

**SnO<sub>2</sub> İLAVESİYLE MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
KOMPOZİT REFRAKTERLERİN  
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN,  
ISIL ŞOK VE KOROZYON  
DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI**

Pınar UĞUR  
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ocak 2010

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

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Pınar UĞUR**'un "**SnO<sub>2</sub> İlavesiyle MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin, Isıl Şok ve Korozyon Davranışlarının Araştırılması**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **06/01/2010** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı) :	<b>Doç. Dr. CEMAL AKSEL</b>	.....
Üye	<b>: Doç. Dr. ALPAGUT KARA</b>	.....
Üye	<b>: Yard. Doç. Dr. DİLEK TURAN</b>	.....

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tez

### **SnO<sub>2</sub> İLAVESİYLE MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> KOMPOZİT REFRAKTERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN, ISIL ŞOK VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Pınar UĞUR**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Cemail AKSEL**

**2010, 119 sayfa**

SnO<sub>2</sub>'in değişik oranlarda MgO-spinel'e ilavesiyle elde edilen farklı kompozisyonlardaki kompozit refrakter malzemelerin mekanik özellikleri, ısıl şok ve korozyon davranışları incelenerek, meydana gelen değişiklikler tespit edilmiştir ve bu faktörleri etkileyen parametreler araştırılmıştır. Farklı kompozisyonlarda üretilen refrakterlerin; yoğunluk, mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi, iş enerjisi, kritik hata boyutu ve ortalama MgO tane boyutu verileri ölçülerek değerlendirilmiştir. Ayrıca; MgO-spinel'e SnO<sub>2</sub> ilavesiyle yeni faz oluşumu ve meydana gelen mikroyapısal değişiklikler: XRD ölçümleri ve SEM analizleri ile tespit edilmiştir. Farklı kompozisyonların mekanik özellikleri ile yapısal değişimleri arasındaki ilişkiler tespit edilmiştir. Refrakter malzemelerin yüksek sıcaklık performansını tespit etmek için kullanılan ısıl stres/şok parametreleri ( $R$ ,  $R''$ ,  $R'''$ ,  $R_{st}$ ) ve  $\gamma_{WOF}/\gamma_S$  oranları hesaplanmıştır. 500 °C ve 1000 °C'lerde test edilen numunelerin ısıl şok davranışları incelenmiştir ve ölçülen mekanik özelliklerin değerlendirilmesiyle yüksek ısıl şok direnci gösteren kompozisyonlar belirlenmiştir. Ayrıca; korozyon testleri yapılan refrakterlerde korozyona uğrayan bölgelerin: i) penetrasyon, ii) derinlik, iii) genişlik ve iv) yayılma alanları ölçülerek korozyon dirençleri belirlenmiştir. Yüksek performans gösteren optimum kompozisyonlar tespit edilmiştir. SnO<sub>2</sub>'in MgO-spinel'e ilavesiyle refrakter malzemelerin mekanik özelliklerinde, ısıl şok ve korozyon dirençlerinde önemli ölçüde iyileşmeler sağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** MgO, Spinel, SnO<sub>2</sub>, Kompozit, Refrakter, Mekanik Özellikler, Isıl Stres/Şok Parametreleri, Isıl Şok, Korozyon.

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### INVESTIGATION of MECHANICAL PROPERTIES, THERMAL SHOCK and CORROSION BEHAVIOURS of MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COMPOSITE REFRACTORIES with the INCORPORATION of SnO<sub>2</sub>

Pınar UĞUR

Anadolu University

Graduate School of Science

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal AKSEL

2010, 119 pages

With the incorporation of SnO<sub>2</sub> into the MgO-spinel; mechanical properties, thermal shock and corrosion behaviours of composite refractory materials at different compositions have been examined, the variations occurred have been determined, and the parameters affecting those factors have been investigated. 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 refractories produced at various compositions were measured and evaluated. In addition; the formation of new phase and the microstructural changes formed with the addition of SnO<sub>2</sub> into MgO-spinel using XRD measurements and SEM analysis have been determined. The relationships between mechanical properties and structural variations for different compositions have been identified. Thermal stress/shock parameters ( $R$ ,  $R''$ ,  $R'''$ ,  $R_{st}$ ) and  $\gamma_{WOF}/\gamma_S$  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: i) penetration, ii) depth, iii) width and iv) spreading areas of the corroded regions of refractories tested. The optimum compositions showing a high performance have been identified. The addition of SnO<sub>2</sub> into MgO-spinel has improved the mechanical properties, thermal shock and corrosion resistance of refractories markedly.

**Keywords:** MgO, Spinel, SnO<sub>2</sub>, Composite, Refractory, Mechanical Properties, Thermal Stress/Shock Parameters, Thermal Shock, Corrosion.

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerekleŐmesinde yapıcı ve ynlendirici fikirleri, değerli birikimleri, destek ve yardımlarıyla büyük katkısı olan danıŐmanım Doç. Dr. Cemal Aksel'e, projemizde yer alan çalışma arkadaşlarım BarıŐ ŐAHİN, Tuba AKSOY ve ArŐ. Gör. Rasim CEYLANTEKİN'e, çalıŐmam boyunca bana manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme, sonsuz teşekkür ederim.

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

Pınar UğUR  
Ocak 2010

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
EKLER.....	xiii
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. REFRAKTER MALZEMELER</b>	<b>4</b>
<b>3. REFRAKTER MALZEME TÜRLERİ</b>	<b>5</b>
3.1. Asidik Refrakterler.....	5
3.1.1. Silika .....	5
3.1.2. Şamot Refrakterler.....	6
3.2. Nötr Refrakterler .....	7
3.3. Bazık Refrakter Ürünler.....	8
3.3.1. Kalsiyum Oksit (CaO) .....	8
3.3.2. Magnezyum Oksit (MgO).....	9
<b>4. ÇİMENTO DÖNER FIRIN UYGULAMALARI .....</b>	<b>10</b>
<b>5. ÇİMENTO DÖNER FIRININDAKİ SORUNLAR.....</b>	<b>12</b>
<b>6. SPİNEL.....</b>	<b>15</b>

<b>7. KALAY OKSİT.....</b>	<b>17</b>
<b>8. MEKANİK ÖZELLİKLER, ISIL ŞOK, KOROZYON.....</b>	<b>18</b>
8.1. Mukavemet.....	18
8.2. Elastik Modül.....	18
8.3. Kırılma Tokluğu.....	18
8.4. İş Enerjisi .....	19
8.5. Kırılma Yüzey Enerjisi .....	19
8.6. Tane Sınırlarında Kırılma .....	20
8.7. Isıl Genleşme Uyumsuzluğunun Etkisi.....	21
8.8. Isıl Şok .....	22
8.8.1. Isıl Şok Parametreleri.....	23
8.8.2. Isıl Gerilim Direnç Parametreleri.....	23
8.8.3. Isıl Şok Hasar Direnci Parametreleri.....	24
8.9. Korozyon.....	25
<b>9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>26</b>
9.1. Hammaddeler ve Kompozisyonlar.....	26
9.2. Şekillendirme .....	28
9.3. Sinterleme .....	28
9.4. Yoğunluk ve Açık Gözenek Ölçümleri.....	28
9.5. Parlatma (SEM).....	29
9.6. Dağlama .....	30
9.7. SEM-EDX Analizi .....	31
9.8. MgO Tane Boyut Ölçümü.....	32

9.9. XRD .....	32
9.10. Parlatma (Mekanik Testler).....	32
9.11. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi .....	33
9.11.1. Mukavemet.....	33
9.11.2. Elastik Modül.....	33
9.11.3. Kırılma Tokluğu.....	35
9.11.4. Kırılma Yüzey Enerjisi.....	35
9.11.5. Kritik Hata Boyutu.....	35
9.11.6. İş Enerjisi .....	36
9.12. $\gamma_{wof} / \gamma_s$ Oranları ve Isıl Stress/Şok Parametreleri .....	37
9.12.1. $\gamma_{wof} / \gamma_s$ .....	38
9.12.2. R Parametresi.....	38
9.12.3. R''' Parametresi .....	39
9.12.4. R'''' Parametresi.....	40
9.12.5. R <sub>st</sub> Parametresi .....	40
9.13. Isıl Şok Deneyleri.....	41
9.14. Korozyon Testi.....	42
<b>10. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>46</b>
10.1. Toz Karakterizasyonu .....	46
10.2. Yoğunluk ve Gözenek Ölçümleri .....	49
10.3. SEM Analizi.....	52
10.4. MgO Tane Boyut Ölçümü.....	56
10.5. XRD Faz Analizi.....	57
10.6. Mekanik Özellikler.....	59



10.6.1. Mukavemet.....	59
10.6.2. Elastik Modül.....	60
10.6.3. Kırılma Tokluğu.....	62
10.6.4. Kırılma Yüzey Enerji.....	63
10.6.5. Kritik Hata Boyutu.....	64
10.6.6. İş Enerjisi.....	65
10.6.7. $\gamma_{WOF}/\gamma_s$ .....	65
10.7. Isıl Şok Parametreleri.....	66
10.7.1. R Parametresi.....	66
10.7.2. R''' Parametresi.....	67
10.7.3. R'''' Parametresi.....	68
10.7.4. R <sub>st</sub> Parametresi.....	69
<b>11. ISIL ŞOK.....</b>	<b>71</b>
<b>12. KOROZYON TESTLERİ .....</b>	<b>86</b>
12.1. Silindir Numuneler.....	87
12.2. Kare Numuneler.....	105
<b>13. GENEL SONUÇLAR</b>	<b>109</b>
<b>14. ÖNERİLER</b>	<b>112</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>114</b>
<b>EKLER</b>	<b>120</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

5.1. Döner çimento fırınının maruz kaldığı etkiler.....	14
6.1. Spinelin yapısı.....	15
9.1. a) Klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgenin ölçülen boyutları (i: penetrasyon mesafesi, d: derinlik ve w: genişlik ), b) M-%30S refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm).....	44
9.2. M-%30S refrakter malzeme .....	45
10.1. Saf MgO malzemenin XRD grafiği.....	48
10.2. Spinele ait XRD grafiği.....	49
10.3. Üretilen MgO-spinel numunelere ait (a) yoğunluk (b) açık gözenek değerleri .....	50
10.4. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen % Açık Gözenek değerleri.....	51
10.5. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen % yoğunluk değerleri .....	52
10.6. MgO-%30 spinele %30 SnO <sub>2</sub> ilavesiyle üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (750x).....	53
10.7. MgO-%30 spinele %30 SnO <sub>2</sub> refrakter malzemenin element dağılımı .....	54
10.8. MgO-%30 spinele %30 SnO <sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü.....	55
10.9. MgO-%30 spinele %30 SnO <sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelerin XRD grafiği.....	58
10.10. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen mukavemet değerleri.....	60
10.11. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen elastik modülü değerleri.....	61

10.12. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri.....	62
10.13. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen yüzey enerjisi değerleri .....	63
10.14. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri .....	64
10.15. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri .....	65
10.16. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerji değerleri.....	66
10.17. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen R ısı şok parametresi değerleri.....	67
10.18. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen R''' ısı şok parametresi değerleri.....	68
10.19. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen R'''' ısı şok parametresi değerleri .....	69
10.20. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen R <sub>st</sub> ısı şok parametresi değerleri .....	70
11.1. MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri .....	72
11.2. MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri .....	73
11.3. MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modülü değerleri .....	76

11.4. 1000 °C’de ısıt şok testi yapılan MgO-spinel refrakter malzemelerin ısıt şok sonrası kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel.....	78
11.5. Farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıt şok sıcaklığına bağı mukavemet değerleri .....	81
11.6. Farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıt şok sıcaklığına bağı mukavemet oranı değerleri.....	82
11.7. Farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıt şok sıcaklığına bağı elastik modülü değerleri.....	83
11.8. 1000°C’de ısıt şok testi yapılan, M-%30S-%5SnO <sub>2</sub> kompozit refrakter malzemenin a) ısıt şok sonrası ve b) ısıt şok sonrası kırık yüzey görüntüleri.....	85
12.1. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm) .....	87
12.2. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri.....	88
12.3. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri .....	88
12.4. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri .....	89
12.5. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen derinlik değerleri .....	91
12.6. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen genişlik değerleri.....	92
12.7. M-S ve M-S-SnO <sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi .....	93

12.8. M-S ve M-S-SnO <sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi .....	93
12.9. M-S ve M-S-SnO <sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi .....	94
12.10. M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı .....	98
12.11. M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı.....	101
12.12. M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı .....	104
12.13. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> ve b) M-%30S-%10SnO <sub>2</sub> refrakter malzemeler (Ölçek: 1mm)	105
12.14. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri .....	106
12.15. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri .....	106
12.16. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri .....	108
12.17. MgO-Spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO <sub>2</sub> ilavesiyle değişen yayılma alanı-açık gözenek değerleri .....	108

## ÇİZELGELER DİZİNİ

9.1. MgO-spinel kompozit malzemelere ait reçeteler .....	26
9.2. MgO-SnO <sub>2</sub> ilaveli kompozit malzemelerine ait reçeteler .....	27
9.3. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri için uygulanan parlatma prosedürü.....	30
9.4. Malzemelerin elastik modülü(E), Isıl Genleşme Katsayısı( $\alpha$ ) ve Poisson Oranı( $\nu$ ).....	38
9.5. Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-SnO <sub>2</sub> katkı ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler .....	43
10.1. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu analizi ( $d_{50}$ ) sonuçları.....	46
10.2. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozların XRF kullanılmasıyla elde edilen kimyasal analiz sonuçları .....	47
10.3. MgO, MgO-%30spinel ve MgO-%30Spinel-%30SnO <sub>2</sub> malzemelerinin ortalama tane boyut dağılımı ( $d_{50}$ ) değerleri .....	56
12.1. M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	96
12.2. M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi .....	99
12.3. M-%30S-%30SnO <sub>2</sub> refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi.....	102

## EKLER

Ek 1. MgO ( $< 63 \mu\text{m}$ ) tozunun tane boyut dağılımı.....	120
Ek 2. SnO <sub>2</sub> tozunun tane boyut dağılımı.....	121
Ek 3. MgO, MgO-spinel ve MgO-%30-SnO <sub>2</sub> kompozisyonlarına sahip refrakter numunelerin <b>a)</b> sinterleme öncesi ve <b>b)</b> sinterleme sonrasında elde edilen boyut, kütle ve yoğunluk değerleri.....	122

## 1. GİRİŞ

Günümüzde; refrakter malzemeler, endüstride önemli bir kullanım alanına sahiptir. Refrakter malzemeler yaygın olarak demir-çelik, çimento sanayi ve cam endüstrisinde kullanılmaktadır. Örneğin çimento sanayisinde MgO-krom refrakterler yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat, bu tuğlalar bünyelerinde barındıkları krom bileşenlerinden dolayı toksik malzemelerdir. Cr<sup>+6</sup> iyonlarının sebep olduğu alerji, ülser ve kansorejen etkisinden dolayı endişe yaratması krom cevheri içeren refrakter atıklarının Avrupa Birliği kurallarına göre düzenlenmesini gerektirmiş ve dolayısıyla Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermeyen alternatif refrakter ihtiyacı gündeme gelmiştir. Manyezit spinel tuğlalar krom içeren refrakterlere alternatif olarak geliştirilmiştir. Manyezit refrakter malzemeler krom cevheri ihtiyacını minimuma indirmiş olup günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların yanısıra manyezit spinel refrakterlerin, manyezit krom refrakterlere göre önemli bir avantajı daha yüksek mukavemet, ısıl şok özellikleri ve korozyon direncine sahip olmasıdır.

MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün karışımının reaksiyonu sonucunda magnezyum alüminat spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oluşmaktadır. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün teorik olarak stokiyometrik kompozisyonu ağırlıkça %71.68 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %28.32 MgO içermektedir. Spinel ile MgO'nun yoğunluğu ~3.58 g/cm<sup>3</sup> [1] olup, SnO<sub>2</sub>'nin yoğunluğu ise 7.00 g/cm<sup>3</sup>'tür [2]. Spinelin ergime sıcaklığı 2135 °C olup [3], SnO<sub>2</sub>'nin ise 1127 °C'dir [2]. MgO-spinel refrakterler yüksek sıcaklıklarda mukavemet gerektiren alanlarda yüksek ısıl şok direnci göstermelerinden dolayı ve ayrıca bazik cüruf, alkali atakları ile ergimiş metal aşındırmalarına karşı gösterdikleri yüksek dirençlerinden dolayı tercih edilmektedirler [4]. 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 [5-9]. MgO-spinel refrakter malzemelere ilave edilebilecek bileşenlerle mekanik özelliklerinin ve dolayısıyla ısıl şok direncinin arttırabileceği yapılan ve devam edilen araştırmalarda belirtilmiştir [10-12].

MgO-spinel tuğlalar, serviste soğutma ile ısıtma esnasında yüksek sıcaklık farkından dolayı meydana gelen ısıl gerilmelerin ve dolayısıyla şiddetli ısıl



şokların oluştuğu soğutma ve geçiş bölgelerinde tercih edilmektedir [13]. Buna ilâve olarak, yüksek sıcaklıkta mukavemet gerektiren sinterleme bölgesinde de kullanılması ekonomik kazanç sağlamaktadır [13]. Ayrıca alümina kökenli potalar ile döner çimento fırınlarında astar olarak kullanılan stokiyometrik spinel, kalsiyum-alüminyum-silikat içeren bileşenlerin neden olduğu korozyona ve aşınmaya karşı da yüksek direnç göstermektedirler [14]. MgO-spinel refrakter malzemelerin ısı şoklarına karşı gösterdiği yüksek direnç, MgO ( $\alpha \approx 13,5 \text{ MK}^{-1}$ ) ve spinelin ( $\alpha = 7,6 \text{ MK}^{-1}$ ) ısı genleşme katsayıları arasındaki önemli derecedeki farklılıktan dolayıdır [7,9,15,16].

Üretimin gerçekleştirildiği  $\sim 1700 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında sıcaklıkta sinterleme sonrasında, soğuma esnasında  $\alpha$  farklılıklarından dolayı spinel partiküllerin etrafında büyük ‘hoop’ çekme gerilmeleri oluşmaktadır ve bunlar çok büyük miktarda mikroçatlaklara yol açarak, mukavemet ile elastik modülünü azaltmaktadırlar [7,15]. Buna rağmen spinel miktarı arttıkça, kritik çatlak uzunluğu ile numunenin tamamının kırılması için gerekli iş enerjisi ( $\gamma_{\text{WOF}}$ ) miktarı artmaktadır [7,15,17]. Oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak tane sınırları etrafında ve tane içinde ilerlemesi gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanın artmasına yol açarak, MgO-spinel refrakter malzemelerde daha kararlı çatlak ilerlemesine ve dolayısıyla da servis ömrünün artmasına yol açtığı belirtilmiştir [9,16-18]. Spinel taneleri etrafında oluşan bu mikroçatlaklar, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilmelerin hafiflemesine yardımcı olmaktadır ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederek, serviste kullanım sürecini arttırmaktadır [19].

Yapılan bu tez çalışmasında hedeflenen amaç; MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin optimum kimyasal kompozisyonunu tespit etmek ve bunları kontrol eden faktörleri belirlemek, MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin mekanik özelliklerini ve ısı şok ile korozyon davranışlarını incelemek, bunlara etki eden temel parametreleri araştırmak, MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere  $\text{SnO}_2$  ilave edilmesiyle, mekanik özellikler ile ısı şok ve korozyon direncinde meydana gelen değişiklikleri araştırmak ve oda sıcaklığı ile yüksek sıcaklıklarda elde edilen mekanik özelliklerin optimum

değerlerinin tespit edilmesidir. MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok ve korozyon direncinin SnO<sub>2</sub> ilavesiyle artırılması ve dolayısıyla da servis ömrünün geliştirilmesi hedeflenmektedir.

## 2. REFRAKTER MALZEMELER

Refrakter malzemeler metalik olmayan, yüksek sıcaklıklara dayanabilen ve yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyabilen malzemeler olarak tanımlanır.

Refrakter malzemedeki beklenen temel özellikler şunlardır [20] :

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 taşınmalıdır.
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  $\text{SiO}_2$  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 [20].

#### 3.1. Asidik Refrakterler

##### 3.1.1. Silika [20]

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 miktarda safsızlık içerikli) ve flint (kolloidal silika) kullanılır. Silika tuğlaların  $\text{SiO}_2$  içeriği %93' ten fazladır.

Dönüşüm reaksiyonları nedeniyle silika içeren malzemeler oda sıcaklığından 600 °C'a ısıtıldıklarında özel dikkat gerektirirler. Bununla birlikte silika içeren malzemeler 600 °C'nin üzerine çıkarıldıklarında 1500 °C'ye kadar çok düşük genişleme 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 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.

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

Tipik uygulama alanları:

- Kok fırınları,
- Cam ergitme fırınları,
- Seramik endüstrisi,
- Siemens-Martin fırın kapağı,
- Hot blast stoves (üfürülecek havaya ilk ısıtmayı temin eden büyük fırınlar).

### 3.1.2. Şamot Refrakterleri [20, 21]

Şamot tuğlalar genel olarak kaolinit minerali ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) (%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 kapsar.

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 olmak üzere örnekler verilmektedir.

