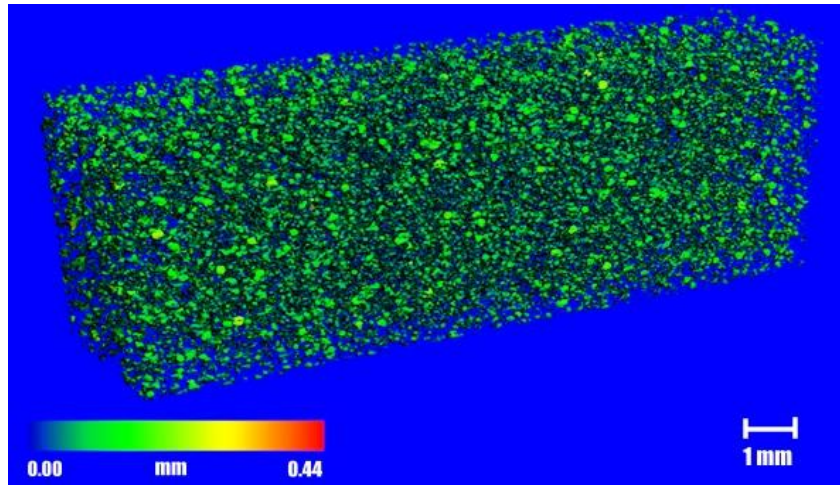
3.5. Tomografik inceleme sonuçları

3.5. Tomographic examination results

Yapılan tomografik incelemeden elde edilen görüntüler Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 9. T90-1350 numune parçasının tomografik görüntüsü.
Figure 9. Tomographic image of T90-1350 brick specimen.



Şekil 10. T90-1350 numune parçasının por dağılım görüntüsü.
Figure 10. Pore distribution of T90-1350 brick specimen.

Tablo 10'da ise inceleme sonucundaki porozite miktarı ve por boyut dağılımı verilmiştir. Yüzeysel porların çokça dağılımına rağmen bünye içerisinde kapalı porozite oranı oldukça düşüktür. 0,06-0,1 mm aralığında boyuta sahip porlar toplam porların %55'ini oluşturmaktadır ve bunlar daha çok yüzeye ve yüzeye yakın kısımlara dağılmıştır. İç bölgelerde görülen boşlukların boyutları çok küçüktür. Bu da yapıda iyi sinterleşme sağlanırken, pişirim sırasında gaz ve empürütelerin uzaklaşırken yüzeyde ve yüzeye yakın iç kısımlarda göreceli olarak büyük boşluklar bıraktığını göstermektedir.

Tablo 10. Tomografik incelemesi yapılan tuğla refrakter parçasının porozite ve por boyutu oranları

Table 10. Porosity and pore size distribution ratios of the refractory brick specimen that was tomographically examined

Parça	T90-1350
Toplam porozite (%)	6.70
0.04 mm por (%)	11.06
0.06 mm por (%)	15.08
0.08 mm por (%)	21.32
0.1 mm por (%)	18.62
0.12 mm por (%)	10.08
0.14 mm por (%)	9.01

3.6. Tuğlanın XRD analizi

3.6. XRD analysis of brick

Pişmiş T90-1350 tuğlasının XRD analizi sonucunda hammaddedeki forsterit ferroan fazının farklı kimyasal formülüne, protoenstatit ve magnesioferrit fazına rastlanmıştır. Hammaddenin kristallerinin içinde dağılım gösteren Mg ve Fe, pişirimden sonra mikroyapıda kristal Mg, kristal Fe ve bunların katyonları biçiminde dağılım göstermiştir. Faz, $Fe_{0,228}Mg_{1,772}SiO_4$ (COD 96-900-4327) kimyasal formülüne sahip yapıya dönüşmüştür. Bu fazın hesaplanan yoğunluğu $3,356 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Liang & Hawthorne, 1994). Kristal Mg, olivinin yapısındaki forsterit ferroan fazından ayrılma gösterdiği için pişirimden önceki hammadde yapısındaki formüle göre daha az Mg bulunmaktadır. Bu Mg iyonları, alümina tarafından oluşturulan (-) yüklü elektrostatik kuvvet tarafından çekilmiştir. Dengeleyici oksit görevi gören alüminanın yapıdaki varlığı katyon absorbe edilmesini sağlamakla birlikte $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ olan mevcut sinterleme sıcaklığında, katı parçacıkla karışık sıvı faz oluşumlarında veya kordiyerit benzeri kompleks yapıların oluşumunda yer alır. Mg iyonları yüksek sıcaklıkta ana fazdan ayrıştıktan sonra kildeki silis yapısı ile bileşik yaparak protoenstatitin oluşumunda doğrudan rol almıştır (Smith, 1959). Protoenstatit $MgSiO_3$ (COD 96-154-8550) kimyasal formülü ile gösterilip, yine orthorhombik kristal sistemine sahiptir ve yoğunluğu $3,099 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Kanzaki & Xue, 2017). Yapıda az miktarda da olsa görülen magnesioferrit fazı $Al_{0,22}Fe_{1,77}Mg_{1,01}O_4$ (COD 96-900-7273) kimyasal formülüne sahiptir. Bu fazın yoğunluğu $4,424 \text{ g/cm}^3$ 'tür ve kübik kristal yapıdadır (Nakatsuka v.d., 2004).

