$ZrSiO_4$ ve ZrO_2 İlavelerinin MgO-$MgAl_2O_4$ Refrakterlerin Mekanik, Isıl Şok ve Korozyon Davranışlarına Etkileri

Rasim CEYLANTEKİN
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Proje No: 106M394

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Rasim CEYLANTEKİN'in "$ZrSiO_4$ ve ZrO_2 İlavelerinin MgO-$MgAl_2O_4$ Refrakterlerin Mekanik, Isıl Şok ve Korozyon Davranışlarına Etkileri" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 13.07.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	**İmza**
Üye (Tez Danışmanı)	**: Doç. Dr. CEMAİL AKSEL**	**.....**
Üye	**: Prof. Dr. FERHAT KARA**	**.....**
Üye	**: Prof. Dr. İSKENDER IŞIK**	**.....**
Üye	**: Yard. Doç. Dr. DİLEK TURAN**	**.....**
Üye	**: Yard. Doç. Dr. SERHAT BAŞPINAR**	**.....**

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …… tarih ve …… sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

$ZrSiO_4$ ve ZrO_2 İLAVELERİNİN MgO-$MgAl_2O_4$ REFRAKTERLERİN MEKANİK, ISIL ŞOK ve KOROZYON DAVRANIŞLARINA ETKİLERİ

Rasim CEYLANTEKİN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Cemail AKSEL
2009, 221 sayfa

MgO-spinel kompozit refrakterlere ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 oranlarında zirkon ($ZrSiO_4$) ve zirkonya (ZrO_2) ilaveleriyle elde edilen farklı kompozisyonların mekanik özellikleri, ısıl şok ve korozyon davranışları incelenerek, meydana gelen değişimler belirlenmiş ve nedenleriyle birlikte bu faktörleri etkileyen parametreler araştırılmıştır. Üretilen numuneler için yoğunluk, mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi, iş enerjisi, kritik hata boyutu ve ortalama MgO tane boyutu verileri ölçülerek değerlendirilmiştir. Katkı tipi ve miktarına bağlı olarak mikroyapısal değişiklikler ve kırılma yüzeyleri incelenerek yeni faz oluşumları belirlenmiştir. Farklı kompozisyonların mekanik özellikleri ile yapısal değişimler arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Refrakter malzemelerin yüksek sıcaklık performansını tespit etmek için kullanılan ısıl stres/şok parametreleri (R, R''', R_{st}) ve γ_{WOF}/γ_S oranları hesaplanmıştır. 500 °C ve 1000 °C'lerde test edilen numunelerin ısıl şok davranışı incelenmiştir ve ölçülen mekanik özelliklerin değerlendirilmesiyle yüksek ısıl şok direnci gösteren kompozisyonlar tespit edilmiştir. Ayrıca korozyon testleri yapılan refrakterlerin sızma derinlikleri ve yayılma alanları ölçülerek korozyon dirençleri belirlenmiştir. Zirkon ve ZrO_2'nın MgO-spinel refrakterlere ilavesiyle mekanik özellikler ile ısıl şok ve korozyon direncinde önemli ölçüde iyileşme sağlanmıştır ve optimum kompozisyonlar tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: MgO, Spinel, Zirkon, ZrO_2, Refrakter, Mekanik Özellikler, Isıl Stres/Şok Parametreleri, Korozyon

ABSTRACT

PhD. Dissertation

THE EFFECTS of $ZrSiO_4$ and ZrO_2 ADDITIONS on MECHANICAL, THERMAL SHOCK and CORROSION BEHAVIOURS of MgO-$MgAl_2O_4$ REFRACTORIES

Rasim CEYLANTEKİN
Anadolu University
Graduate School of Science
Ceramic Engineering Program
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemail AKSEL
2009, 221 pages

Mechanical properties, thermal shock and corrosion behaviours of different compositions obtained from the additions of 5, 10, 20 and 30 (weight) percent zircon ($ZrSiO_4$) and zirconia (ZrO_2) into the MgO-spinel composite refractories have been examined, the variations occurred have been determined, and the parameters affecting those factors have been investigated with the reasons. The density, strength, Young's modulus, fracture toughness, fracture surface energy, work of fracture, critical defect size and mean MgO grain size values of the samples produced were measured and evaluated. Microstructural variations and fracture surfaces have been examined and the formation of new phases was identified depending on the additive type and quantity. The relationships between mechanical properties and structural variations for different compositions have been examined. Thermal stress/shock parameters (R, R''', R_{st}) and γ_{WOF}/γ_S ratios that are used for determining high temperature performance of refractory materials were calculated. Thermal shock behaviour of the samples tested at 500 °C and 1000 °C has been examined and the compositions showing high thermal shock resistance have been determined by evaluating the measured mechanical properties. Furthermore, corrosion resistance has been determined by measuring the penetration depths and spreading areas of the refractories tested. The incorporation of Zircon and ZrO_2 into MgO-spinel refractories has improved the mechanical properties, thermal shock and corrosion resistance significantly, and the optimum compositions have been identified.

Keywords: MgO, Spinel, Zircon, ZrO_2, Refractory, Mechanical Properties, Thermal Stress/Shock Parameters, Corrosion

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleşmesinde yönlendirici fikirleri, destek ve yardımlarıyla büyük katkısı olan danışmanım Doç. Dr. Cemail AKSEL'e; projemizde yer alan Barış ŞAHİN, Çağan Berker İYİ ve Pınar UĞUR'a; öneri, yardım ve desteklerini sakınmayan Arş. Gör. Hilmi YURDAKUL'a; gerçek dostluk ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Dr. Güray KAYA, Selvin YEŞİLAY KAYA, Dr. Erhan AYAS, Ebru YAPRAK AYAS ve Aytaç BİÇER'e; benden gelecek müspet haberleri sıkılmaksızın bekleyen Halil SERDAR, Uğur GÜNBEY ve Birol OVACIK'a; akademik hayatımın tamamında cesaretlendirici ve yapıcı desteğiyle beni yalnız bırakmamaya gayret gösteren Dr. Mehmet ADLUNG BAYKARA'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Fedakârlıkları, maddi-manevi destekleri ve sabırları ile hayatımın her aşamasında varlıklarını hissettiğim ve yeri asla doldurulamayacak olan, değerli annem (merhum) Nazik ÇUKURCALIOĞLU, babam Mehmet Osman CEYLANTEKİN ve ağabeyim Raşit CEYLANTEKİN'e tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Yapılan bu tez çalışması 106M394 no'lu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiş olup, kurumun yetkililerine ve ayrıca hammadde temini ve yardımlarından dolayı Konya Selçuklu Krom Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş. yetkililerine de teşekkür ederim.

Temmuz 2009

Rasim CEYLANTEKİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i

ABSTRACT ii

TEŞEKKÜR iii

İÇİNDEKİLER iv

ŞEKİLLER DİZİNİ ix

ÇİZELGELER DİZİNİ xix

1. GİRİŞ **1**

2. REFRAKTER MALZEMELER **3**

3. REFRAKTER MALZEME TÜRLERİ **4**

3.1. Asidik Refrakterler 4

3.1.1. Silika 4

3.1.2. Şamot refrakterler 6

3.2. Nötr Refrakterler 7

3.3. Bazik Refrakter Ürünler 8

3.3.1. Kalsiyum oksit (CaO) 8

3.3.2. Magnezyum oksit (MgO) 9

4. ÇİMENTO DÖNER FIRINI UYGULAMALARI **10**

5. ÇİMENTO DÖNER FIRININDAKİ SORUNLAR **12**

6. SPİNEL **17**

6.1. MgO-Spinel ile İlgili Önceden Yapılan Çalışmalar 18

İÇİNDEKİLER

7. ZİRKON **23**

7.1. Yapı 23

7.2. Uygulamaları 23

8. ZİRKONYA (ZrO_2) **24**

8.1. Mekanik Özellikler 25

8.2. Dönüşüm 26

8.3. ZrO_2 Toklaştırma 26

8.3.1. Mikroçatlak 27

8.3.2. Gerilim uygulamalı dönüşüm toklaştırma 29

9. MEKANİK ÖZELLİKLER, ISIL ŞOK ve KOROZYON **31**

9.1. Gevrek Katıların Mukavemeti 31

9.2. Elastik Modül 31

9.3. Kırılma Tokluğu 31

9.4. İş Enerjisi 32

9.5. Kırılma Yüzey Enerjisi 33

9.6. Tane Sınırlarında Kırılma 35

9.7. Isıl Genleşme Uyumsuzluğunun Etkisi 35

9.8. Isıl Şok 37

9.8.1. Isıl şok parametreleri 38

9.8.2. Isıl gerilim direnç parametreleri 39

9.8.3. Isıl şok hasar direnci parametreleri 42

9.9. Korozyon 43

10. MALZEME ve YÖNTEMLER **46**

10.1. Hammaddeler ve Kompozisyonlar 46

10.2. Ham Yoğunluk Çalışmaları 48

10.3. Şekillendirme 53

10.4. Sinterleme 54

İÇİNDEKİLER

10.5. Yoğunluk ve Açık Gözenek Ölçümleri 54
10.6. Parlatma (Mekanik Testler) 55
10.7. Parlatma (SEM) 56
10.8. Dağlama 57
10.9. SEM – EDX Analizi 57
10.10. MgO Tane Boyutu Ölçümü 58
10.11. XRD 58
10.12. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi 59
10.12.1 Mukavemet 59
10.12.2. Elastik modül 59
10.12.3 Kırılma tokluğu 60
10.12.4. Kırılma yüzey enerjisi 61
10.12.5. Kritik hata boyutu 61
10.12.6. İş enerjisi 62
10.13. γ_{WOF} / γ_S Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri 62
10.13.1. γ_{WOF} / γ_S 64
10.13.2 R ısıl şok parametresi 64
10.13.3. R''' ısıl şok parametresi 65
10.13.4. R_{st} ısıl şok parametresi 65
10.14. Isıl Şok Deneyleri 66
10.15. Korozyon Testleri 66

11. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA 69
11.1. Laboratuar Şartlarında Hazırlanan Numuneler 69
11.1.1. Kimyasal analiz 69
11.1.2. Faz analizi (XRD) 70
11.1.3. Yoğunluk-açık gözenek 73
11.1.4. Mukavemet 76
11.1.5. Elastik modül 82
11.1.6. Kırılma tokluğu 88

İÇİNDEKİLER

11.1.7. Kritik hata boyutu 90
11.1.8. Kırılma yüzey enerjisi 94
11.1.8. İş enerjisi 99
11.1.10. γ_{WOF}/γ_s 101
11.1.11. R parametresi 103
11.1.12. $R^{'''}$ parametresi 106
11.1.13. R_{st} parametresi 110
11.1.14. Isıl şok 111
11.1.15. Korozyon testleri 134
11.2. Fabrika Şartlarında Hazırlanan Numuneler 159
11.2.1. Faz analizi 159
11.2.2. Mukavemet 160
11.2.3. Elastik modül 163
11.2.4. Kırılma tokluğu 165
11.2.5. Kritik hata boyu 166
11.2.6. Kırılma yüzey enerjisi 168
11.2.7. İş enerjisi 171
11.1.8. γ_{WOF}/γ_s 172
11.2.9. R parametresi 173
11.2.10. $R^{'''}$ parametresi 175
11.2.11. R_{st} parametresi 176
11.2.12. Isıl şok 177

12. MALİYET ANALİZİ **191**

13. GENEL SONUÇLAR **199**

14. ÖNERİLER **204**

KAYNAKLAR **205**

İÇİNDEKİLER

Ek-1. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerinin tümü 213
Ek-2. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerlerinin tümü 214
Ek-3. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerlerinin tümü 215
Ek-4. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerinin tümü 216
Ek-5. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerlerinin tümü 217
Ek-6. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerlerinin tümü 218
Ek-7. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerinin tümü 219
Ek-8. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerlerinin tümü 220
Ek-9. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerlerinin tümü 221

ŞEKİLLER DİZİNİ

5.1. Döner çimento fırının maruz kaldığı etkilerin resimli gösterimi 15
8.1. Zirkonya'nın sahip olduğu polimorfların şematik gösterimi,
(a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik 24
8.2. 900-1100°C aralığında meydana gelen t-m dönüşümü %3-5
hacim genleşmesi sonucu zirkonya partiküllerinin çevresinde
mikro-çatlaklar oluşur 27
8.3. Zirkonya hacim fraksiyonuna bağlı olarak Al_2O_3'ün
kırılma tokluğu ve mukavemet değerleri 28
8.4. Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu t-m dönüşümü 30
9.1. Çentik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı..... 33
9.2. (a) $\alpha_p>\alpha_m$ ve (b) $\alpha_p<\alpha_m$ için partikül çevresinde oluşan gerilim
dağılımı ve çatlaklar 36
9.3. Değişik Biot modül değerleri için gerilim indirgeme faktörü
(A) – boyutsal olmayan zaman grafiği 38
10.1. Orta-iri boyutlu MgO ve spinel'in tane boyutu dağılımları 47
10.2. 1-2 mm tane boyutuna sahip MgO ve 0-2 mm tane boyutuna sahip
spinel'in tane boyutu dağılımları..... 47
10.3. İri-ince MgO oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri 50
10.4. SENB için numune konfigürasyonu..... 60
11.1. Ham spinele ait XRD grafiği (M: periklas, S: spinel)..... 69
11.2. Ham zirkona ait XRD grafiği (ZS: Zirkon ($ZrSiO_4$)) 70
11.3. Katkısız MgO-spinel malzemelerin XRD grafikleri
(M: periklas, S: spinel) 71
11.4. M-%5S-%20ZrO_2 ve M-%5S-%20Zirkon malzemelerin
XRD sonuçları (M: periklas, S: spinel, Z: kübik ZrO_2, F: forsterit)..... 72
11.5. ZrO_2-MgO faz diyagramı [69]..... 72
11.6. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve
MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların (a) yoğunluk ve
(b) açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi..... 74

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.7. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların (a) yoğunluk ve (b) açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 75
11.8. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 77
11.9. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 79
11.10. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%20S-%20Zirkon kompozisyonuna ait numunenin elektron haritalama görüntüleri: (a) ve (b) genel görüntü, (c) Mg, (d) O, (e) Zr, (f) Si 81
11.11. Mukavemet-MgO tane boyutu arasındaki ilişki 82
11.12. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 84
11.13. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 85
11.14. MgO-Spinel ve MgO-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin mukavemet-elastik modül oranları 86
11.15. (a) MgO-Spinel-Zirkon ve (b) MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin mukavemet-elastik modül oranları 87
11.16. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 89
11.17. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 90

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.18. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 91
11.19. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%10Spinel kompozit refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü 92
11.20. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 93
11.21. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 95
11.22. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel içerikli numunelerin elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel 97
11.23. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%5S-%20Zirkon kompozisyonunun elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü 98
11.24. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 99
11.25. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%5S-%20ZrO_2 kompozisyonunun elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü 99
11.26. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 100
11.27. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 101

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.28. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranlarının katkı miktarına göre değişimi 102
11.29. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranlarının katkı miktarına göre değişimi 103
11.30. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi..... 105
11.31. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin R ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi..... 106
11.32. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi..... 108
11.33. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi..... 109
11.34. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 110
11.35. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 111
11.36. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri: (a) genel (b) 1000 °C'deki değerler 113

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.37. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler 115
11.38. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler 117
11.39. Laboratuar şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan MgO-Spinel refrakter malzemelerin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel 119
11.40. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri 122
11.41. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri 123
11.42. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri 124
11.43. Laboratuar şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan M-%30S-%5Zirkon kompozit refrakter malzemesinin (a) ısıl şok öncesi ve (b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri 126
11.44. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri 128
11.45. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 içerili kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri 129

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.46. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri 131
11.47. Laboratuar şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan M-%30S-%5ZrO_2 kompozit refrakter malzemesinin (a) ısıl şok öncesi ve (b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri 133
11.48 Çimento klinkeri faz analizi sonuçları (C: $3CaO.SiO_2$, M: Mervinit ($3CaO.MgO.2SiO_2$), L: Kireç (CaO)) 135
11.49 CaO-SiO_2-Al_2O_3 üçlü faz diyagramı 136
11.50. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan (a) MgO, (b) M-%30Spinel, (c) M-%30S-%30Zirkon ve (d) M-%30S-%30ZrO_2 refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm) 137
11.51. Silindir formunda hazırlanan korozyon numunelerinin yoğunluk ve açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi: (a) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için yoğunluk; (b) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için açık gözenek; (c) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için yoğunluk, (d) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için açık gözenek 138
11.52. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-Zirkon içerikli refrakter malzemelerin sızma derinliği değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 139
11.53. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların sızma derinliği değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki 140
11.54. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli refrakter malzemelerin sızma derinliği değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 141

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.55. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların sızma derinliği değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki 141
11.56. (a) MgO ve (b) M-%30S-%30ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin tane sınırı EDX analizleri 143
11.57. M-%20S-%20Zirkon ve M-%20S-%20ZrO_2 içerikli silindir numunelerin sızma bölgelerindeki x-ışınları kırınımı analizi sonuçları (M: MgO, S: Spinel, CZ: $CaZrO_3$, Z: ZrO_2) 145
11.58. M-%30S-%30ZrO_2 kompozisyonuna ait numunenin elektron haritalama görüntüleri: (a) ve (b) genel görüntü, (c) Mg, (d) O, (e) Ca, (f) Al, (g) Fe, (h) Si 146
11.59. Katkı içermeyen MgO'in korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge, (d) genel görüntü 148
11.60. M-%30spinel malzemesinin korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge 149
11.61. M-%30S-%30Zirkon malzemesinin korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge 150
11.62. M-%30S-%30ZrO_2 malzemesinin korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge 151
11.63. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan (a) MgO, (b) M-%30Spinel, (c) M-%30S-%30Zirkon ve (d) M-%30S-%30ZrO_2 refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm) 152
11.64. Kare formunda hazırlanan korozyon numunelerinin yoğunluk ve açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi: (a) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için yoğunluk; (b) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için açık gözenek; (c) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için yoğunluk, (d) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için açık gözenek 153

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.65. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon malzemelerinin yayılma alanı değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 155
11.66. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon malzemelerinin yayılma alanı değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki 156
11.67. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 malzemelerinin yayılma alanı değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 157
11.68. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 malzemelerinin yayılma alanı değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki 157
11.69. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO, M-%30Spinel ve M-%5S-%20Zirkon malzemelerinin XRD grafikleri 159
11.70. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 160
11.71. Fabrika şartlarında hazırlanan M-%10S-%10Zirkon kompozisyonuna ait elektron haritalama görüntüleri: (a) ve (b) genel görüntü, (c) Mg, (d) O, (e) Al, (f) Zr, (g) Si 162
11.72. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 164
11.73. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel ve MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin mukavemet-elastik modül oranları 165
11.74. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 166
11.75. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 167
11.76. Fabrika şartlarında hazırlanan M-%5S-%20Zirkon kompozit refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü 168

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.77. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 169
11.78. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel içerikli numunelerin elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel 170
11.79. Fabrika şartlarında hazırlanan M-%5S-%20Zirkon kompozisyonunun elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü 171
11.80. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 172
11.81. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranlarının katkı miktarına göre değişimi 173
11.82. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 174
11.83. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 175
11.84. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi 177
11.85. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler 179
11.86. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler 180

ŞEKİLLER DİZİNİ

11.87. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler..... 182
11.88. Fabrika şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan MgO-Spinel refrakter malzemelerin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel..... 183
11.89. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri..... 185
11.90. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri..... 187
11.91. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri..... 188
11.92. Fabrika şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan M-%30S-%5Zirkon kompozit refrakter malzemesinin (a) ısıl şok öncesi ve (b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri..... 189

ÇİZELGELER DİZİNİ

5.1. Sulu teknoloji ile çalışan döner fırının proses bölgeleri 14
8.1. Zirkonya'nın fiziksel ve mekanik özellikleri 27
9.1. Dolomit, MgO-Krom ve MgO-Spinel refrakter tuğlaların farklı etkilere karşı gösterdikleri dirençlerin karşılaştırılması 44
10.1. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyu analizi sonuçları..... 47
10.2. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait kimyasal analiz sonuçları..... 47
10.3 Süreye bağlı iri-orta boyutlu MgO için kaydedilen yükseklik değişimleri..... 48
10.4. Laboratuar koşullarında üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler..... 50
10.5. Laboratuar koşullarında üretilen MgO-Spinel-(Zirkon ve ZrO2) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler..... 50
10.6. Laboratuar koşullarında üretilen MgO-ZrO2 kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler..... 51
10.7. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler..... 51
10.8. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Spinel-Zirkon kompozit malzemelerine ait reçeteler..... 52
10.9. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri için uygulanan parlatma prosedürü..... 55
10.10. Malzemelerin elastik modül (E), ısıl genleşme katsayısı (α) ve Poisson oranı (υ) değerleri..... 63
11.1. Çimento klinkerinin EDX analizi..... 140
11.2. MgO, M-%30S, M-%30S-%30Zirkon ve M-%30S-%30ZrO2 içerikli refrakter malzemelerin korozyona uğradığı alanda klinker-refrakter ara yüzeyinde sızmanın gerçekleştiği farklı bölgelerden yapılan EDX analizi sonuçları..... 155

ÇİZELGELER DİZİNİ

12.1. MgO-Spinel ve MgO-ZrO_2 kompozit malzemelerin birim maliyetleri, katkısız malzeme ve M-%20Spinel kompozisyonuna göre karşılaştırması 191
12.2. MgO-Spinel-Zirkon kompozit malzemelerin birim maliyetleri, katkısız malzeme ve M-%20Spinel kompozisyonuna göre karşılaştırması..... 192
12.3. MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit malzemelerin birim maliyetleri, katkısız malzeme ve M-%20Spinel kompozisyonuna göre karşılaştırması..... 192
12.4. Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-Zirkon sisteminde en iyi mukavemet oranı sonuçlarını veren on kompozisyonun ısıl şok ve korozyon direnci sonuçları..... 194
12.5. Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-ZrO_2 sisteminde en iyi mukavemet oranı sonuçlarını veren on kompozisyonun ısıl şok ve korozyon direnci sonuçları..... 196
12.6. Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-Zirkon sisteminde en iyi mukavemet oranı sonuçlarını veren on kompozisyonun ısıl şok ve korozyon direnci sonuçları..... 198

1. GİRİŞ

MgO-spinel refrakter malzemeler ithalat yoluyla temini zorunlu olan girdiler arasındadır. Günümüzde yapılan ithalat yaklaşık 50,000 tonu aşmakta olup, maliyeti 70 milyon $' ı aşmıştır [1]. Türkiye'de firmalar AR-GE'ye yeterince kaynak ayıramadıklarından hem teknolojik konuda bağımlılık, hem de yeni ürün geliştirme konusundaki bağımlılık kolaylıkla kırılamamaktadır. Ülkemizde çeşitli fabrikalarda MgO-spinel refrakterlerin üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmış, fakat üretilen refrakter malzemenin kullanım ömrü çok kısa süreli olmuştur.

MgO-spinel kompozit malzemelerde ısıl şok ve alkali ataklarına karşı kaydedilen ilerleme daha da artarak 15 yılı aşkın süredir geliştirilmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda üretilen MgO-spinel refrakter malzemelerin çoğu çimento fırınlarında kullanılmaktadır, bu alanda birbirinden farklı iki ayrı fikir söz konusudur; Isıl şok direnci için optimum spinel miktarının oldukça yüksek olması istenmekte, buna rağmen indirgenmiş kalsiyum oksit ataklarıyla (Al_2O_3 ile oluşan reaksiyonlarda dahil olmak üzere) düşük ergime sıcaklıklı kalsiyum-alüminyum oluşumundan dolayı spinel miktarı mümkün olduğunca az tutulmalıdır [2].

Yapılan çalışmalar gelişme göstermesine rağmen, optimum partikül boyutu ve optimum spinel miktarı gibi sistem parametreleri ve fonksiyonları hakkında sayısal veriler çok azdır. Halen kompozitin optimum kompozisyon miktarını güvenle belirtmek zor olup, malzemedeki gelişme, deneme ve yanılma yöntemiyle belirlenmeye çalışılmaktadır [3].

MgO-spinel refrakterler, özellikle döner çimento fırınlarında yüksek sıcaklıkların ve şiddetli ısıl şokların olduğu bölgede, diğer refrakterlere göre 1.5 ile 2 kat arası daha uzun ömürlüdürler. Fakat kırılmaya karşı dirençleri çok düşüktür [4]. MgO-spinel refrakter malzemelerin kırılma tokluğunun düşük olmasından dolayı ilave edilebilecek bileşenlerin (örneğin Zirkon, ZrO_2, Y_2O_3, TiO_2, SnO_2, ZnO, SiC) kırılma tokluğunu arttırabileceği iddia edilmiştir [5,6]. Buna rağmen, bu bileşenlerin MgO-spinel malzemelerin mekanik özellikleri ve ısıl şok davranışlarına olan etkisi hakkındaki kaynaklar son derece sınırlıdır ve

detay verilmemiştir. Özellikle bu malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mekanik ve ısıl davranışları hakkındaki veriler yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmanın amacı; MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin optimum kimyasal kompozisyonunu tespit etmek ve bunları kontrol eden faktörleri incelemek; MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin mekanik özelliklerini ve ısıl şok ile korozyon davranışlarını incelemek, bunlara etki eden temel parametreleri araştırmak, MgO-spinel kompozit malzemelere Zirkon ve ZrO_2 bileşenlerinin ilave edilmesiyle, mekanik özellikler ile ısıl şok ve korozyon direncinde meydana gelen değişiklikleri araştırmak, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerin optimum değerlerinin tespit edilmesidir. MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok ve korozyon direncinin ilave bileşenlerle arttırılması ve dolayısıyla da servis ömrünün geliştirilmesi hedeflenmektedir.

2. REFRAKTER MALZEMELER

"Refrakter" kelimesi Latince inatçı-sert için kullanılan *refractarius* kelimesinden türetilmiş ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzeme anlamında kullanılmaktadır. Günümüzde ise "kullanıldığı yüksek sıcaklık şartlarında istenilen fonksiyonu sağlayan malzeme" tanımı kullanılmaktadır [3]. Bu nedenle Si_3N_4, SiC gibi oksit olmayan seramikler ve MgO-C gibi kompozitler de refrakter malzeme olarak değerlendirilir.

Refrakter malzemeden beklenen temel özellikler şunlardır [7]:

1. Yüksek sıcaklıklarda deforme olmadan, ergimeden kullanma amacına yönelik dayanıklılık. Sıcaklığın yanında refrakter malzemenin kullanıldığı atmosfer de refrakter malzemenin özelliklerini etkiler. Dolayısıyla refrakter malzeme yüksek sıcaklıklarda bulunduğu fırın atmosferinde biçimini ve rijitliğini korumalı, mekanik etkilere veya fiziksel aşınmalara karşı dirençli olmalıdır.

2. Yüksek ısılarda yüklendiği ağırlığı deforme olmadan ve ezilmeden taşımalıdır.

3. Isıl şoklara dayanmalı, ufalanmamalı, çatlayıp dökülmemelidir.

4. Devamlı doldurulup boşaltılan şarjlardan doğan sürtünmeye ve erozyona karşı dirençli olmalıdır.

5. Bulunduğu ortamın kimyasal etkilerine direnç göstermelidir. Ortamdaki korozif kimyasallara karşı dirençli olmalıdır. Pişme ve ergime sırasında oluşan ergimiş metal, metal buharları SO_2, SO_3, CO, CO_2, CO_3 gibi gazlara, su buharı, klor gibi malzeme ve kimyasalların etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır.

6. Yalıtkanlık veya iletkenlik, gaz geçirgenliği ve geçirmezliği gibi özel istekleri karşılamalıdır.

7. Yüksek sıcaklıkta ve ısı değişimlerinde boyut değişmesi hiç olmamalı veya çok az olmalıdır.

3. REFRAKTER MALZEME TÜRLERİ

Refrakter malzemeler genel olarak 3 gruba ayrılır. Asidik, bazik ve nötr refrakterler. Asidik refrakterler yüksek miktarda SiO_2 içerirler ve bunlar yüksek sıcaklıklarda bazik refrakterler, cüruflar ve ergiticiler ile reaksiyona girerler. Bazik refrakterler, CaO ve MgO veya her ikisini içerirler ve yüksek sıcaklıklarda asidik refrakterler, cüruflar ve asitlerle reaksiyona girerler. Nötr refrakterler ise ne asidik ne de bazik karakterlidir. Nötr refrakterler, yüksek sıcaklıklarda asidik ve bazik malzemelere, cüruflara ve ergiticilere (flux) karşı dayanıklıdır [7].

3.1. Asidik Refrakterler

3.1.1. Silika

Silika hammaddeleri olarak genelde her yerde bulunabilen ganister (flintli başkalaşım kayacı), silika ve kil gibi silisli kayalar dâhil, kuvarsitler (alümina, kalsiyum oksit ve titanyum oksit gibi düşük safsızlık içerikli düşük miktarda kuvars içerir) ve flint (kolloidal silika) kullanılır. Silika tuğlaların SiO_2 içeriği %93' ten fazladır.

Dönüşüm reaksiyonları nedeniyle silika içeren malzemeler oda sıcaklığından 600 °C'ye ısıtıldıklarında özel dikkat gerektirirler. Bununla birlikte silika içeren malzemeler 600 °C'nin üzerine çıkarıldıklarında 1500 °C'ye kadar çok düşük genleşme katsayıları ile mükemmel ısıl şok direncine sahip olurlar. Yumuşama sıcaklıklarının birkaç derece altına kadar yük altında oldukça dayanıklıdırlar.

Yumuşama sıcaklığının başlama ve bitiş sıcaklıkları arasında sadece 10 °C vardır. Yumuşama noktasına ulaştıklarında aniden çökerler.

Silika tuğlalar yoğun (1,85 g/cm^3) ve çok yoğun (1,97 g/cm^3) olmak üzere ikiye ayrılır. Süper yoğun tuğlalar düşük poroziteye sahiptir ve tridimit içerikleri yüksektir.

Silika tuğlalar 600-1450 °C'lerde çok yüksek kararlılığa sahiptirler ve genelde kok fırın astarlarında kullanılırlar. Süper yoğun tuğlalar düşük porozite ve yüksek tridimit içeriklerinden dolayı iletkenlikleri yüksektir.

Silika tuğlalar asit karakterli olduklarından, bazik karakterli cüruf ve eriyiklerde kullanılmazlar. Bu durum, özellikle soda, alkali buharı ya da demiri ve kireci zengin cüruflar için de geçerlidir. Silika tuğlaların açık gözeneklerine ince akışkan eriyikler kolayca nüfuz edebilir.

İlave çekme görülmediğinden ve duvarlar çatlaksız ve gaz geçirgenliği olmayacak şekilde inşa edilmesi gerektiğinden dolayı, kok fırınlarının kamara duvarları da silika tuğladan yapılır. %2-4 kadar Fe_2O_3 ilavesi ile tuğlanın rengi koyulaşır. Siyah silika tuğla olarak tanımlanan bu refrakterler, daha yüksek soğukta basma dayanımına sahiptirler, fakat ateşe dayanımları daha düşüktür.

Silika tuğlalar düşük sıcaklıklarda (<600 °C) sıcaklık dalgalanmalarından oldukça etkilenir ve malzemede çatlamalar olur. Bu durumda tuğlalar fırın astarından dökülür

Uygulama alanları:

- Kok fırınlarında
- Cam ergitme fırınlarında
- Seramik endüstrisinde
- Siemens-Martin fırın kapağında
- Hot blast stoves

Füzyon amorf silika ise 1200°C' ye kadar mükemmel hacim kararlılığına sahiptir. 1200°C' de kristobalit'e kristalize olur. Saf kumun ergitilip ani soğutulması ile elde edilen füzyon taneleri çok yüksek saflıkta refrakter elde etmek için sinterlenir. Elde edilen ürün düşük genleşme katsayısı değerine ($0.5x10^{-6}$ K^{-1}) ve iyi ısıl şok direncine sahiptir.

Füzyon silikanın uygulama alanları;

- Laboratuar eşyalarında,
- Çelik fırınları için nozüllerde,
- Kok fırınlarında,
- Ergimiş alüminyum ve bakır üretiminde oluk ağzı ve oluklarda,

- Kimya endüstride kullanılan asidik cihazların astarlarında,
- Cam endüstrisi.

3.1.2. Şamot refrakterler

Şamot tuğlalar genel olarak kaolinit minerali ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) (%10–45 Al_2O_3) içerirler. Gelişmiş refrakterlik, yük altında mukavemet ve ısıl şok direnci ağır uygulama şartları için idealdir ve bu özellikle yüksek alümina içerikli killerin kullanılmasıyla elde edilir (alüminalı şamot tuğlalar). Alüminalı şamotların düşük safsızlık ve yüksek alümina içerikleri bunların refrakterlik özelliklerini yükseltir. Alüminalı şamotlar düşük poroziteye sahip olacak şekilde üretildiklerinden yüksek yoğunluklara, basma mukavemetine ve ısıl şok direncine sahiptirler. Kil ve su ile karıştırılan şamot tuğlalar preslenerek şekillendirildikten sonra tünel fırında 450–730 °C'de yaklaşık 36 saat pişirilir. Daha sonra 3–5 gün 1280-1350 °C sıcaklığında tutulur ve çok yavaş soğutulur. Pişirme sonunda, kristal suyunun uzaklaşması ile tuğla boyutları küçülür, çekme meydana gelir. Refrakter malzemeler içerisinde oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan şamot tuğlalar refrakter malzemelerin toplam miktarının yaklaşık olarak % 65'ini kapsamaktadır.

Uygulama alanları

1. Çelik endüstrisinde fırınların çatılarında ve tutma hendeklerinin (soaking pits) astarlarında,
2. Cam tavlama fırınlarında,
3. Rejeneratörlerde kafes yapımında,
4. Çeliğin dökülmesinde aşınma malzemesi (kanal tuğlası, çarpma seti, yolluk ağzı),
5. Kazan tesislerinde ve ev pişirme fırınlarında, sobalarda, şöminelerde en ucuz malzeme olarak kullanılır,
6. Demir-dışı metallerde uygulamaları; bakır reverbar fırınlarında ve kurşun cüruf fırınlarında,
7. Yüksek fırınlarda, yüksek fırın ısıtma ünitelerinde,
8. Çimento fırınlarında, kireç fırınlarında,

9. Potalarda ve
10. Kok fırınlarında olmak üzere sınıflandırılabilmektedir.

3.2. Nötr Refrakterler

Kimyasal özellikleri bakımından hem asitlere hem de bazlara dayanıklılık özelliğine sahip refrakterlerdir. Al_2O_3 ve Cr_2O_3 gibi oksitler ve karbon, SiC gibi oksit olmayan bileşimlerden oluşurlar. Nötr refrakterlerden bazıları şunlardır:

- Kromit
- Krom-manyezit
- SiC
- Grafit
- Karbon malzemeler
- Krom-alümina
- Alümina

Nötr refrakterler, metalürji sanayinde asit ve bazik refrakterlerin birbirini etkilememesi için bu iki refrakter cinsi arasında nötr bir yüzey oluşturmak için kullanılırlar. Bazik ve asit cüruflar birleştikleri noktada bileşimlerinden oluşan sıvı fırın duvarını etkiler, araya yerleştirilen nötr refrakterler bu etkilenmeyi önler.

Kromit refrakterler demirli krom cevherinin ($FeO\text{-}Cr_2O_3$) kimyasal bağlayıcılarla karıştırılarak şekillendirilmesi ile elde edilir.

Karbon refrakterler kül miktarı çok düşük olan kok kömürü tozlarının zift ile karıştırılması ile şekillendirilir ve genellikle yüksek fırınlarda kullanılırlar. Grafit, zift ve şamot kullanılarak yapılan grafit refrakterler metal ergitmede kullanılan çeşitli potalarda, yüksek fırınlarda, cüruf ve sıvı metal akıtma kapaklarında kullanılırlar [2,3].

3.3. Bazik Refrakterler

Bazik refrakter ürünler; MgO, CaO ve Cr_2O_3 içeren tuğlalar ve tozlardır. Çeşitleri, manyezit tuğla (periklas tuğla MgO) krom-manyezit tuğla, sinter dolomit tuğla (CaO.MgO) ve fosterit tuğla ($2MgO.SiO_2$) olarak sayılabilir. Bunlar büyük ölçüde metalürjide ve çimento endüstrisinde, özellikle bazik karakterli cüruflara karşı dayanıklı olduklarından kullanılırlar. Oldukça iyi olan sıcaklık yüklenebilirliklerinden dolayı, fırında ergitme gücünü çok arttırırlar.

3.3.1. Kalsiyum oksit (CaO)

Kalsiyum oksit (CaO) yüksek ergime sıcaklığına sahiptir (T_{ergime}=2570 °C). Ancak, kalsiyum oksit atmosferde çok çabuk hidratize olur ve hacim artması göstererek parçalanır. Bundan dolayı da, sınırlı kullanım alanına sahiptir. Buna karşılık CaO ve MgO bağlantısı, doğada ham dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) olarak oldukça fazla mevcuttur ve saf formda ergime sıcaklığı 2300°C olduğundan, teknikte oldukça fazla kullanılır. Karbonatı uzaklaştırılarak, kule ve döner tambur fırınlarda sinterlemeyle (1600 ile 1800 °C), ham dolomitten sinter dolomit elde edilir [5]. Siemens-Martin fırınlarında ve konvertörlerde sıkıştırma refrakteri olarak kullanılır. Sinter dolomiti depolanabilir hale getirmek ve yavaşça hidratize olmasını engellemek için, susuz katranla bağlantı (katranlı dolomit) yapılır. Kullanımda koklaşma esnasında meydana gelen karbon, üretimin mekanik dayanımını ve cüruflara karşı dayanıklılığını arttırır. Pişirilmiş dolomit tuğlalara da katran emdirilebilir ve böylece aylarca depolama olanağı sağlanır. %10 - %14 SiO_2 ilavesi ile CaO trikalsiyum silikat ya da dikalsiyum silikat olarak bağlanarak (kararlı hale getirilmiş dolomit tuğla), hidratlaşma eğilimi azaltılabilir. Ancak bu durumda, cüruflara karşı dayanım ve ateşe dayanıklılık kısmen düşmektedir.

3.3.2. Magnezyum oksit (MgO)

Klasik manyezit tuğlalar, sinter magnezyadan (MgO) mümkün olduğunca yüksek ham özgül ağırlıkta (en az 3.2 g/cm^3) üretilir, ufalanır, tasnif edilir, tuğla olarak preslenir ve 1600 °C'nin üzerinde pişirilirler. Fe_2O_3, %4-7 arasında hammaddede mevcut olabilir yada sinterlemeyi kolaylaştırmak amacıyla ayrıca ilave edilir. Bundan dolayı, manyezit tuğlanın rengi koyu kahverengidir. Diğer arıtılamayan elemanlar, periklas taneleri aralarında bulunur, çeşit ve miktarlarına bağlı olarak tuğlanın sıcaklık dayanımını önemli ölçüde etkilerler. Ateşe dayanımı kötüleştiren mümkün fazlar, özellikle düşük sıcaklıkta ergiyen silikat montisellit ($CaO.MgO.SiO_2$) 1500 °C ve mervinit ($3CaO.MgO.SiO_2$) 1577 °C'de ergir [3,7]. Manyezit tuğlalar bu silikat fazları çok az olarak içermesi gerektiğinden, SiO_2 miktarı düşük olmalı veya CaO/SiO_2 oranı 1.8'den yüksek olmamalıdır. Böylece ateşe dayanıklı kalsiyum silikatlar $2CaO.SiO_2$ (T_M=~2130°C) ve $3CaO.SiO_2$ (T_M>2100°C) meydana gelebilir.

Manyezit tuğlalar geniş bir ergime sıcaklık aralığı gösterirler [3,7]. 20 ile 1500°C arasında ısıl genleşme katsayısı ~$13x10^{-6}$ K^{-1} olduğundan dolayı [8], sıcaklık değişimlerine dayanımları düşüktür. Bu durum, uygun tane yapısıyla ya da %8'e kadar Al_2O_3 ilavesiyle iyileştirilebilir. Alüminyum oksit ilavesi ile, $7.6x10^{-6}$ K^{-1} gibi nispeten düşük genleşme katsayılı spinel ($MgO.Al_2O_3$) oluşur [8].

Manyezit tuğlalar demir oksit, bazik cüruf ve alkalilere karşı üstün kimyasal dayanım gösterirler. Önemli miktarda kromit ($FeO.Cr_2O_3$) içeren krom cevheri ilavesiyle, ürünlerin cüruflara karşı dayanımı daha da artar ve bunun yanında, sıcaklık değişimlerine dayanım ve hacim dayanımı iyileşir [5].

Manyezit tuğlaların kullanım alanları [3-5]:

- Siemens Martin fırınlarında
- LD konvertörlerinde
- Bazik ark ocaklarında
- Çimento döner fırınlarında [7,9].

4. ÇİMENTO DÖNER FIRINI UYGULAMALARI

Portland çimento klinkerinin kalsinasyonunda ilk olarak ateş kili ve klinker betonu kullanılmıştır.

Çimento fırınının ön ısıtma ve soğutma bölgelerinde kullanılan ateş kili oldukça uzun servis ömrüne sahipken, sıcak bölgede ancak 10-15 gün kullanılabilmiştir. Ateş kili ile klinker arasında meydana gelen etkileşim ile yüksek oranda sıvı faz oluşur ve refrakter hızlı bir şekilde aşınır.

Klinker betonu önemli bir alternatif olarak görülmüştür. Üretilen malzeme ile refrakter arasında reaksiyon olmaması, klinker betonunun 1700 °C'nin üzerinde refrakterliğe sahip olması, yüksek mukavemeti ve düşük ısıl iletkenliği oldukça cazip edici bir malzeme olarak algılanmıştır. Klinker tane boyutu, mineralojik ve kimyasal içerikleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmış olsa da, çimento fırını sıcak bölgesindeki servis ömürleri 20 günü geçememiştir. Ancak klinker betonunun içine %30 MgO katılmasıyla 200 güne yakın kullanım sürelerine ulaşılmıştır.

1940'ların sonunda, fırın sıcak bölgelerinde talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) yoğun olarak kullanılmıştır. Talk; ateş kiline göre klinker ile daha az reaksiyona girmesine rağmen, sıcaklık dayanımı çok daha düşüktür (T_m: 1540-1560 °C) ve ancak 30 gün servis ömrüne sahiptir.

Daha sonra endüstriyel araştırmalarla klinker ile reaksiyonu en iyi ve sıcak bölge şartlarına en uygun malzemenin bazik karakterli krom-periklas (MgO) tuğla oluğu belirlenmiştir. Bu malzemeler 48 günlük servis ömrüne sahiptir ve mukavemet, refrakterlik gibi özellikleri son derece yüksektir. 1950'li yıllardan on yıl öncesine kadar çimento döner fırınlarının sıcak bölgelerinde en yaygın kullanılan malzeme krom-manyezit refrakterlerdir. Ancak endüstriyel üretimde kullanılan fırın çaplarının 36 m'den 45 m'ye çıkmasıyla krom-manyezit refrakterler zorlu şartları karşılayamamaktadır.

Manyezit ve alüminasilikat refrakterlerinin çimento fırınlarının farklı bölgelerinde kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, ihtiyaçları en iyi karşılayan mineralin periklas (MgO) olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda periklas-krom ve periklas-spinel kompozit malzemelere endüstriyel

boyutta testler uygulanmış ve elde edilen sonuçlarla bu refrakterler krom-periklas refrakterlerin yerine döner fırın sıcak bölgelerinde kullanılmıştır.

Zaman içinde forsterit ($2MgO.SiO_2$), yüksek-alümina ve dolomit tuğlalar üzerine de çalışmalar yapılmış olsa da özellikle forsterit tuğlalar kullanım alanı bulamamıştır. Forsterit tuğla klinker içindeki CaO ile reaksiyona girerek düşük ergime sıcaklığına sahip monticellite ($CaMgSiO_4$) ve mervinite ($Ca_3MgSi_2O_8$) fazlarını oluşturabilmektedir. Ancak hammadde kaynaklarında dolayı döner fırının diğer bölgelerinde kullanım olanakları araştırılmaktadır.

%62-72 arasında Al_2O_3 içeren yüksek-alümina refrakterler, sıcak bölgelerde umut vaat edici sonuçlar vermesine rağmen yüksek maliyetleri nedeniyle geçiş bölgelerinde ve soğutma bölgelerinde dahi çok fazla tercih edilmemektedir.

Dolomit, dolomit-periklas ve zift emdirilmiş dolomit tuğlalar da sıcak bölgede kullanılmıştır. Bu malzemelerden sadece zift emdirilmiş dolomit tuğla kullanım alanı bulmuştur.

Çimento fırınının ön ısıtma bölgesi gibi daha düşük sıcaklıklara maruz kalan bölgelerinde daha az problemle karşılaşılmaktadır. Ön ısıtma bölgesinde 100 yılı aşkın süredir ateş kili tuğlalar kullanılmaktadır ve yapılan çalışmalar refrakter kalitesini arttırıp, ısıl iletkenliği düşürme üzerinedir.

Çimento endüstrisinin ihtiyaçlarını karşılayacak refrakter malzemelerin geliştirilmesinde Al_2O_3, SiO_2, MgO, CaO, Cr_2O_3 ve ZrO_2 gibi oksitlerin ve müllit, periklas-krom, spinel, forsterit ve zirkon gibi minerallerin önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir.

Çimento fırını için kullanılan refrakter tuğlalar için yapılan çalışmalar ısıl, kimyasal direnci arttırmaya veya periklas-spinel bazlı malzemelerde ısıl iletkenliği düşürme yönündedir. Çimento döner fırınlarının sıcak bölge döşemelerinde en uygun malzeme periklas-spinel tuğla olarak gözükmektedir [10].

5. ÇİMENTO DÖNER FIRININDAKİ SORUNLAR

Çimento döner fırını kaplama tuğlaları, fırın metal aksamını ve ortamda bulunan işçileri ve makine-teçhizatı yüksek sıcaklıktan korur ve ısının fırın içinde tutulmasını sağlar. Çimento döner fırını içindeki şartlar; kaplama malzemesine, kalsinasyon tekniğine, yakıt tipine, kullanılan hammaddeye ve bölgelere göre farklılık göstermektedir.

1. Fırın kaplama tuğlası, kalsine edilen malzeme ile temas halindedir. Kalsine edilen malzeme kaplama tuğlasının yüzeyinde sürekli hareket eder ve darbe ve aşındırma şeklinde mekanik bir etki uygular. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilen malzeme içinde sıvı faz oluşumuyla kaplama yüzeyinde kabuk meydana gelir. Fırın sürekli döndüğü için kaplama tuğlaları periyodik olarak kimyasal, termal ve gaz akışı etkilerine maruz kalır.
2. Kaplama tuğlaları fırınla birlikte döndüğü için sıcaklık dalgalanmalarına maruz kalır. Bir döngü sırasında yakıtın yanma ısısının etkisiyle tuğla sıcaklığı yükselirken, malzemeyle temas ettiğinde düşer. Sıcaklık farkı; fırının ne kadar doldurulduğuna ve malzeme-tuğla temas alanına bağlıdır. Sıcak bölgedeki sıcaklık farkı 100 °C'ye kadar çıkabilir. Periyodik sıcaklık dalgalanmaları sırasında tuğla içine 30-40mm kadar sıcaklık penetrasyonu meydana gelir. Bir günde 1400-4300 defa sıcaklık döngüsü oluşabilir. Kaplama tuğlalarından malzemeye aktarılan ısı miktarı, fırın kesit alanından geçen toplam ısının %12' sidir.
3. Tasarımdan dolayı, sıcak bölgede kullanılan kaplama tuğlalarının kalınlığı 200-250mm ile sınırlıdır. Gaz akışının olduğu fırın içi boşluğun sıcaklı en yüksek değere ulaştığında (~1800 °C), refrakter malzemenin içinde oluşan 50-70 K/cm'lik sıcaklık farkı, önemli termal gerilimlere neden olur. Bu nedenle döner fırın refrakterleri çok düşük ısıl iletkenliğe sahip olmalıdır.

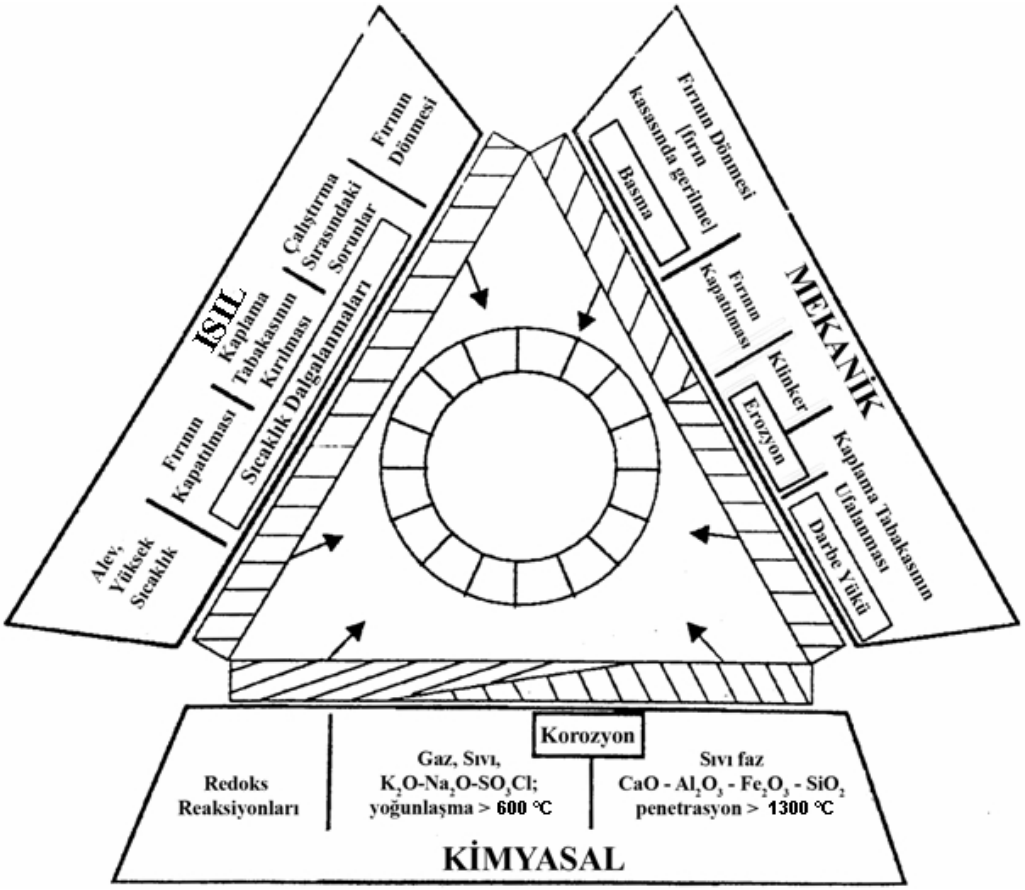
4. Kaplama tuğlaları fırın içine uygun bir şekilde monte edilmezse, ısıl genleşmelerden kaynaklanan termo-mekanik gerilmeler nedeniyle tuğlada kırılmalar meydana gelir.
5. Fırının ilk çalıştırılması sırasında, dönerken ve durdurulurken, fırının kasası yanal ve boylamasına eğme, titreşim ve burma etkilerine maruz kalır ve bunun sonucunda kaplama malzemesi üzerinde basma, çekme ve eğme gerilmeleri oluşturur.

Ayrıca kaplama tuğlaların servis ömrünü doğrudan veya dolaylı yoldan etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri ısıl gerilimlerin oluşturduğu ısı rejimi, alevin şekli, fırın kasasından ısıyı uzaklaştırmada kullanılan teknik ve kullanılan ısı yalıtım malzemeleridir. Kaplama malzemesi performansını etkileyen diğer faktörler; kalsine edilen malzemenin ve yakıtın fizikokimyasal özellikleridir. Kalsine edilen malzeme hem darbe ve aşındırmayla mekanik bir etki hem de kaplama tuğlası ile reaksiyona girerek sıvı faz oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan sıvı fazın tuğla içine sızmasıyla yapısal değişikliklerle beraber tabakalı bir yapılanma da meydana gelir. Bununla birlikte kaplama tuğlası alkali ve sülfat bileşiklerinin kimyasal atağına da maruz kalır. Reaksiyon sonucu oluşan alkali-sülfatlar, -kromatlar ve –klorürler tuğla kalınlığı boyunca ilerleyip, fırın kasasının metal aksamına ulaşabilir. Ayrıca kaplama tuğlaları fırın kasasından kaynaklanan basma, çekme ve kayma yüklerine maruz kalır.

Kaplama tuğlasının aşınmasına neden olan tüm bu etkenler aynı anda ve birbirinden bağımsız olarak etki edebilir. Aslında fırın çalıştırma sıcaklığı sadece kaplama tuğlası özelliklerini etkilemez, aynı zamanda tuğla ile kalsinasyon malzemesi arasındaki etkileşimin şiddetini; sıvı faz penetrasyonunun derinliğini; reaktif gaz bileşenlerinin kaplama üzerine çökelmesini; tuğla yüzeyinde kaplama tabakası oluşumunu, kalınlığını ve ısıl direncini; fırın kasası üzerinde oluşan gerilimleri de belirler.

Çizelge 5.1. Sulu teknoloji ile çalışan döner fırının proses bölgeleri [10]

Bölge	İlgili Bölgeye Giriş ve Çıkış Sıcaklıkları (°C)				Kalsine Edilen Malzemedeki Fizikokimyasal Proses	Kaplama Tuğlasının Servis Şartları
	Gaz	Kalsine Edilen Malzeme	Kaplama Yüzey	Fırın Kasası		
Kurutma	200-1000	25-250	70-800	100	Karışım ısıtılır ve nem buharlaşır. Daha fazla ısıtma granülasyon oluşur. Granüllerdeki nemin tamamı uzaklaşır.	Yavaşça katılaşan sulu karışıma maruz kalır. Malzeme toz veya granül olduğu için aşındırıcı değildir. Kaplama yüzeyinde tabaka oluşur.
Isıtma ve Dehidrasyon	1100-1250	250-700	800-920	150	Organik malzemeler yanar. Kil dehidrasyona uğrar (başlangıç sıcaklığı 450 °C)	Fırın gazlarına ve aşındırıcı olmayan toz ve granül malzemeye maruz kalır.
Dekompozisyon	1250-1600	70-1050	970-1320	250	Kalsiyumve magnezyum karbonatlar dekompozisyona uğrar. Katı hal reaksiyonları başlar.	Aşındırıcı olmayan yumuşak malzemeye maruz kalır. Ateş kili tuğlalar, kalsine malzeme ve fırın gazlarıyla reaksiyona girer.
Ekzotermal Reaksiyonlar	1600	1050-1300	1320-1400	300	Kireç, silika ve katı eriyik bileşenleri arasında reaksiyonlar meydana gelir. Klinker fazları oluşur. Klinker içindeki sıvı faz miktarı minimumdur.	Eriyik klinkere maruz kalır. Kalsine edilen malzemeden dolayı kararsız kabuk oluşur. Çok sayıda sıcaklık dalgalanmaları meydana gelir. Fırın gazlarına maruz kalır.
Sinterleme	1600-1700	1300-1450-1300	1400-1500	300	Malzeme kısmi olarak ergir. Sıvı faz sinterlemesi oluşur.	Eriyik klinkere maruz kalır. Kalsine edilen malzemeden dolayı kararlı kabuk oluşur. Kabuğun kopmasından dolayı ısıl şoka maruz kalır.
Soğutma	-	1300-1000	-	200-250		Sıcak klinkerden dolayı aşınma meydana gelir. Soğutuculardan dolayı ani soğumaya maruz kalır.



Şekil 5.1. Döner çimento fırının maruz kaldığı etkilerin resimli gösterimi [10]

Kuru teknolojiye dayalı çalışan fırınlarda ilk iki bölge bulunmamaktadır. Bu bölgeler fırının dışında, ısı alış verişine uygun olacak şekilde, yatay veya dikey olarak kullanılmaktadır. Bu tip konfigürasyon ile, kaolen yünü gibi çok hafif ve çok yüksek ısıl yalıtıma sahip refrakterler kullanılabilmektedir. Çünkü bu tip malzemelerin döner fırınlarda kullanımını sınırlandıran unsur, mekanik mukavemetlerinin düşük olmasıdır.

Fırının farklı bölgelerinde bulunan tuğlaların servis ömürleri de farklıdır. Bu nedenle her bir bölgede kullanılan refrakter, o bölgenin şartlarını karşılamalıdır. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi en zorlu şartların olduğu bölge sıcak bölgedir. Sıcaklığın, kalsine malzeme ile etkileşiminin, kabuk oluşumunun ve sıcaklık dalgalanmalarının en yüksek olduğu bu bölgede, aşınma da en yüksektir. Bu nedenle tüm fırının bakıma alınma zamanı sıcak bölgeye göre ayarlanır. Yani fırının çalışma süresi sıcak bölgenin servis ömrüne bağlıdır. Kural olarak, sıcak

bölgenin bakım onarım işleriyle birlikte diğer bölgeler de bakıma alınır. Sıcak bölge çalışma boşluğundaki sıcaklık maksimum olduğu ve bu bölgedeki kaplama tuğlaların ısıl iletkenliği nispeten yüksek olduğu için fırın kasasının sıcaklıktan en azla etkilenen bölgesi de burasıdır.

Döner fırın kaplama tuğlalarının performansını etkileyen faktörler üç ana grupta toplanabilir.

Kalsine edilen malzeme; toz veya granül olarak besleme yapılır, ergimeye neden olan veya gaz oluşturan bileşenler içerir.

Alev; kaplama tuğlasının ısınma şartlarını, oluşan gazların kompozisyonunu ve yakıt külünü belirler.

Fırın kasası; refrakter kaplamaya destek olur ve dönme sırasında oluşan düzensiz gerilimlere dayanıklıdır [10].

6. SPİNEL

Spineller AB_2O_4 genel formülüne sahip çift oksit sınıfı malzemelerdir. Bu sınıfın endüstriyel olarak önem taşıyanları alüminatlar ($MgAl_2O_4$), ferritler ($MgFe_2O_4$) ve kromitlerdir ($MgCr_2O_4$).

Magnezyum alümina spinel ($MgAl_2O_4$), magnezya bazlı refrakter malzemelerin temel bir bileşenidir. $MgAl_2O_4$' in ergime derecesi 2135 °C'dir. $MgAl_2O_4$ doğal olarak oluşmadığı için magnezyumla alüminyum oksitlerin reaksiyonu ile üretilir. Magnezyum alüminat spinelin teorik stokiyometrik kompozisyonu (ağırlıkça) %71.68 Al_2O_3 ve %28.32 MgO'tir ancak, kısmi katı çözelti oluşturabildiği için kompozisyonda değişiklikler olabilir. Yoğunluğu (3.579 $Mg.m^{-3}$) MgO nun yoğunluğuna yakınıdır (3.583 $Mg.m^{-3}$) [8].

Spinel, çimento fırını duvarları gibi uygulamalarda magnezya tuğlalara katkı olarak kullanılır. Magnezya-zengin spinel tuğlalar çimento fırınlarının soğutma bölgelerinde ve sinterleme bölgesinin üst kısımlarında kullanılır. Ayrıca MgO tuğlalara değişik oranlarda spinel tanecikleri ilave edilerek tuğlaların ısıl şok dirençleri arttırılır. Magnezya-spinel tuğlaların kullanım ömrü geleneksel magnezya-krom tuğlalara göre 2-3 kat daha fazladır. Krom cevheri spinel karışımı olan kromit minerali içermektedir $(Mg,Fe)O.(Cr,Al,Fe)_2O_3$ [9].

Çimento fırınlarında magnezya-spinel refrakterin kullanılmasının temel avantajları şunlardır [9]:

1. Magnezya-spinel tuğlaların düşük genleşme katsayıları
2. Termo-mekanik gerilmelere karşı yüksek direnç
3. Yakıt ve kül tortularına karşı kimyasal direnç
4. Korozyona ve fırın atmosferindeki değişimlere yüksek direnç
5. İkincil oksit içeriğinin düşük olması. Sıcak yüzeyin yapısında değişim meydana gelmemektedir.
6. Krom'un elimine edilmesi. Kullanım sırasında alkali ataklarına direnç artar.
7. Atık malzemeden toksin Cr^{VI} ayrışması engellenir.
8. Geçiş metal katyonlarının neden olduğu çimentoda renklenme sorunu engellenir.

6.1. MgO-Spinel ile İlgili Önceden Yapılan Çalışmalar

Nano ve mikron boyutlu ZrO_2'nın klinkerin içine ilave edildiği çalışmada, 200 MPa basınç ile şekillendirdikten sonra 1600 °C de 3 saat süreyle sinterledikleri malzemeler için nano boyutlu katkı kullanımının tüm özellikler için daha iyi sonuçlar verdiğini bildirilmiştir. Bunun nedeni olarak sinterleme sırasında oluşan $CaZrO_3$ ile matris fazlar arasıdaki ısıl genleşme katsayısı farkı gösterilmiştir. Kullanılan ZrO_2 nin tane boyutu küçüldükçe aktivasyon enerjisi de yükselmekte ve $CaZrO_3$ oluşumu hızlanmaktadır. ZrO_2 ilavesi ile CaO-MgO sisteminin yoğunluğu, ısıl şok direnci ve korozyon direnci yükselmektedir. $CaZrO_3$ ile hacimsel genleşmenin meydana gelmesi ve oluşan yeni fazın matris tanelerini büyümesini engellemesiyle daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmesinin sonucunda korozyon ve ısıl şok direncinin yükseldiği iddia edilmiştir [12].

Dar tane boyutu aralığına sahip; 3, 11 ve 22 μm ortalama tane boyutundaki spinel malzemeleri MgO'e ilave edildiği çalışmada, 1720 °C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sinterleyerek ürettilen malzemelerin iş enerjisi ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinin incelendiği çalışmada, partikül boyutuna bağlı olarak, spinel miktarıyla birlikte γ_{WOF} değeri 2 kat kadar yükseldiği ve spinel miktarının tane boyutundan daha büyük etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Saf MgO için çoğunlukla tane-içi kırılma gözlemlenirken, spinel miktarıyla kırılma karakterinin de taneler-arası kırılamaya dönüştüğü bildirilmiştir. Buna bağlı olarak yüksek γ_{WOF} değeri ile taneler-arası kırılma arasında ilişki kurulmuştur. Araştırmaya göre %5 ve %10 spinel kullanıldığında kırılma yüzey enerjisi düşerken, %20 ve %30 oranlarında kullanıldığında tekrar yükselmektedir. Kırılma yüzey enerjisi, MgO tane boyutu ile ilişkilendirilmektedir. %5 ve %10 spinel ilavelerinde katı çözelti oluşumu ile MgO tane boyutu büyürken, %20 ve %30 ilavelerde ise pinning (durdurma) etkisi ile tane boyutu küçülmektedir. %5 ve %10 spinel kullanıldığı durumda malzeme içinde çatlak oluşumuna karşı direnç düşerken, spinelin daha oranlarda kullanıldığı malzemeler için, mikroçatlaklar birbirine bağlı olduğundan yeni çatlak oluşumu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Endüstriyel uygulamalarda çatlak başlangıcı direncinin γ_{WOF} ve hasar derecesinden daha az

önemli olduğunu belirtilirken, yüksek γ_{WOF}/γ_i oranının yüksek ısıl şok direnci için önemli bir parametre olduğunu bildirilmiştir. [13,85].

3, 11, 22 μm ortalama tane boyut dağılımlarına sahip spinel malzemelerin %5-30 oranlarında MgO' e ilave edilip, 1720 °C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sıcak presleyerek üretilen malzemelerin ısıl şok parametrelerini incelendiği çalışmada, kullanılan tüm spinel tane boyutları için mukavemet ve elastik modül düşmektedir. Büyük tane boyutu etkisinin daha fazla olmasıyla birlikte, kullanılan katkının mukavemet üzerine etkisi, elastik modül üzerine etkisinden daha fazladır.

R parametresinin davranışı; MgO ile spinel arasındaki ısıl genleşme katsayıları farkından dolayı oluşan mikroçatlaklardan kaynaklanmaktadır. Büyük tane boyutlu spinel kullanımı ile malzemelerin daha yüksek çatlak başlangıcı direncine (R parametresi) sahip olacağı; mukavemetin, spinel içeriğine duyarlılığın elastik modüle göre daha yüksek olduğu ve spinel kullanılarak üretilen malzemelerin ısıl şok dirençlerinin, çatlak başlangıcına karşı direncin arttırılması ile arttırılamayacağı belirtilmiştir. Spinel ilavesi ile R''' parametresi de yükselmekte, ancak sinterleme sıcaklığındaki (1720 °C) $MgO\text{-}Al_2O_3$ çözünürlüğü nedeniyle %10 spinel içeriğine kadar önemli bir etki göstermemektedir. Daha yüksek katkı miktarında tane boyutu etkisi daha fazladır. Araştırma sonuçlarına göre artan spinel miktarıyla γ_{WOF} değeri de artmaktadır. Katkı içermeyen MgO'in çoğunlukla tane-içi kırılmaya sahip olduğu, spinel kullanımı ile birlikte kırılma karakterinin de taneler-arası kırılmaya dönüştüğü bildirilmiştir. Yüksek γ_{WOF} değerleri elde edebilmek için kırılma karakterinin daha çok taneler-arası kırılma olmalıdır. R''' ve γ_{WOF} değerlerinin spinel kullanımı ile yükselmesinin sonucu R'''' parametresinin de yükseldiği bildirilmiştir.

Saf MgO' in 1000 °C'den ısıl şoka maruz bırakılması sonucu başlangıç mukavemetinin %77' sini kaybetmekte, ancak spinel kullanılması ile birlikte korunan mukavemet oranı da yükselmektedir. Hesaplanan ısıl şok parametresi sonuçlarıyla ölçülen ısıl şok dirençleri birbiriyle uyumludur [14].

MgO bazik refrakter malzemelerin içine %5, 10, 20 ve 30 oranlarında dar ve geniş tane boyut dağılımına sahip spinel ilave edildiği çalşmada, 1720 °C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sıcak presleme yapılarak, spinel tane boyut dağılımının MgO-spinel refrakterlerin mekanik ve ısıl şok davranışlarını nasıl

değiştirdiğini incelendiği araştırmaya göre kullanılacak spinel miktarı önemlidir: ısıl şok direncini arttırmak için yüksek, ancak kalsiyum oksit ataklarıyla kalsiyum alüminat oluşumunu engelleyecek kadar düşük olmalıdır. Dar tane boyut aralığına sahip spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin mukavemeti, %20 spinel ilavesine kadar düştükten sonra sabitlenirken, geniş tane boyutu aralığına sahip spinel kullanıldığı durumda mukavemet, %10 spinel içeriğine kadar düşmekte ve daha yüksek spinel içeriklerinde hemen hemen sabitlenmektedir.

Bu sonucun nedeni olarak büyük tanelerin daha az katkı miktarıyla yapı içinde birbirine bağlı mikro çatlak oluşumuna neden olduğunu gösterilmektedir. Elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi de artan katkı miktarı ve tane boyu ile azalmaktadır. Bununla birlikte artan spinel ve tane boyu dağılımı ile γ_{WOF} ve R''' parametresinin arttığını belirtilmiştir. Saf MgO'de daha çok tane-içi kırılma gözlenirken, spinel miktarıyla birlikte kırılma karakterinin de taneler-arası kırılmaya dönüşmesi, bu sonucun sebebi olarak gösterilmektedir. Kullanılan katkı tipi ve miktarına bağlı olarak R''' parametresindeki değişimin nedeni olarak, elastik modül değerindeki düşüşün mukavemet değerindeki kadar fazla olmaması olarak gösterilmiştir [15].

Nano boyutlu MgO'e 3, 11 ve 22 μm ortalama tane boyutuna sahip spinel ilave edilip, 20 MPa basınç altında 1650 °C ve 1725 °C de sıcak presleyerek üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin incelendiği araştırmada; artan spinel miktarıyla MgO tane boyutunun ilk önce yükseldiği, ancak %20 ve %30 spinel ilaveleriyle küçülerek saf MgO seviyesine gerilediği; mukavemet ve elastik modülün birbirine benzer eğilimler göstererek %20 spinel ilavesine kadar azaldığı ve %30 spinel ilavesinde değişiklik göstermediği; kırılma yüzey enerjisinin %5 ve %10 spinel içeriklerinde düşük, %10 ve %20 spinel içeriklerinde saf MgO seviyesine yükseldiği; kritik hata boyunun ise %10 ilaveye kadar sabit kaldıktan sonra arttığı bildirilmiştir.

MgO-spinel sisteminde spinel tam olarak inert davranmaması MgO'in tane boyutundaki değişikliğe bağlanmaktadır. Az miktarda ilave, tane büyümesini hızlandırmaktadır. MgO kristal kafesi içine Al^{3+} dop edilmesi ile nokta hatası hareketliliği hızlanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta Al_2O_3 in MgO içindeki çözünürlüğü yüksektir. MgO katı çözeltisi içinde ağırlıkça %4.43 Al_2O_3 veya

%6.3 spinel bulunmaktadır. Sinterleme sırasında spinel partikülleri içinde bulunan Al_2O_3 serbestleşmekte ve MgO katı çözeltisine dönüşmektedir. Bu etki özellikle %5 spinel içeren kompozit malzemelerde gözlenir. Spinel partiküllerinin hemen hemen tamamı kaybolur ve MgO tane sınırlarında çok küçük spinel çökeltileri gözlenir. Sinterleme sıcaklığında çok kısa süre ile tutmayla bile spinel parçacıkları etkileşime girer ve soğutma sırasında Al_2O_3 in çözeltiden ayrılması ile tane sınırlarında yeniden spinel oluşumu meydana gelir. Kullanılan spinel miktarı arttıkça MgO taneleri doyuma ulaşır ve mikroyapıda beklenen boyutta spinel taneleri gözlenebilir. Bunların tamamı MgO tane sınırlarında yer almaktadır.

Yüksek miktarlarda spinel kullanıldığında ise, MgO tane sınırlarındaki hareketliliği engeller. Düşük spinel ilavelerinde MgO' de tane büyümesi meydana gelirken yüksek yüklemelerde tane boyutu katkısız MgO seviyesine düştüğüne göre, mukavemetteki azalmanın tane boyutuyla bir ilişkisi bulunmamaktadır. Artan spinel miktarıyla mukavemet ve elastik modülde meydana gelen azalmalar, MgO-spinel arasındaki ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktan dolayı malzeme içinde meydana gelen mikro çatlaklardan kaynaklanmaktadır. Oluşan mikro çatlakların büyük bir kısmı taneler-arası kırılma şeklinde olurken, MgO tanelerinin içindeki doğal klivajları da takip edebilirler. Bu nedenle MgO-spinel kompozitlerin mukavemetlerindeki düşüşün nedeni; mikro çatlakların taneler-arası kırılmaya neden olarak kırılma yüzey enerjisi elastik modüldeki düşmeyle birlikte kırılma tokluğunun azalmasıdır [16].