### 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 ( $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ ) kimyasal bağlayıcılarla karıştırılarak şekillendirilmesi ile elde edilir. Ancak  $\text{Cr}^{+6}$ 'nın deride alerji, ülser ve kanserojen kaynaklanan çevresel bazı dezavantajları mevcuttur.

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 [21, 22].

### **3.3. Bazik Refrakter Ürünler**

Bazik refrakter ürünler;  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  içeren tuğlalar ve tozlardır. Çeşitleri, manyezit tuğla (periklas tuğla  $\text{MgO}$ ) krom-manyezit tuğla, sinter dolomit tuğla ( $\text{CaO.MgO}$ ) ve forsterit tuğla ( $2\text{MgO.SiO}_2$ ) 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 arttıırırlar [21].

#### **3.3.1. Kalsiyum Oksit ( $\text{CaO}$ )**

Kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) yüksek ergime sıcaklığına sahiptir ( $T_{\text{ergime}}=2570\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ancak, kalsiyum oksit atmosferde çok çabuk hidrate olur ve hacim artması göstererek parçalanır. Bundan dolayı da, sınırlı kullanım alanına sahiptir. Buna karşılık  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$  bağlantısı, doğada ham dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) olarak oldukça fazla mevcuttur ve saf formda ergime sıcaklığı  $2300\text{ }^\circ\text{C}$  olduğundan, teknikte oldukça fazla kullanılır. Karbonatı uzaklaştırılarak, kule ve döner tambur fırınlarda sinterlemeyle ( $1600$  ile  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ), ham dolomitten sinter dolomit elde edilir [10]. Siemens-Martin fırınlarında ve konvertörlerde sıkıştırma refrakteri olarak kullanılır. Sinter dolomiti depolanabilir hale getirmek ve yavaşça hidrate olmasını engellemek için, susuz katranla bağlantı (katranlı dolomit) yapılır. Kullanımda koklaşma esnasında meydana gelen karbon, üretimin mekanik dayanımını ve cüruflara karşı dayanıklılığını artırır. Pişirilmiş dolomit tuğlalara da katran emdirilebilir ve böylece aylarca depolama olanağı sağlanır. %10-%14  $\text{SiO}_2$  ilavesi ile  $\text{CaO}$  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 düşer.

### 3.3.2. Magnezyum Oksit (MgO)

Klasik manyezit tuğlalar, sinter magnezyadan (MgO) mümkün olduğunca yüksek ham özgül ağırlıkta (en az  $3.2 \text{ g/cm}^3$ ) üretilir, ufalanır, tasnif edilir, tuğla olarak preslenir ve  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde pişirilirlir.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %4-7 arasında hammaddede mevcut olabilir yada sinterlemeyi kolaylaştırmak amacıyla ayrıca ilave edilir [22, 23]. Bundan dolayı, manyezit tuğlanın rengi koyu kahverengidir. Diğer arıtılmayan elemanlar, periklas taneleri aralarında bulunur, çeşit ve miktarlarına bağlı olarak tuğlanın sıcaklık dayanımını önemli ölçüde etkilerler. Ateşe dayanımı kötüleştiren ve malzeme içinde bulunma olasılığı yüksek olan fazlar, özellikle düşük sıcaklıkta ergiyen silikat montisellit ( $\text{CaO.MgO.SiO}_2$ )  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  ve mervinit ( $3\text{CaO. MgO.SiO}_2$ )  $1577 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ergir [10, 20, 21]. Manyezit tuğlalar bu silikat fazları çok az olarak içermesi gerektiğinden,  $\text{SiO}_2$  miktarı düşük olmalı veya  $\text{CaO/SiO}_2$  oranı 1.8'den yüksek olmamalıdır. Böylece ateşe dayanıklı kalsiyum silikatlar  $2\text{CaO.SiO}_2$  ( $T_M \sim 2130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ve  $3\text{CaO.SiO}_2$  ( $T_M > 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) meydana gelebilir.

Manyezit tuğlalar geniş bir ergime sıcaklık aralığı gösterirler [10, 20, 21].  $20$  ile  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında ısıl genleşme katsayısı  $\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  olduğundan dolayı, sıcaklık değişimlerine dayanımları düşüktür. Bu durum, uygun tane yapısıyla ya da %8'e kadar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ilavesiyle iyileştirilebilir. Alüminyum oksit ilavesi ile,  $\sim 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gibi nispeten düşük genleşme katsayılı spinel ( $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ ) oluşur [1].

Manyezit tuğlalar demir oksit, bazik cüruf ve alkalilere karşı üstün kimyasal dayanım gösterirler. Önemli miktarda kromit ( $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ ) içeren krom cevheri ilavesiyle, ürünlerin cüruflara karşı dayanımı daha da artar ve bunun yanında, sıcaklık değişimlerine dayanım ve hacim dayanımı iyileşir [10].

Manyezit tuğlaların kullanım alanları [10, 21]:

- Siemens Martin fırınlarında,
- Bazik ark ocaklarında,
- Çimento döner fırınlarında [20, 24].



#### 4. ÇİMENTO DÖNER FIRINI UYGULAMALARI

Çimento döner fırınları beş bölgeye ayrılabilir. Hammaddenin giriş bölgesinde sıcaklık 800-1000 °C arasındadır ve bu bölge genellikle alüminazengin ateş tuğlası ile kaplanır.

Isıl iletimin düşük olması gereken kalsinasyon bölgesinde MgO-spinel ve yüksek alümina tuğlalar kullanılır. Bu bölgede uçucu bileşenler ve alkali tuzları etkisi fazladır. Bu bölgede, mekanik özelliklerine bağlı olarak yarı-yalıtkan tuğlalar da kullanılabilir [25].

Üst geçiş bölgesinde ise mekanik gerilmeler, ısıl şok ve kimyasal ataklar etkindir. Klinker eriğindeki silika refrakter malzeme ile reaksiyona girerken, alkali sülfatlar ise fırın atmosferindeki uçucu bileşenler ile etkileşir. Klinkerin uygun olmayan kaplaması refrakter tabakasında dökülmelere neden olur.

Sinterleme (yakma) bölgesi ise yüksek sıcaklık korozyonuna ve aşırı aşınmaya maruz kalır. Bu bölgede magnezya-spinel, magnezya-krom ve daha az oranda magnezya-zengin dolomit kullanılır. Çimento döner fırınlarının yakma bölgesinde bazik refrakterler kullanılmalıdır. Klinker bu bölgedeki refrakter üzerinde erozyonu engelleyici koruyucu bir tabaka oluşturmalıdır. Bu bölgede fırın sıcaklığı en yüksek değerde olmasına rağmen sıcaklık farkları oluşmaz ve refrakterler ısıl şoka maruz kalmaz. Klinkerin uygun kaplama oluşturması ve yüksek refrakterlik nedeniyle bu bölgede dolomitik refrakterler tercih edilirken magnezya-spinel veya magnezya-krom refrakterler daha az kullanılır.

Geçiş bölgesinde çok daha zorlayıcı şartlar bulunur. Bu bölgede sıcaklık değişimlerinin yüksek olması sonucu kaplama tabakası daha incedir ve refrakterler yüksek ısıl şoka maruz kalırlar. Yüksek sıcaklık nedeniyle alt geçiş bölgesindeki refrakterlerin ömrü daha kısadır. Örneğin magnezya-spinel tuğla bir senede kalınlığının %60'ını kaybederken, magnezya-krom tuğlaların servis ömrü ancak sekiz aydır.

Soğutma bölgesinde yüksek aşınma ve dökülme direnci nedeniyle yüksek alüminalı tuğlalar kullanılır.

Döner fırınlarda katı yakıt kullanıldığında alev tam olarak kontrol edilemediği için kaplama daha fazla aşınır. Kapsama aşındığında refrakter sıcaklığında ani artma meydana gelir ve refrakter ısı şoka maruz kalır .

Karbonun bir miktarının ön-kalsinasyon işlemi sırasında yanmaması sonucu alkali birikmesi ve indirgen atmosfer oluşur. Yakma bölgesindeki yüksek sıcaklıkta alkali mineraller buharlaşır ve fırın içindeki gaz akımları ile besleme bölgesinde yoğunlaşır ve hammaddeye karışır. Bu döngü sonucu çimento fırınındaki alkali miktarı artar. Alkali tuzları gözeneklere nüfuz eder ve tuğlanın soğuk bölgelerinde katılaşır. Bazik tuğlada krom bulunduğu durumda alkali kromatlar oluşur. Alkali atağı ile magnezit-krom tuğlalarda bağlar bozulur ve mukavemet düşer. Katı yakıt ve petrol yakıtları kullanılan çimento fırınlarında MgO-spinel refrakter diğer bazik refrakterlere göre, tüm bölgelerde daha iyi dayanım gösterir [26].

## 5. ÇİMENTO DÖNER FIRININDAKİ SORUNLAR [24]

Refrakter malzemenin ömrünü arttırabilmek için çalışma şartları, refrakterlerin seçimi ve örülmesi, hammaddelerin kalitesi iyi bilinmelidir. Genellikle çimento döner fırınlarında problemler 3 kategoriye ayrılır (Şekil 5.1):

➤ **Isıl:** Isıl şok, aşırı ısıl yüklenme, silikatların infiltrasyonu, silikatların göçü.

➤ **Mekanik:** Isıl genleşme, konsantre gerilim çatlakları, yer değiştirme, fırın kabuğunun deformasyonu, çentik oluşumu, tutucu halkalardan kaynaklanan kuvvetler.

➤ **Kimyasal:** Alkali tuzlarının infiltrasyonu, indirgenme etkileri, hidrasyon çatlakları, krom cevherinin korozyonu.

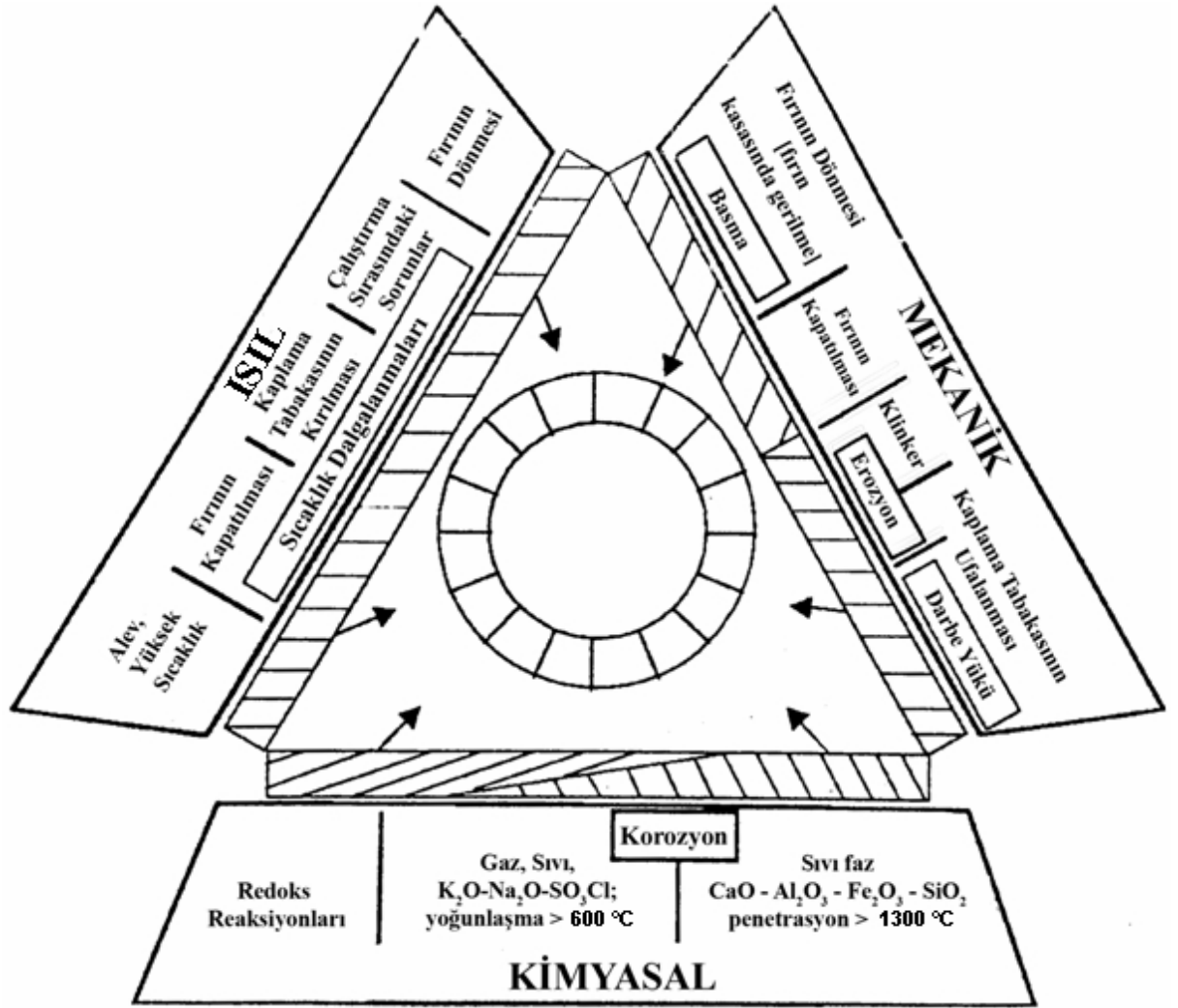
Döner fırındaki refrakterlerinden beklenen özellikler; ısıl gerilmelere ve çimento klinkerinin aşındırıcı etkisine dayanmasıdır. Isıl gerilme çatlakları refrakter duvarın hızlı ısınması ve soğumasından kaynaklanır. Isıtma sırasında duvarın indirgelediği çekme gerilmesi maksimumdur. Duvar örgüsünün bozulması sonucu refrakter malzemede çatlama meydana gelir. Maksimum çekme gerilmesi soğutma sırasında tuğla yüzeyinde oluşurken, ısıtma sırasında merkezde oluşur ve bu soğutmada oluşan gerilmenin yarısıdır. Soğutma sırasında oluşan çatlaklar, ısıtma esnasında oluşanlara göre daha karardır. Bu nedenle çatlak yayılımı başlangıcı için daha yüksek sıcaklık farkı gerekir ancak, çatlak ilerlemesi daha ani nihayetlenen şekildedir.

Düşük sıcaklıklarda sıcak yüzeyin yakınında gerilme oluşmaya başlar. Tuğlanın elastik modülü, ~1450 °C'lik sıcak yüzeyde daha düşüktür. Bu nedenle sıcak yüzey yakınında gerilim indirgenir. Sıcak yüzey sıcaklığının artması ile maksimum gerilim tuğlanın iç kısımlarına transfer edilir. Tuğlanın sıcak yüzeyine doğru yüksek gerilim oluşmaya başlar. Düşük ısıl iletkenlik, yüksek ısıl genleşme oranı ve yüksek elastik modülü ile gerilim yüksek olur.

Çimento fırının dengeli çalıştığı durumlarda yüksek ısıl gerilmeler oluşmaz. Çatlak oluşumu için kritik ısıl gerilim seviyesi, ısıtma ve soğutma dönemlerindeki ısı akışına bağlıdır. Sıcaklıktaki ani değişimler sonucu oluşan ısıl gerilmeler

tuğlaların kırılmasına neden olur. Isıtmanın başlangıcı safhasında sıcaklık dağılımları denge durumundan sapar ve refrakter duvar üzerinde sıcaklık farkları oluşur. Isıtma başlangıcında katı yakıt kullanıldığında sıcaklık aniden artar ve genleşme ile birlikte ısıl şok hasarları ile genleşme meydana gelebilir. Bu problemin çözümü için fırın yaklaşık 800 °C'de birkaç saat tutularak üniform sıcaklık dağılımı elde edilebilir. Refrakter üzerinde kaplama oluşumu duvarın sıcaklık dağılımını azaltır ve kaplamanın aşınması sonucu alevin duvara direk teması ile ısıl şok meydana gelir.

Tuğla kullanım ömrünü arttırmak için yakma bölgesinde uygun bir kaplama oluşturulmalı, tutucu halkaların ve fırının ovaliği kontrol edilmeli, fırın sık sık durdurulmamalı ve yavaş ısıtma soğutma oranları kullanılmalıdır.

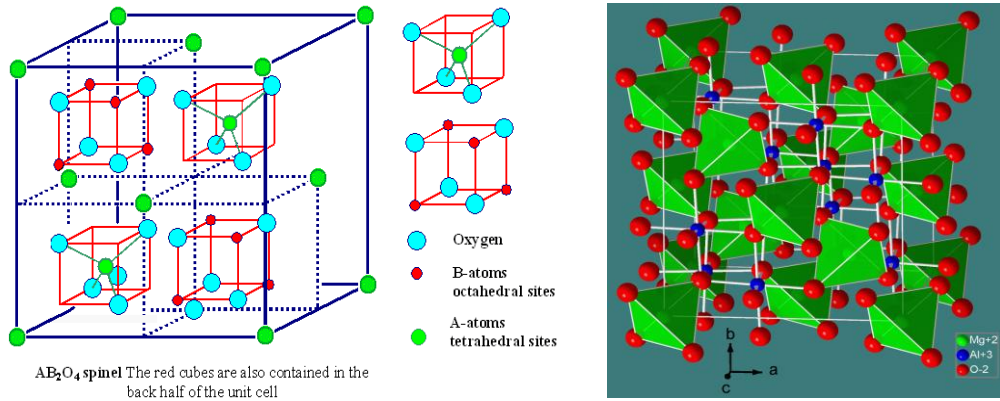


Şekil 5.1. Döner çimento fırının maruz kaldığı etkiler [26]

## 6. SPİNEL

Magnezyum alüminat spinel ( $MgAl_2O_4$ ), magnezya kökenli refrakter malzemelerin önemli bir bileşenidir.  $MgAl_2O_4$  doğal bir malzeme değildir. Magnezyum ve alüminyum oksitlerin karışımının reaksiyonu sonucunda oluşur.  $MgAl_2O_4$ 'ün ergime sıcaklığı  $2135\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir [1].

Spinel, genel formülü  $AB_2O_4$  olan bir oksit sınıfıdır. Endüstriyel olarak önemli olan spineller alüminatlar (örneğin;  $MgAl_2O_4$ ), ferritler (örneğin;  $MgFe_2O_4$ ) ve kromitlerdir (örneğin;  $MgCr_2O_4$ ).



Şekil 6.1. Spinelin yapısı

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 artırılır. Magnezya-spinel tuğlaların kullanım ömrü geleneksel magnezya-krom tuğlalara göre 2-3 kat daha fazladır. Krom cevheri spinel karışımı olan kromit minerali içermektedir  $(Mg,Fe)O.(Cr,Al,Fe)_2O_3$  [24].

Çimento fırınlarında magnezya-spinel refrakterin kullanılmasının temel avantajları şunlardır [24]:

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 nedeniyle sıcak yüzeyin yapısında değişim meydana gelmemesi,
6. Krom'un elimine edilmesiyle kullanım sırasında alkali ataklarına karşı direncin artması,
7. Atık malzemeden toksin Cr<sup>VI</sup> iyonlarının ayrışmasının engellenmesi,
8. Geçiş metal katyonlarının neden olduğu çimentoda renklenme sorununun engellenmesi.

Ticari olarak sinterlenmiş magnezya-spinel refrakter malzemeler üç gruba ayrılır: i) Magnezya bakımından zengin, ii) stokiyometrik ve iii) alümina bakımından zengin. Magnezyum alüminat spinelin teorik olarak stokiyometrik kompozisyonu ağırlıkça % 71.68 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 28.32 MgO'tir. Fakat katı çözeltinin sınırlı aralıklarda olmasından dolayı kompozisyonlar değişebilmektedir. Spinelin yoğunluğu 3.579 mg/m<sup>3</sup>'tür ve yaklaşık olarak MgO'in yoğunluğu (3,583 mg/m<sup>3</sup>) ile aynıdır [1].

Magnezyum alüminat spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), magnezya kökenli refrakter malzemelerin önemli bir bileşenidir. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün ergime sıcaklığı 2135 °C'dir. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doğal bir malzeme değildir. Magnezyum ve alüminyum oksitlerin karışımının reaksiyonu sonucunda oluşur [27, 28].

## 7. KALAY OKSİT [22, 29]

Kalay Oksit  $\text{SnO}_2$  formülüne sahip, molekül ağırlığı 150,71 g/mol olan bir bileşiktir. Ortalama yoğunluğu  $7.00 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Tetragonal kristal yapısına sahiptir. Kalayın en belirgin özelliklerinden birisi çok iyi elektrik iletkenliğine sahip olmasıdır. Bununla beraber cama karşı yüksek korozyon direnci göstermekte olup, düşük renk değiştirme potansiyeline sahiptir. Ayrıca endüstride kullanılan yüksek fırınlardaki cam ergitme işlemi sırasında ergitme potası olarak da kullanılmaktadır.



## 8. MEKANİK ÖZELLİKLER, ISIL ŞOK, KOROZYON

### 8.1. Mukavemet

Griffith, gevrek bir katıda keskin bir çentiğin ilerlemesi için gerekli olan gerilim ( $\sigma$ ) 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 denklemlerle ifade edilir [31-33]:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \left( \frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{c} \right)^{1/2} = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot c^{1/2}} \quad (8.1)$$

E=Elastik modül,  $\gamma$ =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.