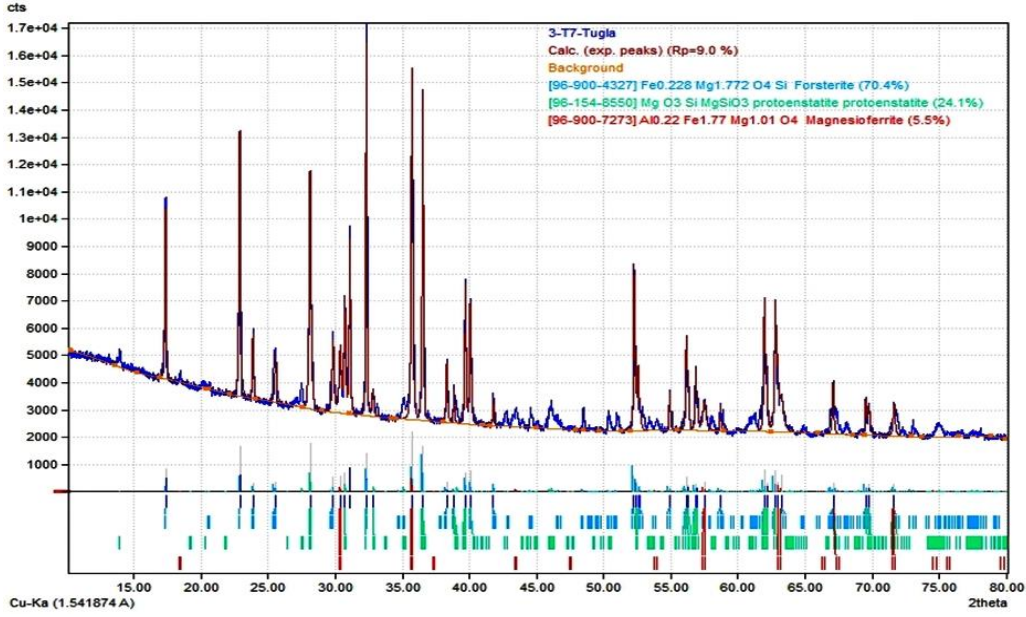
Magnesioferrit ($MgFe_2O_4$), forsteritten ayrılan Mg iyonlarının fayalit yapısında bulunan demir oksit içeriğine difüzyonu ile oluşur. Protoenstatit oluşumuna benzer bir mekanizmaya sahiptir. (Wang v.d., 2020). Magnesioferrite kil içerisinden gelen az miktarda Al iyonu da eklenerek $Al_{0,22}Fe_{1,77}Mg_{1,01}O_4$ kimyasal formülüne sahip yapı oluşmuştur. Bu tip fazların ve spinel yapıların oluşumları mevcut sinterleme sıcaklığında rahatlıkla görülür. Şekil 11'de görüldüğü gibi pişmiş tuğlanın yapısında % 70,4 forsterit ferroan, %24,1 protoenstatit ve %5,5 magnesioferrit fazı vardır.