1400 °C'de 2 saat süreyle sentezleyip öğütülen spineli, %10, %20, %30 oranlarında ince MgO yerine kullanılan araştırmada %20 spinel ilavesine kadar ve artan sinterleme sıcaklığı ile kütlesel hacim yoğunluğunun arttığını tespit edilmiştir. Bu sonucun sebebi olarak spinel fazının ince/reaktif olması ve magnezya tanelerinin arasındaki boşlukları daha fazla doldurduğunu öne sürülmüştür. Soğuk mukavemet sonuçları da %20 spinel ilavesine kadar hemen hemen sabit kalırken, %30 spinel ilavesi ile azalmıştır. Kullanılan spinel tane boyutunun çok ince olmasından dolayı MgO-spinel arasındaki genleşme katsayısı farkının %20 spinel ilavesine kadar etkin olmadığını, bu mekanizmanın ancak %30 spinel ilavesi ile çalıştığını bildirilmiştir. Artan spinel miktarıyla; spinel içeren malzemelerin içinde bulunan mikro çatlakların, ısıl şok ile oluşan

çatlakların ilerlemesini engellediği için ısıl şok direncinin de arttığını ve sonucun yüksek ısıl çevrimlerde daha belirgin görüldüğünü tespit edilmiştir. MgO-%20spinel kompozit refrakter malzemesinin en yüksek mekanik ve termo-mekanik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir [17].

Çimento döner fırını ateş bölgesinde kullanılan MgO-spinel refrakterlerin performansını arttırmak üzere farklı tip ve yapıdaki spinel ve alüminyum oksit kaynaklarının mekanik ve ısıl özellikler üzerine etkilerinin incelendiği çalışmada; özellikle fused (ergitilmiş) spinelin, sinter spinele göre, yüksek sıcaklık (1300°C) eğme mukavemeti, ısıl şok ve korozyon direncini arttırdığını, ancak Al_2O_3'nın tüm tipler için korozyon direnci üzerinde bir etkisinin bulunmadığı bildirilmiştir [18].

7. ZİRKON

7.1. Yapı

Zirkon $ZrO_2.SiO_2$ kimyasal formülüne sahip ve teorik olarak (ağırlıkça) %67.23 ZrO_2 ve %32.77 SiO_2 içeren kimyasal bir bileşiktir. Tetrahedral kristal yapısına ve a=6.60A°, c=5.88A° kafes parametrelerine sahiptir. Ortalama yoğunluğu 4.6 g/cm^3 tür [19, 20].

7.2. Uygulamaları

$ZrSiO_4$ veya $ZrO_2.SiO_2$ olarak gösterilen zirkon veya zirkonyum silikat minerali (i) oldukça saf ve kaliteli olması, (ii) kimyasal ve fiziksel özellikleri, (iii) araştırmalar sonucu ortaya çıkan teknolojik gelişmeler nedeniyle uzun yıllardır refrakter ve geleneksel seramik sektöründe opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Zirkonat ürünlerinin üretilmesinde kullanılan ZrO_2 nin ana kaynağıdır.

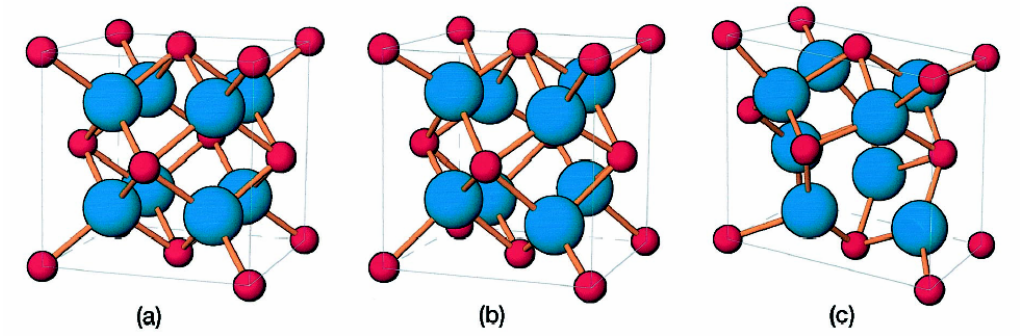
Zirkon tuğlalar cam fırınlarında ve potaların iç kaplamalarında kullanılır. Mükemmel dökülme (spalling) ve korozyon dirençleri, eriyik çelik ile ıslanmaması gibi özellikleri nedeniyle tundish memelerinde (nozzle) zirkon kompozisyonları kullanılır. Zirkon; iyi termal şok direnci, yüksek erozyon direnci, boyut kararlılığı ve eriyik metal penetrasyonu direnci gibi özeliklere sahiptir. Bu nedenle metalürji endüstrisi ve çeşitli seramik endüstrilerinde diğer refrakterlere göre oranla tercih edilmektedir [21].

Cam ergitme fırınlarının duvarlarında kullanılan alümina-müllit refrakterlerine çok ince boyutlu zirkon ilave edilerek korozyon direnci arttırılır. Refrakterlerin üretimi sırasında, yaklaşık 1500 °C' de zirkon, SiO_2 ve ZrO_2'ye ayrışır [22-24].

8. ZİRKONYA (ZrO_2)

Zirkonya yüksek sıcaklık direnci yüksek, mükemmel yalıtım özelliğine sahip bir refrakter malzemedir. Özellikle sürekli döküm bazik cüruflara karşı yüksek korozyon direncine sahiptir . Sinterlenmiş zirkonya sıcaklık ve kimyasal etkilere karşı yüksek kararlılığa sahiptir. Sinterlenmiş yoğun ZrO_2 den üretilmiş potalar ve ateşleme boruları (firing boats) 2500°C ye kadar kullanılabilir. Kararlaştırıcı bileşenin tipine bağlı olarak, stabilize ZrO_2 nin ergime sıcaklığı saf ZrO_2 den küçüktür [21].

Zirkonyanın bilinen 3 tane poliformu bulunur (Şekil 8.2, Tablo 1).



Şekil 8.1. Zirkonya' nın sahip olduğu polimorfların şematik gösterimi, (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik [21]

Çizelge 8.1. Zirkonya'nın fiziksel ve mekanik özellikleri [21].

Fiziksel ve Mekanik Özellikler				
Faz dönüşüm sıcaklığı (°C)	**Monoklinik-Tetragonal**	**Tetragonal-Kübik**	**$T_{m(tetragonal)}$**	**$T_{m(kübik)}$**
	950-1200	2370	2677	2500-2600
Kristal Yapı		**Monoklinik**	**Tetragonal**	**Kübik**
	Uzay Grubu:	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	F_{m3m}
	a (Å)	5.156	5.094	5.124
	b (Å)	5.191		
	c (Å)	5.304	5.177	
	β (°)	98.900		

Teorik Yoğunluk ($kg.m^{-3}$)	**Monoklinik**	**Tetragonal**	**Kübik**
	5560	6100	5830

Termal Genleşme Katsayısı ($x\ 10^{-6}\ K^{-1}$)	**Monoklinik**		**Kübik**
	A	1.03	(0-1000°C) 7.5-13
	B	0.135	
	C	1.47	

8.1. Mekanik Özellikler

ZrO_2 nin 20 °C'deki basma mukavemeti 2100 kg/cm^2 ve 1500 °C de 200 kg/cm^2 dir. Ayrıca (hacimce) %10'luk porozite basma mukavemetini yarı yarıya azaltır. ZrO_2 nin 20 °C'deki çekme mukavemeti 1485 kg/cm^2 ve 1540 °C'deki ise 130 kg/cm^2'dir. 20 °C'deki Elastik modül 1.72 x 10^6 kg/cm^2, 1360 °C'deki ise 0.96 x 10^6 kg/cm^{2}dir. Elastik modülün düşük olması sinterlenmiş ZrO_2'ye geniş bir deforme olabilme olanağı sağlar. Bu şekilde sinterlenmiş zirkonya bilyeler kauçuk bilyeler gibi herhangi bir kırılmaya uğramadan değirmen tabanında zıplar. Dairesel kübik ZrO_2 fazı çevresinde monoklinik faz oluşumu kırılma mukavemetini ve elastik modülü arttırır.

Sinterlenmiş zirkonya yüksek refrakterlik ile birlikte yüksek sıcaklıkta yük altında da kararlıdır: 2 kg/cm^2 lik altında, 2000 °C'de ve 0.5-1 saat süreyle neredeyse hiç plastik deformasyon göstermez [25].

8.2. Dönüşüm

Metallerde meydana gelen martensitik dönüşümün bir benzeri zirkonyada meydana gelir. Monoklinik zirkonya kristalleri dönüşüm sıcaklığına ısıtıldığında, monoklinik matris içinde tetragonal faz domain'leri oluşmaya başlar. Dönüşüm sırasında önemli miktarda gerilim enerjisi oluşur. Çünkü domain sınırları birbirine yapışıktır ve bu iki faz arasında önemli bir hacim farkı bulunur.

Monoklinik zirkonyanın dönüşümü, oksijen atomunun (100) düzleminde küçük hareketleri (atomlar arası mesafeden küçük) ile ilerler. Yaklaşık 300 A° lük kritik kristal boyutunun üzerinde tetragonal faz kararsızdır. 300 A° kritik kristal boyutunda monoklinik ve tetragonal fazlar birlikte bulunuyorsa, bunların serbest enerjileri de eşit olmalıdır.

8.3. ZrO_2 Toklaştırma

Son 20 yılda zirkonya malzeme içindeki monoklinik faz miktarının kontrol edilmesi ile tokluk ve mukavemet oldukça geliştirilmiştir. Dönüşüm toklaştırma Zirkonyanın zorlu şartlarda kullanılmasını sağlamıştır. Bununla birlikte dönüşüm toklaştırma yüksek sıcaklıklarda etkili değildir ve ısıl evrim şartlarında meydana gelmez [26]. Zirkonyanın yüksek sıcaklık toklaştırma etkisi birkaç uygulama ile sınırlıdır. Zirkonya içeren malzemeler şu şekilde sınıflandırılabilir: zirkonya toklaştırılmış seramikler (zirconia toughened ceramics, ZTC), kısmi stabilize zirkonya (PSZ) içeren alaşımlar, ve tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) [25] .

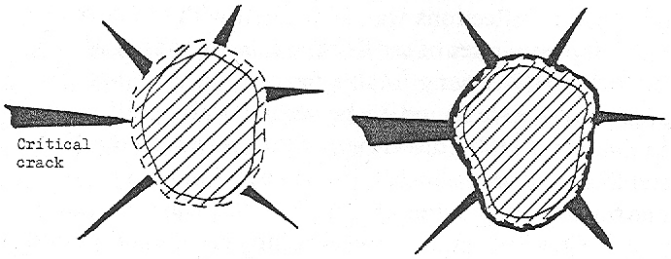
Zirkonyanın tetragonalden monokliniğe dönüşümü ile seramik malzemelerin mukavemet ve tokluğunun artması iyi bilinen bir olaydır. Zirkonya toklaştırma birçok seramiğe uygulanmış olmasına rağmen üzerinde en çok çalışılan sistem zirkonya toklaştırılmış alümina'dır. Sinterlenmiş alüminaya zirkonyanın ikinci bileşen olarak ilave edilmesi alümina nihai tane boyutunun küçük olmasına neden olur. Ayrıca tane sınırlarında bulunan ikinci faz, yüksek

sıcaklıktaki plastik deformasyon sırasında eşzamanlı tane büyümesini engeller. Diğer taraftan taneler arası ikinci faz dislokasyon oluşumuna neden olur ve soğutma sırasında pinning etkisi gösterir. Alümina gibi spinel de ($MgAl_2O_4$) zirkonya ilavesi ile toklaştırılabilir. Spineli ısıl genleşme davranışı alüminaya benzer ve Elastik modülleri farklı olmasına rağmen, benzer toklaştırma mekanizması beklenebilir. Ayrıca potansiyel uygulamaları nedeniyle süper plastik deformasyona sahip $MgAl_2O_4$ malzemeler üzerinde çalışmalar devam etmektedir [27].

Tetragonal-monoklinik dönüşümü sonucu mekanik özelliklerin iyileşmesi iki farklı mekanizma sonucu gerçekleşir.

8.3.1. Mikro çatlak

ZrO_2 partikülleri seramik matris içine dağıtılır. Dönüşüm sıcaklığındaki soğutma ile ZrO_2 partiküllerinde meydana gelen %3-5 hacim değişimi çatlak oluşturur (Şekil 8.3).



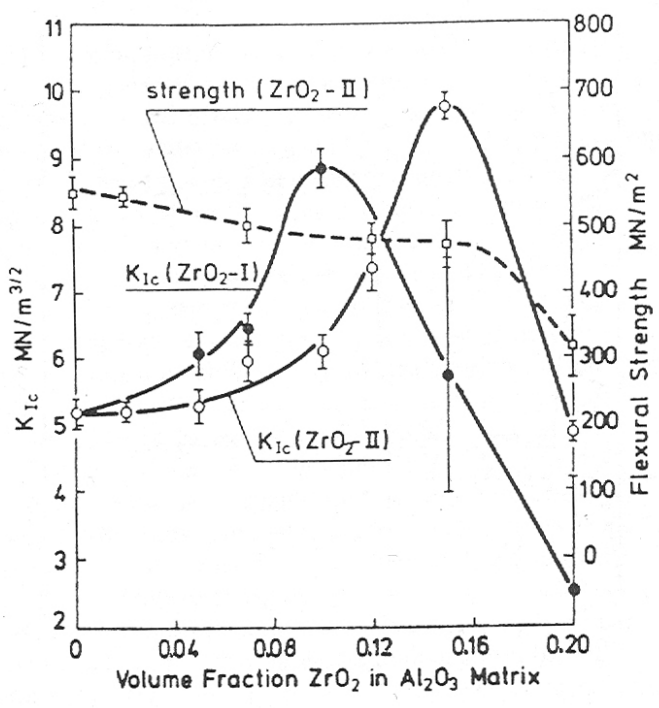
Şekil 8.2. 900-1100 °C aralığında meydana gelen t-m dönüşümü %3-5 hacim genleşmesi sonucu zirkonya partiküllerinin çevresinde mikroçatlaklar oluşur [26].

Dönüşüme uğrayan partiküller etrafında oluşan teğetsel gerilim matris fazda mikroçatlaklar oluşturur. Mikroçatlaklar çatlağın enerjisini absorplayarak veya çatlak çevresindeki gerilim alanını dağıtarak çatlak ilerlemesini engeller ve tokluk artar.

İstenilen özelliklerin elde edilebilmesi için partikül boyutu; dönüşüm için yeterince büyük ve sadece mikroçatlak oluşturacak kadar küçük olmalıdır.

Öğütme ve sinterleme sırasında maksimum sıcaklıkta tutma süresi ayarlanarak istenen tane boyutu elde edilebilir.

Optimum tokluğun elde edilebilmesi için ZrO_2' nin hacim fraksiyonu kontrol edilmelidir (Şekil 8.4). Tokluk maksimuma ulaştıktan sonra daha fazla ZrO_2 ilavesi ile mikro çatlaklar birbiriyle etkileşerek mukavemette düşüşe neden olur.



Şekil 8.3. Zirkonya hacim fraksiyonuna bağlı olarak Al_2O_3'ün kırılma tokluğu ve mukavemet değerleri [26]

Mikro çatlak içeren mikro yapılar yüksek termal şok direncine sahip malzemeler için istenilen bir özelliktir. Termal şok hakkında bilgi veren iki tane parametre bulunur.

R` : çatlak başlamasına karşı direnç

$$R' = \frac{\sigma_f}{\alpha.E} \qquad (8.1)$$

σ_f = kırılma gerilmesi

α = genleşme katsayısı

E = Elastik modül

R` parametresini arttırmak için σ_f artırılmalı veya α, E azaltılmalıdır. Pratikte her üç parametre de değiştirilebilir.

İkinci parametre ise oluşan çatlağın ilerlemesine karşı gösterilen dirençtir.

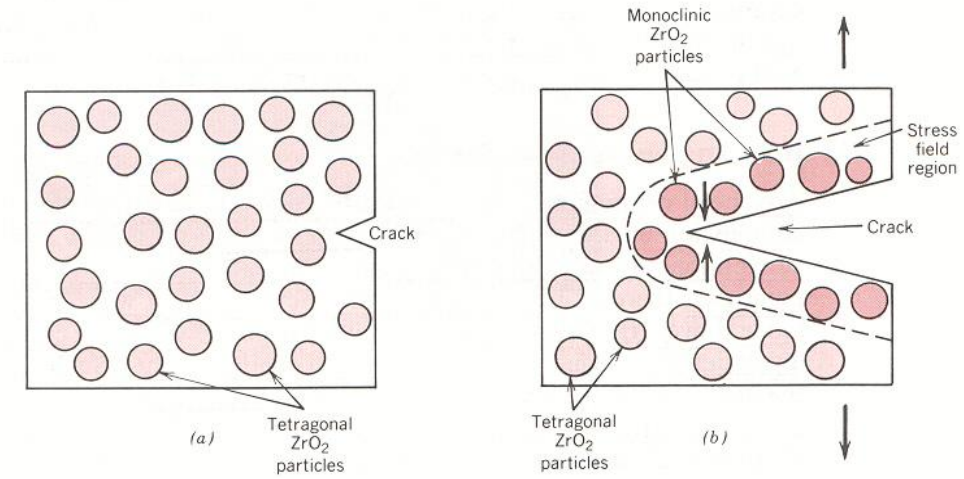
$$R'''' = \sqrt{\frac{E.\gamma}{2.\sigma_f^2}} \qquad (8.2)$$

Bu durumda yüksek R'''' değeri elde edebilmek için tok ama zayıf bir seramik istenir [26].

8.3.2. Gerilim uygulamalı dönüşüm toklaştırma

ZrO_2 nin 1200°C nin üzerinden oda sıcaklığına soğutulması ile tetragonal-monoklinik dönüşümü gerekleşir. Bununla birlikte ZrO_2 iyi dağıtılırsa veya matris faz tarafından bir baskı uygulanırsa, ZrO_2 partikülleri yarı kararlı tetragonal fazda bulunabilir. Yarı kararlı partiküller üretim başında ikincil faz olarak ilave edilebileceği gibi, ısıl işlem sonrasında da üretilebilir.

Toklaştırma mekanizması ise yarı kararlı tetragonal partiküllerin gerilim ile monoklinik faza dönüşümüne dayanır (Şekil 8.5).



Şekil 8.4. Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu t-m dönüşümü [26]

Çatlağın çevresinde ve özellikle ucunda çekme gerilmeleri oluşur. Bu çekme gerilmeleri matris fazın yarı kararlı tetragonal partikülleri üzerindeki basma gerilmelerini bastırır ve partikül monoklinik faza dönüşür. Dönüşüm ile gerçekleşen %3 hacim değişimi ve %1-7 kesme gerilmeleri martensitik reaksiyon ve bunun sonucunda da matris üzerinde basma gerilmeleri oluşturur. Bütün olaylar çatlağın çevresinde olduğu için çatlak ilerlemesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur ve böylece tokluk ve mukavemet artar.

Bu olay için ZrO_2 kritik bir tane boyutuna sahip olmalıdır. Küçük olursa dönüşüm gerçekleşmez. Büyük olursa taneler eş zamanlı dönüşüme uğrar. Kritik tane boyutu ise matris fazın uyguladığı baskıya ve zirkonyanın kompozisyonuna bağlıdır. Eğer kübik stabilize edici oksit miktarı artarsa faz dönüşümünün serbest enerjisi azalır ve partiküller dönüşmeden yarı kararlı tetragonal formda kalır [26].

9. MEKANİK ÖZELLİKLER, ISIL ŞOK ve KOROZYON

9.1. Gevrek Katıların Mukavemeti

Griffith, gevrek bir katıda keskin bir çentiğin ilerlemesi için gerekli olan gerilim (σ) ile kırılma yüzey enerjisi arasında bir ilişki türetmiştir. Bu işlem, bir çatlağı ilerlemesi için yapması gerek iş ile oluşan yeni yüzeylerin enerjileri arasındaki enerji dengesine bağlıdır ve mukavemet için şu denklemle ifade edilir [28-30]:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y}.\left(\frac{2.E.\gamma}{c}\right)^{1/2} = \frac{K_{1c}}{Y.c^{1/2}} \qquad (9.1)$$

E=Elastik modül,γ=çatlağın ilerlemesi ile yeni yüzey oluşturmak için gerekli birim yüzey alanındaki kırılma yüzey enerjisi, c=çatlak uzunluğu, Y=çatlak geometrisine ve uygulanan yüke bağlı sabit.

9.2. Elastik Modül

Seramiklerin mekanik davranışını elastik özellikleri belirler ve kristal yapısı ile atomlar arası bağlanmaya bağlıdır. Sıcaklık arttıkça kafes yapının genleşmesi ile Elastik modül azalır. MgO-spinel sisteminde, %30-40 spinel içeriğinde minimum elastik modül değerine ulaşılırken, %40' ın üzerinde spinel içeriğinde tekrar artmaya başlar. Spinelin sürekli faz olmaya başlaması ile elastik modül sabitlenir (saf MgO'nun yaklaşık %80'idir) [31].

9.3. Kırılma Tokluğu

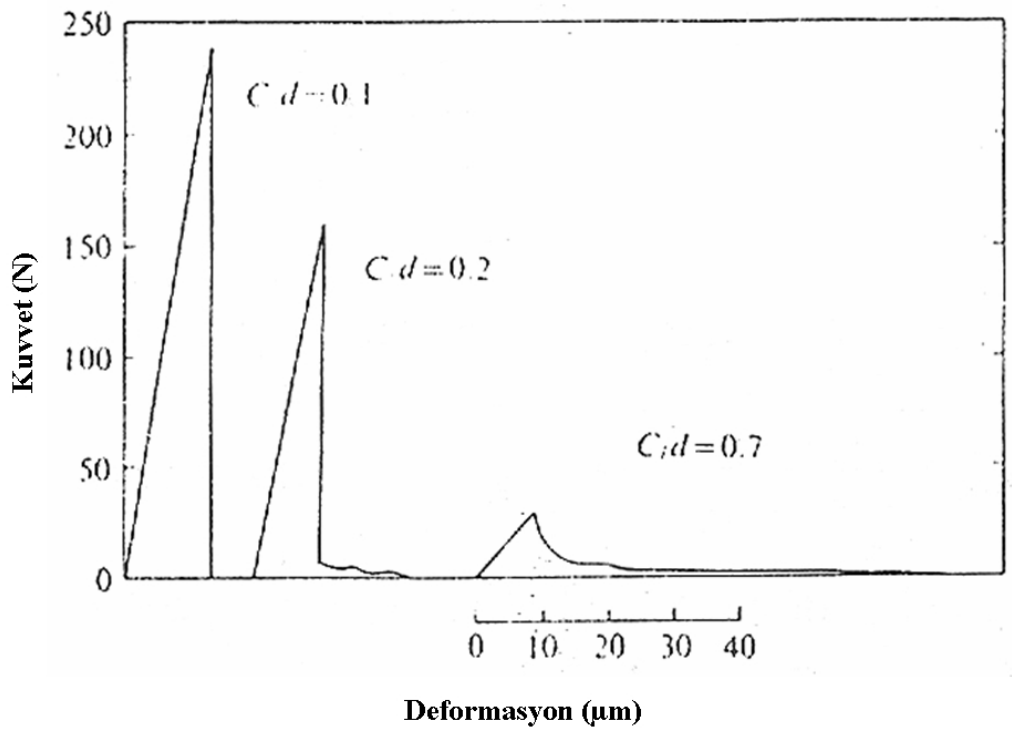
K, gerilim şiddet faktörü keskin bir çatlağın ucundaki gerilimi gösterir. K_1, birinci mod'da kırılma için gerilim şiddet faktörüdür ve çekme gerilmesi ve çatlak uzunluğu ile ilişkilidir.

$$K_1 = \sigma.Y.c^{1/2} \qquad (9.2)$$

K_{1c}, K_1 için kritik değerdir ve ideal bir kırılma için $(2E\gamma)^{1/2}$ e eşittir. Seramiklerde genellikle $K_1=K_{1c}$ değerinde kararsız hatalar ve katastropik (ani) kırılma meydana gelir. K_{1c} "kritik gerilim şiddet faktörü" veya "kırılma tokluğu" olarak tanımlanır ve malzemenin kırılmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür. Örneğin (ağır.) %72 Al_2O_3 içeren magnezya-spinel refrakter malzemeler için oda sıcaklığında kırılma tokluğu 1.9 $MPa.m^{1/2}$ olarak belirlenmiştir [32].

9.4. İş Enerjisi

İş enerjisi (γ_{WOF}), bir çatlağın çentik boyunca ilerleyerek iki yeni yüzey oluşturması için gerekli olan iş olarak tanımlanır. Yük-deformasyon eğrisi altında kalan alan çentik derinliğine bağlıdır ve çentik derinliği kırılma davranışını ve sonuçları etkileyebilir (Şekil 9.1). Yeterli çentik derinliği olduğunda, depolanan toplam enerji, malzemeyi kırmak için gerekli olan yüzey enerjisine göre daha küçük olur. Çentik derinliği arttıkça γ_{WOF} ve çatlak hızı azalır. Küçük çentik oranlarında çatlak ilerlemesi hızlı olur. Hızlı ilerleyen çatlaklar yavaş ilerleyenlere göre daha fazla enerji absorplar [28-29].



Şekil 9.1. Çentik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı [29]

İş enerjisi bir çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarını gösterir. R'''' parametresi çatlak başlangıcından ziyade çatlağın geniş bir alanda ilerlemesi için gerekli olan enerjiyi gösterir [33]. Benzer çatlak ilerleme özelliklerine sahip malzemelerin ısıl şok hasarlarını karşılaştırmak için R''' parametresi kullanılır (γ_{WOF} değerleri benzerdir). Tamamen farklı γ_{WOF} değerlerine sahip gevrek ve sünek malzemelerde çatlak boyutu oluşumu zorluğu derecelerini karşılaştırmak için R'''' parametresi kullanılır. Çatlak çevresindeki gerilim alanından açığa çıkan elastik enerji, etkin yüzey enerjisi oluşturacak enerjiden büyük olduğu sürece çatlak ilerlemeye başlar ve devam eder. Çatlak durduğunda bünyede hiç gerilim bulunmadığı varsayılır. Çatlaklar durdurulduğunda, ısıl denge sağlanana kadar malzeme içinde elastik enerji kalır [34].

9.5. Kırılma Yüzey Enerjisi

γ_{WOF} kadar yaygın olarak kullanılan bir başka kırılma mekaniği yaklaşımı da; kırılma başlangıcı ile ilgili olarak kırılma yüzey enerjisidir (γ_i). Aşağıdaki denkleme bağlı olarak birçok faktör kırılma yüzey enerjisini etkileyebilir [35].

$$\gamma_i = \eta\gamma_0 + \gamma_p + \gamma_u \tag{9.3}$$

η; 1.8-4 arasında değere sahip geometri faktörü [35], γ_0; termodinamik klivaj yüzey enerjisi (~1 J m^{-2}) [36], γ_p; temel enerji tüketim prosesi olan plastik deformasyon ve γ_u; klivaj oluşumu, yardımcı çatlaklar ve çatlak köreltmenin değer verilemeyen büyüklükleri

γ_i çatlak ilerlemesi başlangıcı için γ_{WOF}' a göre daha iyi bir ölçüdür. İş enerjisi (γ_{WOF}) bir çatlağın tüm malzeme boyunca ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Çentikli numune testi, çatlak ilerlemesi başlangıcı için gerekli olan enerji miktarını (γ_{NBT} veya γ_i) verir [33].

$$K_{1c} = (2\gamma_i E)^{1/2} \tag{9.4}$$

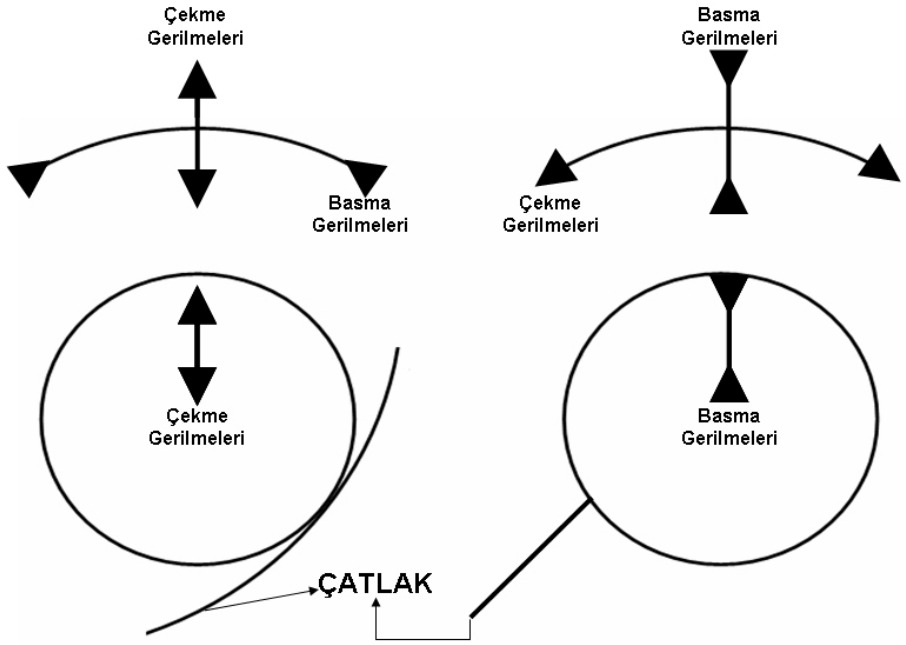
γ_i tane boyutu ve saflığa büyük oranda bağımlı iken, sıcaklık ve poroziteye daha az bağlıdır. Tamamen yoğun bir malzemede hiç por bulunmaz ve hata boyutu genellikle tane boyutu ile kontrol edilir. Seramiklerin yüzeyinde bulunan hatalar düşük yüzey enerjisi değeri ile (~γ_0) ilk tane veya tane sınırı boyunca kolaylıkla ilerlerken, daha fazla ilerleyebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur [36]. Örneğin alümina için γ_i ve γ_{WOF} değerleri birbirine benzerdir. Cam-benzeri kırılmaya uğrayan malzemelerde çatlak başlangıcı çatlak ilerlemesinden çok daha zordur ($\gamma_i > \gamma_{WOF}$) çünkü yüzeyde çok sayıda çatlak kaynağı bulunur. Bu nedenle çok sayıda çatlak kaynağı içeren bir malzeme daha az sayıda çatlak kaynağı içeren malzemeye göre katastropik kırılmaya karşı daha dirençlidir. Diğer taraftan grafit gibi çok sayıda malzeme içinde (hacim) çatlak kaynağı içeren malzemelerin çatlak ilerlemesine karşı direnci çatlak başlangıcına karşı direncinden büyüktür ($\gamma_i < \gamma_{WOF}$). R'''' parametresine benzer şekilde γ_{WOF}/γ_i oranı çatlak ilerlemesine karşı direnci gösterir. γ_{WOF}/γ_i oranı arttıkça malzemenin ısıl şok sonucu kaybettiği mukavemet değeri azalır. Yüksek bir ısıl şok hasar direnci için büyük γ_{WOF}/γ_i oranı gerekmektedir [13,37,85].

9.6. Tane Sınırlarında Kırılma

Kırılma sonucu iki yeni yüzey oluşturmak için gerekli olan enerji miktarı $\gamma_{WOF} = 2\gamma$ olarak ifade edilmektedir. Kırılma yüzey enerjisi, sıcaklık ve basınç gibi harici faktörlerden ve tane boyutu ve kristal oryantasyonu gibi dâhili faktörlerden etkilenir. Tane anizotropisi ve safsızlıklar nedeniyle tane sınırlarındaki atomik bağlanma mükemmel değildir. Klivaj kırılması için tane sınırı kırılmasına göre daha fazla enerji gerekir. Büyük tane boyutları için tane sınırı kırılma enerjisi küçük tanelere göre daha azdır, çünkü büyük tane boyutlarında safsızlık, porozite ve gerilim enerjisi konsantrasyonu daha büyüktür. Poli-kristal malzemelerde hata tipi tane boyut dağılımına bağlıdır. Küçük tane boyutlu için taneler-arası (intergranular) iken, büyük taneler için tane-içi (transgranular) kırılma meydana gelir [29].

9.7. Isıl Genleşme Uyumsuzluğunun Etkisi

Takviye partiküller (p) ile matris (m) fazın ısıl genleşme uyumsuzluğu sonucu kompozit malzemede kalıntı gerilim meydana gelir. Takviye partikül boyutu kritik bir değerden büyük olduğunda belirli bir sıcaklıkta mikro çatlak oluşur. $\alpha_p > \alpha_m$ olan kompozit malzemede, teğetsel (tangential) basma ve yarıçapsal (radial) çekme gerilmeleri altında dairesel çatlaklar oluşur. Magnezya – spinel (α_p: ~7.6 x 10^{-6} K^{-1}, α_m: ~13.5 x 10^{-6} K^{-1}) kompozitlerin mukavemeti düşüktür, çünkü oluşan dairesel çatlaklar birbirine bağlanır. Soğutma sırasında partikül çevresindeki matris faz üzerinde teğetsel çekme ve yarı-çapsal basma gerilmeleri oluşur (Şekil 9.2). Küresel partikül ve matris üzerindeki basınç, P, dairesel olarak ($-PR^3/r^3$) ve teğetsel olarak ($PR^3/2r^3$) değerlerine sahiptir. Burada R; partikül boyutu ve r; partikül merkezinden matris içindeki herhangi bir nokta arasındaki mesafe' dir [29].



Şekil 9.2. (a) $\alpha_p > \alpha_m$ ve (b) $\alpha_p < \alpha_m$ için partikül çevresinde oluşan gerilim dağılımı ve çatlaklar [29]

Soğuma sırasında partikül matrise göre daha fazla çektiğinde (P negatif), dairesel çatlaklar oluşurken, P pozitif olduğunda birbirine kolaylıkla bağlanan yarıçapsal çatlaklar oluşur. Buna bağlı olarak α_p ile α_m arasındaki fark çatlak boyutunu artırır ve mukavemet ile elastik modül düşer.

$$P = \frac{\Delta\alpha.\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2.E_m} + \frac{1-2.\nu_p}{E_p}} \qquad (9.5)$$

$\Delta\alpha$ genleşme katsayıları arasındaki fark, ΔT soğutma aralığı ve $\upsilon_{m,p}$, $E_{m,p}$ ise sırasıyla matris ve spinel partiküllerinin Poisson oranı ve elastik modül değerlerini ifade etmektedir [38].

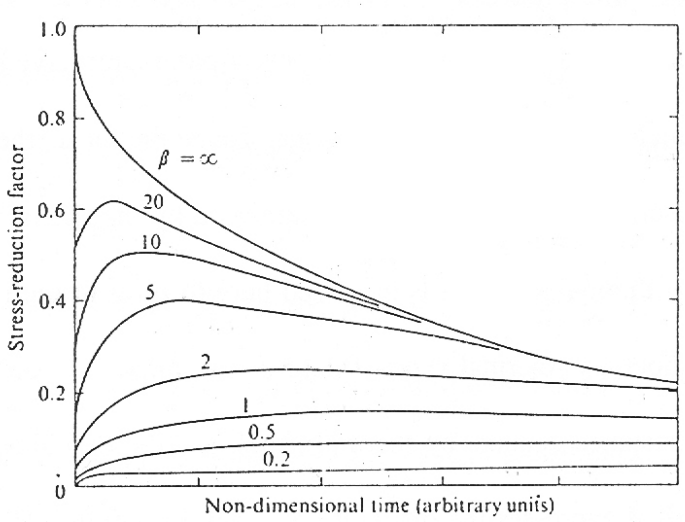
9.8. Isıl Şok

Seramik malzemelerin en önemli özelliklerinden biri yüksek sıcaklıkta kullanılabiliyor olmalarıdır. Refrakterlerin kullanımı kontrol eden parametrelerden biri çatlak başlangıcıdır. Çünkü tek bir çatlak mukavemette düşüşe neden olarak malzemeyi kullanılamaz hale getirebilir. Seramik malzemelerin kırılabilmesi için malzeme içinde çekme gerilmeleri olmalıdır ve soğutma sırasında malzeme yüzeyinde çekme gerilmeleri maksimumdur: çatlak genellikle yüzeyden başlar. Sıcaklık değişimi çatlak oluşturmaya yeterli olduğunda meydana gelen maksimum ısıl gerilmeler (σ_{max}) yüzey kırılma gerilmelerine (σ_f) eşit olur [39].

$$\sigma_{\max} = \sigma_f = \frac{AE\alpha(\Delta T)}{(1-\nu)} \tag{9.6}$$

E; Elastik modül, α; ısıl genleşme katsayısı (sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılır), ΔT; soğutma sırasında yüzeydeki sıcaklık farkı, ve υ; Poisson oranı' dır. A; 0-1 arsında değere sahip gerilim indirgeme faktörüdür. Biot modülünün fonksiyonudur $\beta = \frac{ah}{k}$, (a; yarı çap veya numune kalınlığının yarısıdır, h; bünye ile ani soğutmaya uğrayan numune arasındaki ısı-transferi farkı, ve k; bünyenin ısıl iletkenliği).

Yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığındaki suya atılarak ısıl şoka maruz bırakılan çeşitli oksit ve oksit olmayan malzemelerin ısıl şok direnci büyük oranda boyuta bağlıdır. Kalınlık arttıkça malzeme içindeki sıcaklık farkı ve ısıl gerilimlere bağlı olarak ısıl şok hasarı artar [40]. Çok büyük boyutlu malzemeler için kritik ΔT değeri boyuttan ve dolayısıyla Biot modülünden bağımsızdır [39]. Artan β değeri ile maksimum gerilim değeri artar, ancak β değeri azaldıkça maksimum gerilim değerine ulaşma için gerekli zaman artar (Şekil 9.3).



Şekil 9.3. Değişik Biot modülü değerleri için gerilim indirgeme faktörü (A) – boyutsal olmayan zaman grafiği [29]

Çatlağı etkileyecek olan sıcaklık farkı olarak tanımlanan ısıl şok direnci:

$$R = \Delta T_c = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{AE\alpha} \tag{9.7}$$

Kritik bir sıcaklıkta (ΔT_c) yüzeyde oluşan gerilmeler mukavemete (σ_f) eşit olur ve çatlak oluşur [28].

9.8.1. Isıl şok parametreleri

Çatlak oluşumu ve ısıl şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için iki tip test uygulanır. Bu testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılır: ısıl şok direnci ve ısıl şok hasarı. "Isıl şok direnci terimi" ısıl şok sonucu meydana gelen çatlak başlangıcını ve hasarı kapsadığı için bundan sonra "ısıl şok kırımla direnci" olarak ve diğer parametre de "ısıl şok hasar direnci" olarak kullanılacaktır. İlk metot kırılma zorluğunu tanımlarken ikincisi ise çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile daha fazla meydana gelen hasar olasılığını tanımlar. Elde edilen ısıl şok değerleri ile bu parametreler arasında korelasyon kurmada

kullanılır. Bu metotlar sadece ısıl şok hasar derecesinin nispi değerlendirilmesinde kullanılır [34].

9.8.2. Isıl gerilim direnç parametreleri

Başlangıçta hasarlı olmayan malzeme için önemli olan parametre çatlak başlangıcı parametreleridir. Bu parametreler ısıl gerilim direnç parametreleri olarak isimlendirilir. Kingery, sabit ısı iletim katsayısına sahip levhaları ısıtarak veya soğutarak R, R', R''ısıl şok kırılma direnci parametrelerini geliştirmiştir.

$$R = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{E.\alpha} \qquad R' = \frac{\sigma_f (1-\nu)k}{E.\alpha} \qquad R'' = \frac{\sigma_f (1-\nu)A}{E.\alpha} \qquad (9.8, 9.9, 9.10)$$

Burada; σ_f ; mukavemet (genellikle eğme mukavemeti kullanılır), E; Elastik modül, α; kompozit malzemenin ortalama ısıl genleşme katsayısı, υ; Poisson oranı, k; ısıl iletkenlik katsayısı, A; gerilim indirgeme terimi'dir.

R parametresi hızlı ısı transferi şartları altında, yüzey sıcaklığının ani değiştiği (h sonsuz) duruma uygundur. R', düşük ısı transferi için, düşük Biot modülüne ($\beta<2$) sahip malzeme için, ve R'' sabit ısıtma ve soğutma oranları için kullanılır [44]. R; sabit ısı akışı şartları altında, malzeme içinde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır (A=1). R parametresi α ile ters orantılı olduğu için iyi bir ısıl gerilim direnci elde edebilmek için α düşük olmalıdır. Sıcaklık arttıkça ısıl genleşme katsayısı genellikle artarken ısıl iletkenlik azalır.

Hasselman' ın [45] ısıl şok kırılmasıyla ilgili yaklaşımı; açığa çıkan elastik enerjinin yüzey enerjisine dönüşmesi ve çatlak başlangıcı için gerekli ısıl şartların oluşmasına dayanır. Çatlağın ilerlemesi için çatlak uzunluğu ve şartları da önemlidir. Mukavemet ve ısıl iletkenliği arttırıp, ısıl genleşme ve Elastik modülü azaltarak çatlak başlamasına karşı direnç arttırılabilir. Ancak mukavemeti arttırarak ısıl kırılma direncini arttırma sorunludur. Çünkü çatlak bir şekilde başladıktan sonra ilerlemesi hızlı ve katastropik olur.

Mikro çatlak oluşum derecesi arttıkça elastik modül, Poisson oranı, ısıl genleşme katsayısı ve ısıl iletkenlik azalır. Ancak çatlağın etkileşimine göre

mukavemette artma veya azalma gözlenebilir. Yüksek oranda mikro çatlak içeren malzemelerin elastik modülü, çatlak içermeyen malzemelere göre çok daha küçük olmaktadır. Ayrıca mikroçatlak oluşumu ısıl iletkenlikle birlikte ısıl gerilim direncinin de düşmesine neden olmaktadır [46].

Isıtma ve soğutma oranları ısıl gerilimin oluşumunda önemli bir faktördür ve malzemenin fiziksel özelliklerinden etkilenir. Malzeme içinde ısı transferini kritik sıcaklık farkı etkilemektedir. Isı transferi oranının kritik sıcaklık farkı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır; ısı transfer oranı düşükse, çatlak gerilimi üretecek kritik sıcaklık oranı yüksek olmalıdır. Isı transferi konveksiyonla sağlandığında yüzey ısı transfer katsayısı sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterdiği için, durağan halde yapılan ölçümler uygulanabilir değildir. Bu durumda *h* sabit kabul edilir. Sıcaklık yükselmesiyle ısıl iletkenlik azalmaktadır. Düşük ısı transferi oranlarında ısıl iletkenlik önem kazanırken, yüksek oranlarda etkili değildir. Soğutma sırasında oluşan gerilimleri en aza indirmek için, ısıl iletkenlik katsayısının yüksek olması istenir. Yüksek ısıtma oranları kullanıldığında, yüksek ısıl iletkenliğe sahip malzemenin yüzeyindeki basma gerilimleri azalır ve merkezdeki çekme gerilimleri artar. Bu nedenle, hızlı ısıl işlem ancak düşük ısıl iletkenlik katsayısına sahip malzemelere uygulanmalıdır [47].

Isıl genleşme katsayısı (α) malzemeye göre değişkenlik gösterir ve ısıl gerilimi etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Kompozit malzemelerde büyük α farkı, ısıl genleşmede anizotropi sorunları oluşturmaktadır. α her bir bileşenin hacim fraksiyonuna ve yapı içindeki dağılımına bağlıdır. Bileşenlerin sahip oldukları α değerlerinin uyumsuz olması sonucu meydana gelen gerilimler, mikro çatlak oluşumuna neden olur. Soğutma sırasında yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olan bileşen, yüksek çekme gerilmesine maruz kalır ve mikroçatlak oluşur [45,47].

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2 + \alpha_3 V_3 E_3 + \ldots}{V_1 E_1 + V_2 E_2 + V_3 E_3 + \ldots} \qquad (9.11)$$

Burada α; ısıl genleşme katsayısı, E; elastik modül, V; hacim fraksiyonudur.

Seramik malzeme içinde mikroçatlak oluşumu, malzemenin kullanılamaz duruma düşmesine neden olan hataların başlamasına veya önceden bulunan büyük hataların etkilenmesine sebep olabilir. Çatlak etkileşimi olmadığında, mukavemetin çatlak yoğunluğu ile ilişkisi bulunmaz. Mukavemet en büyük çatlak boyutuna bağlıdır. Islı şok sıcaklığının yükselmesiyle hasarlı tabakanın kalınlığı artar ve nihayet numune kalınlığı ile eşit duruma gelir [45]. Isıl şok ile oluşan gerilimler sonucu mikro çatlak oluşur ve mukavemet ve elastik modül azalır [48].

Seramik malzemelerin elastik modülü; gözenek boyutu ve gözenek hacim fraksiyonuna bağlıdır[49];

$$E= E_0 \exp(-bV_f) \qquad (9.12)$$

E; gözenek içeren katının elastik modülü, E_0; gözenek içermeyen katının elastik modülü, V_f gözenek hacim fraksiyonu ve b; sabit.

Gözenek, ısıl şok kırılma direncini düşürürken, ısıl şok hasar direncini arttırmaktadır. Gözenekler genel olarak çatlak durdurucu olarak davranır ve bu durumda ısıl şok hasar direncini arttırmaktadır. Bununla birlikte gözeneğin esas etkisi, çatlak ucunda biriken elastik enerjinin azaltılmasıdır [34]. Bunun sonucunda çatlağın toplam yayılma alanı da azalmaktadır. Ancak malzeme içinde homojen gözenek dağılımı sağlanamadığında gözeneğin mukavemet ve elastik modül üzerine etkisi çok daha küçük olur [50,51].

Yapı içinde mikro çatlak miktarı arttıkça, mikro çatlağın boyutuna göre elastik modül ve ısıl iletkenlik azalır. Mikro çatlakların ısıl iletkenliği azaltması nedeniyle R' parametresini de önemli ölçüde azaltır [45].

Yüksek R, R' ve R'' değerlerine sahip olan malzemelerin ısıl gerilim direnci de yüksek olmalıdır. Çatlak dağılımının, mikro çatlağın elastik modül üzerine etkisinin de önemli bir rolü bulunmaktadır. Çatlağın rasgele dağıldığı durumda, malzeme içi ısıl iletkenlikte de değişiklikler oluşur. Bunun sonucunda elastik modül, ısıl çekme gerilimleri düşer ve ısıl gerilim direnci yükselir [45.]

9.8.3. Isıl şok hasar direnci parametreleri

Hasselman, ısıl şok hasar direncini belirlemek için çatlak başlangıcından ziyade ısıl şok sonrası malzemede meydana gelen hasarı incelemiştir. Çatlak başladıktan sonra, kırılmış yüzeyin maksimum yüzey alanı (S_{max}), $S_{max} \leq U/\gamma_{WOF}$ ile sınırlıdır (U; birim hacim başına depolanan elastik enerji ve γ_{WOF}; etkin yüzey enerjisi veya birim kırılma yüzey enerjisindeki iş enerjisi). Çatlama miktarını karşılaştırmak için U/γ_{WOF} yı içeren ısıl şok hasar veya tokluk parametresini kullanmanın kullanışlı olduğu bildirilmiştir [39]. Griffith yaklaşımına göre çatlağın yayılmaya başlayıp devam etmesi için çatlak çevresindeki gerilim alanından açığa çıkan elastik enerjinin kırılma yüzey enerjisinden büyük olması gerekir [52]. Çatlak ilerlemesi, kırılma sırasında depolanan elastik enerji ile doğrudan ilişkilidir. R''' ve R'''' parametreleri ise elastik deformasyon enerjisi ile ters ve etkin yüzey enerjisi ile doğru orantılıdır [44].

Hasselman R''' ve R'''' ısıl şok hasar direnci parametrelerini geliştirmiştir. R'''; malzemenin çatlak ilerlemesine karşı direnci ve R''''; ısıl şoklama sonrası meydana gelen daha fazla hasar ve mukavemet kaybını gösterir.

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1-\nu)} \qquad R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1-\nu)} \qquad (9.13, 9.14)$$

σ; mukavemet, E; modül, υ; Poisson oranıdır. R'''' parametresi, gevrek ve sünek malzemeler gibi birbirinden tamamen farklı γ_{WOF} değerlerine sahip malzemelerin hasar derecesini karşılaştırmak için ve R''' benzer çatlak ilerleme özelliğine sahip ($_{WOF}$ değerleri benzer) malzemelerin hasar direncini karşılaştırmak için kullanılır .

Çatlak ilerlemesini azaltmak ve daha az hasar oluşmasını sağlamak için Elastik modül, Poisson oranı ve yüzey enerjisi arttırılmalı, mukavemet ise azaltılmalıdır. Sıfıra yakın mukavemete sahip malzemede çok küçük hasar meydana gelir ve ısıl şok sonrasındaki mukavemet kaybı da çok küçüktür. Yüksek R''' ve R'''' değerleri isteniyor olsa da bu değerlere sıfır mukavemet (σ_f) ile

ulaşılamayacağı açıktır. Bu nedenle ortalama bir mukavemet değeri ile ısıl şok sonrası minimum hasar derecesi hedeflenmelidir [34].

Refrakter malzemelerin çatlak başlangıcına karşı dirençleri düşüktür ancak genel olarak yüksek çatlak ilerlemesi direncine sahiptirler [53]. MgO-spinel refrakterlerde oluşan mikro çatlaklar nedeniyle çatlak başlangıcı kolay gerçekleşirken, çatlak ilerlemesi çok daha zordur [54].

Griffith ölçütlerine göre; toplam elastik enerji, çatlağın numune kesit alanı boyunca yayılması için gerekli olan enerjiden küçük olduğunda ısıl gerilim kırılması katastropik olmaz. Ayrıca çatlak ilerlemesi için açığa çıkan gerinim enerjisi, yeni oluşan yüzeylerin yüzey enerjisinden büyük (veya eşit) olmalıdır [47]. Çatlak ilerlemesine karşı direnci arttırmak için hata boyutu veya tane boyutu arttırılmalıdır [55].

9.9. Korozyon

Korozyon, taneler arası bağlanmanın ortadan kalkması ve sonrasında meydana gelen dağılmaya bağlı olarak sıvı fazın sebep olduğu tahribat şeklinde tanımlanabilir [76]. Sıvı fazın büyük taneler üzerine etkisi, yüzey alanının daha düşük olmasından dolayı daha azdır. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğü, refrakter malzemenin gözenekliliğine ve oluşan sıvı fazın refrakter tanelerini ıslatabilmesine bağlıdır [66,82]. Refrakter malzemenin kullanım şartlarında yüksek sıcaklığa bağlı olarak oluşturduğu sıvı faz, açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlemekte ve refrakter taneleri etrafında entropiyi düşürerek bu tanelerin de sıvı faza geçmesine neden olarak refrakter malzeme içindeki mikroyapı devamlılığının ortadan kalkmasına sebebiyet vermektedir.

MgO-spinel, dolomit ve MgO-krom refrakter tuğlaların farklı etkilere karşı gösterdikleri dirençlerin karşılaştırılması Çizelge 9.1'de verilmiştir. MgO-spinel tuğlaların SO_2/SO_3, serbest CaO, K_2O ve Na_2O'e karşı direnci dolomit ve MgO-krom tuğlalardan daha yüksektir. Bu özellikleri nedeniyle sıcak bölgenin her iki yanında bulunan ve koruyucu kaplama tabakasının kararlı halde bulunmadığı geçiş bölgelerinde daha uzun süreyle kullanılmaktadır. Kullanılan spinel ilavesinin, çimento klinkerinin oluşturduğu sıvı içinde %30 ilaveye kadar

çözünmesi nedeniyle MgO-spinel kompozit refrakterlerin korozyon direnci sınırlı seviyededir [75]. Klinkerin oluşturduğu sıvı faza karşı direncinin düşük olması nedeniyle, kararlı bir kaplama tabakası oluşturulamadığı sürece sıcak bölgede yeterli performansı gösterememektedir [89].

Çizelge 9.1. Dolomit, MgO-Krom ve MgO-Spinel refrakter tuğlaların farklı etkilere karşı gösterdikleri dirençlerin karşılaştırılması

Etki	Dolomit	MgO-Krom	MgO-Spinel
İndirgen Atmosfer	●	◔	●
SO_2/SO_3	◔	◕	●
CO_2	◔	●	●
K_2O/Na_2O	●	◑	●
Klinker Sıvısı	● ◕	◕ ◑	◑ ◔
K_2SO_4	◕	◕	◕
KCl	◑	◕	◑
Isıl Şok	◔	◕	●
Gerilim (Fırın Kabuğu)	◔	◑	◑
Aşınma	◑	◕	◕
● Çok İyi ◕	İyi ◑	Orta ◔	Düşük

MgO-krom malzemelerin kullanımına başlanılmasından itibaren birkaç ay içerisinde; tuğlaların sıcaklığa maruz kalan yüzeylerinde, krom bileşeni klinkerin oluşturduğu sıvı faz içinde çözünerek MgO'çe zengin bir bölge oluşumuna sebebiyet vermektedir [88]. Bu durumda yoğun SiO_2'ya maruz kalan MgO kristallerinin korozyon direnci düşmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi için yüksek saflıktaki hammaddelerden üretilen refrakter tuğla yüzeyinde kararlı bir kaplama tabakası oluşturulmalıdır [88].

Ayrıca; MgO-$CaZrO_3$ refrakter tuğlalar ise yüksek korozyon direncine sahiptir. Zr^{+4} iyonlarının sıvı faz içinde çözünmeye başlamasıyla sıvı fazın viskozitesi yükselmekte ve sıvı faz tane sınırları boyunca ilerleyemediği için korozif etki çok daha sınırlı bir bölgede meydana gelmektedir [90].

MgO-spinel kompozit refrakterler; dolomit ve MgO-krom refrakterlerin sahip olduğu özellikleri iyileştirmenin yanında Cr^{+vi} iyonunun kanserojen etkilerini de ortadan kaldırmaktadır. Bununla birlikte; MgO-spinel refrakter malzemelere zirkon, ZrO_2 ve TiO_2 gibi bileşenlerin ilave edilmesiyle mukavemet, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerle birlikte ısıl şok ve korozyon direncini de arttırabileceği belirtilmiştir [5,6]. Fakat bu bileşenlerin MgO-spinel malzemelerin mekanik özellikleri, ısıl şok ve korozyon davranışlarına olan etkisi detaylı olarak kaynaklarda verilmemiş olup, çalışmalar halen devam etmektedir ve bu temel mekanizmaların ilave çalışmalarla desteklenerek araştırılması gerekmektedir.

10. MALZEMELER ve YÖNTEMLER

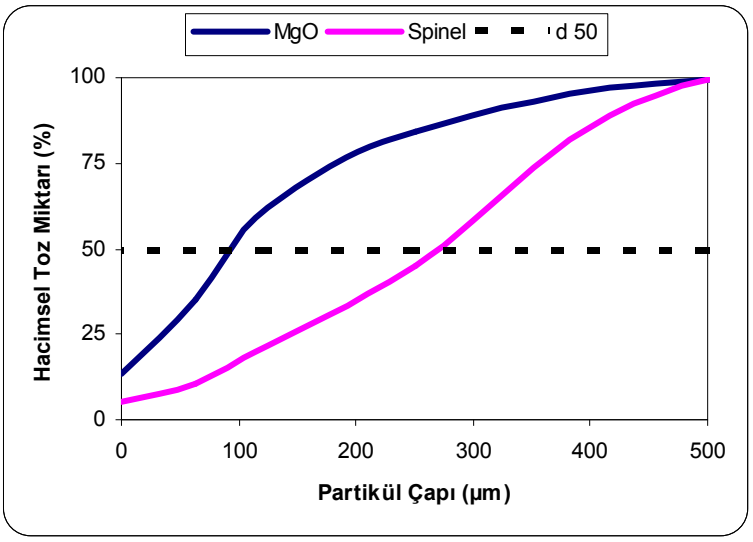
10.1. Hammaddeler ve Kompozisyonlar

Yapılan çalışmalar iki aşamadan oluşmaktadır:

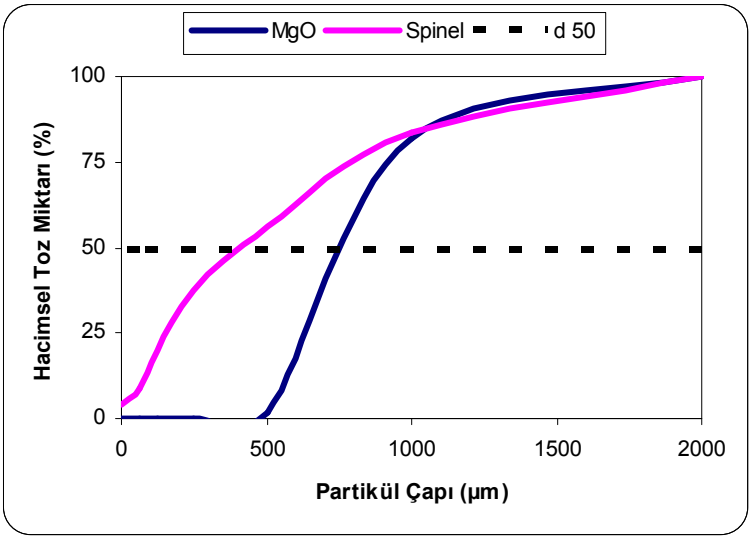
1. Laboratuar şartlarında üretilen numuneler, ve
2. Fabrika şartlarında üretilen numuneler.

Çalışmaya üretim aşamasının ilk basamağı olan harmanların hazırlanması ile başlanmıştır. 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 ($ZrSiO_4$), ve zirkonya (ZrO_2) katkı malzemeleri ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. Tüm hazırlanan reçetelere ait bilgiler aşağıda Çizelge 10.1-10.8'de verilmiştir. Laboratuar koşullarında MgO-spinel, MgO-spinel-zirkon, MgO-spinel-ZrO_2 ve MgO-ZrO_2 kompozit refrakter malzemeler üretilmiş olup, fabrika koşullarında ise MgO-spinel ve MgO-spinel-zirkon kompozit refrakterler üretilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan tozlardan iri-orta boyutlu sinter MgO, iri-orta boyutlu spinel ve ince boyutlu sinter MgO Konya Krom Manyezit A.Ş.' den, zirkon Colorobbia firmasından ve zirkonya ise Colorobbia ile İnfo Kimya firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hammadde ve tozların kimyasal ve tane boyutu analizleri sırasıyla dalga boyu saçılımlı X-ışınları floresanı cihazı (Rigaku marka ZSX Primus, Japonya) ve Malvern tane boyutu cihazı (Mastersizer, İngiltere) ile belirlenmiştir (Çizelge 10.1, 10.2). İnce boyutlu toz MgO için 63 μm'lik elek kullanılmış olup, orta-iri boyutlu MgO ve spinelin tane boyut dağılımının belirlenmesinde ise sırasıyla 1 mm, 500 μm, 250 μm, 125 μm ve 63 μm'lik elek seti kullanılmıştır. Orta-iri boyutlu tozlar için her bir hammaddeden 500 g'lık temsili numune en üstteki eleğe konulduktan sonra elek seti 20 dakika süreyle titreşime maruz bırakılmış ve elek üstünde kalan malzeme miktarı tartılarak tane boyut dağılımları oluşturulmuştur.



Şekil 10.1. Orta-iri boyutlu MgO ve spinel'in tane boyutu dağılımları



Şekil 10.2. 1-2 mm tane boyutuna sahip MgO ve 0-2 mm tane boyutuna sahip spinel'in tane boyutu dağılımları

Çizelge 10.1. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu analizi sonuçları

Tozlar	D_{50}
MgO (ince)	~45 µm
MgO (orta-iri)	~100 µm
MgO (iri)	~750 µm
Spinel (orta-iri)	~275 µm
Spinel (iri)	~400 µm
Zirkon	~12 µm
ZrO_2	~3 µm

Çizelge 10.2. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait kimyasal analiz sonuçları

Tozlar	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	ZrO_2	Fe_2O_3	HfO_2	Toplam
MgO (ince)	1.16	0.35	95.61	1.33	-	0.93	-	99.38
MgO (orta-iri)	1.00	0.36	95.78	1.25	-	0.93	-	99.32
Spinel (orta-iri)	0.44	64.05	34.13	0.54	-	0.53	-	99.69
ZrO_2	0.16	-	-	-	97.87	0.05	1.94	100.02
Zirkon	34.23	1.70	-	0.08	62.30	0.15	-	98.46

10.2. Ham Yoğunluk Çalışmaları

Refrakter malzemenin, istenilen özellikler bakımından, kullanım sıcaklığında minimum seviyede sıvı faz içermesi gerektiğinden, katı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılmaktadır. Ham tuğlanın (şekillendirme sonrası) yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, ürünün yoğunluğu da o kadar yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak özellikle laboratuar çalışmalarında kullanılacak olan orta iri boyutlu (0-1mm) MgO ile ince boyutlu MgO (d_{50}: 45 µm) tozunun maksimum paketlenme oranı tespit edilmiş ve çalışmaların tümünde reçeteler bu orana bağlı kalınarak oluşturulmuştur.

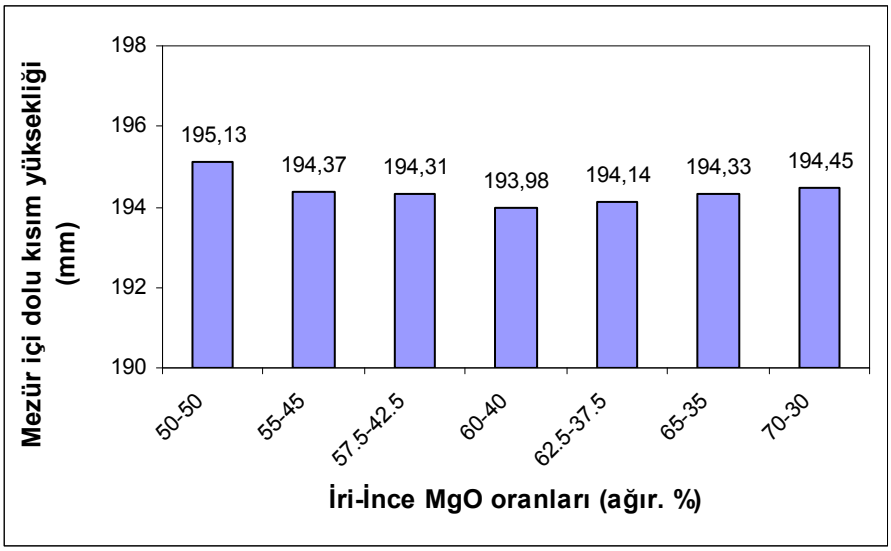
İri-orta boy MgO 100 ml'lik (yükseklik 247 mm) mezür içine doldurularak artan sürelerde titreşimli eleme cihazında (Retsch, titreşim genliği 1000) titreşime maruz bırakılmış ve mezür içindeki dolu kısmın yükseklikleri ölçülerek, uygulanacak titreşim süresi tespit edilmiştir (Çizelge 10.3).

Çizelge 10.3. Süreye bağlı iri-orta boyutlu MgO için kaydedilen yükseklik değişimleri

Süre	Yükseklik (mm)	Süre	Yükseklik (mm)
10 saniye	216.25	2 dakika	211.30
20 saniye	215.06	3 dakika	210.95
30 saniye	213.17	4 dakika	210.87
40 saniye	212.40	5 dakika	210.86
50 saniye	212.21	6 dakika	210.87
60 saniye	212.18	7 dakika	210.85

Elde edilen sonuçlara göre 5 dakikalık titreşim uygulamasının yeterli olacağı tespit edilmiştir.

Optimum süre tespitinden sonra farklı oranlardaki ince ve iri boyutlu MgO 20 dakika süre ve 7000 devir/dak ile mikserde (IKA Labortechnik, Almanya) karıştırılarak, 5 dakika süreyle titreşim uygulanmış ve dolu kısım yükseklikleri ölçülmüştür (Şekil 10.3).



Şekil 10.3. İri-ince MgO oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri

Elde edilen sonuçlara göre %60 iri-orta ve %40 ince (d_{50}: 45 μm) boyutlu karışımın en yüksek paketlenmeye sahip olduğu tespit edilmiş olup, hem laboratuar bazlı ve hem de fabrika koşullarında hazırlanan reçetelerde bu oran kullanılmıştır.

MgO-spinel kullanılarak üretilen ve yukarda belirtilen farklı katkı malzemelerini içeren çeşitli kompozisyonlardaki harmanlar hazırlanmıştır. Bu kompozisyonlara ait bilgiler Çizelge 10.4-10.8'de verilmiştir.

Çizelge 10.4. Laboratuar koşullarında üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı	İnce Boyutlu Toz	Orta-İri Boyutlu Tozlar	
Spinel (%)	**MgO (%)**	**0-1 mm MgO (%)**	**0-1 mm Spinel (%)**
5	40	55	5
10	40	50	10
20	40	40	20
30	40	30	30

Çizelge 10.5. Laboratuar koşullarında üretilen MgO-Spinel-(Zirkon ve ZrO_2) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkılar		İnce Boyutlu Tozlar		Orta-İri Boyutlu Tozlar	
Spinel (%)	**Zirkon/ZrO_2 (%)**	**MgO (%)**	**Zirkon/ZrO_2 (%)**	**MgO (%)**	**Spinel (%)**
5	**5**	35	5	55	5
	10	30	10	55	5
	20	20	20	55	5
	30	10	30	55	5
10	**5**	35	5	50	10
	10	30	10	50	10
	20	20	20	50	10
	30	10	30	50	10
20	**5**	35	5	40	20
	10	30	10	40	20
	20	20	20	40	20
	30	10	30	40	20
30	**5**	35	5	30	30
	10	30	10	30	30
	20	20	20	30	30
	30	10	30	30	30

Çizelge 10.6. Laboratuar koşullarında üretilen MgO-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı	**İnce Boyutlu Tozlar**		**Orta-İri Boyutlu Toz**
ZrO_2 (%)	**ZrO_2 (%)**	**MgO (%)**	**0-1 mm MgO (%)**
5	5	35	60
10	10	30	60
20	20	20	60
30	30	10	60

Çizelge 10.7. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı	**İnce Boyutlu Toz**	**Orta-İri Boyutlu Tozlar**		
Spinel (%)	**MgO (%)**	**0-1 mm MgO (%)**	**1-2mm MgO (%)**	**0-2 mm Spinel (%)**
5	40	19.25	35.75	5
10	40	17.50	32.50	10
20	40	14.00	26.00	20
30	40	10.50	19.50	30

Çizelge 10.8. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Spinel-Zirkon kompozit malzemelerine ait reçeteler

Katkılar		İnce Boyutlu Toz		Orta-İri Boyutlu Toz		
Spinel (%)	**Zirkon (%)**	**MgO (%)**	**Zirkon (%)**	**0-1 mm MgO (%)**	**1-2 mm MgO (%)**	**0-2 mm Spinel (%)**
5	**5**	35	5	19.25	35.75	5
	10	30	10	19.25	35.75	5
	20	20	20	19.25	35.75	5
	30	10	30	19.25	35.75	5
10	**5**	35	5	17.50	32.50	10
	10	30	10	17.50	32.50	10
	20	20	20	17.50	32.50	10
	30	10	30	17.50	32.50	10
20	**5**	35	5	14.00	26.00	20
	10	30	10	14.00	26.00	20
	20	20	20	14.00	26.00	20
	30	10	30	14.00	26.00	20
30	**5**	35	5	10.50	19.50	30
	10	30	10	10.50	19.50	30
	20	20	20	10.50	19.50	30
	30	10	30	10.50	19.50	30

10.3. Şekillendirme

Laboratuar koşullarında harmanlar hazırlanırken; ilk olarak katkı maddeleri ve hammaddeler verilen reçeteye uygun olarak tartıldıktan sonra plastik bir kap içine alınarak, ağırlıkça % 1 $MgSO_4$, %1 totanin (% 93 MgO ve Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, CaO) içeren bağlayıcı çözelti ilave edilerek 5 dakika süreyle mikserde (IKA Labortechnik, Almanya) 7000 devir/dk hızla karıştırılmıştır

Fabrika ölçekli üretimde, verilen reçetelere uygun olarak hammaddeler tartıldıktan sonra, ağırlıkça %1.5 $MgSO_4$ ve %1 totanin (%93 MgO ve Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, CaO) içeren bağlayıcı çözeltiler ilave edilmiştir ve yaklaşık 10 dak süreyle karıştırılarak harmanlar oluşturulmuştur.

Çizelge 10.4-10.8' de belirtilen ve fabrikada hazırlanan tüm reçeteler ~230x115x65 mm^3 ölçülerinde tuğlalar olacak şekilde, ~300 bar basınç

uygulanarak presleme yöntemi ile şekillendirilmiş ve sinterleme sonrasında ~12.5x12.5x100 mm^3 boyutlarında numuneler kesilmiştir.

Laboratuar ölçekli üretimde ise, reçetelere göre hazırlanan harmanlar, Gabrielli marka otomatik preste 40 bar (100 MPa) pres basıncı uygulanarak ~8x8x60 mm^3 boyutlarında numuneler olacak şekilde şekillendirilmiştir. Numuneler maksimum basınçta ~10 saniye süreyle tutularak şekillendirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

10.4. Sinterleme

Laboratuar ortamında hazırlanan numunelerdeki bağlayıcı miktarının düşük olması nedeniyle, bağlayıcı giderme işlemi uygulanmamış numuneler 1600°C'de 2 saat süre ile sinterlenmiştir (Nabertherm HT16/18). Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterlemede 5 °C/dk'lık ısıtma ve soğutma hızları kullanılmıştır.

Fabrika şartlarında üretilen test numunelerinin sinterleme sıcaklığı yaklaşık ≥1500 °C olup bekleme süresi ≥10 saat civarındadır.

10.5. Yoğunluk ve Açık Gözenek Ölçümleri

Yoğunluk; birim hacme düşen kütle miktarı olarak tanımlanıp, g/cm^3 olarak ifade edilmektedir. Yoğunluk ölçüm metodu; Arşimet prensibine dayanır. Arşimet prensibine göre, katı bir madde bir sıvı içine daldırıldığında bu maddenin taşıracağı suyun ağırlığı kadar bir kaldırma kuvveti söz konusudur. Yığınsal (bulk) yoğunluk ise; kuru veya pişmiş ağırlığın, numune içindeki boşluklarına ihtiva eden dış hacmi ile bölünmesi yoluyla hesaplanır. Başka bir ifade ile yığınsal (bulk) yoğunluk bir tane sisteminde tanelerin ve ara boşlukların ağırlığının birim hacime oranıdır. Yani, bütün gözenekleri ve latis hatalarını içeren yoğunluktur.

Gözeneklilik, bir malzeme içerisinde yer alan gözeneklerin toplam miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bir malzemede yer alan gözenek miktarı; malzemenin sahip olduğu mukavemet, elastik modül gibi mekanik özellikleri, ısıl özellikleri ve korozyon direncini etkilemektedir. Bundan dolayı seramik malzemeler için

yüksek mukavemet ve sıcaklık uygulamalarında malzemelerin yoğunlukları önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, farklı kompozisyonda hazırlanan her bir numuneye ait üçer parça kesilerek, bu parçalar 2 saat kaynatılmıştır. Böylece gözeneklerde yer alan havanın çıkarılması ve yerlerine su ile dolması sağlanmıştır. Su ile dolu bir beher içine Arşimet düzeneği hazırlanmıştır. Numuneler düzeneğe yerleştirilerek hassas terazide tartılmıştır ve kaynatılan numunelerin su içerisindeki ağırlıkları (W_3) belirlenmiştir. Daha sonra sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi kağıt mendil ile silinerek yüzeylerindeki suyu alınıp, yaş ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (W_2). Son aşama olarak parçalar etüvde 105 ^{o}C'de kurutulduktan ve desikatör içinde oda sıcaklığına ulaştıktan sonra, kuru ağırlıkları (W_1) Ohaus marka hassas terazide tartılarak belirlenmiştir [56].

$$\rho_b = \frac{W_1}{W_2 - W_3}.\rho_w \tag{10.1}$$

$$P_a = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3}.100 \tag{10.2}$$

ρ_p: Yığınsal (bulk) yoğunluk

ρ_w: Sıvı içinde iken askıda ölçüm alınan yoğunluk

P_a: Açık gözenek (%)

10.6. Parlatma (Mekanik Testler)

Yüzeyde bulunan mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerin daha sağlıklı belirlenmesi amacıyla; fabrikada üretilen numunelerin tüm yüzeylerine öncelikli olarak 180'lik zımpara kağıdı ile yaklaşık 5 dak süreyle kaba parlatma işlemi yapılmıştır ve daha sonra ise 800'lük ve 1200' lük zımpara kağıdı ile 2'şer dakika parlatma işlemi uygulanmıştır.