### 8.2. Elastik Modül

Seramiklerin mekanik davranışını elastik özellikleri belirler ve kristal yapısı ile atomlar arası bağlanmaya bağlıdır. Sıcaklık arttıkça kafes yapının genişmesi 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'ın yaklaşık %80'idir) [5].

### 8.3. Kırılma Tokluğu

$K_I$ , gerilim şiddet faktörü keskin bir çatlağın ucundaki gerilimi gösterir.  $K_{Ic}$ , birinci mod'da kırılma için gerilim şiddet faktörüdür ve çekme gerilmesi ve çatlak uzunluğu ile ilişkilidir.

$$K_{Ic} = \sigma_f \cdot Y \cdot c^{1/2} \quad (8.2)$$

$K_{Ic}$ ,  $K_I$  için kritik değerdir ve ideal bir kırılma için  $(2E\gamma)^{1/2}$  e eşittir. Seramiklerde genellikle  $K_{Ic}$  değerinde kararsız hatalar ve katastrofik (ani) kırılma meydana gelir.  $K_{Ic}$  "kritik gerilim şiddet faktörü" veya "kırılma tokluğu" olarak tanımlanır ve malzemenin kırılmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür.

Örneğin (ağır.) %72 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren magnezya-spinel refrakter malzemeler için oda sıcaklığında kırılma tokluğu 1.9 MPa.M<sup>1/2</sup> olarak belirlenmiştir [27].

#### 8.4. İş Enerjisi

İş enerjisi ( $\gamma_{\text{WOF}}$ ), bir çatlağın çentik boyunca ilerleyerek iki yeni yüzey oluşturması için gerekli olan iş olarak tanımlanır [32, 33]. Yük-deformasyon eğrisi altında kalan alan çentik derinliğine bağlıdır ve çentik derinliği kırılma davranışını ve sonuçları etkileyebilir. Yeterli çentik derinliği olduğunda, depolanan toplam enerji, malzemeyi kırmak için gerekli olan yüzey enerjisine göre daha küçük olur. Çentik derinliği arttıkça  $\gamma_{\text{WOF}}$  ve çatlak hızı azalır. Küçük çentik oranlarında çatlak ilerlemesi hızlı olur. Hızlı ilerleyen çatlaklar yavaş ilerleyenlere göre daha fazla enerji sönümler.

İş enerjisi bir çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarını gösterir. R<sup>'''</sup> parametresi çatlak başlangıcından ziyade çatlağın geniş bir alanda ilerlemesi için gerekli olan enerjiyi gösterir [34]. Benzer çatlak ilerleme özelliklerine sahip malzemelerin ısıl şok hasarlarını karşılaştırmak için R<sup>'''</sup> parametresi kullanılır ( $\gamma_{\text{WOF}}$  değerleri benzerdir). Tamamen farklı  $\gamma_{\text{WOF}}$  değerlerine sahip gevrek ve sünek malzemelerde çatlak boyutu oluşumu zorluğu derecelerini karşılaştırmak için R<sup>''''</sup> 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 [33, 34, 35].

#### 8.5. Kırılma Yüzey Enerjisi

$\gamma_{\text{WOF}}$  kadar yaygın olarak kullanılan bir başka kırılma mekaniği yaklaşımı da; kırılma başlangıcı ile ilgili olarak kırılma yüzey enerjisidir ( $\gamma_i$ ). Aşağıdaki denkleme bağlı olarak bir çok faktör kırılma yüzey enerjisini etkileyebilir [36].

$$\gamma_i = \eta\gamma_0 + \gamma_p + \gamma_u \quad (8.3)$$

$\eta$ ; 1.8-4 arasında değere sahip geometri faktörü [36],  $\gamma_0$ ; termodinamik klivaj yüzey enerjisi ( $\sim 1 \text{ J m}^{-2}$ ) [37],  $\gamma_p$ ; temel enerji tüketim prosesi olan plastik deformasyon ve  $\gamma_u$ ; klivaj oluşumu, yardımcı çatlaklar ve çatlak köreltmenin değer verilemeyen büyüklükleri

$\gamma_i$  çatlak ilerlemesi başlangıcı için  $\gamma_{\text{WOF}}$ 'ne göre daha iyi bir ölçüdür. İş enerjisi ( $\gamma_{\text{WOF}}$ ) bir çatlağın tüm malzeme boyunca ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Çentikli numune testi, çatlak ilerlemesi başlangıcı için gerekli olan enerji miktarını ( $\gamma_{\text{NBT}}$  veya  $\gamma_i$ ) verir [34].

$$K_{\text{Ic}} = (2\gamma_i E)^{1/2} \quad (8.4)$$

$\gamma_i$  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 ( $\sim \gamma_0$ ) ilk tane veya tane sınırı boyunca kolaylıkla ilerlerken, daha fazla ilerleyebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Örneğin alümina için  $\gamma_i$  ve  $\gamma_{\text{WOF}}$  değerleri birbirine benzerdir. Cam-benzeri kırılmaya uğrayan malzemelerde çatlak başlangıcı çatlak ilerlemesinden çok daha zordur ( $\gamma_i > \gamma_{\text{WOF}}$ ) 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 ( $\gamma_i < \gamma_{\text{WOF}}$ ).  $R''''$  parametresine benzer şekilde  $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_i$  oranı çatlak ilerlemesine karşı direnci gösterir.  $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_i$  oranı arttıkça malzemenin ısıl şok sonucu kaybettiği mukavemet değeri azalır. Yüksek bir ısıl şok hasar direnci için büyük  $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_i$  oranı gerekmektedir [38-40].

## 8.6. Tane Sınırlarında Kırılma

Kırılma sonucu iki yeni yüzey oluşturmak için gerekli olan enerji miktarı,  $\gamma_{\text{WOF}} = 2\gamma'$  dir. Kırılma yüzey enerjisi, sıcaklık ve basınç gibi harici faktörlerden ve tane boyutu ve kristal oryantasyonu gibi dahili 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 [32].

### 8.7. 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 ( $\alpha_p$ :  $\sim 7.6 \text{ MK}^{-1}$ ,  $\alpha_m$ :  $\sim 13.5 \text{ MK}^{-1}$ ) kompozitlerin mukavemeti düşüktür, çünkü oluşan dairesel çatlaklar birbirine bağlanır. Soğutma sırasında partikül çevresindeki matris faz üzerinde teğetsel çekme ve yarı-çapsal basma gerilmeleri oluşur. 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 [32].

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  $\alpha_p$  ile  $\alpha_m$  arasındaki fark çatlak boyutunu artırır ve mukavemet ile elastik modül düşer.

$$P = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2 \cdot E_m} + \frac{1 - 2 \cdot \nu_p}{E_p}} \quad (8.5)$$

$\Delta\alpha$  genleşme katsayıları arasındaki fark,  $\Delta T$  soğutma aralığı ve  $\nu_{m,p}$ ,  $E_{m,p}$  ise sırasıyla matris ve spinel partiküllerinin Poisson oranı ve elastik modülüdür.

### 8.8. Isıl Şok

Seramik malzemelerin en önemli özelliklerinden biri yüksek sıcaklıkta kullanılabilir 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 ( $\sigma_{max}$ ) yüzey kırılma gerilmelerine ( $\sigma_f$ ) eşit olur [41].

$$\sigma_{max} = \sigma_f = \frac{AE\alpha(\Delta T)}{(1-\nu)} \quad (8.6)$$

E; Elastik modül,  $\alpha$ ; ısıl genleşme katsayısı (sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılır),  $\Delta T$ ; soğutma sırasında yüzeydeki sıcaklık farkı, ve  $\nu$ ; Poisson oranı'dır. A; 0-1 arasında 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 gerilmelere bağlı olarak ısıl şok hasarı artar [42]. Çok büyük boyutlu malzemeler için kritik  $\Delta T$  değeri boyuttan ve dolayısıyla Biot modülünden bağımsızdır [41]. Artan  $\beta$  değeri ile maksimum gerilim değeri artar, ancak  $\beta$  değeri azaldıkça maksimum gerilim değerine ulaşma için gerekli zaman artar.

Çatlağı etkileyecek olan sıcaklık farkı olarak tanımlanan ısı şok direnci:

$$R = \Delta T_c = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{AE\alpha} \quad (8.7)$$

Kritik bir sıcaklıkta ( $\Delta T_c$ ) yüzeyde oluşan gerilmeler mukavemete ( $\sigma_f$ ) eşit olur ve çatlak oluşur.

### 8.8.1. Isıl Şok Parametreleri

Çatlak oluşumu ve ısı şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için iki tip test uygulanır. Bu testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılır: ısı şok direnci ve ısı şok hasarı. “Isıl şok direnci terimi” ısı şok sonucu meydana gelen çatlak başlangıcını ve hasarı kapsadığı için bundan sonra “ısı şok kırılma direnci” olarak ve diğer parametre de “ısı 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 ısı şok değerleri ile bu parametreler arasında korelasyon kurmada kullanılır. Bu metotlar sadece ısı şok hasar derecesinin nispi değerlendirilmesinde kullanılır [35].

### 8.8.2. 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  $R$ ,  $R'$ ,  $R''$  ısı şok kırılma direnci parametrelerini geliştirmiştir.

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E.\alpha} \quad R' = \frac{\sigma_f(1-\nu)k}{E.\alpha} \quad R'' = \frac{\sigma_f(1-\nu)A}{E.\alpha} \quad (8.8)$$

Burada;  $\sigma_f$  ; mukavemet (genellikle eğme mukavemeti kullanılır),  $E$ ; Elastik modül,  $\alpha$ ; kompozit malzemenin ortalama ısıl genleşme katsayısı,  $\nu$ ; 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. R; sabit ısı akışı şartları altında, malzeme içinde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır ( $A=1$ ). R parametresi  $\alpha$  ile ters orantılı olduğu için iyi bir ısıl gerilim direnci elde edebilmek için  $\alpha$  düşük olmalıdır. Sıcaklık arttıkça ısıl genişleme katsayısı genellikle artarken ısıl iletkenlik azalır.

Hasselmann'ın [43] 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 artırıp, ısıl genişleme ve elastik modülünü azaltarak çatlak başlamasına karşı direnç artırılabilir. Ancak mukavemeti artırarak ısıl kırılma direncini artırma sorunludur. Çünkü çatlak bir şekilde başladıktan sonra ilerlemesi hızlı ve katastrofik olur.

### 8.8.3. Isıl Şok Hasar Direnci Parametreleri

Hasselmann, 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  $\gamma_{WOF}$ ; etkin yüzey enerjisi veya birim kırılma yüzey enerjisindeki iş enerjisi). Çatlama miktarını karşılaştırmak için  $U/\gamma_{WOF}$ 'ni içeren ısıl şok hasar veya tokluk parametresini kullanmanın kullanışlı olduğu bildirilmiştir [41]. Griffith yaklaşımına göre çatlağın yayılmaya başlayıp devam etmesi için çatlak çevresindeki gerilim alanından açığa çıkan elastik enerjinin kırılma yüzey enerjisinden büyük olması gerekir. 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].

Hasselmann 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.

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1-\nu)} \quad R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1-\nu)} \quad (8.9)$$

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

Çatlak ilerlemesini azaltmak ve daha az hasar oluşmasını sağlamak için elastik modülü, Poisson oranı ve yüzey enerjisi artırılmalı, mukavemet ise azaltılmalıdır. Sıfıra yakın mukavemete sahip malzemede çok küçük hasar meydana gelir ve ısı şok sonrasındaki mukavemet kaybı da çok küçüktür. Yüksek R''' ve R'''' değerleri isteniyor olsa da bu değerlere sıfır mukavemet ( $\sigma_f$ ) ile ulaşamayacağı açıktır. Bu nedenle ortalama bir mukavemet değeri ile ısı şok sonrası minimum hasar derecesi hedeflenmelidir [35].

## 8.9. Korozyon

Korozyon; tüm fazların kimyasal olarak zayıflaması/çözülmesi ile birlikte, klinker veya cürufun oluşturduğu sıvı fazın taneler arasındaki bağlı fazları tahrip etmesinden dolayı bağların ayrışması sonrasında refrakterde meydana gelen fiziksel parçalanma olarak ifade edilebilmektedir. Klinkerin oluşturduğu sıvı fazın büyük taneler üzerinde meydana getirdiği hasar; yüzey alanları küçük olduğundan dolayı, küçük tanelere göre daha düşük seviyededir. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğünü belirleyen faktörler; klinkerin penetrasyonu ile korozyona maruz kalan refrakterdeki açık gözenek miktarı ve klinkerin oluşturduğu sıvı fazın refrakter yüzeyinde yayılma/ıslatma yeteneğidir [45].



## 9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 9.1. Hammaddeler ve Kompozisyonlar

Çalışmalarda kullanılan tozlardan iri-orta boyutlu MgO, iri-orta boyutlu spinel ve ince boyutlu MgO Konya Krom Manyezit A.Ş.' den, Kalay Colorobbia firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada üretilen MgO–spinel, SnO<sub>2</sub> katkılı MgO–spinele ait reçeteler Çizelge 9.1 ve 9.2’de verilmiştir. Ayrıca kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu (Mastersizer, İngiltere) ve XRF analizi (Rigaku ZSX Primus, Japonya) sonuçları Çizelge 10.1 ve 10.2’de verilmiştir.

MgO-spinel kullanılarak üretilen ve söz konusu katkı malzemelerini içeren çeşitli kompozisyonlarda harmanlar hazırlanmıştır. MgO içerisine %5, %10, %20 ve %30 spinel ilave edilerek farklı kompozisyonlar hazırlanmıştır (Çizelge 9.1)

Çizelge 9.1. MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı	İnce Boyutlu toz (<63µm) MgO (%)	Orta-iri toz (0-1mm) MgO (%)	Orta-iri toz (0-1 mm) Spinel (%)
% 5 Spinel	40	55	5
% 10 Spinel	40	50	10
%20 Spinel	40	40	20
% 30 Spinel	40	30	30

Yukarıda verilen farklı oranlardaki MgO-spinel malzemelere %5, %10, %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde SnO<sub>2</sub> (2,1 µm) ilave edilerek farklı reçeteler hazırlanmıştır (Çizelge 9.2).

**Çizelge 9.2.** MgO - SnO<sub>2</sub> ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı	İnce Boyutlu Tozlar		Orta-İri Boyutlu Tozlar	
	MgO (%)	SnO <sub>2</sub> (%)	MgO (%)	Spinel (%)
%5 Spinel	35	5	55	5
	30	10	55	5
	20	20	55	5
	10	30	55	5
%10 Spinel	35	5	50	10
	30	10	50	10
	20	20	50	10
	10	30	50	10
%20 Spinel	35	5	40	20
	30	10	40	20
	20	20	40	20
	10	30	40	20
%30 Spinel	35	5	30	30
	30	10	30	30
	20	20	30	30
	10	30	30	30

Uygun laboratuvar koşullarında harmanlar hazırlanırken; ilk olarak hammaddeler, ardından da katkı maddeleri, verilen reçeteye uygun olarak tartıldıktan sonra plastik bir kap içine alınarak, ağırlıkça % 1 MgSO<sub>4</sub>, %1 totanın (% 93 MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO) içeren bağlayıcı çözelti ilave edilerek 5 dakika süreyle mikserde (IKA labortechnik) 7000 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

## 9.2. Şekillendirme

Laboratuvar ölçekli üretimdeki reçetelere göre hazırlanan harmanlar, Gabrielli marka otomatik preste  $\sim 100$  MPa (40 bar) pres basıncı uygulanarak  $\sim 8 \times 8 \times 60$  mm<sup>3</sup> boyutlarında numuneler şeklinde şekillendirilmiştir. Şekillendirme sırasında numuneler maksimum basınçta yaklaşık olarak 10 sn süreyle tutulmuştur.

## 9.3. Sinterleme

Laboratuvar 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.

## 9.4. Yoğunluk ve Açık Gözenek Ölçümleri

Gözeneklilik, bir malzeme içerisinde yer alan gözeneklerin toplam miktarı olarak tanımlanabilir. Bir malzemede yer alan porozite miktarı malzemenin sahip olduğu mukavemet, elastisite gibi mekanik özelliklerini, termal özelliklerini, korozyon ve mekanik davranışlarını etkiler. Bundan dolayı seramik malzemeler için yüksek mukavemet ve sıcaklık uygulamalarında malzemelerin yoğunlukları önem taşımaktadır.

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

Bu çalışmada; ilk olarak şekillendirilmiş numunelerin sinterleme öncesi genişlik, kalınlık ve boyları ölçülmüştür ve kütleleri tartılarak ham yoğunlukları bulunmuştur. Daha sonra farklı kompozisyonlarda hazırlanarak sinterlenen 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 kurutulduktan ve desikatör içine oda sıcaklığına ulaştıktan sonra, kuru ağırlıkları ( $W_1$ ) Ohaus marka hassas terazide tartılarak belirlenmiştir [46].

$$\rho_b = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \cdot \rho_w \quad (9.9)$$

$$P_a = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} \cdot 100 \quad (9.10)$$

$\rho_b$ : kütleli-hacim yoğunluğu

$\rho_w$ : askıda ölçüm alınan sıvı yoğunluğu

$P_a$ : görünür gözenek (%)

## 9.5. Parlatma (SEM)

Sinterlenmiş numuneler elmas disk (Metacome) ile kalıp boyutlarına uygun olacak şekilde kesilmiştir. 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.

SEM ve EDX incelemeleri için kaba metal diskte yüzey kaldırma işleminden sonra 40 µm' lik polimer diskte kaba parlatma uygulanmıştır (~1 dakika). Daha sonra 6 µm (~5 dakika), 3 µm (~5 dakika) ve 1 µm (~3 dakika) boyutlu elmas süspansiyonlarla ince parlatma uygulanmıştır (Çizelge 9.3). 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. Optik mikroskopta incelenen numune yüzeylerinde çiziklerin olmadığı gözlenmiştir. Belirtilen bu parlatma rejimi Mikroyapı incelemelerinde yeterli görülmüş olup, numuneler elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

**Çizelge 9.3.** Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri için uygulanan parlatma prosedürü

<b>Parlatma Diski</b>	<b>Parlatma Sıvısı</b>	<b>Süre (dakika)</b>
Piano 220	Su	1.40
Largo	Diap largo	5.00
Dac	Diap largo	5.00
Nap	Diap nap-B	3.30

## **9.6. Dağlama**

Mikroyapı, mikroçatlaklar 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. Numunelerin ısıl dağlama işlemleri

1450 °C’de 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıtma soğutma hızı oranları 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

### **9.7. SEM – EDX Analizi**

SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) çalışmaları Zeiss Evo 50 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde kullanılan hammadde ve tozların sinterleme işlemi sonrasında tane boyutlarında meydana gelebilecek değişimleri, MgO dışında kullanılan bileşenlerin ana faz ile etkileşimleri ve yapı içindeki dağılımları incelenmiştir ve elementel haritalama ile sonuçlar doğrulanmaya çalışılmıştır. Uygun boyutlarda kesilen numuneler kaba ve ince parlatma işlemlerinin yapılabilmesi için soğuk kalıba alınmıştır. Soğuk kalıplama işleminde 20 ml reçineye 1 ml hızlandırıcı ve 1 ml sertleştirici ilave edilerek hazırlanan karışım kullanılmıştır. 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 9.3). Mikroyapı, mikroçatlaklar ve faz dağılımının incelenmesi için hazırlanan numunelere ısıtma işlemi uygulanmıştır. Sertleşmiş reçine içinde bulunan numuneler 105 °C’de kurutucuda yaklaşık bir saat bekletildikten sonra, sivri uçlu bir metal yardımıyla yumuşayan reçine içinden çıkarılmış ve numune yüzeyleri iyice temizlenmiştir. Numunelerin ısıtma işlemi 1450 °C’de 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve soğutma oranları 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır. Isıtma işlemi yapıldıktan sonra 30 saniye süreyle altın kaplandıktan sonra incelemelere geçilmiştir.

Kırık yüzey incelemelerinde, mekanik özelliklerin belirlenmesi sırasında ortaya çıkan kırılma yüzeyleri kullanılmıştır. Malzemelerin kırılma yüzeyleri ikincil elektron modunda incelenerek, kullanılan katkı malzemelerinin MgO ile MgO-spinel refrakterlerin kırılma karakteri üzerine etkileri araştırılmıştır. Kırılma karakterinin mekanik özelliklere ve dolayısıyla ısıtma şok davranışlarına olabilecek etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Kırık yüzey incelemelerinde parlatma işlemi uygulanmamıştır. Dikdörtgen kesitli malzemelerden uygun boyutlu numune

kesilerek iletkenliği sağlamak üzere 30 saniye süreyle altın kaplama yapıldıktan sonra kırık yüzey incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

### 9.8. MgO Tane Boyutu Ölçümü

Kristal tane boyutları; parlatılmış ve ısıl dağlama yapılmış malzeme yüzeylerinden alınan iki veya üç SEM fotoğrafının ortalaması alınarak ölçülmüştür. Ortalama MgO kristal boyutu değeri taramalı elektron mikroskopunda gözlenen yüzey üzerinden aşığdaki standart eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [47] ;

$$D = 1,57 * L \quad (9.11)$$

D: ortalama tane boyutu,

L: ortalama intercept uzunluğu.

