

MgO-SPİNEL KOMPOZİT REFRAKTERLERE ZrSiO₄ İLAVESİNİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİ

Rasim CEYLANTEKİN, Cemal AKSEL¹

ÖZ

ZrSiO₄'un farklı miktarlarda MgO-spinel'e ilavesiyle elde edilen kompozit refrakterlerin korozyon davranışı incelenmiştir. Yoğunluk ve gözenek değerleri ölçülmüştür. Refrakterlerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından yapılan korozyon testleri statik olarak standartlara uygun şartlarda silindirik ve kare şeklindeki numunelere uygulanmıştır. Refrakterlerde korozyona uğrayan bölgelerin penetrasyon ve yayılma alanları ölçülerek korozyon dirençleri belirlenmiştir. Klinker-refrakter ara yüzeyindeki farklı bölgelerde; bileşenlerin çözünürlükleri ile oluşan mikroyapısal değişikliklerin korozyon direncine olan etkisi SEM ile incelenmiştir ve EDX analizi yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. ZrSiO₄'un MgO-spinel'e ilavesi gözenekliliği azaltarak yoğunluk değerlerini önemli derecede arttırmıştır. Klinker-refrakter ara yüzeyinde yapılan mikroyapısal karakterizasyon sonucunda yapılan gözlemlerde: i) sinterleşme sonrasında MgO taneleri arasında ZrO₂ ve Mg₂SiO₄ fazlarının oluştuğu, ii) penetrasyon esnasında CaZrO₃ fazının oluştuğu, iii) yoğunlaşmanın artmasıyla birlikte oluşan yeni fazların klinkere karşı bir bariyer görevi yaparak sızmayı engellediği, ve iv) korozyona uğrayan bölgede klinkerden refraktere doğru yapılan EDX analizlerine göre CaO miktarının azaldığı ve MgO miktarının ise arttığı tespit edilmiştir. Belirtilen bu nedenlerden dolayı; ZrSiO₄ ilavesi refrakterlerin korozyona uğrayan bölgelerdeki penetrasyon ve yayılma alanı değerlerini azaltarak, korozyon direncinin artmasına yol açmıştır. Örneğin M-%30S-%30Zirkon kompozisyonundaki malzemenin penetrasyon mesafesinde ve yayılma alanında M-%30S'e göre sırasıyla 2.2 ve 1.8 kat oranlarında iyileşme sağlanmıştır. Bu da M-S-Zirkon içerikli refrakterlerin endüstriyel kullanımda daha uzun servis ömrüne sahip olmasıyla bütünleşmektedir.

Anahtar Kelimeler : MgO, Spinel, ZrSiO₄, Kompozit, Refrakter, Korozyon.

THE EFFECT OF ZrSiO₄ ADDITION INTO MgO-SPINEL COMPOSITE REFRACTORIES ON CORROSION BEHAVIOUR

ABSTRACT

Corrosion behaviour of composite refractories obtained from the addition of various amount of ZrSiO₄ into MgO-spinel was examined. Density and porosity values were measured. Corrosion tests of refractories had been carried out statically under standard conditions using cylindrical and square shaped samples in terms of determining the interaction with cement clinker. Corrosion resistance was determined by measuring penetration and spreading areas of the corroded regions of refractories. The influence of corrosion resistance based on the microstructural changes occurred as a result of solubilities of constituents in the interface of clinker-refractory for various regions was examined

¹Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, 26555 Eskişehir.

Tel: 0222-3213550/6362 Fax: 0222-3239501 E-posta: caksel@anadolu.edu.tr

E-posta: rceylantekin@anadolu.edu.tr

Bu çalışma; Anadolu Üniversitesi tarafından ve 106M394 no'lu TÜBİTAK projesi ile kısmen desteklenmiş olup, ayrıca Konya Selçuklu Krom Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş. tarafından da kısmen destek sağlanmıştır.

using SEM and the results were evaluated using EDX analysis. The incorporation of $ZrSiO_4$ into MgO-spinel increased the density values significantly due to the decrease in porosity. On the basis of microstructural characterisation carried out in the interface of clinker-refractory, the following observations were determined: i) the formation of ZrO_2 and Mg_2SiO_4 phases among the MgO grains after sintering, ii) the formation of $CaZrO_3$ phase during penetration, iii) prevention of penetration by making a barrier effect against to clinker with the improvement in densification, and iv) the decrease in the amount of CaO and the increase in the quantity of MgO based on the EDX analysis made from clinker to refractory in a corroded region. As a result of those reasons indicated, the addition of $ZrSiO_4$ reduced the values of penetration and spreading areas of the corroded regions of refractories and improved the corrosion resistance. For example, The improvement has been achieved at the distance of penetration and spreading area of a material having M-%30S-%30Zircon composition in comparison with M-%30S by factors of 2.2 and 1.8, respectively. This is also associated with a long service life of M-S-Zircon based refractories for industrial applications.

Keywords: MgO, Spinel, $ZrSiO_4$, Composite, Refractory, Corrosion.

1. GİRİŞ

MgO-spinel (M-S) refrakterler yüksek sıcaklıklarda mukavemet gerektiren alanlarda yüksek ısı şok direnci göstermelerinden dolayı ve ayrıca bazik cüruf, alkali atakları ile ergimiş metal aşındırmalarına karşı gösterdikleri yüksek korozyon dirençlerinden dolayı tercih edilmektedirler (Eusner vd., 1960; Aksel ve Riley, 2006). MgO esaslı spinel tuğlalar, çimento döner fırınlarının soğutma bölgelerinde ve sinterleme bölgesinin üst kısmında kullanılırlar (Benbow, 1990; Uchikawa vd., 1984). Çimento döner fırınlarında, hammadde ve yakıttan gelen alkali bileşikleri fırının üst geçiş bölgesine ulaştığında sıcaklığa bağlı olarak buhar haline geçerek (Harburg, 1993; Tokunaga vd., 1991). Buhar halindeki alkali bileşikleri, tuğla gözeneklerinden sızarak tuğla bünyesinde soğuk bölgelere doğru ilerlerler. Kalsiyum silikatların da yardımı ile hem kendi aralarında hem de tuğla bileşenleri ile reaksiyona girerek tuğla gözeneklerine yerleşirler. Oluşan alkali bileşikleri tuğla bünyesinde ilerlemeye devam ederek yoğunlaşırlar ve uygun sıcaklıkları bulduklarında kristalleşirler. Örneğin, düşük viskoziteli klinker, spinel ile reaksiyona girdiğinde, göreceli olarak daha düşük erime noktalarına sahip (1360 ve 1490 °C) bir bileşik olan Montisellit'i ($CaO.MgO.SiO_2$) oluşturmaktadır (Gabis ve Graba, 1991). Bundan dolayı tuğlanın bağ yapısı bozularak, korozyon direnci, yapısal kararlılığı, ısı şok performansı, ve elastik özellikleri değişebilmektedir. Bu nedenle spinel içeriğinde minimum oranı korumak ve optimum tane boyut dağılımını tespit etmek gerekmektedir (Aksel ve Riley, 2003; Ceylantekin ve Aksel, 2006). Düşük miktarda spinel içeren MgO-spinel refrakterler yüksek sıcaklıkta oluşan termo-mekanik streslere ve bunun sonucu oluşan ısı şoklara karşı yüksek direnç göstermektedirler. Göreceli olarak yüksek miktarda spinel ilavesi, MgO-spinel

refrakterlerin kimyasal ataklara ve korozyona karşı direncini arttırmasına rağmen ısı şoklara karşı direncin azalmasına yol açmaktadır (Moore vd., 1991). Bu nedenle, MgO-spinel tuğlalarda hem ısı şok direncinin ve hem de alkali ataklarla korozyona karşı direncin yüksek olması ilave edilen spinel miktarının her iki açıdan da optimize edilmesiyle sağlanmalıdır.