Laboratuarda üretilen numunelerin yüzeyleri daha düzgün olduğu için 180'lik zımpara kağıdına gerek duyulmamış, doğrudan 800 ve 1200'lük zımpara kağıdı ile 2 dak süreyle parlatma yapılmıştır.

10.7. Parlatma (SEM)

Sinterlenmiş numuneler elmas disk (Metacome) ile kalıp boyutlarına uygun olacak şekilde kesilmiştir. Uygun boyutlarda kesilen numuneler kaba ve ince parlatma işlemlerinin yapılabilmesi için soğuk kalıba alınmıştır. Numuneler kalıp içine yerleştirildikten sonra, 3 dakika süreyle karıştırılmış olan 20 ml polyester reçine, 1 ml hızlandırıcı ve 1 ml sertleştirici karışımı kalıp içine doldurulmuştur. Reçinenin efektif olarak sertleşmesi için 1 gece bekletilmiştir. Kaba ve ince parlatma işlemleri Struers marka otomatik parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir. Yüksek gritten ince grite doğru gerekli parlatma diskleri ve solüsyonları kullanılarak kaba ve ince parlatma işlemleri tamamlanmıştır (Çizelge 10.9).

Çizelge 10.9. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri için uygulanan parlatma prosedürü

Parlatma Diski	Parlatma Sıvısı	Süre (dakika)
Piano 220	Su	1.40
Largo	Diap largo	5.00
Dae	Diap largo	5.00
Nap	Diap nap-B	3.30

SEM ve EDX incelemeleri için kaba metal diskte yüzey kaldırma işleminden sonra 40 μm'lik polimer diskte kaba parlatma uygulanmıştır (~1 dak). Daha sonra 6 μm (~5 dak), 3 μm (~5 dak) ve 1 μm (~3 dak) boyutlu elmas süspansiyonlarla ince parlatma uygulanmıştır. Genel olarak numunelerin çoğunluğunda uygulanan bu parlatma rejimi yeterli olmasına rağmen, özellikle katkı içermeyen bazı MgO-Spinel kompozisyonların nispeten yüksek gözenekli olması nedeniyle parlatma kalitesi biraz daha düşük hassasiyette gerçekleştirilmiştir. Buna rağmen, optik mikroskopta incelenen numune

yüzeylerinde çiziklerin olmadığı gözlenmiştir. Belirtilen bu parlatma rejimi mikroyapı incelemeleri için yeterli görülmüş olup, numuneler elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Kırık yüzey incelemelerinde parlatma işlemi uygulanmamıştır. Dikdörtgen kesitli malzemelerden SEM için uygun boyutlu numune kesilerek, iletkenliği sağlamak üzere 30 saniye süreyle altın kaplama yapıldıktan sonra kırık yüzey incelemeleri taramalı elektron mikroskobuyla gerçekleştirilmiştir.

10.8. Dağlama

Mikro yapı, mikro çatlaklar ve faz dağılımının incelenmesi için hazırlanan numunelere ısıl dağlama uygulanmıştır.

Sertleşmiş reçine içinde bulunan numuneler yaklaşık olarak 100 °C'de kurutucuda bir saat kadar bekletildikten sonra, sivri uçlu bir metal yardımıyla yumuşayan reçine içinden çıkarılmış ve numune yüzeyleri iyice temizlenmiştir. Laboratuar numunelerinin ısıl dağlama işlemleri 1450 °C'de 10 dakika süreyle gerçekleştirilirken, fabrika numunelerine ise 1350 °C'de 10 dakika ısıl dağlama işlemi uygulanmıştır. Isıtma ve soğutma hızı oranları 10 °C/dak olarak ayarlanmıştır. Isıl dağlama yapıldıktan sonra 30 saniye süreyle altın kaplama işlemi yapılarak SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

10.9. SEM – EDX Analizi

Taramalı elektron mikroskobunun kullanımı kırılma yüzeylerinin topografyası üzerinde çalışmalar yapmak için oldukça faydalı bir tekniktir. Bu teknik odaklanma derinliği (normal bir optik mikroskoptan 300 kat daha fazla), büyük ölçüde daha yüksek bir çözünürlük ve büyütme avantajlarına sahiptir. ZEISS EVO 50 EP normal olarak 20 kV'da ve 10-20 mm aralığındaki bir çalışma mesafesinde çalıştırılmaktadır.

İkincil elektron görüntüleri (SEI): topografik görüntüler, boyut ve biçimsel incelemeler için kullanılırken; geri saçılımlı elektron görüntüleri ise (BEI): atomik

kontrast sağlaması sebebiyle ikincil fazların tespit edilmesi ve bunların dağılımlarının incelenmesinde kullanılmıştır.

SEM araştırmaları, elementel analiz sağlayan EDX analizleri ve haritalama analizleri ile de desteklenmiştir.

10.10. MgO Tane Boyutu Ölçümü

Tane boyutlan; parlatılmış ve ısıl dağlama yapılmış malzeme yüzeylerinden alınan iki veya üç SEM fotoğrafının ortalaması alınarak ölçülmüştür. Ortalama MgO tane boyutu değeri taramalı elektron mikroskobunda gözlenen yüzey üzerinden aşağıdaki standart eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [57,68];

$$D = 1{,}57 * L \tag{10.3}$$

D: ortalama tane boyutu,

L: ortalama intercept uzunluğu.

10.11. XRD

Sinterlenmiş numuneler halkalı öğütücüde 3 dakika süreyle öğütülerek, malzemenin tamamının 63 μm'nin altına geçmesi sağlanmıştır. Cam tutucu üzerine yerleştirilen <63 μm tozları tutucunun cihaz üzerinde dikey durmasından dolayı, tozların düşmesini engellemek için yeterli miktarda etil alkol kullanılmıştır. Çekimler Rigaku RINT2000 cihazında, Cu K_α radyasyonu ile 10-70° 2 teta aralığında 2°/dak'lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır. Programa ilgili bileşenler girildikten sonra en yüksek olasılık seçilerek eşleştirme tamamlanmıştır.

10.12. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

10.12.1 Mukavemet

Standart testler dâhilinde mukavemet değerleri Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Yapılan testler 5 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınmıştır. Testlerde 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN'luk yük hücresi kullanılmıştır. Numuneler kırıldıktan sonra, kırık yüzey yakınından genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür.

Mukavemet (σ) değerleri 3-nokta eğme testi ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir [58]:

$$\sigma = \frac{3}{2}.\frac{\mathrm{P.L}}{\mathrm{W.D^2}} \tag{10.4}$$

P : Kırılma yükü (N)
L : Destekler arası mesafe (m)
W : Numunenin genişliği (m)
D : Numunenin kalınlığı (m)

10.12.2. Elastik modül

Elastik modül değerleri, Instron 5581 cihazında standart testler dahilinde, 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Yapılan testler 5 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınmıştır. Testlerde 0.5 mm/dak'lık hızla hareket eden 2 kN'luk yük hücresi kullanılmıştır. Numuneler kırıldıktan sonra, kırık yüzey yakınından genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür.

Elastik modül (E) verileri 3-nokta eğme testi ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir [59]:

$$E_m = \frac{\mathrm{L^3}}{4.W.D^3}.m \tag{10.5}$$

P : Kırılma yükü (N)

L : Destekler arası mesafe (m)

W : Numunenin genişliği (m)

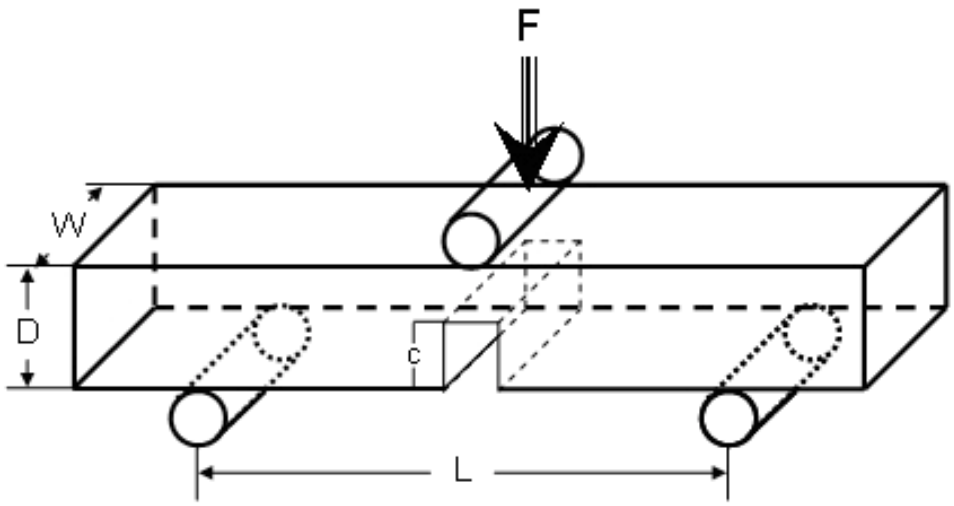
D : Numunenin kalınlığı (m)

m : Gerilim-deformasyon ($\sigma - \varepsilon$) eğrisinin eğimi (N/m)

10.12.3 Kırılma tokluğu

Kırılma tokluğu malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile hesaplanmıştır. Malzeme üzerine 700 μm kalınlıktaki elmas disk ile malzeme kalınlığının yaklaşık %25'i derinliğinde çentik açılmıştır. Ölçümler Instron 5581 mekanik cihazında, 0.5 mm/dk'lık yükleme hızı ile ve 2 kN'luk yük hücresi ile gerçekleştirilmiştir. Çentik derinliği Olympus BX60M marka optik mikroskopla ölçülmüştür (büyütme:50x). Çentikli numuneye ait konfigürasyon Şekil 10.4' de verilmiştir.

Kırılma tokluğu (K_{1c}) değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [60,61]:



Şekil 10.4. SENB için numune konfigürasyonu

$$K_{1C} = \frac{3.P.L.\sqrt{c}}{2.W.D^2}.Y \qquad (10.6)$$

$$Y = A_0 + A_1(c/D) + A_2(c/D)^2 + A_3(c/D)^3 + A_4(c/D)^4 \qquad (10.7)$$

P : Kırılma yükü (N)

L : Destekler arası mesafe (m)

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

c : Çentik derinliği (m)

Y : Çatlak geometrisine bağlı birimsiz sabit değer

L/D~8 için

$$A_0 = +1.96,\ A_1 = -2.75,\ A_2 = +13.66,\ A_3 = -23.98,\ A_4 = +25.22 \qquad (10.8)$$

10.12.4. Kırılma yüzey enerjisi

Kırılma Yüzey Enerjisi (γ_S) malzemede çatlağın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan, birim alan başına düşen enerji miktarıdır [29,33,35,36].

γ_S değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir:

$$K_{1C} = \left(2.E.\gamma_S\right)^{1/2} \qquad (10.9)$$

K_{1C} : Kırılma Tokluğu

E : Elastik Modül

10.12.5. Kritik hata boyutu

Kritik Hata Boyutu (c) malzemeye ait kritik çatlak uzunluğunun tespit edilmesini sağlamakta olup, kritik hata boyutu değeri aşağıda belirtilen Griffith eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır [28, 29, 30, 87]:

$$\sigma = \frac{1}{Y}.\left(\frac{2.E.\gamma_S}{c}\right)^{1/2} \qquad (10.10)$$

σ : Mukavemet

E : Elastik modül

γ_S : Kırılma yüzey enerjisi

Y : Çatlak geometrisine bağlı birimsiz sabit değer

10.12.6. İş enerjisi

İş Enerjisi (γ_{WOF}) malzemenin tamamının kırılması esnasında çatlağın ilerleyerek malzemede iki ayrı yüzey oluşana kadar gerekli olan enerji miktarıdır [28,29,62]. İş enerjisi yüksek ise, malzemenin tamamının kırılması için gerekli enerji miktarı fazla olup, yüksek γ_{WOF} değerleri malzemenin servis ömrünün yüksek olacağının bir göstergesidir.

γ_{WOF} değeri ise aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir [62]:

$$\gamma_{WOF} = \frac{U}{2.W.(D-c)} \qquad (10.11)$$

U : Gerilim-deformasyon eğrisi (σ – E eğrisi) altında kalan alan (J)

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

c : Çentik Boyu (m)

10.13. γ_{WOF} / γ_S Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF} / γ_S) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [13,37,85].

Hasselman ısıl şok parametreleri [86] malzemelerin yüksek sıcaklıktaki davranışı hakkında bilgi vermektedir. Çatlağın/kırılmanın başlaması için gerekli olan minimum şok miktarını tespit etmek için ve ısıl şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için yapılan testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılmaktadır:

i) ısıl stres direnci/ısıl şok kırılma direnci ve ii) ısıl şok hasar parametreleri olarak tanımlanmaktadır. "Isıl stres direnci/ısıl şok kırılma direnci" terimi olan R, ısıl stres/şok sonucu meydana gelen çatlak başlangıcını ve hasarı kapsamaktadır. Diğer parametreler, örneğin: R''', R'''' ve R_{st} ise "ısıl şok hasar direnci" parametreleri olarak kullanılmaktadır. İlk metot çatlak başlangıç zorluğunu tanımlarken ikincisi ise çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. Bu parametreler ile elde edilen ısıl şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin ısıl şok davranışları değerlendirilebilmektedir.

Bu çalışmada test edilen kompozit malzemelerin Hasselman ısıl şok parametreleri hesaplanırken kullanılan elastik modül, ısıl genleşme katsayısı ve poisson oranı değerleri ve ayrıca kompozitin poisson oranı ve kompozitin ısıl genleşme katsayılarının hesaplanması için kullanılan formüller aşağıda sırasıyla Çizelge 10.10 ile Eşitlik 10.12 ve 10.13'te belirtilmiştir.

Zirkonun Poisson oranı $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2+SiO_2$ reaksiyonuna göre teorik olarak hesaplanmıştır (SiO_2'nın Poisson oranı = 0,17) [63].

Çizelge 10.10. Malzemelerin elastik modül (E), ısıl genleşme katsayısı (α) ve Poisson oranı (υ) değerleri

Malzeme	**E (GPa)**	**$\alpha*10^{-6}$ ($^oC^{-1}$)**	**υ**
MgO	210,3 [64]	13,6 [64,65]	0,29 [64]
Spinel	237,8 [64,65]	7.6 [64,65]	0,294 [65]
Zirkon	165,5 [64,65]	4,6 [64,65]	0,240 [63]
ZrO_2	152 [64]	5,0 [65]	0,331 [65]

$$\upsilon_c = \upsilon_1 V_1 + \upsilon_2 V_{2+} \upsilon_3 V_{3+\ldots} \quad (10.12)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2 + \alpha_3 V_3 E_3 + ...}{V_1 E_1 + V_2 E_2 + V_3 E_3 + ...} \quad (10.13)$$

υ_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

α_c = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı (K^{-1})

V = Kullanılan katkı malzemelerinin hacimsel kesiri

E = Elastik Modül (Pa)

10.13.1. γ_{WOF} / γ_s

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [13,37,85].

10.13.2 R ısıl şok parametresi

R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. Başka bir deyişle; R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir. R parametresi malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermektedir [86].

$$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu_c)}{E \alpha_c} \quad (10.14)$$

σ_f = Kompozitin Mukavemeti

υ_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

α_c = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı (K^{-1})

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

Birimi = K (Kelvin)

10.13.3. R''' ısıl şok parametresi

R''' parametresi çatlağın ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir. R''' parametresi kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olup, çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R''' değerleri malzemenin ısıl şok direncindeki artışı göstermektedir [86].

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1-\nu_c)} \tag{10.15}$$

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Kompozitin Mukavemeti (Pa)

υ_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

Birimi = Pa^{-1}

10.13.4. R_{st} ısıl şok parametresi

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. Başka bir ifade ile ısı akışına dik yönde çatlak içeren bünyelerde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. R_{st} parametresi ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır [86].

$$R_{st} = \left(\frac{\gamma_S}{\alpha^2 . E} \right)^{1/2} \tag{10.16}$$

γ_i = Kompozitin Kırılma Yüzey Enerjisi ($J.m^{-2}$)

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

α_c = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı (K^{-1})

Birimi = $K\sqrt{m}$

10.14. Isıl Şok Deneyleri

Fabrika ve laboratuar koşullarında; değişik oranlarda farklı katkı malzemelerinin ilavesi ile üretilen kompozisyonlardan hazırlanan dikdörtgen prizma şeklindeki numuneler 500 °C'de (Reta Bağlayıcı Giderme Fırını) ve 1000 °C'de (Protherm Ergitme Kamara Fırını) ısıtılarak, belirtilen ısıl şok sıcaklıklarının dengede olması yani kararlı/yatışkın hale gelmesi için yaklaşık 20 dak süre ile bekletildikten sonra, oda sıcaklığındaki suya aniden atılarak ısıl şok deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fırınlarda uygulanan ısıtma ve soğutma hızları ise 10 ^{o}C/dak olarak gerçekleştirilmiştir.

Isıl şok testleri, belirtilen kompozit refrakter malzemeler için öncelikle 500 ^{o}C'de gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda döner çimento fırınlarında ısıl şoklara yol açan sıcaklık farkının yaklaşık >1000 °C üzerindeki sıcaklıklara ulaşabilmesi nedeniyle belirtilen bu malzemelerin ısıl şok hasar direncini daha güvenilir bir şekilde tespit edebilmek için ısıl şok testleri daha sonra yüksek sıcaklıkta (1000 °C) da gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra, hem fabrika hem de laboratuar koşullarında üretilen tüm malzemeler kurutucuda ~110 ^{o}C'de kurutulduktan sonra oda sıcaklığındaki mekanik ölçümleri (mukavemet ve elastik modül) her bir farklı kompozit malzeme için yapılmış ve kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

10.15. Korozyon Testleri

Yapılan çalışmalarda, farklı kompozisyonlardaki refrakterlerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından i) silindir ve ii) kare şeklinde olmak üzere iki çeşit korozyon numunesi hazırlanmıştır. Çimento klinkerinin kimyasal analizi ve faz bileşimleri Çizelge 11.1 ve Şekil 11.48'de verilmiştir.

Çizelge 10.4-10.6'ya göre hazırlanan harmanlar Konya Krom Manyezit A.Ş. laboratuarlarında: i) ~175 MPa basınç uygulanarak 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde silindirik numuneler ile ii) klinkerin refrakter üzerindeki

yayılma miktarını tespit etmek üzere ~35 MPa pres basıncı uygulanarak 100x100 mm^2 boyutlarında olacak şekilde kare numuneler şekillendirilmiştir.

Hazırlanan numuneler endüstriyel fırında ~1600 °C'de yaklaşık ≥10 saat bekletilerek sinterlendikten sonra, silindir malzemelere 20 mm çapında ve 18 mm derinliğinde delik açılmıştır. Silindir malzemelerin içine 8 g ve kare malzemelerin üzerine 4 g (63 μm elek altı) çimento klinkeri konularak 1500 °C' de 72 saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır [66]. Isıl işlem esnasında 10 °C/dak'lık ısıtma ve soğutma hızları kullanılmıştır. Yayılma miktarının belirlenmesinde başlangıç yüzey alanının sabitlenmesi için 4 g'lık toz 22 mm çapında bir kalıp ile karenin merkezine gelecek şekilde yerleştirilmiştir.

Isıl işlemden sonra klinkerin refraktere temas ettiği kesit alanını incelemek için silindirik numuneler ortadan ikiye 1.5 mm kalınlığındaki elmas disk ile kesilmiş ve sırasıyla 800 ve 1200'lük zımpara kâğıtları ile yüzeyleri temizlenmiş ve parlatılmıştır. Penetrasyon derinliği ve yayılma alanı ölçümleri ImageJ programı ile gerçekleştirilmiştir [67]. Yayılma alanı hesaplanmasında, çimento klinkerinin kare numune üzerine bıraktığı iz üzerinden ~50 tane çap ölçülmüş ve bunların ortalama değerleri kullanılmıştır.

Çimento klinkerinin refrakter malzemelere nüfuz ettiği penetrasyon mesafeleri ile refrakter malzemeler üzerinde oluşturduğu yayılma alanları tespit edilerek korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca, Refrakter malzemenin korozyona uğradığı alanda: i) klinkerin refraktere nüfuz 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. Farklı oranlarda spinel içeren MgO esaslı yeni kompozit refrakter malzemelere farklı katkı malzemelerinin (Zirkon ve ZrO_2) değişen oranlarda ilavesiyle, bileşenlere ve

kimyasal kompozisyonlara bağlı olarak optimum korozyon direnci tespit edilmiştir.

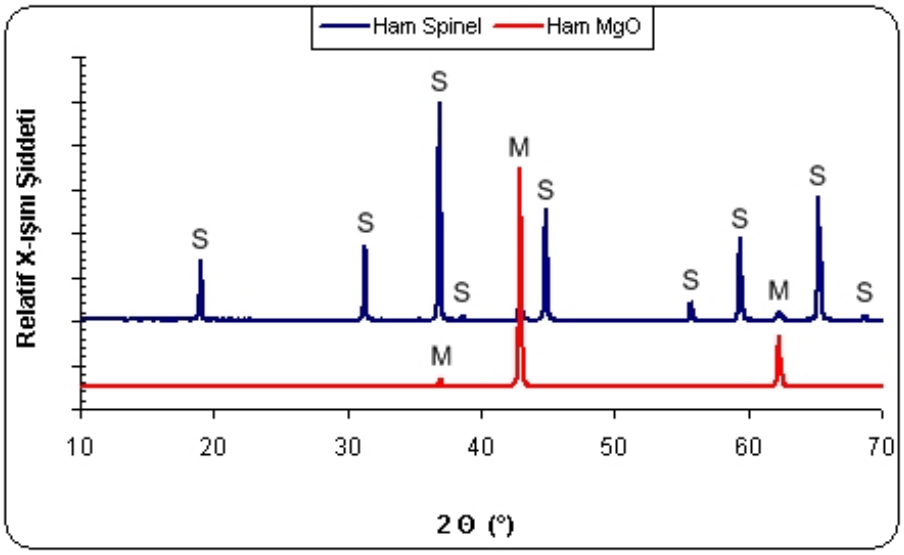
11. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

11.1. Laboratuar Şartlarında Hazırlanan Numuneler

11.1.1. Kimyasal analiz

Çalışmalarda kullanılan ve matris fazını oluşturan ince (~45 µm) boyutlu MgO ~%96 saflıktadır ve refrakterlik derecesini negatif yönde etkileyecek alkali oksit içermemektedir. Ayrıca; refrakter malzeme çimento üretim fırınlarında kullanılacağından dolayı, %2.5'luk $CaO+SiO_2$ (kalker + kuvars) içeriğinin refrakter malzemede koruyucu tabaka oluşumuna pozitif etki göstereceği düşünülmektedir.

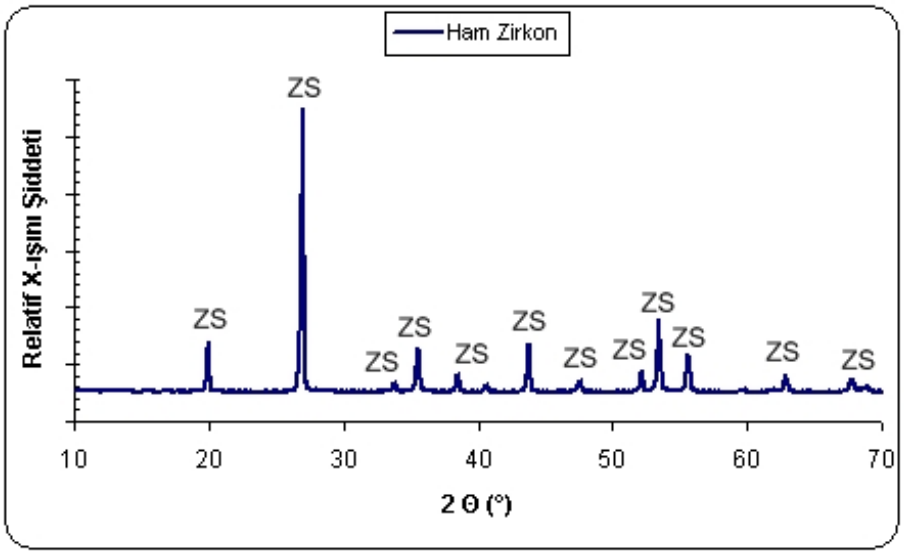
Spinel'in ($MgAl_2O_4$) kimyasal analizinde de refrakterliği düşürecek oksitlerin minimum düzeyde olduğu tespit edilmiştir ($MgO + Al_2O_3$ = %98.2). Ancak kimyasal kompozisyona göre spinel %71.83 Al_2O_3 ve %28.17 MgO' den oluşmalıdır. Bu durumda kullanılan spinel içinde fazladan ~%9 MgO bulunmaktadır. Hammaddeye uygulanan X-ışınları difraksiyonu analizinde tespit edilen periklas (MgO) fazı bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 11.1).



Şekil 11.1. Ham spinele ait XRD grafiği (M: periklas, S: spinel)

Benzer şekilde zirkon'un ($ZrO_2.SiO_2$) kimyasal kompozisyonuna göre kullanılan toz %61.21 ZrO_2 ve %32.79 SiO_2 içermelidir. ~%3 SiO_2 fazlalığı, zirkonun yüksek oranlarda kullanıldığı reçetelerde oluşan forsterit ve safsızlıklarla oluşturacağı sıvı faz miktarının artmasına neden olacağı düşünülmektedir.

Hammaddeye uygulanan x-ışınları difraksiyonu analizinde (Şekil 11.2) SiO_2'ya bağlı ikinci bir fazın tespit edilememiş olmasının nedeni, SiO_2'nın amorf formda bulunmasıdır [26].

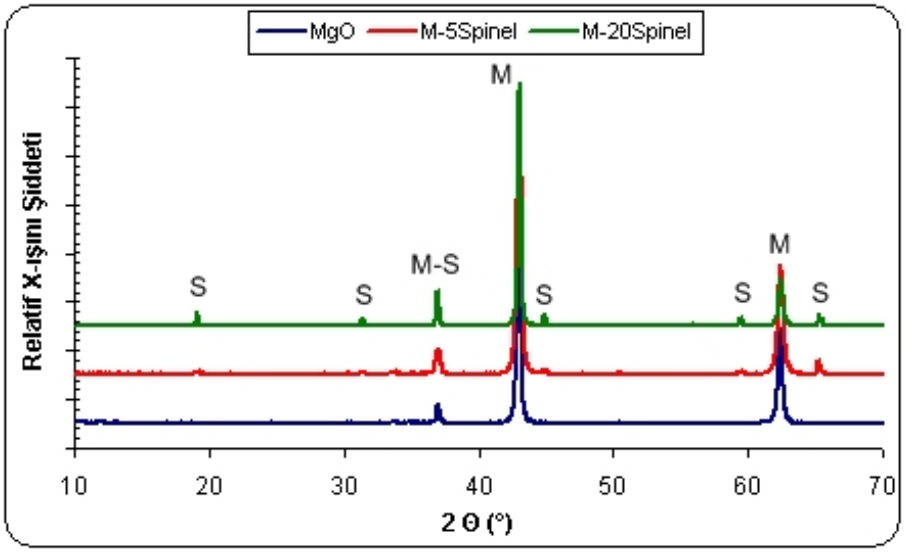


Şekil 11.2. Ham zirkona ait XRD grafiği (ZS: Zirkon ($ZrSiO_4$))

11.1.2. Faz analizi (XRD)

Fabrika ve laboratuar şartlarında üretilen reçetelere ait X-ışınları difraksiyonu analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

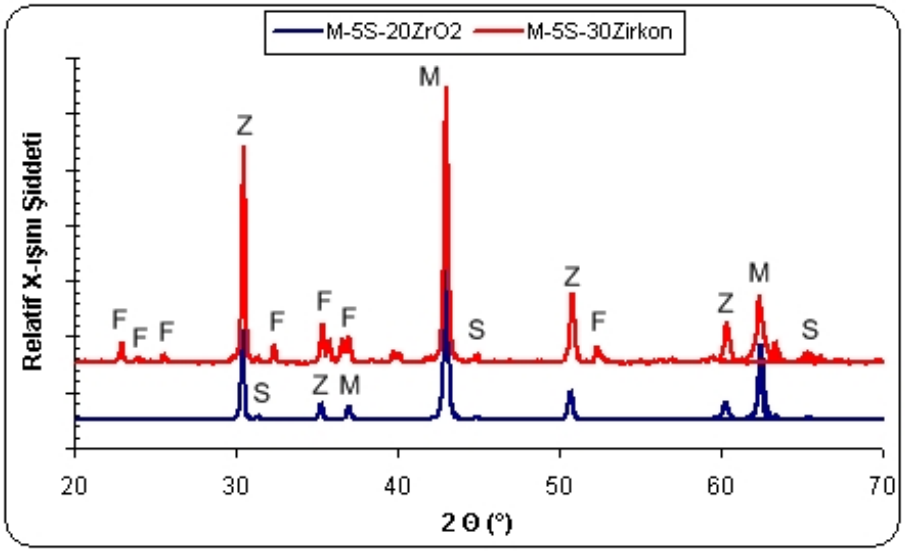
Katkı içermeyen MgO refrakterinin faz analizinde herhangi bir yabancı faz tespit edilememiştir. Kullanılan MgO'in ~%96 saflıkta olması bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 11.3).



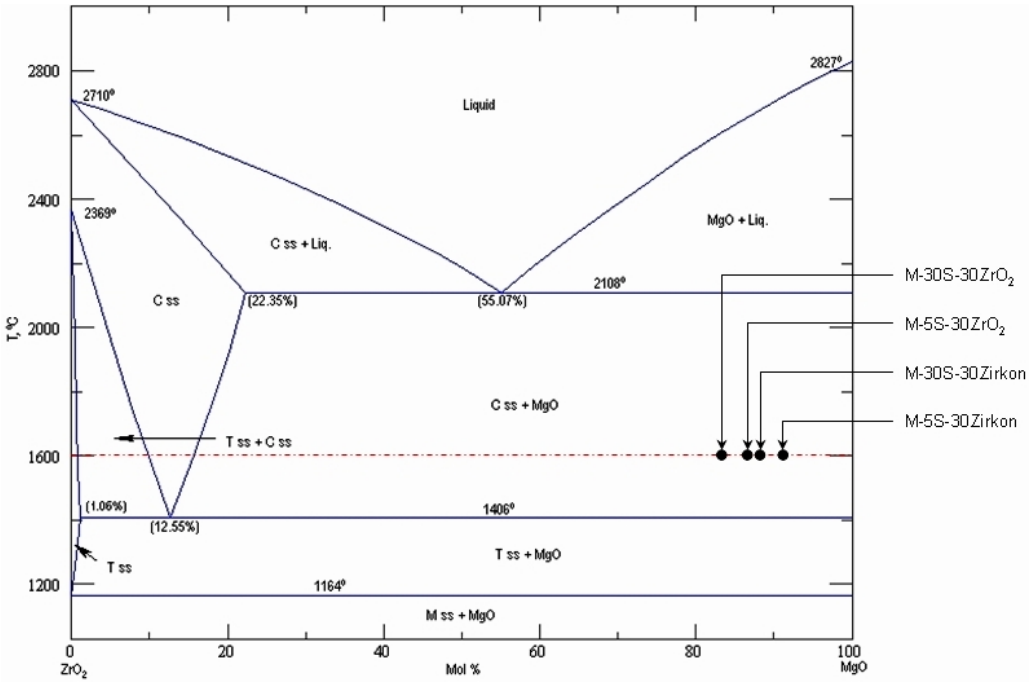
Şekil 11.3. Katkısız MgO-spinel malzemelerin XRD grafikleri (M: periklas, S: spinel)

%5 ve %20 spinel içeren malzemelerde de benzer şekilde spinel ($MgAl_2O_4$) ve periklas (MgO) fazları tespit edilmiştir (Şekil 11.3).

Zirkon içeren malzemelerde ise, periclase (MgO), spinel ($MgAlO_4$), forsterite (Mg_2SiO_4) ve kübik zirkonya fazları tespit edilmiştir (027-0997 kart numaralı faz: uzay grubu Fm3m, (225), a=b=c=4.60Å) (Şekil 11.4). Zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan SiO_2; MgO ile reaksiyona girerek forsterit fazını oluşturmaktadır. Bununla birlikte diğer ayrışma ürünü olan ZrO_2, sinterleme sıcaklığının nispeten yüksek olması nedeniyle kübik formda bulunmaktadır. MgO-ZrO_2 arasındaki faz diyagramı bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 11.5). Faz diyagramına göre 1600 °C'de ve MgO'çe zengin bölgede ZrO_2 kübik formda bulunmakta ve tetragonal faz elde edebilmek için sıcaklığın 1406 °C'nin altında tutulması gerekmektedir.



Şekil 11.4. M-%5S-%20ZrO_2 ve M-%5S-%20Zirkon malzemelerin XRD sonuçları (M: periklas, S: spinel, Z: kübik ZrO_2, F: forsterit)



Şekil 11.5. ZrO_2-MgO faz diyagramı [69]

Zirkonya ile üretilen malzemelerde ise, zirkonyaya benzer şekilde periclase ve spinel fazlarının dışında kübik zirkonya tespit edilmiştir (Şekil 11.4).

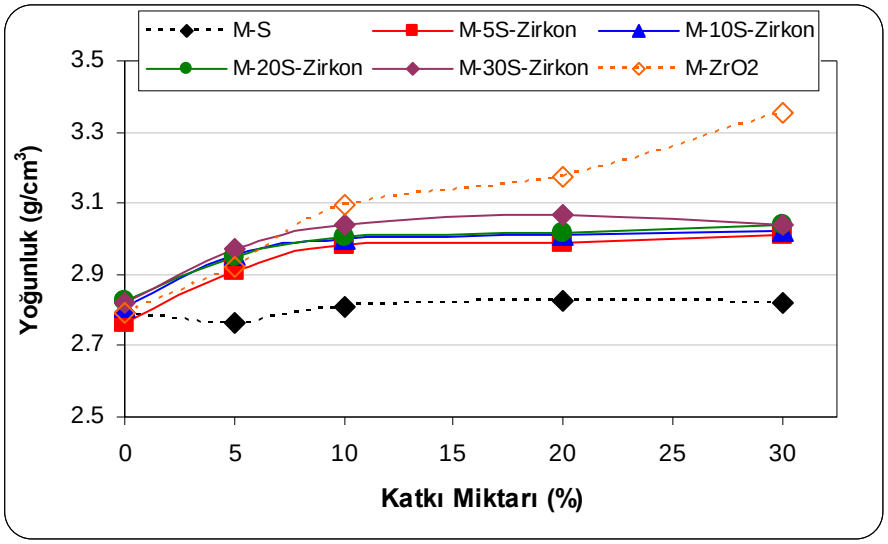
11.1.3. Yoğunluk ve açık gözenek

MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon malzemelerde, farklı kompozisyonların yoğunluk ve açık gözenek değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 11.6'da verilmiştir.

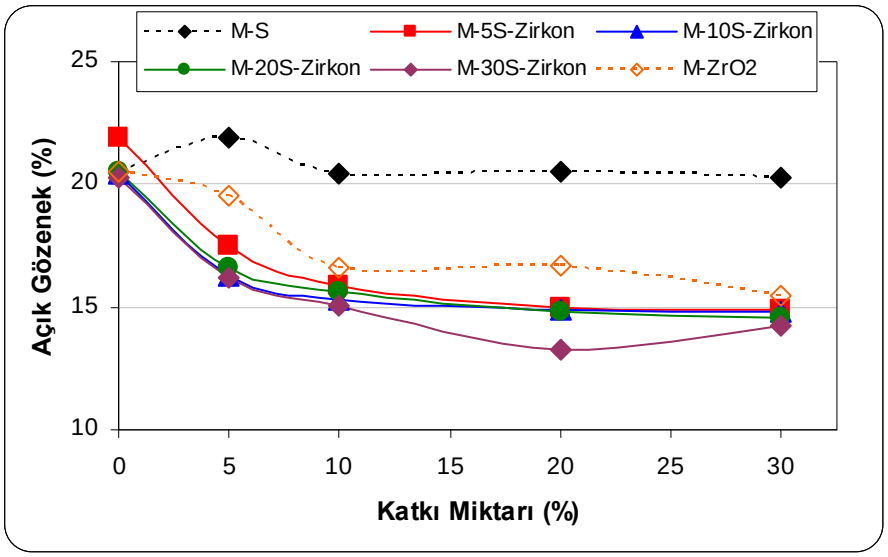
MgO'e %5 spinel ilavesiyle yoğunluk göreceli olarak azalmış olup, ≥ %10 spinel ilavesinde ise artarak sabit bir eğilim göstermiştir. Yoğunluk ve açık gözenek sonuçları birbiriyle uyumludur.

Spinel içermeyen M-ZrO_2 malzemelerinin yoğunluğu ise artan ZrO_2 miktarıyla artmaktadır.

MgO-spinel'e zirkon ilavesi ile yoğunluk değerleri artmakta olup, açık gözenek değerleri ise azalmaktadır. Bununla birlikte; zirkon ilavesi ile elde edilen yoğunluk ve açık gözenek değerleri, standart sapmaya da bağlı olarak, MgO-spinel malzemelere benzer eğilim göstermektedirler. Zirkon ilavesi ile elde edilen yoğunluk değerlerinin tümü, MgO-spinel kompozitlerinin yoğunluk değerlerinden yüksektir (Şekil 11.6).



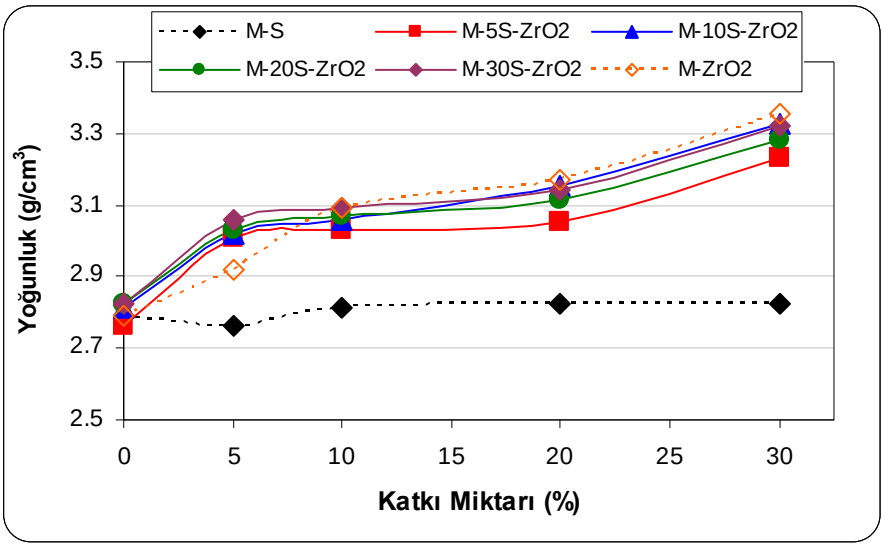
(a)



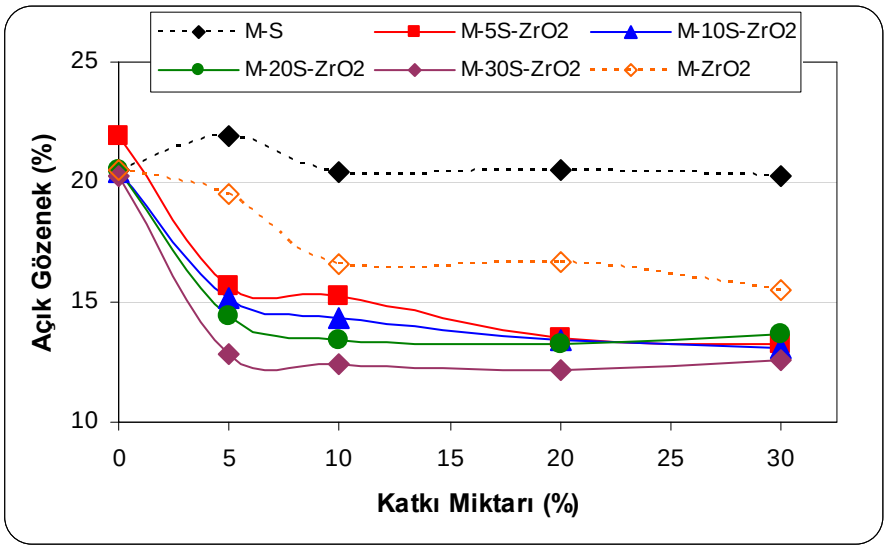
(b)

Şekil 11.6. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların (a) yoğunluk ve (b) açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Laboratuarda üretilen ZrO_2 katkılı MgO-spinel malzemelerin yoğunluk değerlerinin tümü, katkısız MgO-spinel malzemelerin yoğunluk değerlerinden yüksektir ve genel olarak MgO-spinel malzemelerin gösterdiği artışa uygun davranış göstermektedir. Açık gözenek sonuçlarına göre sisteme ZrO_2 ilave edilmesi, ilave edilen ZrO_2 miktarından daha önemlidir (Şekil 11.7).



(a)



(b)

Şekil 11.7. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların (a) yoğunluk ve (b) açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Spinel ilavesinin MgO'in yoğunluğu üzerinde diğer katkı malzemeleri kadar etkisi yoktur. Spinel ilavesi ile göreceli olarak küçük artmalar veya azalmalar meydana gelmiştir. Numune hazırlama sırasında hammaddelerin karıştırıcıda homojen karıştırılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Zirkon ilavesinde ise ayrışma ürünü olan SiO_2'nın sistem içindeki safsızlıklarla reaksiyona girerek sıvı faz oluşturması ve gözenekleri doldurması

yoğunluk artışına neden olabilmektedir. Bununla birlikte diğer ayrışma ürünü olan ZrO_2'nın diğer bileşenlerle reaksiyona girmeden tane sınırlarında bulunması; MgO tanelerinin, tane büyümesinden ziyade, yoğunlaşmaya katkı sağlamaktadır [12]. Ayrıca zirkonun ~1500 °C'de ZrO_2 ve SiO_2'ya ayrışması sonucu [22-24] açığa çıkan SiO_2'nın MgO ile forsterit fazı oluşturması, matris ile takviye faz arasında reaksiyon meydana gelmesi, yoğunluğu arttırmaktadır.

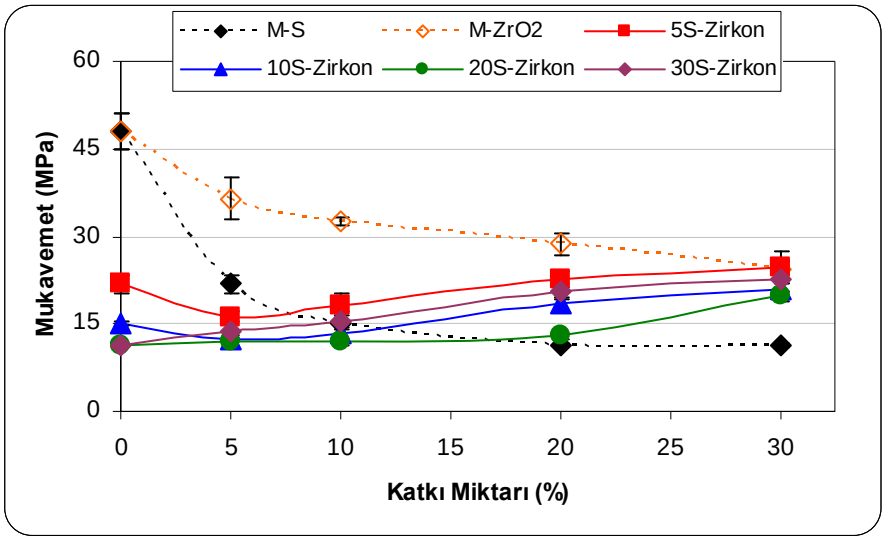
Aynı oranda zirkon ilavesinde sisteme daha az ZrO_2 girilmesi, zirkon ilaveli malzemelerin daha düşük yoğunluk değerine sahip olmasını doğrulamaktadır. Bu sonuca bağlı olarak ayrışma ürünü SiO_2'nın sıvı faz oluşturması ile sağladığı katkı, ZrO_2'nın tane sınırlarında bulunmasının sağladığı katkıdan daha düşüktür.

ImageJ programı [67] ile yapılan tane boyutu ölçümleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Katkı içermeyen MgO refrakter malzemelerde ortalama 78.41 μm tane boyutu elde edilirken (standart sapma 28.86), M-%5S-%20Zirkon ilaveli malzemelerde ortalama 43.07 μm (standart sapma 24.37) ve M-%5S-%20ZrO_2 reçetesinde aynı değer 40.28 μm (standart sapma 21.29) olarak belirlenmiştir.

11.1.4. Mukavemet

MgO-spinel sistemine Zirkon ($ZrSiO_4$) ve ZrO_2 katkılarıyla ve MgO-ZrO_2 kompozisyonlarına ait mukavemet sonuçları Şekil 11.8-11.9'da verilmiştir. MgO'e spinel ilave edilmesi ile mukavemet değerleri %20 spinel ilavesine kadar ~%75 azalmakta ve daha yüksek oranlarda kullanıldığında hemen hemen değişmemektedir. MgO ile spinel arasındaki ısıl genleşme katsayıları farkı nedeniyle ($\alpha_{MgO}=13.0x10^{-6}$ K^{-1}, $\alpha_{spinel}=7.6x10^{-6}$ K^{-1}) kompozit malzemenin soğutulması sırasında matris malzemesi daha fazla büzüleceği için takviye fazı üzerine bir kuvvet uygulamaktadır (Şekil 9.2). Bunun sonucunda meydana gelen yarıçapsal doğrultudaki basma gerilmeleri ile matris malzeme üzerinde meydana gelen mikroçatlaklar malzemenin mukavemetini düşürmektedir. %20 spinel ilavesi ile oluşan mikroçatlakların birbirine bağlanması ile daha yüksek spinel ilavelerinde daha fazla mikroçatlak oluşmamaktadır ve mikroçatlakların ilerlemesi

sınırlı seviyede kaldığından dolayı mukavemet değerleri daha fazla düşmemektedir [15-18, 70].



Şekil.11.8. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

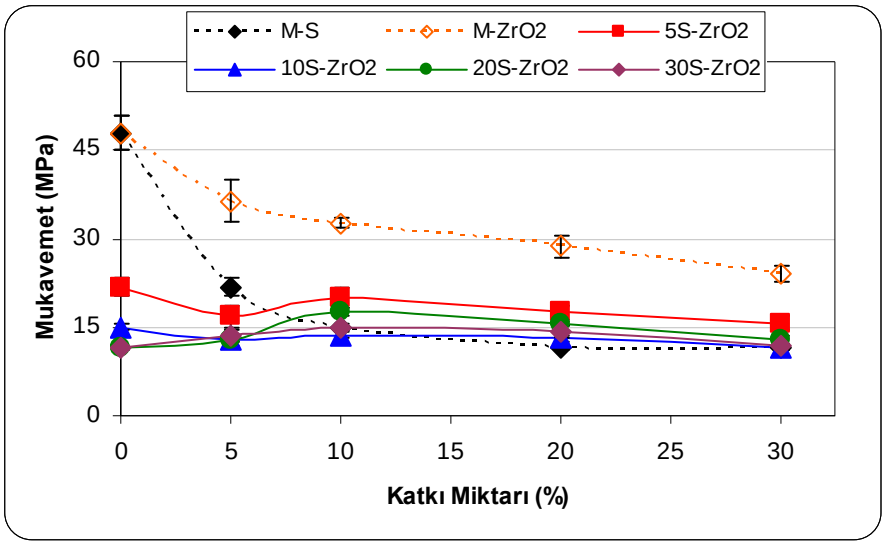
MgO-ZrO_2 sisteminde artan ZrO_2 ilavesi ile mukavemet sürekli düşmekte ve %30 ZrO_2 ilavesinde başlangıç mukavemetinin ancak %50'sine sahip olmaktadır. MgO ile ZrO_2 (α_{ZrO2}=5.0x10^{-6} K^{-1}) arasındaki ısıl genleşme katsayıları farkı; MgO-spinel arasındaki farktan daha yüksek olmasına rağmen, kullanılan ZrO_2 tozlarının 3 µm ortalama tane boyutuna sahip olması nedeniyle, kompozit malzemenin soğutulması sırasında matris bileşen üzerine etkisi çok daha az olmakta, bunun sonucunda da mukavemetteki azalma MgO-spinel seviyesine ulaşmamaktadır. Bununla birlikte MgO-ZrO_2 sisteminde; MgO-spinel kompozisyonların aksine, MgO'e ZrO_2 ilavesiyle mukavemet değerlerinde sabitlenme gözlenmemektedir. ZrO_2 tane boyutunun çok küçük olması nedeniyle mikroçatlakların birbirine bağlanmasının sınırlı seviyede kaldığı düşünülmektedir.

MgO-spinel sistemine zirkon ilavesiyle birlikte mukavemet değerleri de artmaktadır. Zirkon ile hazırlanan tüm reçetelerde en yüksek mukavemet değerine %30 zirkon ilavesi ile ulaşılmıştır. M-%30S-%30Zirkon kompozit malzemesinin mukavemeti M-%30S malzemesinin mukavemetinin 2 katıdır. %5 ve %10 spinel içeren sistemler için %5Zirkon ve %10Zirkon ilavelerinde mukavemet değerleri

M-%5S ve M-%10S sistemlerinin mukavemet değerlerinden genelde düşükken, %20 ve %30 spinel'e zirkon ilavesi ile üretilen kompozisyonların tamamı M-%20S ve M-%30S'den daha yüksek mukavemete sahiptir.

Zirkon ilavesinin MgO-spinel sistemi üzerinde üç farklı etkiye sahip olduğu düşünülmektedir: (i) genleşme katsayısı farkı nedeniyle matris malzemede mikroçatlakların oluşması [15-18], (ii) özellikle MgO tane sınırlarında yer alarak MgO tane büyümesini engellemesi [12,71] ve iii) yoğunlaşmaya katkı sağlamasıdır. Düşük spinel içeren sistemlerde (%5 spinel ve %10 spinel) düşük oranlarda kullanılan zirkon, mikroçatlak oluşumuna katkı sağlayarak bunların birbirine bağlanmasına neden olmaktadır. M-%10S-%5Zirkon ve M-%10S-%10Zirkon kompozit malzemelerinin mukavemet değerlerinin birbirine ve MgO-spinel sisteminde mikroçatlak ağının oluşmaya başladığı M-%20Spinel kompozit malzemesinin mukavemetine benzer olması bu sonucu desteklemektedir.

MgO-spinel sistemine ZrO_2 ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin mukavemet değerleri incelendiğinde; ZrO_2 ilavesinin çok büyük bir etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir (Şekil 11.9). Bununla birlikte düşük spinel içeren kompozisyonlar için (%5 ve %10 spinel) ZrO_2 katkısı ile üretilen kompozit malzemelerin çoğunluğunun mukavemeti MgO-spinel sisteminden genelde düşükken, yüksek spinel içeren sistemlerde ZrO_2 ilavesi mukavemette küçük bir artma gözlenmiştir. M-%20S-%20ZrO_2 sisteminin mukavemeti M-%20S kompozisyonunun mukavemetinden ~%35 daha yüksektir. Spinelin düşük oranda kullanıldığı reçetelerde mikroçatlakların birbirine bağlanması tamamlanmamaktadır. Bu nedenle ZrO_2 ilavesi ısıl genleşme katsayısı farklılığı oluşturarak mukavemeti düşürmekte, ancak %20 spinel içeren malzemelerde mikroçatlakların birbirine bağlanması tamamlandığı için; ilave edilen üçüncü bileşen mikroçatlak oluşumuna katkı sağlamaktan ziyade, tane sınırlarında yer alarak tane büyümesini engellemekte ve buna bağlı olarak da mukavemette artmaya neden olmaktadır.



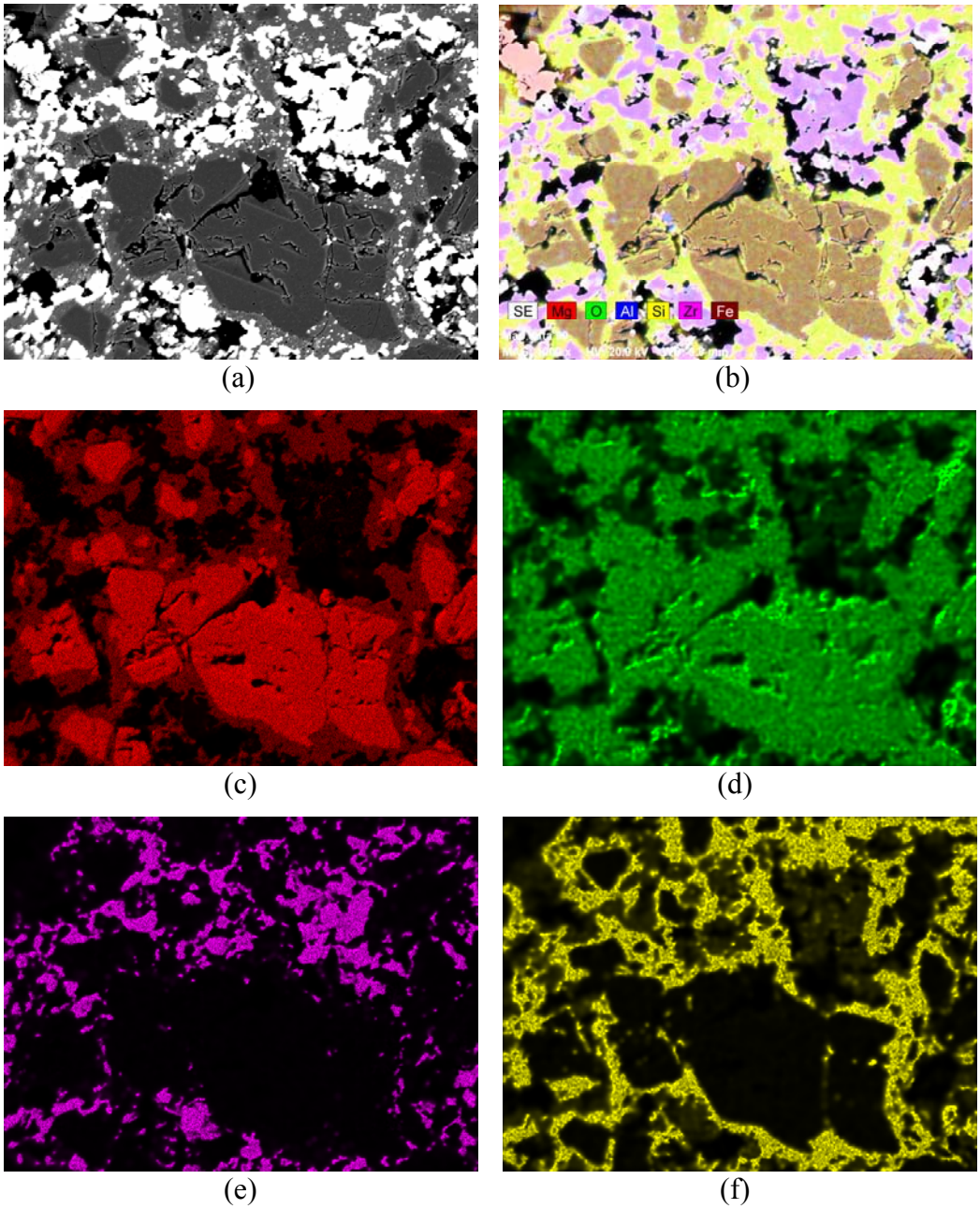
Şekil. 11.9. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Genel olarak MgO-spinel sistemlerine zirkon veya ZrO_2 ilave edildiğinde, artan katkı miktarıyla mukavemet de yükselmektedir. Düşük spinel içeren sistemlerde mukavemet değerleri MgO-spinel kompozit malzemelerinden düşükken, yüksek spinel içeren sistemlerde katkı kullanılması ile birlikte MgO-spinel kompozit malzemelerinden daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir.

Bununla birlikte, zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) ilavesinin çok daha büyük bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonucun en büyük nedeni zirkonun SiO_2 içeriğine sahip olmasıdır. Zirkonun yaklaşık 1500 °C'de ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 [22-24], MgO ile reaksiyona girerek forsterit ($2MgO.SiO_2$) fazını oluşturmaktadır. Forsterit fazının oluşumu sırasında, boşlukları doldurmak üzere kullanılan ikincil fazın bir bileşeninin matris malzeme ile reaksiyona girmesi ile, iki fazın birleştiği noktalarda bağlanma artmakta ve buna bağlı olarak da mukavemet değerleri yükselmektedir (Şekil 11.10).

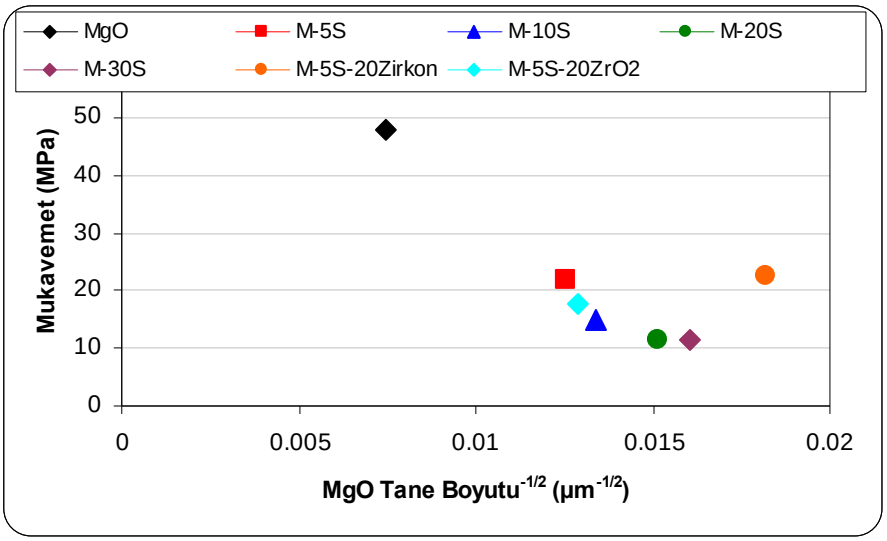
Ana bileşen olarak forsterit'in kullanıldığı refrakter tuğlaların refrakterlik derecesi ve korozyon direnci düşük olduğundan dolayı yapıya magnezya veya krom ilave edilmektedir [7]. Buna rağmen ikinci forsterit oluşumu gerçekleşmediği için yoğunlaşma eksikliği ile birlikte, tuğlaların mukavemeti ve yüksek sıcaklık direnci de düşük olmaktadır. Ancak MgO ile zirkon kullanılması

ile birlikte MgO ile SiO_2'nın oluşturduğu (ikincil) forsterit, matris tanelerini birbirine bağlayarak yoğunlaşmayı ve cüruf sızma direncini yükseltmektedir [7,84].



Şekil 11.10. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%20S-%20Zirkon kompozisyonuna ait numunenin elektron haritalama görüntüleri: (a) ve (b) genel görüntü, (c) Mg, (d) O, (e) Zr, (f) Si

MgO-spinel kompozisyonlarında artan spinel miktarıyla birlikte MgO tane boyutu da küçülmektedir (Şekil 11.11). Bununla birlikte artan spinel miktarının açık gözenek ve yoğunluk üzerine bir katkısı bulunmamaktadır. Bu durumda spinel ilavesi ile mukavemette meydana gelen düşüşün nedeni tane sınırlarında zayıflamadan kaynaklanmaktadır. Tane sınırlarındaki zayıflamanın nedeni ise MgO ile spinel arasındaki ısıl genleşme katsayıları farkıdır [16]. Katkı olarak zirkonun kullanıldığı durumda ise forsterit oluşumu nedeniyle matris ile takviye fazları arasında bir bağlanma meydana gelmekte, tane boyutu küçülmekte ve MgO-spinel sisteminden farklı olarak mukavemet değerleri yükselmektedir.



Şekil. 11.11. Mukavemet-MgO tane boyutu arasındaki ilişki

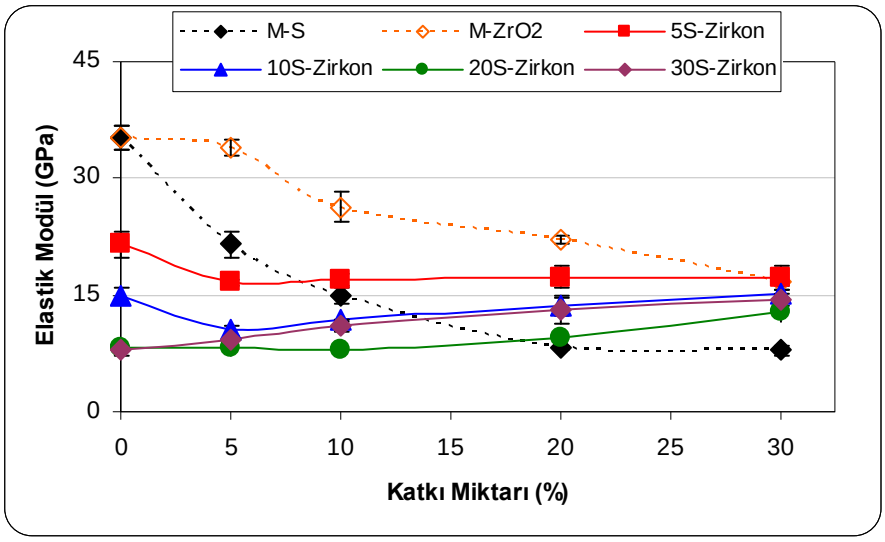
11.1.5. Elastik modül

Artan oranlarda spinel ve ZrO_2 ilavelerinin MgO' e ve zirkon ve ZrO_2 ilavelerinin MgO-spinel sistemlerinin elastik modüle etkileri Şekil 11.12 ve 11.13'te verilmiştir. Elde edilen elastik modül sonuçları Hasselman parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Üretilen numunelerin elastik modül sonuçları oda sıcaklığında ölçülen gerilim-deformasyon eğrileri ile tespit edilmiştir.

Katkı içermeyen MgO'in elastik modülü ~35 GPa olarak belirlenmiştir. Spinel ilavesi ile MgO-spinel kompozit malzemelerin elastik modül değerleri %20 spinel ilavesine kadar azalmakta, daha yüksek oranlarda kullanıldığında ise (%30 spinel) hemen hemen değişmemektedir. Örneğin: %20 ve %30 spinel içeren MgO-spinel malzemelerin elastik modül değerleri sırasıyla; katkı içermeyen MgO'in elastik modülünün ancak %23'ü ve %22'sidir. Spinel miktarının düşük ve yüksek olduğu kompozisyonlardaki elastik modül değerlerindeki değişim, mikroçatlak oluşumu ve bunların birbirine bağlanması ile açıklanabilir [15,16]. Mikroçatlak oluşmasının nedeni ise kullanılan bileşenlerin ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktır. Kullanılan spinel miktarı arttıkça oluşan mikroçatlak miktarı artmakta ve elastik modül değerleri düşmektedir.

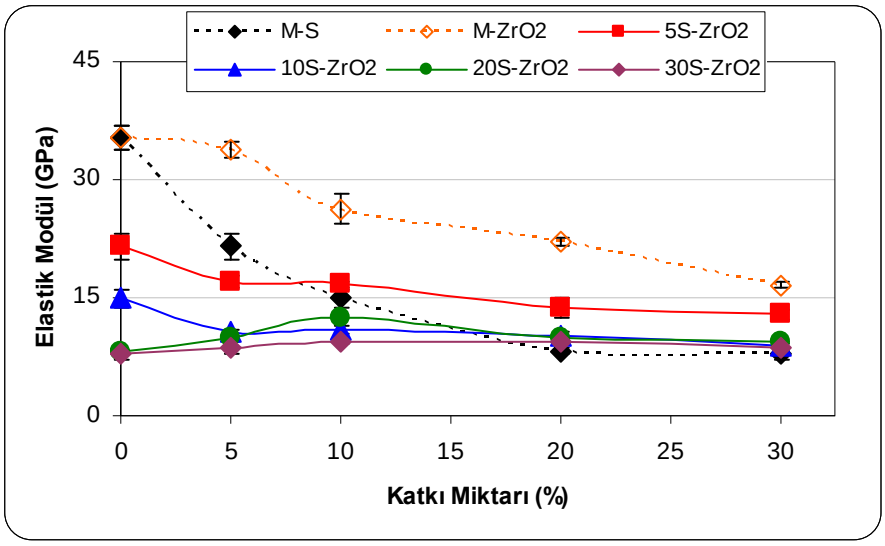
MgO'e ZrO_2 ilavesi ile üretilen malzemelerde de benzer davranış gözlenmiştir. Artan ZrO_2 miktarıyla MgO-ZrO_2 kompozit malzemelerin elastik modülü değerleri de azalmaktadır. Kullanılan katkı malzemesinin tane boyutu ZrO_2 için 3 μm olup, spinel'e göre (250 μm) çok küçük olduğu için oluşan mikroçatlakların boyutu ve miktarı daha azdır. Buna bağlı olarak MgO'e %30ZrO_2 ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemenin elastik modülü, MgO'e %30 spinel ilavesi ile üretilen malzemenin elastik modülünün 2 katından fazladır.

MgO-spinel-zirkon malzemelerde genellikle artan zirkon miktarıyla elastik modül değerleri de yükselmektedir. Örneğin: M-%30S kompozisyonuna %5, %10, %20 ve %30 zirkon ilave edildiğinde; M-%30S kompozisyonuna göre sırasıyla %19, %37, %81 ve % 99 daha yüksek elastik modül değerleri elde edilmiştir (Şekil 11.12).



Şekil 11.12. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

MgO-spinel sistemine ZrO_2 ilavesinin genel olarak büyük bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Örneğin: M-%30S kompozisyonunda, ZrO_2 ilavesinin elastik modüldeki iyileşmeye katkısı, artan ZrO_2 miktarına bağlı olarak sırasıyla %8, %21, %20 ve %10'dur. Bununla birlikte M-%5S kompozisyonunda ZrO_2 katkısının etkisi daha net gözlenebilmektedir. M-%5S-%30ZrO_2 kompozisyonunun elastik modülü; M-%5S kompozisyonunun yarısı kadar olmasına rağmen, M-%30S kompozisyonu ile karşılaştırıldığında ise yaklaşık olarak iki kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 11.13).



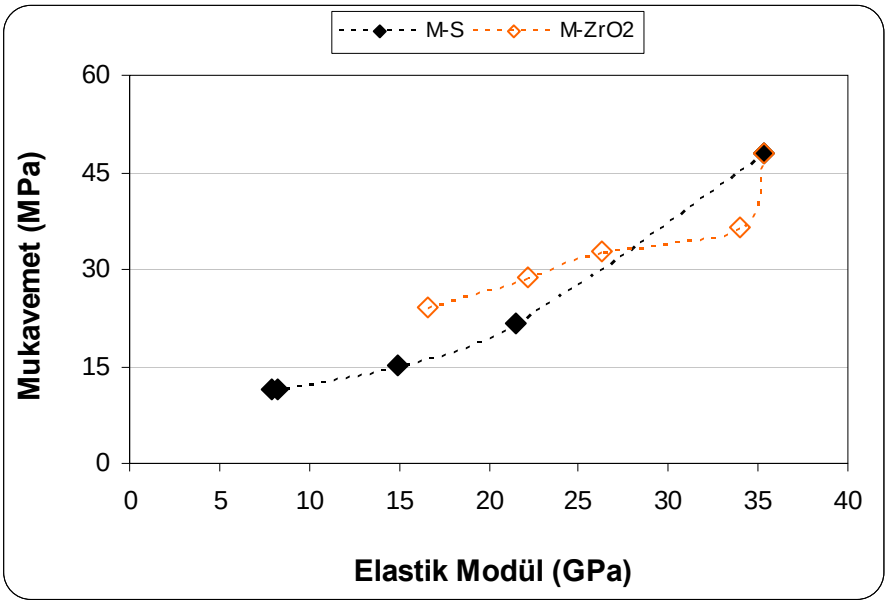
Şekil 11.13. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

MgO-spinel'e zirkon ve ZrO_2 katkılarının ilavesiyle elde edilen elastik modül değerleri; MgO-spinel kompozit malzemelere göre %10 katkı ilavesine kadar düşük olup, %10'u aşan katkı ilavelerinde ise daha yüksek elastik modül değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. MgO-spinel-katkı sisteminde mikroçatlakların birbirine bağlanması ve çatlakların ilerlemesinin sınırlı seviyede kalması ancak ≥%20 katkı ilavesi ile gerçekleştiği için, MgO-spinel kompozisyonlarına göre daha yüksek elastik modül değerleri elde edilmiştir. %10 ve daha düşük oranlarda katkı içeren sistemlerde ise çatlakların birbirine bağlanmasının sınırlı seviyede kalması ve ısıl genleşme katsayısı farklılıklarından dolayı elastik modül değerlerinin düşmesine neden olmaktadır.

Yüksek spinel içeren sistemlerde ise ZrO_2 kullanılmasının elastik modül değerleri üzerinde önemli bir etkisi gözlenmezken, zirkon ilavesi ile elastik modül değerleri (M-%30Spinel-%30Zirkon için %99'a kadar) önemli ölçüde artmaktadır. MgO ile SiO_2 arasındaki reaksiyon ile forsterit ($2MgO.SiO_2$) oluşumu sonucu matris faz ile takviye faz arasında meydana gelen bağlanma, zirkon katkılı malzemelerin elastik modülünü arttırmaktadır.

Kullanılan katkı ve miktarına bağlı olarak elastik modül ve mukavemet sonuçlarında meydana gelen azalma oranları Şekil 11.14 ve 11.15'te verilmiştir. MgO-spinel için %10 spinel içeriğine kadar mukavemet daha fazla düşerken, daha

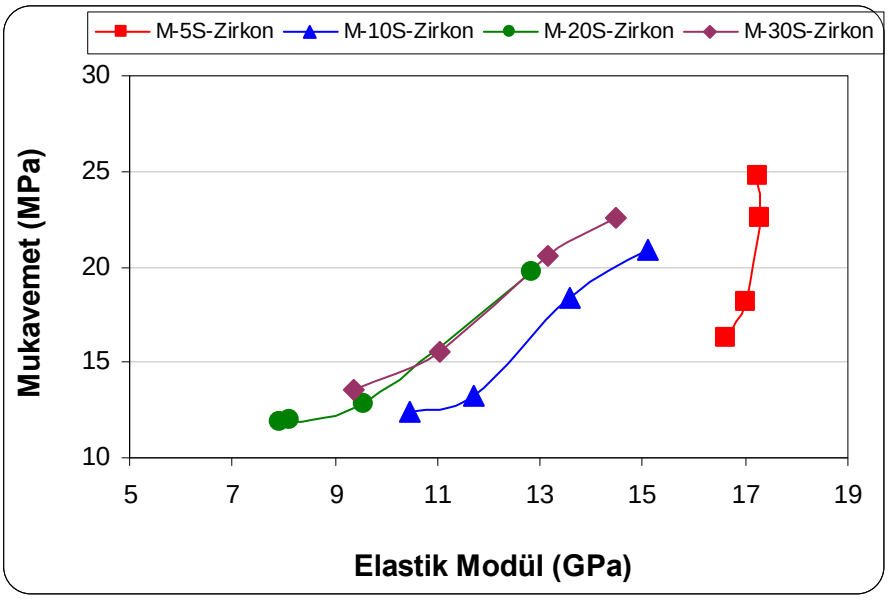
yüksek spinel içeriklerinde mukavemet ve elastik modül daha az ve birbirine yakın oranlarda azalmaktadır. M-ZrO_2 sistemi de benzer davranış göstermektedir.