### 9.9. 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 RİNT2000 cihazında, Cu K<sub>α</sub> radyasyonu ile 10-70° 2 teta aralığında 2°/dk lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır. Programa ilgili bileşenler girildikten sonra en yüksek olasılık seçilerek eşleştirme tamamlanmıştır.

### 9.10. Parlatma (Mekanik Testler)

Yüzeyde bulunan mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerin daha sağlıklı belirlenmesi amacıyla, üretilen numunelerin tüm yüzeyleri 5 dk süre ile 800 ve 1 dk süre ile 1200'lük zımpara kağıdı ile parlatma yapılmıştır.

## 9.11. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

### 9.11.1. Mukavemet

Standart testler dahilinde mukavemet değerleri ( $\sigma$ ) Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Yapılan testler 6 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.

3-nokta eğme testi ile mukavemet aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir [48]:

$$\text{Mukavemet: } \sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P.L}{W.D^2} \quad (9.12)$$

P : Kırılma yükü (N)

L : Destekler arası mesafe (m)

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

### 9.11.2. Elastik Modül

Standart testler uygulanarak elde edilen elastik modül (E) 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.



3-nokta eğme testi ile mukavemet ve elastik modül sırası ile aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir [49]:

$$\text{Elastik Modül: } E_m = \frac{L^3}{4.W.D^3} .m \quad (9.13)$$

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)

### 9.11.3. Kırılma Tokluğu

Kırılma Tokluğu ( $K_{1c}$ ) malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile hesaplanmıştır. Malzeme üzerine 700  $\mu\text{m}$  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).

Kırılma tokluğu değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [50, 51]:

$$K_{1c} = \frac{3.P.L.\sqrt{c}}{2.W.D^2} .Y \quad (9.14)$$

$$Y = A_0 + A_1(c/D) + A_2(c/D)^2 + A_3(c/D)^3 + A_4(c/D)^4 \quad (9.15)$$

P: Kırılma yükü (N)

L: Destekler arası mesafe (m)

W: Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

c : Çentik derinliği (m)

Y: Geometriye bağlı sabit

L/D~8 için

$$A_0 = +1.96, A_1 = -2.75, A_2 = +13.66, A_3 = -23.98, A_4 = +25.22 \quad (9.15)$$

#### 9.11.4. Kırılma Yüzey Enerjisi

Kırılma Yüzey Enerjisi ( $\gamma_i$ ) malzemede çatlağın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan, birim alan başına düşen enerji miktarıdır.

$\gamma_i$  değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir [31, 32, 34]:

$$\gamma_i = \frac{K_{IC}^2}{2.E} \quad (9.16)$$

$K_{IC}$  : Kırılma Tokluğu

E : Elastik Modül

#### 9.11.5. 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 [31-33, 52]:

$$\sigma = \frac{1}{Y} \left( \frac{2E\gamma_s}{c} \right)^{1/2} \quad (9.17)$$

$K_{Ic}$  : Kırılma tokluğu

$\sigma$  : Mukavemet

Y: Geometriye bağlı sabit

### 9.11.6. İş Enerjisi

İş Enerjisi ( $\gamma_{WOF}$ ) malzemenin tamamının kırılması esnasında çatlağın ilerleyerek malzemede iki ayrı yüzey oluşana kadar gerekli olan enerji miktarıdır. İş enerjisi yüksek ise, malzemenin tamamının kırılması için gerekli enerji miktarı fazla olup, yüksek  $\gamma_{WOF}$  değerleri malzemenin servis ömrünün yüksek olacağını bir göstergesidir.

$\gamma_{WOF}$  değeri ise aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir [53]:

$$\gamma_{WOF} = \frac{U}{2.W.(D-c)} \quad (9.18)$$

U : Gerilim-deformasyon ( $\sigma - \epsilon$ ) eğrisi altında kalan alan (J)

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

c : Çentik Boyu (m)

## 9.12. $\gamma_{wof} / \gamma_s$ Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi ( $\gamma_{wof}/\gamma_s$ ) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [38-40].

Hasselman Isıl Şok Parametreleri [54] 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. “Isıl stres direnci/ısıl şok kırılma direnci” terimi “R” ısıl şok sonucu meydana gelen çatlak başlangıcını ve hasarı kapsamaktadır. Diğer parametreler de “ısıl şok hasar direnci” ( $R''$ ,  $R'''$ ,  $R_{st}$ ) 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 değerlendirilmektedir.

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 9.4 ile Eşitlik 9.19 ve 9.20’de belirtilmiştir.

**Çizelge 9.4.** Malzemelerin Elastik Modül (E), Isıl Genleşme Katsayısı ( $\alpha$ )  
ve Poisson Oranı ( $\nu$ ) Değerleri

Malzeme	E (GPa)	$\alpha \cdot 10^{-6}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\nu$
MgO	210,3 <sup>[55]</sup>	13,6 <sup>[1,55]</sup>	0,29 <sup>[55]</sup>
Spinel	237,8 <sup>[1,55]</sup>	8,4 <sup>[1,55]</sup>	0,294 <sup>[1]</sup>
SnO <sub>2</sub>	253 <sup>[56]</sup>	5,8 <sup>[56]</sup>	0,293 <sup>[56]</sup>

$$\nu_c = \nu_1 V_1 + \nu_2 V_2 + \nu_3 V_3 + \dots \quad (9.19)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2 + \alpha_3 V_3 E_3 + \dots}{V_1 E_1 + V_2 E_2 + V_3 E_3 + \dots} \quad (9.20)$$

$\nu_c$  = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

$\alpha_c$  = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı ( $\text{K}^{-1}$ )

V = Kullanılan katkı malzemelerinin hacimsel kesiri

E = Elastik Modül (Pa)

### 9.12.1. $\gamma_{wof} / \gamma_s$

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi ( $\gamma_{wof}/\gamma_s$ ) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [38-40].

### 9.12.2. R Parametresi

$$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu_c)}{E \alpha_c} \quad (9.21)$$

$\sigma_f$  = Kompozitin Mukavemeti

$\nu_c$  = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

$\alpha_c$  = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı ( $K^{-1}$ )

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

Birimi = K (Kelvin)

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 çatlığın başlamasına karşı direnci göstermektedir [54].

### 9.12.3. R''' Parametresi

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1 - \nu_c)} \quad (9.22)$$

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

$\sigma_f$  = Kompozitin Mukavemeti (Pa)

$\nu_c$  = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

Birimi =  $Pa^{-1}$

R''' parametresi çatlığın ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir. R''' parametresi kırılma esnasında çatlığın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olup, çatlığın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R''' değerleri malzemenin ısı şok direncindeki artışı göstermektedir [54].

#### 9.12.4. R'''' Parametresi

$$R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1 - \nu_c)} \quad (9.23)$$

$\gamma_{WOF}$  = İş Enerjisi ( $J.m^{-2}$ )

E = Elastik Modül (Pa)

$\sigma_f$  = Mukavemet (Pa)

$\nu$  = Poisson Oranı (Birimsiz)

Birimi = m

R'''' parametresi oluşabilecek birim çatlak uzunluğunun ilerleme zorluğunu ölçmekte kullanılır, ve ısı şoklarından dolayı çatlakların ilerlemesiyle oluşabilecek ekstra hasar ve mukavemet kaybı hakkında bilgi vermektedir. Başka bir ifadeyle; R'''' parametresi, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve ısı streslerinden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır [54].

#### 9.12.5. R<sub>st</sub> Parametresi

$$R_{st} = [\gamma_i / (\alpha_c^2 \cdot E)]^{1/2} \quad (9.24)$$

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

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

$\alpha_c$  = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı ( $K^{-1}$ )

Birimi =  $K \sqrt{m}$

R<sub>st</sub> 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 ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır [54].

### 9.13. Isıl Şok Deneyleri

Değişik oranlarda  $SnO_2$  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 ısı şok sıcaklıklarının dengede olması yani kararlı/yatışkın hale gelmesi için yaklaşık 20 dak süre ile bekletildikten sonra, oda sıcaklığındaki suya aniden atılarak ısı şok deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fırınlarda uygulanan ısıtma ve soğutma hızları ise 10 °C/dak olarak gerçekleştirilmiştir. Isıl şok testleri, belirtilen kompozit refrakter malzemeler için öncelikle 500 °C'de gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda döner çimento fırınlarında ısıl şoklara yol açan sıcaklık farkının yaklaşık >1000 °C üzerindeki sıcaklıklara ulaşabilmesi nedeniyle belirtilen bu malzemelerin ısı şok hasar direncini daha güvenilir bir şekilde tespit edebilmek için ısı şok testleri daha sonra yüksek sıcaklıkta (1000 °C) da gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra, üretilen tüm malzemeler kurutucuda ~110 °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.



## 9.14. Korozyon Testi

Üretimi fabrika şartlarında gerçekleştirilen; farklı oranlarda farklı katkı bileşenleri içeren MgO esaslı kompozit refrakter malzemeler iki şekilde hazırlanmıştır:

- Silindir şeklinde (Çap: ~50 mm, yükseklik: ~50 mm boyutlarında) üst kısmına delik (çap: ~18 mm, derinlik: ~20 mm) açılarak hazırlanmış olan numuneler (Şekil 9.1), ve
- Kare şeklinde (10x10 cm<sup>2</sup>) hazırlanan numuneler (Şekil 9.2).

Silindir ve kare şeklindeki MgO esaslı kompozit refrakterlerin üretimine ilk olarak harman hazırlanması ile başlanmıştır. Fabrika koşullarında, gerçekleşen üretimde MgO içerisine %5, %10, %20 ve %30 spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ilave edilerek farklı kompozisyonlar hazırlanmış olup bu kompozisyonlara %5, %10, %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde SnO<sub>2</sub> katkı malzemesi ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. Çizelge 9.5'te belirtilen reçetelere göre, fabrika koşullarında hazırlanan tüm reçetelere ~175 MPa basınç uygulanarak presleme yöntemi ile ~50x50 mm<sup>2</sup> ölçülerinde olacak şekilde silindir tuğlalar şekillendirilmiştir. Kare şeklindeki kompozit refrakter malzemelerin üretiminde ise, hazırlanan harmanlara, ~35 MPa pres basıncı uygulanarak ~10x10 cm<sup>2</sup> boyutlarında olacak şekilde numunelerin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Korozyon testleri için fabrika şartlarında üretilen numunelerin sinterleme sıcaklığı ~1600 °C olup; maksimum sıcaklıkta bekleme süresi ≥10 saat civarındadır. M-S kompozit refrakter malzemelere SnO<sub>2</sub> katkı malzemesi ilavesi ile üretilen farklı kompozisyonlardaki her bir malzeme için üçer parça numune kesildikten sonra suda 2 saat kaynatılarak standart yöntemle yoğunluk ve açık gözenek değerleri ölçülmüştür ve ortalama değerleri alınmıştır.

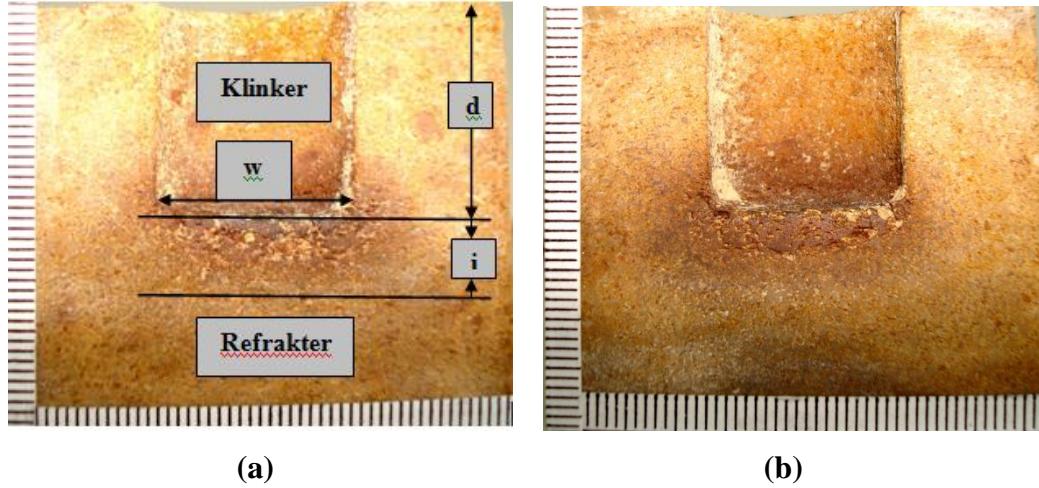
**Çizelge 9.5.** Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-SnO<sub>2</sub> katkı ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

	İnce Boyutlu Tozlar		0-1 mm Boyutlu Tozlar	
	Spinel (%)	MgO (%)	MgO (%)	Spinel (%)
5	35	5	55	5
	30	10	55	5
	20	20	55	5
	10	30	55	5
10	35	5	50	10
	30	10	50	10
	20	20	50	10
	10	30	50	10
20	35	5	40	20
	30	10	40	20
	20	20	40	20
	10	30	40	20
30	35	5	30	30
	30	10	30	30
	20	20	30	30
	10	30	30	30

Farklı oranlarda farklı katkı bileşenleri içeren MgO esaslı kompozit refrakter malzemelerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından korozyon testleri standartlara uygun olarak silindir ve kare numuneler olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir:

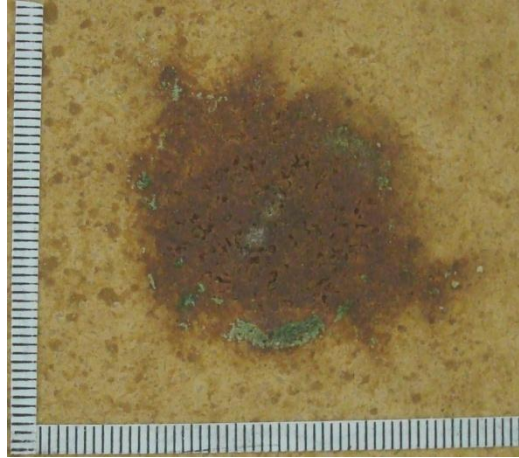
i) İlkinde; silindir şeklinde (Çap: ~50 mm, yükseklik: ~50 mm boyutlarında) üst kısmına delik (çap: ~18 mm, derinlik: ~20 mm) açılarak hazırlanmış olan numunelere 8 g (63 µm elek altı) çimento klinkeri/cürufu konularak fırında (Nabertherm HT16/18) 1500 °C’de 72 saat süreyle bekletilerek (ısıtma ve soğutma hızları 10 °C/dk’dır) statik olarak korozyon testleri yapılmıştır (Şekil 9.1). Klinkerin refraktere nüfuz ettiği kesit alanını incelemek için

numuneler ortadan ikiye 1,5 mm kalınlığında elmas disk ile kesildikten sonra sırasıyla 320, 800 ve 1200'lük zımpara kağıtları ile ~ 2 dk süreyle yüzeyleri temizlenmiş ve parlatılmıştır. Korozyona uğrayan bölgelerin boyutları (klinker-refrakter ara-yüzeyinde oluşan penetrasyon mesafesi 'i' (klinkerin refraktere sızdığı uzunluk), deliğin derinlik 'd' ve genişlik 'w' değerleri), 'Dijital Ölçüm Mikroskobu' (MAHR GmbH, Model: WMS) ile ölçülerek, hassas bir şekilde tespit edilmiştir (Şekil 5). Daha sonra; 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.



**Şekil 9.1. a)** Klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgenin ölçülen boyutları (i: penetrasyon mesafesi, d: derinlik ve w: genişlik), **b)** M-%30S refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm)

ii) İkinci olarak; refrakter malzemeler  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  boyutlarında kare numuneler şeklinde hazırlanmıştır. Çimento klinkerinin refrakterlerdeki yayılma miktarının belirlenmesinde başlangıç yüzey alanının sabitlenmesi için 4 g ( $63 \text{ }\mu\text{m}$  elek altı) halindeki çimento klinkeri her bir farklı kompozisyondaki refrakter malzemenin yüzeyine 22 mm çapında bir kalıp ile karenin merkezine denk gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra;  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 72 saat süreyle bekletilerek,  $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma ve soğutma hızları kullanılarak, statik korozyon testleri yapılmıştır (Şekil 9.2). Çimento klinkerinin refrakter malzeme üzerindeki yayılma alanlarının fotoğrafları çekilerek yapılan ölçümler Image J programı (<http://www.ansci.wisc.edu/equine/parrish/index.html>) ile gerçekleştirilmiştir. Yayılma alanı hesaplamasında, çimento klinkerinin kare numune üzerine bıraktığı iz üzerinden  $\sim 50$  tane çap ölçülmüş ve bunların ortalama değerleri kullanılmıştır. Çimento klinkerinin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma/ıslatma alanları tespit edilerek korozyon direncine olan etkisi incelenmiştir.



**Şekil 9.2.** M-%30S refrakter malzeme (Ölçek: 1mm)

## 10. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 10.1. Toz Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılan tozlardan iri-orta boyutlu MgO, iri-orta boyutlu spinel ve ince boyutlu MgO Konya Krom Manyezit A.Ş.' den, SnO<sub>2</sub> Colorobbia firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hammadde ve tozlara ait ortalama tane boyutu değerleri ve XRF analizi sonuçları Çizelge 10.1 ve 10.2'de verilmiştir. Ayrıca; i) < 63 µm MgO ile ii) SnO<sub>2</sub> tozlarının tane boyut dağılımı değerleri ile grafikleri sırasıyla Ek 1 ve Ek 2'de verilmiştir.

**Çizelge 10.1.** Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu analizi (d<sub>50</sub>) sonuçları

Toz	D <sub>50</sub>
MgO (ince: < 63 µm)	~45 µm
MgO (orta-iri: ~ 0-1 mm)	~100 µm
Spinel (orta-iri: ~ 0-1 mm)	~275 µm
SnO <sub>2</sub> (ince)	~2.1 µm

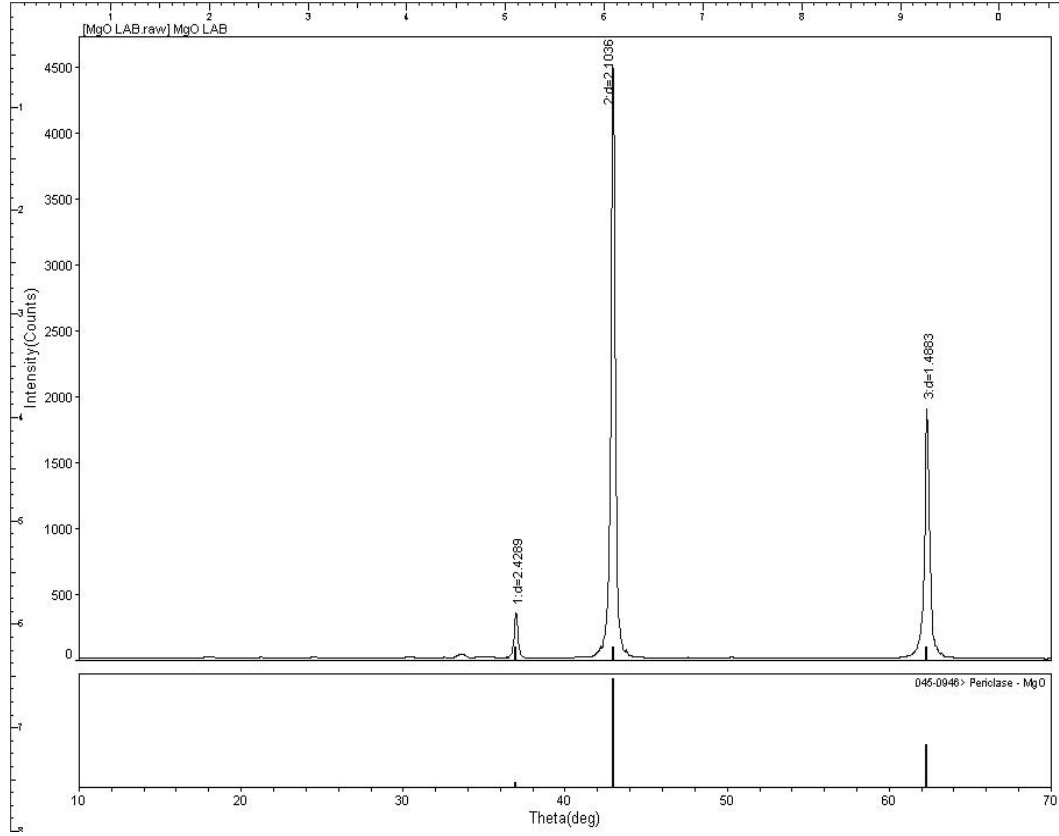
Refrakter malzemelerin kullanım sıcaklığında performansının yüksek olması istenildiğinden dolayı minimum seviyede sıvı faz içermesi gerektiğinden, katı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılmaktadır. Ham tuğlanın (şekillendirme sonrası) yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, ürünün yoğunluğu da o kadar yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak yapılan çalışmalarda kullanılan orta-iri boyutlu (0-1 mm) MgO ile spinel ve ince boyutlu MgO (d<sub>50</sub>: 45 µm) tozunun maksimum paketleme oranı kaynaklardan [57] yaklaşık olarak %60 orta-iri tozlar ve %40 ince tozlar olmak üzere tespit edilmiş ve çalışmaların tümünde reçeteler bu orana bağlı kalınarak oluşturulmuştur (Çizelge 9.1).