Korozyon; tüm fazların kimyasal olarak zayıflaması/çözülmesi ile birlikte, klinker veya cürufun oluşturduğu sıvı fazın taneler arasındaki bağları tahrip etmesinden dolayı bağların ayrışması sonrasında refrakterde meydana gelen fiziksel parçalanma olarak ifade edilebilmektedir (Aksel vd., 2004). Klinkerin oluşturduğu sıvı fazın büyük taneler üzerinde meydana getirdiği hasar; yüzey alanları küçük olduğundan dolayı, küçük tanelere göre daha düşük seviyededir. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğünü belirleyen faktörler; klinkerin penetrasyonu korozyona maruz kalan refrakterdeki açık gözenek miktarı ve klinkerin oluşturduğu sıvı fazın refrakter yüzeyinde yayılma/ıslatma yeteneğidir (Aksel, 2003; Aksel vd., 2003). MgO-spinel refrakterlere ilave edilebilecek bileşenlerin korozyon davranışlarına olan etkisi kaynaklarda detaylı olarak verilmemiştir, bu nedenle korozyon direncini etkileyen temel faktörlerin ilave çalışmalarla desteklenmesi ve araştırılması zorunlu bir hale gelmiştir. Endüstride servis esnasında yüksek sıcaklıklarda kullanılan M-S refrakterlerin zirkon ilavesiyle korozyon direncinin arttırılması bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Bu çalışma kapsamında genel olarak; MgO-spinel refrakterlere farklı oranlarda zirkon ilave edilmesi sonucunda, optimum kompozisyonların belirlenmesiyle elde edilen yeni kompozit refrakter malzemelerin korozyon dirençlerinde önemli derecede iyileşmeler sağlanmıştır ve bu faktörleri etkileyen parametre-

ler/mekanizmalar nedenleriyle birlikte detaylı olarak araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

MgO içerisine %5, %10, %20 ve %30 spinel ($MgAl_2O_4$) ilave edilerek farklı kompozisyonlar hazırlanmış olup bu kompozisyonlara %5, %10, %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde zirkon ($ZrSiO_4$) ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. Harmanlar; ince, orta ve iri boyutlu MgO (0-1 mm), spinel (0-1 mm) ve zirkon (~13 μm) kullanılarak hazırlanmıştır. M-S ve M-S-Zirkon içerikli kompozit refrakterlerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından üretilen malzemeler: i) silindir şeklinde (Çap: ~50mm, yükseklik: ~50 mm boyutlarında) üst kısmına delik (çap: ~18 mm, derinlik: ~20 mm) açılarak hazırlanmış olan numuneler, ve ii) kare şeklinde ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) numuneler olmak üzere iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Silindir ve kare şeklindeki refrakterlerin üretimi için hazırlanan harmanlara sırasıyla ~175 MPa ve ~35 MPa pres basıncı uygulanarak numunelerin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sinterleme sıcaklığı ~1600 °C olup, maksimum sıcaklıkta bekleme süresi ≥ 10 saat civarındadır. Farklı kompozisyonlardaki her bir malzeme için üçer parça numune kesildikten sonra suda 2 saat kaynatılarak standart yöntemle yoğunluk ve açık gözenek değerleri ölçülmüştür ve ortalama değerleri alınmıştır. Silindir ve kare şeklindeki numunelerin yoğunluk ve gözenek değerleri, uygulanan pres basıncı farklılıklarından dolayı, her ikisi için de ölçülmüştür.

Korozyon testleri standartlara (McCauley, 1995; Chesters, 1973) uygun olarak silindir ve kare numuneler için iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İlkinde; silindir şeklinde üst kısmına delik açılarak hazırlanmış olan numunelere 8 g (63 μm elek altı) çimento klinkeri konularak fırında (Nabertherm HT16/18) 1500 °C'de 72 saat süreyle bekletilerek (ısıtma ve soğutma hızları 10 °C/dk'dır) statik olarak korozyon testleri yapılmıştır. Klinkerin refraktere nüfuz ettiği kesit alanını incelemek için numuneler ortadan ikiye 1.5 mm kalınlığında elmas disk ile kesildikten sonra sırasıyla 320, 800 ve 1200'lük zımpara kağıtları ile ~2 dk süreyle yüzeyleri temizlenmiş ve parlatılmıştır. Korozyona uğrayan bölgenin boyutları (klinker-refrakter ara yüzeyinde oluşan penetrasyon mesafesi veya klinkerin refraktere sızdığı uzunluk değerleri), 'Dijital Ölçüm Mikroskobu' (MAHR GmbH, Model: WMS) ile minimum ≥ 3 kez ölçülüp, ortalama değerleri alınarak, hassas bir şekilde tespit edilmiştir. Daha sonra; refrakter malzemenin korozyona uğradığı alanda: i) klinkerin refraktere nü-

fuz etmeye başladığı kısım (klinkere yakın olan 1. Bölge), ii) klinker-refrakter arasında kalan orta bölge (2. Bölge) ve iii) klinkerin refraktere yaptığı penetrasyonun bittiği kısım (refraktere yakın olan 3. Bölge) olmak üzere klinker-refrakter ara yüzeyindeki bölgelerde meydana gelebilecek mikroyapısal değişimler detaylı olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bunlara ilaveten; klinker-refrakter ara yüzeyindeki farklı bileşenlerin çözünürlükleri, farklı bölgelerin EDX analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Bileşenlerin klinker-refrakter ara yüzeyindeki çözünürlükleri ile oluşabilecek mikroyapısal değişikliklerin korozyon direncine olan etkisi araştırılmıştır.

Kare şeklinde hazırlanan numunelere uygulanan ikinci tip korozyon testlerinde ise; çimento klinkerinin refrakterlerdeki yayılma miktarının belirlenmesinde başlangıç yüzey alanının sabitlenmesi için 4 g (63 μm elek altı) halindeki çimento klinkeri her bir farklı kompozisyondaki refrakter malzemenin yüzeyine 22 mm çapında bir kalıp ile karenin merkezine denk gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra; 1500 °C'de 72 saat süreyle bekletilerek, 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızları kullanılarak, statik korozyon testleri yapılmıştır. Çimento klinkerinin refrakter malzeme üzerindeki yayılma alanlarının fotoğrafları çekilerek yapılan ölçümler Image J programıyla (<http://www.ansci.wisc.edu/equine/parrish/index.html>) ve de dijital kumpas kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yayılma alanı hesaplamasında, çimento klinkerinin kare numune üzerine bıraktığı iz üzerinden (farklı kısımlardan) ~50 tane çap ölçülmüş ve bunların ortalama değerleri kullanılmıştır. Çimento klinkerinin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma/ıslatma alanları tespit edilerek korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir. Farklı oranlarda spinel içeren M-S refrakterlere değişik miktarlarda $ZrSiO_4$ ilave edilmesiyle elde edilen M-S-Zirkon içerikli refrakterlerde yüksek korozyon direnci gösteren optimum kompozisyonlar belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

%5, %10, %20 ve %30 oranlarında spinel içeren M-S kompozit refrakter malzemelere; %5, %10, %20 ve %30 oranlarında zirkon ilave edilerek, $50 \times 50 \text{ mm}^2$ boy ve çaplarında silindir şeklinde üretilen kompozit refrakter malzemelere $20 \times 18 \text{ mm}^2$ boyutlarında açılan deliklere klinker yerleştirilerek gerçekleştirilen korozyon testleri sonuçları aşağıda sunulmuştur. Şekillerde kullanılan katkılar: i) M-S refrakterler için $MgAl_2O_4$ ve ii) M-S-Zirkon malzemeler için ise $ZrSiO_4$ 'u ifade etmekte olup, örnek numuneler

Şekil 1’de verilmiştir. Çimento klinkerinin refrakter malzemelere nüfuz etmesiyle oluşan korozyona uğrayan alanlar incelendiğinde; M-S’e zirkon ilave edilmesiyle, penetrasyon miktarının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 1).