3.7. Tuğlanın kimyasal analizleri ve içyapı görüntülemelerinin sonuçları

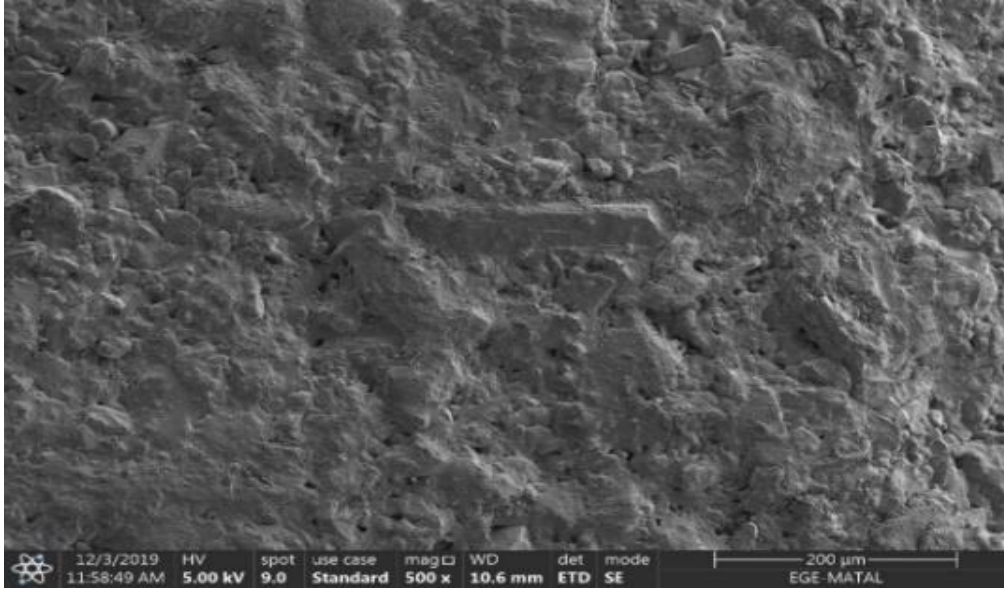
3.7. Chemical analysis and microstructure imaging results of brick

SEM incelemelerinde genel matrisin görüntüsünün ve belirli bir bölgenin SE ve BSE görüntüsünün elde edilmesi, EDS bölgesi haritalandırılması gibi işlemler gerçekleştirilerek XRD'de ortaya çıkan bu yapıların analiz edilmesi amaçlanmıştır. Şekil 12'deki genel matris görüntüsünde homojen şekilde bütünleşmiş yapı görülmektedir ancak yüzeysel porlar dikkat çekmektedir. Fiziksel testlerden elde edilen görünür porozite değeri ve tomografik incelemedeki toplam porozite oranı ve por boyut dağılımları iyi bütünleşmiş yapı ve yüzeysel por arasındaki ilişkiyi açıklamıştır. Yüzeysel porların oluşumunun nedeni gaz çıkışları ve sinterleşme

esnasında o bölgeleri dolduracak camı fаз oluşumunun gözlenmemesidir. Camı fаз düşük ergime noktalı alkaliler tarafından oluşturulur.



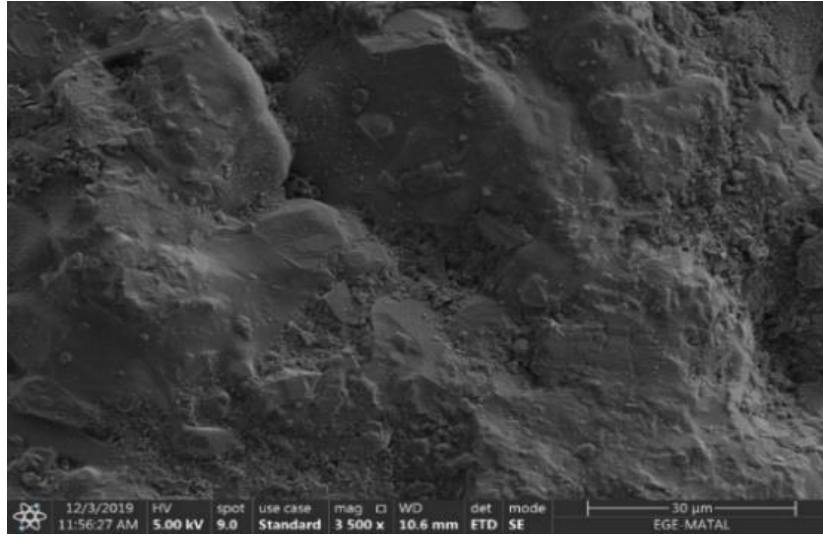
Şekil 11. T90-1350 numunesine ait XRD piklerinin ve faz içeriğinin görüldüğü grafik.
Figure 11. XRD pattern graphic and phase content of T90-1350 brick.