**Çizelge 10.2.** Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozların XRF kullanılmasıyla elde edilen kimyasal analiz sonuçları

<b>TOZ</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Total</b>
<b>MgO (ince)</b>	1.16	0.35	95.61	1.33	0.93	99.38
<b>MgO (orta-iri)</b>	1.00	0.36	95.78	1.25	0.93	99.32
<b>Spinel (orta-iri)</b>	0.44	64.05	34.13	0.54	0.53	99.69

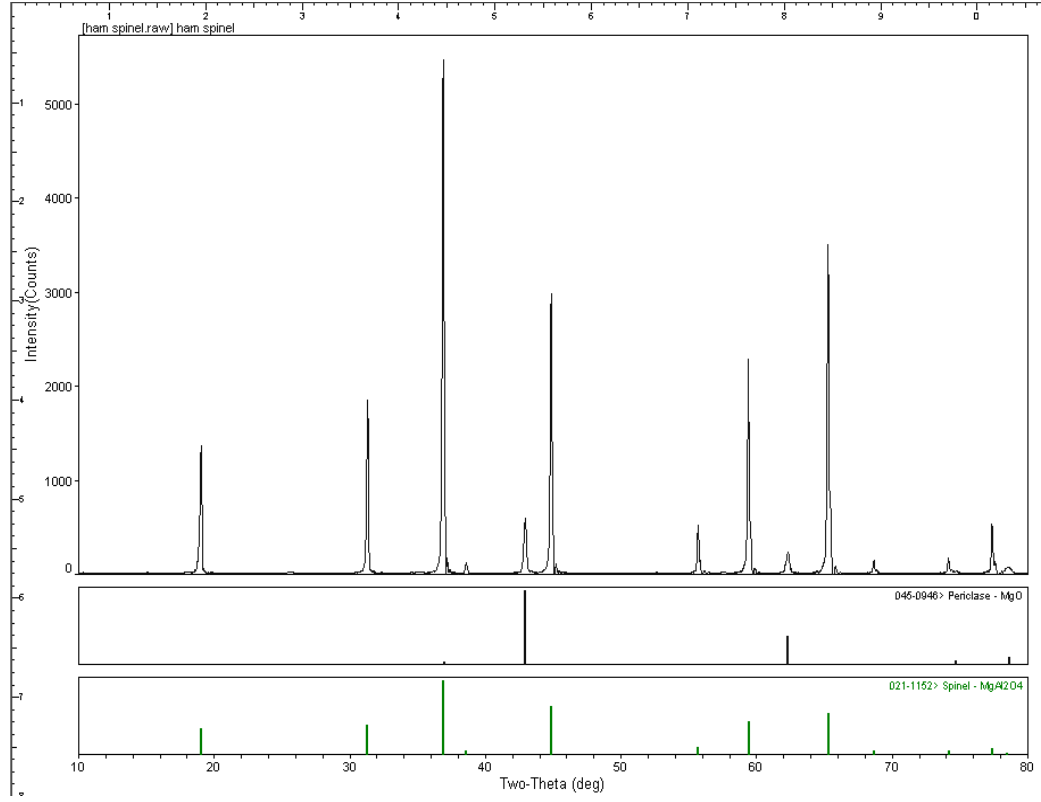
Çalışmalarda kullanılan ve matris fazını oluşturan ince (~45 µm) boyutlu MgO ~%96 saflıktadır ve refrakterlik derecesini negatif yönde etkileyecek alkali oksit içermemektedir. Ayrıca; çalışılan refrakter malzemelerin çimento (kalker+kuvars) üretim fırınlarında kullanılacağından dolayı, ~%2.5'a ulaşan SiO<sub>2</sub>+CaO içeriğinin refrakter malzemelerde koruyucu tabaka oluşumuna pozitif etki göstereceği düşünülmektedir.

Katkı içermeyen saf MgO refrakter malzemelerin x-ışınları difraksiyonu analizi sonucunda herhangi bir yabancı faz tespit edilmemiştir. Kullanılan MgO'in ~%96 saflıkta olması bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 10.1).



Şekil 10.1. Saf MgO malzemenin XRD grafiği

Spinel'in ( $MgAl_2O_4$ ) XRD analizinde de refrakterliği düşürecek oksitlerin minimum düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Kimyasal kompozisyona göre spinel %71.83  $Al_2O_3$  ve %28.17 MgO'den oluşmaktadır. Ancak hammaddeye uygulanan X-ışınları difraksiyonu analizinde, safsızlık olarak fazladan periklas (MgO) fazı varlığı tespit edilmiştir (Şekil 10.2).



Şekil 10.2. Spinele ait XRD grafiği

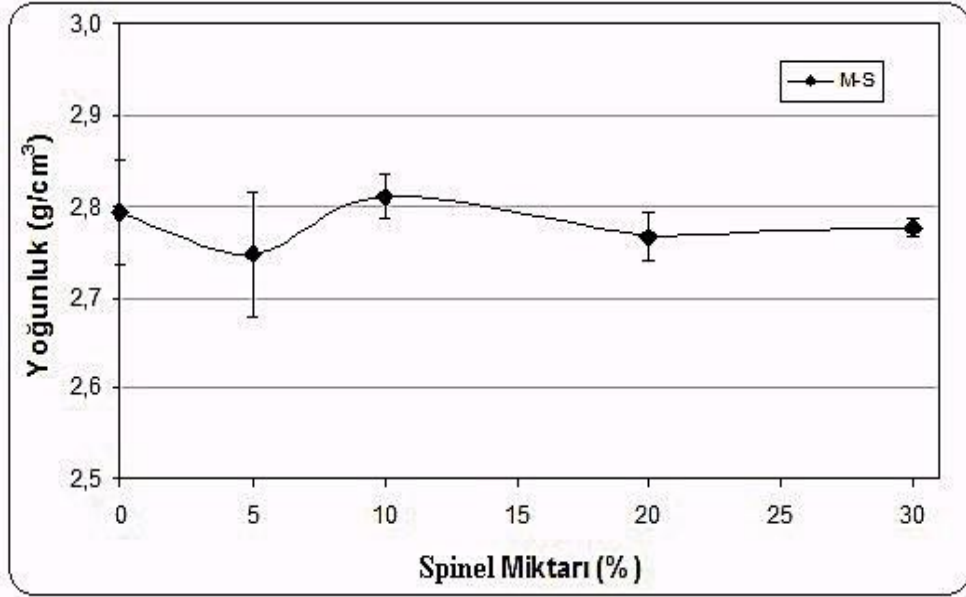
## 10.2. Yoğunluk ve Gözenek Ölçümleri

Laboratuar koşullarında; i) MgO'ye %5, %10, %20 ve %30 spinel ilaveleriyle ve ayrıca ii) %5, %10, %20 ve %30 oranlarında spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemelere %5, %10, %20 ve %30 oranlarında kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) ilaveleri ile üretilen ve mekanik testleri yapılan bu kompozit malzemelere ait yoğunluk ve % açık gözenek sonuçları verilmiştir (Şekil 10.3-10.5). Ayrıca; seçilen örnek kompozisyonlar için sinterleme öncesi ham yoğunluk değerleri belirlenerek, sinterleme sonrasında numunelerin boyutlarında, kütlelerinde ve yoğunluk değerlerinde oluşabilecek değişiklikler Ek 3'te verilmiştir. MgO, MgO-spinel ve MgO-spinel- $\text{SnO}_2$  malzemelerin sinterleme öncesi ve sonrasında oluşan (Örneğin: boyut, kütle ve yoğunluk değerlerindeki) değişikliklerin sınırlı olduğu ve birbirine çok yakın değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir (Ek 3).

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde; MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin



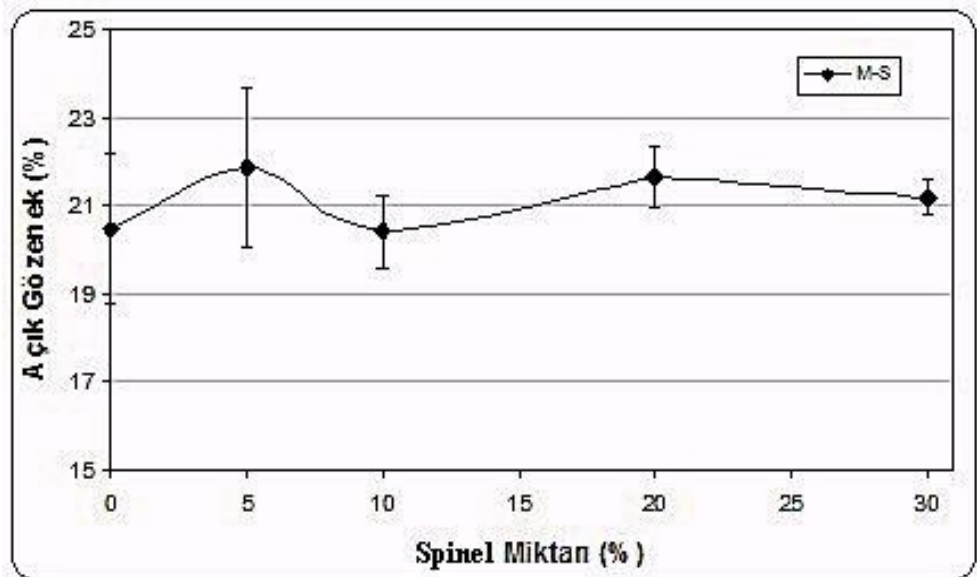
yoğunluk ve % açık gözenek değerlerinde (Şekil 10.3) önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. MgO ile spinelin yoğunluk değerleri birbirine çok yakın olduğu için MgO'e artan spinel ilavesiyle elde edilen gözenek-yoğunluk sonuçları birbirine uyumludur. Küçük değişikliklerin ise numune hazırlama sırasında hammaddelerin mikserde homojen karıştırılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



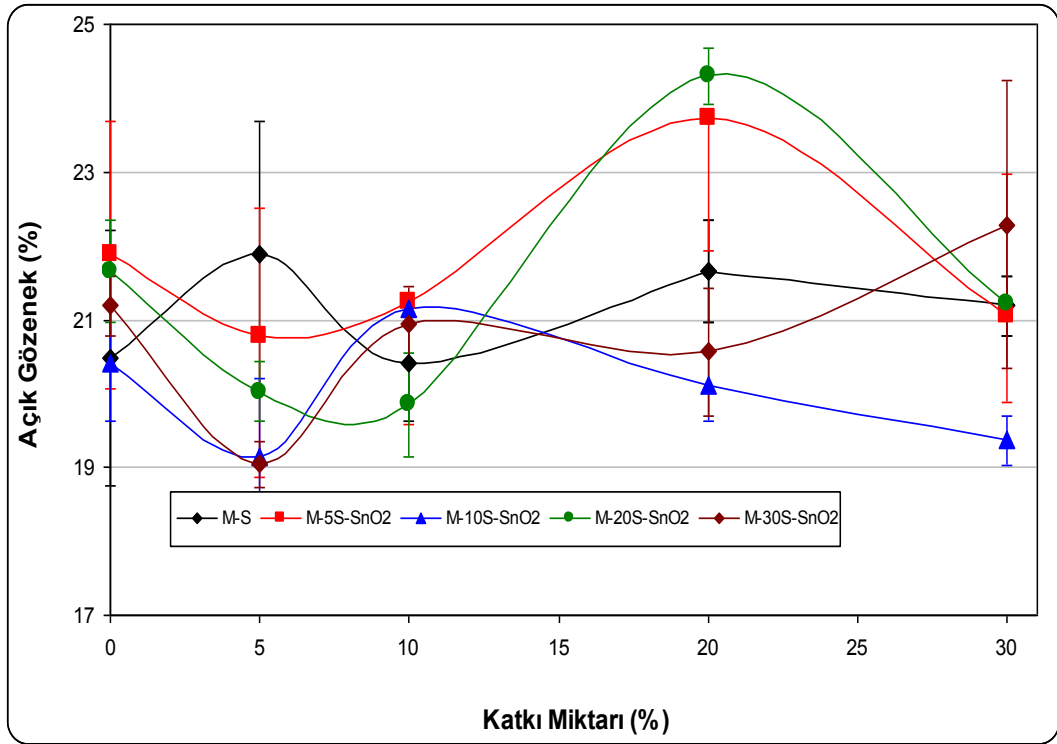
(a)

(b)

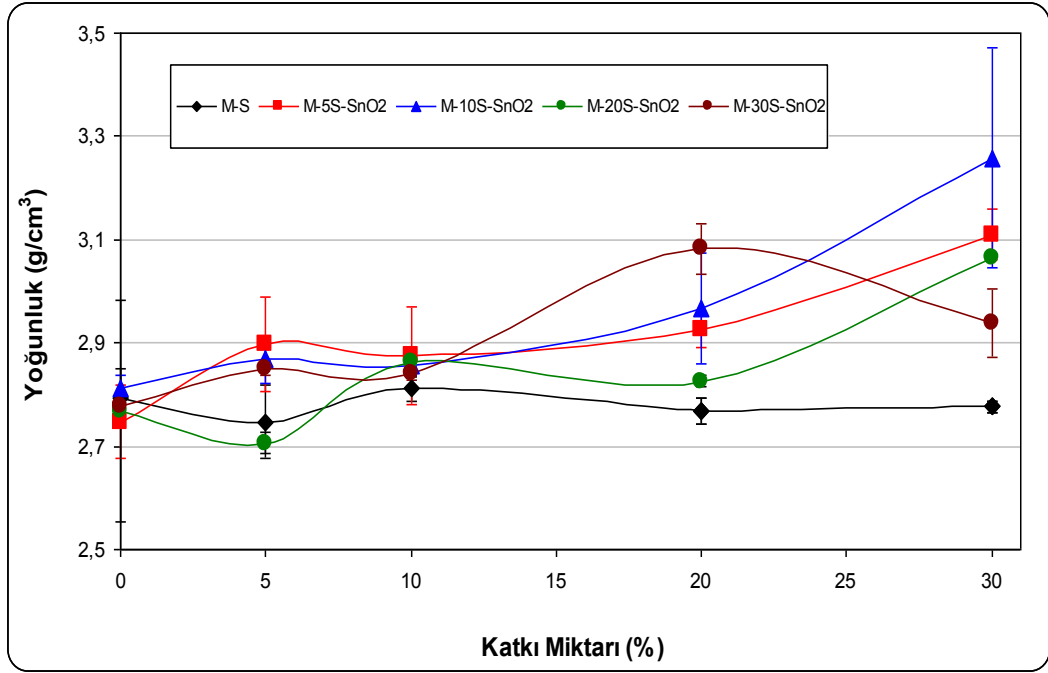
Şekil 10.3. Üretilen MgO-Spinel numunelere ait (a) yoğunluk ve (b) açık gözenek değerleri



Üretilen tüm malzemelerde farklı kompozisyonlar için % açık gözenek değerlerinin arttığı malzemelerde yoğunluk değerleri azalmıştır. Farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre daha yüksektir. En yüksek yoğunluk değerine M-10S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesinde ulaşılmıştır.



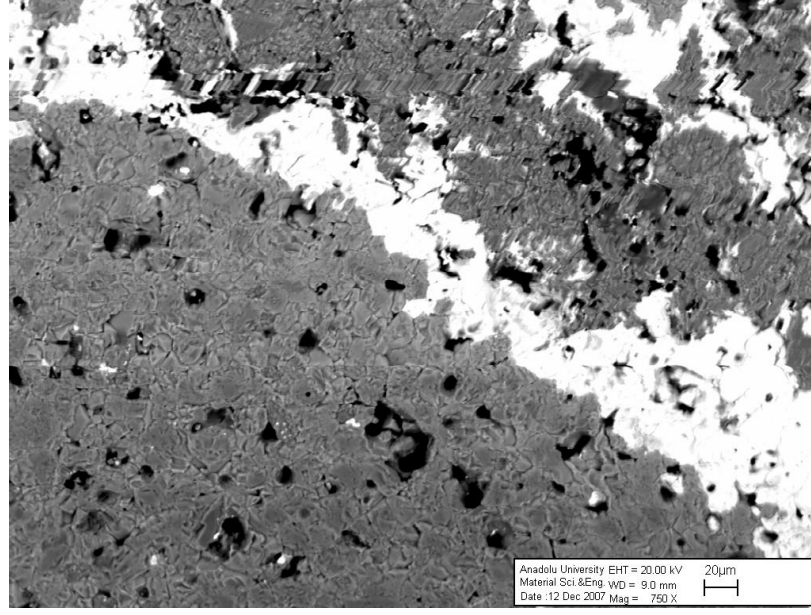
Şekil 10.4. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen % Açık Gözenek değerleri



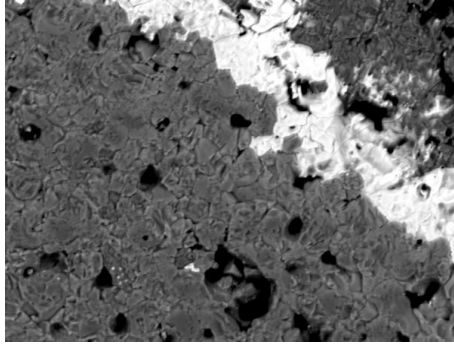
Şekil 10.5. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri

### 10.3. SEM Analizi

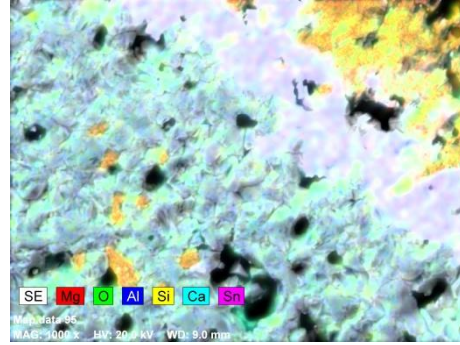
MgO-%30spinele %30 SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 10.6, 10.7’de verilmiştir. Ortalama MgO tane boyutu 14,1 µm olarak hesaplanmıştır.



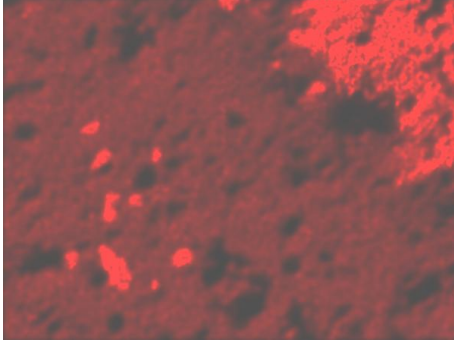
Şekil 10.6. MgO-%30spinele %30 SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (750x)



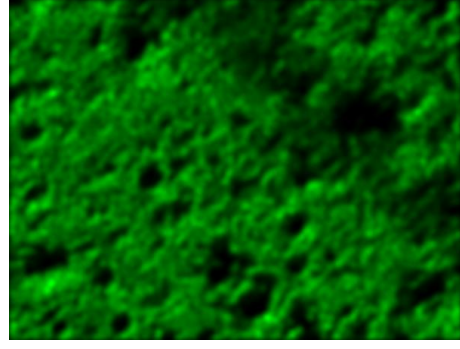
(a)



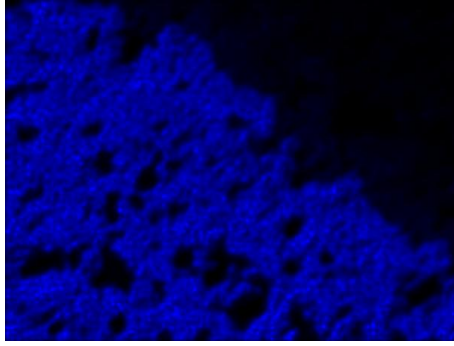
(b)



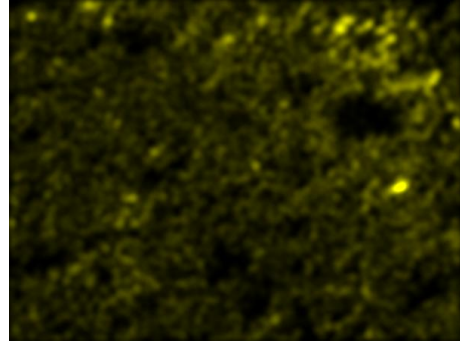
(c)



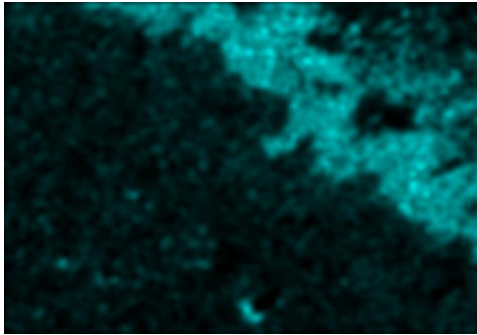
(d)



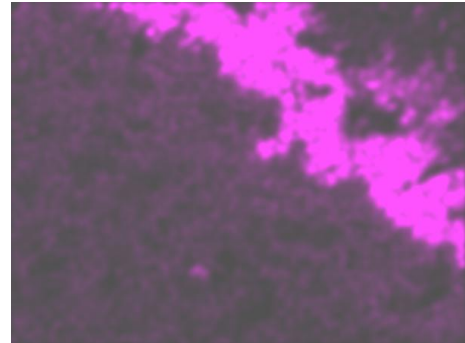
(e)



(f)



(g)

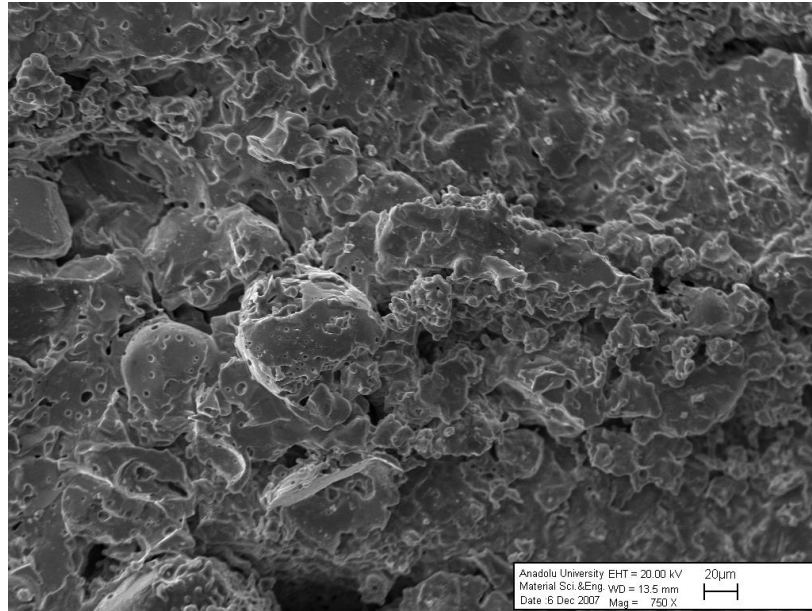


(h)

Şekil 10.7. MgO-%30spinel-%30SnO<sub>2</sub> refrakter malzemenin element dağılımı

SnO<sub>2</sub>'in katkı olarak kullanıldığı MgO-spinel malzemelerin mikroyapı görüntülerinde, SnO<sub>2</sub>'in (beyaz bölgeler) homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi, karıştırma işleminden kaynaklanabileceği gibi SnO<sub>2</sub>'in ~1300 °C'de sıvı faz oluşturması (sinterleme sıcaklığı 1600 °C'dir.) ve yüksek sıcaklıkta oluşan sıvı fazın taneler arasında yayınmasıyla SnO<sub>2</sub>'in geniş bölgesel alanlar oluşturduğu gözlenmektedir (Şekil 10.6, 10.7).