Yoğunluk ve açık gözenek sonuçları Şekil 2 ve 3’te verilmiştir. Zirkon ilavesiyle hazırlanan M-S-Zirkon içerikli numunelerin yoğunluk değerleri artan katkı miktarlarıyla birlikte sürekli yükselmektedir. M-S sistemine ($d: 3.58 \text{ g/cm}^3$) daha yüksek yoğunluğa sahip katkı ($d_{\text{Zirkon}}: 4.56 \text{ g/cm}^3$) (Shackelford vd., 1994) ilavesi ile yoğunluk değerleri önemli ölçüde artmaktadır (Şekil 2). Zirkon (ZrSiO_4) katkılı refrakterler sinterleşme esnasında; zirkonun i) SiO_2 ve ii) ZrO_2 olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 ’nin ana fazı oluşturan MgO ile reaksiyonu sonrasında forsterit (Mg_2SiO_4) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında daha kuvvetli bir bağlanma meydana gelmektedir ve sinterleşme daha etkin olmaktadır (Ceylantekin, 2009). M-S-Zirkon içerikli refrakterlerin açık gözenek değerleri ise M-S malzemelerden daha düşüktür ve artan katkı miktarıyla azalmaktadır (Şekil 3). Zirkon kullanımının açık gözenek üzerine etkisinin spinele göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

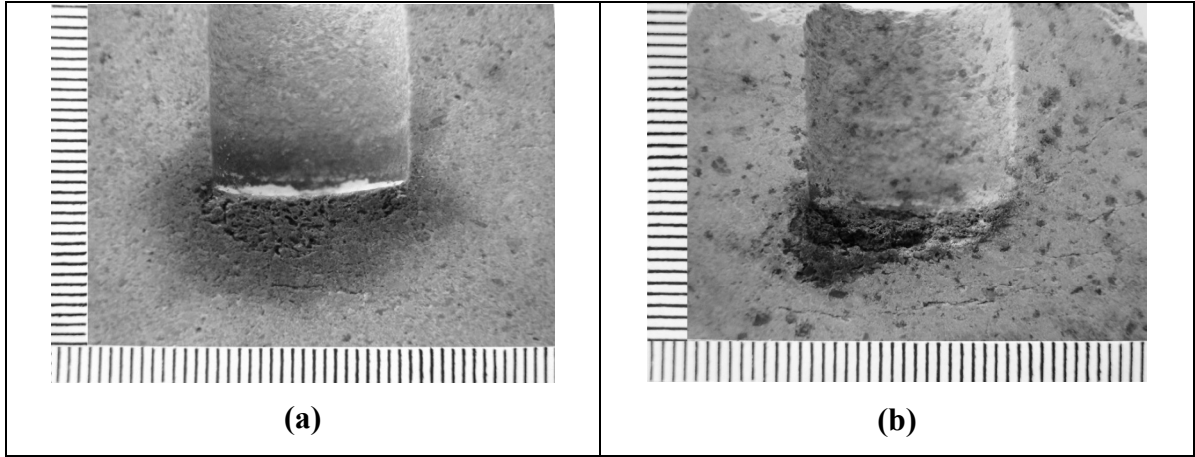
MgO’ye spinel ve M-S sistemine ZrSiO_4 ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakterlerde korozyona yol açtığı bölgelerdeki (Şekil 1) penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4’te verilmiştir. Çimento klinkerinin; M-S-Zirkon bileşenleri ile hazırlanan refrakter içindeki penetrasyon mesafesi, M-S-%5Zirkon dışında, M-S refrakterlerden daha düşüktür ve artan zirkon miktarıyla azalmaktadır (Şekil 4). Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%30S-%30Zirkon kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%30S malzemesine göre 2.2 kat iyileşme sağlanmıştır. M-S malzemelere zirkon ilavesinin korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir.

MgO’ye spinel ve M-S’e zirkon ilaveli kompozisyonlar için klinker-refrakter ara yüzeyindeki penetrasyon mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 5’te verilmiştir. M-S-Zirkon refrakterler; M-S malzemelere göre çok düşük gözenek miktarına ve daha geniş bir gözenek aralığına sahiptir. M-S-Zirkon kompozisyonlarının bir kısmında açık gözenek miktarı çok az artmasına rağmen, ölçülen penetrasyon değerlerinde önemli derecede bir azalma gözlenmiştir. M-S ve M-S-Zirkon refrakterler karşılaştırıldığında; zirkon ilavesinin gözenek miktarında önemli derecede azalmaya

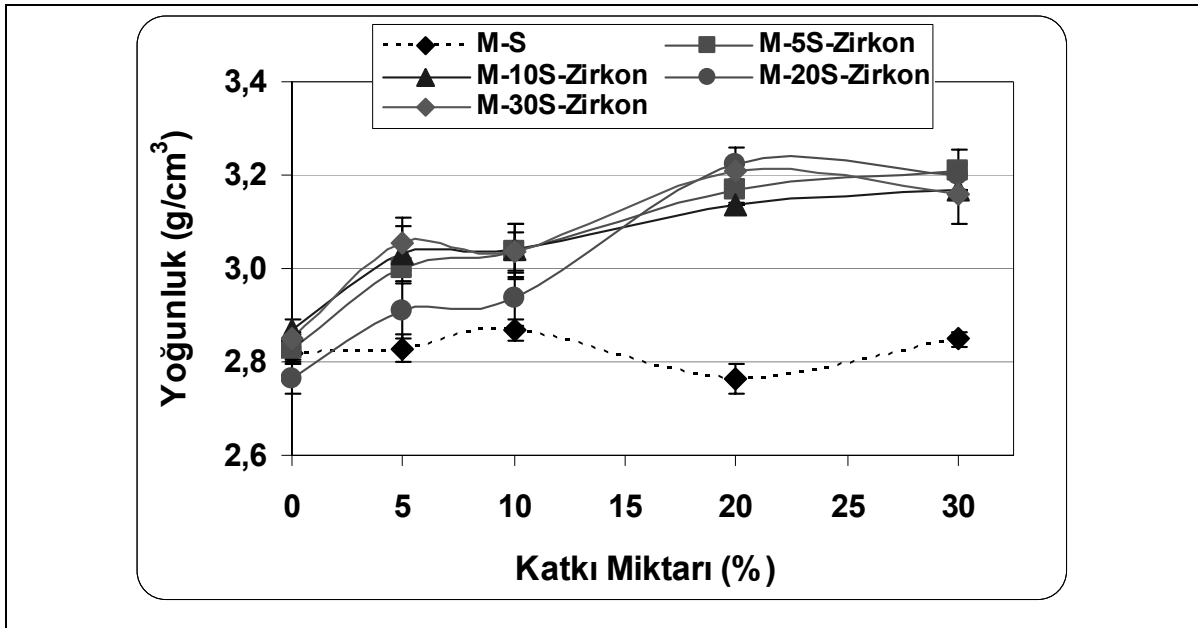
ve dolayısıyla da penetrasyon miktarında önemli ölçüde düşmeye yol açtığı gözlenmiştir. Bu nedenle; gözenek miktarı, M-S-Zirkon içerikli refrakterlerin korozyon direncine etki eden önemli parametrelerden biri olarak tespit edilmiştir.