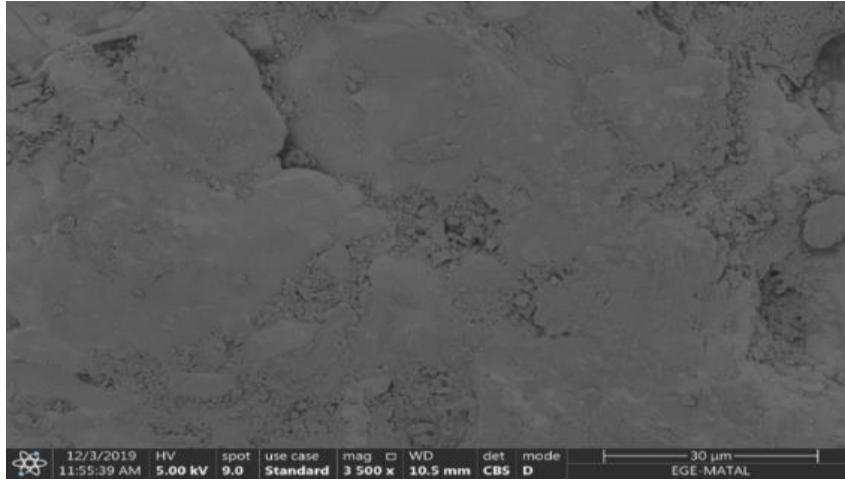
Şekil 12. T90-1350 tuğlasına ait 500 büyütmedeki SE görüntüsü.
Figure 12. 500 magnitude SE image of T90-1350 brick.

Kil ve olivin içerisinde serbest şekilde alkali bulunmamaktadır. Ancak sinterleme sıcaklığı artışı veya düşük ergime noktalı, camı fаз oluşturabilecek katkıları ile bu yüzeysel porların oluşumu engellenebilir. Şekil 13 ve Şekil 14'te genel matristen 3500 büyütmede elde edilen SE ve BSE görüntüleri verilmiştir.

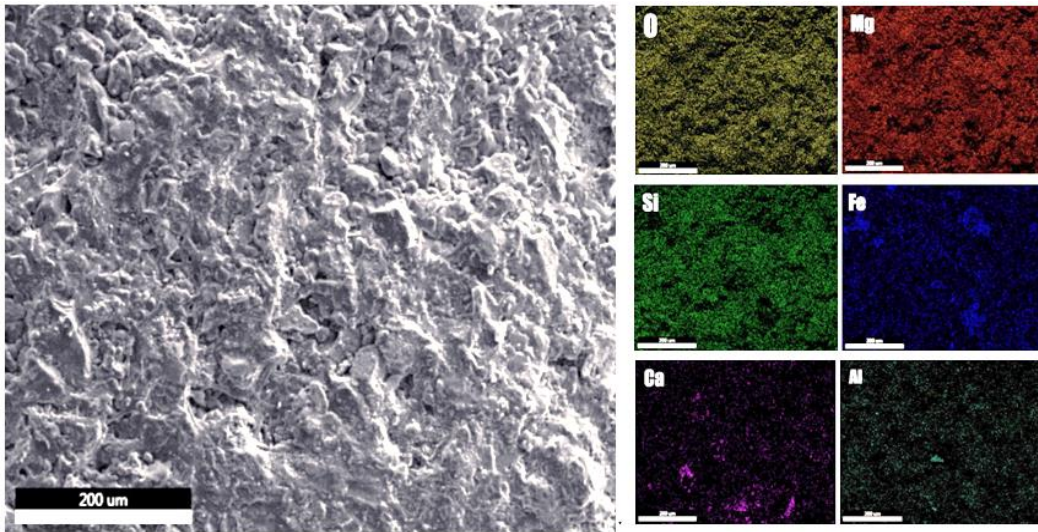
Bu yaklaşma (x3500) sonucunda porlar ve iri taneli yapılardan dolayı engebeli biçimde oluşmuş yüzey ve taneli yapı net biçimde görülmektedir. İnce kil, öğütülmüş olivin tanelerinin arasına girerek şekil alabilirliğe yardımcı olmuştur, ancak sinterleşme aşamasında bazı noktalarda tampon görevi görerek küçülen olivin tanelerinin temasının önüne geçmiş ve yer yer girintilere sebep olmuştur. Şekil 14'teki BSE görüntülerinden görülebileceği üzere de malzeme genelinde göze çarpan, net bir biçimde ayırt edilebilen fаз oluşumları yoktur. Şekil 15'te tuğla üzerinde elementel dağılım analizi yapılan bölge ve bölgenin elementel haritalandırılması verilmiştir. Tablo 11'de de bu EDS incelemesine ait elementel oranlar mevcuttur.