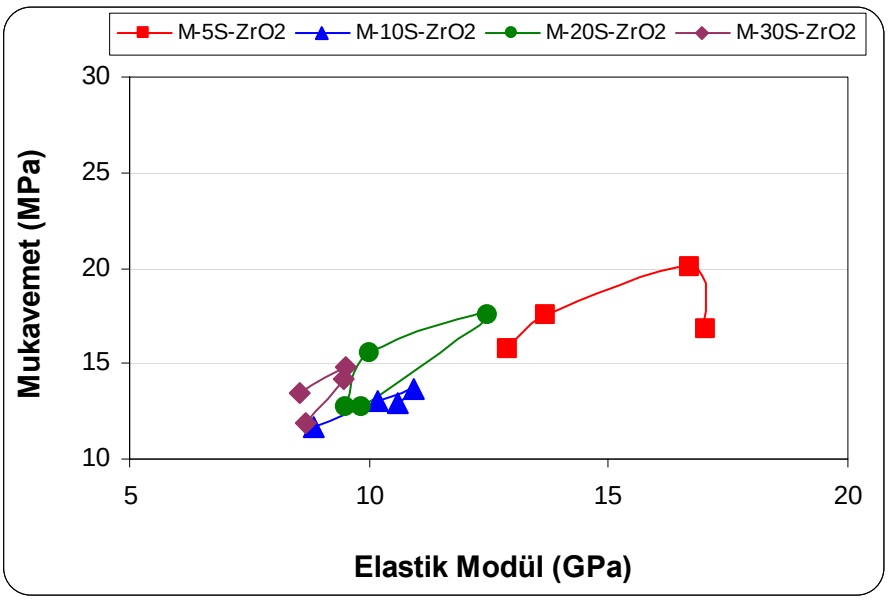
Şekil 11.14. MgO-Spinel ve MgO-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin mukavemet-elastik modül oranları

MgO-spinel-zirkon bileşenleri ile hazırlanan malzemelerde katkı ilavelerine bağlı olarak mekanik özelliklerde gözlenen değişimler incelendiğinde, genelde mukavemet değerlerindeki değişimler elastik modül verilerine göre daha baskındır ve artan zirkon miktarıyla mukavemet-elastik modül arasındaki fark artmaktadır.

M-S-ZrO_2 kompozit malzemelerde de katkı ilavesiyle oluşan mukavemet oranlarındaki değişim elastik modüle göre daha yüksektir. Ancak zirkon ilavesinde olduğu gibi sürekli bir artma gözlenmemektedir (Şekil 11.15).



(a)



(b)

Şekil 11.15. (a) MgO-Spinel-Zirkon ve (b) MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin mukavemet-elastik modül oranları

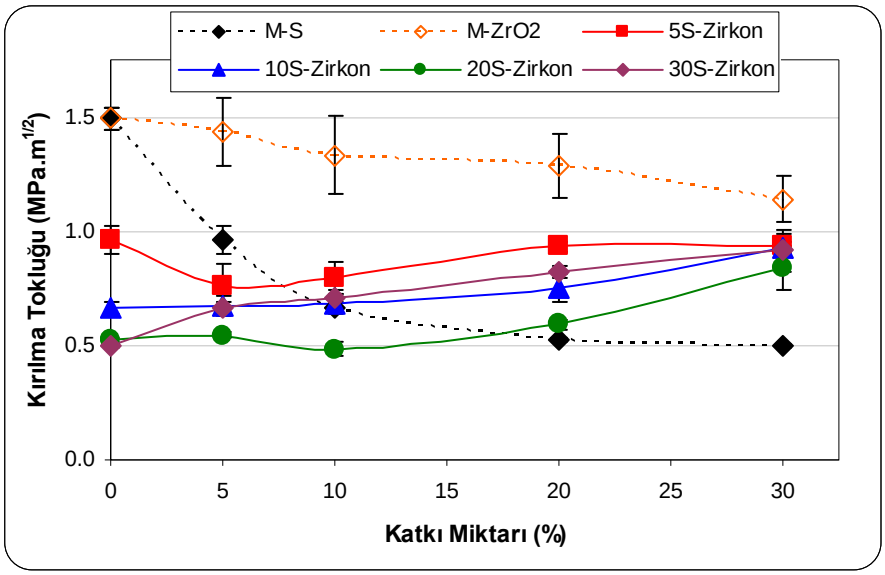
11.1.6. Kırılma tokluğu

Hazırlanan kompozit malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde tek kenarlı çentik açma yöntemi (SENB) kullanılmıştır.

Spinel ilavesi ile hazırlanan MgO-spinel kompozit malzemelerin tokluk değeri artan spinel miktarıyla %20 spinel ilavesine kadar azalmakta ve daha yüksek ilavelerde yaklaşık 0.5 $MPa.m^{1/2}$ değerinde sabitlenmektedir (Şekil 11.16). Bu eğilim MgO-spinel malzemelerin elastik modülü sonuçları ile uyumludur. Spinel miktarının artması ile kompozit malzeme içinde oluşan mikroçatlak miktarı artmakta ve %20 spinel ilavesi ile mikroçatlaklar birbirine bağlanmaktadır. Ayrıca, çatlak yayılmasının başlangıcı ile ilgili olan kırılma yüzey enerjisi de, malzeme içinde bulunan kusurlu bölgeler nedeniyle düşmektedir. Bu sonuca bağlı olarak MgO-spinel kompozit malzemelerin ısıl şok direncinde meydana gelebilecek iyileşmenin nedeni olarak kırılma tokluğu temel parametre olarak gösterilememektedir [15,16,71].

MgO'e ZrO_2 ilavesi ile oluşturulan MgO-ZrO_2 kompozit malzemelerin kırılma tokluğu artan katkı miktarıyla sürekli azalmaktadır. Bununla birlikte MgO-%30ZrO_2 malzemelerin kırılma tokluğu değerleri MgO-%30spinel malzemelerin kırılma tokluğunun ~2.5 katıdır. ZrO_2 tane boyutunun spinel tane boyuna göre çok küçük olması nedeniyle, kompozit malzeme içinde oluşturduğu mikroçatlak miktarı da daha düşük seviyede kalmakta, buna bağlı olarak da elastik modül değerleri de MgO-spinel malzemelerde olduğu kadar düşmemektedir.

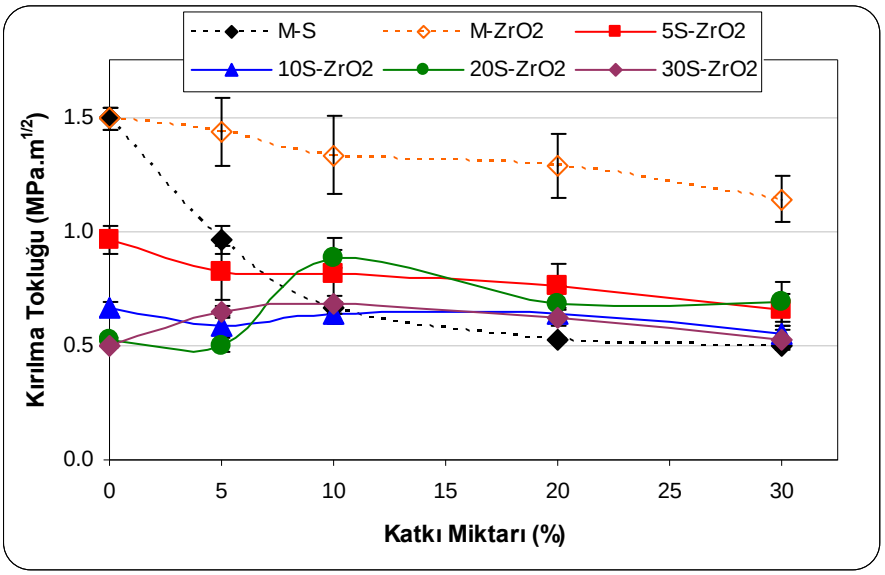
MgO-spinel sistemine zirkon ilave edilerek üretilen kompozit malzemelerin kırılma tokluğu değerleri artan zirkon miktarıyla yükselmektedir. M-%30S-%30Zirkon kompozit malzemesinin kırılma tokluğu, M-%30Spinel malzemesinin kırılma tokluğunun ~2 katıdır. Bununla birlikte %5 katkı içeren sistem için zirkon ilavesi ile üretilen kompozisyonların tamamının kırılma tokluğu değerleri M-%5spinel kompozisyonundan küçükken, diğer spinel sistemlerinde zirkon katkısı ile üretilen malzemelerin hemen hemen hepsi MgO-spinel sistemlerinden daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir (Şekil 11.16).



Şekil 11.16. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Kullanılan katkıların kompozit refrakter malzeme içinde mikroçatlak oluşturması ve mikroçatlakların birbirine bağlanması ile elastik modül değerlerinde meydana gelen değişimler kırılma tokluğu eğilimini de etkilemektedir [17]. Ayrıca zirkonun ayrışmasıyla açığa çıkan SiO_2 bileşeni ile ana fazı oluşturan MgO'in forsterit ($2MgO.SiO_2$) fazını oluşturması ile kırılma yüzey enerjisi $\left(K_{1C} = \sqrt{2.E.\gamma_S}\right)$ ve mukavemet $\left(K_{1C} = Y.\sigma.\sqrt{c}\right)$ değerlerinin artması, zirkon ilaveli MgO-spinel-zirkon refrakter malzemelerin kırılma tokluğunu yükseltmektedir.

MgO-spinel ZrO_2 malzemelerin kırılma tokluğu değerleri için ZrO_2 miktarının etkisi, katkı olarak zirkonun kullanıldığı malzemelere göre daha düşüktür (Şekil 11.17). M-%30S-%30ZrO_2 kompozit malzemesinin kırılma tokluğu; M-%30S kompozit malzemelerin sahip olduğu kırılma tokluğundan ancak %22 daha yüksektir.



Şekil 11.17. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

ZrO_2 ilavesi ile MgO tane boyutunun küçülmesi nedeniyle soğutma sırasında meydana gelen mikroçatlakların ilerleme mesafesinin kısalmasının bu davranış üzerinde etkili olabileceği düşünülmektedir.

Zirkon kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelerin MgO-spinel-ZrO_2 malzemelerden daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olması, ZrO_2'nın dönüşüm toklaştırma mekanizmasından ziyade, forsterit oluşumunun daha etkin olduğunu göstermektedir. Her iki katkı ile üretilen malzemelerin faz analizinde ZrO_2'nın kübik formda bulunması bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 11.5). ZrO_2'nın dönüşüm toklaştırma etkisine sahip olabilmesi için yarı kararlı tetragonal formda bulunması gerekmektedir.

11.1.7. Kritik hata boyutu

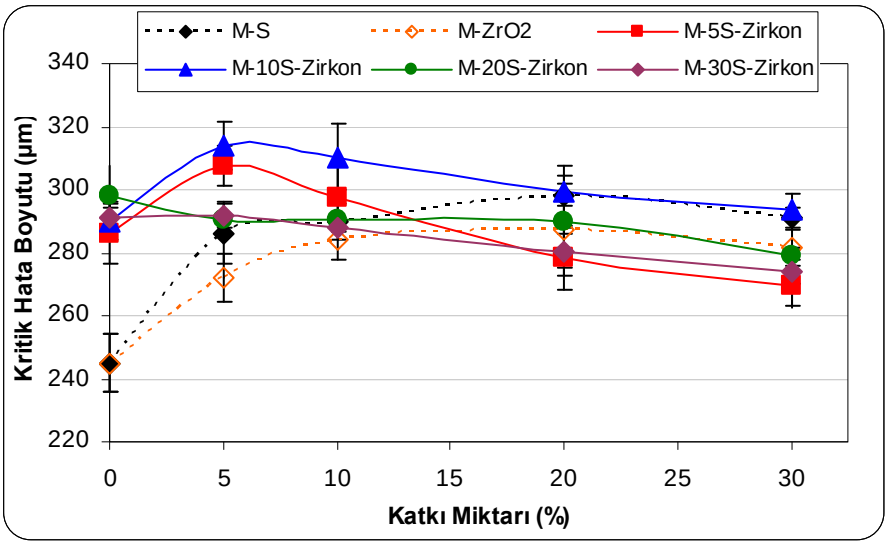
Hazırlanan tüm malzemeler için kritik hata boyutu (c), Griffith eşitliği (10.10) kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 11.18'de görüldüğü gibi; MgO-spinel malzemeler için artan spinel miktarıyla %20 spinel ilavesine kadar kritik hata boyutu yükselmekte, %30 spinel

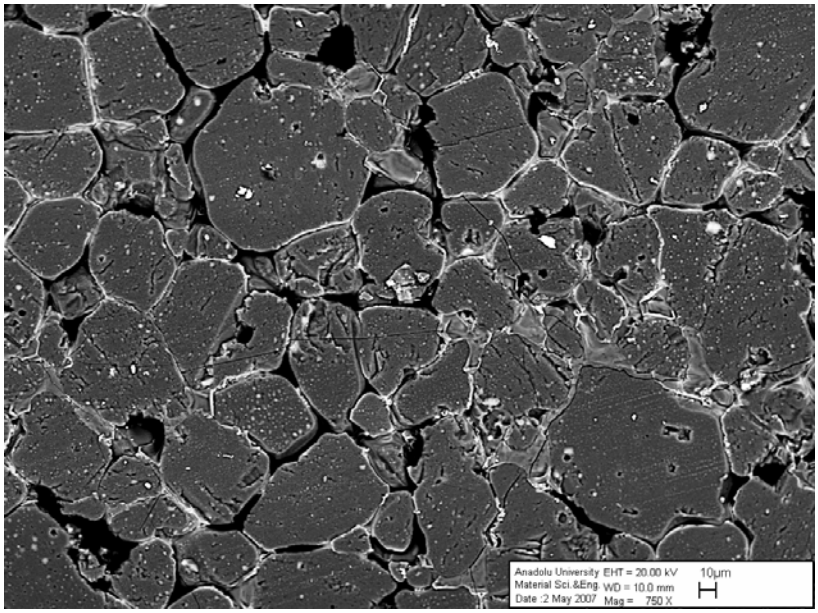
ilavesinde ise M-%20Spinel'e göre ~%2 oranında küçülmektedir. M-%20S kompozisyonunun kritik hata boyutu katkısız MgO'ten ~%22 daha büyüktür. M-%10S kompozit malzemesi için hesaplanan kritik hata boyutu ile elektron mikroskobunda incelenen mikroyapı yaklaşık olarak birbirine uyumludur. Mikroçatlaklar hem tane içinde hem de taneler arasında meydana gelmiştir (Şekil 11.19).

MgO-ZrO_2 malzemelerin kritik hata boyutu %20 ZrO_2 ilavesine kadar artmaktadır. Kullanılan ZrO_2 tozunun tane boyutu spinel tane boyutundan çok küçük olduğu için oluşan mikroçatlakların boyutu da daha küçüktür. M-%30spinel kompozit malzemesinin kritik hata boyutu M-%30ZrO_2 malzemesinden 10 μm (~%4) daha büyüktür. Bununla birlikte ZrO_2 ilavesi ile üretilen refrakter malzemelerin kritik hata boyutu davranışları, spinel kullanılarak üretilen kompozit refrakterlerin kritik hata boyutuna benzer eğilim göstermektedir (Şekil 11.18).

MgO-spinel-zirkon kompozit malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinin, artan zirkon miktarıyla azaldığı gözlenmiştir (Şekil 11.18). Örneğin: %5 spinel içeren MgO-spinel sistemi için, artan zirkon miktarıyla kompozisyonların kritik hata boyutu değerleri sırasıyla 307 μm, 297 μm, 278 μm ve 269 μm olarak hesaplanmıştır. MgO-spinel-zirkon bileşenleri ile üretilen kompozit malzemelerin kritik hata boyutu; mukavemet ve elastik modül sonuçları ile örtüştüğü için, mukavemet ve elastik modüle etki eden forsterit oluşumunun ve tane boyutunun küçülmesinin kritik hata boyutu üzerinde de etkin olabileceği düşünülmektedir.



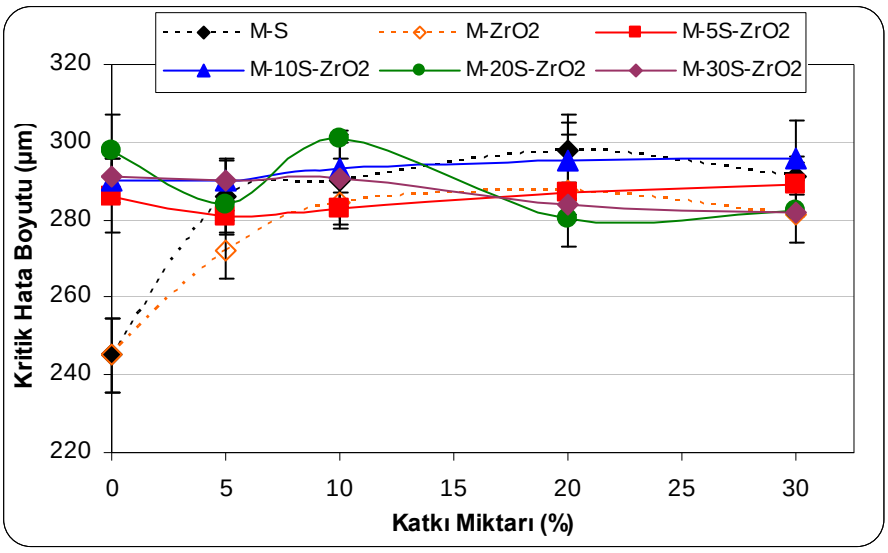
Şekil 11.18. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi



Şekil 11.19. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%10Spinel kompozit refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

ZrO_2 ile üretilen MgO-spinel-ZrO_2 refrakter malzemelerin kritik hata boyutu genel olarak ZrO_2 içeriğinden etkilenmemektedir. Örneğin: %10 spinel

içeren M-%10Spinel kompozisyonu için artan ZrO_2 miktarıyla sırasıyla 289.9 µm, 293.1 µm, 295.2 µm ve 295.9 µm kritik hata boyutu değerleri hesaplanmıştır (Şekil 11.20).



Şekil 11.20. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Düşük katkı içeren sistemlerde (%5-%10) zirkon ve ZrO_2 ilave edilerek üretilen kompozit malzemelerin kritik hata boyutu değerleri, M-%5Spinel ve M-%10Spinel malzemelerinden genelde yüksektir. %5 ve %10 oranlarında spinel kullanılan sistemlerde oluşan mikroçatlakların birbirine bağlanması tamamlanmadığı için, kullanılan üçüncü bileşen kritik hata boyutunu arttırırken; %20 ve %30 oranlarında spinel içeren sistemlere zirkon ve ZrO_2 ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin kritik hata boyutu değerleri, MgO-spinel malzemelerden daha düşüktür. Bununla birlikte ZrO_2 ilavesinin önemli bir etkisi gözlenmezken, zirkon ilavesinin kritik hata boyutu üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

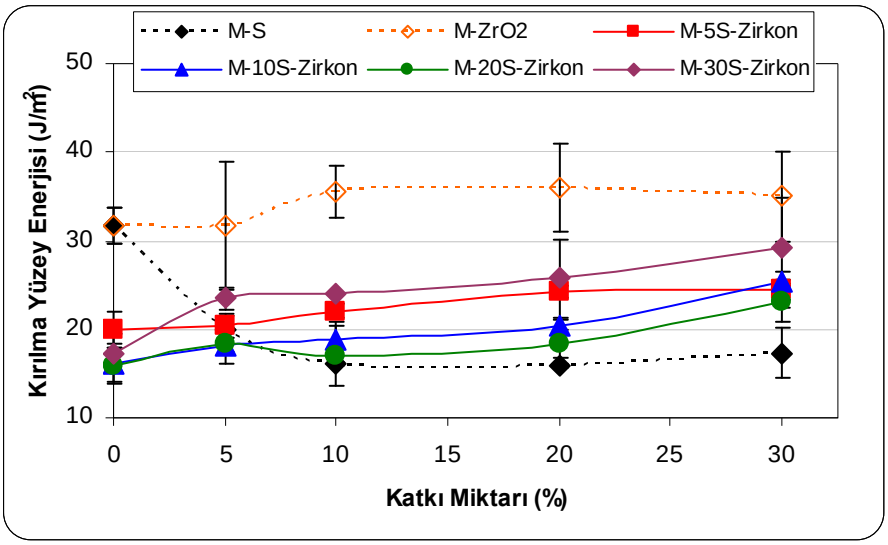
Her ne kadar üçlü sistemde mikroçatlak oluşumunun daha fazla meydana gelmesi beklense de, özellikle MgO-spinel-zirkon sisteminde ana faz ile takviye fazın reaksiyonu sonucu yoğunluk artmakta, gözenek miktarı azalmaktadır (Şekil 11.6 ve 11.7). Bu sonuca bağlı olarak gözeneklerin kompozit malzeme içinde

mikroçatlaklardan daha önemli hata kaynakları olduğu sonucuna varılabilir. Kompozit malzemelerin mukavemetinin kritik hata boyutu ile benzer eğilimler göstermesi, özellikle üçlü bileşenlerin kullanıldığı sistemlerde ısıl genleşme katsayısı ile birlikte gözenek miktarının da önem kazandığını belirtmektedir.

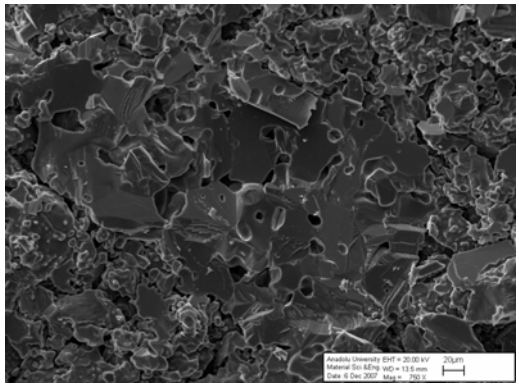
11.1.8. Kırılma yüzey enerjisi

Kırılma yüzey enerjisi çatlak ilerlemesinin başlangıcına karşı direncin bir göstergesidir ve 10.9 eşitliği kullanılarak; K_{1C} (SENB metoduyla belirlenmiş) ve elastik modül verileriyle hesaplanmıştır.

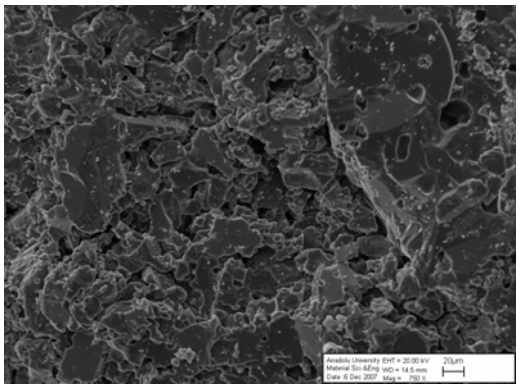
Şekil 11.21'e göre MgO-spinel kompozit malzemelerin tümünün kırılma yüzey enerjisi değerleri katkı içermeyen MgO'ten daha küçüktür ve %10-%20 spinel ilavelerinde en küçük sonuçlar elde edilmiştir. Katkı içermeyen MgO ve M-%5spinel kompozit malzemeleri sırasıyla 67.23 μm ve 39.84 μm ortalama MgO tane boyutuyla, genellikle tane-içi kırılmaya sahip (Şekil 11.22-a-b) olmasından dolayı çatlağın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan enerji miktarı yüksektir. M-%10spinel, M-%20spinel ve M-%30spinel kompozit refrakter malzemelerde artan spinel ilavesiyle taneler-arası kırılma daha fazla gözlenmektedir (Şekil 11.22-c-d-e). MgO ile spinel arasındaki ısıl genleşme katsayısı farkından dolayı malzeme içinde meydana gelen mikroçatlaklar, artan spinel miktarıyla baskın olarak taneler arasında ilerlemekte ve çatlakların ilerlemesini başlatmak için daha az enerji gerekmektedir. Malzeme içinde bulunan mikroçatlakların miktarı arttıkça, çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarı azalmaktadır [15].



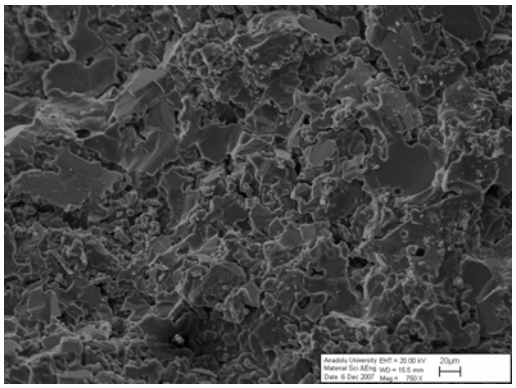
Şekil 11.21. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi



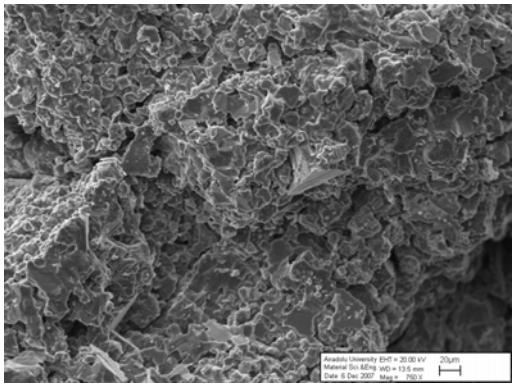
(a)



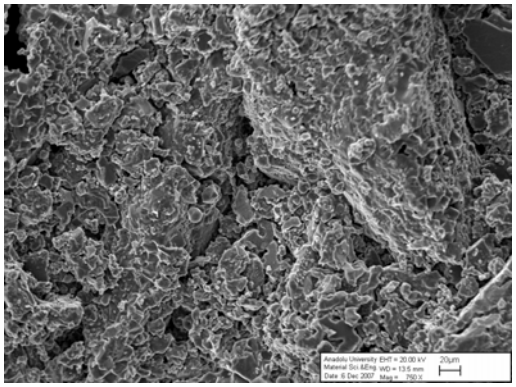
(b)



(c)



(d)



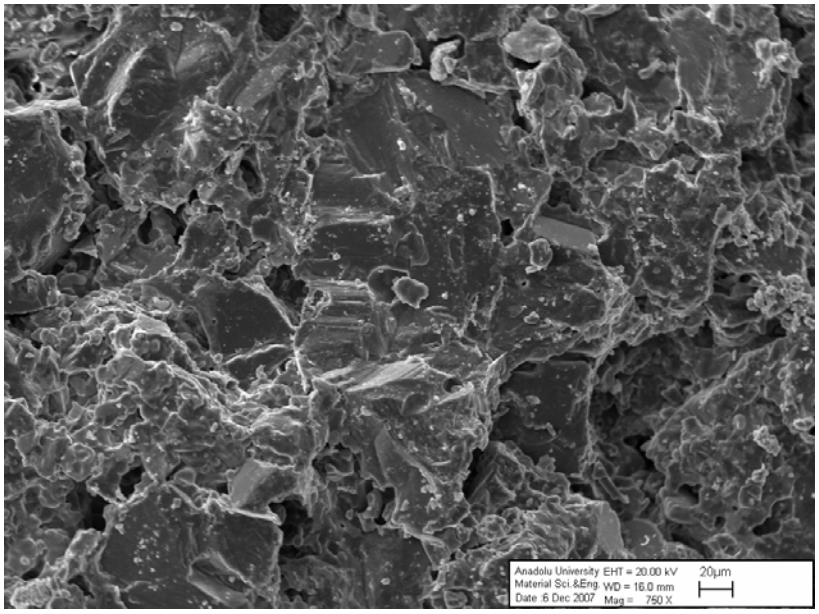
(e)

Şekil 11.22. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel içerikli numunelerin elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel

MgO-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerde kullanılan ZrO_2 katkılı tüm kompozisyonların kırılma yüzey enerjisi değerleri, diğer tüm kompozisyonlara göre önemli derecede yüksektir. Takviye malzemesinin tane boyutunun küçük olması nedeniyle malzeme içinde meydana gelen mikroçatlakların boyutunun da, diğer katkılı malzemelere göre daha küçük olması ve dolayısıyla çatlağın

ilerlemesini başlatmak için gerekli enerji miktarının yüksek olması beklenmektedir. Bu da MgO-ZrO_2 malzemelerin diğer tüm kompozisyonlardan genelde daha düşük kritik hata boyutu ve daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olmasıyla bütünleşmektedir (Şekil 11.21).

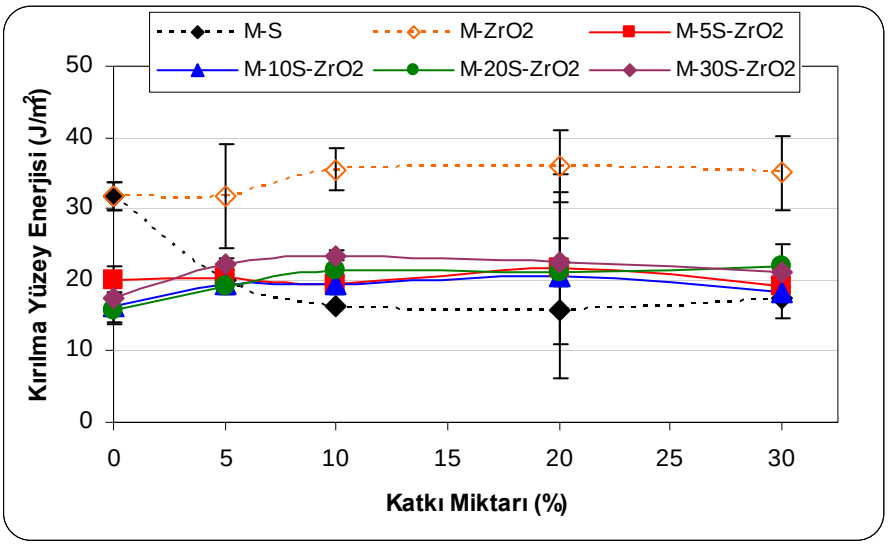
MgO-spinel-zirkon kompozisyonlarının tümü MgO-spinel'den daha yüksek kırılma yüzey enerjisine sahiptir ve artan zirkon miktarıyla değerler de artmaktadır. Forsterit oluşumu ile birlikte matris tanelerinin birbirine bağlanması sonucu, çatlağın yapı içinde zayıf bölge bulma ihtimali azalacağı için, çatlak ilerlemesini başlatmak için daha fazla enerji gerekmektedir. Bu da zirkon ilavesiyle kırılma karakterinin tane-içi kırılmaya dönüşmesinin yanı sıra aynı zamanda taneler-arası kırılmanın da yapıda mevcut olmasıyla bütünleşmektedir (Şekil 11.23).



Şekil 11.23. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%5S-%20Zirkon kompozisyonunun elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü

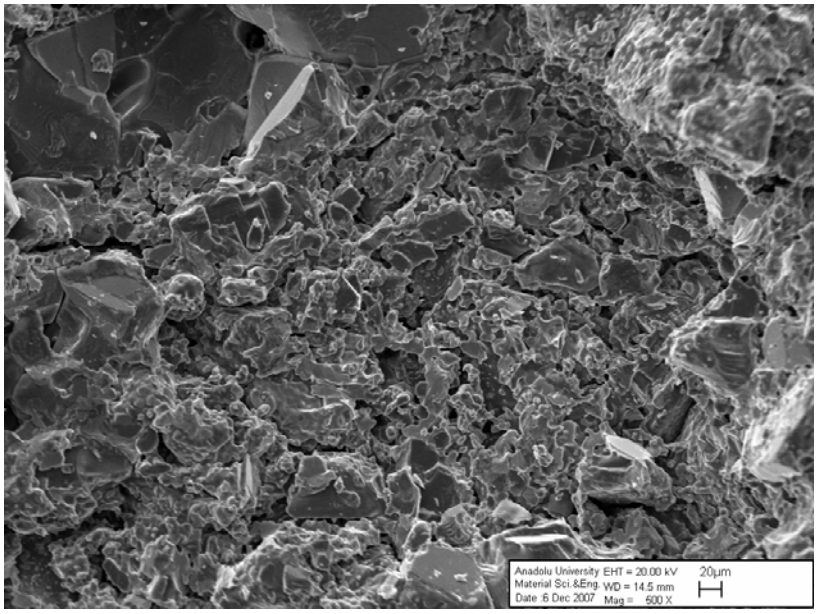
Şekil 11.24'te görüldüğü gibi; ZrO_2 ilavesi ile üretilen MgO-spinel-ZrO_2 malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri, kullanılan katkıdan ve miktarından önemli ölçüde etkilenmemektedir. Buna rağmen; MgO-spinel-ZrO_2 refrakter malzemelerin tümü MgO-spinel malzemelere göre daha yüksek kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir. Zirkon ve ZrO_2 katkılı MgO-spinel refrakter

malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri karşılaştırıldığında; MgO-spinel malzemelere zirkon katkısının etkisi ZrO_2 katkılı malzemelere göre çok daha baskındır. Örneğin: M-%30S-%30zirkon malzemesinin kırılma yüzey enerjisi, M-%30S malzemesinin kırılma yüzey enerjisinden ~%65 daha yüksekken; M-%30S-%30ZrO_2 kompozit malzemesinin kırılma yüzey enerjisi sadece ~%18 daha yüksektir (Şekil 11.21, 11.24).



Şekil 11.24. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

ZrO_2'nın kullanıldığı MgO-spinel-ZrO_2 kompozisyonlarında taneler-arası kırılma tipinin daha baskın olduğu gözlenmiştir (Şekil 11.25). Zirkonun ayrışması sonucu açığa çıkan SiO_2 içeriğinin forsterit oluşturması ve kırılma karakterinde hem tane-içi ve hem de taneler-arası kırılma tipinin birlikte gözlenmesi kırılma yüzey enerjisini arttıran önemli parametreler olup, yüksek kırılma tokluğu değerleriyle de örtüşmektedir.



Şekil 11.25. Laboratuar şartlarında hazırlanan M-%5S-%20ZrO_2 kompozisyonunun elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü

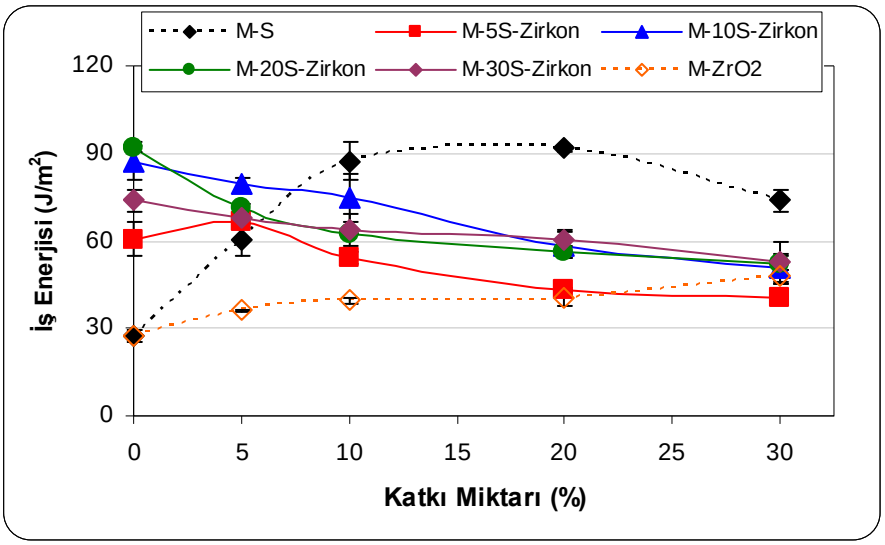
11.1.9. İş enerjisi

Hazırlanan numunelerin iş enerjisi değerleri gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alan ve eşitlik 10.11'e göre hesaplanmıştır.

MgO-spinel sisteminde %20 spinel ilavesine kadar iş enerjisi artarken, daha yüksek içeriklerde ise azalmaktadır. M-%20spinel kompozisyonunun iş enerjisi değeri, katkısız MgO'in 3 katından fazladır (Şekil 11.26). Katkı içermeyen MgO büyük ölçüde tane-içi kırılmaya sahiptir. Spinel içeren malzemeler ise tane-içi kırılmayla birlikte taneler-arası kırılma da göstermektedir. Ancak yüksek spinel içeren malzemelerde kırılma karakterinin baskın olarak taneler-arası olduğu tespit edilmiştir (Şekil 11.22).

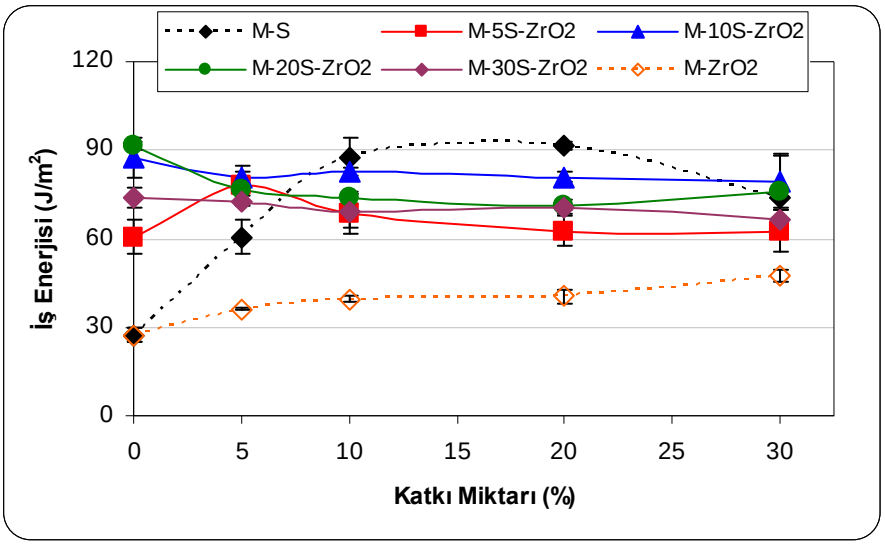
MgO-ZrO_2 bileşenleriyle hazırlanan malzemelerin iş enerjisi değerleri artan katkı miktarıyla sürekli yükselmektedir. Ancak ZrO_2 ilavesinin etkisi spinel kadar yüksek değildir. Kullanılan ZrO_2 tozunun tane boyutunun çok küçük olması nedeniyle, ısıl genleşme katsayısı farkından dolayı oluşan mikroçatlaklar çok daha sınırlı kalmakta ve birbirine bağlanmanın sınırlı seviyede gerçekleştiği düşünülmektedir.

MgO-spinel-zirkon refrakterlerde %5 katkı ilavesinin haricindeki tüm malzemelerin iş enerjisi değerleri MgO-spinel kompozit malzemelerin iş enerjisi değerlerinden küçüktür ve artan zirkon miktarıyla azalmaktadır. Katkı olarak spinel kullanılmasıyla zirkon kullanılması arasındaki fark: (i) spinel, mikroçatlak oluşumuyla tane sınırlarını zayıflatırken, (ii) zirkon ise forsterit oluşumu sonucu tane sınırlarını kuvvetlendirmektedir. Mekanik gerilme sonucu oluşan çatlak, zayıf olan tane sınırlarını takip etmekte, bunun sonucunda da taneler-arası kırılma meydana gelmekte ve malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan enerji miktarı MgO-spinel refrakterlerde yükselmektedir.



Şekil 11.26. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

MgO-spinel-ZrO_2 sisteminde ZrO_2 ilavesinin iş enerjisi üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiş olup, MgO-spinel-zirkon kompozisyonlarına benzer eğilim göstermiştir (Şekil 11.27).



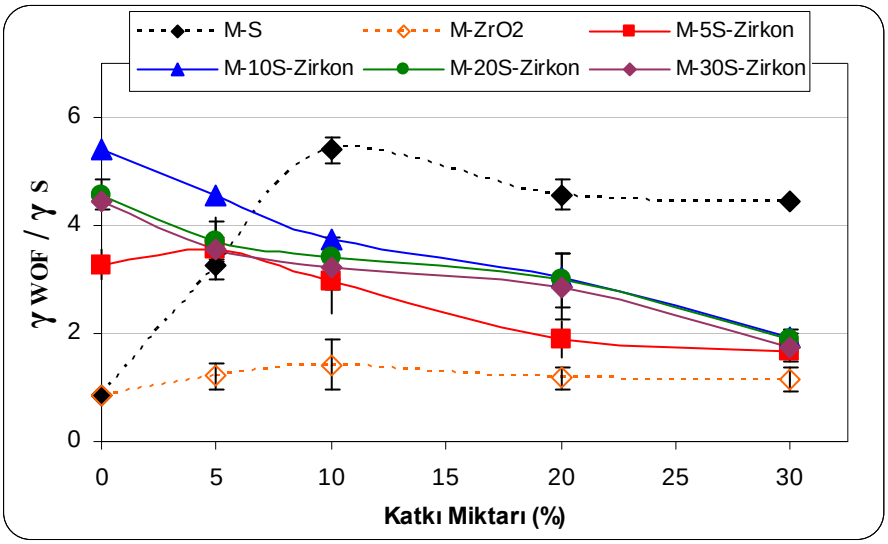
Şekil 11.27. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Kullanılan katkı malzemelerinin MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerleri üzerine etkileri karşılaştırıldığında; SiO_2 içeriğinin matris faz tanelerini birbirine bağlayan forsteriti oluşturması nedeniyle zirkon ilavesi iş enerjisi değerlerini düşürmekte, ancak farklı oranlarda ZrO_2 ilavelerinin iş enerjisi değerlerini değiştirmediği ve artan katkı miktarıyla genelde sabit değerler elde edildiği tespit edilmiştir.

11.1.10. γ_{WOF}/γ_S

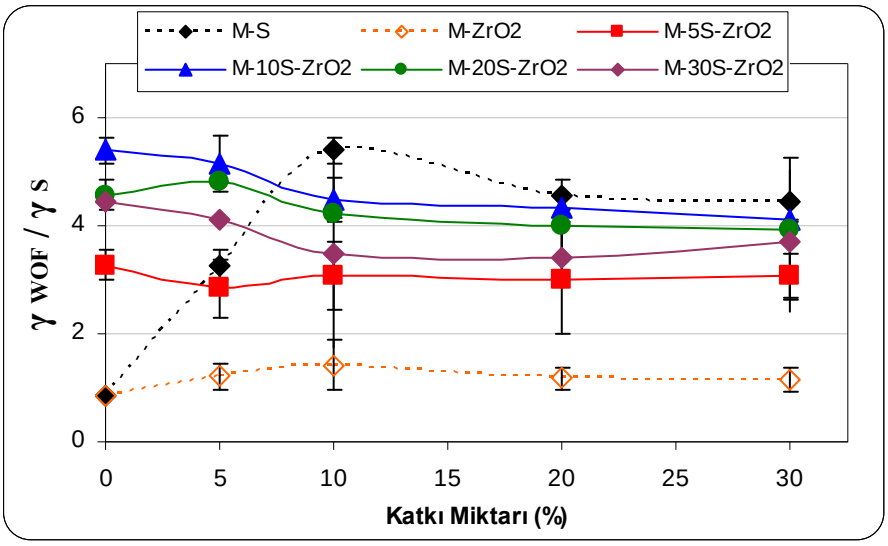
Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [13,37,85]. Yapılan çalışmalarda MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerde en yüksek γ_{WOF}/γ_s oranına %10 spinel ilavesiyle ulaşılmıştır (Şekil 11.28). Spinel miktarının artması ile (>%10) bu değer azalmaya başlamıştır. MgO-spinel kompozit malzemeler için çatlak ilerlemesi çatlak başlamasına oranla daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı, MgO-spinel malzemeler saf MgO gibi ani kırılma göstermezler [13,14].

MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerde artan zirkon miktarıyla γ_{WOF}/γ_s değerleri azalmaktadır. Zirkon ilavesi ile forsterit fazının oluşması sonucunda, matris ile takviye fazları birbirine bağlanmakta ve bu iki bileşen arasındaki bağ kuvvetlenmektedir. Buna bağlı olarak malzeme içindeki gerilimler belirli bir yol izlememekte ve katastropik kırılma (mukavemet değerinin kritik sıcaklıkta aniden azalması) ile birlikte kırılma yüzey enerjisi artmaktadır.



Şekil 11.28. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranlarının katkı miktarına göre değişimi

ZrO_2 ilavesi ile üretilen MgO-spinel-ZrO_2 malzemelerin γ_{WOF}/γ_s oranları, katkı miktarından daha az etkilenmektedir (Şekil 11.29). Bu sonuç da MgO-spinel-zirkon refrakterlerde forsterit fazı oluşumunun γ_{WOF}/γ_s üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 11.29. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranlarının katkı miktarına göre değişimi

11.1.11. R parametresi

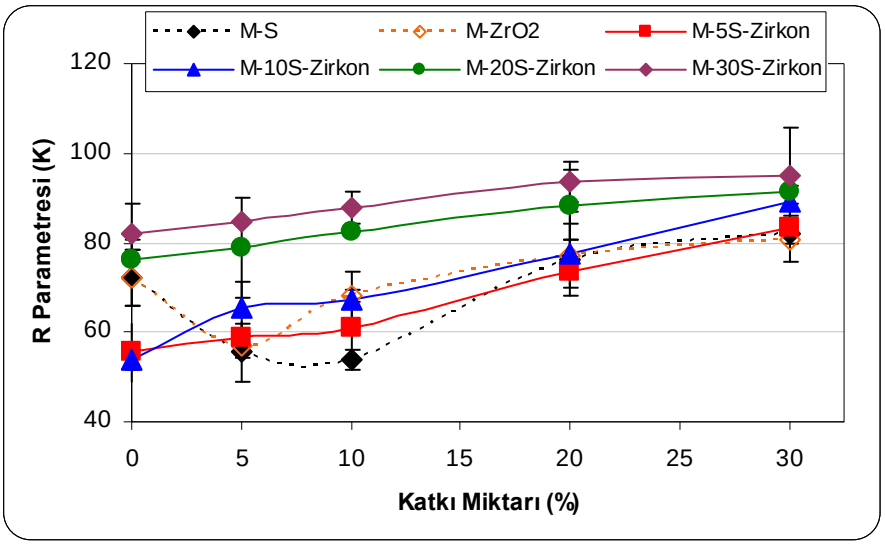
R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. Başka bir deyişle; R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir [86]. 10.14 eşitliğinden hesaplanmaktadır ve en önemli parametre $\frac{\sigma}{E}$ oranıdır. R parametresi malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermektedir [14]. Genel olarak yoğunluğu yüksek malzemeler için mikroçatlak oluşumunun mukavemet üzerine etkisi, elastik modül üzerine etkisinden daha fazladır. Bu durumda R parametresi yükselir [72].

R ısıl şok parametresi değerleri incelendiğinde (Şekil 11.30); MgO-spinel kompozit malzemelerin %10 spinel ilavesine kadar R ısıl şok parametresi değerinin saf MgO malzemeye göre daha düşük olduğu, artan spinel ilavesi (>%10) ile birlikte MgO-spinel kompozit malzemelerin R parametresi değerlerinin artmaya başladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Spinel ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin R parametresi değeri, %10 spinel ilavesinde ~%25 azalırken, M-%30S malzemesinin R parametresi değeri saf MgO' e göre ~%15 daha yüksektir. Spinel ilavesi ile mukavemet %20 spinel içeriğine kadar hızlı bir şekilde azaldıktan sonra, daha yüksek spinel ilavelerinde hemen hemen sabitlenmektedir. Elastik modül ise genel olarak spinel içeriğine bağlı olarak azalmaktadır (Şekil 11.14). R parametresi değerlerinin ilk önce azalıp daha sonra yükselmesi, düşük spinel içeriklerinde mukavemetin; yüksek spinel içeriklerinde ise elastik modülün daha etkin olduğunu göstermektedir. Isıl genleşme katsayısı farkının neden olduğu mikroçatlak oluşumunun spinel miktarına bağlı olarak mukavemet ve elastik modülü farklı şekillerde etkilediği açıktır. Bu sonuçlara bağlı olarak yüksek spinel içeren malzemelerin çatlak başlangıcına karşı daha yüksek dirence sahip olduğu görülmektedir.

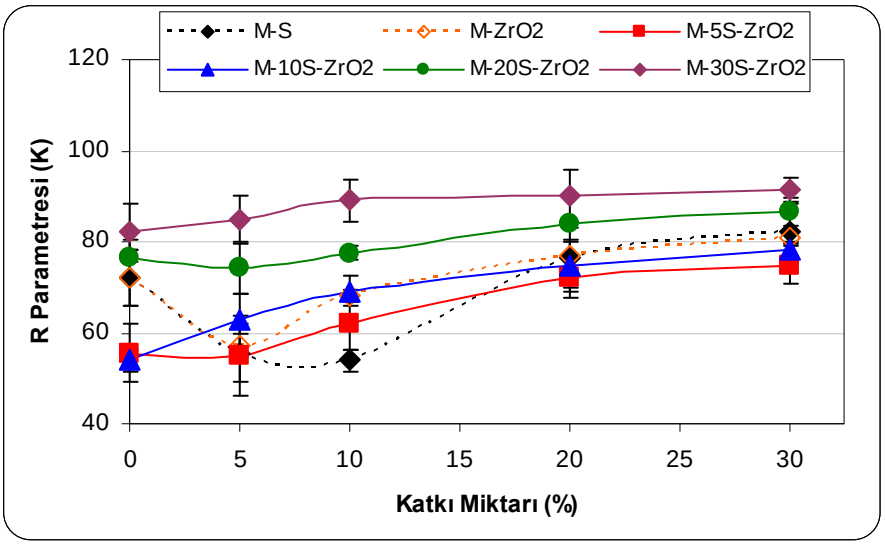
MgO-ZrO_2 kompozit malzemelerin R parametresi değerleri, MgO-spinel malzemelerin davranışına benzemektedir. R parametresi değerleri %5ZrO_2 ilavesi ile minimum seviyeye ulaşmış olup, >%10 ZrO_2 ilavelerinde ise tekrar yükselme eğilimi göstermektedir. Düşük oranlarda ZrO_2 kullanarak üretilen kompozit malzemelerin mukavemetteki azalma oranları, elastik modüldeki azalmadan çok daha fazladır (Şekil 11.14).

R ısıl şok parametresi değerleri sonuçları incelendiğinde (Şekil 11.30); farklı oranlarda Zirkon içeren kompozitlerde R ısıl şok parametresi değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemenin R değerlerinden yüksektir ve artan zirkon miktarıyla yükselmektedir. En yüksek R ısıl şok parametresi değerlerine M-%30S-%30Zirkon malzemesi ile ulaşılmış olup, MgO-spinel malzemeler ile karşılaştırıldığında ~1,5-2 kat arası artış gözlenmiştir. MgO-spinel sistemlerinin tümüne zirkon ilave edilmesiyle genel olarak R parametresi değerleri artmaktadır. Bununla birlikte spinel içeriğinin de büyük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Zirkonun ilave olarak kullanıldığı kompozit malzemeler için, zirkonun ~1500 °C'de ZrO_2 ve SiO_2'ya ayrışması nedeniyle açığa çıkan SiO_2'nın MgO ile birleşerek forsterit ($2MgO.SiO_2$) fazını oluşturmasının sonucunda MgO taneleri arasındaki bağlanma ve buna bağlı olarak da çatlak başlangıcına karşı direnç artmaktadır.



Şekil 11.30. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Farklı oranlarda ZrO_2 içeren kompozit malzemelerin R ısıl şok parametresi değerleri (Şekil 11.31), MgO-spinel malzemelerin R ısıl şok parametresi değerlerinden genel olarak yüksek iken; %5 ve %10 spinel içeren kompozitlerin ≥%20 oranlarında ZrO_2 ilavesi ile R değerlerinin MgO-%20 spinel ve MgO-%30spinel malzemelerinden daha düşük değerlerde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. En yüksek R ısıl şok parametresi değerine M-%30S-%30ZrO_2 kompozit malzemesinde ulaşılmıştır. Düşük spinel (%5 ve %10) içeren sistemler için artan ZrO_2 miktarıyla R parametresi de sürekli artarken, ZrO_2 kullanımı yüksek spinel içeren sistemler için daha az etkindir. %20 spinel miktarına kadar mikroçatlak oluşumu ve birbirine bağlanması tamamlanmadığı için, ilave edilen ZrO_2 mukavemeti ve elastik modülü düşürmektedir. Artan katkı ilavesiyle elastik modüldeki azalma, mukavemete göre daha fazla olduğu için R parametresi artmaktadır. Bununla birlikte ZrO_2'nın kullanıldığı sistemlerde tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak mukavemette az da olsa bir yükselme gözlenmektedir.



Şekil 11.31. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin R ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

11.1.12. R''' parametresi

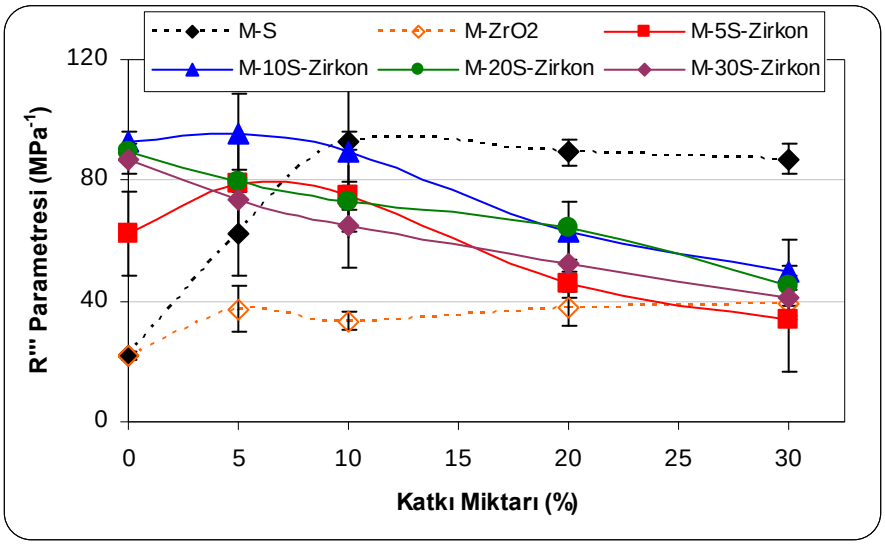
R''' parametresi çatlağın ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir ve 10.15 eşitliğinden hesaplanmaktadır. R''' parametresi kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olup, çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R''' değerleri malzemenin ısıl şok direncindeki artışı göstermektedir [14,72,86].

MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerleri, saf MgO malzemeye göre yüksek olup %10 spinel ilavesi ile R''' parametresi maksimum değere ulaşmıştır. M-%10S kompozit malzemesi saf MgO'e göre çatlağın ilerlemesine karşı ~4,5 kat daha yüksek direnç göstermektedir (Şekil 11.32).

Spinel ilavesi ile MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' parametresi değerlerinde meydana gelen değişimlerin nedeni, katkı miktarına bağlı olarak mukavemet ve elastik modülün farklı etkilenmesidir (Şekil 11.14).

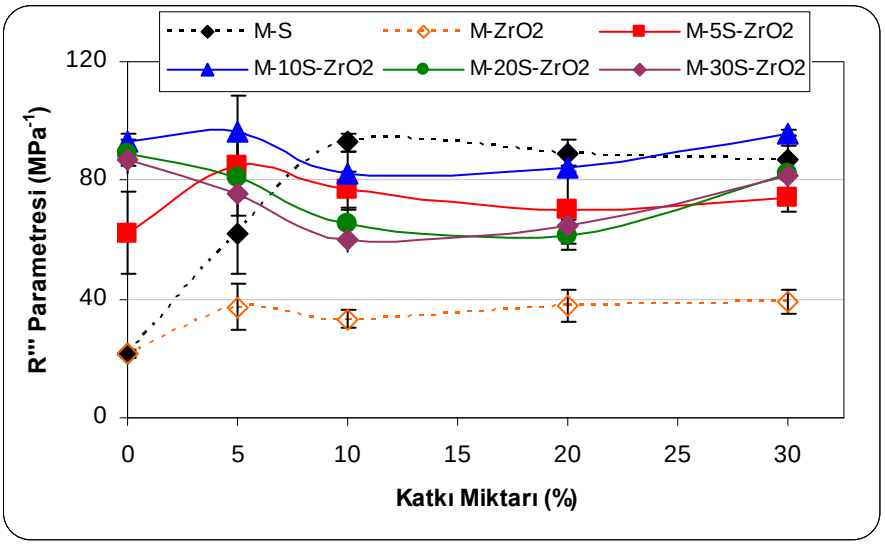
MgO-ZrO_2 malzemelerin R''' parametresi değerleri, kullanılan katkı miktarından, katkı olarak spinelin kullanıldığı malzemeler kadar etkilenmemektedir. MgO'e >%5ZrO_2 ilavesiyle R''' değerleri genel olarak artan ZrO_2 miktarıyla değişmeyip kararlı ve sabit bir eğilim göstermektedir. Örneğin: M-%5ZrO_2 kompozisyonunun R''' değerinin katkısız MgO'e göre ~%75 oranında arttığı hesaplanmış olsa da, genelde bu değer MgO-spinel malzemelerin R''' parametresi değerlerinin ancak 1/3'ü kadardır.

MgO-spinel-zirkon sisteminde genel olarak artan zirkon miktarıyla R''' ısıl şok parametresi değeri azalmaktadır. En yüksek R''' ısıl şok parametresi değerine M-%10S-%5Zirkon malzemesinde ulaşılmıştır. Zirkonun katkı olarak kullanıldığı malzemelerin R''' değerleri, düşük (%5) zirkon içeriklerinde MgO-spinel sisteminden yüksekken, daha fazla zirkonun kullanıldığı kompozisyonlarda ise azalarak MgO-spinel sisteminden düşük değerlere ulaşmaktadır. Zirkonun ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2'nın matris fazı oluşturan MgO ile reaksiyonu sonucunda oluşan forsterit fazı, katkı malzemeleri ile ana yapıyı oluşturan büyük taneler arasında bir bağ oluşumuna neden olmaktadır. Buna bağlı olarak da artan katkı miktarıyla birlikte kırılma davranışı değişmekte ve malzemenin çatlak ilerlemesine karşı direnci azalmaktadır.



Şekil 11.32. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

M-S-ZrO_2 kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametre değerleri, standart sapmalar dahilinde artan ZrO_2 miktarıyla hemen hemen doğrusal bir davranış göstermektedir. %5 ZrO_2 içeren MgO-spinel-ZrO_2 kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerleri, M-%5Spinel refrakter malzemelerden daha yüksektir. %10 ve üzeri oranlarda ZrO_2 ilaveli kompozitlerde ise R'''değerleri MgO-spinel refrakterlerin R''' değerlerinden daha düşüktür (M-%10S-%30ZrO_2 malzemesi hariç). En yüksek R''' ısıl şok parametresi değerine M-%10S-%5ZrO_2 kompozitte ulaşılmıştır (Şekil 11.33).



Şekil 11.33. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

MgO-spinel-zirkon ve MgO-spinel-ZrO_2 ile hazırlanan malzemelerin elastik modülleri ile mukavemet sonuçları benzer davranış göstermektedir (Şekil 11.15 a-b).

M-S-Zirkon ile üretilen malzemelerin tamamında elastik modüldeki artma oranı, mukavemette meydana gelen artma oranından daha düşüktür (Şekil 11.8, 11.12, 11.15-a) ve artan zirkon miktarıyla mukavemet-elastik modül arasındaki oran sürekli yükselmektedir. R''' parametresi mukavemetin karesiyle ters orantılı olduğu için, M-S-zirkon malzemelerin R''' parametresi sürekli azalmaktadır.

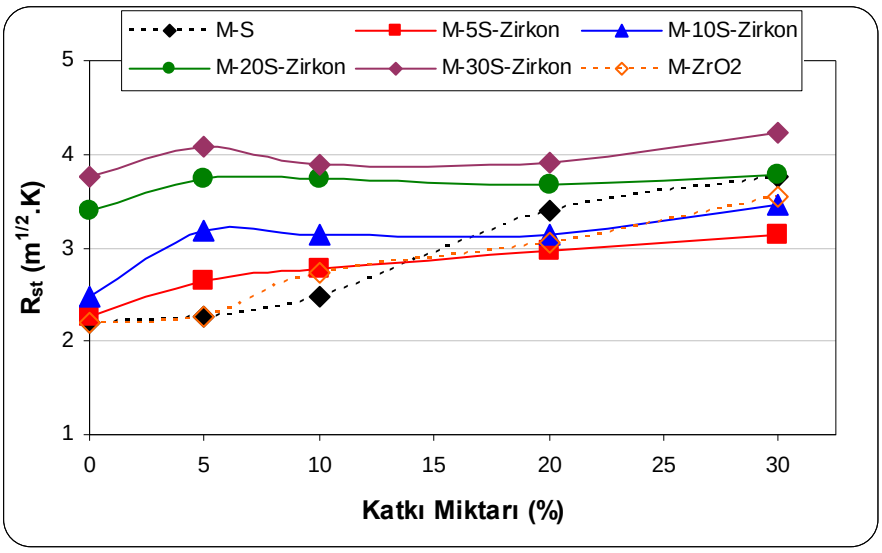
Bununla birlikte, MgO-Spinel-ZrO_2 sisteminde, mukavemet ve elastik modül arasındaki oran, katkı olarak zirkonun kullanıldığı numunelerdeki kadar yüksek değildir. Ayrıca zirkon katkısı ile hazırlanan malzemelerin mukavemet ve elastik modül oranları artan katkı miktarıyla sürekli artarken, katkı olarak ZrO_2'nın kullanıldığı malzemeler için %10 katkıdan itibaren azalmaya başlamaktadır (Şekil 11.8, 11.9, 11.12, 11.13, 11.15). Bunlara ilave olarak; örneğin: M-%10S-ZrO_2 kompozisyonlarının R''' değerlerinin M-S malzemelere çok yakın veya daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

11.1.13. R_{st} parametresi

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır [86]. Başka bir ifade ile ısı akışına dik yönde çatlak içeren bünyelerde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. R_{st} parametresi ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır [86].

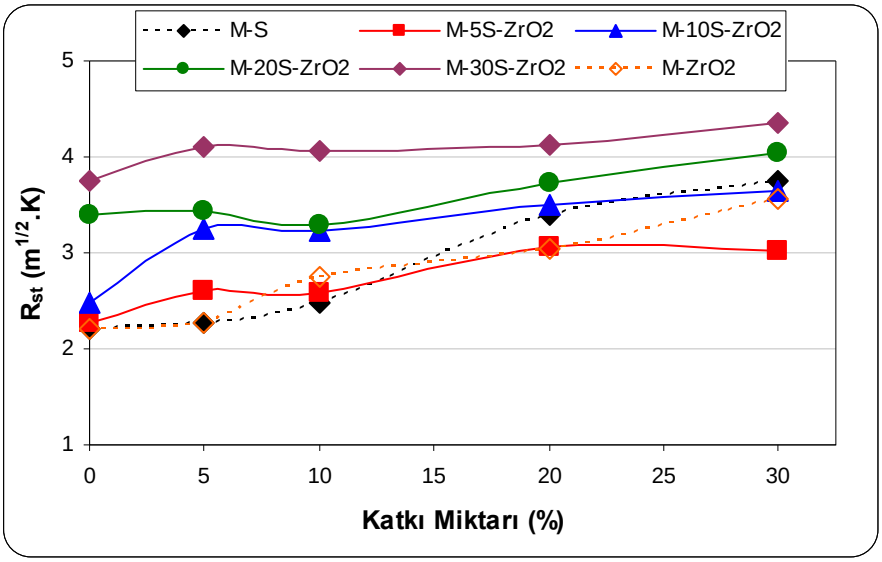
MgO-spinel malzemelerin R_{st} ısıl şok değerleri, R ısıl şok değerleri ile benzer eğilimdedir. MgO-spinel refrakterlerin R_{st} değerleri incelendiğinde; %10 spinel ilavesine kadar azalma tespit edilmiş olup, %10 üzerindeki spinel ilavelerinde ise önemli derecede artış gözlenmiştir (Şekil 11.34).

MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin R_{st} değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel malzemelerinkinden oldukça yüksektir (Şekil 11.34).



Şekil 11.34. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Benzer şekilde; M-S'e ZrO_2 ilavesi R_{st} değerlerini arttırmış olup, MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin R_{st} değerlerinin genel olarak, katkısız MgO-spinel malzemenin R_{st} değerlerinden önemli ölçüde yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 11.35).



Şekil 11.35. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

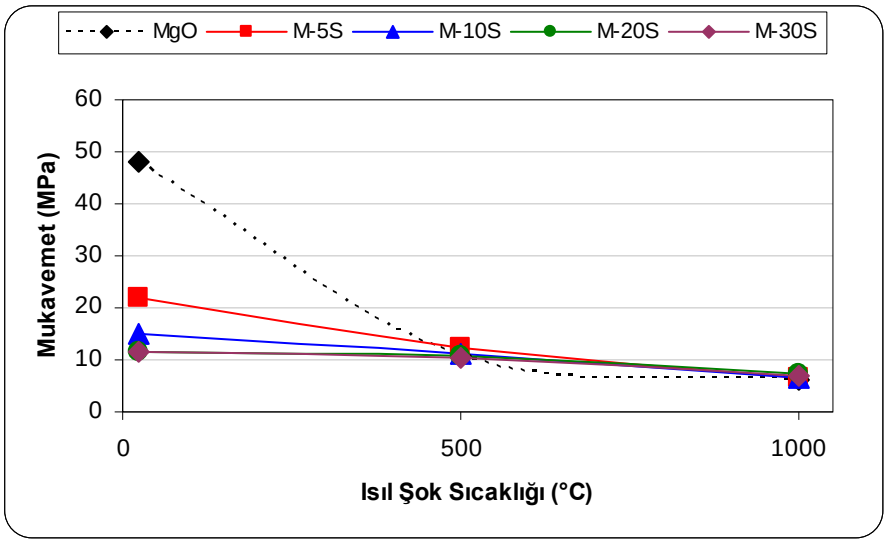
11.1.14. Isıl şok

MgO ve MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 11.36-11.38).

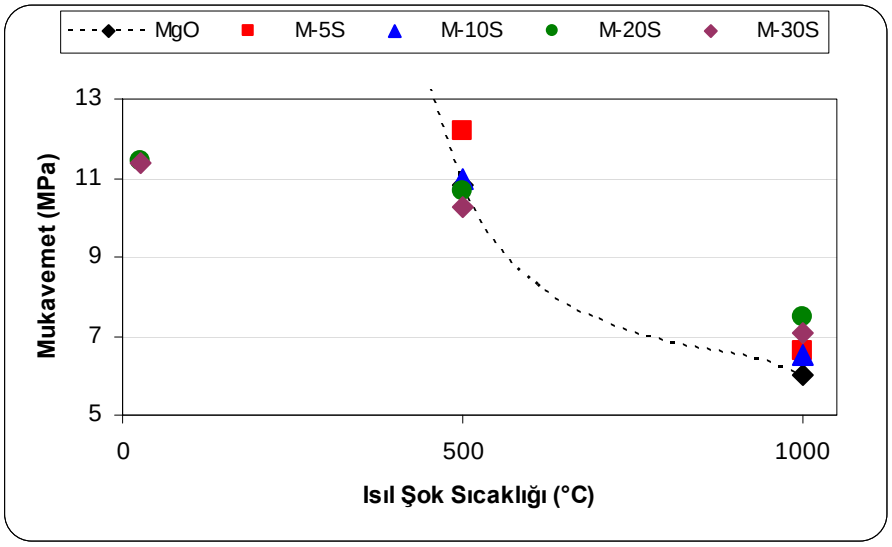
Isıl şok sıcaklığına bağlı olarak, MgO'in mukavemet değerlerinde önemli ölçüde azalma (~%88) gözlenmesine rağmen, MgO-spinel refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalma MgO'e göre çok daha sınırlıdır. Isıl şok testi 1000 °C'de yapılan refrakter malzemeler incelendiğinde; MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok direnci katkısız saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek mukavemet değerine sahiptir ve dolayısıyla yüksek ısıl şok direnci göstermektedirler (Şekil 11.36). MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (α_{MgO} = 13,0 x 10^{-6} $°C^{-1}$, α_{Spinel} = 7.6 x 10^{-6} $°C^{-1}$) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde

bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. MgO'in ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerindeki ani azalma; spinel takviye fazının olmamasından kaynaklanmakta olup: çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların bir ağ şeklinde birbirine bağlanamamasından dolayı, ısıl şok sonrası MgO malzemede oluşan büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli derecede artması ile açıklanabilmektedir.

Başlangıç mukavemeti daha düşük olan MgO-spinel kompozit refrakterlerde; MgO' ten farklı olarak büyük miktarda azalma gözlenmemiştir. Bu durumun, önceden mevcut olan çatlaklar ile ısıl şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO'e göre çok küçük ve sınırlı sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir ifade ile, ısıl şok sonrası oluşan çatlakların spinel takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının artmasına yol açmış olup, belirtilen bu nedenlerden dolayı ve ısıl şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel malzemelerde çok kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısıl şoka maruz kalan MgO-spinel kompozit refrakterlerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 11.36).



(a)



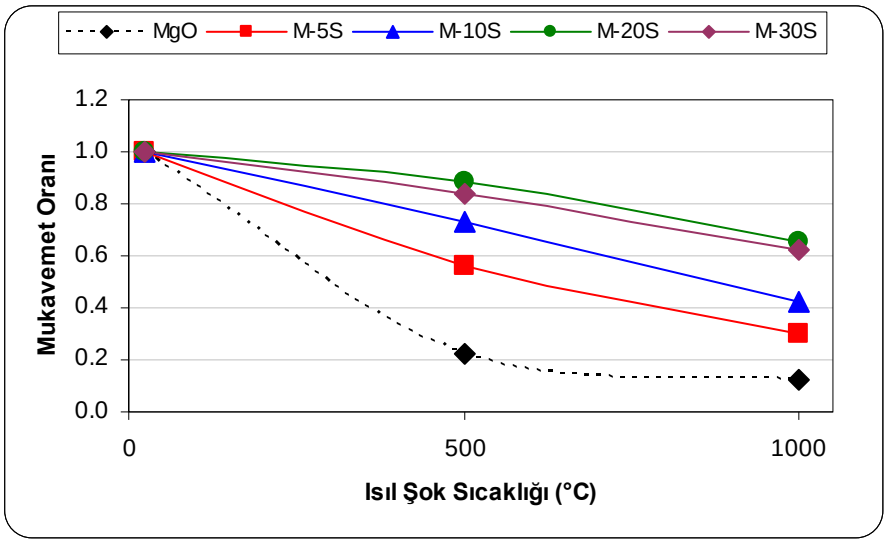
(b)

Şekil 11.36. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri: (a) genel (b) 1000 °C'deki değerler

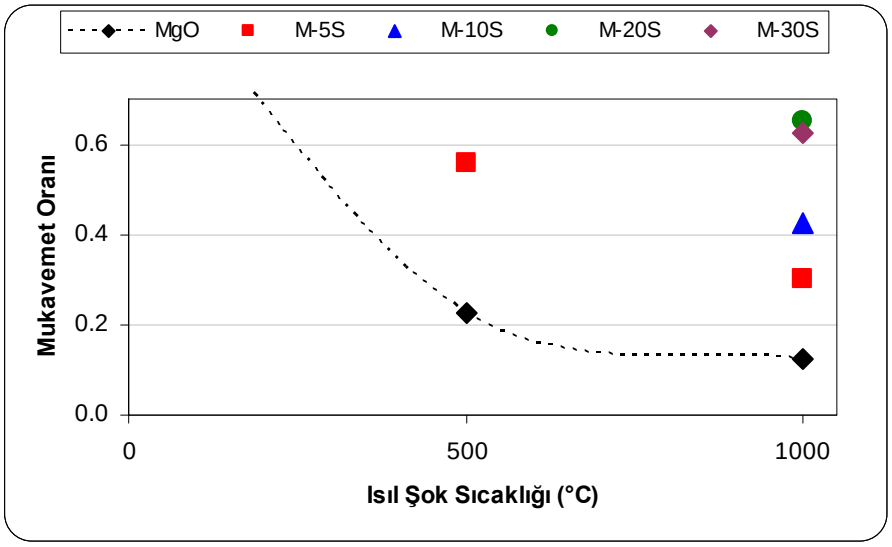
Isıl şok direnci tespit etmekte kullanılan yaygın metotlardan birisi de, malzeme ısıl şoka maruz kaldıktan sonra kaybedilen veya korunan mukavemet değerlerinin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmesidir. Bu da "mukavemet oranı" olarak tanımlanmaktadır. Mukavemet oranı; ısıl şok sonrası elde edilen mukavemet değerlerinin, ısıl şok öncesi başlangıç değerlerine bölünmesiyle ifade edilmektedir [9,14,15].