MgO-%30spinel’e %30Zirkon ilavesi ile $50 \times 50 \text{ mm}^2$ boy ve çaplarında silindir şeklinde üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemeye ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile çekilen farklı korozyon bölgelerinin görüntüleri (Şekil 6), EDX analizi sonuçları (Tablo 1) ve klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgenin mikroyapısal görüntüsü ile mevcut elementlerin dağılımları (Şekil 7) aşağıda belirtilmiştir. Klinkere yakın olan (1. Bölge) ve klinker-refrakter arasında kalan ortadaki alan (2. Bölge) ve de refraktere yakın olan kısım (3. Bölge) incelenmiştir.

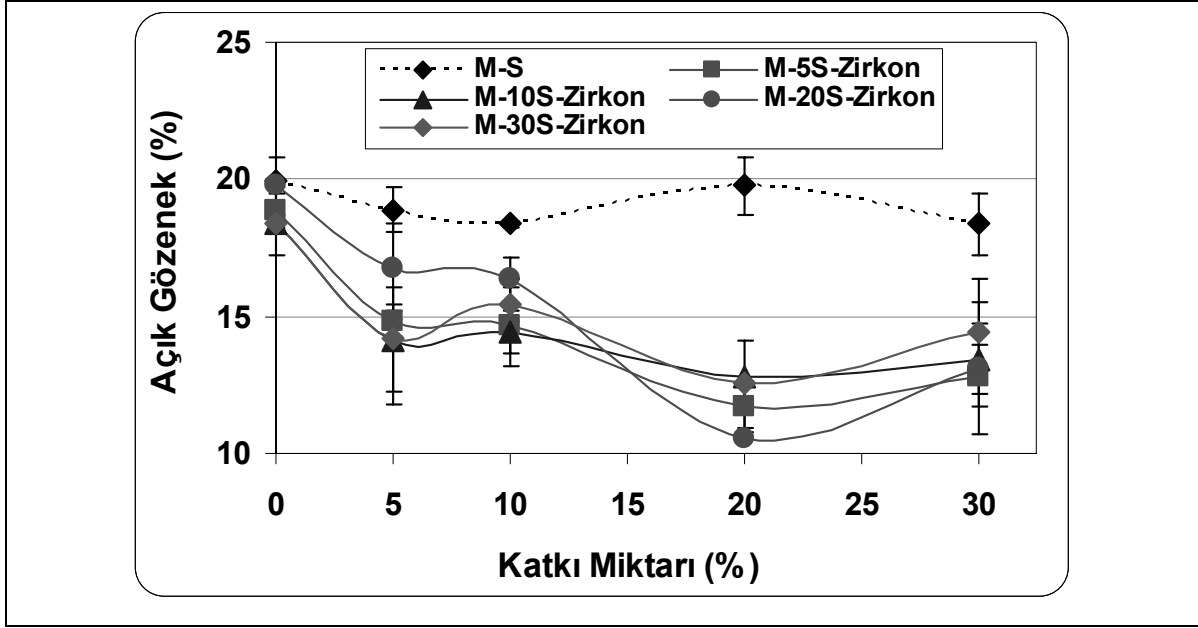
Genel olarak; zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan zirkonya tanecikleri klinkerli bölgelerin çevresinde yoğunlaşmış olup, küçük MgO tanelerinin arasında (tane sınırlarında) ve tanelerin içinde (yüzeylerinde) olmak üzere dağılım göstermektedir (Şekil 6, 7). M-%30S-%30Zirkon kompozisyonunun mikroyapısı, klinkerin penetrasyonun başladığı bölgeden sızmanın azaldığı refrakter bölgesine doğru gidildiğinde farklılık göstermektedir (Şekil 6). Refrakter malzeme; klinkere yakın olan bölgede beyaz renkli ZrO_2 taneciklerinin az bulunduğu alanlarda etkili bir şekilde korozyona uğramıştır (Şekil 6-a). Ancak penetrasyonun azaldığı refrakter bölgesine doğru gidildikçe, ZrO_2 taneciklerinin yoğunluğunun artmasıyla birlikte korozyona uğrayan alanlar azalmaktadır (Şekil 6-b-c). M-%30S-%30Zirkon refrakterlerin mikroyapıları ve elementlerin dağılımları incelendiğinde; penetrasyon başlangıcındaki bölgelerde çimento klinkerinin refrakter bünyesindeki MgO tanelerine nüfuz etmesi daha belirgin olup, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgede refraktere yaklaşıldıkça MgO tanelerine olan penetrasyonun önemli derecede azalmakta olduğu gözlenmiştir (Şekil 6, 7). Benzer şekilde; penetrasyon başlangıcından (1. Bölge) sonuna doğru yapılan alanlardaki (2. ve 3. Bölgelerdeki) EDX analizi sonuçlarında MgO miktarı artarken, CaO miktarı ise azalmıştır (Tablo 1). Çimento klinkerinin en önemli temel bileşenlerinden biri olan CaO’ın farklı bölgelerdeki konsantrasyonlarının tespit edilmesi, refrakter malzemenin korozyon seviyesini belirlemeye yardımcı olan temel parametrelerden birisidir. CaO miktarı, penetrasyonun başladığı kısımda (1. Bölge) yüksek olup, orta bölge (2. bölge) ile refraktere yakın olan 3. bölgeye doğru



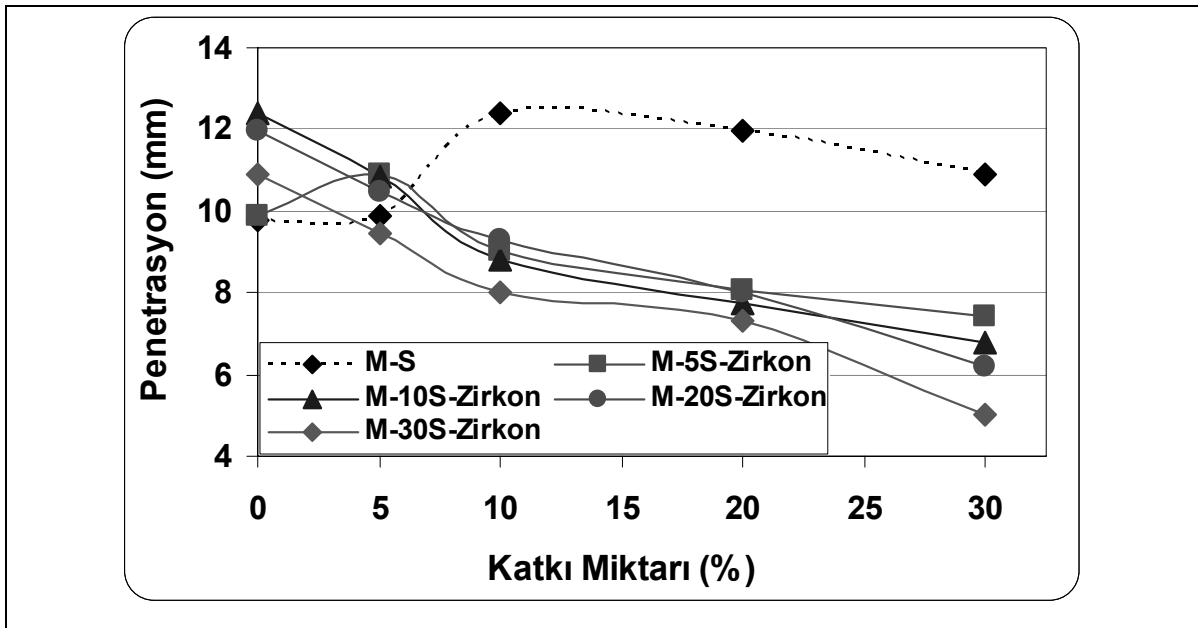
Şekil 1. Silindirik şekilde hazırlanarak korozyon testleri yapılan (a) M-%30Spinel ve (b) M-%30S-%30Zirkon içerikli refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm).