Şekil 13. T90-1350 tuğlasına ait 3500 büyütmedeki SE görüntüsü.
Figure 13. 3500 magnitude SE image of T90-1350 brick.



Şekil 14. Şekil 13'te verilen bölgenin BSE görüntüsü.
Figure 14. BSE image of the area which was shown in Figure 13.



Şekil 15. T90-1350 tuğlasında EDS analizi yapılan bölge ve elementel haritalandırılması.
Figure 15. EDS analysis area and its elemental mapping of T90-1350 brick.

Tablo 11. T90-1350 numunesinin EDS sonuçları
Table 11. EDS results of T90-1350 specimen

Element	Ağırlıkça yüzde oranı						Atomik yüzde oranı					
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
EDS	44.11	27.38	1.92	18.94	2.13	9.52	54.47	24.47	1.55	14.65	1.15	3.71

Şekil 15'teki EDS görüntülerinde Fe-Mg-Si-O içerikli hakim forsterit ferroan fazının tüm bünyeye homojen şekilde dağılım gösterdiği, yer yer sinterleşme sonucu ayrıışan Fe kristallerinin belirli bölgelerde birikimi veya Fe içerikli bileşikler oluşturduğu gözlemlenebilir. Ayrıca homojen dağılım göstermemekle birlikte, bazı Fe ve Si içerikli birleşik yapıların tane sınırlarında Ca içeriğinin yoğunlaştığı görülmüştür. Magnesioferrit veya protoenstantit fazı forsterit ferroandan net biçimde ayırt edilememektedir, çünkü Mg-Si-O her bölgede yoğun olarak görülmektedir. Fe içeriği bakımından zengin bölgelerin boşluksuz yapısı dikkat çekmektedir. Erime gösteren fayalitin kademeli biçimde diğer fazların üzerine yayıldığı ve yoğunlaştığı bölgelerde boşluk bırakmadığı görülmektedir.

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Çalışma sonucunda ağırlıkça %90 olivin ve %10 kil içeriğine sahip 1350 °C'de sinterlenebilen yüksek sıcaklık tuğlası elde edilmiştir. Sinterlenebilirlik ve yüksek sıcaklık dayanımı bakımından ateş tuğlası özellikleri taşıdığı söylenebilir. 1450 °C'de denenen sinterleme sonucunda şekil bozuklukları ve camsı faz oluşumları görülmüştür. Olivin içerikli tüm reçeteler bu sıcaklıkta eriyik oluşturmuştur. Pişirme sıcaklığı, yüksek olivin içeriği ve mekanik dayanım bakımından diğer reçetelere göre öne çıkan bu malzemenin yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanımı hedeflenmiştir. Laboratuvar altyapıları ve test imkanları dahilinde gerçekleştirilemeyen yük altında refrakterlik, termal şok dayanımı gibi yüksek sıcaklık testlerinin yapılması önerilmektedir. Tablo 12'de üretilen malzemeye ait özellikler verilmiştir.

Tablo 13'te ise ticari ürün olarak kullanılmakta olan farklı refrakter tuğla malzemelerine ait özellikler verilmiştir ([Ateş Tuğla, t.y.](#); [Rong Sheng Refractory, t.y.](#); [Kiln Refractory, t.y.](#); [Rewell Refractory, t.y.](#); [DKJL Refractories, t.y.](#)). Tabloya elde edilen malzeme özellikleri de eklenerek karşılaştırma yapılmıştır.