MgO ile MgO-spinel malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde 500 °C'de ısıl şok testi yapılan saf MgO malzemede korunan mukavemet oranı değeri %20 iken; MgO-spinel kompozit malzemelerde korunan mukavemet değerleri yaklaşık olarak %55'in üzerinde olup, %90 oranına ulaşmaktadır. M-%20Spinel kompozisyonunun mukavemet oranı değeri maksimum seviyededir.

1000 °C'de ısıl şok testi yapılan saf MgO malzemenin korunan mukavemet oranı değeri yaklaşık %10 olarak tespit edilmiştir. MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler ise 1000 °C ısıl şok sıcaklığında mukavemet değerlerinin yaklaşık olarak %30'u ile %70'ini muhafaza edebilmektedir ve M-%20S refrakter malzemede muhafaza edilen mukavemet oranı maksimum (~%70) seviyeye ulaşmıştır (Şekil 11.37).



(a)



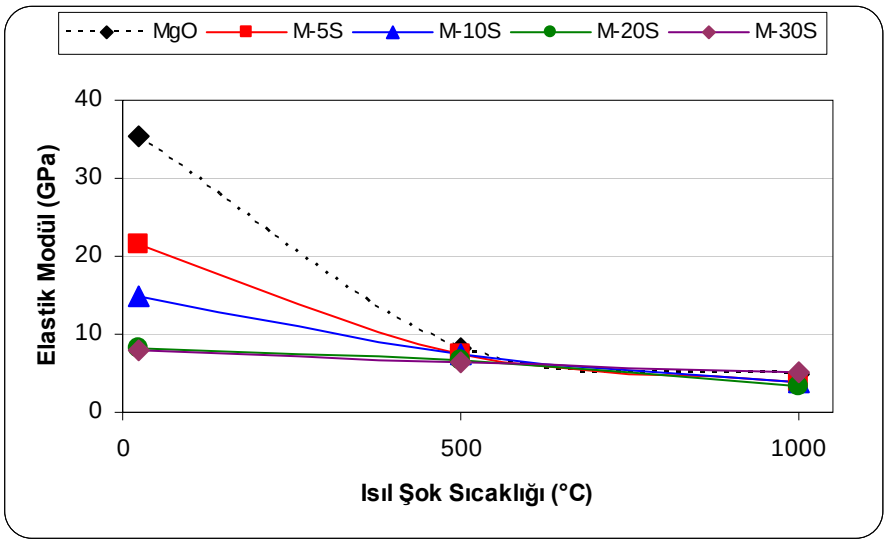
(b)

Şekil 11.37. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler

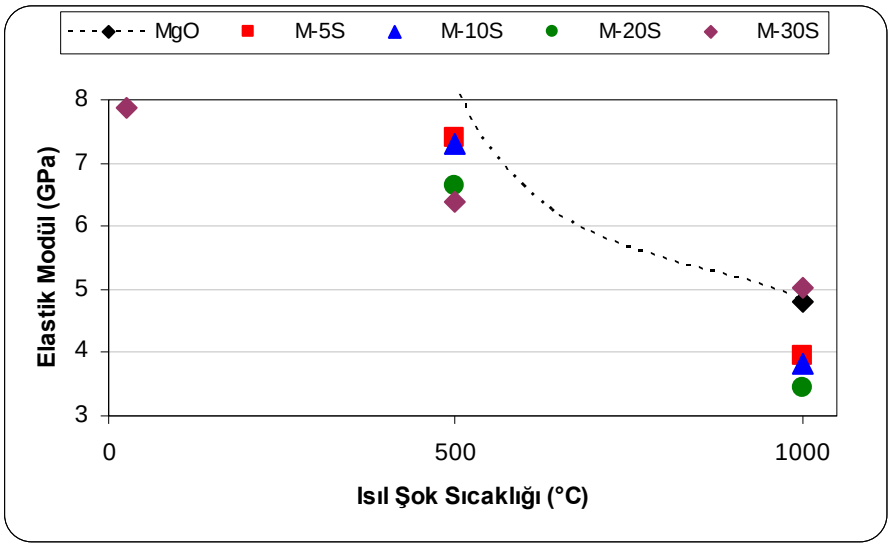
Elastik modül değerleri MgO ve MgO-spinel kompozit malzemelerde artan ısıl şok sıcaklıkları ile azalma göstermiştir (Şekil 11.38). Bu azalma, büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli ölçüde artması ve birbirine bağlanmasından dolayı, saf MgO malzemede belirgin bir şekildedir. Fakat, diğer MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde ısıl şokların neden olduğu

çatlakların ilerlemesi çok küçük seviyede kaldığından dolayı, elastik modül değerlerinde daha kararlı ve daha yavaş bir azalma gözlenmiştir.

MgO'e ilave edilen spinel miktarının artmasıyla ısıl şok sonrası oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak tane sınırları etrafında ilerlemesi gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanın artmasına ve dolayısıyla da yüksek iş enerjisi değerlerinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu nedenle de kompozit refrakter malzemelerin elastik modül değerlerinde, MgO gibi ani bir düşüş değil, uygulanan yüke bağlı olarak çatlağın ilerlemesiyle eğrilerin gerilme değerlerinde çok daha yavaş bir azalma ve deformasyonun önemli derecede artmasıyla daha kararlı çatlak ilerlemesi görülmüş olup, yüksek ısıl şok direnci değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır [9].



(a)



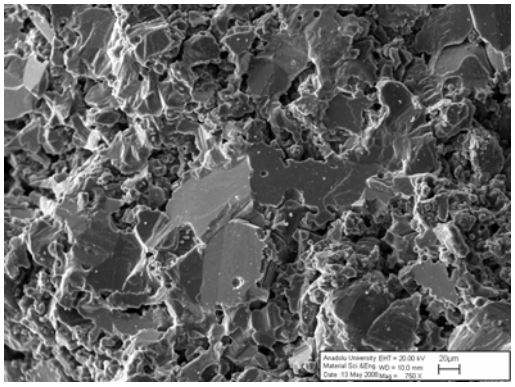
(b)

Şekil 11.38. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler

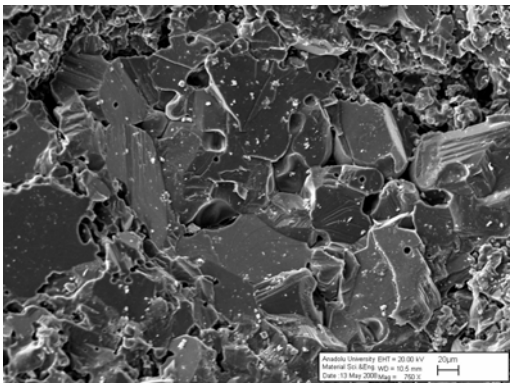
Spinel içermeyen MgO refrakter malzemede kırılma tipinin baskın olarak tane-içi kırılma olduğu tespit edilmiştir. Yüksek ısıl genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000 °C'den ısıl şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin %82'sini kaybederek, mukavemet değerlerinde artan ısıl şok sıcaklığı ile ani düşüş göstererek kırılmaya uğramaktadır. Isıl şoka bağlı olarak malzeme içinde oluşan gerilimler herhangi bir engelle karşılaşmadan tane-içi kırılmaya neden olmaktadır (Şekil 11.39).

MgO-Spinel malzemelerde ise, artan spinel miktarıyla kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir. MgO'e ilave edilen %20 spinel içeriğine kadar yapıda tane-içi kırılma önemli ölçüde azalmakta olup, taneler-arası kırılma tipinin baskınlığı artmaktadır ve %30 spinel ilavesiyle yapıda tamamıyla taneler-arası kırılma tipi gözlenmektedir (Şekil 11.39-a-e). Malzemelerin üretilmesi sırasında MgO ile spinelin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle mikroçatlaklar oluşmaktadır. Isıl şok esnasında oluşan mikroçatlaklar küçülen MgO kristal taneleri arasında ilerleyerek taneler-arası kırılmaya yol açmaktadırlar.

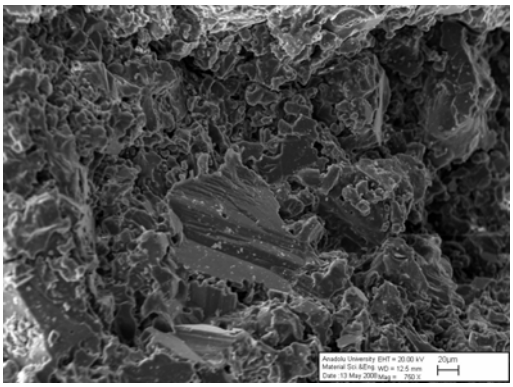
MgO'e spinel ilave edilmesiyle; tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alanın artmasına ve MgO ile karşılaştırıldığında MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde çok daha yüksek γ_{WOF} enerjisi değerlerine yol açmakta olup, yüksek ısıl şok direnci verileriyle bütünleşmektedir (Şekil 11.26, 11.36, 11.37,11.39).



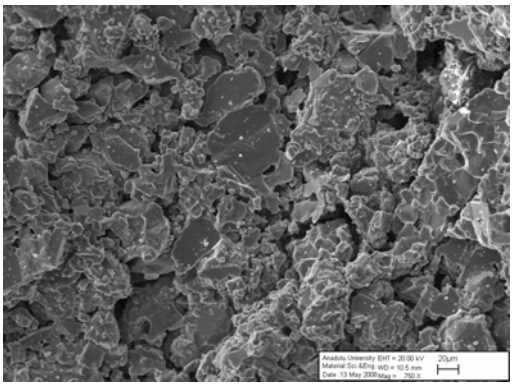
(a)



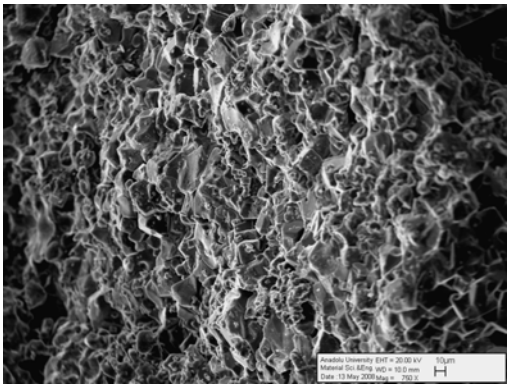
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 11.39. Laboratuar şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan MgO-Spinel refrakter malzemelerin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel

Genel olarak ısıl şok testleri sonuçları $\gamma_{WOF}/\gamma s$ oranları ve ısıl stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verileri, kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum

elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkı olarak tanımlanan ve ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi verileri ısıl şok testleri verilerini doğrulamaktadır. MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin $\gamma_{WOF}/\gamma s$ oranları ve ısıl şok stres/şok parametreleri değerleri; saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, artan spinel ilavesi ile yüksek değerlere ulaşmış; elde edilen ısıl şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $\gamma_{WOF}/\gamma s$ oranı ve R, R''', R_{st} parametreleri, malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

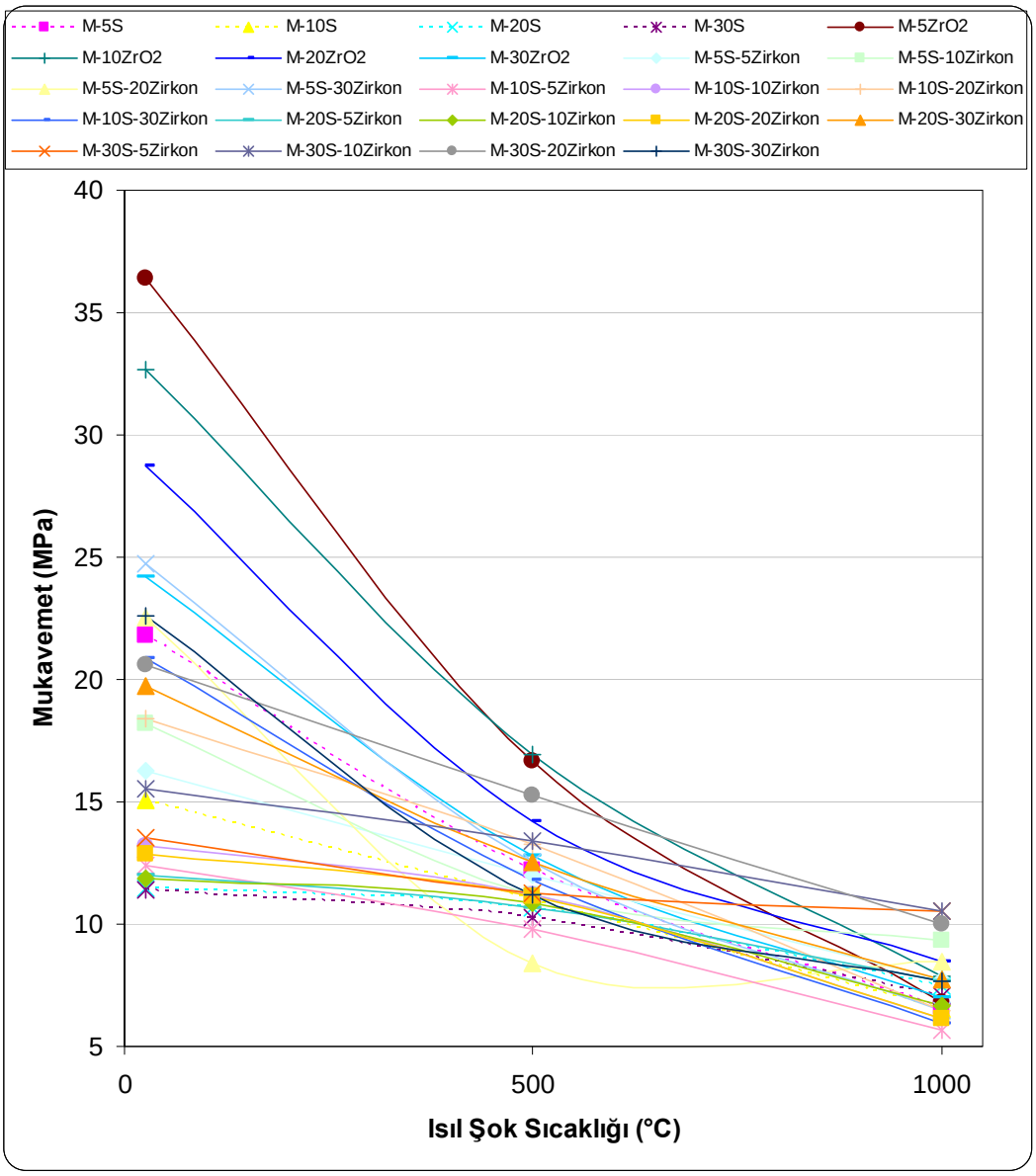
Saf MgO malzeme ani kırılma gösterirken, MgO-spinel kompozit refrakterlerde kırılma daha zor ve geç olarak gerçekleşmekte olup, çatlağın ilerlemesine karşı direnç çok daha yüksektir. Çatlak zor ilerlerse malzeme kolay kırılmaz ve servis ömrü uzun olur. Spinel içeren MgO-spinel kompozitin servis ömrü saf MgO malzemeye göre daha fazladır.

MgO-Spinel kompozit malzemeye değişen oranlarda Zirkon ilavesi sonucu üretilen kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 11.40-11.42) (bkz. Ek 1-3).

Artan ısıl şok sıcaklıklarına bağlı olarak mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000 °C ısıl şok sıcaklığında tüm malzemelerin genel olarak, saf MgO ve MgO-spinel malzemelerinden daha yüksek mukavemet, elastik modüle ve mukavemet oranlarına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 11.40-11.42). MgO-spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve ayrışma reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ZrO_2'nın ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (α_{MgO} = 13,0 x 10^{-6} $°C^{-1}$, α_{Spinel} = 7.6 x 10^{-6} $°C^{-1}$, α_{ZrO2} = 5.0 x 10^{-6} $°C^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isıl şok sonrası oluşan çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı ısıl şok sonrası oluşan

çatlakların MgO-spinel-Zirkon malzemelerde kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısıl şoka maruz kalan MgO-%30S-%5Zirkon kompozit refrakter malzemenin mukavemet değerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir

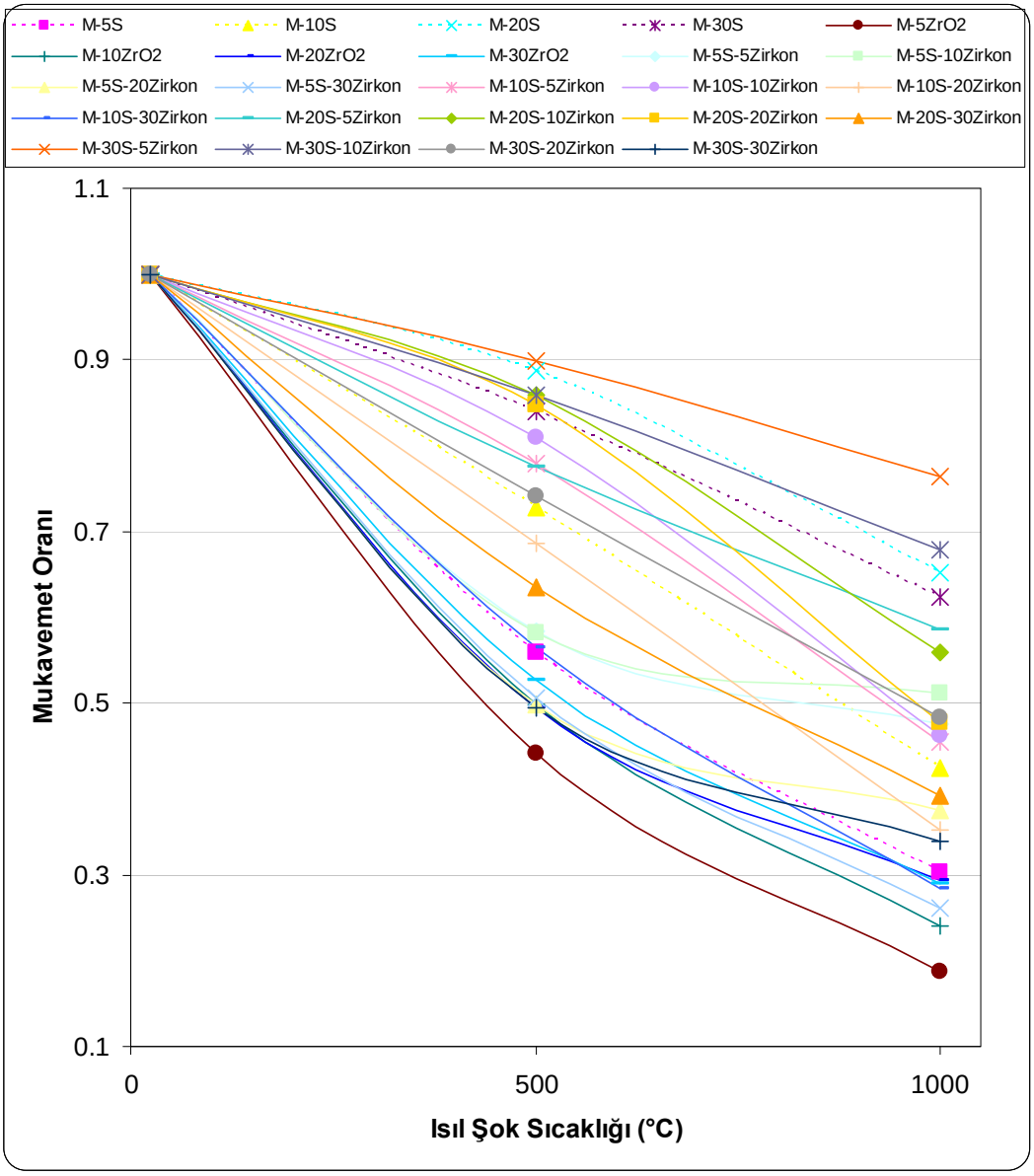
500 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda Zirkon ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%30S-%20Zirkon, 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda Zirkon ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden M-%30S-%5Zirkon, en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme olarak belirlenmiştir (bkz. Ek 1).



Şekil 11.40. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri

Farklı oranlarda Zirkon içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 11.41) (bkz. Ek 2); 500 °C'de saf MgO'in, katkılı üretilen diğer tüm kompozit malzemelerden daha fazla mukavemet kaybına sahip olduğu gözlenmiştir. MgO-Spinel sisteminde üretilen malzemelerin ise düşük spinel içeren sistemlerde mukavemet oranı düşükken, yüksek spinel içeren sistemlerde M-%30S-%20Zirkon seviyesine yükseldiği gözlenmiştir. 1000°C'de de benzer sonuçlar elde edilmiştir 1000 °C'de en yüksek

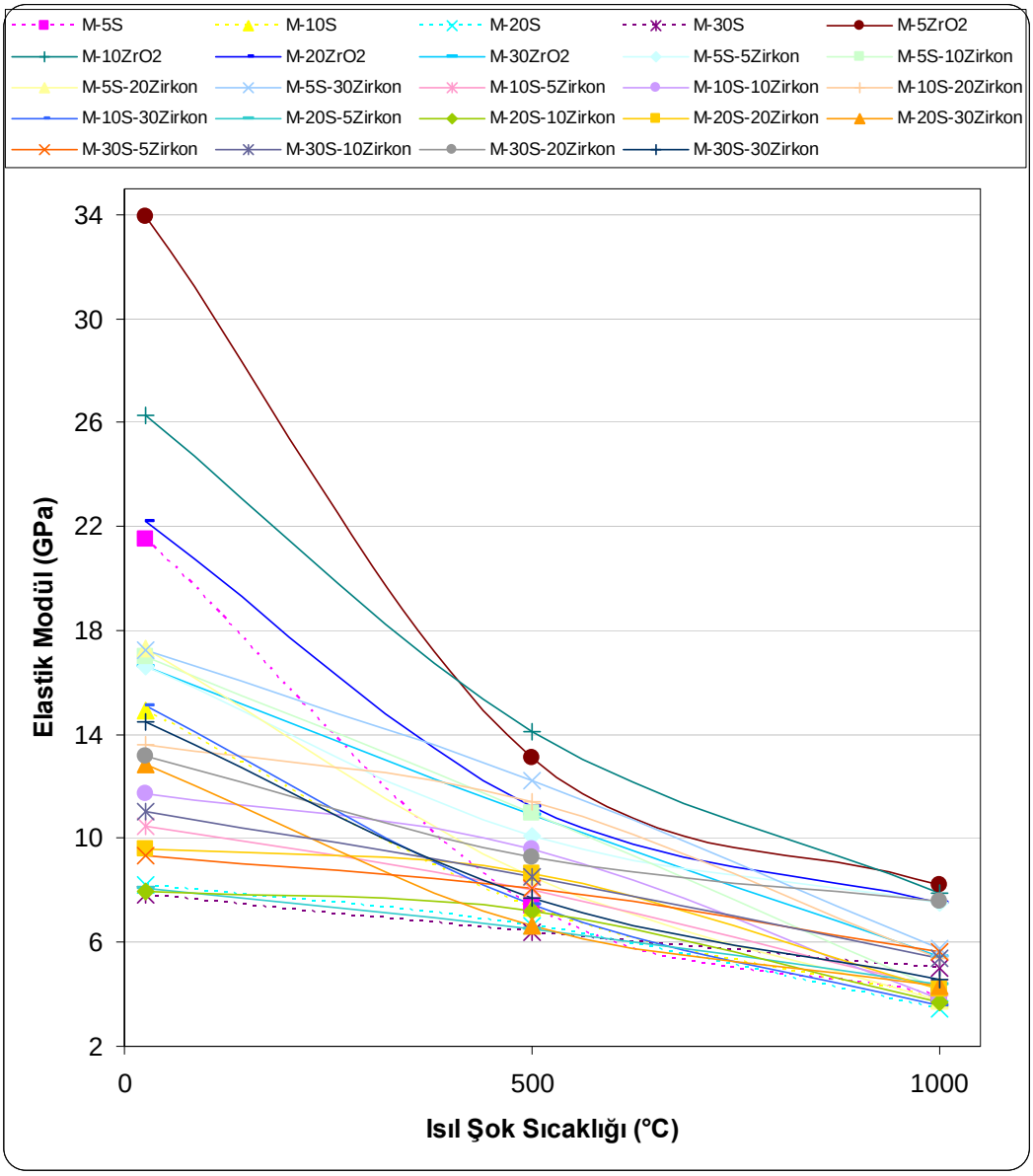
mukavemet oranı M-%30S-%5Zirkon malzemesinde ~%75 olarak belirlenmiştir (bkz. Ek 2).



Şekil 11.41. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri

500 °C' de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda Zirkon ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%5S-%30Zirkon olarak belirlenirken, 1000 °C'de

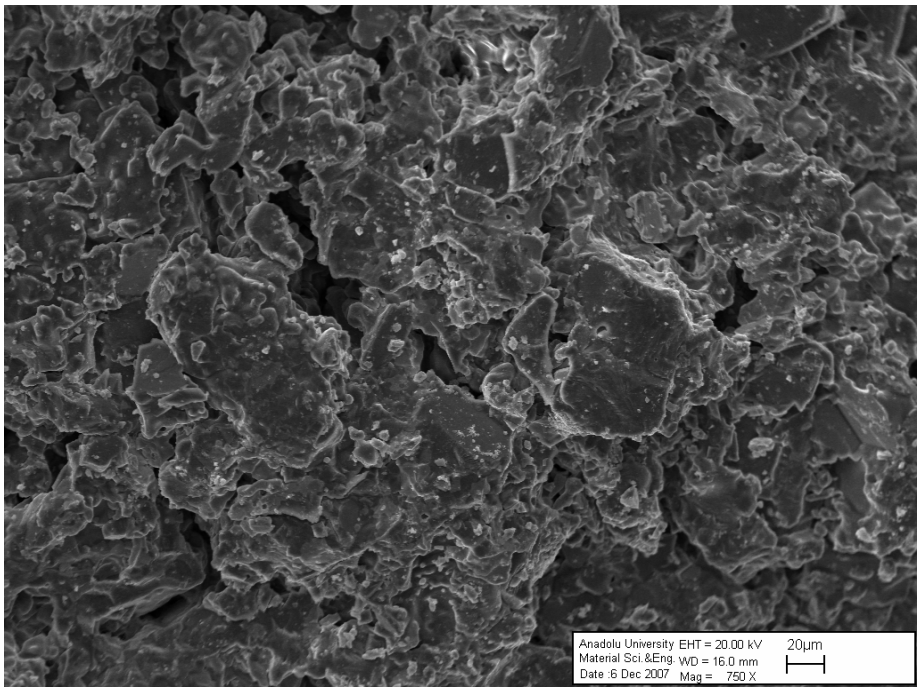
M-%30S-%20Zirkon malzemesi en yüksek elastik modüle sahip malzeme olarak belirlenmiştir (Şekil 11.42) (bkz. Ek 3).



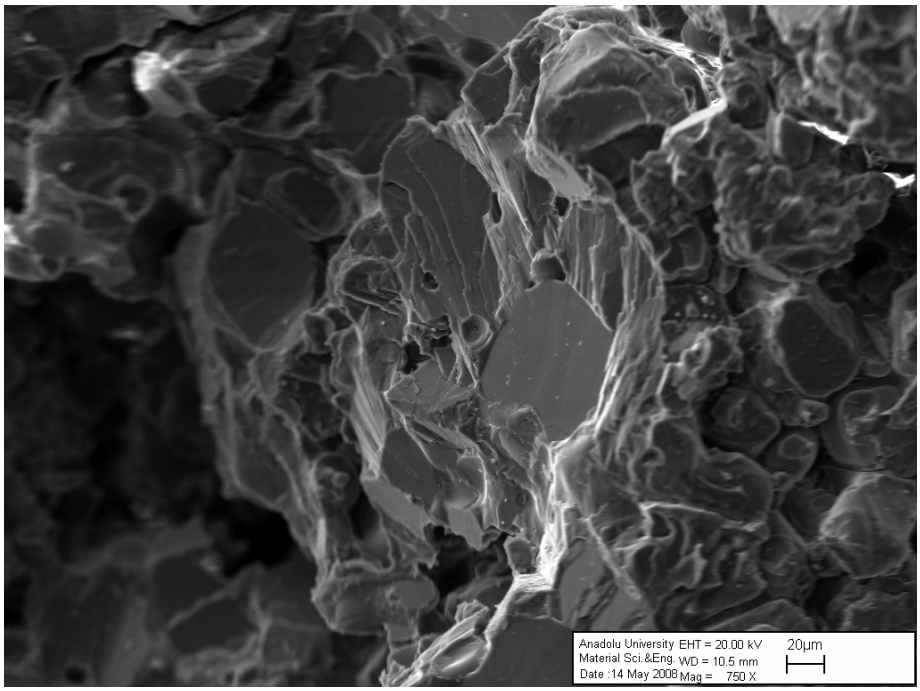
Şekil 11.42. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri

MgO-spinel-zirkon malzemelerde ısıl şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın şekilde taneler-arası (intergranüler) kırılma ve az miktarda tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir. Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu

gözlenmiştir (Şekil 11.43). Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 11.43. Laboratuar şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan M-%30S-%5Zirkon kompozit refrakter malzemesinin (a) ısıl şok öncesi ve (b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

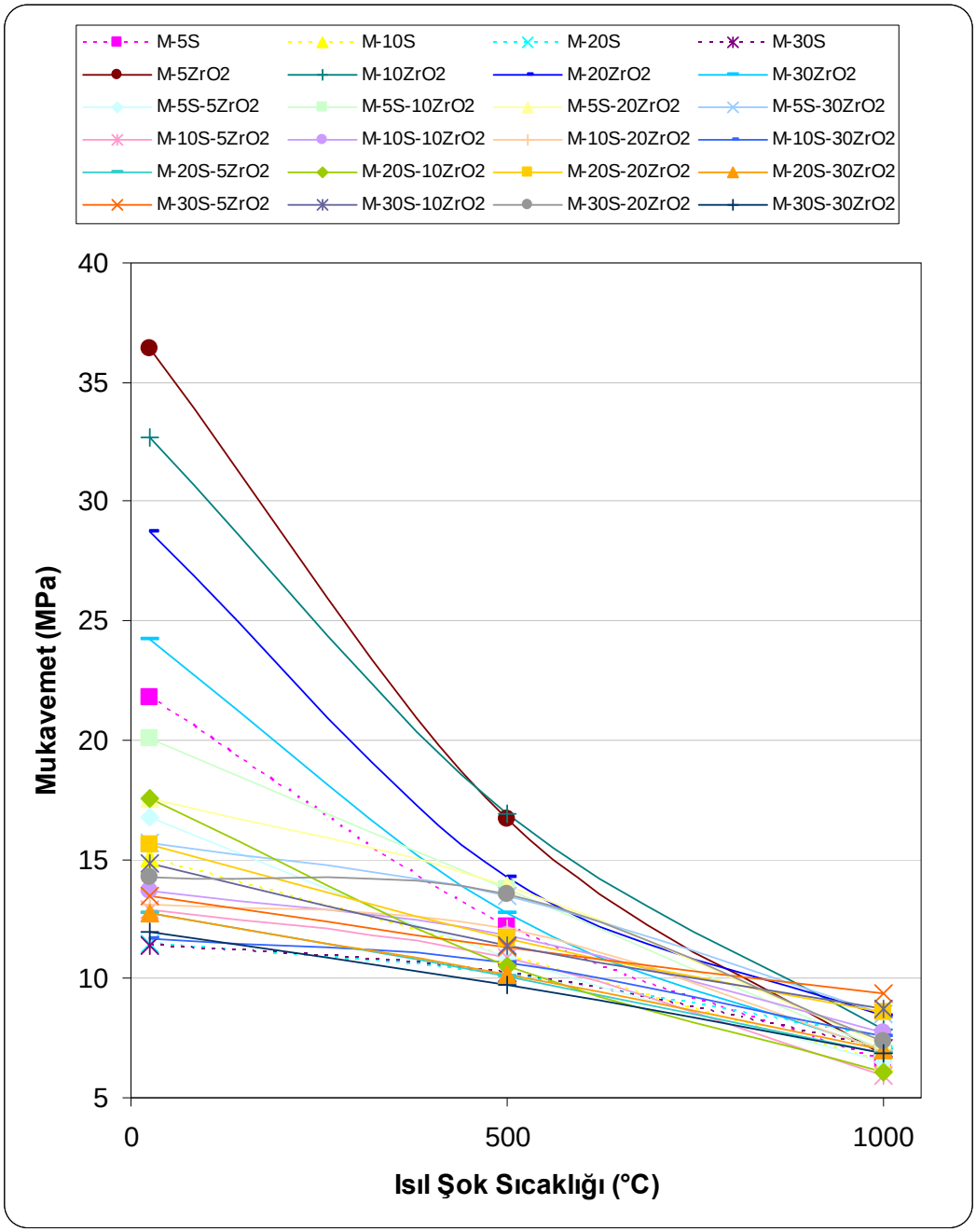
Zirkonun; ZrO_2 ve SiO_2 olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2'nın ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit ($2MgO.SiO_2$) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir. Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde taneler-arası kırılmanın yanında tane-içi kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel-Zirkon kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir. Ayrıca, mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerinde artış belirtilen kompozisyonlar için yüksek ısıl şok değerleriyle de bütünleşmektedir. MgO-spinele Zirkon katkı ilavesiyle oluşan kompozit malzemelerin ısıl şok davranışlarını etkileyen ve ısıl şok direncini yapılan katkı ilavesiyle yukarıda belirtilen kompozisyonlar için arttıran önemli parametreler olarak tespit edilmiştir.

Genel olarak ısıl şok testleri sonuçları ısıl stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verilerini doğrulamaktadır. MgO-spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok stres/şok parametreleri değerleri; saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, R parametresi sonuçları değerleri ısıl şok testi sonuçlarıyla tam olarak aynı sonuçları vermekte, M-%30S-%5Zirkon kompozit malzemesinin MgO-%30Spinel malzemesinden daha yüksek R değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. R parametresi, MgO ile MgO-spinel-Zirkon kompozit malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir bir gösterge olarak tespit edilmiştir.

Laboratuar şartlarında üretilen ve farklı oranlarda ZrO_2 içeren M-S-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 11.44-11.46) (bkz. Ek 4-6).

Artan sıcaklığa bağlı olarak mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000 °C ısıl şok sıcaklığında M-S-ZrO_2 içerikli refrakterlerin genel olarak, saf MgO malzemesinden ve MgO-spinel kompozit malzemelerden daha yüksek mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

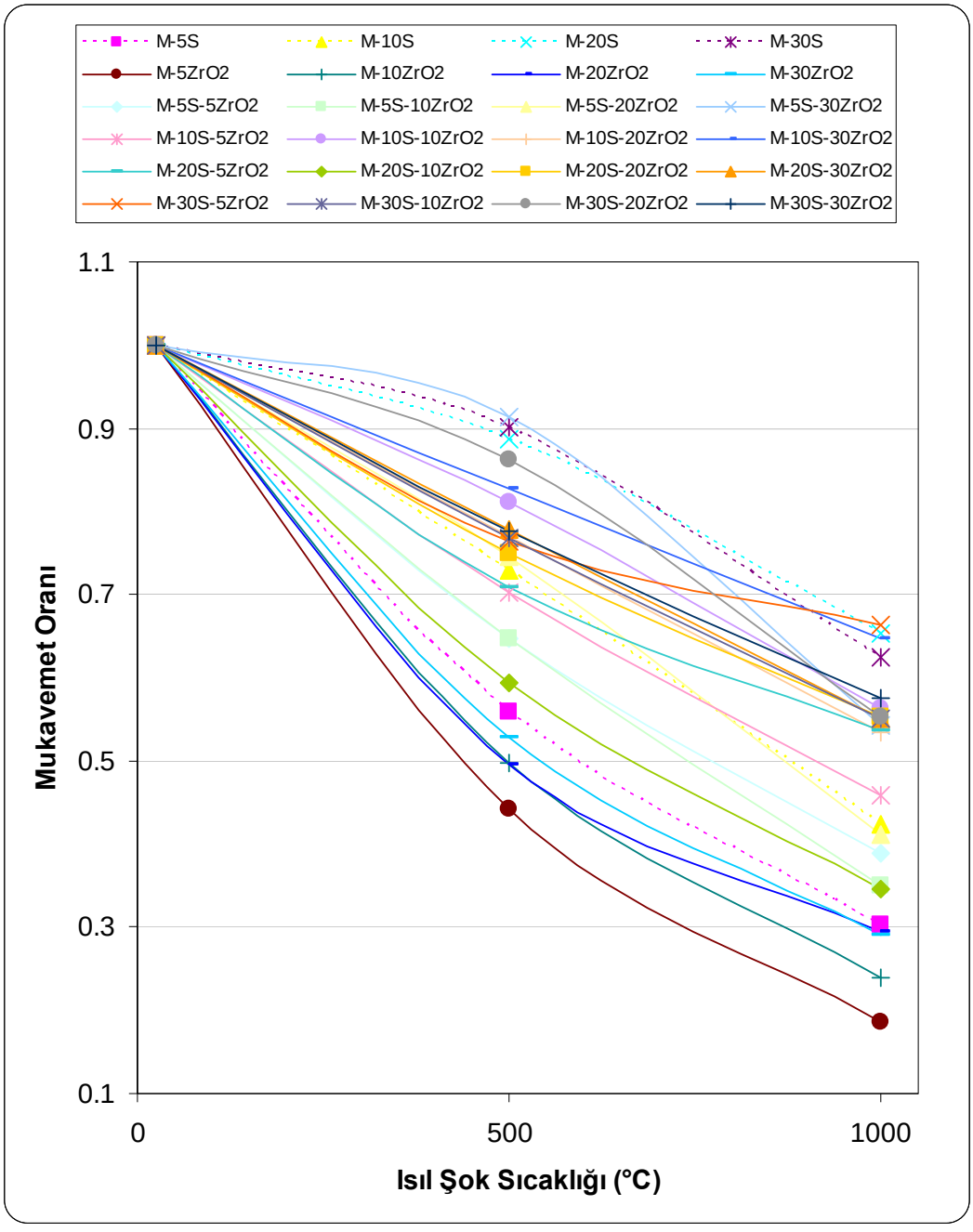
500 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrO_2 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%5S-%20ZrO_2; 1000°C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrO_2 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%30S-%5ZrO_2 olarak tespit edilmiştir (bkz. Ek 4).



Şekil 11.44. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri

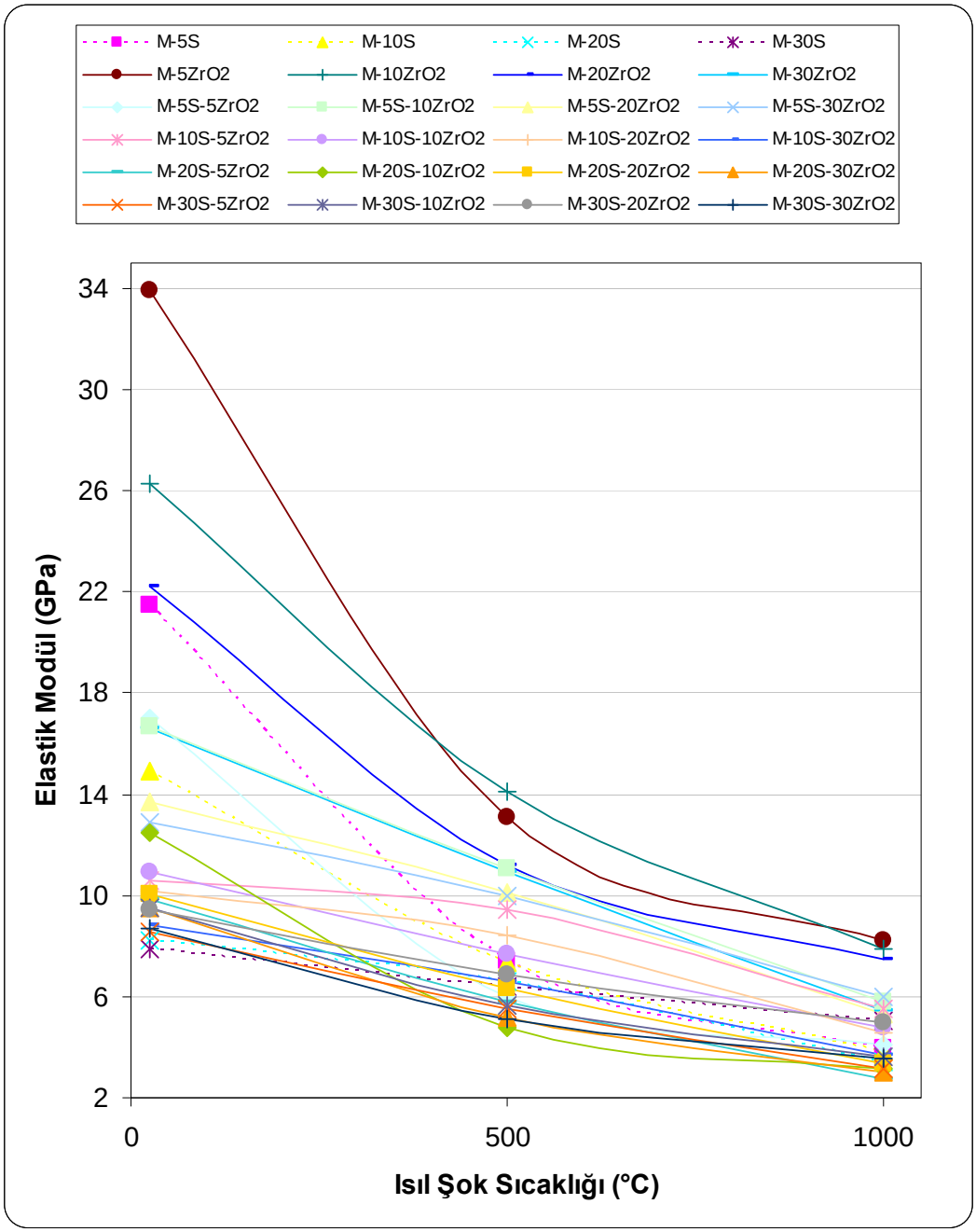
Farklı oranlarda ZrO_2 içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde; 500 °C'de ısıl şok testi yapılan MgO malzemesi ~%20 ve MgO-spinel ile M-S-ZrO_2 malzemeler ise genel olarak %45 ile %95 arasındaki oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri tespit edilmiştir. 1000°C'de ısıl şok testi yapılan tüm M-S-ZrO_2 malzemelerin ise saf

MgO malzemeden daha büyük oranlarda ve MgO-spinel malzemelere yakın oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri belirlenmiştir. 1000 °C'de en yüksek mukavemet oranı M-%30S-%5ZrO_2 malzemesinde ~%70 olarak belirlenmiştir (bkz. Ek 5).



Şekil 11.45. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 içerili kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri

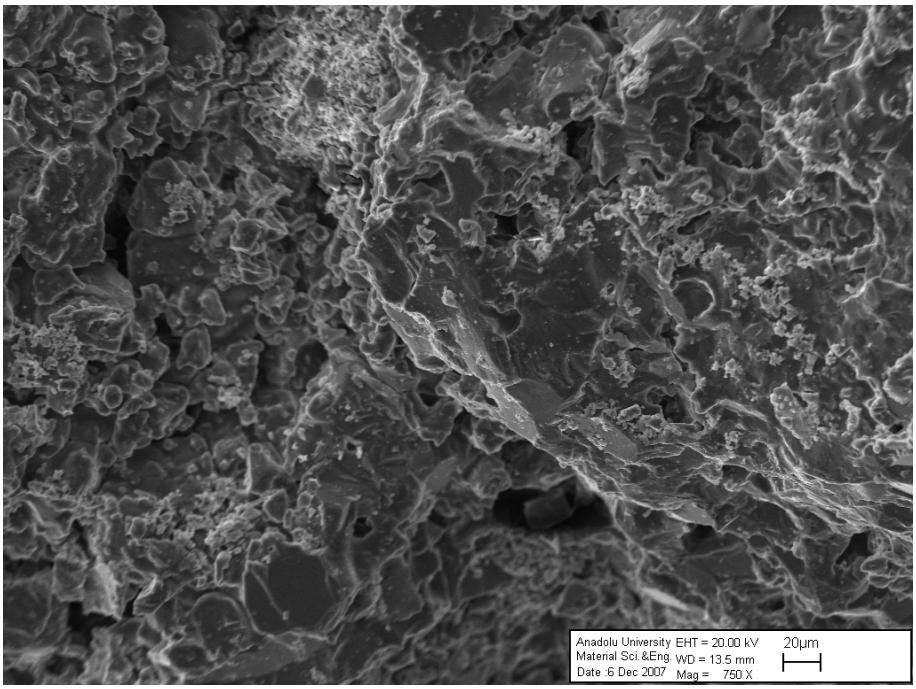
500 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrO_2 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%5S-%10ZrO_2 iken; 1000°C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrO_2 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%5S-%30ZrO_2 olarak belirlenmiştir (bkz. Ek 6).



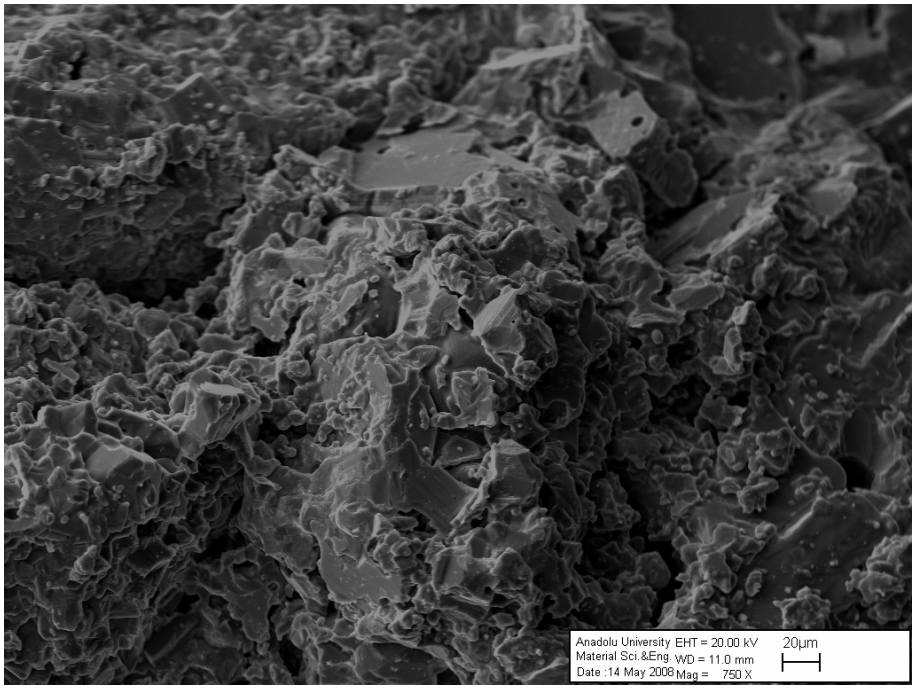
Şekil 11.46. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri

M-%30S-%5ZrO_2 kompozisyonunun ısıl şok öncesi kırılma yüzeyinde tane sınırları arasında oluşan (intergranüler) kırılma ile birlikte tane sınırları içinde (transgranüler) kırılma birlikte gözlenmiştir (Şekil 11.47-a). Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin göreceli olarak daha geniş bir alanı kapladığı ve daha az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 11.47-b).

Taneler-arasından, tane-içine doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ısıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak M-S-ZrO_2 malzemelerde mukavemet değerinin yükselmesinin temel nedenini oluşturmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 11.47. Laboratuar şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan M-%30S-%5ZrO_2 kompozit refrakter malzemesinin (a) ısıl şok öncesi ve (b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

Genel olarak ısıl şok testleri sonuçları, ısıl stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verilerini doğrulamaktadır. M-%30S-%5Zirkon kompozit malzemesinin MgO-30Spinel malzemesinden daha yüksek R değerlerine sahip olması nedeniyle, R parametresi malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

Isıl şok testleri, kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' parametresi verilerini doğrulamaktadır. M-30S-5ZrO_2 kompozit malzemenin R''' ısıl şok parametresi değerleri, MgO-30Spinel refrakterden daha düşüktür. R''' parametresi, MgO ile MgO-spinel kompozit malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir bir gösterge olarak bulunmuştur.

11.1.15. Korozyon testleri

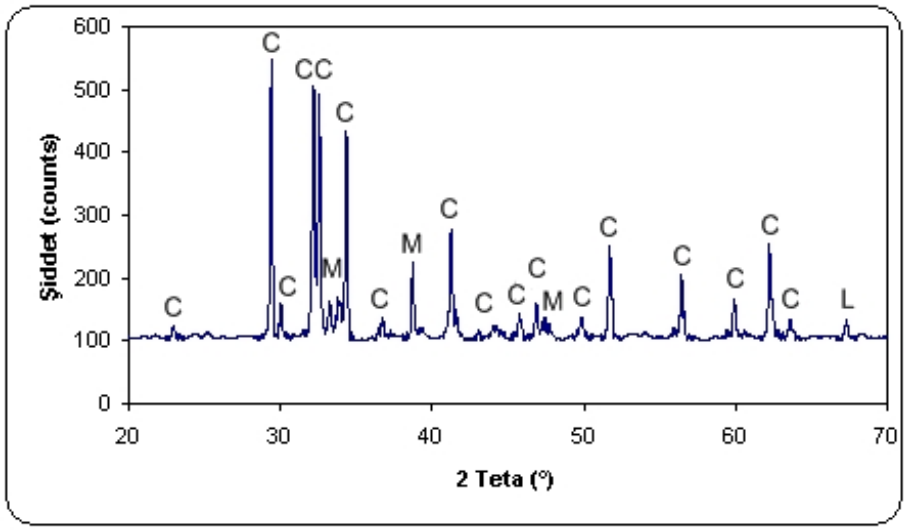
Korozyon, taneler arası bağlanmanın ortadan kalkması ve sonrasında meydana gelen dağılmaya bağlı olarak sıvı fazın sebep olduğu tahribat şeklinde tanımlanabilir [76]. Sıvı fazın büyük taneler üzerine etkisi, yüzey alanının daha düşük olmasından dolayı daha azdır. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğü, refrakter malzemenin gözenekliliğine ve oluşan sıvı fazın refrakter tanelerini ıslatabilmesine bağlıdır [66, 82].

Yapılan çalışmalarda, farklı kompozisyonlardaki refrakterlerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından i) silindir ve ii) kare şeklinde olmak üzere iki çeşit korozyon numunesi hazırlanmıştır. Çimento klinkerinin refrakter malzemelere nüfuz ettiği penetrasyon mesafeleri ile refrakter malzemeler üzerinde oluşturduğu yayılma alanları tespit edilerek korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca, Refrakter malzemenin korozyona uğradığı alanda klinker-refrakter ara yüzeyindeki bölgelerde meydana gelebilecek mikroyapısal değişimler ile bileşenlerin çözünürlükleri, farklı bölgelerin EDX analizleri yapılarak detaylı olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Farklı oranlarda spinel içeren MgO esaslı yeni kompozit refrakter malzemelere farklı katkı malzemelerinin (Zirkon ve ZrO_2) değişen oranlarda ilavesiyle, bileşenlere ve kimyasal kompozisyonlara bağlı olarak optimum korozyon direnci tespit edilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan çimento klinkerinin EDX analizi ve XRD analizi sırasıyla Çizelge 11.1 ve Şekil 11.48'de verilmiştir.

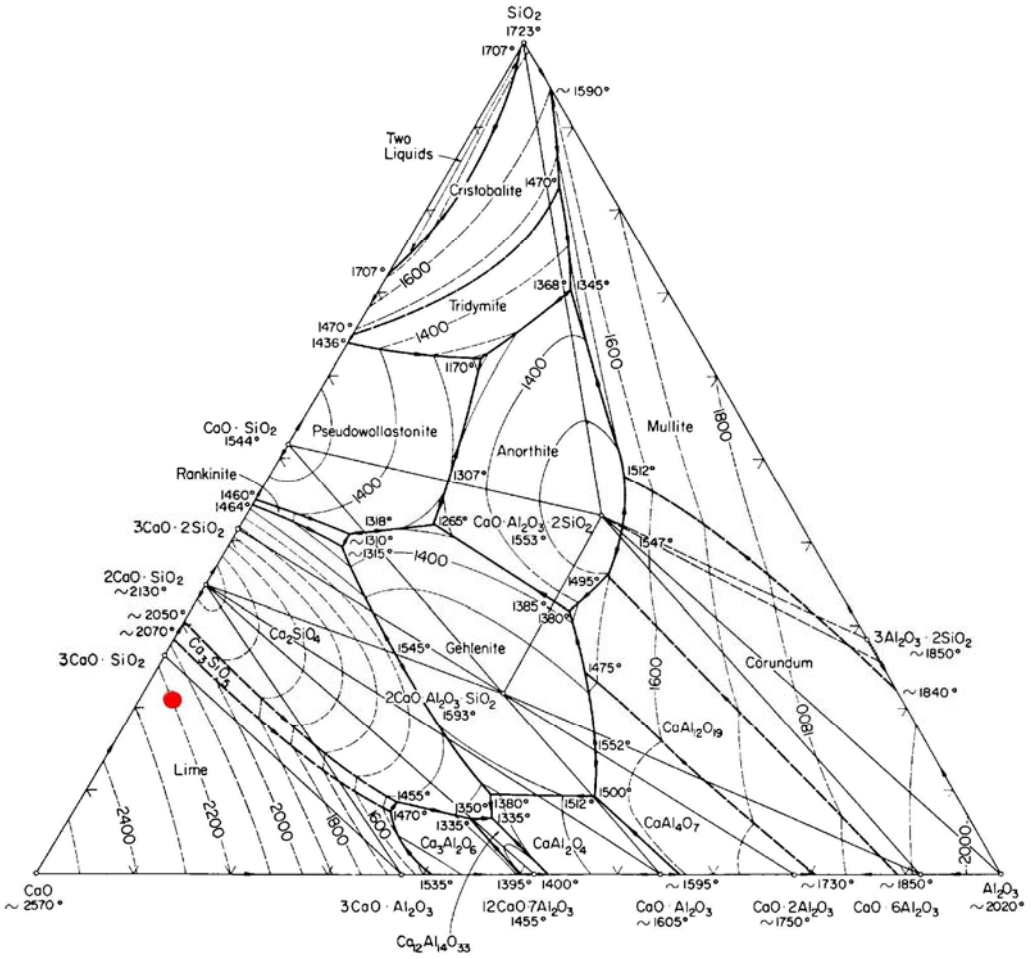
Çizelge 11.1. Çimento klinkerinin EDX analizi

Kimyasal Kompozisyon	**K_2O**	**MgO**	**CaO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**FeO**	**Toplam**
(%)	2.26	1.28	70.64	3.97	18.73	3.12	100.01



Şekil 11.48 Çimento klinkeri faz analizi sonuçları (C: $3CaO.SiO_2$, M: Mervinit ($3CaO.MgO.2SiO_2$), L: Kireç (CaO))

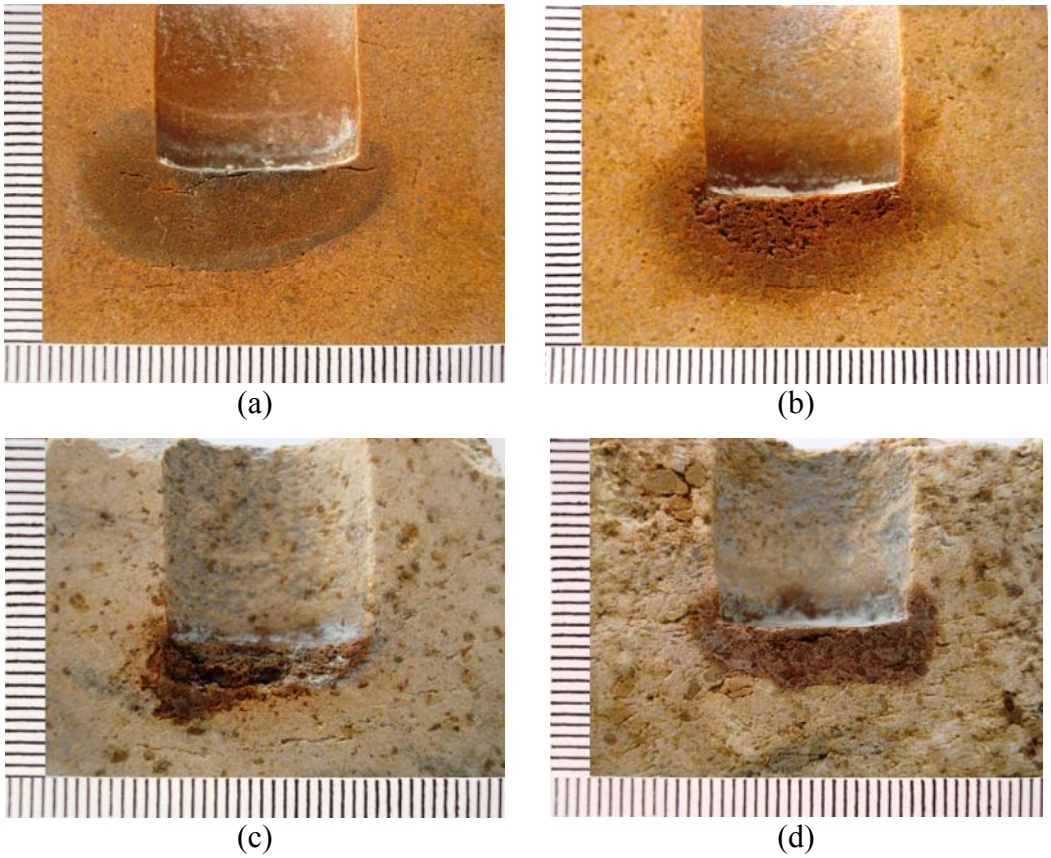
EDX analiz sonuçlarına göre en yüksek oranda bulunan $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ üçlü sisteminin faz analizi incelenmiştir. Üç bileşenin miktarları birbirine göre yeniden oranlandıktan sonra, elde edilen kompozisyonun $3CaO.SiO_2\text{-}CaO\text{-}3CaO.Al_2O_3$ üçgeni içinde yer aldığı ve ısıl işlem sıcaklığı olan 1500°C de ~%13 sıvı faz ve ~%87 katı faz içerdiği belirlenmiştir (Şekil 11.49). Katı faz içeriği ise $3CaO.SiO_2$ ve CaO'den oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlar faz analizi ile örtüşmektedir (Şekil 11.48). K_2O ve FeO içeriklerinin ise sıvı fazı oluşturdukları düşünülmektedir.



Şekil 11.49 $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ üçlü faz diyagramı [73]

Silindir Numuneler

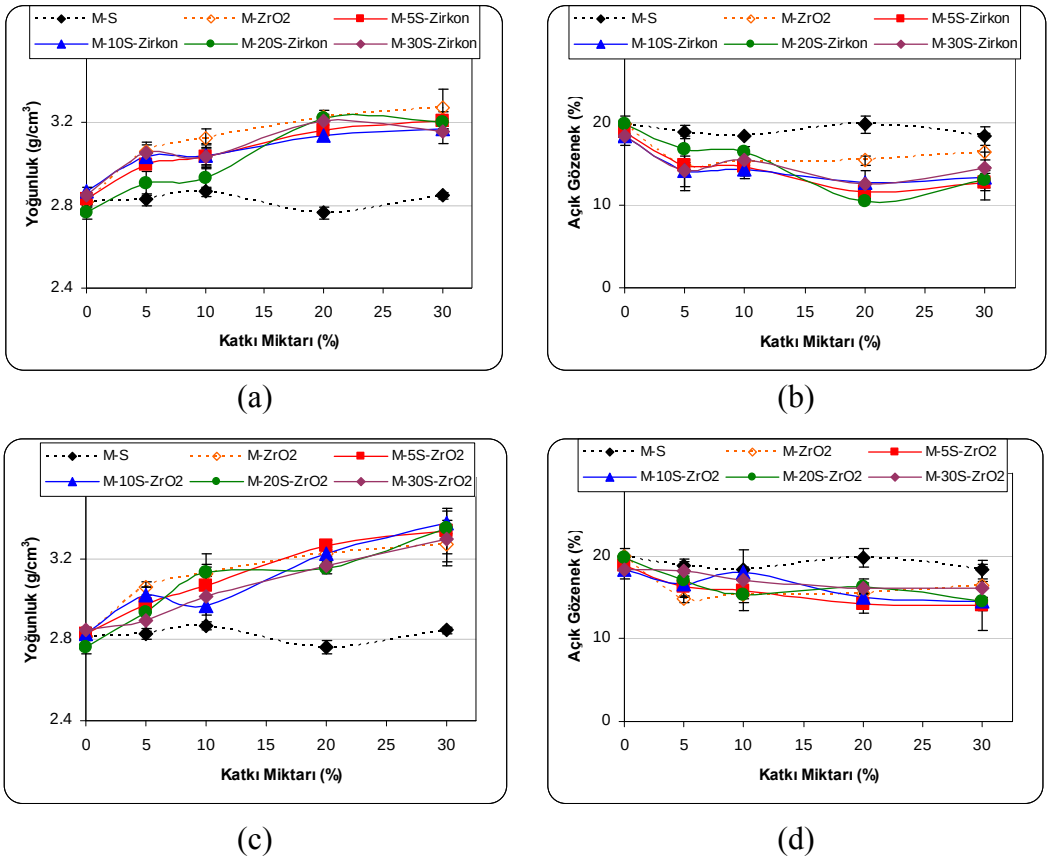
Yapılan çalışmada %5, %10, %20 ve %30 oranlarında spinel içeren M-S kompozit refrakter malzemelere; %5, %10, %20 ve %30 oranlarında Zirkon ve ZrO_2 ilave edilerek, 50×50 mm^2 boy ve çaplarında silindir şeklinde üretilen kompozit refrakter malzemelere 20×18 mm^2 boyutlarında açılan deliklere klinker yerleştirilerek gerçekleştirilen korozyon testleri sonuçları aşağıda sunulmuştur ve örnek numuneler Şekil 11.50'de verilmiştir.



Şekil 11.50. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan (a) MgO, (b) M-%30Spinel, (c) M-%30S-%30Zirkon ve (d) M-%30S-%30ZrO_2 refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerin yoğunluk ile açık gözenek değerleri birbirine yakın olup, spinel ilavesi ile önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Yoğunluk değerleri spinel ilavesiyle göreceli olarak çok küçük miktarda artarken açık gözenek değerleri de benzer şekilde azalmış olup, sonuçlar birbiri ile uyumludur. Zirkon ilavesiyle hazırlanan M-S-Zirkon içeren numunelerin yoğunluk değerleri artan katkı miktarlarıyla birlikte sürekli yükselmektedir. M-S sistemine (d: 3.5 g/cm^3) daha yüksek yoğunluğa sahip katkı (d_{Zirkon}: 4.56 g/cm^3) ilavesi ile yoğunluk değerleri önemli ölçüde artmaktadır. Açık gözenek değerleri ise M-S malzemelerden daha düşüktür ve artan katkı miktarıyla azalmaktadır. Genel olarak zirkon kullanımının açık gözenek üzerine etkisi spinele göre daha yüksek olup, SiO_2 içeriğine bağlı olarak sinterlemenin daha etkin olduğu düşünülmektedir. ZrO_2 ilavesiyle

hazırlanan M-S-ZrO_2 içeren numunelerin yoğunluk değerleri artan katkı miktarıyla birlikte sürekli yükselmektedir. M-S sistemine (d: 3.5 g/cm^3), daha yüksek yoğunluğa sahip katkı (d_{ZrO2}: 5.75 g/cm^3) ilavesi ile yoğunluk değerleri önemli ölçüde artmaktadır Açık gözenek değerleri ise M-S malzemelerden daha düşüktür ve artan katkı miktarıyla önemli ölçüde azalmaktadır.

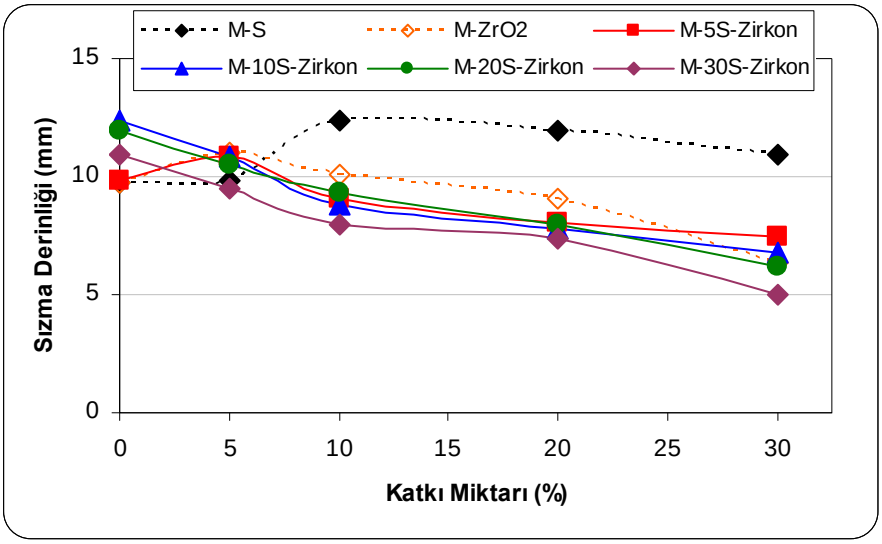


Şekil 11.51. Silindir formunda hazırlanan korozyon numunelerinin yoğunluk ve açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi: (a) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için yoğunluk; (b) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için açık gözenek; (c) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için yoğunluk, (d) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için açık gözenek

Katkı içermeyen MgO için sızma derinliği 9.78 mm olarak ölçülmüştür. Spinel kullanılan MgO-spinel kompozit malzemelerinin tamamının sızma derinliği katkı içermeyen MgO'ten daha yüksektir. MgO-spinel malzemeler için %10 spinel içeriğinde en yüksek değere ulaşıldıktan sonra daha yüksek spinel

kullanımında azalmaya başlamıştır (Şekil 11.52). MgO'e spinel ilavesinin açık gözenek üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Bu durumda MgO-spinel kompozit malzemelerin sızma derinliğinin MgO'ten yüksek olması, spinel fazının oluşan sıvı içinde çözünürlüğünün yüksek olması ile açıklanabilir [74]

MgO-ZrO_2 sisteminde %5 ZrO_2 ilavesinin dışında tüm kompozisyonların sızma derinliği katkı içermeyen MgO' den daha düşüktür ve artan ZrO_2 miktarıyla azalmaktadır (Şekil 11.52). MgO-%30ZrO_2 kompozisyonunun sızma derinliği, katkı içermeyen MgO'in yarısı kadardır.

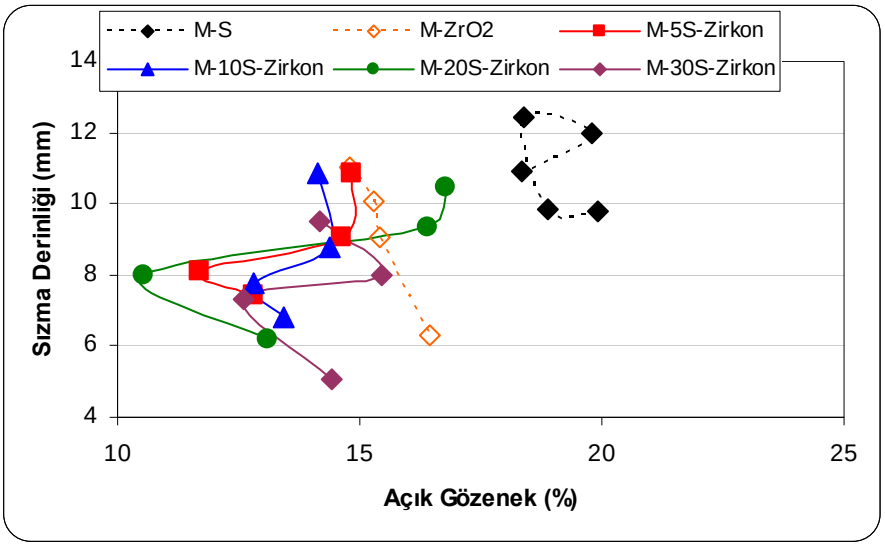


Şekil 11.52. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-Zirkon içerikli refrakter malzemelerin sızma derinliği değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Çimento klinkerinin M-S-Zirkon bileşenleri ile hazırlanan kompozit refrakter malzemeler içindeki penetrasyon derinliği, M-S'e %5 katkı ilavesi dışında, M-S refrakterlerden daha düşüktür ve artan zirkon miktarıyla azalmaktadır (Şekil 11.52). Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%30S-%30Zirkon kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%30S malzemesine göre yaklaşık 2.2 kat iyileşme sağlanmıştır.

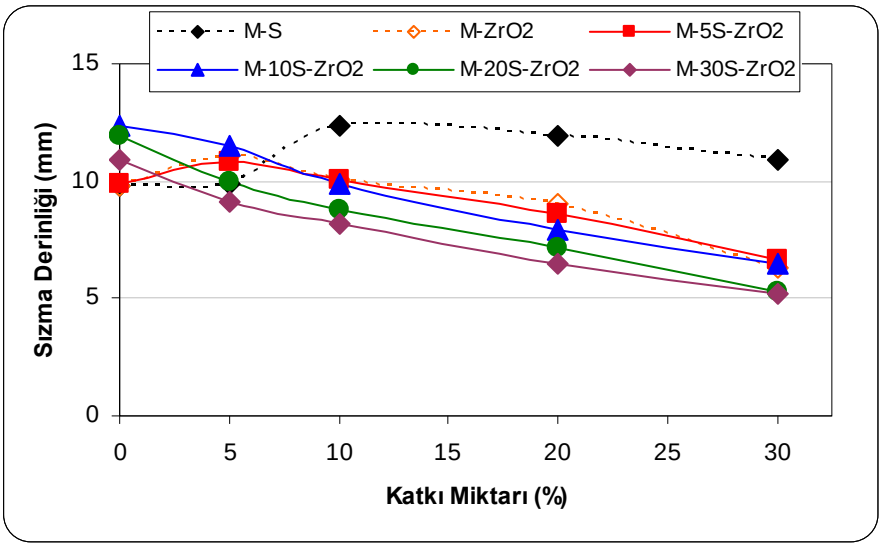
MgO-spinel-zirkon bileşenleri ile hazırlanan kompozit malzemelerin tamamında %30 zirkon ilavesi ile üretilen numunelerin açık gözenek değerleri, %20 zirkon ilavesi ile hazırlanan numunelerden daha yüksek olmasına rağmen;

sızma derinliği daha düşüktür (Şekil 11.53). Bu sonuç, kare numuneler üzerindeki yayılma sonuçlarıyla örtüşmektedir.