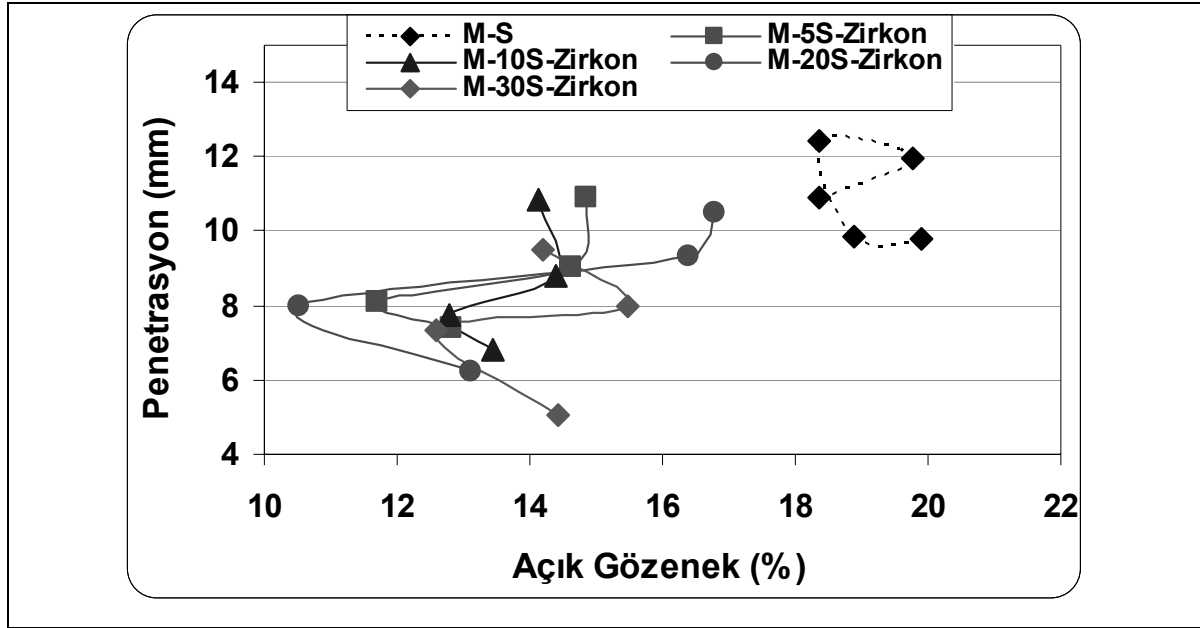
Şekil 2. Yoğunluk değerlerinin katkı miktarına göre değişimi.



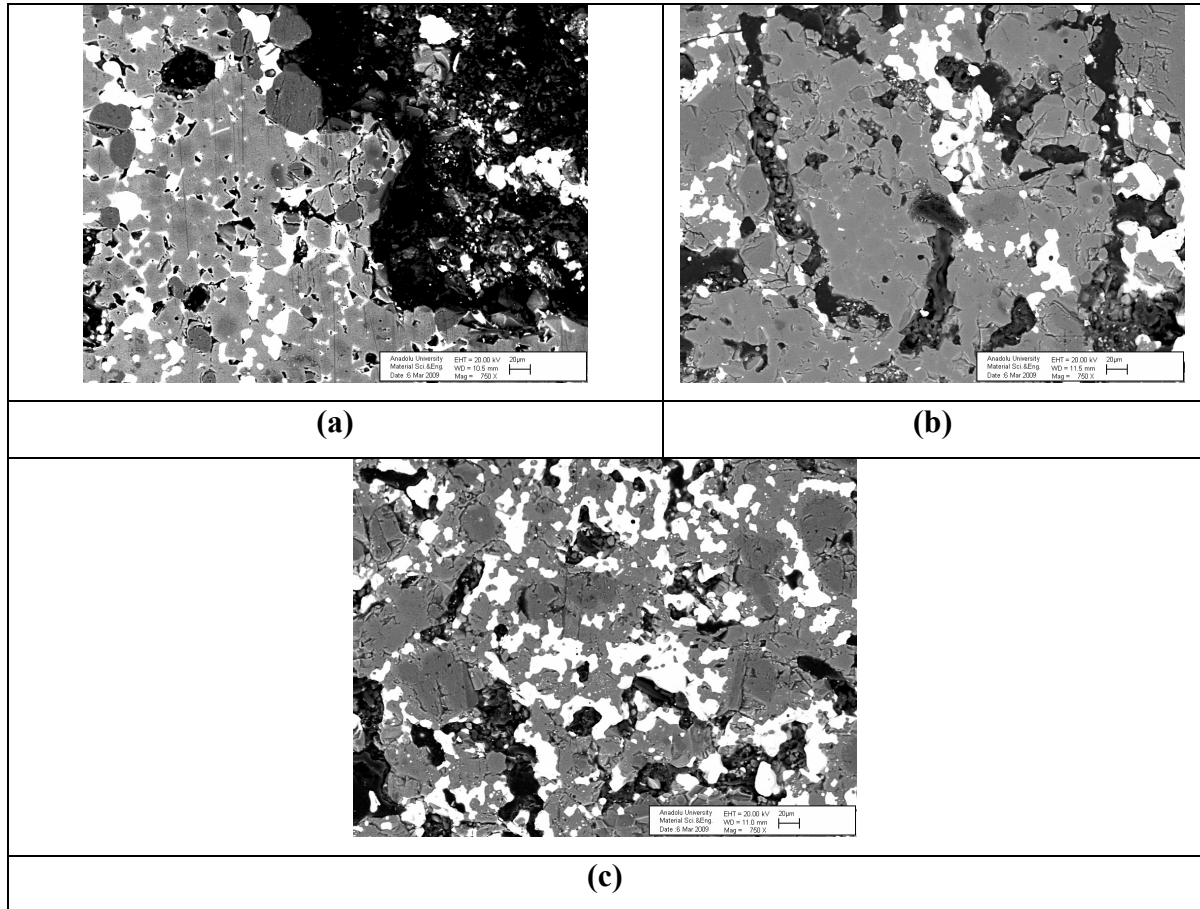
Şekil 3. Açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi.



Şekil 4. Penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi.



Şekil 5. Penetrasyon mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına göre değişimi.



Şekil 6. M-30S-30Zirkon kompozisyonuna sahip korozyonlu malzemenin farklı bölgelerindeki mikroyapı görüntüleri: (a) klinkere yakın bölge (I), (b) orta bölge (II) ve (c) refraktöre yakın bölge (III).

Tablo 1. M-%30S-%30Zirkon kompozisyonundaki refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda: i) klinkerin, ii) klinkere yakın olan 1. Bölgenin, iii) klinker-refrakter arasında kalan 2. Bölgenin ve iv) refraktere yakın olan 3. Bölgenin EDX analizleri.