Tablo 12. Üretilen tuğla malzemenin özellikleri
Table 12. Properties of produced brick material

Tuğla malzeme	T90-1350
Olivin içeriği (%)	90
Bağlayıcı kil (%)	10
Cam suyu miktarı (%)	1
Şekillendirme	%7 nem – 300 bar basınçla pres
Kurutma sıcaklığı (°C)	110-130
Sinterleme sıcaklığı (°C)	1350
Sinterleme sonrası ağırlık kaybı (%)	1.35
Sinterleme sonrası boy küçülmesi (%)	7.28
Görünür porozite (%)	17.62
Bünye porozitesi (%)	6.70
Su emme (%)	6.87
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	2.56
Görünür katı yoğunluğu (g/cm ³)	3.12
Özgül ağırlık	3.12
Eğilme mukavemeti (MPa)	51.76

Tablo 13. Üretilen malzeme ile çeşitli ticari refrakter tuğlaların mekanik ve fiziksel özellikleri
Table 13. Mechanical and physical properties of the produced material and various commercial refractory bricks

Tuğla malzeme	Dayanım (MPa)	Açık porozite (%)	Bulk yoğunluk (g/cm ³)	Özgül ağırlık
T90-1350	51.76	17.62	2.56	3.12
Forsterit	Min. 50	18-20	2.55-2.7	-
Zirkon	60 - 300	1 – 20	-	3.55 – 4.3
SiC	150-200	13 - 17	-	2.6 - 2.75
Mag-Carbon	40-50	4-5	2.80 – 2.85	-
Dolomit	50	Maks. 18	2.95	-
Silimanit	60-70	18	-	2.45-2.55
Mullit	60-160	13-22	-	2.6-3.15
Magnezit	50-60	16-20	-	2.85-3.20
Kromit	25-35	18-22	-	3.0-3.15
Grafit	27-30	20-23	-	1.65-1.75
Silika	30-45	22-24	-	2.34-2.35

Bu doğrultuda standartlara uygun olarak büyük boyutlarda üretilen, elde ettiğimiz mevcut malzemeden çok daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen refrakter tuğlaların bazı mekanik ve fiziksel özellikleri ile karşılaştırma yapılacak olursa, ufak boyutlarda üretilen bu olivin tuğla;

1. Forsterit tuğlanın mekanik dayanım, porozite hacim yoğunluğunu değerlerini karşılamıştır. Elde edilen malzeme farklı forsterit sentezi çalışmalarında üretilen örneklerle karşılaştırılabilir (Rani v.d., 2014).
2. Zirkon tuğlaların mekanik özelliklerini karşılayamamış fakat fiziksel özellikleri yakın değerlerdedir.
3. Silisyum karbür tuğlaların yoğunluk değerlerini karşılamış fakat mekanik olarak düşük dayanım sergilemiştir.
4. Mag-Carbon tuğlaların mekanik dayanım özelliğini karşılamış ancak mevcut fiziki yeterliliklerini karşılayamamıştır.
5. Dolomit tuğlaların porozite ve dayanım özelliklerini karşılamış ancak hacim yoğunluğu değerlerinin altında kalmıştır.
6. Silimanit ve mullit tuğlaların fiziki özelliklerini karşılamış mekanik dayanım bakımından bir miktar altında kalmıştır.
7. Magnezit, krom magnezit, grafit ve silika tuğlaların mekanik ve fiziksel özelliklerini karşılamıştır.

Üretimde kullanılan Köyceğiz bölgesi olivini kimyasal içerik ve faz yapısı bakımından tuğla veya farklı yüksek sıcaklık malzemelerinin üretimlerinde kullanılabilecek potansiyele sahiptir. Forsterit, fayalit, krizolit gibi fazlara sahip olan mevcut malzeme literatüre uygun özellikler sergilemiştir. Olivinin yapısında özellikleri olumsuz etkileyecek ekstra bir mineral yapısı bulunmamıştır. Olivinin mikroyapı görüntülemeleri de Türkiye ve Dünya'daki diğer olivinlerin içyapılarına benzer morfolojik yapıların ve elementel dağılımın görülmesini sağlamıştır. Çalışmada incelenen kimyasal ve termal özellikleri bakımından da yine aynı şekilde farklı çalışmalarda karakterize edilen olivinlere benzer özellikler sergilemiştir. Köyceğiz olivini hammadde olarak önemli değer taşımaktadır.