MgO-spinele SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 10.8'de verilmiştir.



**Şekil 10.8.** MgO-%30spinel'e %30SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü

SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen M-30S-30SnO<sub>2</sub> kompozit malzemesinin kırık yüzey görüntüsü incelendiğinde (Şekil 10.8); SnO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla çoğunlukla tane-içi kırılma ve de az miktarda da taneler-arası kırılma olmak üzere iki kırılma tipi birlikte gözlenmektedir. SnO<sub>2</sub>'in ergime sıcaklığı MgO ve spinel ile karşılaştırıldığında daha düşük olup, oluşan sıvı fazın gözenekleri doldurmasıyla

artan SnO<sub>2</sub> miktarıyla yoğunluk M-S'e kıyasla artmıştır (Şekil 10.5). Artan katkı miktarıyla mukavemet ve kırılma tokluğu değerlerinde M-S malzemelerde belirgin bir azalma gözlenmesine rağmen, örneğin M-30S-SnO<sub>2</sub> malzemelerinin mukavemet ve K<sub>1c</sub> değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu mekanik özelliklerdeki iyileşme artan SnO<sub>2</sub> ilavesiyle oluşan kırılma tipindeki dönüşümle ve MgO kristal boyutundaki azalma ile de bütünleşmektedir.

#### 10.4. MgO Tane Boyutu Ölçümü

Kristal tane boyutları; parlatılmış ve ısıl dağlama yapılmış malzeme yüzeylerinden alınan iki veya üç SEM fotoğrafının ortalaması alınarak ölçülmesiyle elde edilen veriler Çizelge 10.4'te verilmiştir.

**Çizelge 10.3.** MgO, MgO-%30spinel ve MgO-%30Spinel-%30SnO<sub>2</sub> malzemelerinin ortalama tane boyut dağılımı (d<sub>50</sub>) değerleri

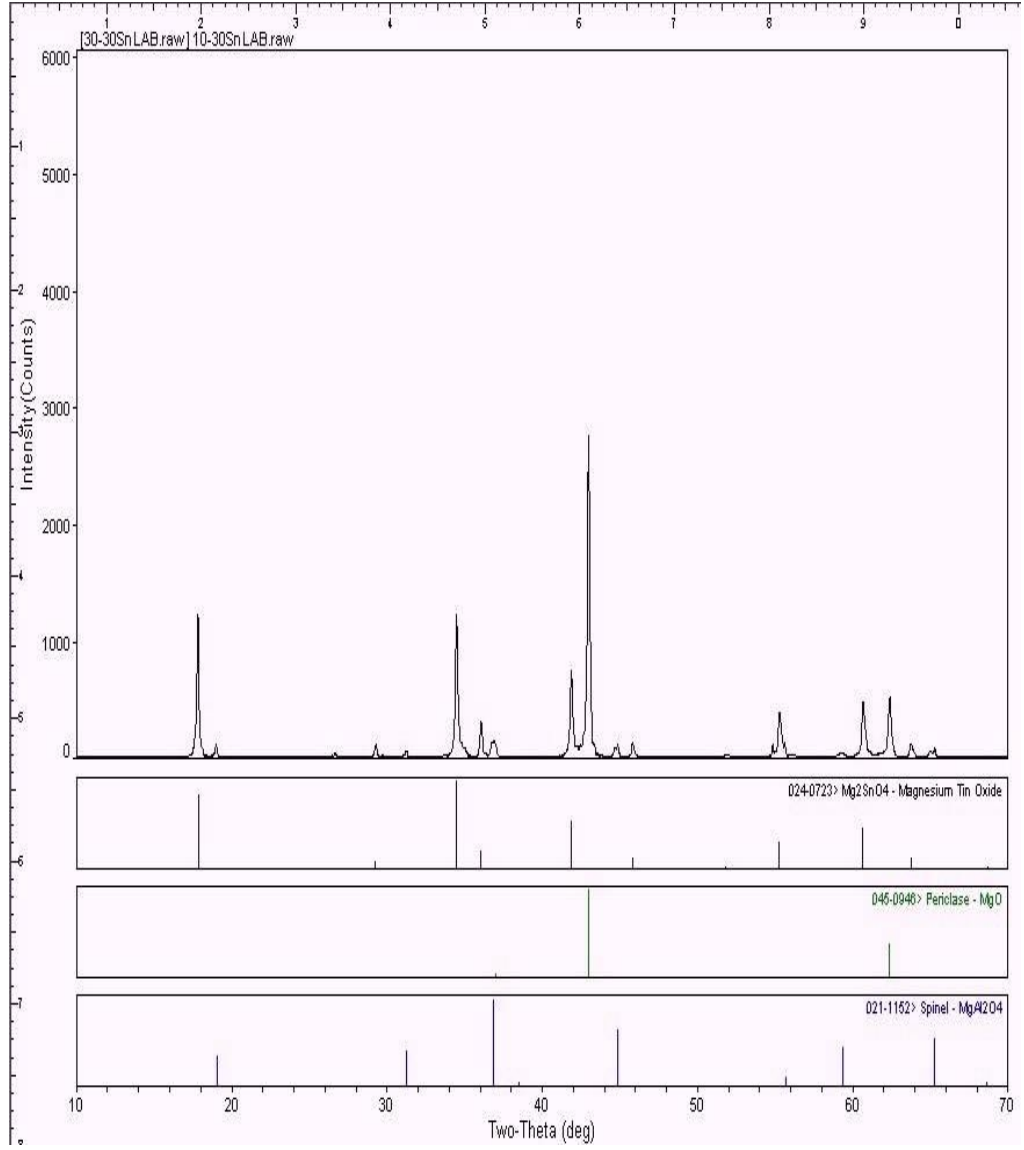
Kompozit Refrakter Malzeme	Ortalama Tane Boyutu (µm)
MgO	67,23
MgO-%30spinel	31,19
MgO-%30spinel-%30SnO <sub>2</sub>	14,08



## 10.5. XRD Faz Analizi

SnO<sub>2</sub> ilaveli MgO-%30Spinel-%30SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemenin X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonuçları Şekil 10.9'da verilmiştir.

SnO<sub>2</sub>'in katkı olarak kullanıldığı sistemde periklas ve spinelin dışında Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazı tespit edilmiştir. Bu faz nispeten yüksek ergime sıcaklığına sahip olmakla birlikte, refrakter malzemenin servis ömrünün düşük olmasına yol açan ve çok düşük ısı şok direncine sahip olan MgO miktarının düşmesine neden olduğu için, korozyon ve ısı davranış açısından pozitif bir katkı sağlayacağı ve dolayısıyla SnO<sub>2</sub> katkılı malzemelerin kullanım ömrünün daha fazla olacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte malzeme içinde yeni faz oluşumu sırasında oluşacak genleşme tuğlaların fırın içine döşendikten sonra birbirine daha iyi kenetlenmesine ve derj boşluklarının minimum seviyede kalarak yüksek sıcaklıkta çimento cürufunun refrakter içine penetrasyonunun minimum seviyede kalacağı düşünülmektedir.



Şekil 10.9. MgO-%30spinele-%30SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen numunenin XRD grafiği

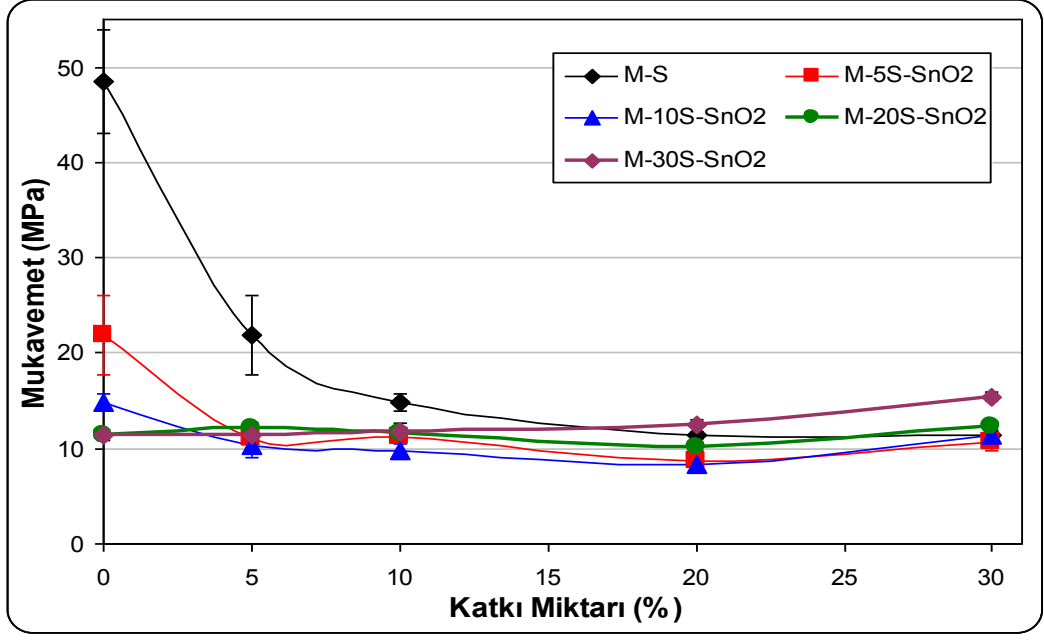
## 10.6. Mekanik Özellikler

### 10.6.1. Mukavemet

% 5, % 10, % 20 ve % 30 oranlarında spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemelere % 5, % 10, % 20 ve % 30 oranlarında kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) ilaveleri ile elde edilen malzemelere ait mukavemet ve elastik modülü sonuçları verilmiştir (Şekil 10.10, 10.11).

MgO-spinel kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısıl genişleme katsayılarındaki ( $\alpha$ ) büyük farklılıktan dolayı (25–1000 °C aralığında:  $\alpha_{\text{MgO}} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{spinel}} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO-spinel kompozitler düşük mukavemet değerlerine sahiptir. Katkı ilavesinin artmasıyla oluşan mikroçatlaklar sapma, köprüleme veya birbirlerine bağlanarak, katkı fazının da etkisiyle mikroçatlakların artmasını engeller ve tokluk mekanizmalarının artışına yol açmaktadır. Bu nedenle maksimum katkı ilavesinde mukavemet değerlerinde göreceli olarak artış gözlenmektedir.

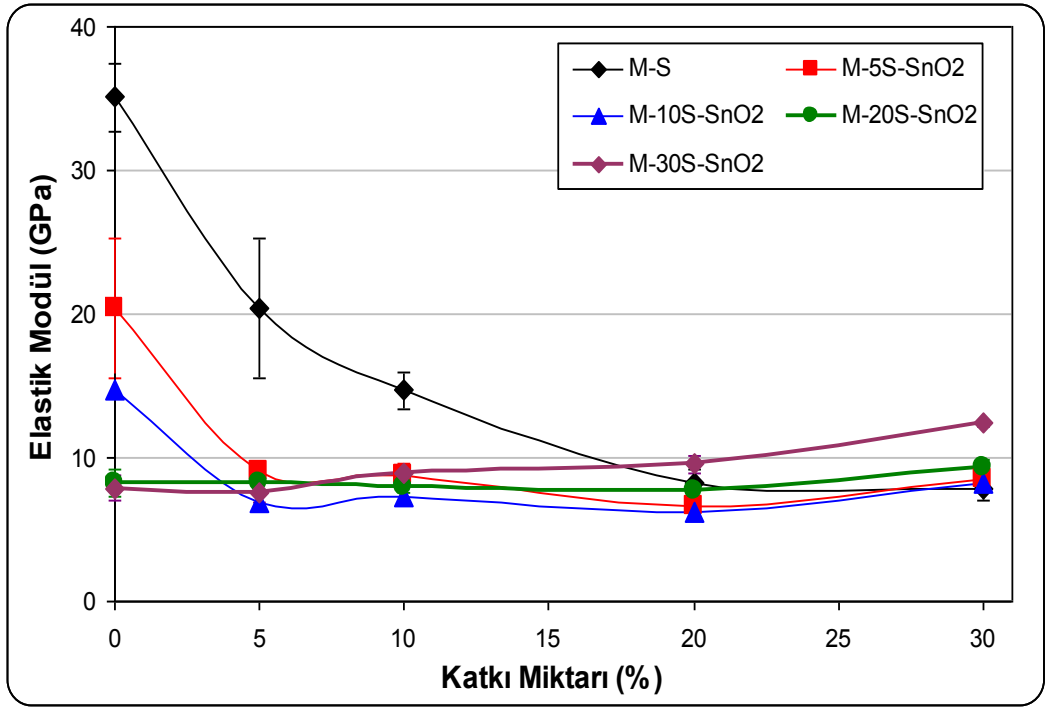
MgO-Spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerinin mukavemet değerleri % 5, % 10 ve % 20 katkı malzemeleri ilavesinde genel olarak, katkısız MgO-spinel malzemenin mukavemet değerlerinden düşük iken; % 30 katkı ilavelerinde mukavemet değerleri yüksektir. M-30S-SnO<sub>2</sub> kompozisyonlarına % 30 katkı ilavesi yapıldığında, katkısız MgO-spinel malzemenin mukavemet değerinde ~ % 25 iyileşme sağlanmıştır (Şekil 10.10).



Şekil 10.10. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen mukavemet değerleri

### 10.6.2. Elastik Modül

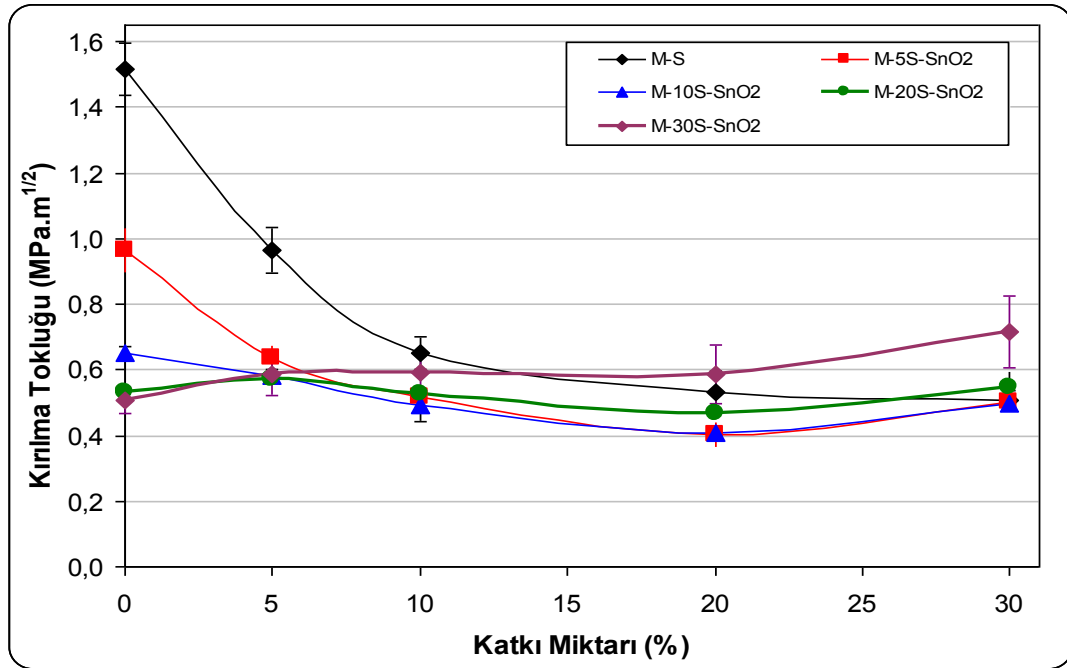
MgO-Spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerinin elastik modülü değerleri % 5, % 10 ve % 20 katkı malzemeleri ilavesinde genel olarak, katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modülü değerlerinden düşük iken; % 30 katkı ilavelerinde elastik modülü değerleri yüksektir. M-30S-SnO<sub>2</sub> kompozisyonlarına % 30 katkı ilavesi yapıldığında, katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modülü değerinde ~ % 30 iyileşme sağlanmıştır (Şekil 10.11).



Şekil 10.11. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen elastik modül değerleri

### 10.6.3. Kırılma Tokluğu

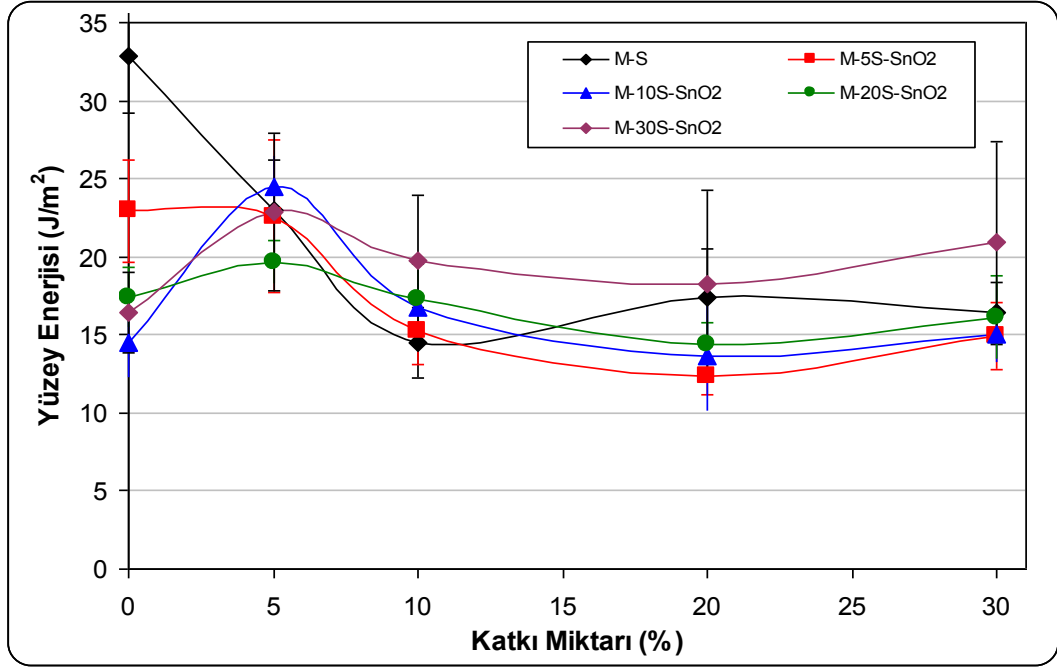
MgO'ye % 5, % 10, % 20 ve % 30 oranlarında spinel ilave edilerek MgO-spinel kompozit malzemelere % 5, % 10, % 20 ve % 30 oranlarında kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) ilaveleri ile elde edilen kırılma tokluğu sonuçları incelenmiştir. Genel olarak % 5, % 10 ve %20 spinel içeren kompozit malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavelerinin yapılması sonucunda elde edilen yeni kompozit malzemeler katkı malzemesi içermeyen MgO-spinel malzemeler ile karşılaştırıldığında örneğin % 5, % 10 ve % 20 spinel içeren katkısız kompozit malzemelere göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Buna rağmen, % 30 spinel içeren kompozit malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavelerinin yapılması sonucunda elde edilen yeni kompozit malzemeler katkı malzemelerin % 30 spinel içeren katkısız kompozit malzemelere göre ~ % 40 kadar yüksek kırılma tokluğuna sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 10.12).