M-%30S-%30Zirkon: Kimyasal Kompozisyon (%)	Bölge	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Toplam
	Klinker	1.28	70.64	3.97	18.73	-	3.12	2.26	100.00
	I	43.36	4.67	23.19	2.79	22.27	3.08	-	99.36
	II	43.73	1.96	12.05	15.11	25.84	1.10	-	99.79
	III	55.64	0.85	18.19	8.45	15.24	1.49	-	99.86

periyodik bir şekilde düzenli olarak azalmaktadır (Tablo 1), ve dolayısıyla mikroyapıda gözlenen penetrasyon miktarının da azaldığını doğrulamaktadır (Şekil 6, 7).

Mikroyapısal analizler doğrultusunda elementlerin dağılımları incelendiğinde: i) MgO ile SiO₂ ve ii) CaO ile ZrO₂ dağılımları genel olarak benzer bölgelerde yer almıştır (Şekil 7). Zirkonun sinterleşme esnasında; ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'nin ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit (Mg₂SiO₄) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında daha kuvvetli bir bağlanma meydana gelmektedir. Ayrıca, penetrasyon esnasında; klinkerde mevcut olan CaO ile zirkonun ayrışmasıyla açığa çıkan ZrO₂'nin reaksiyona girmesiyle CaZrO₃ fazının da oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 7). Klinker; refrakter malzemede i) sinterleme sonrası oluşan fazlar (ZrO₂ ve forsterit) ile ii) korozyona uğrayan alanda penetrasyon esnasında oluşan CaZrO₃ fazının bulunduğu bölgelerde sızma gerçekleştirilmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur (Şekil 6, 7). Genel olarak; zirkon ilavesi ile yoğunlaşma artmış olup, yeni oluşan fazların bir bariyer görevi göstermesi sonucunda, klinkerin refrakter malzemeye sızması/penetrasyonu da zorlaşmaktadır ve dolayısıyla korozyon direncinin artmasına yol açmaktadır.

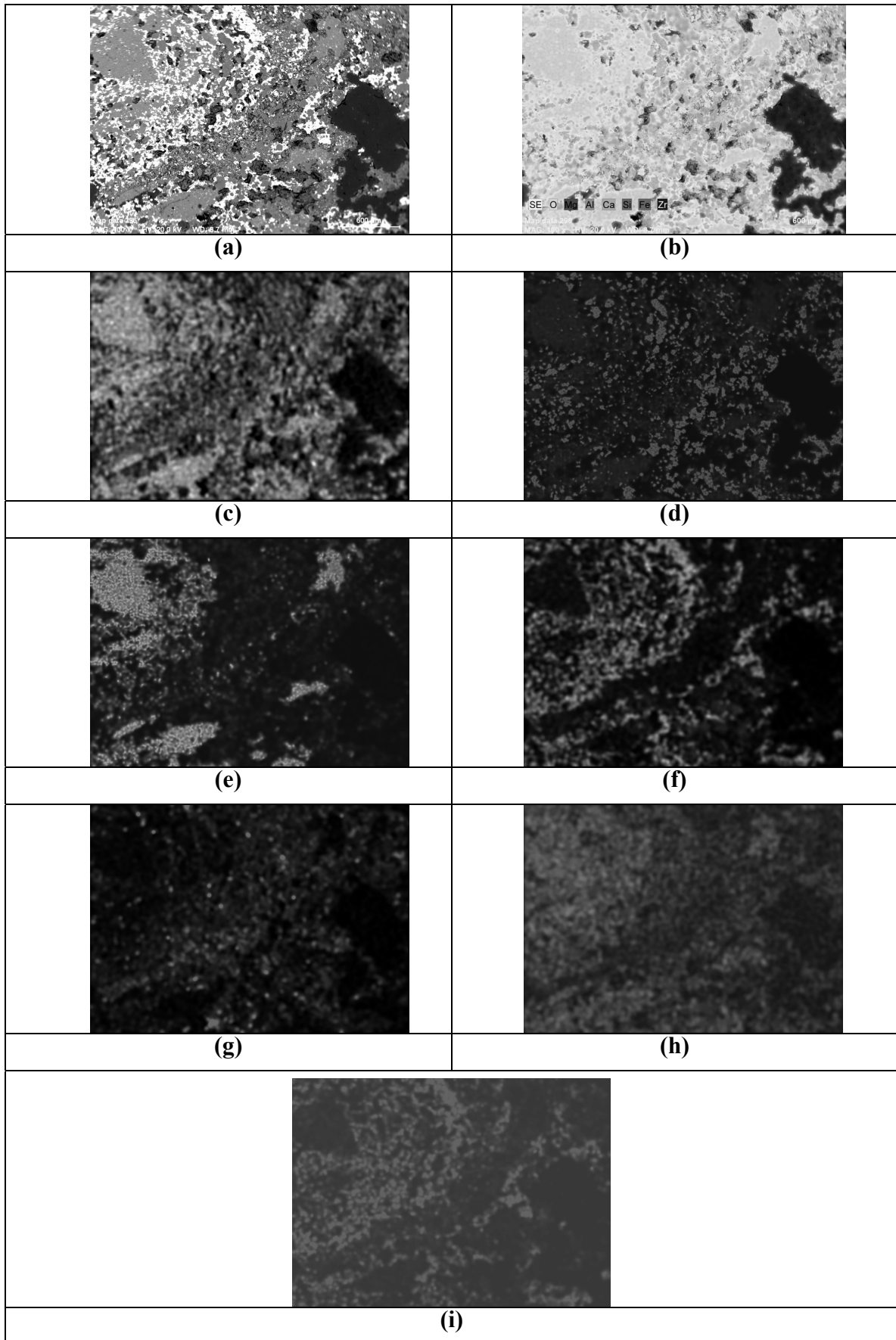
M-S ile farklı kompozisyonlardaki M-S-Zirkon refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca 10×10 cm² boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numuneler Şekil 8'de verilmiştir.

Çimento klinkerinin; M-S-Zirkon bileşenleri ile hazırlanan kompozit refrakter malzemeler üzerindeki yayılma miktarı, tüm farklı oranlarda spinel içeren kompozisyonlar için %5 zirkon ilavesinde yükselirken, %10 zirkon ilavesinde keskin bir şekilde düşmektedir ve daha yüksek