Özet olarak, bu çalışma olivinin sadece öğütülerek, hiçbir işleme tabi tutulmadan doğrudan hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmadır. Devlet Planlama Teşkilatı 2007 yılı Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu raporunda belirtildiği gibi yeterince değerlendirmediğimiz bölgemizdeki ve ülkemizdeki olivinin değerlendirilmesi bakımından önem taşımaktadır. Yüksek sıcaklık malzemesi araştırma ve geliştirme çalışmalarında yerli hammadde olarak değerlendirilmesine yönelik referans malzeme geliştirilmiştir.

Teşekkür

Acknowledgement

Bu çalışmalar için hammadde desteği sağlayan EGAMİN Mineral Maden Endüstri ve Hammadde Sanayi A.Ş.'ye, tuğla örneklerinin üretimi ve birincil kontrollerinin yapılmasında büyük desteği olan EGE SERAMİK

Sanayi ve Ticaret A.Ş. Kalite Kontrol Laboratuvarı'ndan Emre Öztürk'e, ısıtma işlemleri konusunda tüm desteği sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde görevli araştırma görevlileri Ahmet Çağrı Kılınç ve Serhan Köktaş'a, mevcut altyapısı ile çalışmanın her adımında destek sağlayan Ege Üniversitesi EGE MATAU Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin tüm personeline, makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakemlere teşekkür ederiz.

Yazar katkısı

Author contribution

Bu çalışma için yöntemin planlanması ve sonuçların değerlendirilmesinden sorumlu olan yazar Kemal Köseoğlu; literatür taraması, malzeme seçimi, deneylerin yapılması ve makaleyi eleştirel incelemeye hazır hale getirilmesinden sorumlu yazar Konuralp Sivri'dir.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Acar, İ. (2020). Sintering properties of olivine and its utilization potential as a refractory raw material: mineralogical and microstructural investigations. *Ceramics International*, 46, 28025-28034. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.297>
- American Society for Testing and Materials. (2015). *Apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick (ASTM C20-00)*. West Conshohocken, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials.
- American Society for Testing and Materials. (2018). *Flexural strength of advanced ceramics at ambient temperatures (ASTM C1161-18)*. West Conshohocken, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials.
- Ateş Tuğla Refrakter Tuğla ve Harçlar (t.y.). *Refrakter ve tuğla bloklar*. <http://www.atestugla.com.tr>
- British Standards Institution. (2018). *Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density in ceramic tiles (BS EN ISO 10545-3)*. London: British Standards Institution.
- British Standards Institution. (2019). *Determination of modulus of rupture and breaking strength in ceramic tiles (BS EN ISO 10545-4)*. London: British Standards Institution.
- Brosnan, D.A. (2004). Corrosion of refractories. C.A., Schacht, (Ed.), *Refractories Handbook* (ss 39-79). Schacht Consulting Services.
- Dakduklu Minerals (t.y.). *Tundish support sand*. <http://www.dakdukuminerals.com/>
- Davis E.G., (1977). *Beneficiation of olivine foundry sand by differential attrition grinding*. U.S. Patent No. 4,039,625.
- Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii ÖİK Raporu* (No:567). Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlık. <http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/tastopra/oik567.pdf>
- Devlet Planlama Teşkilatı. (2007). *Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu* (No:690). Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlık. https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/09_Madencilik_Madencilik.pdf