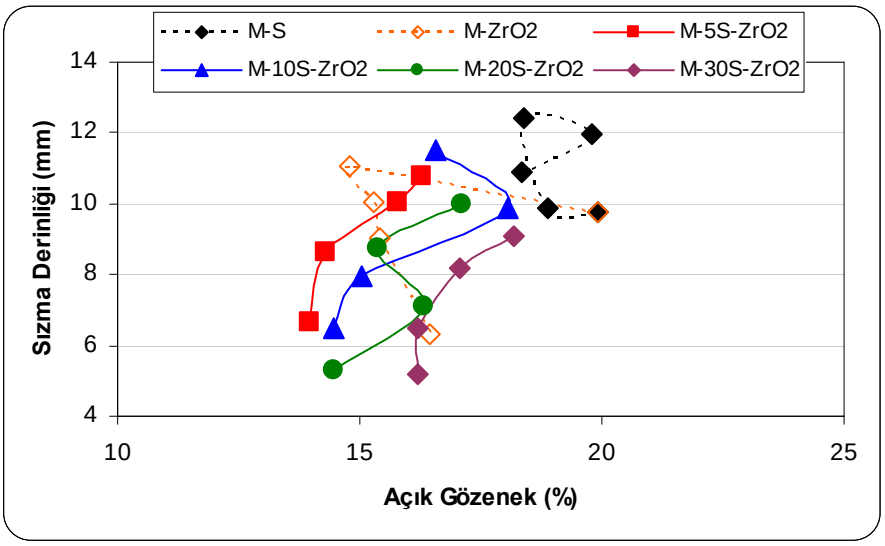
Şekil 11.53. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların sızma derinliği değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki

M-S-ZrO_2 bileşenleri ile hazırlanan kompozisyonların penetrasyon derinliği sonuçları, M-S-zirkon sistemine benzemektedir. M-%5S-%5ZrO_2 ve M-%10S-%5ZrO_2 haricindeki M-S-ZrO_2 kompozisyonlarının tamamının penetrasyon derinliği M-S malzemelerden küçüktür ve artan ZrO_2 miktarıyla azalmaktadır. En düşük penetrasyon derinliğine sahip olan M-%30S-%30ZrO_2 kompozisyonu, M-%30S malzemesinin yarısından daha düşük penetrasyon derinliğine sahip olup, M-S refrakterlere ZrO_2 ilavesi 2.2 kat oranında iyileşme sağlamıştır (Şekil 11.54).



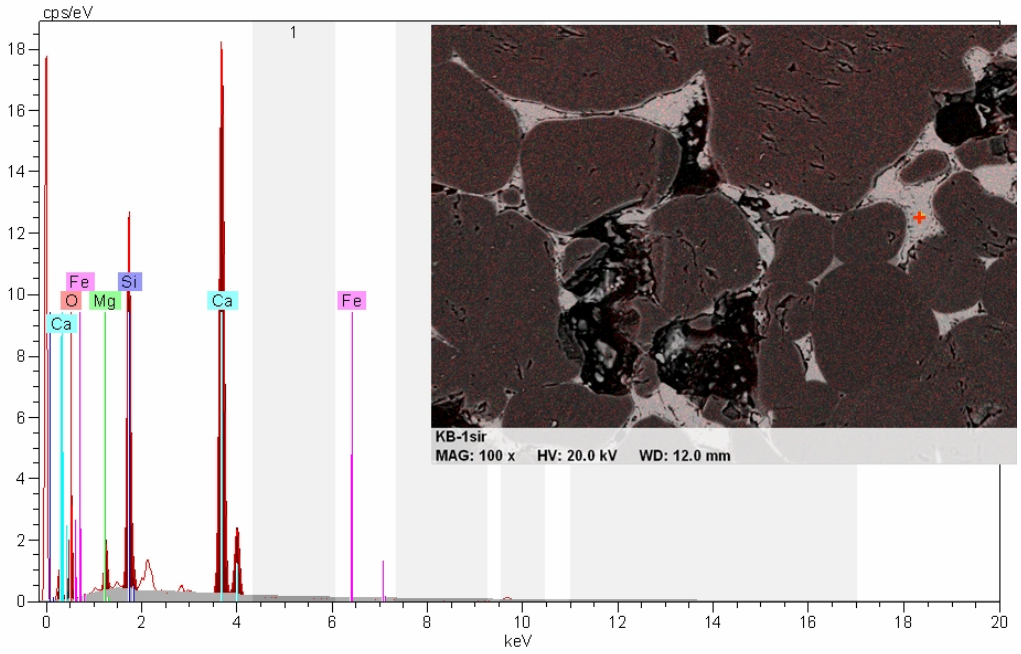
Şekil 11.54. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli refrakter malzemelerin sızma derinliği değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

%20 ve %30 ZrO_2 ilavesi ile üretilen malzemelerin açık gözenek değerleri benzer olmasına rağmen, yüksek ZrO_2 içeren kompozisyonlar için daha düşük sızma derinliği ölçülmüştür (Şekil 11.55).

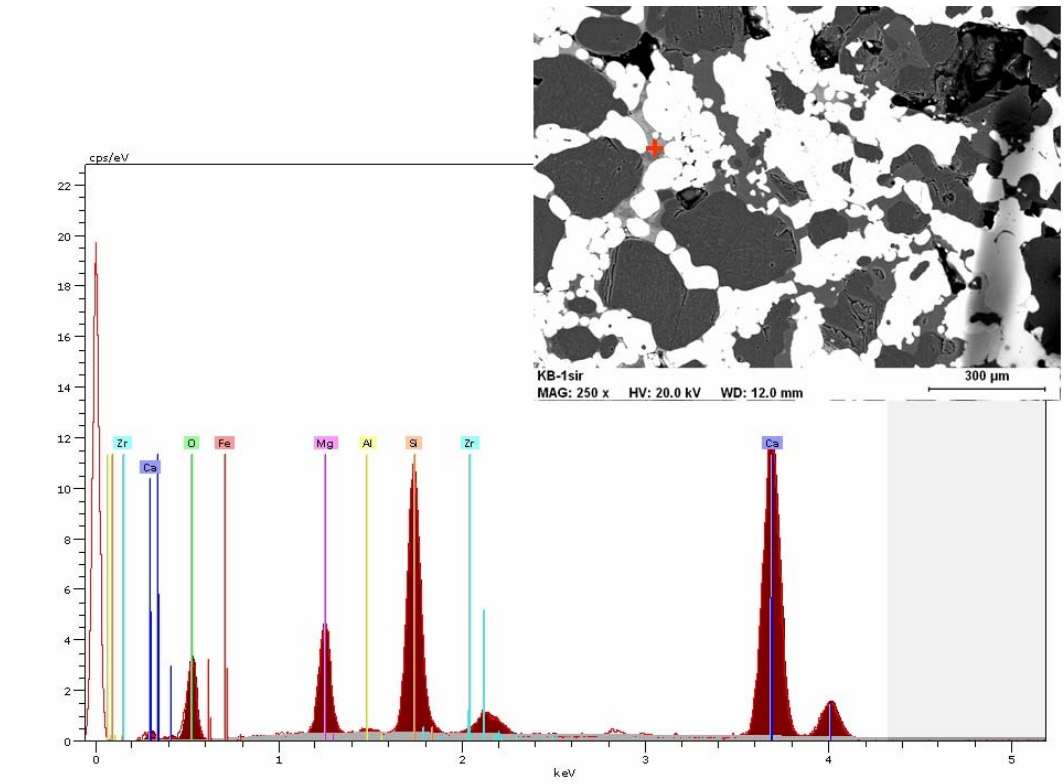


Şekil 11.55. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 içerikli kompozisyonların sızma derinliği değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki

Çalışmalarda kullanılan çimento klinkeri 1500°C' de ~%13 oranında sıvı faz oluşturmaktadır (Şekil 11.49). Oluşan sıvı faz açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlemektedir. MgO, CaO, SiO_2 ve ZrO_2 çözünüp sıvı fazda doygunluk oluşuncaya kadar yayılma ve korozyon devam etmektedir. Katkı içermeyen MgO ve M-%30S-%30ZrO_2 kompozisyonlarının tane sınırlarına uygulanan EDX analizi bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 11.56). Katkı içermeyen MgO'in tane sınırlarında ağırlıkça %4.90 MgO, %58.06 CaO ve %37.05 SiO_2 tespit edilirken, M-%30S-%30ZrO_2 kompozisyonunda %13.57 MgO, %45.28 CaO, %31.51 SiO_2 ve %7.71 ZrO_2 oranları tespit edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 11.56. (a) MgO ve (b) M-%30S-%30ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin tane sınırı EDX analizleri

Sıvı faz, gözeneklerde ve tane sınırlarında ilerlerken, içinde bulunan Zr^{+4} viskoziteyi yükselterek korozyon direncini arttırmaktadır. Bununla birlikte ZrO_2 partikülleri tane sınırlarında yer alarak gözenek miktarını azaltmakta ve düşük yüzey enerjisi nedeniyle sıvı fazın ıslatma özelliğini engellemektedir [66,75,83]. Korozyona uğrayan bölgelerin değişik noktalarından yapılan EDX analizi sonuçlarına göre (Çizelge 11.2), etkileşim bölgesinden refrakter bölgesine gidildikçe CaO oranlarında genel olarak azalma eğilimi gözlenmiştir. Sonuçta, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşılıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır.

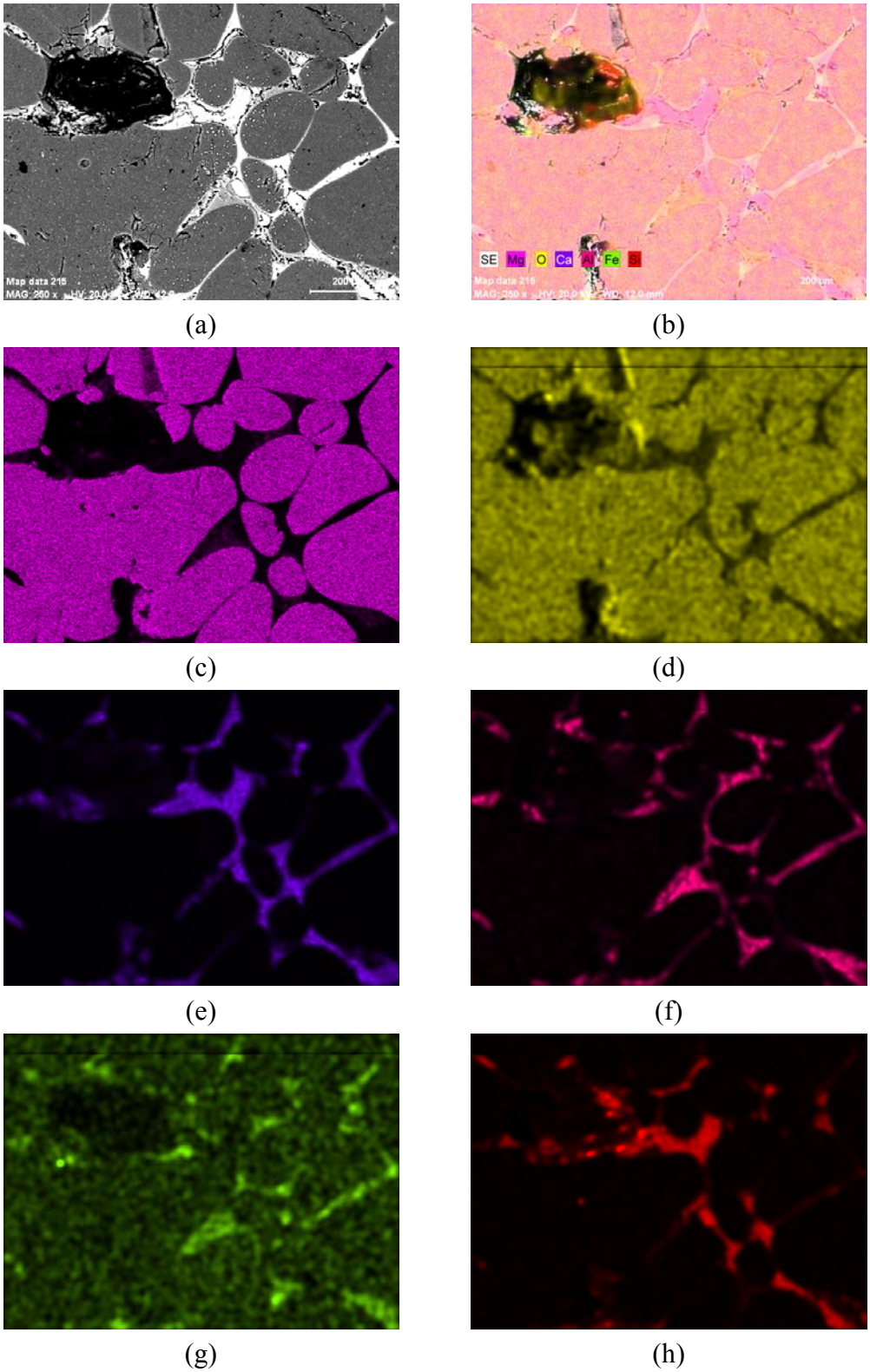
Ayrıca, MgO, M-%30S, M-%30S-%30Zirkon ve M-%30S-%30ZrO_2 refrakter malzemelerinin korozyona uğradığı alanda: i) klinkerin refraktere nüfuz etmeye başladığı kısım (klinkere yakın olan 1. Bölge), ii) klinker-refrakter arasında kalan orta bölge (2. Bölge) ve iii) klinkerin refraktere yaptığı penetrasyonun bitiği kısım (refraktere yakın olan 3. Bölge) olmak üzere

klinker-refrakter ara yüzeyindeki farklı bileşenlerin çözünürlükleri, farklı bölgelerin EDX analizleri yapılarak değerlendirilmiştir (Çizelge 11.2).

Çizelge 11.2. MgO, M-%30S, M-%30S-%30Zirkon ve M-%30S-%30ZrO_2 içerikli refrakter malzemelerin korozyona uğradığı alanda klinker-refrakter ara yüzeyinde sızmanın gerçekleştiği farklı bölgelerden yapılan EDX analizi sonuçları

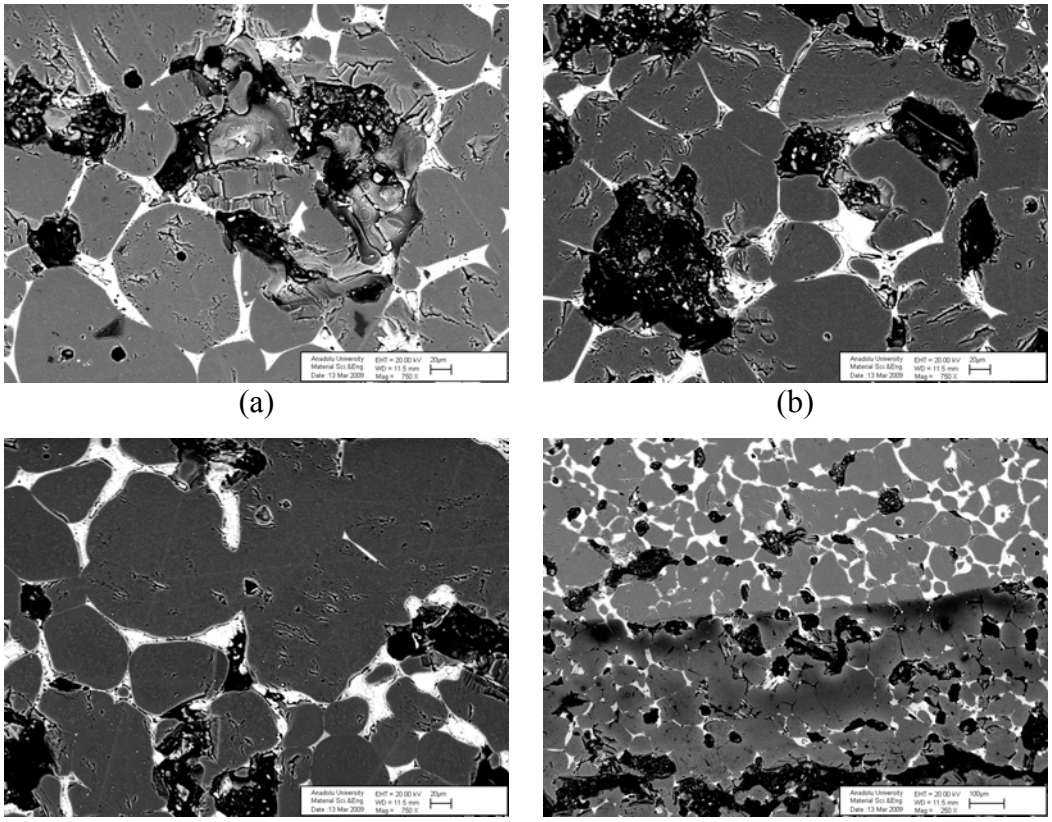
	Bölgeler	**MgO**	**CaO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**ZrO_2**	**Fe_2O_3**	**Toplam**
MgO	**1**	84.41	5.99	2.72	5.68	-	1.20	100.00
	2	88.12	3.48	2.98	3.45	-	1.97	100.00
	3	88.08	3.79	3.10	2.94	-	1.93	99.84
M-%30Spinel	**1**	86.1	4.36	5.12	1.72	-	2.66	99.99
	2	70.13	4.25	21.00	1.73	-	2.89	100.00
	3	66.00	3.25	27.35	1.80	-	1.59	99.99
M-%30S-%30Zirkon	**1**	43.36	4.67	23.19	2.79	22.27	3.08	99.36
	2	55.64	0.85	18.19	8.45	15.24	1.49	99.86
	3	43.73	1.96	12.05	15.11	25.84	1.10	99.79
M-%30S-%30ZrO_2	**1**	54.06	8.56	5.18	1.39	29.25	1.57	100.01
	2	47.30	12.80	2.35	1.27	34.50	1.78	100.00
	3	41.03	7.93	8.61	1.71	39.09	1.63	100.00

Numunelerin sızma bölgelerine x-ışınları kırınımı analizi sonuçlarında $CaZrO_3$ fazı tespit edilmiştir (Şekil 11.57). MgO ile $CaZrO_3$ arasındaki elastik bağlanma ve $CaZrO_3$' ün yüksek refrakterliği (2340°C) sonucu bu malzemelerin yüksek sıcaklık mukavemeti; alkali, toprak alkali ve bazik cüruflara karşı korozyon direnci yüksektir [75].



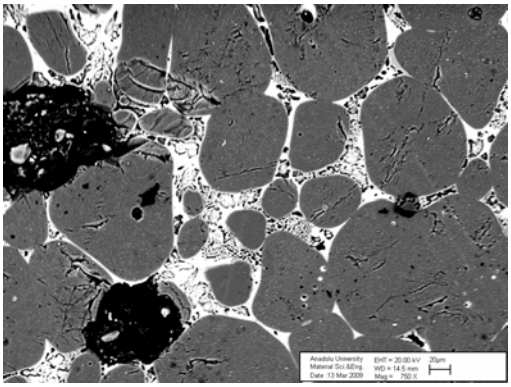
Şekil 11.58. M-%30S-%30ZrO_2 kompozisyonuna ait numunenin elektron haritalama görüntüleri: (a) ve (b) genel görüntü, (c) Mg, (d) O, (e) Ca, (f) Al, (g) Fe, (h) Si

i) Katkı içermeyen MgO ve ii) M-%30spinel kompozit refrakter malzemelerinin farklı bölgelerdeki korozyon davranışları incelendiğinde, klinkere yakın olan bölgelerden itibaren penetrasyon sonlarına doğru, mikroyapıda benzer davranışlar gözlenmiştir. Tane sınırlarıyla birlikte tane içinde de gözenekler tespit edilmiştir. Klinker penetrasyonu her iki malzemede de matris fazını oluşturan MgO tanelerinin üçlü bileşim noktalarında ve tane sınırlarında gerçekleşmektedir (Şekil 11.59, 11,60). Örneğin katkı içermeyen MgO'in tane sınırlarında yapılan EDX analizi sonucunda ağırlıkça %4,90 MgO, %58,06 CaO ve %37,05 SiO_2 tespit edilmiş olup, klinker penetrasyonunun tane sınırlarında yoğun olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte penetrasyonun başladığı kısımda klinkere yakın olan bölgelerde, çimento klinkerinin içinde tane çözünmesinin baskın olmasından dolayı MgO taneleri göreceli olarak daha küçük olup klinkerli beyaz bölgeler ve tanelerdeki çözünme daha büyük alanlarda daha yoğun olarak gözlenmektedir. Penetrasyon bölgesinin son kısmına yani refraktere doğru gidildikçe klinkerin mevcut olduğu alan ve tane çözünmesi azaldığı için klinkerli beyaz bölgelerin yoğunluğu da azalmakta olup, MgO tane boyutu göreceli olarak daha büyüktür (örneğin MgO için ortalama tane boyutları: a) 69,40 μm, b) 81,17 μm ve c) 96,31 μm'dir). Küçük tane boyutu sıvı faz penetrasyonunu ve korozyon prosesini hızlandırmaktadır [75].

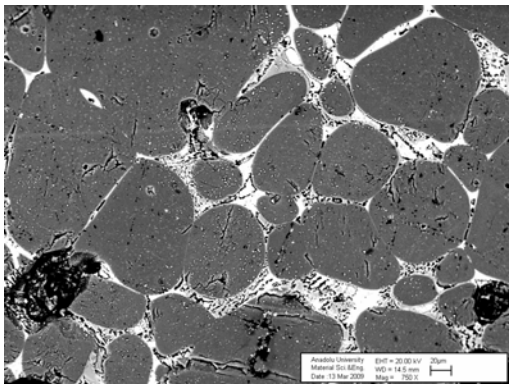


Şekil 11.59. Katkı içermeyen MgO'in korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge, (d) genel görüntü

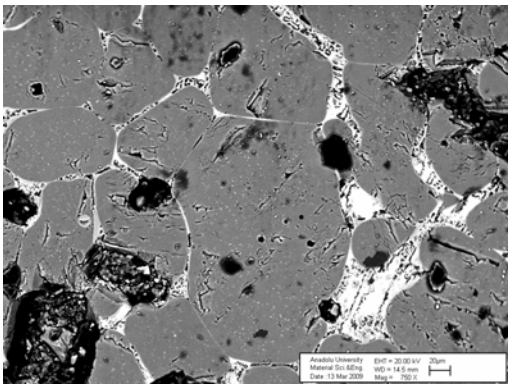
Her iki malzeme için sızma bölgesinde herhangi bir çatlak gözlenmemiştir. Çatlaklar ısıl genleşme katsayısı farklılığı nedeniyle meydana gelmektedir. Ancak klinker ile refrakter arasında belirli bir devamlılığın olması ile çatlak oluşumu engellenebilmektedir [75,80,81].



(a)



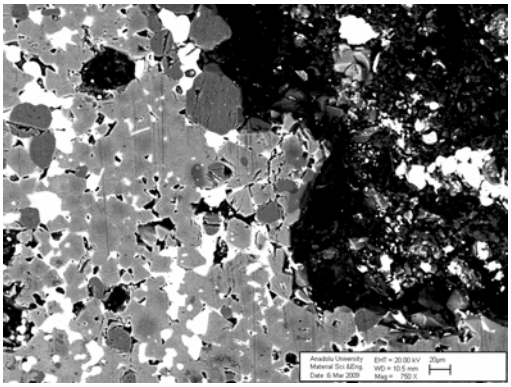
(b)



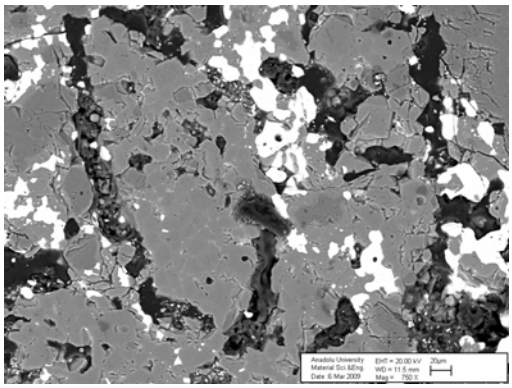
(c)

Şekil 11.60. M-%30spinel malzemesinin korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge

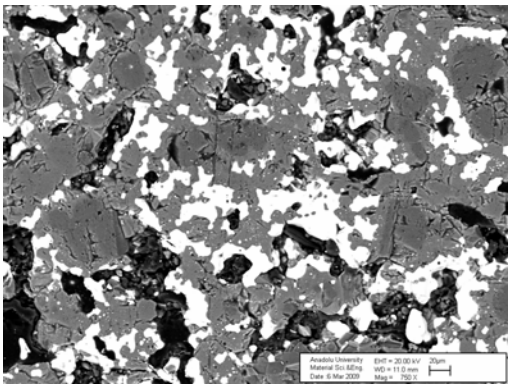
M-%30S-%30Zirkon kompozisyonunun mikro yapısı, klinkerden uzaklaştıkça farklılık göstermektedir (Şekil 11.60). Klinkere yakın olan bölgede ZrO_2'nın az bulunduğu alanlar yoğun bir şekilde korozyona uğramıştır. Ancak refraktere doğru gidildikçe beyaz renkli ZrO_2 miktarının artmasıyla birlikte korozyon bölgesi azalmaktadır.



(a)



(b)

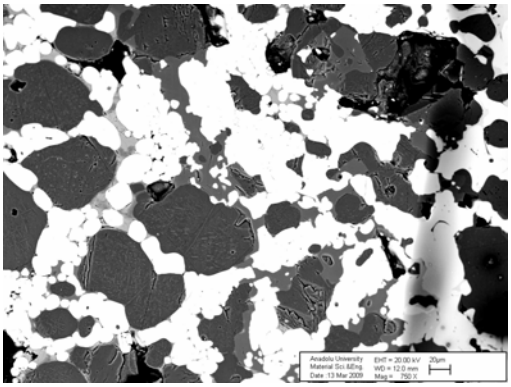


(c)

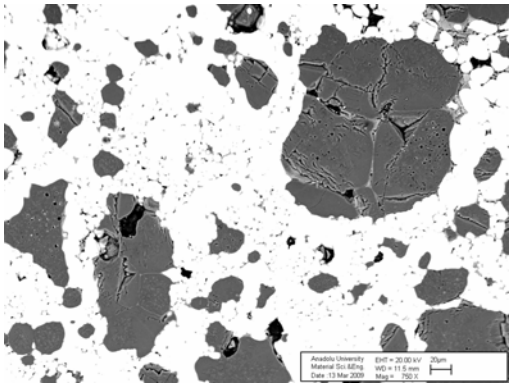
Şekil 11.61. M-%30S-%30Zirkon malzemesinin korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge

M-%30S-%30ZrO_2 refrakter malzemesi diğer kompozisyonlara göre çok daha yoğun bir mikroyapıya sahiptir ve ancak tane sınırlarında (nadiren tane içinde) düşük oranda gözenek gözlenmektedir (Şekil 11.62-a). Koyu renkli iri MgO tanelerinin çevresinde daha küçük boyutlarda gri renkli spinel ve beyaz renkli ZrO_2 tanecikleri bulunmaktadır. Ayrıca klinkerden dolayı oluşan sıvı faz; beyaz renkli MgO tane sınırlarında mevcut olan ZrO_2 tanecikleri ile çevrelenmiş olup, aglomerasyon halindeki ZrO_2 partikülleri ile birlikte bulunmaktadır. Orta bölgedeki ZrO_2 tanelerinin, MgO taneleri ile klinkerin etrafında aglomerasyon oluşturması nedeniyle penetrasyon miktarı azalmaktadır (Şekil 11.62-b). Bunlara ilaveten; büyük MgO tanelerinin çevresinde çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 11.62-c). Bağlayıcı taneler ile büyük taneler arasında herhangi bir reaksiyon gerçekleşmemesi nedeniyle bağlanma meydana gelmemekte ve yapıda hatalı bölgeler oluşmaktadır. Refraktere yakın bölgelerde ZrO_2 taneleri aglomerasyon

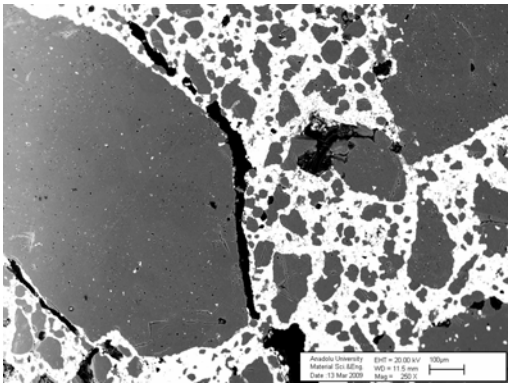
oluşturarak klinkerli ve çatlaklı bölgelerin çevresinde bir bariyer görevi görerek, penetrasyonu azaltmaktadır/engellemektedir.



(a)



(b)



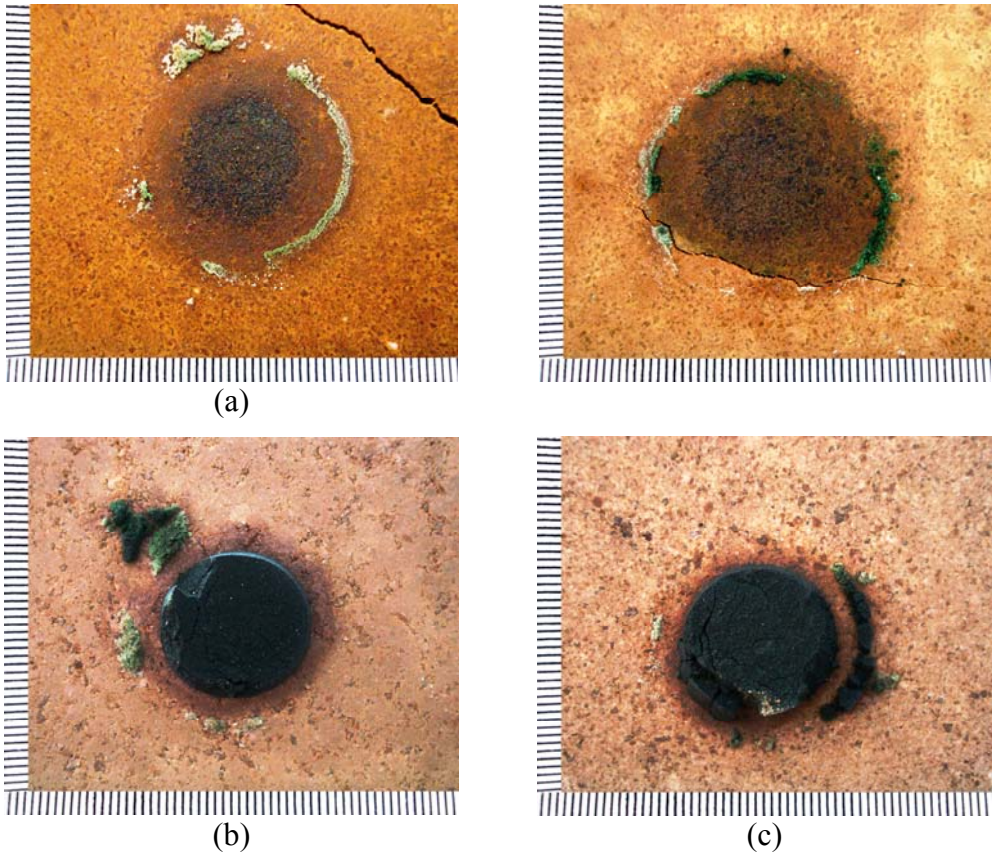
(c)

Şekil 11.62. M-%30S-%30ZrO_2 malzemesinin korozyon bölgesi görüntüleri (a) klinkere yakın bölge, (b) orta bölge, (c) refraktere yakın bölge

Ancak büyük MgO tanelerinin çevresinde çevresel çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 11.61-c). MgO tanelerinin ısıl genleşme katsayısının daha yüksek olması nedeniyle ısıl işlem sonrasında soğutma sırasında bu taneler daha fazla küçülmektedir. Bağlayıcı taneler ile büyük taneler arasında herhangi bir reaksiyon gerçekleşmemesi nedeniyle bağlanma meydana gelmemekte ve yapıda hatalı bölgeler oluşmaktadır.

Kare Numuneler

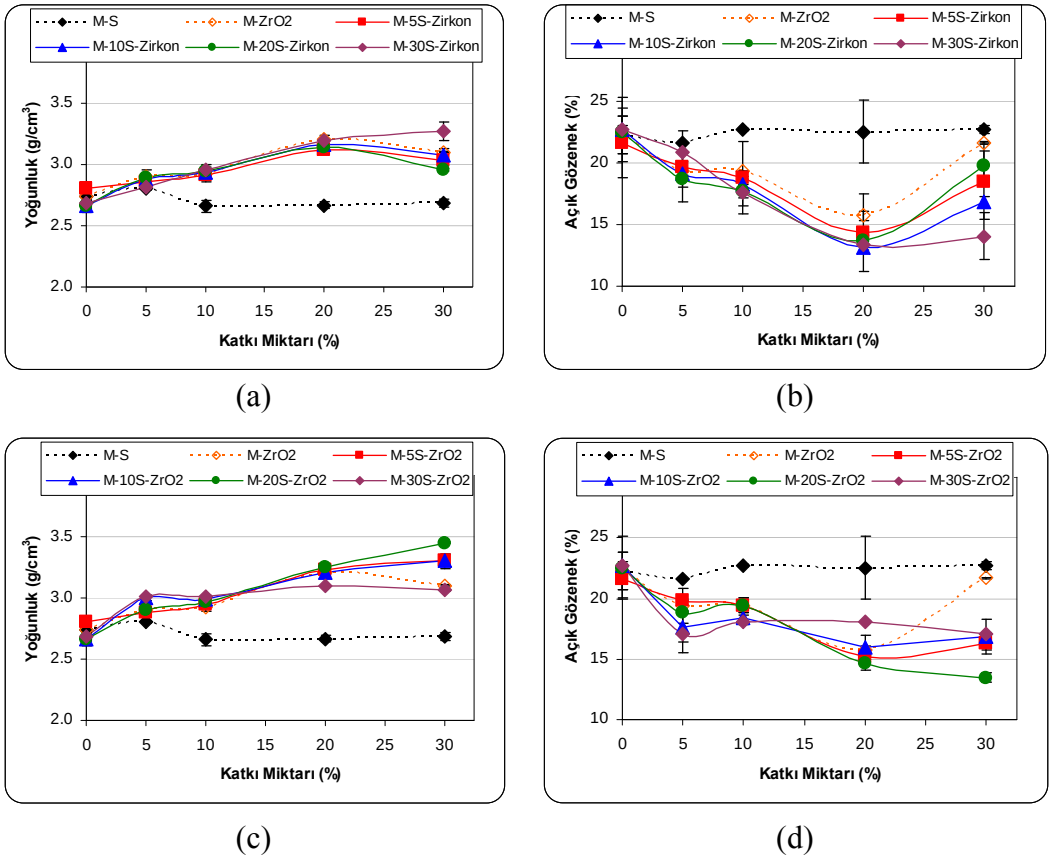
Farklı kompozisyonlardaki M-S ile M-S-Zirkon ve M-S-ZrO_2 refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki sızma derinliği mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca 10×10 cm^2 boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numuneler Şekil 11.63'te verilmiştir.



Şekil 11.63. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan (a) MgO, (b) M-%30Spinel, (c) M-%30S-%30Zirkon ve (d) M-%30S-%30ZrO_2 refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde; MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerin açık gözenek ile yoğunluk değerleri birbirine yakın olup, spinel ilavesi ile önemli bir değişiklik göstermemiştir (Şekil 11.64). MgO'e ilave edilen spinel miktarının

yükselmesiyle yoğunluk değerleri göreceli olarak azalırken açık gözenek değerleri az miktarda artmış olup, sonuçlar birbiri ile uyumludur. M-S'e zirkon ve ZrO_2 ilavesi ile hazırlanan kare numunelerin yoğunluk ve açık gözenek sonuçları M-S kompozisyonları ile karşılaştırıldığında, artan katkı miktarına bağlı olarak, genelde yoğunluk değerleri artarken açık gözenek miktarı ise azalmaktadır (Şekil 11.64, 11.65).



Şekil 11.64. Kare formunda hazırlanan korozyon numunelerinin yoğunluk ve açık gözenek değerlerinin katkı miktarına göre değişimi: (a) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için yoğunluk; (b) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-Zirkon için açık gözenek; (c) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için yoğunluk, (d) MgO-Spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-Spinel-ZrO_2 için açık gözenek

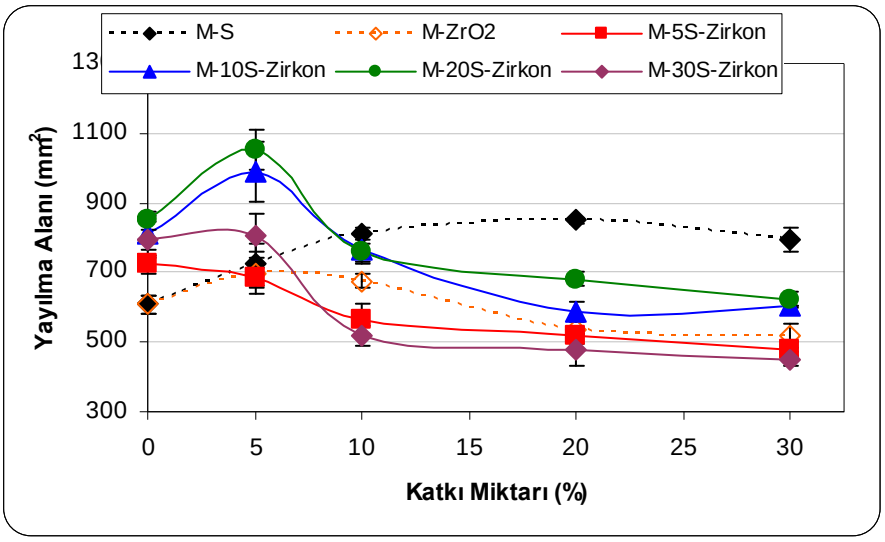
Malzemelerin yoğunluk ve açık gözenek değerlerindeki sapmalar, şekillendirme sırasında sabit basınç uygulayamamaktan kaynaklanmaktadır.

Yaklaşık 400 mm^2 başlangıç alanına sahip çimento klinkerinin katkı içermeyen MgO altlık üzerinde 608 mm^2'ye kadar yayıldığı tespit edilmiştir. Artan spinel miktarıyla yayılma alanı da yükselmektedir (Şekil 11.65). Açık gözenek değerlerinin spinel miktarıyla önemli ölçüde değişmediği göz önüne alınırsa, MgO-spinel kompozit malzemelerde yayılma alanının artması, spinel fazının oluşan sıvı faz içinde çözünürlüğünün yüksek olması ile açıklanabilir [74].

Sıvı fazın özellikle %10-20 spinel içeriği üzerinde etkili olduğu, ancak daha yüksek oranda kullanıldığında doygunluğa ulaştığı için korozyon direncinin arttığı düşünülmektedir.

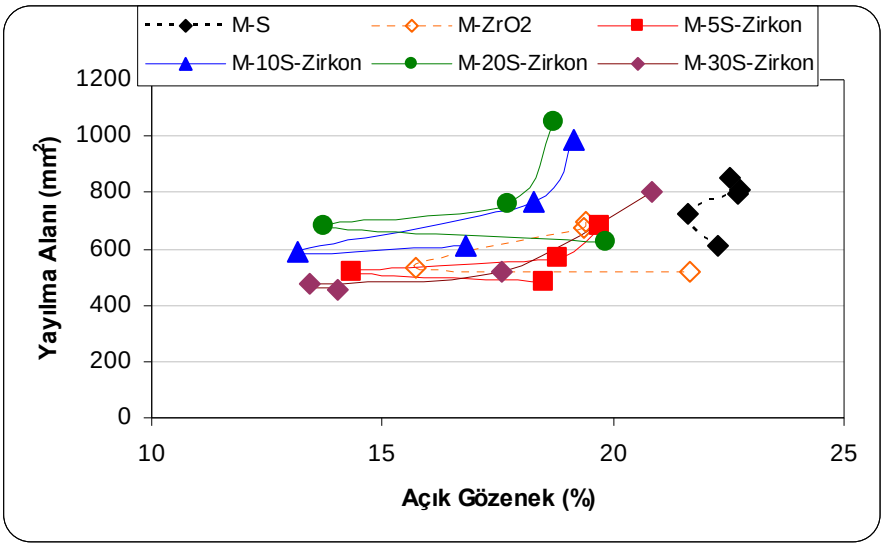
MgO-ZrO_2 sisteminde %5 ve %10 ZrO_2 ilaveleri ile yayılma artarken, daha yüksek ilavelerde azalmaktadır. M-30ZrO_2 kompozisyonunun yayılma alanı, katkı içermeyen MgO' den ~%15 daha küçüktür (Şekil 11.65).

Çimento klinkerinin M-S-zirkon bileşenleri ile hazırlanan kompozit malzemeler üzerindeki yayılma miktarı, tüm spinel içerikleri için %5 zirkon ilavesinde yükselirken, %10 zirkon ilavesinde keskin bir şekilde düşmekte ve daha yüksek oranlarda kullanıldığında daha küçük bir eğimle azalmaktadır (Şekil 11.65). M-%30S-Zirkon sisteminde artan zirkon miktarıyla yayılma alanı değerleri önemli derecede azalmıştır. Örnek olarak minimum penetrasyona maruz kalan M-%30S-%30Zirkon malzemesi M-%30S kompozisyonu ile karşılaştırıldığında yayılma alanı ~%42 azalmakta olup, korozyon direnci açısından da %72 oranında iyileşme gözlenmiştir.



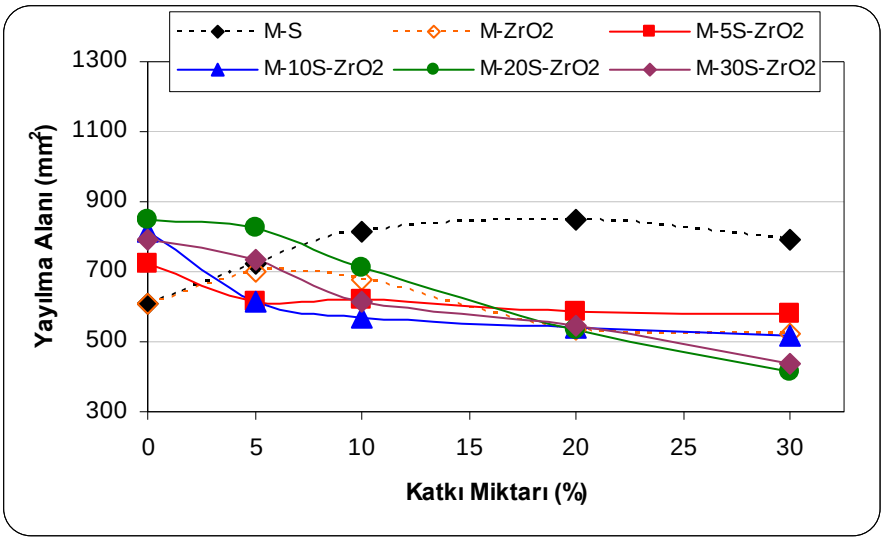
Şekil 11.65. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon malzemelerinin yayılma alanı değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Zirkon katkısı ile hazırlanan MgO-spinel-zirkon kompozit malzemelerinin tamamında zirkonun %30 oranında kullanıldığı numunelerin açık gözenek değerleri; zirkonun %20 oranında kullanıldığı numunelerden daha yüksek olmasına rağmen, %30 zirkon ilavesi ile hazırlanan malzemelerin yayılma alanı değerlerinin %20Zirkon katkılı M-S refrakterlerinkine eşdeğer veya daha düşük olması, gözenek miktarıyla birlikte zirkon içeriğinin de önemli olduğunu göstermektedir (Şekil 11.66).

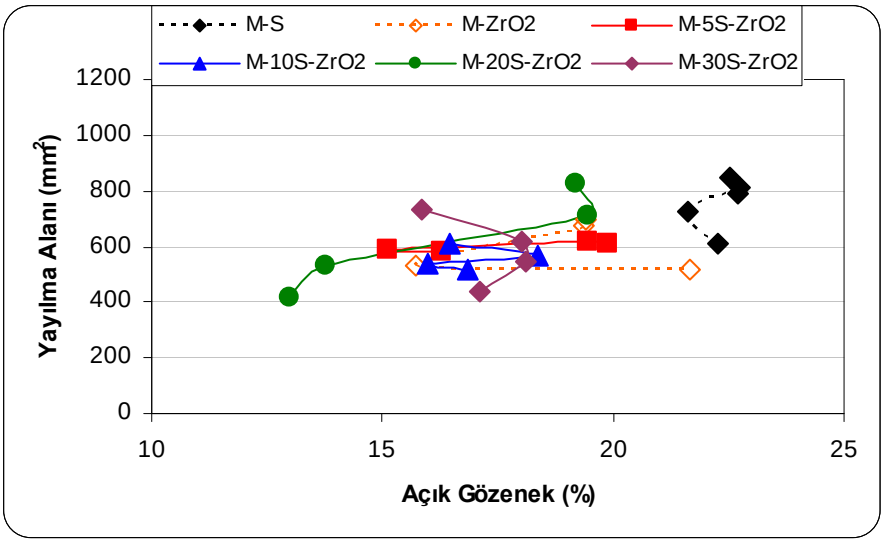


Şekil 11.66. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-zirkon malzemelerinin yayılma alanı değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki

Çimento klinkerinin M-S-ZrO_2 numunelerinin üzerindeki yayılma miktarı, M-S malzemelerden daha düşüktür ve artan ZrO_2 miktarıyla azalmaktadır. En düşük yayılma alanlarına sahip olan M-%20S-%30ZrO_2 ile M-%30S-%30ZrO_2 kompozisyonları, M-%20S ile M-%30S malzemelerinin yaklaşık olarak yarısı kadar yayılma alanı göstermiştir (Şekil 11.67). M-S-ZrO_2 kompozisyonları için belirlenen yayılma alanı değerleri, gözenek miktarının azalmasıyla, M-S malzemelere göre önemli derecede azalmıştır (Şekil 11.68). Yapı içindeki gözenek dağılımında bazı kompozisyonlarda sapmaların olması şekillendirme sırasında sabit bir basınç uygulanamamasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak yayılma alanı sonuçları penetrasyon miktarıyla uyumlu olup, gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli ve baskın bir parametre olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 11.67. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 malzemelerinin yayılma alanı değerlerinin katkı miktarına göre değişimi



Şekil 11.68. MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel-ZrO_2 malzemelerinin yayılma alanı değerleri ile açık gözenek miktarları arasındaki ilişki

Çalışmalarda kullanılan çimento klinkeri 1500°C' de ~%13 oranında sıvı faz oluşturmaktadır (Şekil 11.49). Oluşan sıvı faz açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerler. MgO, CaO, SiO_2 ve ZrO_2 çözünüp sıvı faza doyuncaya kadar yayılma ve korozyon devam eder. Bu noktadan sonra sıvı faz içinde bulunan Zr^{4+}

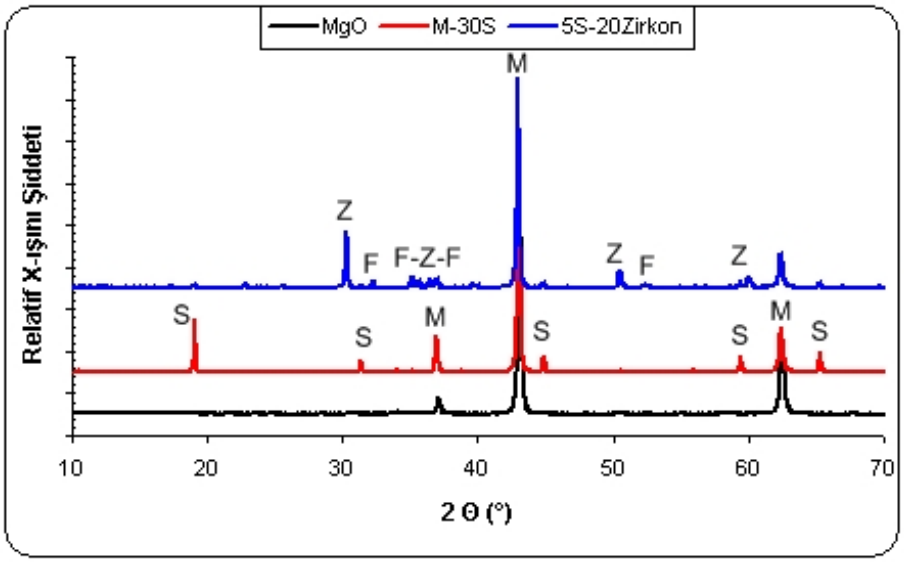
viskoziteyi yükselterek korozyon direncini arttırır. Bununla birlikte ZrO_2 içeriğinin tane sınırlarında yer alarak gözenek miktarını azalttığı ve düşük yüzey enerjisi nedeniyle sıvı fazın ıslatma özelliğini engellediği bildirilmiştir [66,74,75,].

Zirkon ve ZrO_2 ilavelerinin çimento klinkerinin yayılması üzerine etkileri benzerdir. Bununla birlikte ZrO_2 ilavesinin yayılma miktarını daha fazla azalttığı belirlenmiştir. Zirkon içerisinde ~%33 oranında SiO_2 bulunması nedeniyle göreceli olarak sisteme daha az ZrO_2 ilavesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca şekillendirme sırasında sabit bir basınç uygulanamaması nedeniyle yapı içindeki gözenek dağılımında sapmalar olabileceği düşünülmektedir.

11.2. Fabrika Şartlarında Hazırlanan Numuneler

11.2.1. Faz analizi

Fabrika şartlarında üretilen malzemelerin faz analizi sonuçları, laboratuarda üretilen kompozit malzemelerle tamamen aynıdır. Katkı içermeyen MgO ile hazırlanan kompozisyonlarda sadece periklas fazı gözlenirken, spinel ilavesi ile hazırlanan malzemelerde periklas ve spinel; zirkon ilavesi ile hazırlanan malzemelerde ise periklas, spinel, kübik zirkonya ve forsterit fazları tespit edilmiştir (Şekil 11.69).



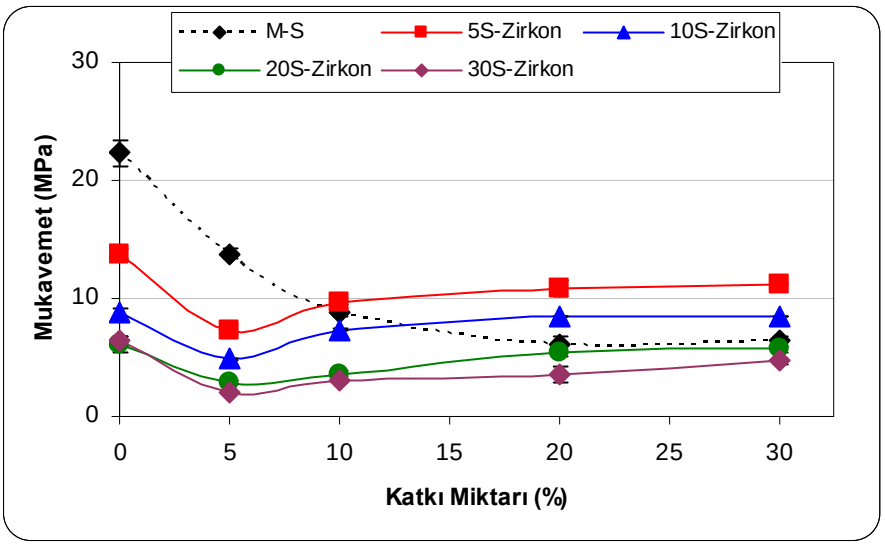
Şekil 11.69. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO, M-%30Spinel ve M-%5S-%20Zirkon malzemelerinin XRD grafikleri

Faz analizi sonuçlarına göre yapıda zirkon fazının gözlenmemesi, fabrika şartlarında kullanılan sinterleme sıcaklığının zirkonunun ayrışması ve forsterit oluşumu için yeterli olduğunu göstermektedir. Ayrışma sonrası açığa çıkan SiO_2'nın amorf halde bulunması nedeniyle, matris fazı oluşturan MgO ile reaksiyona girerek forsterit oluşumu için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmamaktadır.

11.2.2. Mukavemet

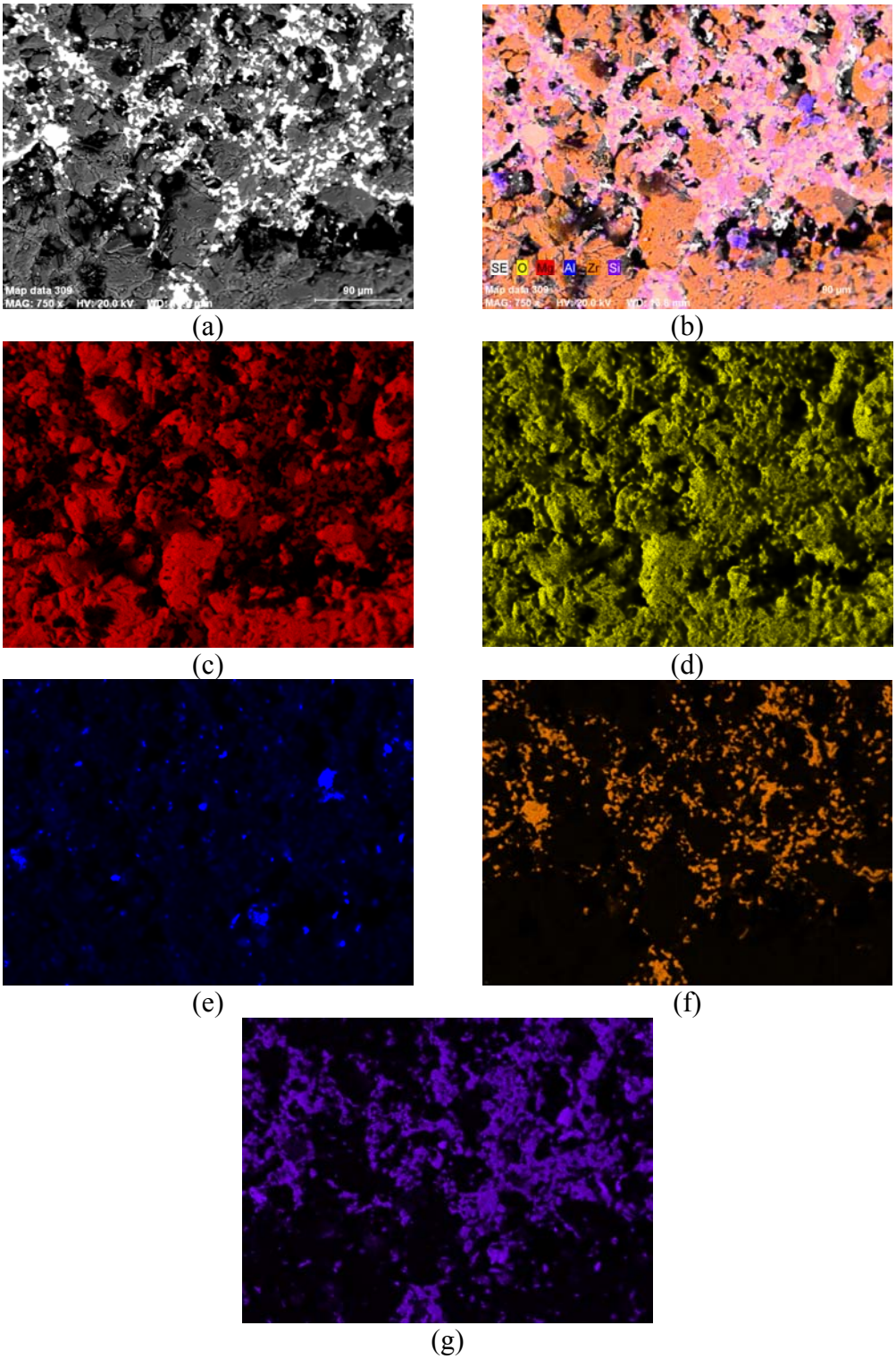
MgO-spinel bileşenleri ile hazırlanan kompozisyonların mukavemeti artan spinel miktarıyla azalmakta ve %20 spinel kullanılmasından sonra hemen hemen değişmemektedir (Şekil 11.70). MgO-spinel kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinel'in ısıl genleşme katsayıları (α) arasındaki büyük farklılıktan dolayı (25-1000°C, α_{MgO}=13.0x10^{-6} K^{-1}; α_{Spinel}=7.6x10^{-6} K^{-1}) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirine bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO-spinel kompozit malzemeler düşük mukavemet değerlerine sahiptir.

MgO-spinel sistemine zirkon ilavesiyle birlikte bazı kompozisyonların mukavemet değeri yükselmektedir (Şekil 11.70). %5-%10Zirkon katkılı M-S kompozisyonların tamamının mukavemet değerleri %5-%10Spinel katkılı M-S malzemelerin mukavemet değerlerinden daha düşük olmasına rağmen, %20 ve üzeri oranlarda katkı ilavelerinde M-S-Zirkon içerikli refrakter malzemelerin çoğunluğunun mukavemet değerlerinin M-S malzemelere eşdeğer olduğu tespit edilmiştir.



Şekil.11.70. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Zirkonun düşük oranlarda kullanıldığı durumlarda, sistemin tamamının ısıl genleşme katsayısı farkını arttırması nedeniyle mikroçatlak oluşumunu hızlandırdığı, ancak daha yüksek kullanımlarda ise forsterit oluşumunun artmasıyla birlikte mukavemetin de arttığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, fabrika şartlarında daha büyük taneler kullanılmasıyla (1-2 mm) ısıl genleşme katsayıları farklılığı sonucu daha uzun mikroçatlaklar oluşmakta ve bağlayıcı fazı birbirine bağlayan forsterit oluşumunun mukavemetin MgO-spinel sisteminden daha yüksek olmasına yetmemektedir (Şekil 11.71).



Şekil 11.71. Fabrika şartlarında hazırlanan M-%10S-%10Zirkon kompozisyonuna ait elektron haritalama görüntüleri: (a) ve (b) genel görüntü, (c) Mg, (d) O, (e) Al, (f) Zr, (g) Si

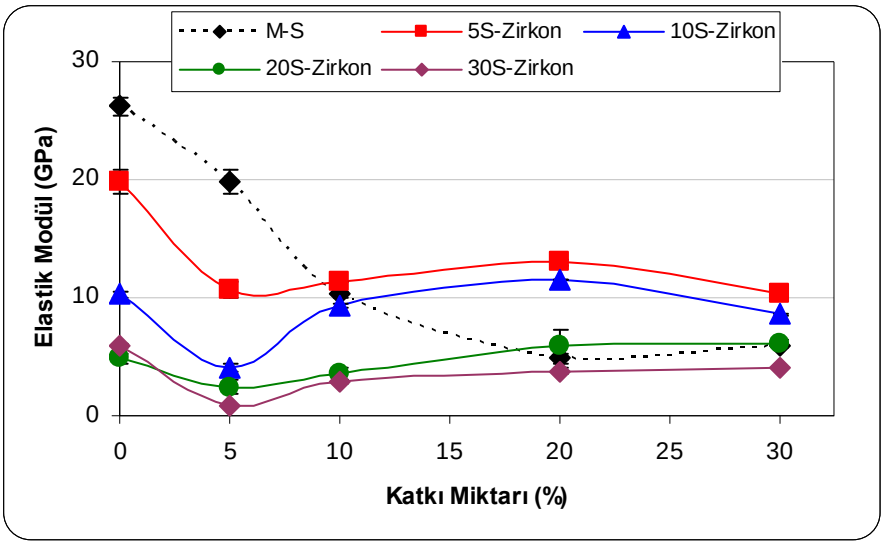
Fabrika şartlarında üretilen numuneler için üç tipte tane boyutuna sahip MgO kullanılmıştır. Kullanılan zirkonun farklı boyutlardaki MgO tanelerinde arasında homojen dağılımının zorluğu da bu sonuç üzerinde etkin olabilir.

Laboratuarda hazırlanan numunelerle karşılaştırıldığında (Şekil 11.8), fabrika şartlarında hazırlanan numunelerin mukavemetinin daha düşük olduğu görülmektedir. Fabrika numunelerinin sinterleme sıcaklığının 100 °C daha düşük olması ve her ne kadar başlangıç tane boyut dağılımının ham yoğunluk testlerine uygun olarak %40 ince, %60 iri boyutlu malzeme olarak ayarlanmış olsa da, 1-2 mm tane kullanılmasının ham yoğunluk değerlerini etkileyecek olması, mukavemetteki azalmanın nedenleri olarak düşünülmektedir. Ayrıca laboratuar şartlarında hazırlanan numunelerde oluşan forsterit fazı orta-iri boyutlu MgO tanelerini birbirine bağlamaktadır. Ancak fabrika şartlarında hazırlanan numunelerde, kullanılan tane boyu nedeniyle böyle bir etki gözlenmemektedir.

11.2.3. Elastik modül

Artan oranlarda spinel ve zirkon ilavesiyle üretilen malzemelerin elastik modül sonuçları Şekil 11.72' de verilmiştir. Elde edilen elastik modül sonuçları Hasselman ısıl şok parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Üretilen numunelerin elastik modül sonuçları oda sıcaklığında elde edilmiş olup, gerilim-deformasyon eğrileri ile tespit edilmiştir.

Katkı içermeyen MgO'in elastik modülü 26.2 GPa olarak belirlenmiştir. Spinel kullanılmasıyla birlikte, %20 spinel içeriğine kadar sürekli azalmakta ve %30 spinel ilavesinde çok az artmaktadır. %20 spinel içeren malzemenin elastik modülü, katkı içermeyen MgO'in ~%19'u iken, M-%30S malzemesi ise %22'si kadardır. Elastik modülde meydana gelen azalma, mikroçatlak oluşumu ve bunların birbirine bağlanması ile açıklanabilmektedir.

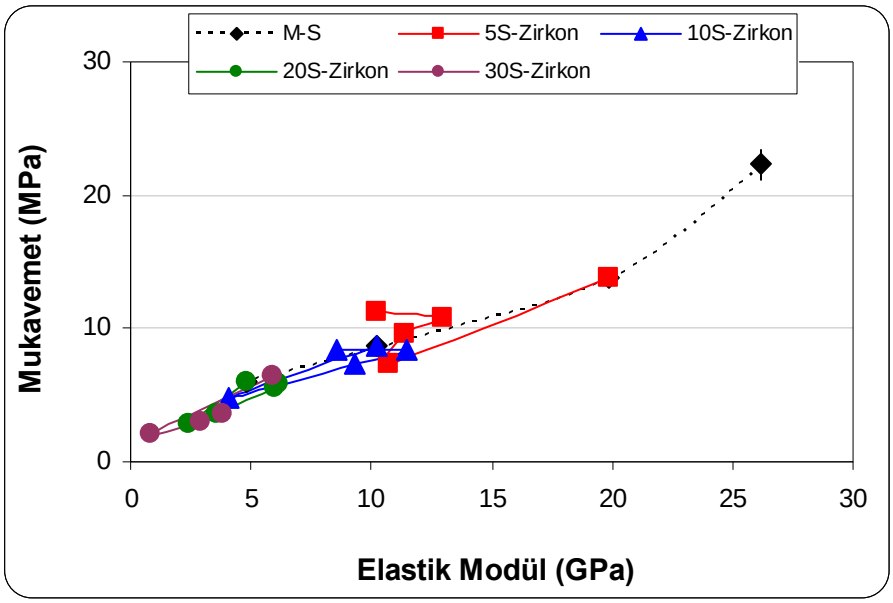


Şekil 11.72. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-spinel-zirkon içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

MgO-spinel'e zirkon ilave edilerek üretilen malzemelerin elastik modül değerleri, %5 zirkon ilavesi ile ilk önce azalırken, daha yüksek oranlarda zirkon kullanılmasıyla artmaktadır. MgO-spinel sisteminde mikroçatlakların birbirine bağlanması %20 spinel ilavesine kadar gerçekleşmemektedir. Bu nedenle daha düşük oranlarda spinel içeren sistemlere üçüncü bileşen ilavesi kompozit malzeme içindeki ısıl genleşme katsayısı farklılığını arttırarak, elastik modül değerlerinin düşmesine neden olmaktadır.

Kullanılan katkı miktarına bağlı olarak elastik modül ve mukavemet sonuçlarında meydana gelen azalma oranları Şekil 11.73'te verilmiştir. MgO-spinel sistemi için %10 spinel içeriğine kadar elastik modül değerleri daha fazla azalmaktadır. %20 ve %30 spinel kullanılan reçetelerde ise mukavemet ve elastik modül benzer oranlarda azalmaktadır.

M-S-Zirkon ile hazırlanan kompozit malzemelerde ise genellikle elastik modüldeki artma mukavemette meydana gelen artmadan daha yüksektir.

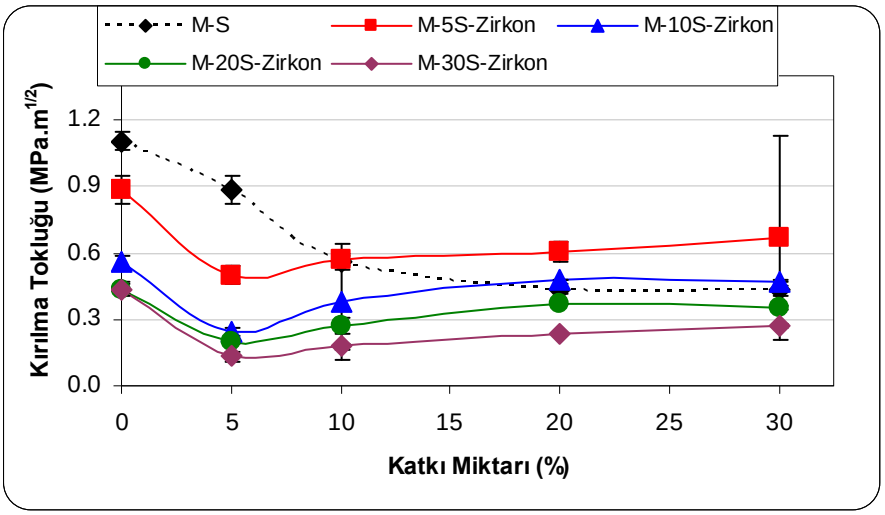


Şekil 11.73. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel ve MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin mukavemet-elastik modül oranları

11.2.4. Kırılma tokluğu

MgO-spinel ile hazırlanan kompozit malzemelerin kırılma tokluğu, artan spinel miktarıyla azalmakta ve %20 spinel ilavesinden sonra ~0.45 MPa.m$^{1/2}$ değerinde sabitlenmektedir (Şekil 11.74). Bu sonuca bağlı olarak MgO-spinel refrakter malzemelerin ısıl şok direncinde meydana gelebilecek iyileşmelerin nedeni olarak kırılma tokluğu temel parametre olarak gösterilememektedir.

MgO-spinel sistemine zirkon ilave edilerek üretilen kompozit malzemelerin kırılma tokluğu, %5 zirkon ilavesinde azalırken, daha yüksek oranlarda zirkon kullanılmasıyla artmaktadır. Bununla birlikte, fabrika şartlarında hazırlanan M-S-Zirkon kompozisyonlarının çoğunluğu, MgO-Spinel malzemelerden daha düşük kırılma tokluğu değerlerine sahip olmasına rağmen, >%10 katkı ilaveli kompozisyonların bir kısmında ise daha yüksektir.



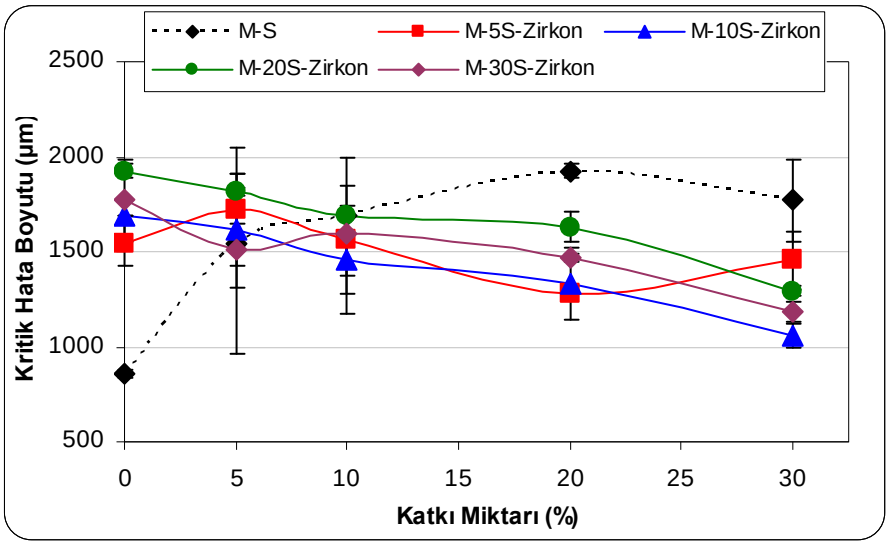
Şekil 11.74. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Fabrika şartlarında üretilen M-S-Zirkon malzemelerin kırılma tokluğu sonuçlarının eğilimi genel olarak laboratuarda üretilen malzemelerin eğilimine benzemektedir (Şekil 11.16). Bununla birlikte fabrika şartlarında üretilen M-S-Zirkon kompozit malzemelerinin kırılma tokluğu değerleri M-Spinel sisteminden daha düşüktür. Sinterleme sıcaklığının ~100 °C daha düşük olması nedeniyle forsterit oluşumunun laboratuar numunelerindeki kadar etkin sonuçlara yol açmadığı düşünülmektedir.

11.2.5. Kritik hata boyutu

Fabrika şartlarında hazırlanan malzemelerin tümü için kritik hata boyutu (c), Griffith eşitliği (10.10) ile hesaplanmıştır.

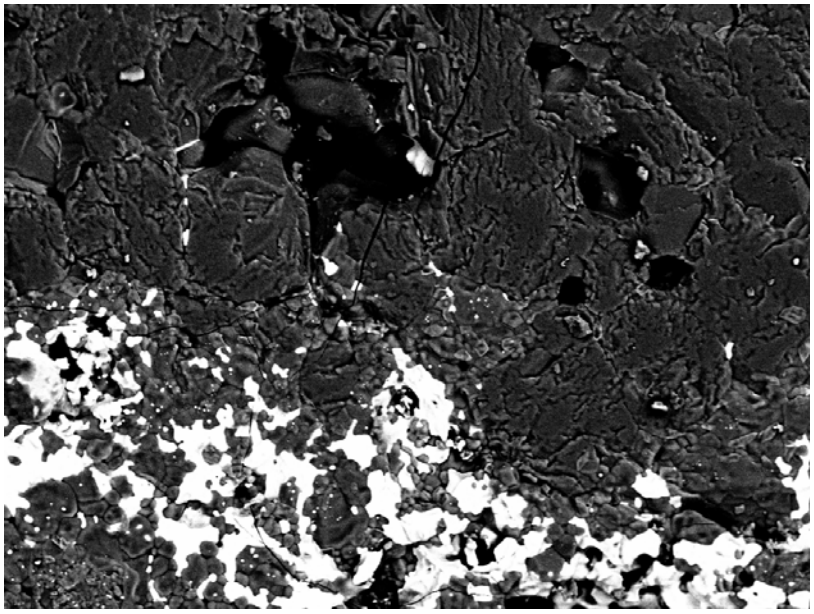
MgO ve spinel ile hazırlanan kompozit malzemelerin kritik hata boyutu değerleri %20 spinel ilavesine kadar artmakta ve %30 spinel ilavesinde M-%20Spinel kompozit malzemesine göre ~%8 küçülmektedir (Şekil 11.75). En yüksek değere sahip olan M-%20Spinel kompozisyonunun kritik hata boyutu değeri, katkı içermeyen MgO'in 2 katından fazladır.