Şekil 10.12. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri

#### 10.6.4. Kırılma Yüzey Enerjisi

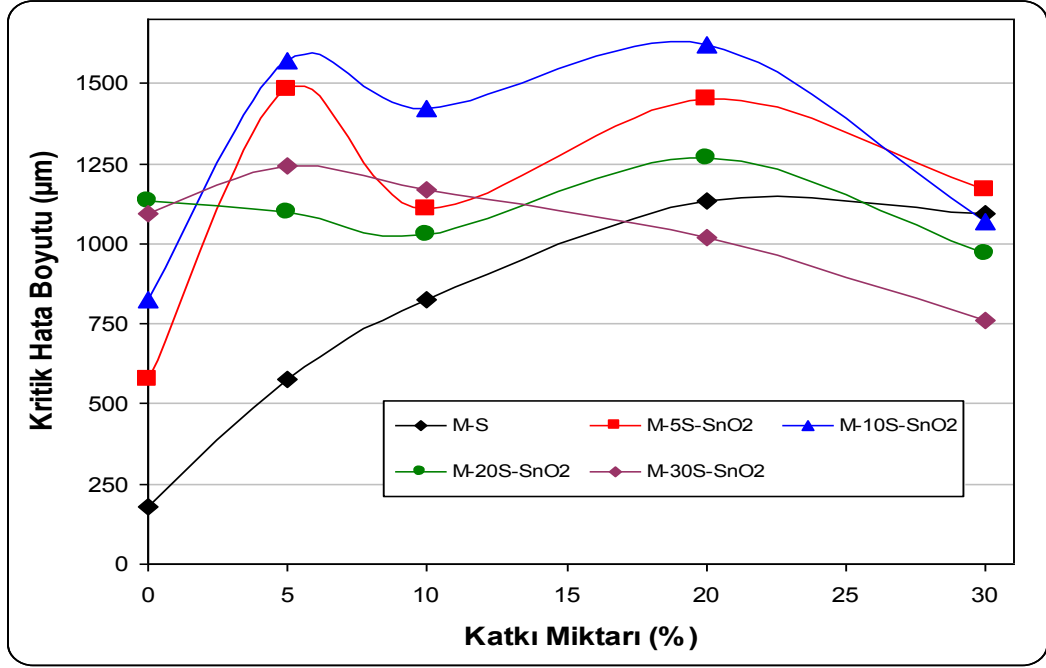
Farklı oranlarda spinel içeren kompozit malzemelere farklı oranlarda kalay oksit ilavelerinin yapılması sonucunda elde edilen yeni kompozit malzemeler katkı malzemesi kullanılmadan hazırlanan MgO-spinel refrakter malzemeler ile karşılaştırıldığında, %5 ve % 20 SnO<sub>2</sub> miktarı kullanılarak üretilen kompozit malzemelerin daha düşük  $\gamma_i$  değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen % 10 ve % 30 SnO<sub>2</sub> kullanıldığında sırası ile % 10 ve % 30 oranlarında  $\gamma_s$  değerlerinde artış gözlenmiştir (Şekil 10.13).



Şekil 10.13. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri

### 10.6.5. Kritik Hata Boyutu

Genel olarak MgO-spinel malzemeye SnO<sub>2</sub> ilave edilerek üretilen tüm kompozisyonların kritik hata boyutu katkısız MgO spinele göre önemli ölçüde artmıştır. Farklı miktarda katkı içeren kompozisyonlar katkısız MgO-spinel ile karşılaştırıldığında, M-10S-%20SnO<sub>2</sub> kompozisyonu en yüksek kritik hata boyutu değerine sahip iken; M-30S-SnO<sub>2</sub> malzemelerine % 20-30 SnO<sub>2</sub> ilavesiyle en düşük kritik hata boyutu değeri elde edilmiştir. M-10S-%5SnO<sub>2</sub> malzemesine ait kritik hata boyutu değeri, katkısız MgO-%5spinel malzemenin kritik hata boyutu değerinden yaklaşık 3 kat daha yüksektir (Şekil 10.14) .

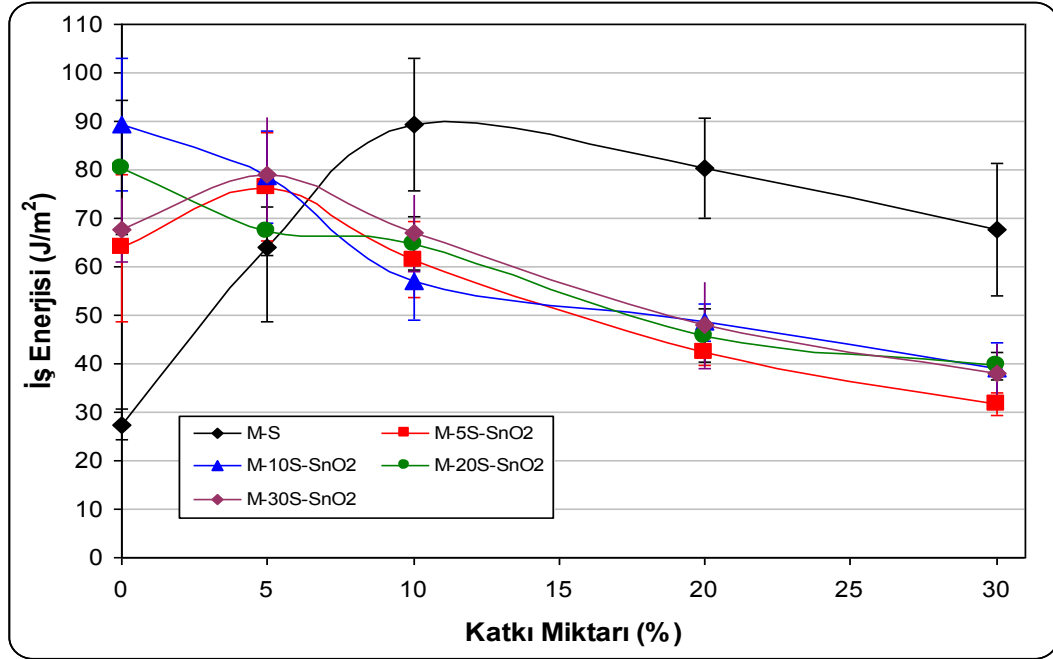


Şekil 10.14. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri



### 10.6.6. İş Enerjisi

% 5 SnO<sub>2</sub> içeren tüm MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit malzemelerin iş enerjisi değerleri, katkısız MgO-spinele göre daha yüksek olup, M-30S-%5SnO<sub>2</sub> kompozisyonunda % 25'e yaklaşan yüksek  $\gamma_{WOF}$  değerleri gözlenmiştir. Buna rağmen SnO<sub>2</sub> katkı miktarı % 10 ve daha fazla olduğunda ise  $\gamma_{WOF}$  değerlerinde genel olarak azalma gözlenmiştir (Şekil 10.15).

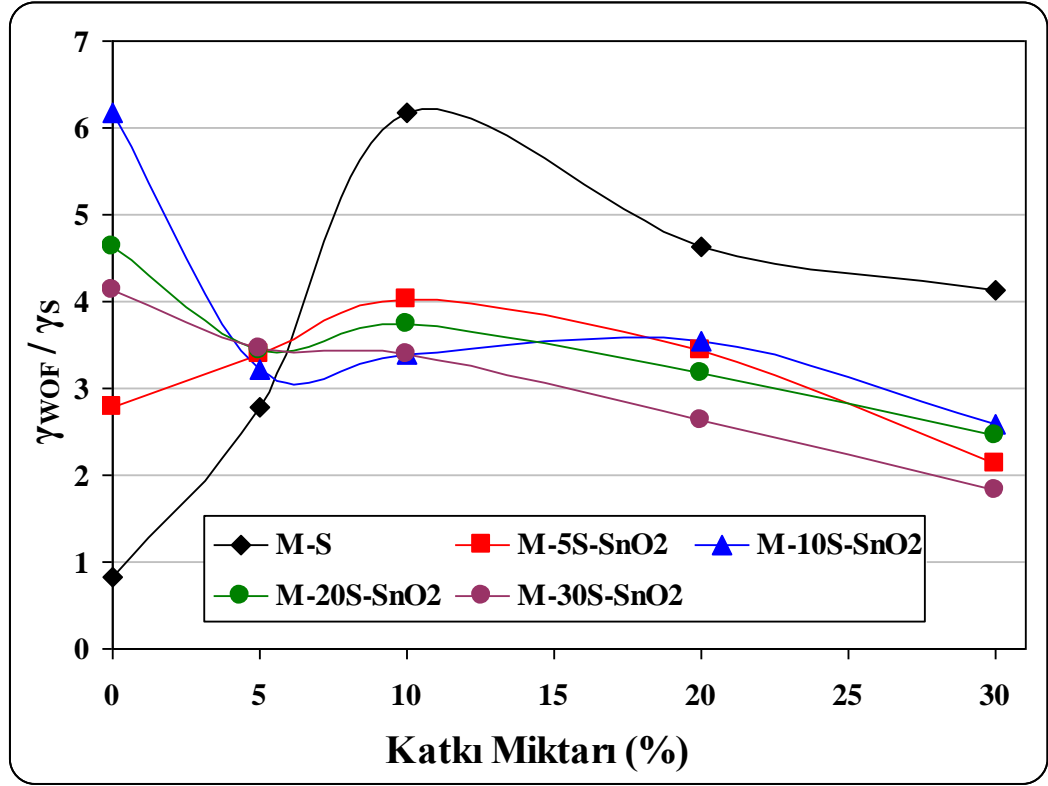


Şekil 10.15. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

### 10.6.7. $\gamma_{WOF}/\gamma_s$

Yapılan çalışmalarda MgO-Spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde, >%5 SnO<sub>2</sub> içeren kompozitlerde  $\gamma_{WOF}/\gamma_s$  değerleri genel olarak, MgO-spinel refrakterlerden daha düşük iken; % 5 SnO<sub>2</sub> içeren kompozitlerde ise genel olarak

$\gamma_{WOF}/\gamma_s$  değerlerinin birbirine yakın ve M-%5spinel malzemedan daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 10.16).



Şekil 10.16. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

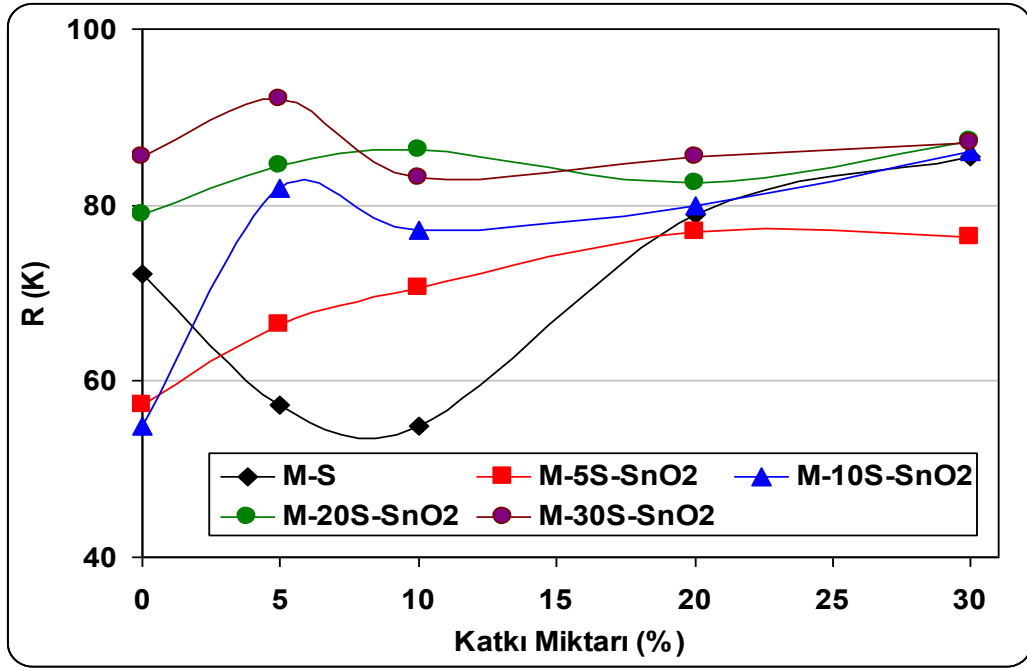
## 10.7. Isıl Şok Parametreleri

### 10.7.1. R Parametresi

R ısı şok parametresi değerleri incelendiğinde (Şekil 10.17); % 20 SnO<sub>2</sub> ve % 30 SnO<sub>2</sub> içeren kompozitlerde R ısı şok parametresi değerleri birbirine yakın iken; M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerinin R ısı şok değerleri MgO-spinel malzemeye göre genel olarak daha yüksektir. %5 spinele ilave edilen %20 ve %30 SnO<sub>2</sub>'li kompozisyonlar dışında hazırlanan numunelerin tümünün R parametresi değeri, MgO-spinel sisteminde elde edilen değerlerden yüksektir. SnO<sub>2</sub>'li sistemlerde

artan spinel miktarına bağlı olarak R parametresi değerleri genel olarak yükselme eğilimindedir.

%5 ve %20 spinel içeren sistemlerde %20 SnO<sub>2</sub> ilavesine kadar R değerinde artma meydana gelmekte ve daha yüksek ilavelerde sabitlenmektedir. Bununla birlikte %10 ve %30 spinel içeren sisteme SnO<sub>2</sub> ilavesi ile R parametresi %5 ilavede yükseldikten sonra %10 ilavede azalmakta ve daha yüksek ilavelerde küçük yükselmeler göstermektedir. En yüksek R parametresi değerine sahip olan M-30S-5SnO<sub>2</sub> sistemi, katkı içermeyen MgO-%5Spinel'e göre yaklaşık  $\geq$ %60 daha yüksek bir değere sahiptir.

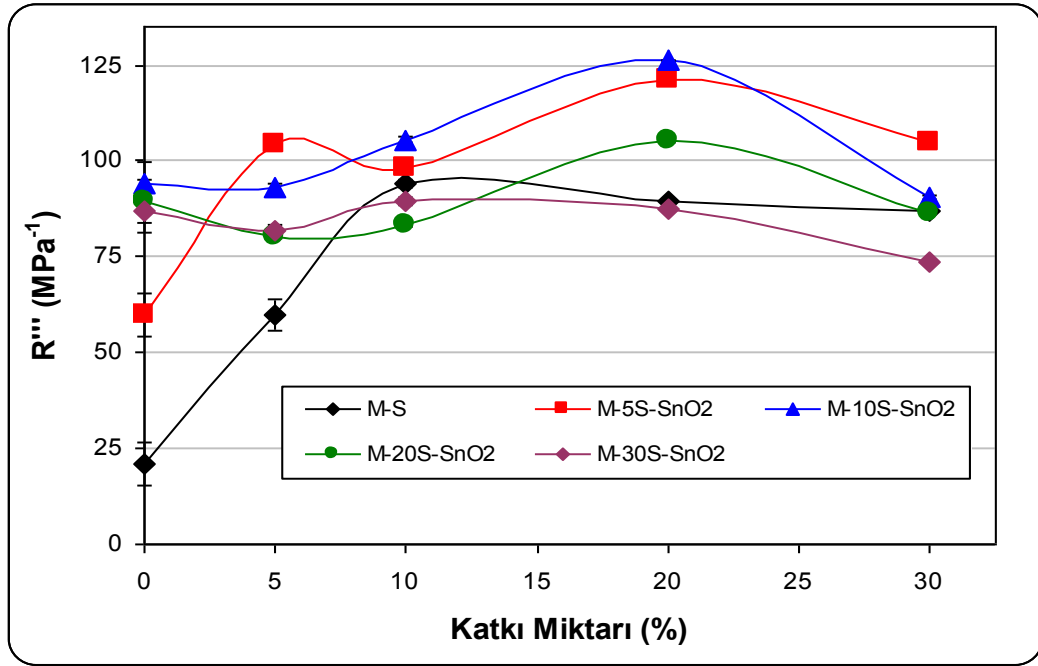


Şekil 10.17. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen R ısı şok parametresi değerleri

### 10.7.2. R''' Parametresi

Şekil 10.18'de görüldüğü gibi farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit malzemelerin R''' ısı şok parametresi değerleri MgO-spinel malzemelerden genel olarak daha yüksektir. M-30S-SnO<sub>2</sub> malzemelerinde

$\geq 10\%$  SnO<sub>2</sub> ilavesi ile R<sup>\*\*\*</sup> ısı şok parametresi değerleri azalmaya başlamıştır. En yüksek R<sup>\*\*\*</sup> değerine sahip olan M-10S-20SnO<sub>2</sub> kompozisyonunun sahip olduğu R<sup>\*\*\*</sup> değeri, hiç katkı içermeyen MgO-%20Spinel'e göre ~%40 daha fazladır. Buna bağlı olarak bu kompozit malzemenin çatlak ilerlemesine karşı direnci ve buna bağlı olarak servis ömrünün daha fazla olacağı düşünülmektedir.

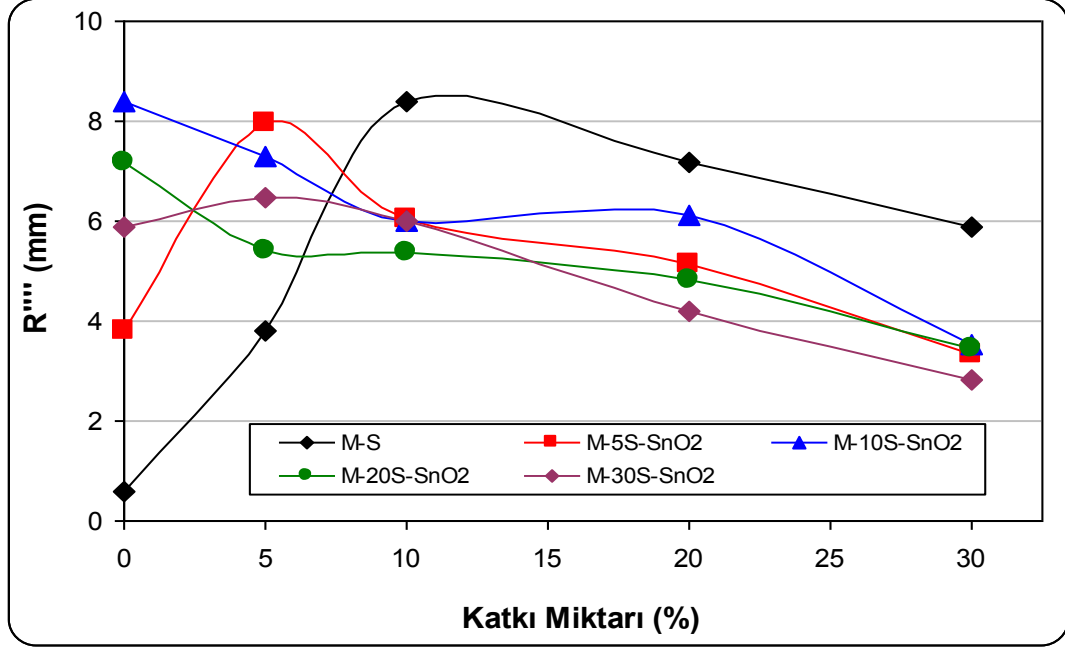


Şekil 10.18. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen R<sup>\*\*\*</sup> ısı şok parametresi değerleri

### 10.7.3. R<sup>\*\*\*\*</sup> Parametresi

R<sup>\*\*\*\*</sup> ısı şok parametresi değerleri incelendiğinde (Şekil 10.19); % 5 SnO<sub>2</sub> içeren tüm kompozit malzemelerin R<sup>\*\*\*\*</sup> ısı şok parametresi değerleri M-%5spinel malzemenin R<sup>\*\*\*\*</sup> ısı şok parametresi değerinden daha yüksek iken;  $\geq 10\%$  SnO<sub>2</sub> içeren kompozit malzemeler, MgO-spinel malzemelerden daha düşük R<sup>\*\*\*\*</sup> ısı şok parametresi değerleri göstermektedir. En yüksek R<sup>\*\*\*\*</sup> ısı şok parametresi değerine M-5S-%5SnO<sub>2</sub> malzemesinde ulaşılmış olup, M-%5S kompozisyonu ile

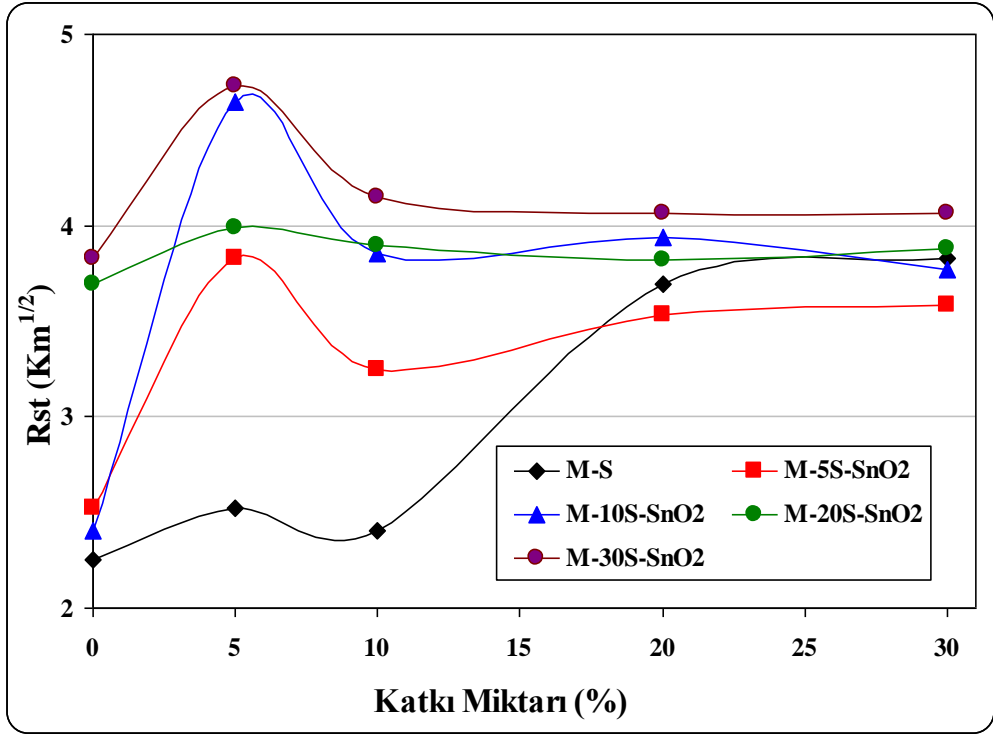
karşılaştırıldığında çatlakların ilerlemesine karşı yaklaşık 2 kat daha yüksek direnç göstereceği tespit edilmiştir.