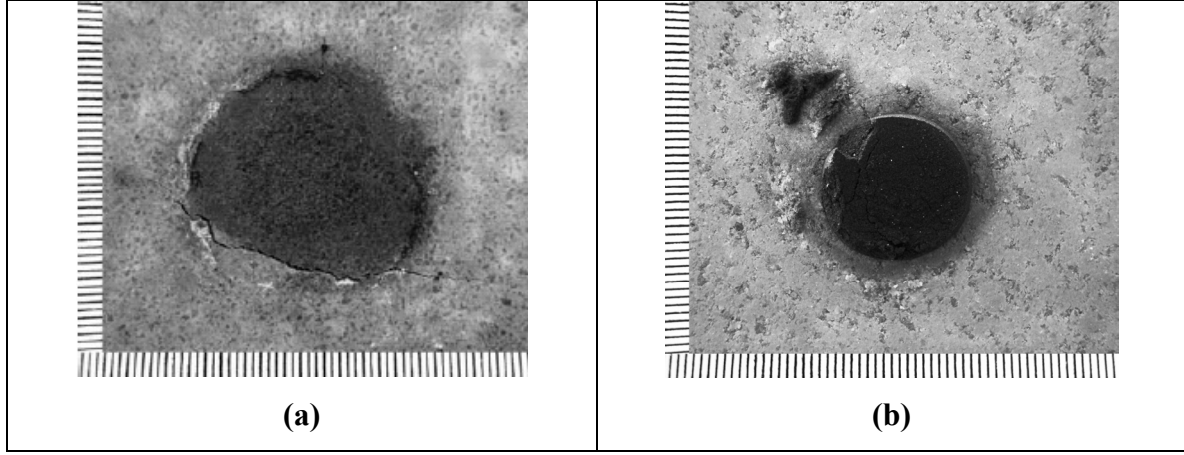
oranlarda zirkon kullanıldığında ise yayılma alanı daha küçük bir eğimle azalmaktadır (Şekil 9). M-%30S-Zirkon sisteminde; zirkon miktarının artmasıyla, yayılma alanı değerleri önemli derecede azalmıştır. Örnek olarak minimum penetrasyona maruz kalan M-%30S-%30Zirkon malzemesi M-%30S kompozisyonu ile karşılaştırıldığında yayılma alanı %43 azalmakta olup, korozyon direnci açısından da 1.8 kat oranında iyileşme gözlenmiştir (Şekil 9).

M-S ve M-S-Zirkon kompozisyonlarında; klinkerin refrakter yüzeyinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 10'da verilmiştir. Genel olarak açık gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin yayılma alanı değerlerinin de azaldığı gözlenmiştir. Zirkon ilavesiyle; gözenek miktarının önemli ölçüde azalması, korozyon seviyesinin azalmasına yol açmıştır ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu doğrulanmıştır. Bunlara ilave olarak; M-S-%30Zirkon refrakterlerin açık gözenek değerleri M-S-%20Zirkon'a göre daha yüksek olmasına rağmen, refrakterlerin yayılma alanlarının minimum olduğu kompozisyon M-S-%30Zirkon'dur. Bu da gözenek miktarıyla birlikte zirkon içeriğinin de önemli olduğunu göstermektedir (Şekil 3, 10).

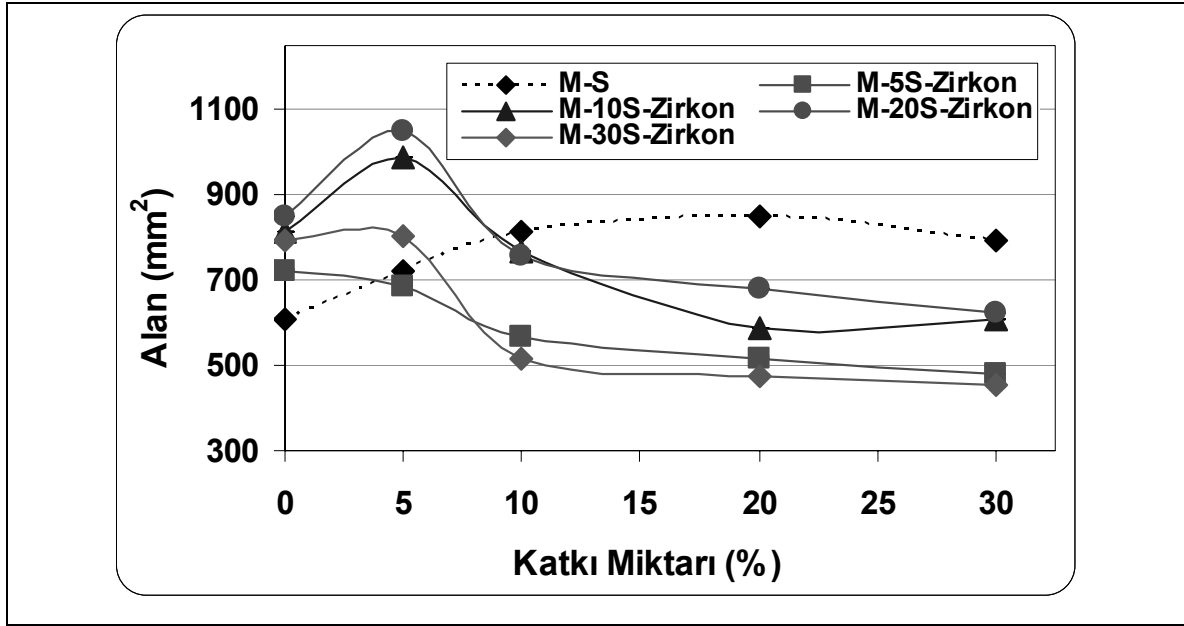
Genel olarak; M-S ile M-S- katkı içerikli kompozisyonların büyük çoğunluğunda penetrasyon mesafesi ile klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 4, 9). Spinel ilaveli M-S malzemelerin penetrasyon direnci M-S-Zirkon kompozisyonlarına göre sınırlı seviyededir (Şekil 1). Zirkon katkı ilavesinin gözenekleri doldurarak önemli ölçüde yoğunluğu artırması, gözenek miktarını azaltması ve açıklanan mikroyapısal değişikliklere yol açması nedeniyle; örneğin M-%30S-%30Zirkon kompozisyonundaki malzemenin penetrasyon mesafesinde ve yayılma alanında M-%30S'e göre sırasıyla 2.2 ve 1.8 kat oranında iyileşme sağlanmıştır. (Şekil 1, 4, 9). Korozyon direncinde gözlenen bu artış da M-S-Zirkon içerikli refrakter malzemelerin serviste daha uzun kullanım ömrüne sahip olmasıyla uyum sağlamaktadır.



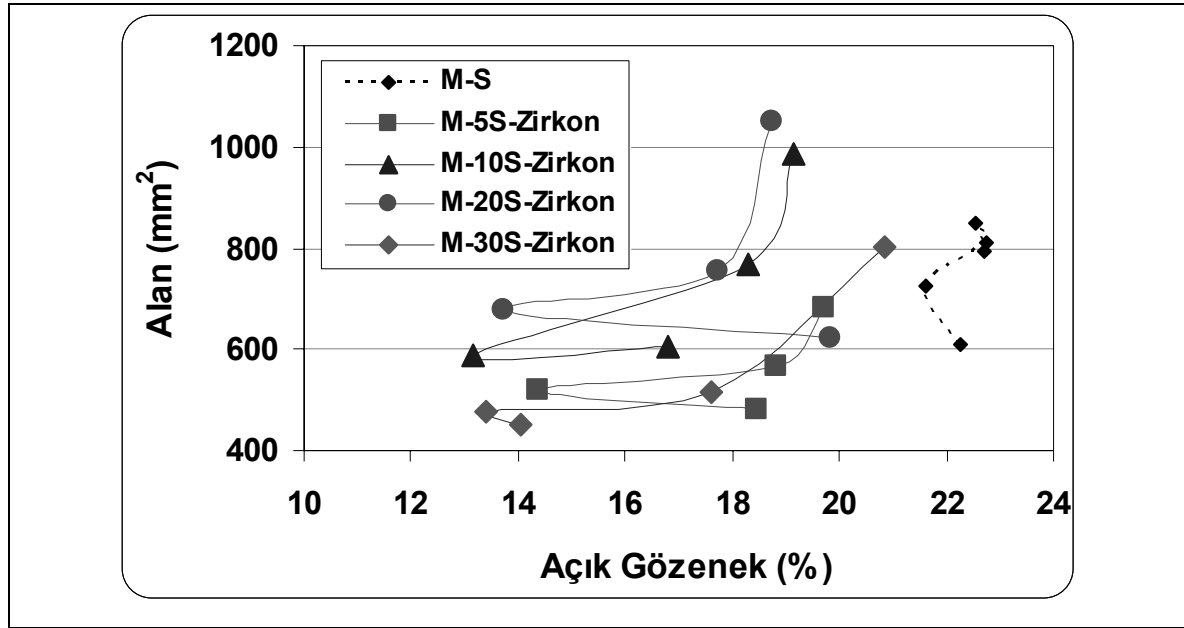
Şekil 7. Çimento klinkeri ile M-%30S-%30Zirkon kompozisyonundaki refrakterin ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgenin mikroyapısal görüntüsü [(a), (b)] ve elementlerin dağılımları [(c) O, (d) Mg, (e) Al, (f) Ca, (g) Si, (h) Fe, (i) Zr].