Şekil 11.75. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

MgO-spinel sistemine zirkon ilavesi ile üretilen malzemelerin kritik hata boyutu sonuçları, artan zirkon miktarıyla azalmaktadır.

Fabrika şartlarında üretilen malzemeler ile laboratuar şartlarında üretilen malzemelerin kritik hata boyutu sonuçları genel olarak birbirine benzerdir (Şekil 11.18). Bununla birlikte fabrika şartlarında üretilen malzemelerin kritik hata boyutu sonuçları, laboratuarda şartlarında üretilen malzemelerin yaklaşık 5 katı kadardır. Fabrika şartlarında üretilen malzemelerde MgO için 1-2 mm boyutlu besleme tane boyutu kullanılmıştır. Matris ve takviye fazların tane boyutları büyüdükçe, ısıl genleşme katsayıları farklılıkları nedeniyle oluşan mikroçatlakların boyları da artmaktadır.

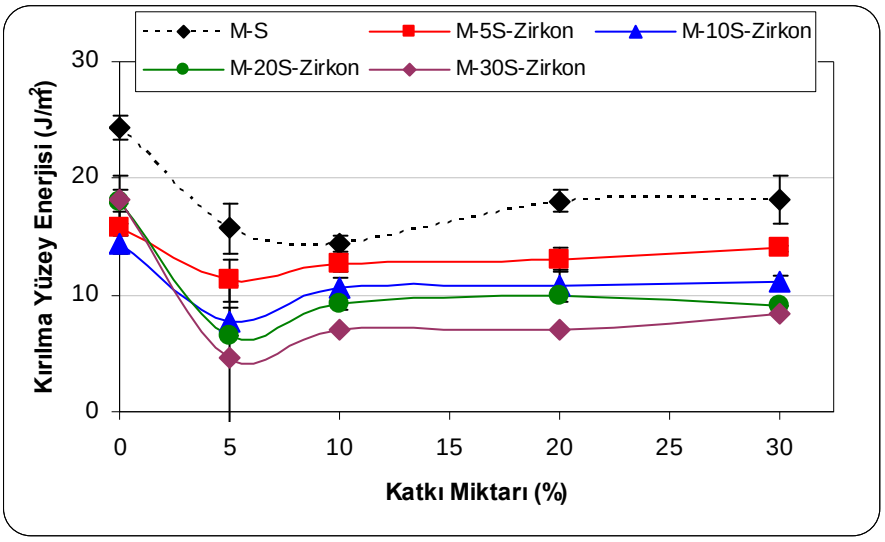


Şekil 11.76. Fabrika şartlarında hazırlanan M-%5S-%20Zirkon kompozit refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü

11.2.6. Kırılma yüzey enerjisi

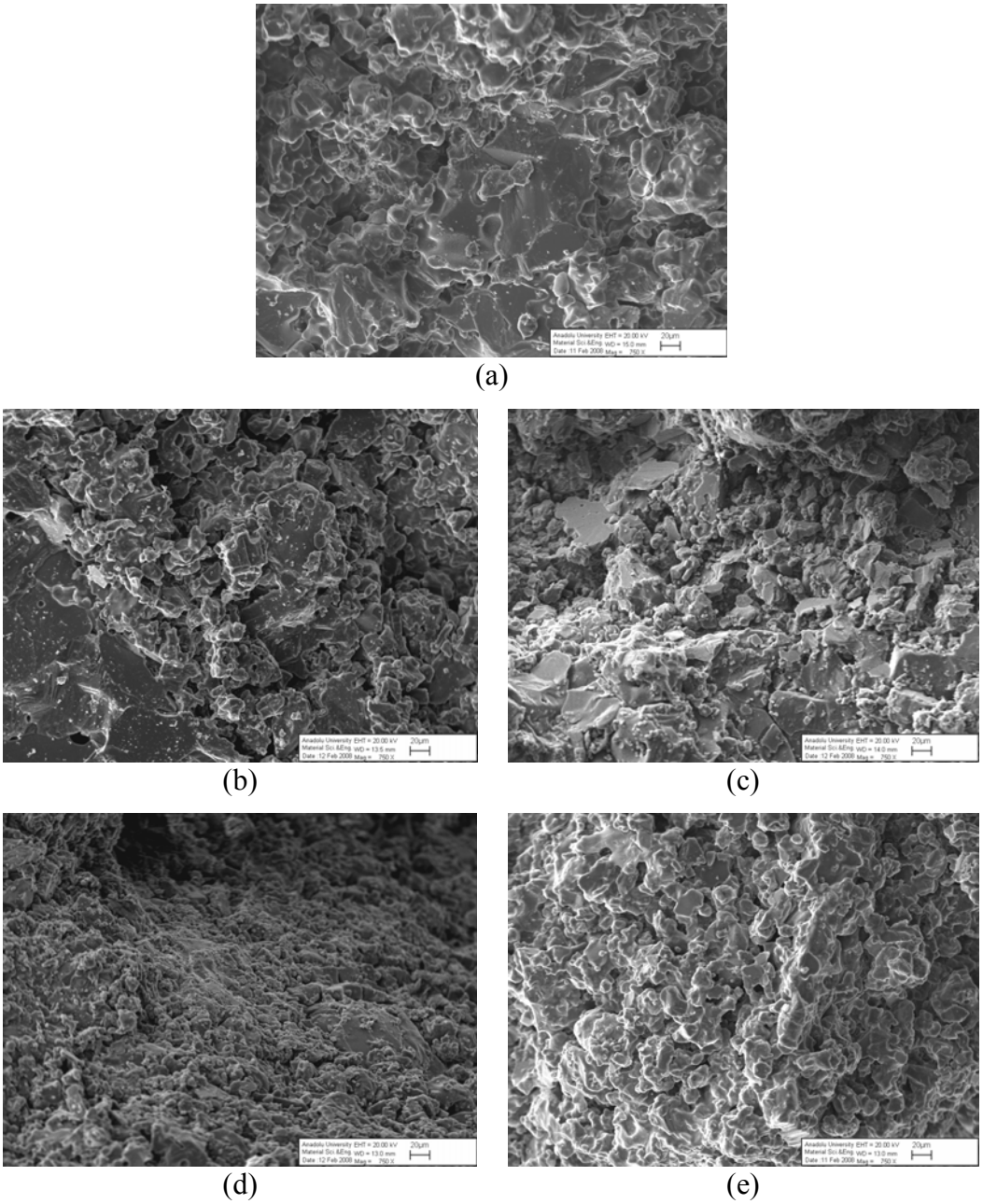
Fabrika şartlarında üretilen kompozit refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri 10.9 eşitliği kullanılarak K_{1C} (SENB metoduyla belirlenmiş) ve elastik modül verileriyle hesaplanmıştır.

MgO-spinel bileşenleri ile hazırlanan numunelerin kırılma yüzey enerjileri, katkı içermeyen MgO'ten daha küçüktür ve %5-%10 spinel ilavelerinde en küçük değerler elde edilmiştir (Şekil 11.77).



Şekil 11.77. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

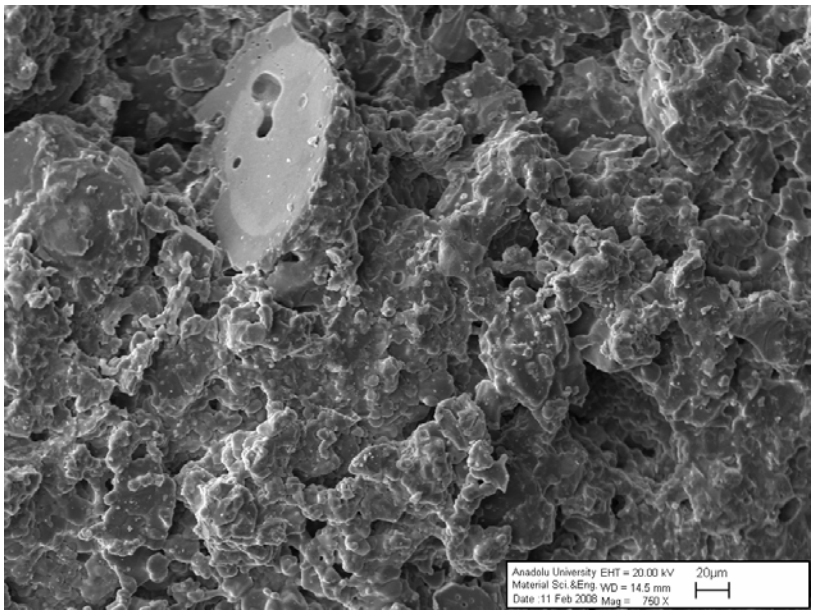
80.89 µm ortalama MgO tane boyutuna sahip katkı içermeyen MgO'in genelde tane-içi kırılmaya sahip olmasından dolayı, çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji yüksektir (Şekil 11.78). Artan spinel miktarı (%5, %10, %20 ve %30) ile birlikte tane boyutu sürekli küçülüyor olsa da (sırasıyla 65.22 µm, 58.48 µm, 53.54 µm ve 48.65 µm) kırılma yüzey enerjisi %5 ve %10 spinel içeriklerinde azalarak minimum değerlere ulaştıktan sonra, %20 ve %30 spinel içeriklerinde yeniden yükselmektedir. MgO'e ilave edilen spinel miktarının artmasıyla kırılma karakteri de tane-içi kırılmadan, taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 11.78).



Şekil 11.78. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel içerikli numunelerin elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel

Laboratuar şartlarında hazırlanan numunelerin aksine (Şekil 11.21) fabrika şartlarında hazırlanan M-S-Zirkon kompozit malzemelerinin tamamının kırılma yüzey enerjisi M-Spinel malzemelerden daha düşüktür. MgO-Spinel sistemine %5 zirkon ilavesi kırılma yüzey enerjisini düşürürken, %10 zirkon ilavesinde yükselme gözlenmiştir. Daha yüksek zirkon kullanımının ise çok büyük bir etkiye

sahip olmadığı belirlenmiştir. Fabrika şartlarında kullanılan zirkon katkısının ayrışma sonrasında oluşturduğu forsterit fazının, 1-2 mm boyutlu MgO tanelerini birbirine bağlamaya yeterli olmadığı düşünülmektedir. M-%5S-%20Zirkon kompozisyonuna sahip numune elektron mikroskobu ile incelendiğinde, kırık yüzeylerde tane-içi ve taneler-arası kırılmanın birlikte yer aldığı gözlenmiştir (Şekil 11.79).

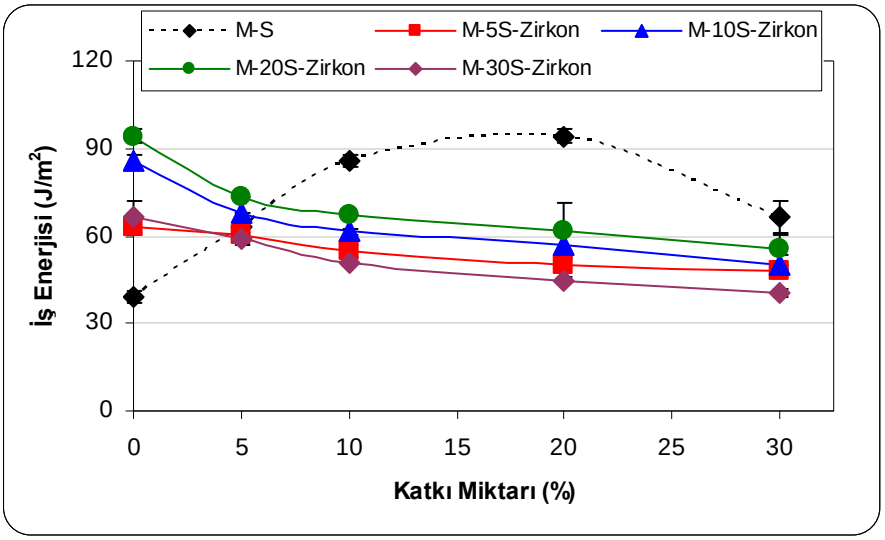


Şekil 11.79. Fabrika şartlarında hazırlanan M-%5S-%20Zirkon kompozisyonunun elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü

11.2.7. İş enerjisi

Spinel ilavesi ile üretilen MgO-spinel kompozit malzemelerin tamamının iş enerjisi değerleri (γ_{WOF}), katkı içermeyen MgO'ten daha yüksektir. MgO'e spinel ilavesi ile γ_{WOF} değerleri %20 ilaveye kadar yükselmekte ve %30 spinel ilavesinde azalmaktadır. M-%20Spinel kompozit malzemesinin iş enerjisi değeri, katkı içermeyen MgO'in ~2.5 katıdır (Şekil 11.80).

MgO-Spinel sistemine farklı oranlarda zirkon ilavesi ile üretilen malzemelerin tamamının iş enerjisi değerleri MgO-spinel malzemelerden daha düşüktür ve artan zirkon miktarıyla azalmaktadır.



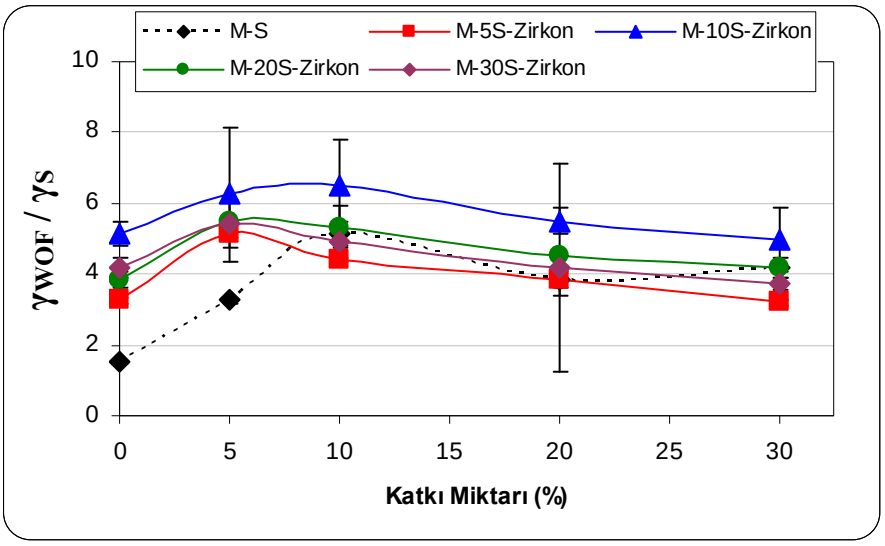
Şekil 11.80. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

Katkı içermeyen MgO yüksek oranda tane-içi kırılmaya sahiptir. Katkı olarak spinel kullanıldığı durumda kırılma karakteri taneler-arası kırılmaya dönüşürken, zirkon ilavesine bağlı olarak forsterit oluşumuyla birlikte tekrar tane-içi kırılma gözlenmektedir (Şekil 11.79).

Fabrika şartlarında üretilen numunelerin iş enerjisi verileri genel olarak laboratuar şartlarında hazırlanan numuneler ile benzer eğilimler göstermektedir (Şekil 11.26). %5 ve %10 spinel içeren MgO-spinel kompozisyonlarında zirkon ilavesinin etkisi daha baskın iken, %20 ve %30 spinel içeren MgO-spinel kompozisyonlarında zirkon ilavesinin etkisi daha düşüktür.

11.2.8. γ_{WOF}/γ_s

Isıl şoka maruz kalan refrakterlerin γ_{WOF}/γ_S oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [13,85]. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde en yüksek γ_{WOF}/γ_S oranına %10 spinel ilavesiyle ulaşılmıştır (Şekil 11.81). Spinel miktarının artmasıyla (>%20) γ_{WOF}/γ_S oranları azalmaya başlamıştır.



Şekil 11.81. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranlarının katkı miktarına göre değişimi

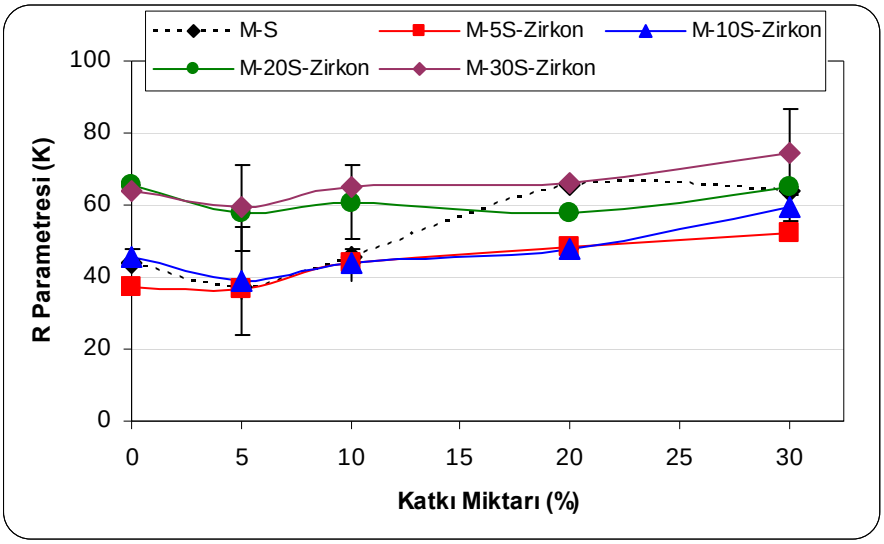
MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerde artan zirkon miktarıyla γ_{WOF}/γ_S oranı %5 zirkon ilavesinde yükselirken, daha yüksek miktarlarda zirkon kullanılmasıyla düşmektedir. M-S-Zirkon sisteminde en yüksek γ_{WOF}/γ_S oranına M-%10S-%10Zirkon kompozisyonu ile ulaşılmıştır. Bu kompozisyonun γ_{WOF}/γ_S oranı katkı içermeyen MgO' in ~4 katı ve M-%10Spinel kompozisyonun ~1.25 katıdır. M-S'e ilave edilen zirkon miktarının artmasıyla forsterit oluşumuna bağlı olarak; MgO-Spinel-Zirkon malzemelerin iş enerjisi değerleri azalma gösterirken (Şekil 11.80), kırılma yüzey enerjisi değerleri ise yükselmektedir (Şekil 11.77).

11.2.9. R parametresi

R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. Başka bir deyişle; R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir ve 10.14 eşitliğinden hesaplanmaktadır. R parametresi malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermektedir.

R ısıl şok parametresi değerleri incelendiğinde (Şekil 11.82); MgO-spinel malzemelerin %10 spinel ilavesine kadar R ısıl şok parametresinin katkı

içermeyen MgO'e göre daha düşük olduğu, artan spinel miktarıyla; M-%20 spinel kompozisyonunda yükseldiği ve MgO'e %30 spinel ilave edildiğinde ise hemen hemen değişmediği belirlenmiştir. M-%5Spinel kompozisyonunun R ısıl şok parametresi katkı içermeyen MgO'ten ~%15 küçükken, M-%20Spinel kompozisyonu ~%50 daha yüksektir.



Şekil 11.82. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

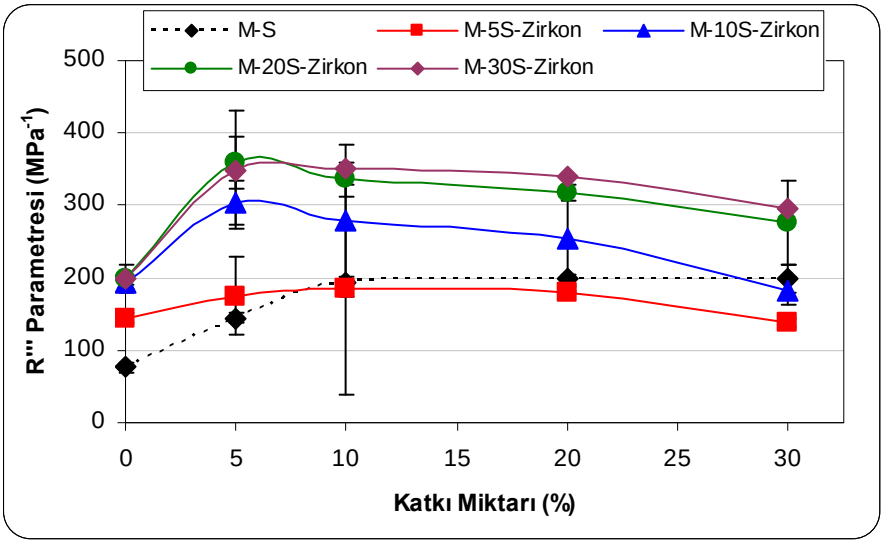
Farklı oranlarda zirkon ilavesiyle üretilen MgO-spinel-zirkon kompozit malzemelerin R ısıl şok parametresi değerleri, zirkonun %5 oranında kullanıldığı reçetelerde azalırken, daha yüksek oranlarda zirkon kullanılan kompozisyonlarda yükselmektedir. En yüksek R ısıl şok parametresi değerine M-%30S-%30Zirkon kompozisyonu ile ulaşılmış olup, M-%30Spinel malzemeye göre ~%17 oranında artma göstermiştir.

Fabrikada üretilen malzemelerin R ısıl şok parametresi değerleri genel olarak laboratuar şartlarında üretilen malzemelerin R parametresine benzer davranış göstermektedir. Ancak zirkon ilavesi ile laboratuar şartlarında üretilen malzemelerin R parametresi daha fazla yükselmektedir. Laboratuar şartlarında hazırlanan numuneler için zirkonun ayrışması sonucu açığa çıkan SiO_2 bileşenin oluşturduğu forsterit fazı, matris tanelerini birbirine bağlayıp mukavemeti

arttırırken, daha büyük tane boyutuyla çalışılan fabrika numunelerinde ise daha sınırlı bir etki gözlenmiştir.

11.2.10. R''' parametresi

MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerleri, katkı içermeyen MgO'ten daha yüksektir. M-%20Spinel kompozisyonunun R''' parametresi değeri, katkı içermeyen MgO'in 2.5 katından fazladır (Şekil 11.83).



Şekil 11.83. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

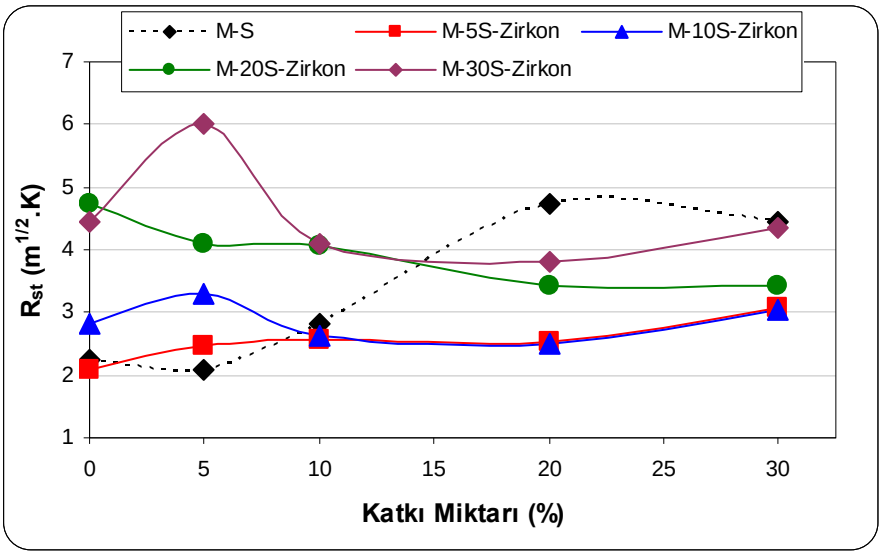
MgO-spinel-zirkon sisteminde zirkon kullanılmasıyla birlikte R''' parametresi değerleri %5 katkı ilavesiyle önemli ölçüde artmakta olup, %10 ve üzeri katkı ilavesinde ise genelde kararlı halde kalarak önemli derecede değişiklik göstermemektedir ve göreceli olarak azalma eğilimindedir. Ancak azalma oranı, laboratuar şartlarında hazırlanan malzemelerdeki kadar baskın değildir (Şekil 11.32). Laboratuar şartlarında MgO-spinel-zirkon bileşenleri ile hazırlanan kompozit malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerleri zirkon kullanılması ile benzer davranışlar gösterirken, fabrika numuneleri için aynı durum geçerli değildir. Özellikle zirkonun %20 ve %30 oranlarında kullanılarak laboratuar

şartlarında üretilen kompozisyonların elastik modülünde artan katkı ilavesiyle meydana gelen azalma, mukavemete göre daha yüksektir (Şekil 11.15-a). R''' parametresinin hesaplanmasında elastik modül ile doğru orantılı bir ilişki bulunduğu için laboratuar şartlarında hazırlanan numunelerin R''' parametresi değerleri azalmaktadır.

11.2.11. R_{st} parametresi

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. MgO-spinel malzemelerin R_{st} ısıl şok değerleri artan spinel ilavesiyle %20 spinel ilavesine kadar önemli ölçüde artmakta; daha sonra %30 spinel ilavesinde nispeten daha az miktarda düşme göstermektedir (Şekil 11.84). Sonuçlara göre en yüksek R_{st} değerine sahip olan %20 spinel ilaveli sistemin R_{st} parametresi değeri, katkı içermeyen MgO'in yaklaşık 2.5 katı kadardır.

MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerlerine göre; %5 ve %10 Zirkon içeren M-S-Zirkon kompozit malzemelerin R_{st} değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel malzemelerinkinden yüksek iken, %20 ve %30 Zirkon içeren M-S-Zirkon refrakterlerin R_{st} değerleri genel olarak katkısız MgO-spinele göre daha düşüktür (Şekil 11.84). M-%30S-%5Zirkon malzemesinde en yüksek R_{st} değerine ulaşılmış olup, M-%5spinel kompozit malzemeye göre R_{st} değerinde yaklaşık 3,8 kat artış olmuştur.



Şekil 11.84. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

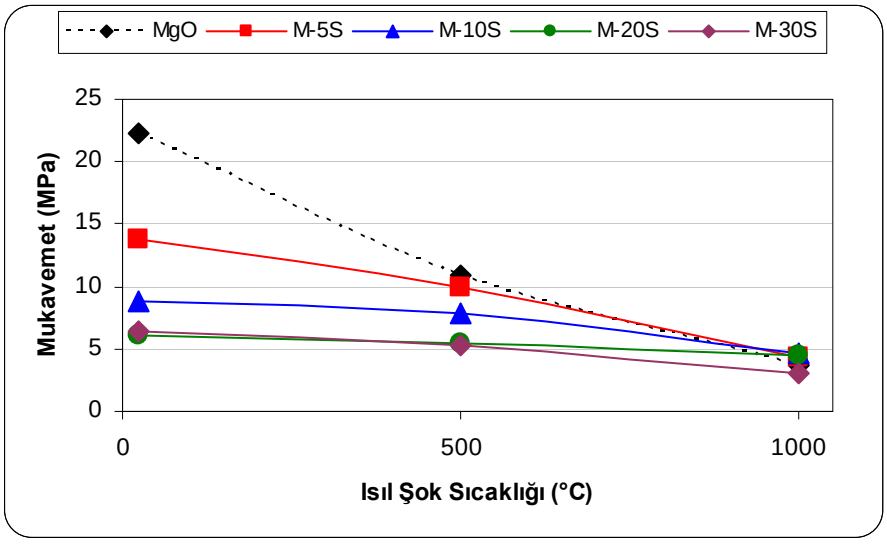
11.2.12. Isıl şok

Fabrika şartlarında üretilen numuneler için ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak katkı içermeyen MgO'in mukavemet değerinde önemli ölçüde azalma (~%84) gözlenmesine rağmen, MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin mukavemet değerindeki azalma MgO'e göre çok daha sınırlıdır. MgO oda sıcaklığında 22.31MPa mukavemet değerine sahipken, 500 °C ve 1000 °C de yapılan ısıl şok sonrasında sırasıyla 10.95MPa ve 3.72MPa değerleri ölçülmüştür. M-%20Spinel kompozit malzemesi ise aynı sıcaklıklar için sırasıyla 6.06 MPa, 5.52 MPa ve 4.46 MPa mukavemet değerleri göstermiştir (Şekil 11.85).

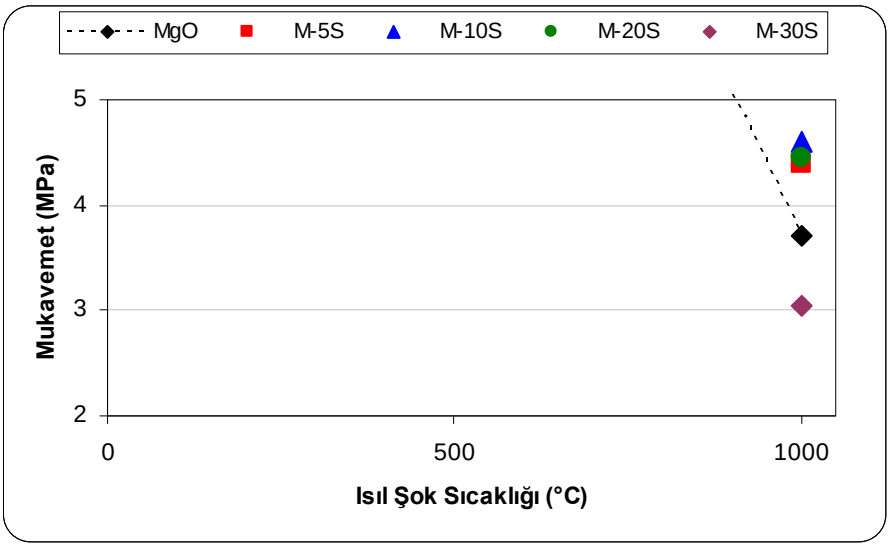
MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (α_{MgO} = 13.0 x 10^{-6} °C^{-1}, α_{Spinel} = 7.6 x 10^{-6} °C^{-1}) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikro çatlakların oluşmasına yol açmaktadır. MgO'in ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerindeki ani azalma; spinel takviye fazının olmamasından kaynaklanmakta olup, çatlak sapması,

köprülenmesi ve çatlakların bir ağ şeklinde birbirine bağlanamamasından dolayı, ısıl şok sonrası MgO malzemede oluşan büyük mikro çatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli derecede artması ile açıklanabilmektedir.

Başlangıç mukavemeti daha düşük olan MgO-spinel kompozit refrakterlerde; MgO' ten farklı olarak büyük miktarda azalma gözlenmemiştir. Bu durumun, önceden mevcut olan çatlaklar ile ısıl şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO' e göre çok küçük ve sınırlı sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir ifade ile, ısıl şok sonrası oluşan çatlakların spinel takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının artmasına yol açmış olup, belirtilen bu nedenlerden dolayı ve ısıl şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel malzemelerde çok kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısıl şoka maruz kalan MgO-spinel kompozit refrakterlerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir.



(a)



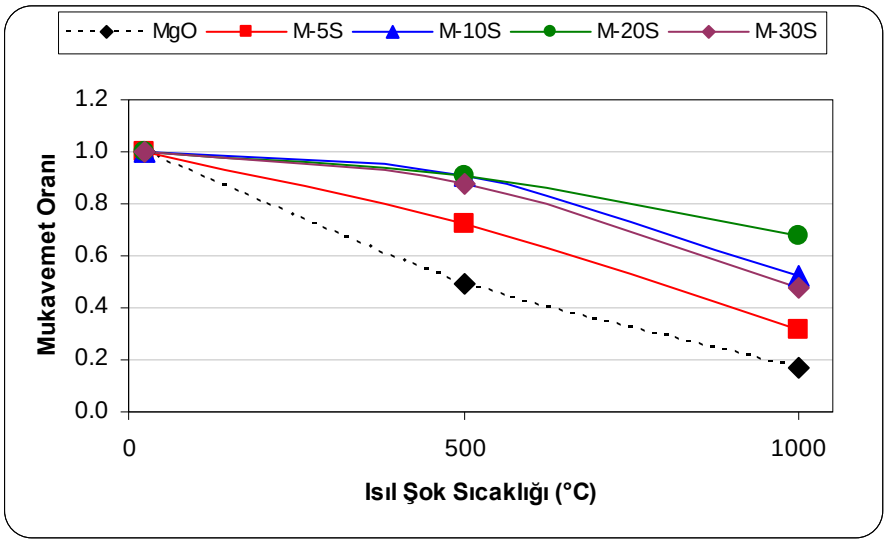
(b)

Şekil 11.85. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler

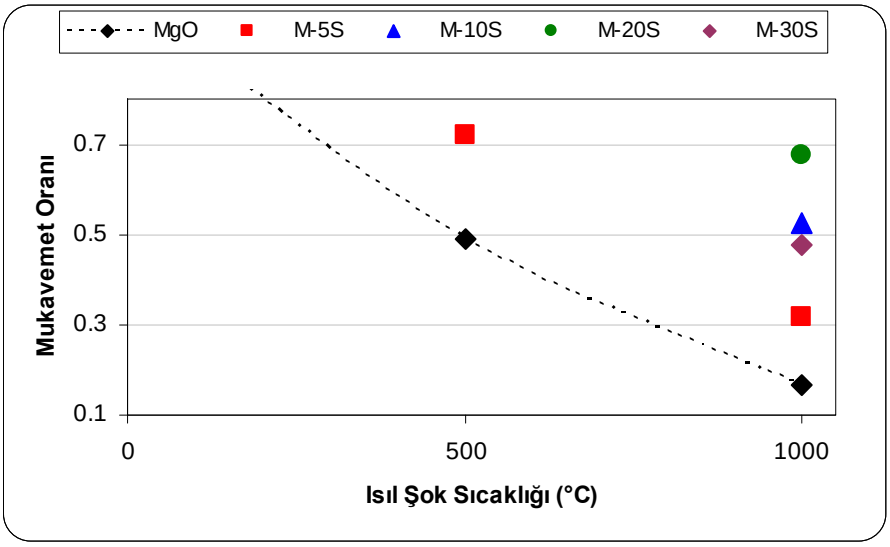
Isıl şok direnci tespit etmekte kullanılan yaygın metodlardan birisi de, malzeme ısıl şoka maruz kaldıktan sonra kaybedilen veya korunan mukavemet değerlerinin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmesidir. Bu da, "mukavemet oranı" olarak tanımlanmaktadır. Mukavemet oranı; ısıl şok sonrası elde edilen mukavemet değerlerinin, ısıl şok öncesi başlangıç değerlerine bölünmesiyle ifade edilmektedir.

MgO-spinel bileşenleri ile hazırlanan kompozisyonların tamamının mukavemet oranı değerleri her iki sıcaklık için katkı içermeyen MgO den daha yüksektir. MgO ile MgO-spinel malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde 500 °C'de MgO için korunun mukavemet oranı değeri %22 iken, MgO-spinel kompozit malzemelerde korunan mukavemet oranı değeri %55'in üzerinde olup, en yüksek mukavemet oranı değerine M-%20Spinel ve M-%30Spinel kompozit malzemeler ile ulaşılmıştır.

1000 °C'de ısıl şok için MgO' in mukavemet oranı ~%16'dır. MgO-spinel malzemelerin ise 1000°C deki ısıl şok sonrasında mukavemet oranları %30'dan yüksektir ve M-%20Spinel kompozit malzemesi mukavemetinin ~%66'sını muhafaza etmektedir (Şekil 11.86).



(a)

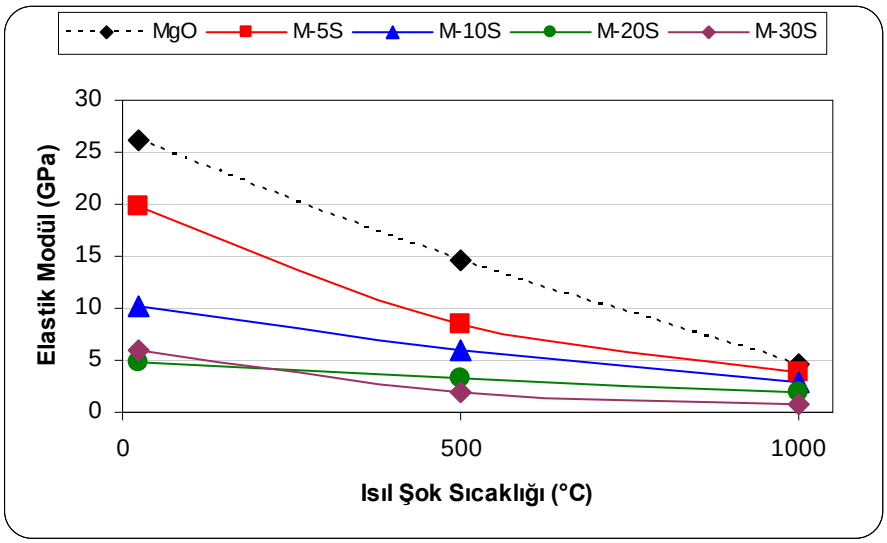


(b)

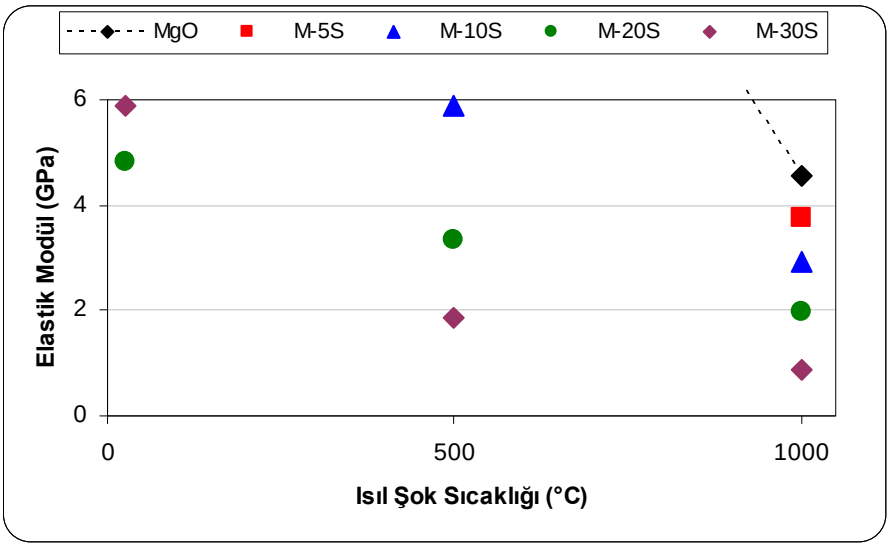
Şekil 11.86. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler

MgO ve MgO-spinel kompozit malzemelerin elastik modül değerleri ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak azalmaktadır ve MgO-spinel kompozit malzemelerin tamamının elastik modül sonuçları, katkı içermeyen MgO'ten daha düşüktür. Ancak MgO-spinel malzemelerin elastik modül değerlerindeki azalma oranı MgO kadar yüksek değildir (Şekil 11.87). MgO'e ilave edilen spinel miktarının artmasıyla ısıl şok sonrası oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak tane

sınırları etrafında ilerlemesi gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanın artmasına ve dolayısıyla da yüksek iş enerjisi değerlerinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu nedenle de kompozit malzemelerin elastik modül değerlerinde, MgO gibi ani bir düşüş değil, uygulanan yüke bağlı olarak çatlağın ilerlemesiyle eğrilerin gerilme değerlerinde çok daha yavaş bir azalma ve deformasyonun önemli derecede artmasıyla daha kararlı çatlak ilerlemesi görülmüş olup, yüksek ısıl şok direnci değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır.



(a)

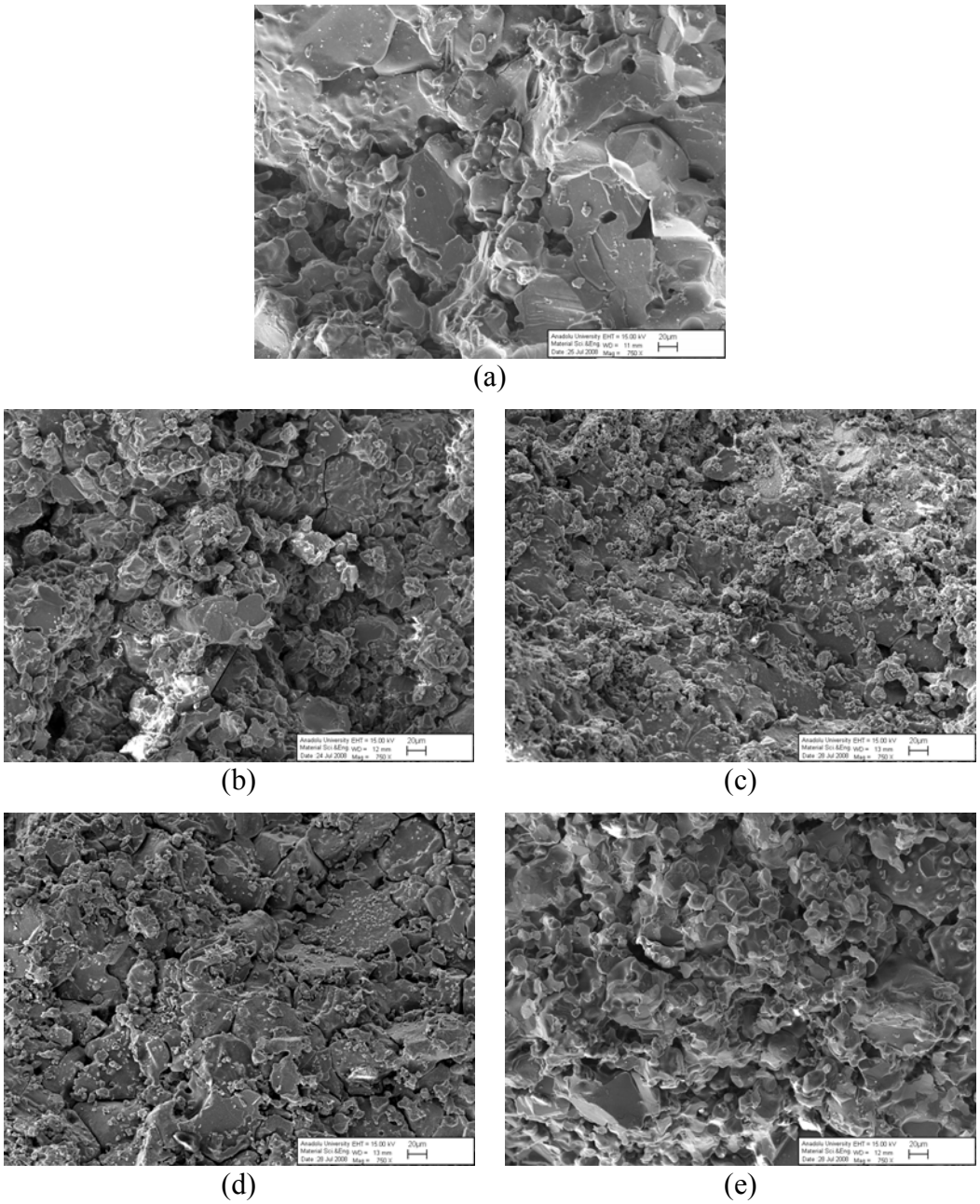


(b)

Şekil 11.87. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri: (a) genel, (b) 1000 °C'deki değerler

Fabrika şartlarında üretilen MgO-spinel malzemelerin kırılma karakteri, laboratuar şartlarında üretilen numunelerin kırılma davranışın a benzemektedir. Katkı içermeyen MgO' in baskın kırılma karakteri tane içi kırılmadır (Şekil 11.88). Yüksek ısıl genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000°C' den ısıl şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin ~%84'ünü kaybederek, ani kırılmaya uğramaktadır. Isıl şoka bağlı olarak malzeme içinde oluşan gerilimler herhangi bir engelle karşılaşmadan tane-içi kırılmaya neden olmaktadır.

MgO-spinel malzemelerde ise artan spinel miktarıyla kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir. Numunelerin üretilmesi sırasında, MgO ile spinel arasındaki ısıl genleşme katsayısı farkı nedeniyle mikro çatlaklar oluşmaktadır. Isıl şok sırasında oluşan mikro çatlaklar, küçülen MgO kristal taneleri arasında ilerleyerek taneler-arası kırılmaya yol açmaktadır (Şekil 11.88).



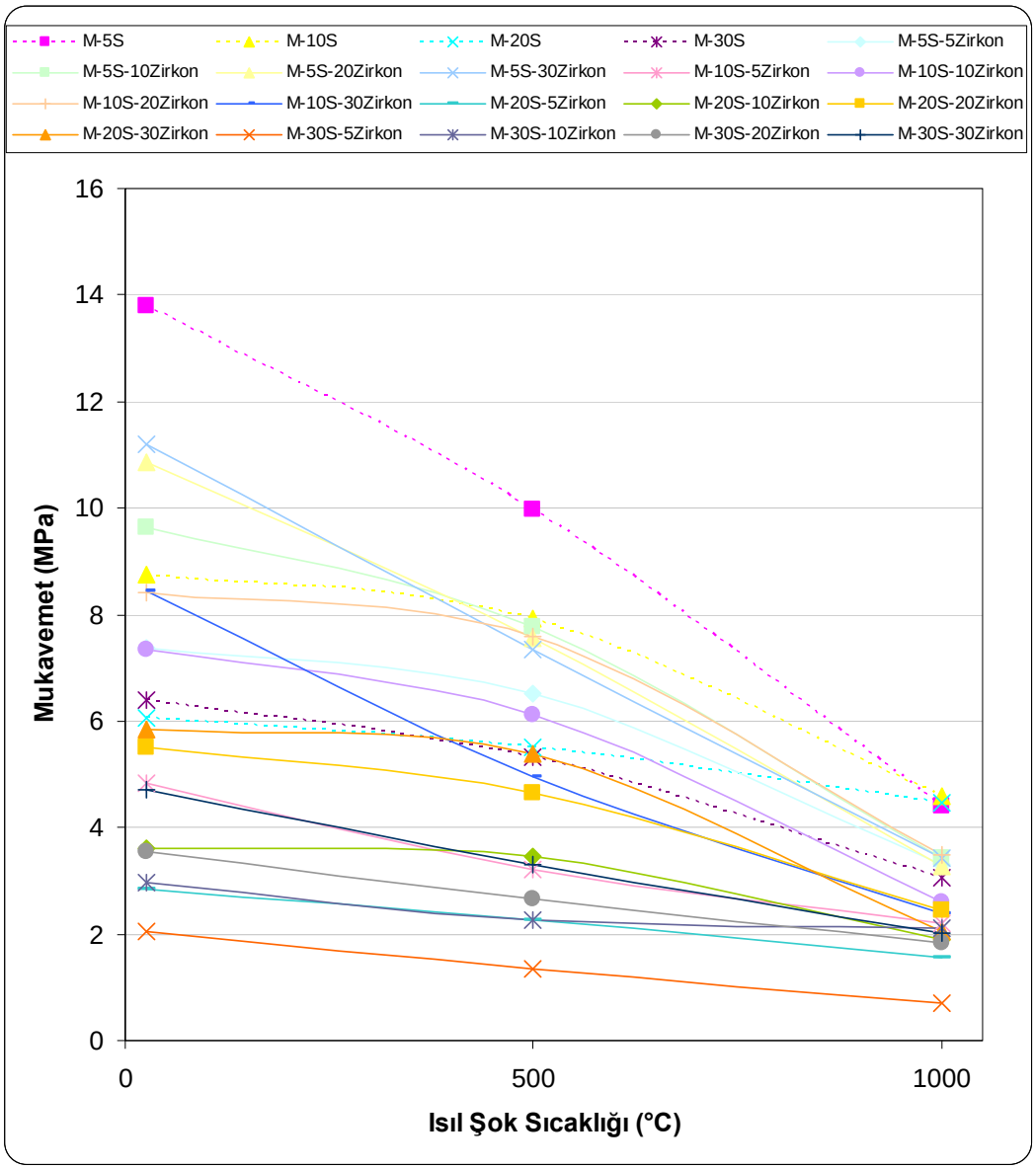
Şekil 11.88. Fabrika şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan MgO-Spinel refrakter malzemelerin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel

MgO'e spinel ilave edilmesiyle; tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alanın artmasına ve MgO ile karşılaştırıldığında MgO-spinel kompozit

refrakter malzemelerde çok daha yüksek γ_{WOF} enerjisi değerlerine yol açmakta olup, yüksek ısıl şok direnci verileriyle bütünleşmektedir.

Artan ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak zirkon içeren MgO-spinel-zirkon numunelerinin tamamı, MgO ve MgO-spinel refrakterlerinden daha düşük mukavemet ve elastik modüle sahipken, mukavemet oranı değerleri ise MgO'ten yüksek ancak MgO-spinel'den düşüktür.

Değişen zirkon ilavesi ile üretilen malzemelerden 500°C ısıl şok sonrası en yüksek mukavemet değerine sahip olan malzeme M-5S-10Zirkon ve 1000°C ısıl şok sonrası ise M-10S-20Zirkon' dur. Ancak bu malzemeler hem MgO'den hem de ilgili ısıl şok sıcaklıkları için M-5S ve M-10S kompozisyonlarından daha düşük ısıl şok mukavemetine sahiptir (Şekil 11.89) (Ek 7).



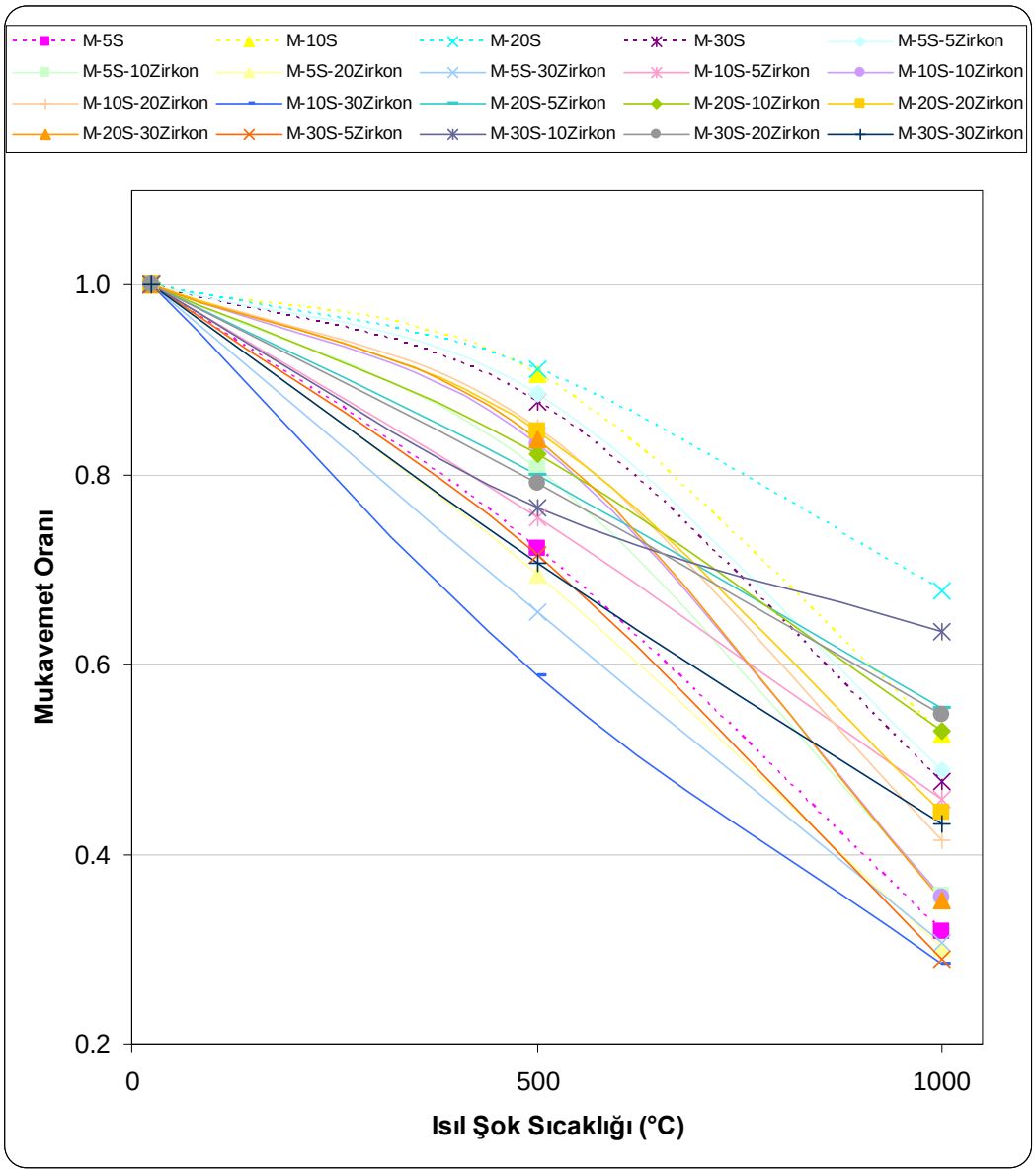
Şekil 11.89. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri

Bununla birlikte oda sıcaklığında yapılan mukavemet ve elastik modül ölçümlerine göre fabrika şartlarında hazırlanan numuneler için zirkon ilavesinin MgO-spinel refrakterler üzerine etkisi, laboratuar şartlarında hazırlanan numuneler kadar değildir ve artan zirkon miktarıyla mukavemet ve elastik modül genellikle daha düşük çıkmaktadır (Şekil 11.68). Bunun sonucunda MgO-spinel-zirkon kompozit malzemelerinin ısıl şok sonrası mukavemet ve elastik modül

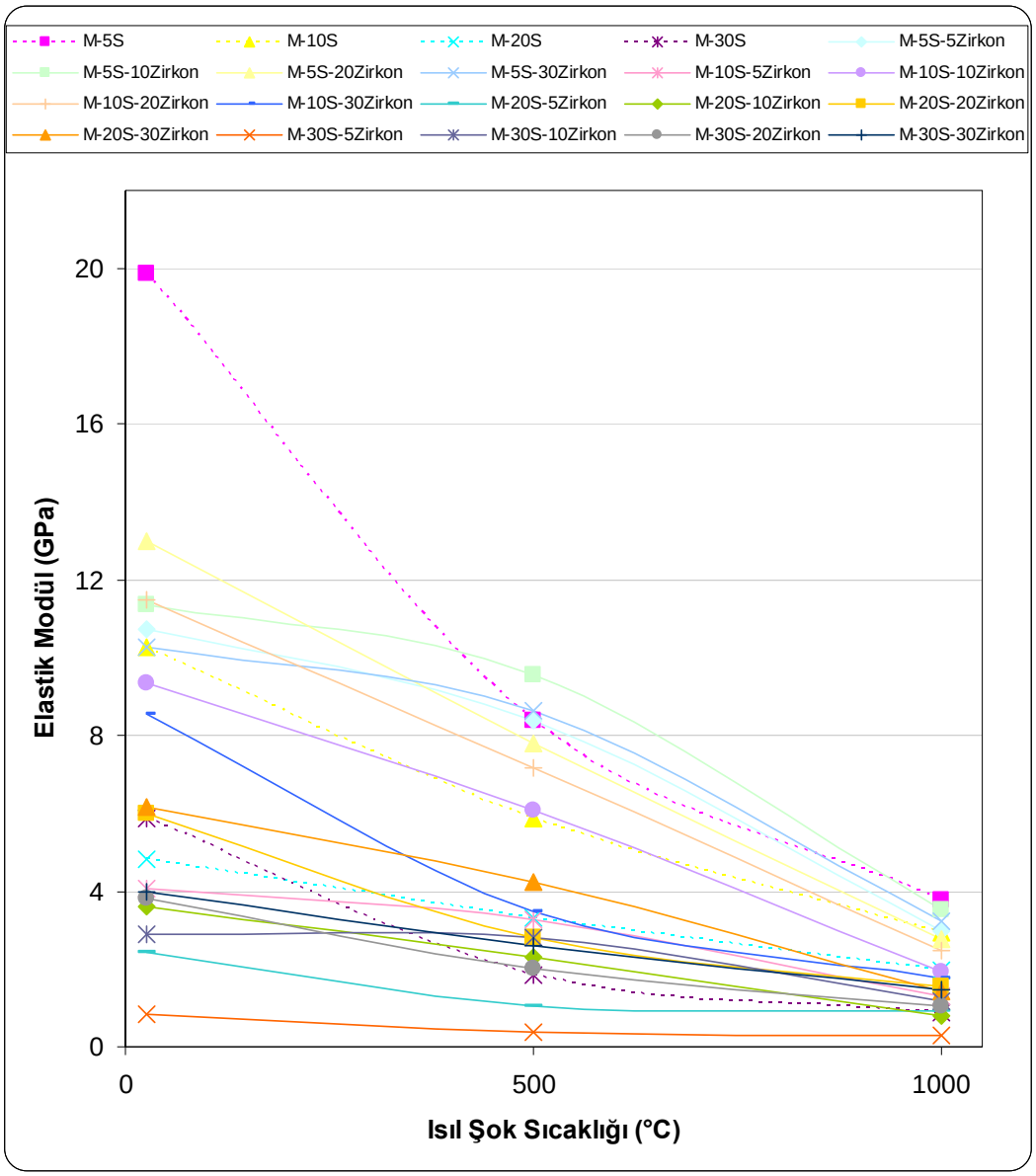
değerlerinin özellikle MgO-spinel refrakterlerden düşük olması beklenen bir durumdur.

Bununla birlikte fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel-zirkon kompozit malzemelerinin mukavemet oranı değerlerinin tamamı MgO' den yüksektir ve MgO-spinel sistemlerine göre mukavemet oranı değerleri ise ısıl şok sıcaklığına göre değişkenlik göstermektedir. 500°C' de ısıl şok sonrası genel olarak MgO-spinel malzemeler daha yüksek mukavemet oranına sahipken, 1000°C' de ısıl şok sonrası genel olarak MgO-spinel-zirkon malzemelerin mukavemet oranı daha yüksektir (Şekil 11.90).

500 °C'de ısıl şok sonrası en yüksek mukavemet oranına sahip olan malzemeler sırasıyla M-%20S; M-%10Spinel; M-%5S-%5Zirkon; M-%30S ve M-%10S-%20Zirkon iken, 1000 °C'de ısıl şok sonrası bu sıralama M-%20S; M-%30S-%10Zirkon; M-%20S-%5Zirkon; M-%30S-%20Zirkon ve M-%20S-%10Zirkon olarak belirlenmiştir (Ek 8-9).

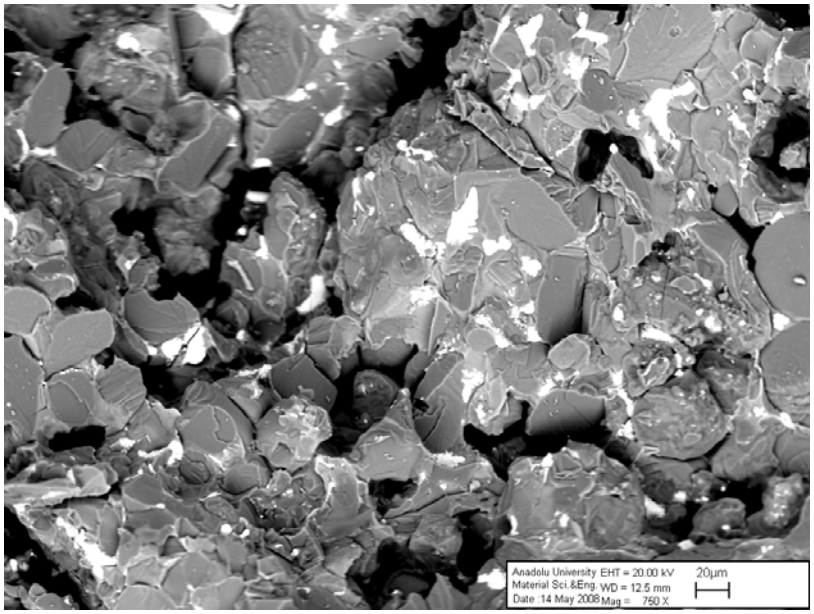


Şekil 11.90. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri

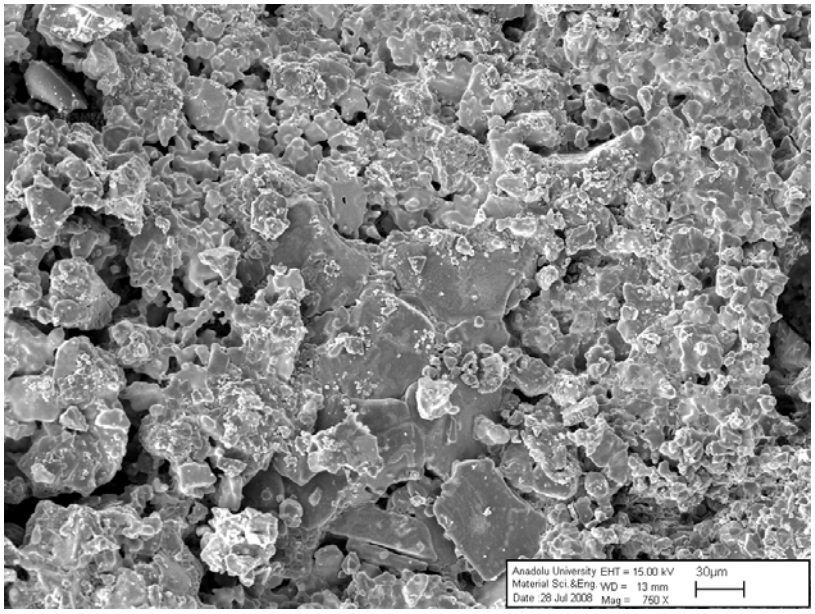


Şekil 11.91. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon içerikli kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri

M-30S-5Zirkon malzemesinin elektron mikroskobu incelemelerinde kırılma karakterinin ısıl şok öncesine göre önemli bir değişiklik belirlenmemiştir. Her iki durumda da tane-içi ve taneler-arası kırılma beraber gözlenmektedir (Şekil 11.92).



(a)



(b)

Şekil 11.92. Fabrika şartlarında hazırlanan ve 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan M-%30S-%5Zirkon kompozit refrakter malzemesinin (a) ısıl şok öncesi ve (b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

Laboratuar ve fabrika şartlarında hazırlanan MgO-spinel-zirkon kompozit malzemelerin ısıl şok davranışları incelendiğinde, laboratuar şartlarında hazırlanan numunelerin daha yüksek mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca zirkon ilavesinin

MgO-spinel malzemelerin ısıl şok özellikleri üzerine etkileri laboratuar şartlarında hazırlanan malzemelerde daha belirgindir. Laboratuar şartlarında hazırlanan numunelerde kullanılan MgO-ve spinel tane boyutu, fabrika şartlarında hazırlanan numune tane boyutundan daha küçüktür. Bu nedenle zirkonun ayrışması sonucu açığa çıkan SiO_2, matris taneleri birbirine bağlayarak hem mukavemeti arttırmakta hem de gözenek miktarını düşürerek ve tane-tane temas alanını arttırarak malzeme içindeki ısıl iletkenliği yükseltmektedir. Bunun sonucunda ısıl şok direnci yükselmektedir.

12. MALİYET ANALİZİ

Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin birim fiyatları, kompozisyon maliyetleri katkılı reçetelerin MgO-Spinel sistemine getirdiği maliyetler Çizelge 12.1-12.3' te verilmiştir. Çalışmalarda elde edilen sonuçlar dahilinde, MgO-Spinel sisteminde en iyi kompozisyonun M-%20Spinel kompozit refrakter malzeme olduğu belirlenmiştir. Oluşan mikroçatlakların birbirine bağlanması %20 spinel ilavesinde gerçekleştiği için hem mekanik özellikler dönüşümünü tamamlamakta hem de ısıl şok deneylerindeki en iyi sonuçları bu kompozisyon vermektedir. Buna bağlı olarak tüm kompozisyonların M-%20Spinele göre maliyet durumları da verilmiştir.

Çizelge 12.1. MgO-Spinel ve MgO-ZrO_2 kompozit malzemelerin birim maliyetleri, katkısız malzeme ve M-%20Spinel kompozisyonuna göre karşılaştırması

Kompozisyon	Birim Maliyet	Katkısız Malzemeye Göre Maliyet Artışı	M-%20Spinel' e Göre Maliyet Durumu (%)
MgO-Spinel			
MgO	0.62	0.00	-25.85
M-%5Spinel	0.67	8.72	-19.39
M-%10 Spinel	0.72	17.44	-12.93
M-%20 Spinel	0.83	34.87	0.00
M-%30 Spinel	0.94	52.31	+12.93
MgO-ZrO_2			
M-%5ZrO_2	5.94	863.51	+614.40
M-%10 ZrO_2	11.25	1727.01	+1254.65
M-%20 ZrO_2	21.89	3454.03	+2535.15
M-%30 ZrO_2	32.53	5181.04	+3815.65

Çizelge 12.2. MgO-Spinel-Zirkon kompozit malzemelerin birim maliyetleri, katkısız malzeme ve M-%20Spinel kompozisyonuna göre karşılaştırması

Kompozisyon	Birim Maliyet	Katkısız Malzemeye Göre Maliyet Artışı	M-%20Spinel' e Göre Maliyet Durumu (%)
MgO-Spinel-Zirkon			
M-%5S-%5Zirkon	0.75	11.38	-10.22
M-%5S-%10Zirkon	0.82	22.76	-1.05
M-%5S-%20Zirkon	0.97	45.51	+17.30
M-%5S-%30Zirkon	1.13	68.27	+35.64
M-%10S-%5Zirkon	0.80	10.53	-3.76
M-%10S-%10Zirkon	0.88	21.07	+5.42
M-%10S-%20Zirkon	1.03	42.13	+23.76
M-%10S-%30Zirkon	1.18	63.20	+42.10
M-%20S-%5Zirkon	0.91	9.17	+9.17
M-%20S-%10Zirkon	0.98	18.34	+18.34
M-%20S-%20Zirkon	1.14	36.69	+36.69
M-%20S-%30Zirkon	1.29	55.03	+55.03
M-%30S-%5Zirkon	1.01	8.12	+22.10
M-%30S-%10Zirkon	1.09	16.24	+31.27
M-%30S-%20Zirkon	1.24	32.49	+49.61
M-%30S-%30Zirkon	1.40	48.73	+67.96

Çizelge 12.3. MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit malzemelerin birim maliyetleri, katkısız malzeme ve M-%20Spinel kompozisyonuna göre karşılaştırması

Kompozisyon	Birim Maliyet	Katkısız Malzemeye Göre Maliyet Artışı	M-%20Spinel' e Göre Maliyet Durumu (%)
MgO-Spinel-ZrO_2			
M-%5S-%5ZrO_2	5.99	794.27	+620.86
M-%5S-%10 ZrO_2	11.31	1588.53	+1261.11
M-%5S-%20 ZrO_2	21.95	3177.06	+2541.61
M-%5S-%30 ZrO_2	32.58	4765.60	+3822.11
M-%10S-%5 ZrO_2	6.04	735.31	+627.32
M-%10S-%10 ZrO_2	11.36	1470.61	+1267.57
M-%10S-%20 ZrO_2	22.00	2941.22	+2548.07
M-%10S-%30 ZrO_2	32.64	4411.83	+3828.57
M-%20S-%5 ZrO_2	6.15	640.25	+640.25
M-%20S-%10 ZrO_2	11.47	1280.50	+1280.50
M-%20S-%20 ZrO_2	22.11	2561.00	+2561.00
M-%20S-%30 ZrO_2	32.75	3841.50	+3841.50
M-%30S-%5 ZrO_2	6.26	566.96	+653.18
M-%30S-%10 ZrO_2	11.58	1133.92	+1293.43
M-%30S-%20 ZrO_2	22.22	2267.83	+2573.93
M-%30S-%30 ZrO_2	32.85	3401.75	+3854.43

Çimento döner fırınında en zorlayıcı şartlar sıcak bölgede oluşmaktadır. Bu bölgede sıcaklık, kalsine malzeme ile etkileşim, kabuk oluşumu ve sıcaklık dalgalanmaları en yüksek seviyededir. Eriyik klinker refrakter tuğlada korozyona neden olurken, kabuk tabakasının alev ve gazlar nedeniyle tuğla yüzeyinden ayrılmasından dolayı ısıl şok meydana gelmektedir. Ayrıca çimento fırınının dönmesi sırasında tuğlanın sıcaklığı yükselirken, malzemeye temas ettiğinde düşmektedir. Bununla birlikte tuğla içinde de sıcaklık farkı oluşmaktadır. Çimento fırınının çalışma süresine bağlı olarak bir günde 1400-4300 defa döngüsü oluşabilmektedir. Bu kriterler ışığında çimento döner fırını sıcak bölgesinde kullanılan refrakterler için en önemli kriter, mukavemet oranı olarak belirlenmiştir.

Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-spinel, MgO-ZrO_2 ve MgO-spinel zirkon sistemlerinin ısıl şok ve korozyon sonuçları sıralı olarak Çizelge 12.4'te verilmiştir.

Çizelge 12.4. Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-Zirkon sisteminde en iyi mukavemet oranı sonuçlarını veren on kompozisyonun ısıl şok ve korozyon direnci sonuçları

	Mukavemet (1000°C)		**Mukavemet Oranı (1000°C)**		**Sızma Mesafesi (mm)**		**Yayılma Alanı (mm^2)**		**M-%20Spinel'e göre maliyet durumu (%)**
	Değer	**M-%20S'e oranı**	**Değer**	**M-%20S'e oranı**	**Değer**	**M-%20S'e oranı**	**Değer**	**M-%20S'e oranı**	
MgO	6.02	-19.50	0.13	-80.78	9.78	-18.23	608.1	-28.51	-25.85
M-%5Spinel	6.60	-11.66	0.30	-53.61	9.86	-17.56	723.4	-14.95	-19.39
M-%10 Spinel	6.51	-12.86	0.42	-35.12	12.40	+3.68	812.2	-4.51	-12.93
M-%20 Spinel	**7.48**	**0.00**	**0.65**	**0.00**	**11.96**	**0.00**	**850.5**	**0.00**	**0.00**
M-%30 Spinel	7.09	-5.11	0.62	-4.49	10.92	-8.70	792.8	-6.79	+12.93
M-%30S-%5Zirkon	10.56	+41.24	0.76	+17.07	9.48	-20.74	803.7	-5.51	+22.10
M-%30S-%10Zirkon	10.55	+41.08	0.68	+3.87	8.00	-33.11	517.0	-39.22	+31.27
M-%20S-%5Zirkon	7.66	+2.48	0.59	-10.22	10.48	-12.37	1052.1	23.70	+9.17
M-%20S-%10Zirkon	6.65	-11.00	0.56	-14.32	9.32	-22.07	757.1	-10.98	+18.34
M-%5S-%10Zirkon	9.32	+24.68	0.51	-21.64	9.04	-24.41	566.9	-33.35	-1.05
M-%30S-%20Zirkon	9.97	+33.35	0.48	-25.88	7.34	-38.63	477.0	-43.92	+49.61
M-%20S-%20Zirkon	6.14	-17.82	0.48	-26.86	8.00	-33.11	679.7	-20.09	+36.69
M-%5S-%5Zirkon	7.73	+3.46	0.48	-27.16	10.88	-9.03	684.4	-19.53	-10.22
M-%10S-%10Zirkon	6.12	-18.19	0.46	-29.09	8.80	-26.42	766.6	-9.86	+5.42
M-%10S-%5Zirkon	5.65	-24.48	0.45	-30.43	10.87	-9.11	987.9	16.15	-3.76

M-%20Spinelin mukavemet oranı 0.65 olarak hesaplanmıştır. M-%30S-%5Zirkon ve M-%30S-%10Zirkon kompozisyonlarında mukavemet için %40, mukavemet oranı için %17, yayılma alanı için %40 ve sızma mesafesi için %30 daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle ilgili iki kompozisyonun daha uzun servis ömrüne sahip olacağı açıktır. Bu kompozisyonlar M-%20Spinele göre maliyeti %22.10 ve %31.27 arttırmaktadır.