- DKJL Company Limited (t.y.). *Forsterite bricks*. http://www.dkjl-refractories.com/eng/cp_more.asp?id=250
- Dudolp Mining (t.y.). *Olivine in iron and steel industry*. <https://www.dudolpmine.com/olivine-mine-the-use-of-iron-and-steel-industry/>
- Erkan, Y. (2011). *Kayaç oluşturan önemli minerallerin mikroskopta incelenmeleri* (5. Baskı). TMMOB Jeoloji Odası Yayınları.
- Erkrom Madencilik (t.y.). *Olivin*. <http://erkrommaden.com.tr/olivin.html>
- Falini, G., Foresti, E., Gazzano, M., Gualtieri, A.F., Leoni, M., Lesci, I.G., & Roveri, N. (2004). Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals. *Chemistry-European Journal*, 10, 3043-3049. <https://doi.org/10.1002/chem.200305685>
- Gasparik, T. (2014). *Phase diagrams for geoscientists: An atlas of the Earth's interior* (2nd ed.). Springer Science & Business Media.
- Görhan, G., & Çelik, S. (2013). Pişirme hızının ve plastiklik suyunun tuğla özelliklerine etkisi. *Selçuk Teknik Dergisi*, 12(1), 1-11.
- Güney, Ö. (2008). *Demir oksit (FeO) ilavesinin forsterit sentezine etkisi* [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Kanzaki, M., & Xue, X. (2017). Protoenstatite in MgSiO₃ samples prepared by conventional solid state reaction. *Journal of Petrological and Mineralogical Sciences*, 112, 359-364. <https://doi.org/10.2465/jmps.170616>
- Kılınçarslan, S., Pehlivanoğlu, H.E., Pehlivanoğlu, F., Seven, A., & Molla, T. (2010). High temperature fire resistance for concrete using sustainable building. *Proceedings of the International Symposium on Sustainable Design (ISSD 2010)*, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.
- Kiln Refractory (t.y.). *Refractory bricks*. https://www.kiln-refractory.com/refractory_brick
- Liang, J., & Hawthorne, F. C. (1994). Characterization of fine-grained mixtures of rock-forming minerals by Rietveld structure refinement. *The Canadian Mineralogist*, 32, 541-552.
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (t.y.). *Olivin*. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/olivin>
- Merli M., Oberti R., Caucia F., & Ungaretti L. (2001). Determination of site population in olivine: warnings on X-ray data treatment and refinement. *American Mineralogist*, 86, 55-65. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0107>
- Miller Jr.E.D., (1961). *Basic refractory insulating shapes*. U.S. Patent No. 3,008,842.A.
- Nakatsuka, A., Ueno, H., Nakayama, N., Mizota, T., & Maekawa, H. (2004). Single-crystal X-ray diffraction study of cation distribution in MgAl₂O₄-MgFe₂O₄ spinel solid solution. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, 278-287. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0385-z>
- ORE-MET (t.y.). *Olivine sands, refractory mixes*. <http://www.oremnet.net/content/mining>
- Örgün, Y., & Erarslan, C. (2012). 21. yüzyılda olivin ve Türkiye'nin olivin potansiyeli. *Madencilik ve Türkiye Dergisi*, 23, 62-74.
- Ramezani, A., Emami, S.M., & Nemat, S. (2018). Effect of waste serpentine on the properties of basic insulating refractories. *Ceramics International*, 44, 9269-9275. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.138>
- Rani, A. B., Annamalai, A.R., Majhi, M.R., & Kumar, A. H. (2014). Synthesis and characterization of forsterite refractory by doping with kaolin. *International Journal of ChemTech Research*, 6(2), 1390-1397.
- Rewell Refractory Company (t.y.). *Zircon bricks*. <https://www.erefractory.com/zircon-bricks>
- Rong Sheng Refractory Materials (t.y.). *Dolomite bricks*. <http://refractorymaterials.net>

- Sazcı, H. (2001). Seramikte kullanılan killerin tanımı. V. Arslan, H. Köse, & M. Tanrıverdi (Eds.), *IV. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* (ss. 28-41). İzmir: Uşşak Matbaacılık.
- Simonov, M.A., Vasilev, D.G., Belokoneva, E.L., & Khisina, N.R. (1984). Intracrystalline distribution of Fe and Mg in the structures of 3 natural olivines. *Doklady Akademii Nauk Soyuz Sovetskikh Sotsialisticheskikh Respublik*, 276, 873-877.
- Smith, J.V. (1959). The crystal structure of proto-enstatite. *Acta Crystallographica*, 12, 515-519.
- Surendranathan, A.O. (2015). *An introduction to ceramics and refractories* (1st ed.). CRC Press Taylor&Francis Group.
- Tsigler, V.D., & Ye Pindrik, B. (1961). Technology of light weight brick. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2, 163–168.
- Wang, R., Zhang, J., Liu, Z., Liu, X., Xu, C., & Li, Y. (2020). Interaction between iron ore and magnesium additives during induration process of pellets. *Powder Technology*, 361, 894-902. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.006>