Şekil 8. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan (a) M-%30Spinel ve (b) M-%30S-%30Zirkon içerikli refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm).



Şekil 9. Yayılma alanı değerlerinin katkı miktarına göre değişimi.



Şekil 10. Yayılma alanı değerlerinin açık gözenek miktarına göre değişimi.

4. GENEL SONUÇLAR

M-S-Zirkon refrakterlere ilave edilen zirkon miktarının artmasıyla birlikte M-S malzemelere göre önemli derecede yoğunluk değerleri yükselmekte ve gözenek miktarı ise azalmaktadır. Çimento klinkerinin M-S-Zirkon refrakterlerde oluşturduğu penetrasyon mesafesi ile yayılma alanı değerleri; ilave edilen zirkon miktarının artmasıyla, önemli ölçüde azalmıştır ve sonuçlar birbirleriyle uyumludur. Yapılan mikroyapısal incelemelerde; refrakter malzemelerde i) sinterleme sonrası oluşan fazlar (ZrO_2 ve Mg_2SiO_4) ile ii) korozyona uğrayan alanda penetrasyon esnasında oluşan $CaZrO_3$ fazının bulunduğu bölgelerde klinkerin sızmasının sınırlı seviyede olduğu gözlenmiştir ve artan yoğunlaşmayla birlikte oluşan yeni fazların bir bariyer görevi göstermesi sonucunda, klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu da zorlaşmaktadır ve dolayısıyla korozyon direncinin artmasına yol açmaktadır. Refrakterde penetrasyonun başladığı bölgelerde, klinkerin MgO tanelerine nüfuz etmesi daha belirgindir ve klinkerinin temel bileşenlerinden biri olan ve korozyon seviyesini belirlemeye yardımcı olan CaO miktarı yüksektir. Klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgeden refraktere doğru yaklaşıldıkça MgO tanelerine olan penetrasyon önemli derecede azalmıştır ve EDX analizleriyle MgO miktarının arttığı, CaO miktarının ise azaldığı doğrulanmıştır. Zirkon ilavesiyle; belirtilen bu mikroyapısal değişikliklerin oluşumu ve gözenek miktarındaki azalma, M-S-Zirkon içerikli refrakterlerin korozyon direncine etki eden

önemli parametreler olarak tespit edilmiştir. Örneğin M-%30S-%30Zirkon kompozisyonundaki malzemenin penetrasyon mesafesinde ve yayılma alanında M-%30S'e göre sırasıyla 2.2 ve 1.8 kat oranlarında iyileşme sağlanmıştır. Bu korozyon direncindeki artış da M-S-Zirkon içerikli refrakter malzemelerin endüstriyel kullanımda daha uzun servis ömrüne sahip olmasıyla bütünleşmektedir.

TEŞEKKÜR

Yapılan bu çalışma; Anadolu Üniversitesi tarafından ve 106M394 no'lu TÜBİTAK projesi ile kısmen desteklenmiş olup, ayrıca Konya Selçuklu Krom Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş. tarafından da kısmen destek sağlanmıştır. Kurumların ve fabrika yetkililerinin sağladığı hammaddeler ile temin edilen cihazlar ve yardımları nedeniyle A. Özkaymak, R. Özbaşı, Ö. Bezirci ve diğer tüm kurum çalışanlarına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Aksel, C. (2003). The Microstructural Features of an Alumina-Mullite-Zirconia Refractory Material Corroded by Molten Glass. *Ceramics International* 29(3), 305-309.

Aksel, C. ve Riley, F.L. (2003). Effect of Particle Size Distribution of Spinel on the Mechanical Properties and Thermal Shock Performance of MgO-Spinel

- Composites. *Journal of the European Ceramic Society* 23(16), 3079-3087.
- Aksel, C., Dexet, M., Logen, N., Porte, F., Riley, F.L. ve Konieczny, F. (2003). The Influence of Zircon in a Model Aluminosilicate Glass Tank Forehearth Refractory. *Journal of the European Ceramic Society* 23(12), 2083-2088.
- Aksel, C., Riley, F.L. ve Konieczny, F. (2004). The Corrosion Resistance of Alumina-Mullite-Zircon Refractories in Molten Glass. *Euro Ceramics VIII - Key Engineering Materials Vols. 264-268*, 1803-1806.
- Aksel, C. ve Riley, F.L. (2006). Magnesia-Spinel ($MgAl_2O_4$) Refractory Ceramic Composites. *Ceramic Matrix Composites: Microstructure, Properties and Applications*, Editör: I. M. Low, ss.359-399, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, USA.
- Benbow, J. (1990). Cement kiln refractories-down to basics. *Industrial Minerals* 37-45.
- Ceylantekin, R. ve Aksel, C. (2006). Zirkon İlavesiyle Model MgO -Spinel Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi ve Mikroyapısal Karakterizasyonu. *VI. Uluslar Arası Katımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, No: 23, Sakarya, Türkiye, ss.199-204.
- Ceylantekin, R. (2009). $ZrSiO_4$ ve ZrO_2 İlavelerinin MgO - $MgAl_2O_4$ Refrakterlerin Mekanik, Isıl Şok ve Korozyon Davranışlarına Etkileri. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi.
- Chesters, J.H. (1973). Testing. *Refractories: Production and Properties*, ss.1-65, The Iron and Steel Institute, London.
- Eusner, G.R. ve Hubble, D.H. (1960). Technology of spinel-bonded periclase brick. *Journal of American Ceramic Society* 35(2), 292-296.
- Gabis, V. ve Graba, L. (1991). Microstructure of reaction-sintered spinel/corundum refractories prepared from various alumina-magnesia mixtures. *Euro Ceramics* 2593-2598.
- Harburg, H.K.F. (1993). Experience with magnesium-aluminium-spinel bricks in a 3000 t/d rotary kiln. *Zement-Kalk-Gips International* 3/4, 446-454.
- McCaughey, R.A. (1995). Corrosion Test Procedures. *Corrosion of Ceramics*, ss.109-127, Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- Moore, B., Frith, M. ve Evans, D. (1991). Developments in basic refractories for cement kilns. *World Cement* 5-12.
- Shackelford, J.F., Alexander, W. ve Park, J.S. Eds. (1994). *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, s.52, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Tokunaga, K., Kozuka, H., Honda, T. ve Tanemura, F. (1991). Further improvement in high temperature strength, coating adherence, and corrosion resistance of magnesia-spinel bricks for rotary cement kiln. *UNITECR '91*, Aachen, Almanya, ss.431-435.
- Uchikawa, H., Hagiwara, H., Shirasaka, M. ve Watanabe, T. (1984). Application of periclase-spinel bricks to cement rotary kiln in Japan. *Interceram Special Issue* 33, 386-406.