M-%20S-%5Zirkon kompozisyonu 1000 °C ısıl şok mukavemetini %2.48 ve sızma mesafesini %12.37 gibi daha mütevazi oranlarda iyileştirirken, maliyet artışına katkısı ancak %9.17'dir. Ayrıca mukavemet oranı %21.64 daha küçük olmasına rağmen, M-%5S-%10Zirkon kompozisyonunun 1000 °C ısıl şok mukavemet değeri %25 daha yüksekken, yayılma alanı %33.35 ve sızma mesafesi %25 daha küçüktür ve maliyeti %1.05 azaltmaktadır.

Bununla birlikte fırının toplam maliyetleri için bakım-onarım maliyetleri de göz önünde bulundurulmalıdır. M-%30S-%5Zirkon, M-%30S-%10Zirkon ve M-%20S-%5Zirkon kompozisyonları maliyet artışına neden olmaktadır. Ancak bu kompozisyonların servis ömrünü 3-4 ay uzatabilmesi bile uzun vadede tasarruf sağlayabilir. Fırının tüm bakım-onarımı sıcak bölgeye göre ve 8-10 ayda bir yapılmaktadır. 20 senelik bir kullanım sürecinde 24 kere bakım yapılacakken, ömrünün 14 aya çıkmasıyla bu sayı 17'ye düşecektir.

Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 ve MgO-ZrO_2 sistemlerinin ısıl şok ve korozyon sonuçlarıyla M-20Spinele göre maliyet durumları Çizelge 12.5' te verilmiştir.

Çizelge 12.5. Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-ZrO_2 sisteminde en iyi mukavemet oranı sonuçlarını veren on kompozisyonun ısıl şok ve korozyon direnci sonuçları

	Mukavemet (1000°C)		Mukavemet Oranı (1000°C)		Sızma Mesafesi (mm)		Yayılma Alanı (mm^2)		M-%20Spinel'e göre maliyet durumu (%)
	Değer	**M-%20S'e oranı**	**Değer**	**M-%20S'e oranı**	**Değer**	**M-%20S'e oranı**	**Değer**	**M-%20S'e oranı**	
MgO	6.02	-19.50	0.13	-80.78	9.78	-18.23	608.13	-28.51	-25.85
M-%5Spinel	6.60	-11.66	0.30	-53.61	9.86	-17.56	723.42	-14.95	-19.39
M-%10 Spinel	6.51	-12.86	0.42	-35.12	12.40	+3.68	812.27	-4.51	-12.93
M-%20 Spinel	**7.48**	**0.00**	**0.65**	**0.00**	**11.96**	**0.00**	**850.59**	**0.00**	**0.00**
M-%30 Spinel	7.09	-5.11	0.62	-4.49	10.92	-8.70	792.83	-6.79	+12.93
M-%30S-%5ZrO_2	9.39	+25.65	0.66	+1.477	9.73	-18.62	732.94	-13.83	+653.18
M-%10S-%30 ZrO_2	7.55	+0.96	0.65	-0.794	6.55	-45.26	515.52	-39.39	+3828.57
M-%30S-%30 ZrO_2	6.87	-8.06	0.58	-11.741	5.64	-52.84	439.96	-48.28	+3854.43
M-%10S-%10 ZrO_2	7.72	+3.23	0.56	-13.618	9.60	-19.73	570.73	-32.90	+1267.57
M-%30S-%20 ZrO_2	7.40	-1.03	0.55	-15.227	6.86	-42.64	543.73	-36.08	+2573.93
M-%20S-%20 ZrO_2	8.61	+15.12	0.55	-15.421	7.12	-40.47	533.68	-37.26	+2561.00
M-%20S-%30 ZrO_2	7.02	-6.06	0.55	-15.674	4.94	-58.70	414.44	-51.28	+3841.50
M-%30S-%10 ZrO_2	8.72	+16.58	0.55	-15.725	8.32	-30.43	615.34	-27.66	+1293.43
M-%5S-%30 ZrO_2	8.54	+14.17	0.54	-16.851	6.78	-43.31	580.45	-31.76	+3822.11
M-%20S-%5 ZrO_2	6.83	-8.63	0.54	-17.751	8.67	-27.53	828.28	-2.62	+640.25

ZrO_2'nin katkı olarak kullanıldığı tüm reçetelerin maliyeti M-%20Spinele göre %500-4000 arasında yükselmektedir. 0.66 ve 0.65 ile en yüksek mukavemet oranına sahip olan M-%30S-%5ZrO_2 ve M-%10S-%30ZrO_2 kompozisyonlarının maliyete getirdikleri yük ~%650 ve ~%4000'dir. Mukavemet, sızma mesafesi ve yayılma alanı açısından zirkon katkılı malzemelere herhangi bir üstünlük sağlamaması ve maliyeti çok fazla arttırması nedeniyle ZrO_2 ilavesinin MgO-Spinel refrakterlerde kullanılabilirliğinin avantajı bulunmadığı söylenebilir.

Fabrika şartlarında üretilen M-20Spinel kompozisyonu için mukavemet oranı değeri 0.68 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 12.6). Ancak zirkon ilavesi ile üretilen MgO-Spinel kompozit refrakterlerin tamamı daha küçük mukavemet oranına sahiptir. Bununla birlikte M-30S-10Zirkon, M-20S-5Zirkon ve M-30S-20Zirkon kompozisyonları 0.63, 0.55 ve 0.55 mukavemet oranı değerleriyle benzer sonuçlar göstermiştir. Bu kompozisyonların 1000 °C ısıl şok mukavemet değeri M-%20Spinele göre ~%50 daha düşük olmasına rağmen, laboratuar şartlarında hazırlanan korozyon testi sonuçlarına göre aynı kompozisyonlar ~%40' a varan iyileşmeler göstermiştir. Ancak %9.17' lik maliyet artışına neden olan M-%20S-%5Zirkon kompozisyonu dışında, M-%30S-%10Zirkon ve M-%30S-%20Zirkon kompozisyonlarının M-%20Spinele göre maliyeti %31.27 ve %49.61 daha yüksektir.

Çizelge 12.6. Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-Zirkon sisteminde en iyi mukavemet oranı sonuçlarını veren on kompozisyonun ısıl şok ve korozyon direnci sonuçları

	Mukavemet (1000°C)		Mukavemet Oranı (1000°C)		Sızma Mesafesi (mm)		Yayılma Alanı (mm^2)		M-%20Spinel'e göre maliyet durumu (%)
	Değer	M-%20S'e oranı	Değer	M-%20S'e oranı	Değer	M-%20S'e oranı	Değer	M-%20S'e oranı	
MgO	3.72	-16.63	0.17	-75.41	9.78	-18.23	608.13	-28.50	-25.85
M-%5Spinel	4.40	-1.33	0.32	-52.93	9.86	-17.56	723.42	-14.95	-19.39
M-%10 Spinel	4.60	+3.15	0.53	-22.32	12.40	+3.68	812.27	-4.50	-12.93
M-%20 Spinel	**4.46**	**0.00**	**0.68**	**0.00**	**11.96**	**0.00**	**850.59**	**0.00**	**0.00**
M-%30 Spinel	3.05	-31.51	0.48	-29.56	10.92	-8.70	792.83	-6.79	+12.93
M-%30S-%10Zirkon	2.12	-52.33	0.63	-6.26	8.00	-33.11	517.02	-39.22	+31.27
M-%20S-%5 Zirkon	1.57	-64.72	0.55	-18.24	10.48	-12.37	1052.16	23.70	+9.17
M-%30S-%20 Zirkon	1.83	-58.84	0.55	-19.31	7.34	-38.63	477.04	-43.92	+49.61
M-%20S-%10Zirkon	1.91	-57.17	0.53	-21.87	9.32	-22.07	757.18	-10.98	+18.34
M-%5S-%5Zirkon	3.29	-26.19	0.49	-27.90	10.88	-9.03	684.44	-19.53	-10.22
M-%10S-%5Zirkon	2.22	-50.29	0.46	-32.46	10.87	-9.11	987.95	+16.15	-3.76
M-%20S-%20Zirkon	2.45	-45.06	0.44	-34.31	8.00	-33.11	679.75	-20.08	+36.69
M-%30S-%30Zirkon	2.03	-54.38	0.43	-36.08	5.04	-57.86	451.81	-46.88	+67.96
M-%10S-%20Zirkon	3.49	-21.73	0.41	-38.75	7.76	-35.12	586.76	-31.02	+23.76
M-%5S-%10Zirkon	3.43	-23.01	0.36	-47.35	9.04	-24.41	566.92	-33.35	-1.05

13. GENEL SONUÇLAR

Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin yüksek saflıkta ve refrakterlik derecesini düşürecek alkali ve toprak alkali oksitlerin minimum seviyede olduğu belirlenmiştir.

Sinterlenmiş malzemelerin faz analizlerinde MgO ve spinel ana bileşenler olarak tespit edilmiş, bunun dışında katkıların kullanıldığı sistemler için zirkonyanın kübik formda bulunduğu belirlenmiştir. Zirkon ilavesi ile üretilen kompozisyonlarda SiO_2 içeriğinin forsterit oluşturduğu tespit edilmiştir.

MgO'e spinel ilavesinin yoğunluk üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Kullanılan katkı sistemlerinin tümünde artan katkı miktarıyla yoğunluk artmakta ve açık gözenek değerleri azalmaktadır.

MgO-Spinel malzemelerin mekanik özellikleri incelendiğinde, MgO'e farklı oranlarda spinel ilave edilmesiyle üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerleri genel olarak saf MgO malzemeye göre daha düşüktür. MgO'e ilave edilen spinel miktarı arttıkça kritik hata boyu değerleri ve malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri önemli ölçüde yükselmiştir. MgO-Spinel malzemelerde en kritik kompozisyon M-%20Spinel'dir. Mikroçatlaklar %20 spinel içeriğinde birbirine bağlandığı için daha yüksek spinel ilaveli MgO-Spinel malzemelerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilememektedir.

MgO-ZrO_2 kompozit malzemelerin mekanik özellikleri MgO-Spinel malzemelerle benzerlik göstermektedir. Bu durum, mekanik özellikler üzerindeki en büyük etkinin ısıl genleşme katsayısına bağlı olarak yapı içinde meydana gelen mikroçatlaklar olduğunu göstermektedir. Ancak çalışmalarda kullanılan ZrO_2'nın ortalama tane boyu, spinele göre çok küçük olduğu için, MgO malzemelerin mekanik özellikleri üzerine etkisi de spinel kadar yüksek değildir.

Zirkon katkısı ile hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi genel olarak artan zirkon miktarıyla yükselirken, kritik hata boyutu ve iş enerjisi değerleri MgO-spinel malzemelere göre azalmaktadır. Zirkon ilavesiyle

MgO-Spinel kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinde 2 kata kadar iyileşmeler belirlenmiştir. Zirkon ilavesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisinin en büyük nedeni SiO_2 içeriğidir. Ayrışma sonrasında açığa çıkan SiO_2, forsterit fazını oluşturarak matris MgO tanelerini birbirine bağlamaktadır.

ZrO_2 ilavesinin MgO-Spinel-ZrO_2 refrakter kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi belirlenememiştir. Genel olarak ZrO_2 ilavesi, mekanik özellikleri ancak ±%30 değiştirmektedir. En önemli parametre; ZrO_2 tanelerinin matris fazın tane sınırlarında yer alarak yoğunluğu arttırmasıdır. Sinterleme sonrası ZrO_2'nın kübik formda kalması, tokluk ve mekanik özellikler üzerine beklenen etkisi göstermesini engellemektedir.

MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranı, R''' ısıl şok parametresi ve R_{st} ısıl şok parametresi değerleri saf MgO'ten yüksektir. En yüksek değerlere %10-%20 spinel içeriklerinde ulaşılmıştır. Örneğin bu kompozisyonların R''' parametresi saf MgO'e göre 4 kat daha yüksektir.

MgO-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranı, R''' ve R_{st} ısıl şok parametresi değerleri saf MgO'ten yüksektir. Ancak en iyi sonuçların elde edildiği %20-%30 ZrO_2 içeren kompozisyonlar, tane boyutuna bağlı olarak MgO-Spinel kompozit malzemelerin yarısından daha düşük R''' parametresi değerine sahiptir.

MgO-Spinel-Zirkon bileşenleriyle hazırlanan kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranı, R''' ısıl şok parametresi değerleri artan zirkon miktarıyla azalırken, R ve R_{st} ısıl şok parametresi artmaktadır. Buna bağlı olarak ısıl şok direncinde meydana gelebilecek iyileşmeler çatlak başlangıcına karşı direncin yükselmesine ve şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerleyebilmesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkının artmasına bağlanabilir. Örneğin; M-%30S-%30Zirkon kompozisyonunun R ısıl şok direncinde, MgO-Spinel malzemelerle karşılaştırıldığında, 1.5-2 kat arası artış gözlenmiştir.

ZrO_2 ilavesiyle üretilen MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranı, R''' ısıl şok parametresi sonuçları genel olarak azalma ve R ile R_{st} ısıl şok parametreleri ise artma eğilimindedir. Ancak ZrO_2 ilavesi katkı olarak zirkonun kullanıldığı malzemeler kadar etkili değildir. Örneğin, en yüksek R ısıl

şok parametresinin ölçüldüğü M-%30S-%30ZrO_2 kompozisyonu, MgO-Spinel malzemelere göre ancak ~%10'luk bir avantaj sağlamaktadır.

Isıl şok sıcaklığına bağlı olarak, MgO'in mukavemet değerlerinde önemli ölçüde azalma (~%88) gözlenmesine rağmen, MgO-spinel refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalma MgO'e göre çok daha sınırlıdır. Başlangıç mukavemeti daha düşük olan MgO-spinel kompozit refrakterlerde; MgO'ten farklı olarak büyük miktarda azalma gözlenmemiştir.

500 °C'de ısıl şok testi yapılan saf MgO malzemede korunan mukavemet oranı değeri %20 iken; MgO-spinel kompozit malzemelerde korunan mukavemet değerleri %55'in üzerinde olup, M-%20Spinel ve M-%30Spinel malzemelerinin mukavemet oranı değerleri maksimum seviyededir. 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan saf MgO malzemenin korunan mukavemet oranı değeri yaklaşık %10 olarak tespit edilmiştir. MgO-spinel kompozit malzemeler ise 1000 °C ısıl şok sıcaklığında mukavemet değerlerinin %30'undan daha fazlasını muhafaza etmektedir ve M-%20S malzemesinde muhafaza edilen mukavemet oranı maksimum (~%70) seviyeye ulaşmıştır. Elastik modül değerleri MgO ve MgO-spinel kompozit malzemelerde artan ısıl şok sıcaklıkları ile azalma göstermiştir.

MgO-Spinel-Zirkon kompozit malzemelerde hem 500 °C hem de 1000 °C ısıl şok sıcaklığında tüm malzemelerin genel olarak, saf MgO ve MgO-spinel malzemelerinden daha yüksek mukavemet, elastik modüle ve mukavemet oranlarına sahip olduğu belirlenmiştir. 500 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda Zirkon ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%30S-%20Zirkon, 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda Zirkon ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden M-%30S-%5Zirkon, en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme olarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda Zirkon içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin tümü MgO'e göre daha yüksek mukavemet oranına sahiptir. 1000 °C'de de benzer sonuçlar elde edilmiştir 1000 °C'de en yüksek mukavemet oranı M-%30S-%5Zirkon malzemesinde ~%75 olarak belirlenmiştir. 500 °C' de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda Zirkon ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel

kompozit refrakter malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%10S-%5Zirkon olarak belirlenirken, 1000 °C'de M-%30S-%20Zirkon malzemesi en yüksek elastik modüle sahip malzeme olarak belirlenmiştir.

MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit malzemelerde hem 500 °C hem de 1000 °C ısıl şok sıcaklığında tüm malzemelerin genel olarak, saf MgO malzemesinden ve MgO-spinel kompozit malzemelerden daha yüksek mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. 500 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrO_2 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%5S-%20ZrO_2; 1000 °C'de M-%30S-%5ZrO_2 olarak tespit edilmiştir. 500 °C'de MgO dışında ısıl şok testi yapılan MgO-spinel, M-S-ZrO_2 tüm malzemelerin genel olarak %50'den daha fazla oranda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri tespit edilmiştir.

1000 °C'de en yüksek mukavemet oranı M-%30S-%5ZrO_2 malzemesinde ~%70 olarak belirlenmiştir. 500 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrO_2 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%5S-%10ZrO_2 iken; 1000 °C'de ısıl şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrO_2 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%10S-%5ZrO_2 olarak belirlenmiştir.

Korozyon testleri sonucunda artan spinel miktarıyla çimento klinkerinin MgO-Spinel refrakterlerde yayılma alanı ve sızma derinliği artmaktadır. Sıvı faz özellikle %10-%20 spinel içeriği üzerinde etkilidir.

Çimento klinkerinin MgO-Spinel-Zirkon ve MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerdeki sızma ve yayılma davranışları benzerdir ve artan katkı miktarıyla azalmaktadır. M-%30S-%30Katkı ve M-%20S-%30Katkı içeren kompozit malzemelerin en iyi kompozisyonlar olduğu tespit edilmiştir. Korozyon direnci açısından en önemli parametrelerin gözenek miktarı, dağılımı ve oluşan sıvı fazın viskozitesi olduğu belirlenmiştir.

Kullanılan katkıların karşılaştırması yapıldığında; SiO_2 içeriğinden dolayı Zirkon'un ilavesinin mekanik özellikleri 2 katına kadar iyileştirdiği ancak

ZrO_2'nin çok önemli bir üstünlük göstermediği belirlenmiştir. Isıl şok testleri sonuçlarında zirkon kullanımının daha avantajlı olduğu ve her iki katkının da korozyon direncini benzer şekilde etkilediği tespit edilmiştir. Genel olarak SiO_2 içeriğinin mekanik ve ısıl özellikleri iyileştirdiği, ZrO_2 içeriğinin ise korozyon direnci üzerinde daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Maliyet analizi sonucu ZrO_2 kullanımının %4000'e varan maliyet artışı oluştururken, zirkon kullanımı ise %20-%30 arasında kalmaktadır. Zirkon katkısı ile üretilen M-%30S-%5Zirkon, M-%30S-%10Zirkon, M-%20S-%5Zirkon ve M-%20S-%10Zirkon kompozisyonlarının refrakter tuğla kullanım ömrünü arttırarak, bakım-onarım maliyetlerinden ve buna bağlı olarak toplam fırın işletme maliyetlerinden tasarruf sağlayacağı düşünülmektedir.

Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel kompozit refrakterlerin mekanik ve ısıl özellikleri laboratuar şartlarında hazırlanan numunelerle uyumludur.

Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-Zirkon içeren malzemelerin mekanik özellikleri artan zirkon miktarıyla yükseliyor olmasına rağmen, hemen hemen reçetelerin tamamı MgO-Spinel refrakterlerden daha düşük değerlere sahiptir.

Fabrika şartlarında MgO-Spinel-Zirkon bileşenleriyle üretilen kompozit refrakterlerin 1000 °C'de ısıl şok sonrasındaki mukavemet ve mukavemet oranı değerleri genel olarak katkı içermeyen MgO'ten büyük ve MgO-Spinel malzemelerden küçüktür. Elastik modül için en yüksek değer katkı içermeyen MgO'te elde edilmiştir. 1000 °C ısıl şok sonrasında en yüksek mukavemet değerine sahip M-%10S iken, en yüksek mukavemet oranına sahip kompozisyonlar ise M-%20S ve M-%30S-%10Zirkon olarak belirlenmiştir.

Fabrika şartlarında hazırlanan malzemeler ile laboratuar şartlarında hazırlanan malzemeler arasındaki en önemli fark, MgO ve spinel tane boyutudur. Zirkon katkısı ile oluşan forsterit fazı büyük tanelerin birbirine bağlanmasına yeterli değildir. Bu sorun çözüldüğü takdirde mekanik özellikleri, ısıl şok ve korozyon direnci MgO-Spinel'e göre daha yüksek refrakter tuğlalar üretilebilinecektir.

ÖNERİLER

1. MgO-Spinel-Katkı sistemlerinde mekanizmaların daha iyi anlaşılabilmesi için model refrakter numuneler üzerinde çalışmalar yapılmalıdır. Mikro boyutlu hammadde ve tozlar kullanarak, şekillendirme sonrası izostatik presleyerek yüksek yoğunlukta numune üretimi, tane sınırlarında oluşan çatlak ve diğer reaksiyonların daha iyi anlaşılabilmesine olanak sağlayacaktır.
2. Zirkon katkısının laboratuar numunelerinde gösterdiği etkinin fabrika şartlarında da yakalanabilmesi için daha büyük tane boyutlu zirkon ilavesinin etkileri incelenmelidir.
3. Fabrika şartlarında üretime uygun refrakter tuğlaların başlangıç tane boyutları, zirkon katkısına göre yeniden ayarlanabilir.
4. Zirkonun, SiO_2 içeriği, özellikle mekanik özellikler olmak üzere ısıl ve korozyon direnci üzerinde önemli bir etki göstermektedir. Ancak kullanım sırasında yoğun bir şekilde CaO bulunan ortamda kullanılacağı düşünülürse; özellikle ısıl çevrim şartları altında refrakter tuğlanın performansı incelenmelidir.
5. Üçlü bileşen yerine, spinel içeriğine alternatif malzemeler üzerinde çalışmalar yapılabilir. Literatürde $CaZrO_3$'ın spinele alternatif bir bileşen olduğu bildirilmiştir ve ısıl genleşme katsayısının (7×10^{-6} °C^{-1}) spinele benzer olmasıyla birlikte, ZrO_2 içermesi nedeniyle refrakter malzemelerin korozyon direncini artırabilecektir. Bu konu ile ilgili az sayıdaki yayın, özellikle MgO-Spinel kompozit malzemelerin performansıyla karşılaştırma noktasında yetersizdir. $CaZrO_3$, in-situ olarak kullanılabileceği gibi hazır olarak da kullanılabilir. Her iki durumda da hem model refrakter numuneler ile ilgili parametreler belirlenebilir hem de gerçek numunelerde performans belirlenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Sezer, B., *Gümrük birliğine girerken Türk refrakter sektörü* Seramik ve refrakter üreticileri yayınları, No: 1, İstanbul, 1994.

[2] Routschka, G., *Pocket manual refractory materials: Basics-Structures-Properties*, 2nd Edition, Germany, 2004.

[3] Chesters, J.H.*, Refractories: Production and Properties,* England, 1973.

[4] Benbow, J., "Cement kiln refractories-down to basics", *Industrial Minerals,* 37-45, 1990.

[5] Mosser, J., Buchebner, G., Dosinger, K., "New High Quality MgO-Cr_2O_3 bricks and Cr-free alternatives fort he lining of RH/DH vessels", *Veitsch-Radex Rundschau,* No:1, 11-23, 1997.

[6] Schulle, W., Khanh, P. G., "Periclase-spinel products with improved properties by effective addition of TiO_2", *Veitsch-Radex Rundschau,* No:1, pp. 563-564, 1995.

[7] Refractories Handbook, The technical association of refractories, Japan, 1998.

[8] Shackelford James F., Alexander, W., *CRC Materials Science and Engineering Handbook,* Third Edition, 2000.

[9] Aksel, C., "Thermal shock behaviour and mechanical properties of magnesia-spinel composites", *PhD Thesis,* University of Leeds, 1998.

[10] Shubin, V.I., "Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns", *Refractories and Industrial Ceramics,* **42** (3-4), 130-136, 2001.

[11] Burnet S.J., *Properties of refractory materials,* Engineering Division, Atomic Energy Research Establishment, 1969.

[12] Chen, M., Lu, C., and Yu, J., "Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano sized ZrO_2", *Journal of European Ceramic Society,* 27 4633-4638, 2007.

[13] Aksel, C., Warren, P.D., "Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites", *Composite Science and Technology,* 63 1433-1440, 2003.

[14] Aksel, C., Warren, P.D., "Thermal shock parameters (R, R''' and R'''') of magnesia-spinel composites", *Journal of European Ceramic Society,* 23 301-308, 2003.

[15] Aksel, C., Riley, F.L., "Effect of particle size distribution of spinel on the mechanical porperties and thermal shock perofrmance of MgO-Spinel composites", *Journal of European Ceramic Society,* 23 3079-3087, 2003.

[16] Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L., Warren, P.D., "Mechanical properties of magnesia-spinel composites", *Journal of European Ceramic Society,* 22 745-754, 2002.

[17] Ghosh, A., Sarkar, R., Mukherjee, B., and Das, S.K.,"Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory", *Journal of European Ceramic Society,* 24 2079-2085, 2004.

[18] Shubin, V.I., Sakulin, V., Migal, V.P., Gershkovich, S.I., Margishvili, A.P., Bulin, V.V., "Choosing functional addives for optimizing the properties of periclase-spinel composites", *Refractories and Industrial Ceramics,* 48 (1), 69-72, 2007.

[19] Stevens, R., and Evans, P.A., "Transformation toughening by dispersed polycrystalline ziconia", *Br. Ceram. Trans. J.,*83 28-31, 1984.

[20] Anonim,General Properties of Zircon, 2007. www.webminerals.com

[21] *Ceramics and Glasses Handbook,* ASM International, 1991.

[22] Lathabai, S., Hay, P.G., Wagner, F., Claussen, N., "Reaction bonded mullite-zirconia composites", *J. Am. Ceram. Soc.,* **79** (1), p.248, 1996.

[23] Aksel, C., "The influence of zircon in a model aluminosilicate glasstank foreheart refractory", *Ceramic International,* **29** (3), p.305, 2003.

[24] Aksel, C., "The Influence of zircon on the mechanical properties and thermal shock behaviour of slip-cast alumina-mullite refractories", *Materials Letters,* **57** (4) p. 992, 2003.

[25] Hannick, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C., "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics", *J. Am. Soc.,* **83** (3) 461-87, 2003.

[26] Stevens, R., "Zirconia and zirconia ceramics", *Magnesium Elektron Ldt.,* U.K., 2000.

[27] Şahin, B., "Zirkon-Y_2O_3 İlavesiyle MgO-spinel kompozit refrakterlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi", Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 2008.

[28] Morrell, R., *Handbook of properties of technical and engineering ceramics, Part 1,* London, Her Majesty's Stationary Office, 1985.

[29] Davidge, R.W., *Mechanical behavior of ceramics,* Cambridge University Pres, 1979.

[30] Griffith, A.A., "The theory of rupture", *Proceedings of the First International Congress for Applied Mechanics,* 55-63, 1924.

[31] Cooper, S.C., Hodson, P.T.A., "Magnesia-magnesium aluminate spinel as a refractory", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.,* 81, 121-128, 1982.

[32] Wilson, D.R., Evans, R.M., Wadsworth, I., and Cawley, J., "Properties and applications of sintered magnesia alumina spinels", *Unitecr 93 Congress,* Sau Paulo, Brazil, 749-760, 1993.

[33] Larson, D.R., Coppola, J.A., and Hasselman, D.P.H., "Fracture toughness and spalling behaviour of high-Al_2O_3 refractories", *J. Am. Ceram. Soc.,* **57** (10), pp.417-421, 1974.

[34] Hasselman, D.P.H., "Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock", *J. Am. Ceram. Soc.,* **46** (11), pp. 535-540, 1963.

[35] Evans, A.G., "Energies for crack propagation in polycrystalline MgO", *Philos Mag.,* 22, pp. 841-852, 1970.

[36] Davidge, R.W., "The texture of special ceramics with particular reference to mechanical properties", *Proc. Brit. Ceram. Soc.,* No:20, pp. 364-378, 1972.

[37] Swain, M.V., "R-curve behaviour and thermal shock resistance of ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.,* **73** (3), pp.621-628, 1990.

[38] Mastelaro, R.V., Zanotto, E.D., "Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic", *Journal of Non-Crystalline Solids,* 194, pp.297-304, 1996.

[39] Davidge, R.W., and Tapin, G., "Thermal shock and fracture in ceramics", *J. Brit. Ceram.* Soc., 66 pp. 405-422, 1967.

[40] Semler, C.E., Hawisher, T.H., Bradt, R.C., "Thermal shock of alumina refractories: damage-resistance parameters and ribbon test", *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **60** (7), pp. 724-729, 1981.

[41] Dorre, E., and Hubner, H., *Alumina: Processing and applications,* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1984.

[42] Ryshkewitch, E., and Richerson, D.W., *Oxide ceramics,* General Ceramics Inc., Haskell, New Jersey, 1985.

[43] Becher, P.F., Lewis III, D., Carman, K., Gonzales, A.C., "Thermal resistance of ceramics size and geometry effects in quench test", *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **59** (5), pp. 542-546, 1980.

[44] Chaklader, A.C.D., and Bradley, F., "Thermal shock resistance parameters and their application to refractories", *Unıtecr 89,* pp. 1225-1236, 1989.

[45] Hasselman, D.P.H., and Singh, J.p., "Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **58** (9) pp. 856-860, 1979.

[46] Bilham, M.A., "Magnesia-spinel: The chrome-free solution", *International Cement Review,* pp.40-41, 1991.

[47] Kingery, W.D., "Factors affecting thermal stres resistance of ceramic materials", *J. Am. Ceram. Soc.,* **38** (1), pp.3-15, 1955.

[48] Rokhlin, S.I., Chu, Y.C., Baaklini, G.Y., "Assessment of damage in ceramics and ceramic matrix composites using ultrasonic techniques", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power,* 117, pp. 417-423, 1995.

[49] Zugic, R., Szpunar, B., Krstic, V.D., Erb, U., "Effect of porosity on the elastic response of brittle materials: an embedded-atom method approach", *Philosophical Magazine A,* 75 pp. 1041-1055, 1997.

[50] Krstic, V.D., Ericson, W.H., "A model for the porosity dependence of Young' s Modulus in brittle solids based on crack opening displacement", *Journal of Materials Science,* 22 pp. 2881-2886, 1987.

[51] Chou, Y.S., Green, D.J., "Silicon carbide platelet/alumina composites: II mechanical properties", J. Am. Ceram. Soc., **76** (6), pp. 1452-1458, 1993.

[52] Lutz, E.H., Swain, M.V., and Claussen, N., "Thermal shock behaviour of duplex ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.,* **74** (1), pp. 19-24, 1991.

[53] Bradt, R.C., "Fracture testing of refractories, past present and future", *Proc. 2nd Int. Conf. on Refractories,* 1, pp. 61-68, 1987.

[54] Soady, J.S., and Plint, S., " A quantitative thermal shock approach to the development of magnesia-spinel refractories for the cement kiln", *Unitecr 91,* pp. 443-449, 1991.

[55] Hasselman, D.P.H., "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.,* **52** (11), pp. 600-604, 1969.

[56] *"Standart Test Method for water absorption, bulk density, apparent porosity, apparent specific gravity of burned refractory brick and shapes by boiling water",* Kod: C20-00(2005).

[57] Mendelson, M.I., "Average grain size in polycrystalline ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.,* 52, pp. 443-446, 1969.

[58] *"Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature",* Kod: C1161-02c(2008)e1.

[59] *"Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials",* Kod: D790-07e1.

[60] *"Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature",* Kod: C1421-01b, 2007.

[61] *"Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials",* Kod: D5045-99 e1, 2007.

[62] Davidge, R.W., And Tapin, G., "The effective surface energy of brittle materials", *Journal of Material Science,* 3, pp. 165-173, 1967.

[63] Barsoum, Michel W., *Fundamentals of Ceramics,* Chapter 11, 1997, p. 401.

[64] Shackelford James F., Alexander, W., *CRC Materials Science and Engineering Handbook,* Third Edition, 2000.

[65] Burnet S.J., *Properties of Refractory Materials,* Engineering Division, Atomic Energy Research Establishment,1969.

[66] Aksel, C., Riley, F.L., and Konieczny, F., "The corrosion resistance of Alumina-Mullite-Zircon refractories in molten glass", *Key Engineering Materials,* 264-268, pp. 1802-1806, 2004.

[67] Anonim, ImageJ Software, http://www.ansci.wisc.edu/equine/parrish/index.html

[68] Aksel, C., Kasap, F., Sesver, A., "Investigation of parameters affecting grain growth of sintered magnesia refractories", *Ceramic International,* 31, pp. 121-127, 2005.

[69] Du, Y., Jin, Z. P. and Huang, P. Y. CALPHAD: *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.,* **16** (3) 221-230, 1992.

[70] Aksel, C., Warren, P.D., Riley, F., "Magnesia-spinel microcomposites", *Journal of the European Ceramic Society,* 24, pp. 3119–3128, 2004.

[71] Lampropoulou, P.G., Katagas, C.G., "Effects of zirconium silicate and chromite addition on the microstructure and bulk density of magnesia-magnesium aluminate spinel based refractory materials", *Ceramics International,* 34, pp. 1247-1252, 2008.

[72] Boccoccini, D.N., Cannio, M., Volkov-Husovia, T.D., Kamseu, E., Romagnoli, M., Veronesi, P., Leonelli, C., Dlouhy, I., Boccoccini, A.R., "Service life prediction for refractory materials", *I. Mater. Sci.,* 43, pp. 4079-4090, 2008.

[73] Aramaki, S., Roy, R., *J. Am. Ceram. Soc.,* **42** (12), pp. 644-645, 1959.

[74] Rodriguez-Galicia, J.L., de Aza, A.H., Rendoin-Angeles, J.C., and Pena, P., "The mechanism of corrosion of MgO-$CaZrO_3$-calcium silicate materials by cement clinker", *J. Eur. Soc.,* **27** (1), pp. 79-89, 2007.

[75] Serena, S., Sainz, M.A., Caballero, A., "The system clinker-MgO-$CaZrO_3$ and its application to the corrosion behavior of $CaZrO_3$/MgO refractory matrix by clinker", *J. Eur. Ceram. Soc.,* (basımda)

[76] Zhang, S., and Lee, W.E., *Int. Mater. Rev.,* **45** (2), p.41, 2000.

[77] Bowen, N. L., and Schairer, J. F., "The system MgO-. FeO-SiO", *Am. J. Sci.,* **229** (29) , pp. 151-217, 1935.

[78] Phillips, B., Somiya, S., and Muan, A., "Melting relations of magnesium oxide-iron oxide mixtures in air", *J. Am. Ceram. Soc.,* **44** (4), pp. 167-169, 1961.

[79] Hallstedt, B., "2.Thermodynamic Assessment of the System MgO–Al_2O_3" *J. Am. Ceram. Soc.,* **75** (6), pp. 1497-1507, 1992.

[80] Kozuka, H., Kaite, Y., Tuchiya, Y., Honda, T., and Okta, S., "New kind of chrome-free (MgO-CaO-ZrO_2) bricks for burning zone of rotary kiln", *Unitecr, vol. 93,* San Paulo, Brasil, 1993, 1027-1037

[81] Kozuka, H., Kaite, Y., Tuchiya, Y., Honda, T., and Okta, S., "Further improvements of MgO-CaO-ZrO_2 bricks for burning zone of rotary cement kiln", *Unitecr, vol. 95,* Kyoto, Japan, 1995, 256-263.

[82] Potgieter, J.H., Godoi, R.H.M., and van Grieken, R., "A case study of high temperature corrosion in rotary cement kilns", *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy,* 11 pp. 603-606, 2004.

[83] Aksel, C., "The microstructural features of an alumina-mullite-zirconia refractory material corroded by molten glass", *Ceramics International,* 29, pp. 305-309, 2003.

[84] Othman, A.G.M., Khalil, N.M., "Sintering of magnesia refractories through the formation of periclase-forsterite-spinel phases"*, Ceramics International,* 31, pp. 1117-1121, 2005.

[85] Nakayama, J., Abe, H., Bradt, R.C., "Crack stability in the work of fracture test: Refractories application", *J. Am. Ceram. Soc.,* **64** (11), pp. 671-675, 1981.

[86] Hasselman, D.P.H., "Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium", *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **49** (12), pp. 1033-1037, 1970.

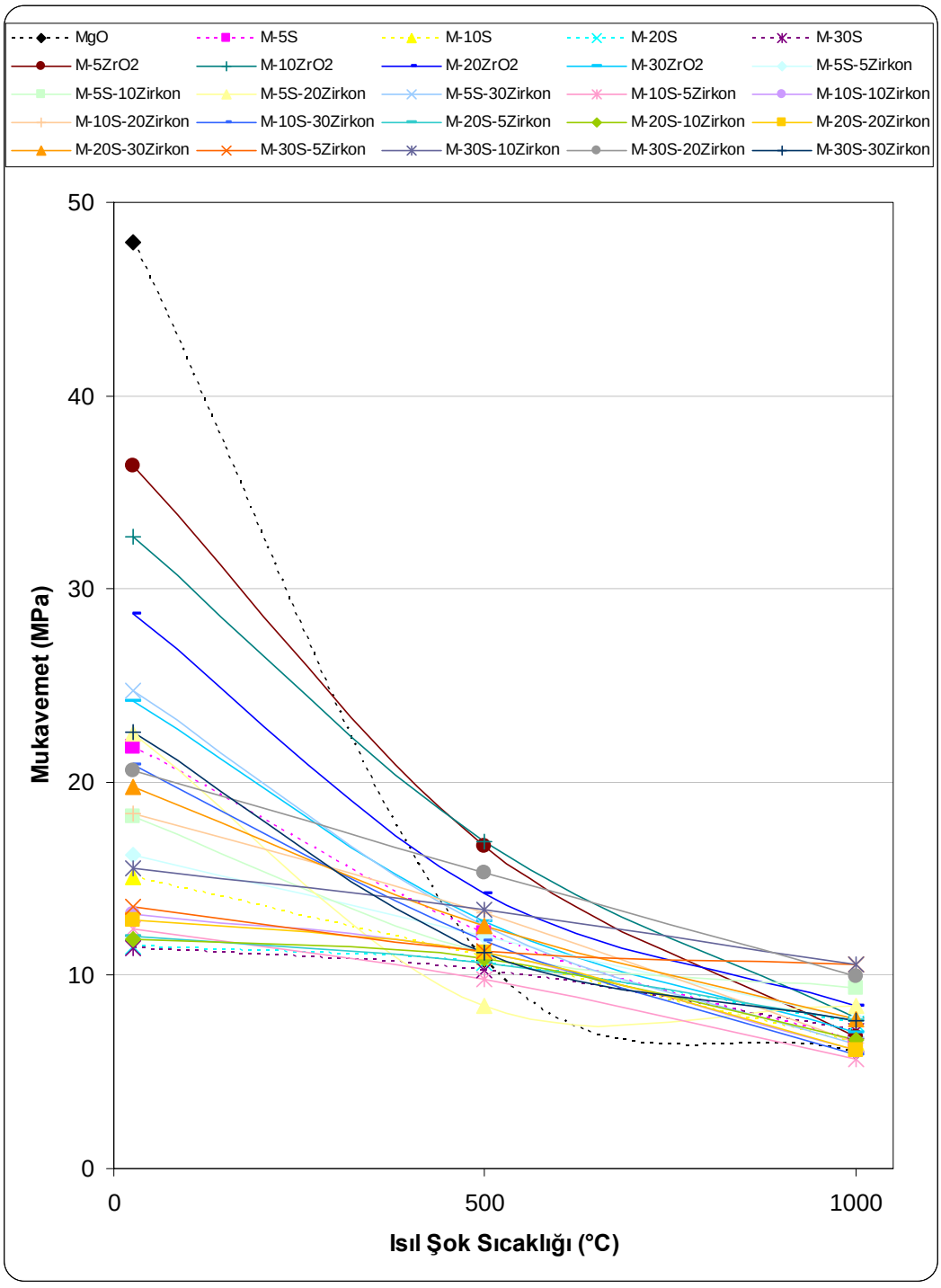
[87] Griffith, A.A. "The phenomena of rupture and flow in solids", *Philos. Trans. R. Soc. London* , **A221**, pp. 163-198 (1920).

[88] Moore, B., Frith, M., and Evans, D., "Developments in basic refractories for cement kiln", *World Cemen*t, pp. 5-12, 1991.

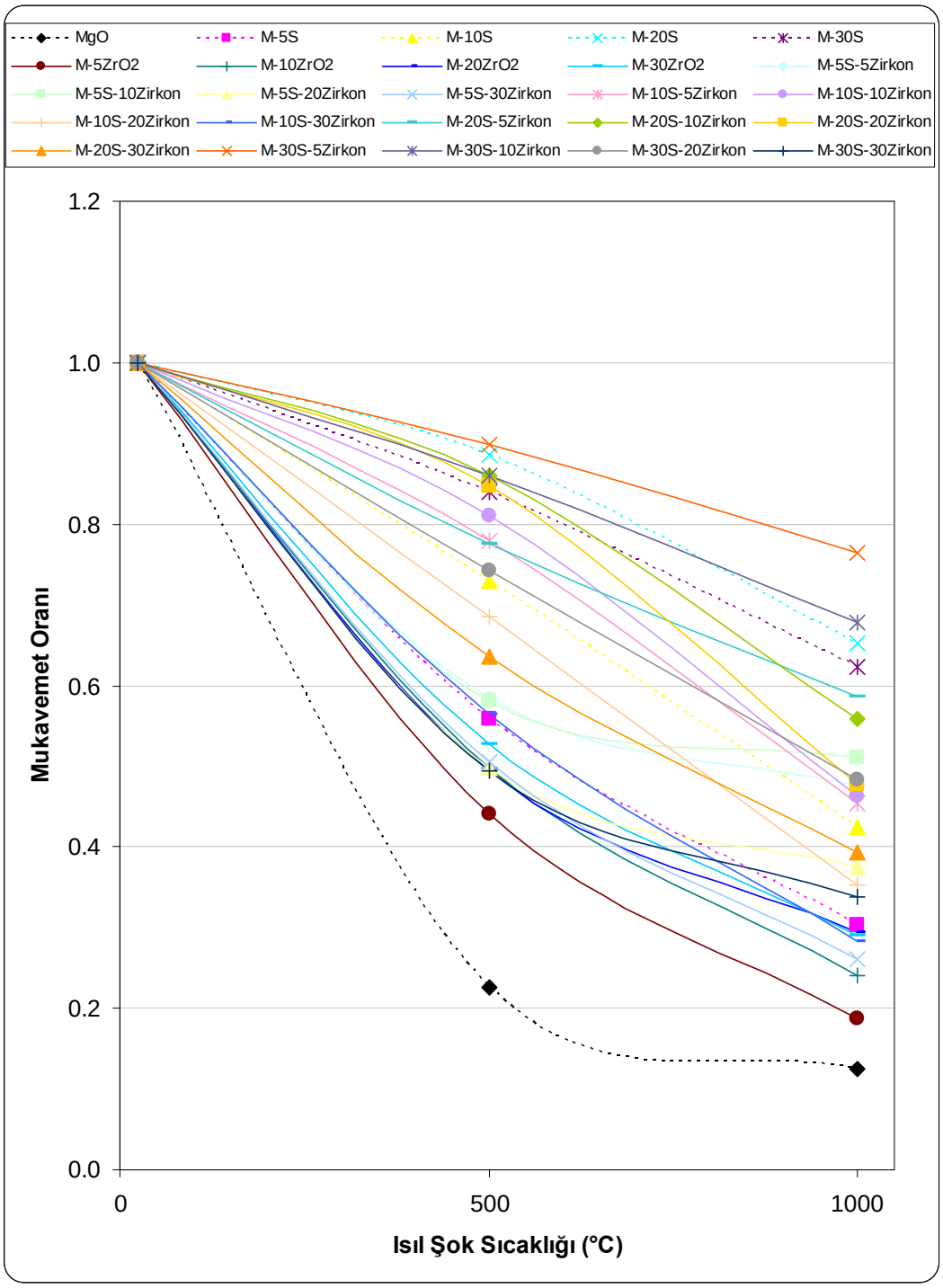
[89] Hobrecht, E.J., Grosse-Daldrup, H., Bartha, P., "Development in basic brics", *Ciments-Betons-Platres-Chaux,* **4** (773), pp. 219-225,1988.

[90] Serena, S., Sainz, M.A., Caballero, A., "Corrosion behavior of MgO/$CaZrO_3$ refractory matrix by clinker", *J. Eur. Ceram.* Soc., 24, pp. 2399-2406, 2004.

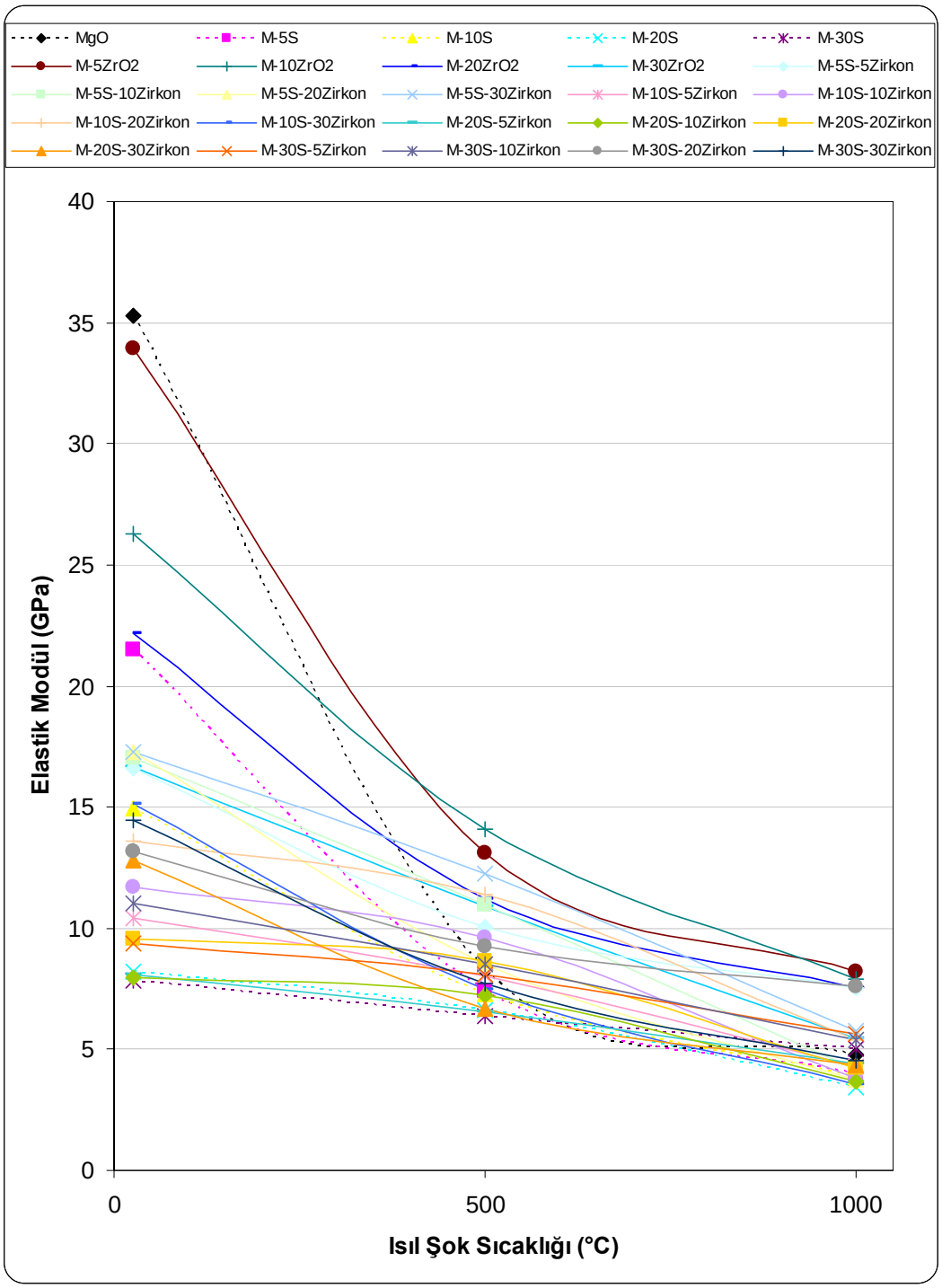
EKLER



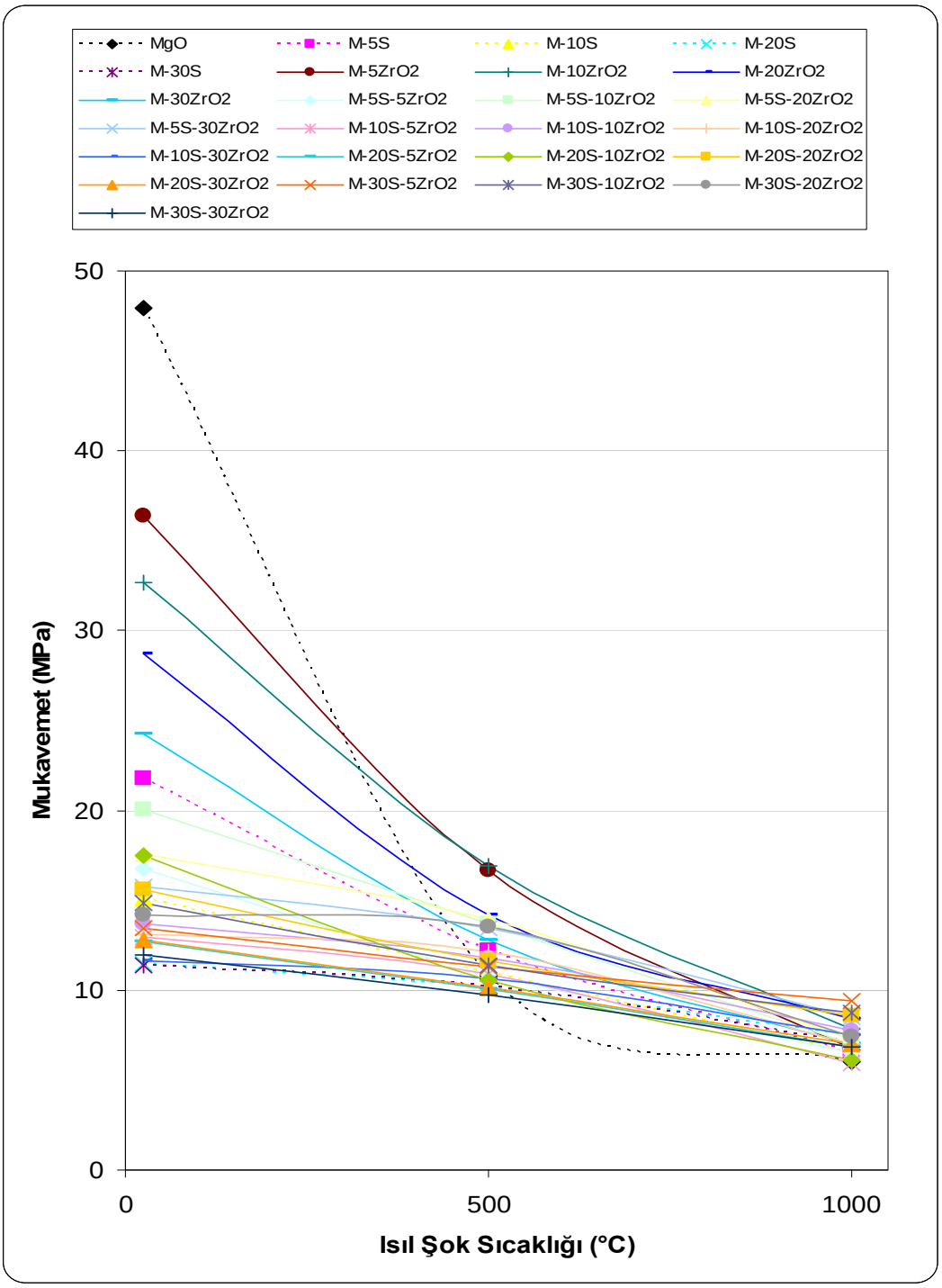
Ek 1. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerinin tümü



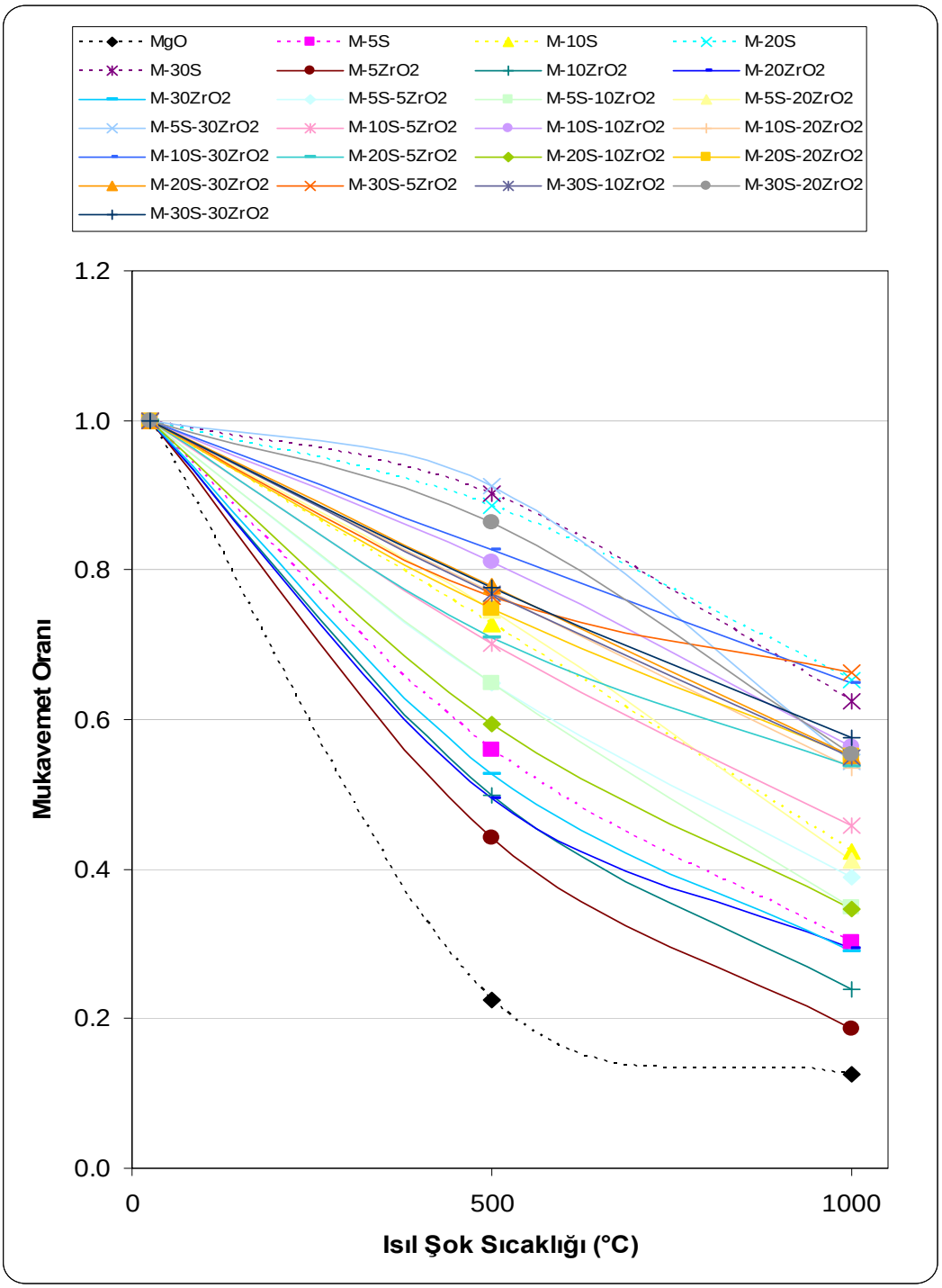
Ek 2. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerlerinin tümü



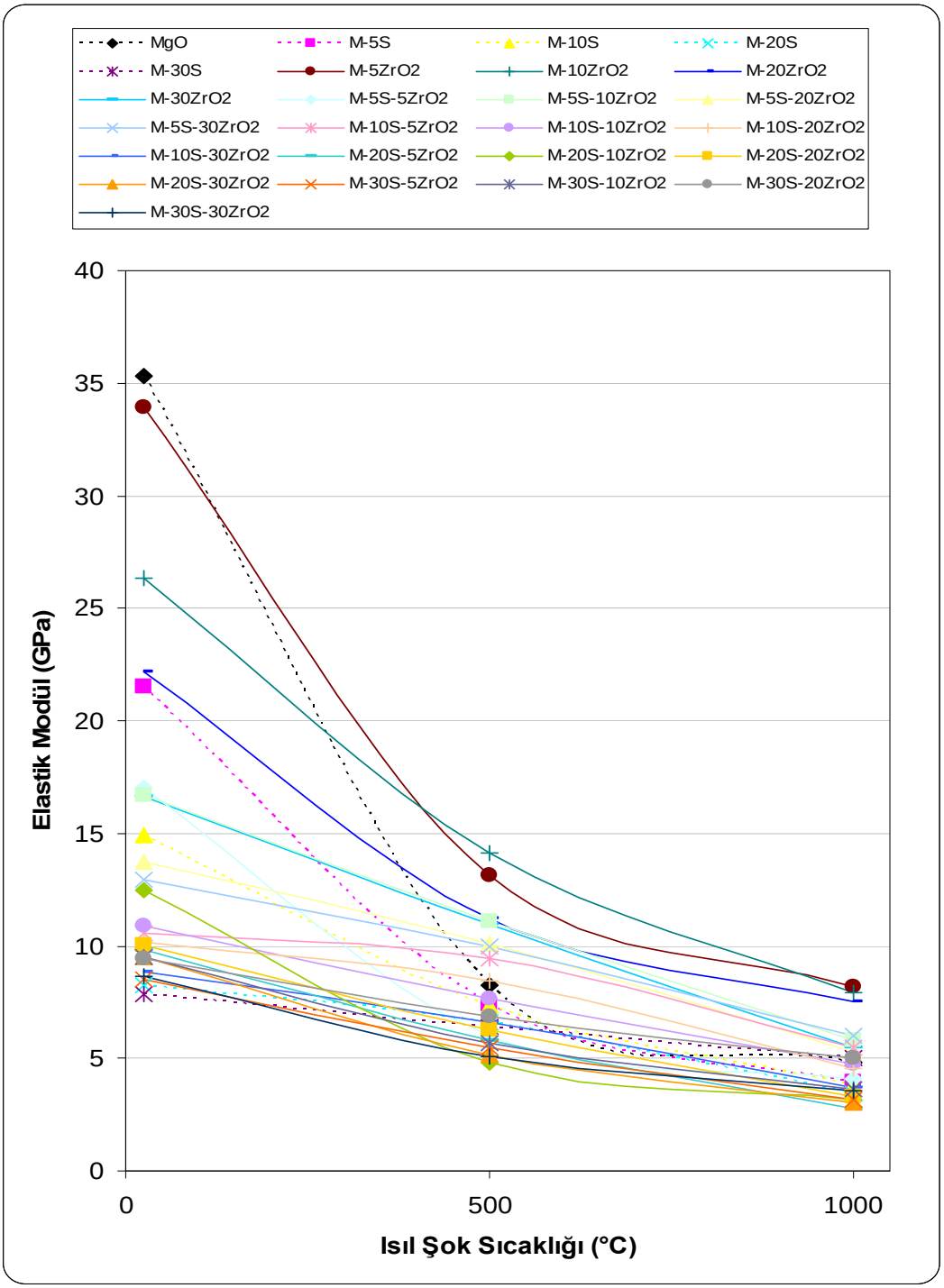
Ek 3. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerlerinin tümü



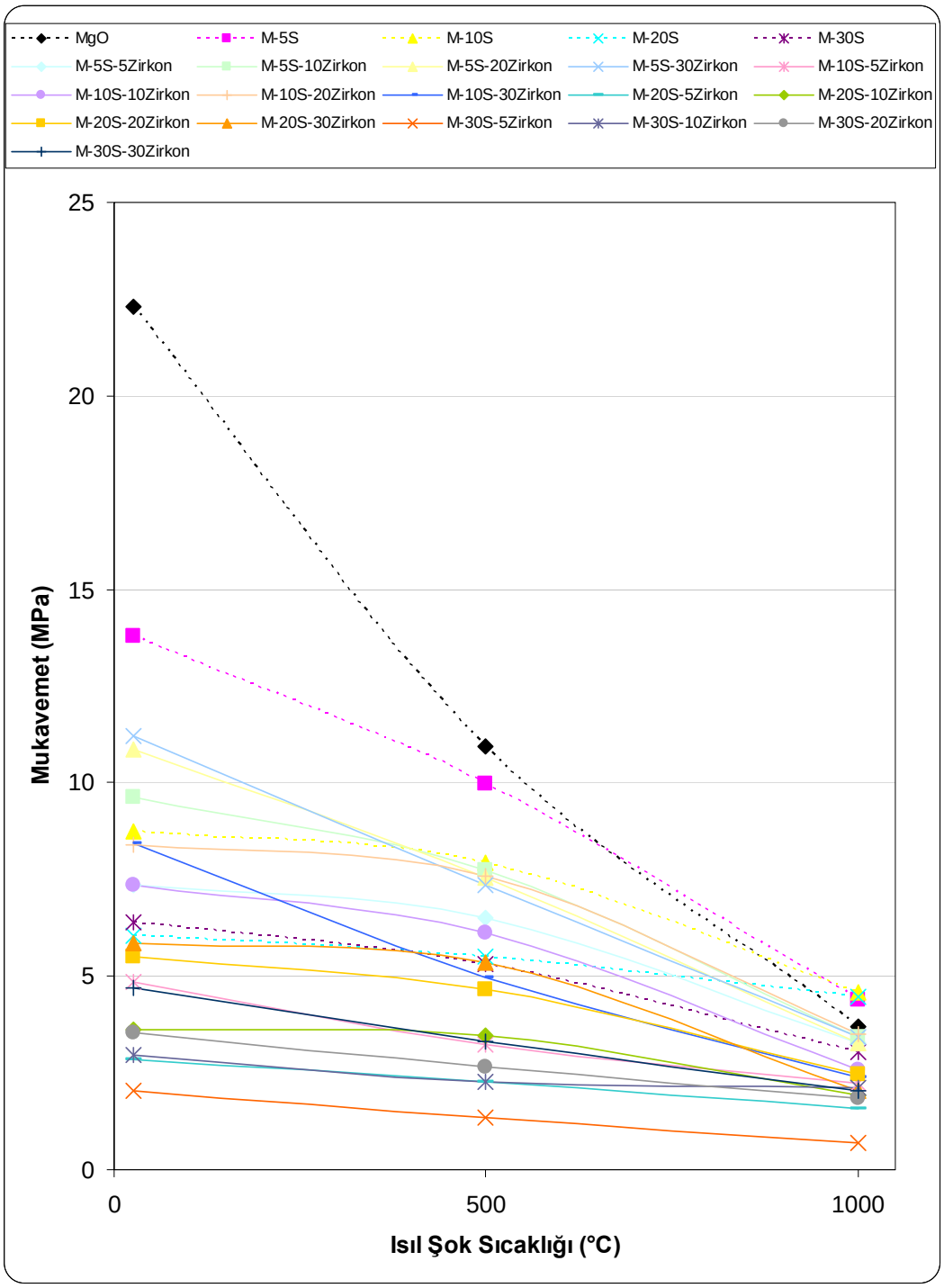
Ek 4. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerinin tümü



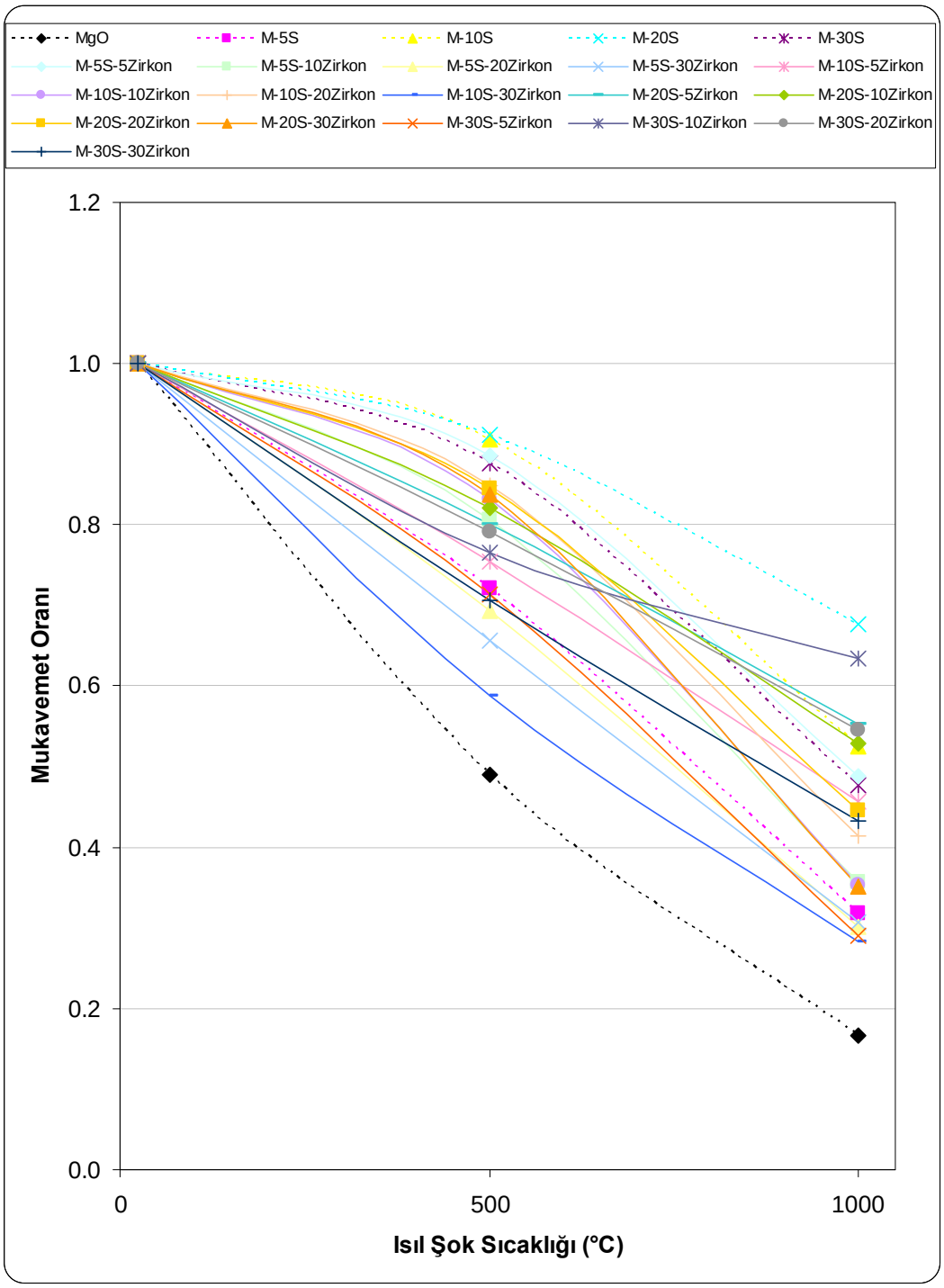
Ek 5. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerlerinin tümü



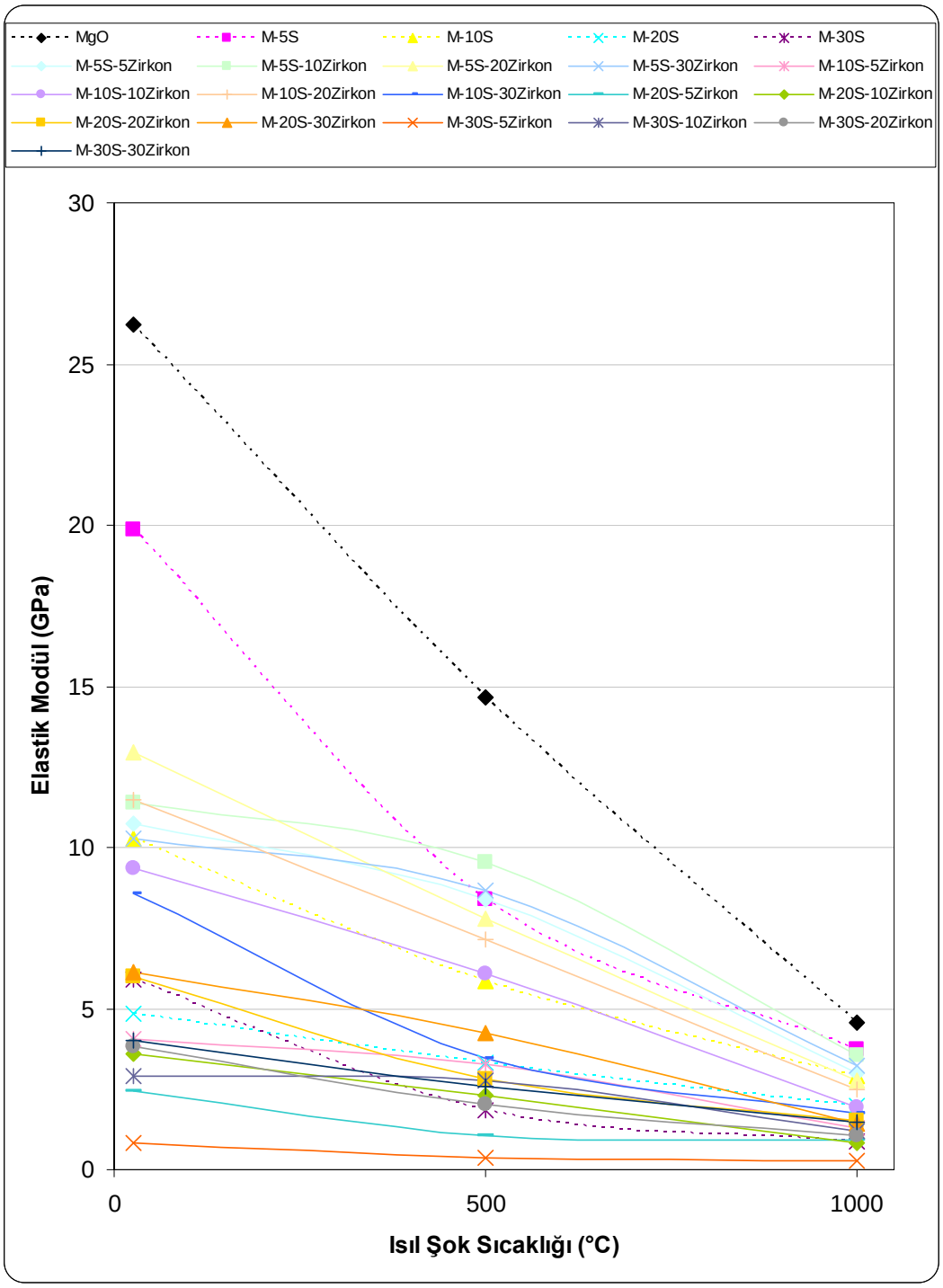
Ek 6. Laboratuar şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-ZrO_2 kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerlerinin tümü



Ek 7. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerinin tümü



Ek 8. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerlerinin tümü



Ek 9. Fabrika şartlarında hazırlanan MgO-Spinel-Zirkon kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerlerinin tümü