Şekil 10.19. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen R'''' ısıl şok parametresi değerleri

#### 10.7.4. R<sub>st</sub> Parametresi

Hesaplanan R<sub>st</sub> ısıl şok parametresi değerleri sonuçlarına göre; MgO-Spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerin R<sub>st</sub> değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelerden daha yüksektir. En yüksek R<sub>st</sub> değerlerine M-30S-%5SnO<sub>2</sub> ve M-10S-%5SnO<sub>2</sub> kompozit malzemelerinde ulaşılmıştır (Şekil 10.20).



Şekil 10.20. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda  $SnO_2$  ilavesiyle değişen  $R_{st}$  ısı şok parametresi değerleri

## 11. ISIL ŞOK

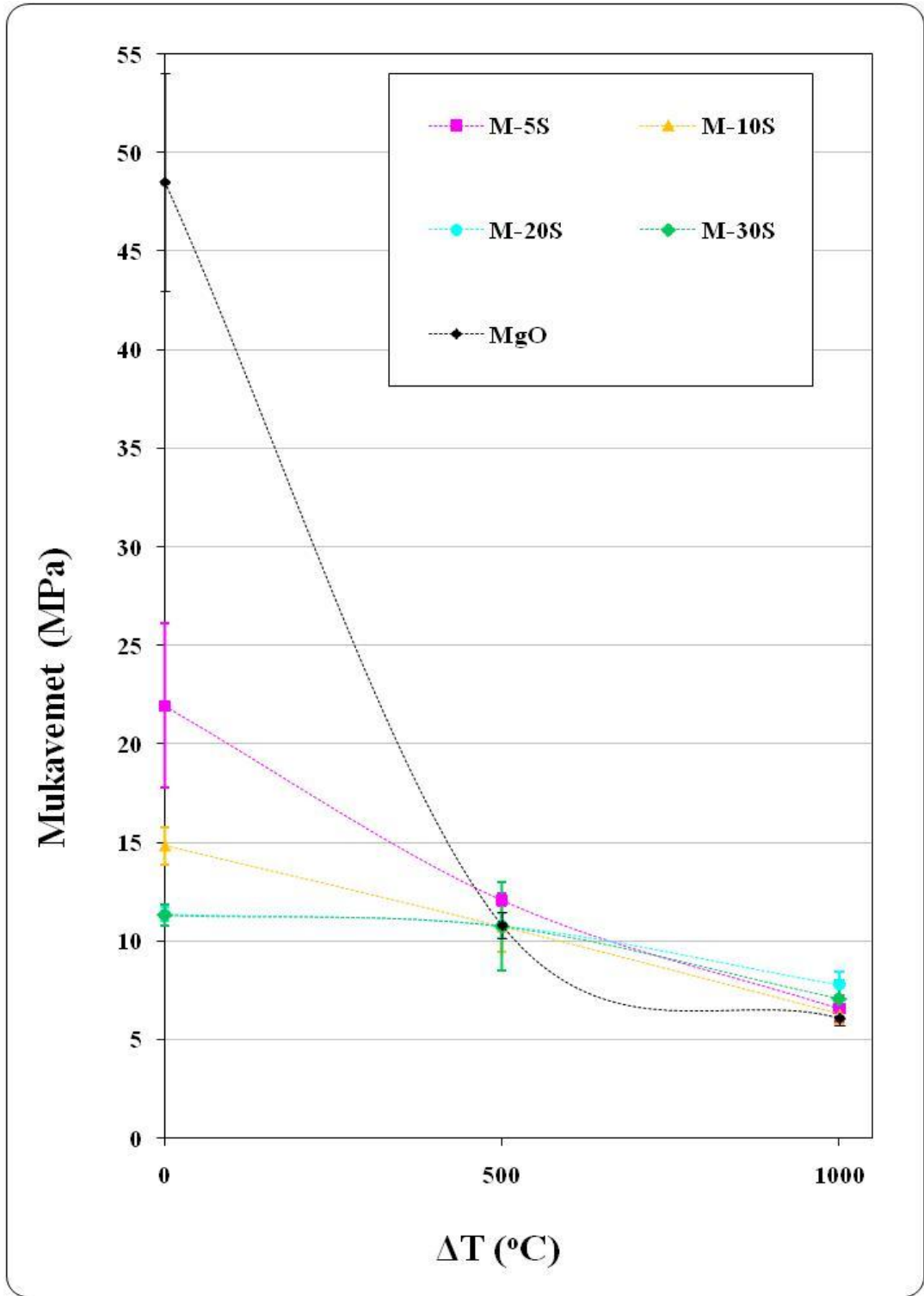
MgO ve MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, ısı şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 11.1-11.3).

Grafikler üzerinde MgO yerine M ve Spinel yerine S kısaltmaları kullanılmıştır. Grafiklerde belirtilen rakamlar ise MgO'ye ilave edilen spinel miktarının ağırlıkça yüzdesini belirtmektedir.

Isıl şok testleri belirtilen kompozit refrakter malzemeler için öncelikle 500 °C'de ısıtılarak aniden oda sıcaklığındaki sürekli akış halindeki suya daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda döner çimento fırınlarında ısı şoklara yol açan sıcaklık farkının yaklaşık >1000 °C üzerindeki sıcaklıklara ulaşabilmesi nedeniyle, deneysel çalışmalarda belirtilen malzemelerin ısı şok hasar direncini daha güvenilir bir şekilde tespit edebilmek için ısı şok testleri daha sonra benzer şartlarda yüksek sıcaklıkta (1000 °C) da gerçekleştirilmiştir.

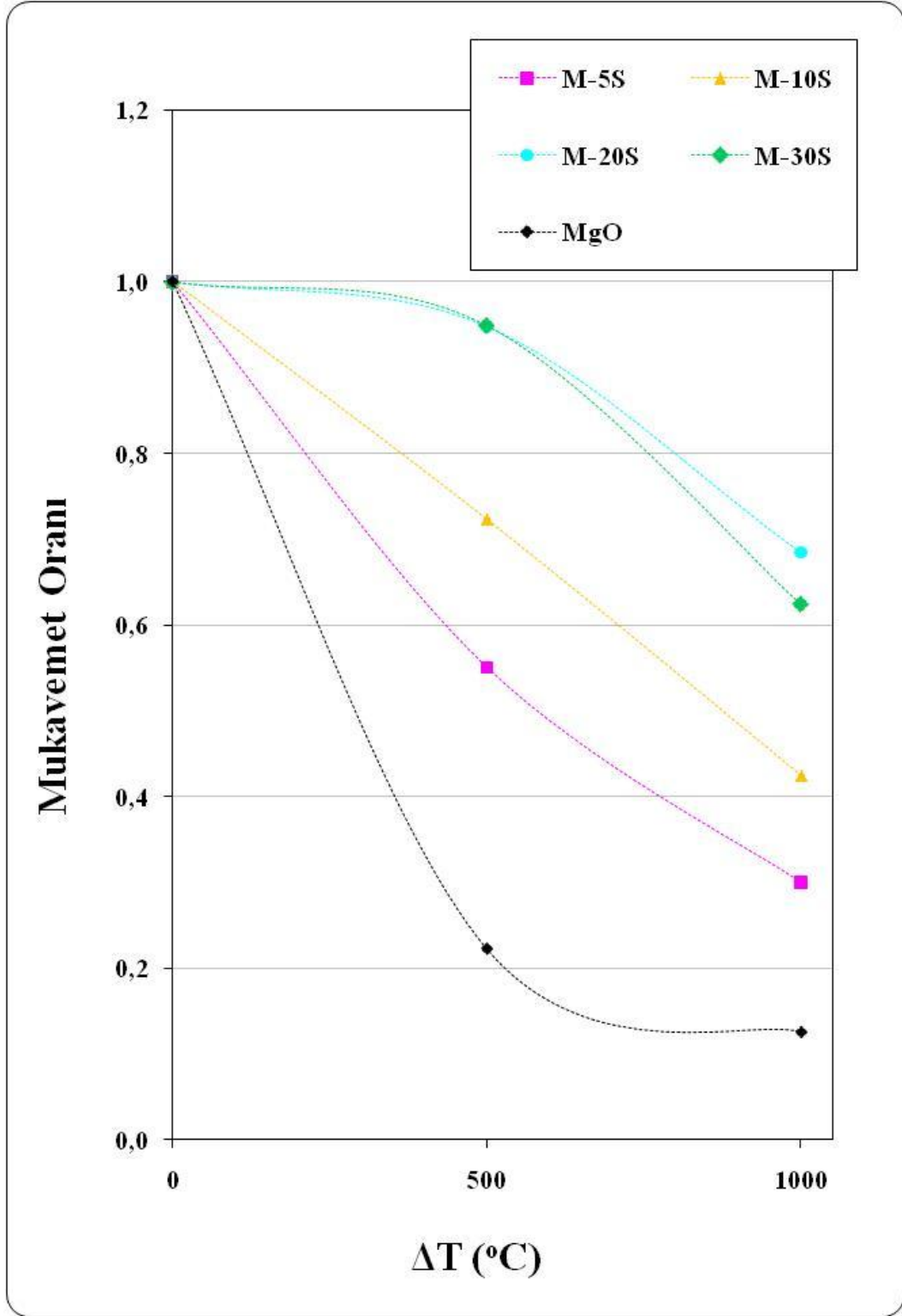
Isıl şok sıcaklığına bağlı olarak, MgO'in mukavemet değerlerinde önemli ölçüde azalma (~%88) gözlenmesine rağmen, MgO-spinel refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalma MgO'ye göre çok daha sınırlıdır (Şekil 11.1). Isıl şok testi 1000 °C'de yapılan refrakter malzemeler incelendiğinde; MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direnci katkısız saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek mukavemet değerine sahip olup, yüksek ısı şok direnci göstermektedirler.

MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısı genleşme katsayılarındaki ( $\alpha$ ) büyük farklılıktan dolayı ( $\alpha_{\text{MgO}} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Spinel}} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. MgO'in ısı 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,



Şekil 11.1. MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerleri





Şekil 11.2. MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet oranı değerleri

ısl 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 ısl 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, ısl 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 ısl şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel malzemelerde çok kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısl şoka maruz kalan MgO-spinel kompozit refrakterlerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir.

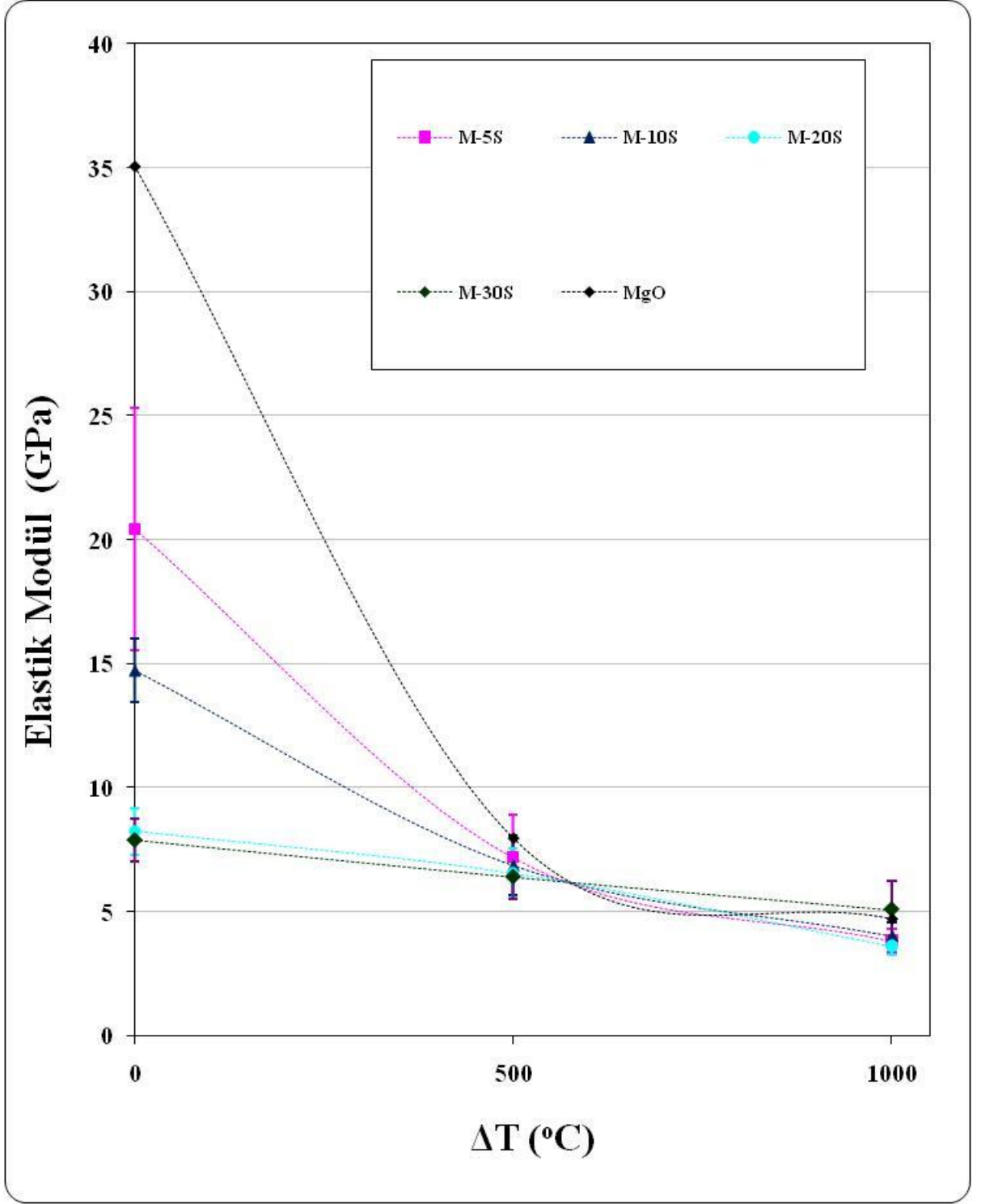
Isl şok direnci tespit etmekte kullanılan yaygın metodlardan birisi de, malzeme ısl şoka maruz kaldıktan sonra kaybedilen veya korunan mukavemet değerlerinin ısl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmesidir. Bu da 'mukavemet oranı' olarak tanımlanmaktadır. Mukavemet oranı; ısl şok sonrası elde edilen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

MgO ile MgO-spinel malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde (Şekil 11.2); 500 °C'de ısl şok testi yapılan saf MgO malzemede korunan mukavemet oranı değeri %20 iken; MgO-spinel kompozit malzemelerde korunan mukavemet değerleri %55'in üzerinde olup, M-%20S ve M-%30S 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. Isıl şok testleri sonucunda MgO’e ilave edilen spinel miktarının %30’dan daha büyük olmasının ısıl şok direnci açısından hiç bir avantaj sağlamayacağı tespit edilmiştir.

Elastik modül değerleri MgO ve MgO-spinel kompozit malzemelerde artan ısıl şok sıcaklıkları ile azalma göstermiştir (Şekil 11.3). 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 modülü 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 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.



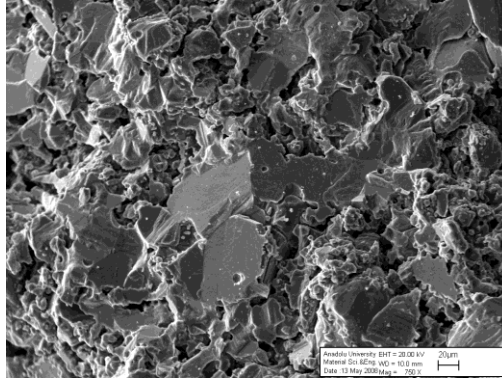
Şekil 11.3. MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modül değerleri

MgO ile farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülü değerlerindeki ısıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, yüksek sıcaklıkta (1000 °C'de) ısıl şok testlerinin gerçekleştirildiği numunelerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 11.4).

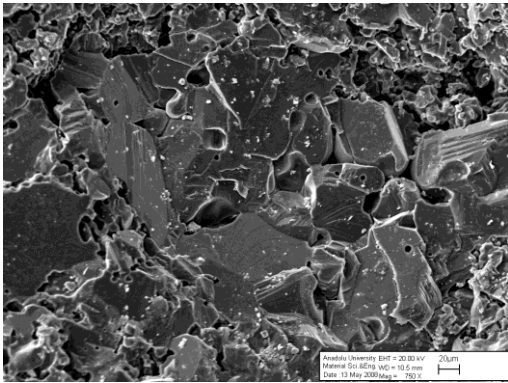
Spinel içermeyen MgO refrakter malzemede baskın kırılma tipinin tane-içi kırılma olduğu tespit edilmiştir. Yüksek ısıl genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000 °C den ısıl şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin %82'sini kaybederek, mukavemet değerlerinde artan ısıl şok sıcaklığı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

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 tamamiyle taneler-arası kırılma tipi gözlenmektedir. 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.

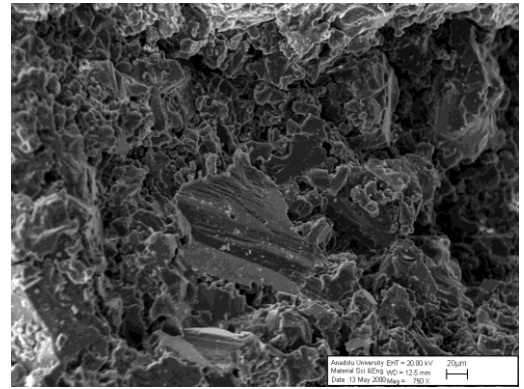
MgO'e spinel ilave edilmesiyle; tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alanın artmasına ve MgO ile karşılaştırıldığında MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde çok daha yüksek  $\gamma_{WOF}$  enerjisi değerlerine yol açmakta olup, yüksek ısıl şok direnci verileriyle bütünleşmektedir (Şekil 11.4).



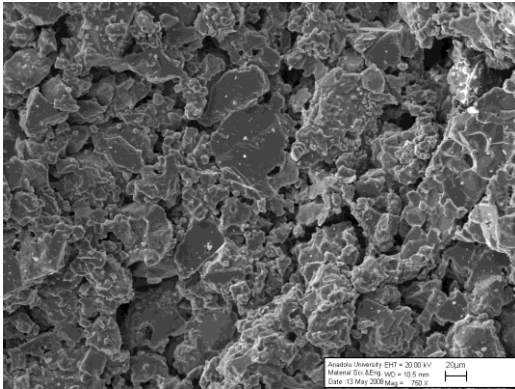
(a)



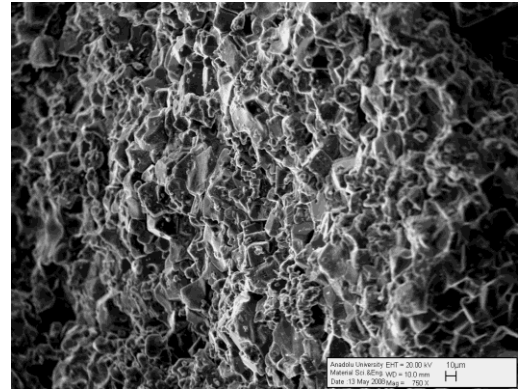
(b)



(c)



(d)



(e)

**Şekil 11.4.** 1000 °C'de ısı şok testi yapılan MgO - Spinel refrakter malzemelerin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri: (a) MgO, (b) M-%5Spinel, (c) M-%10Spinel, (d) M-%20Spinel, (e) M-%30Spinel

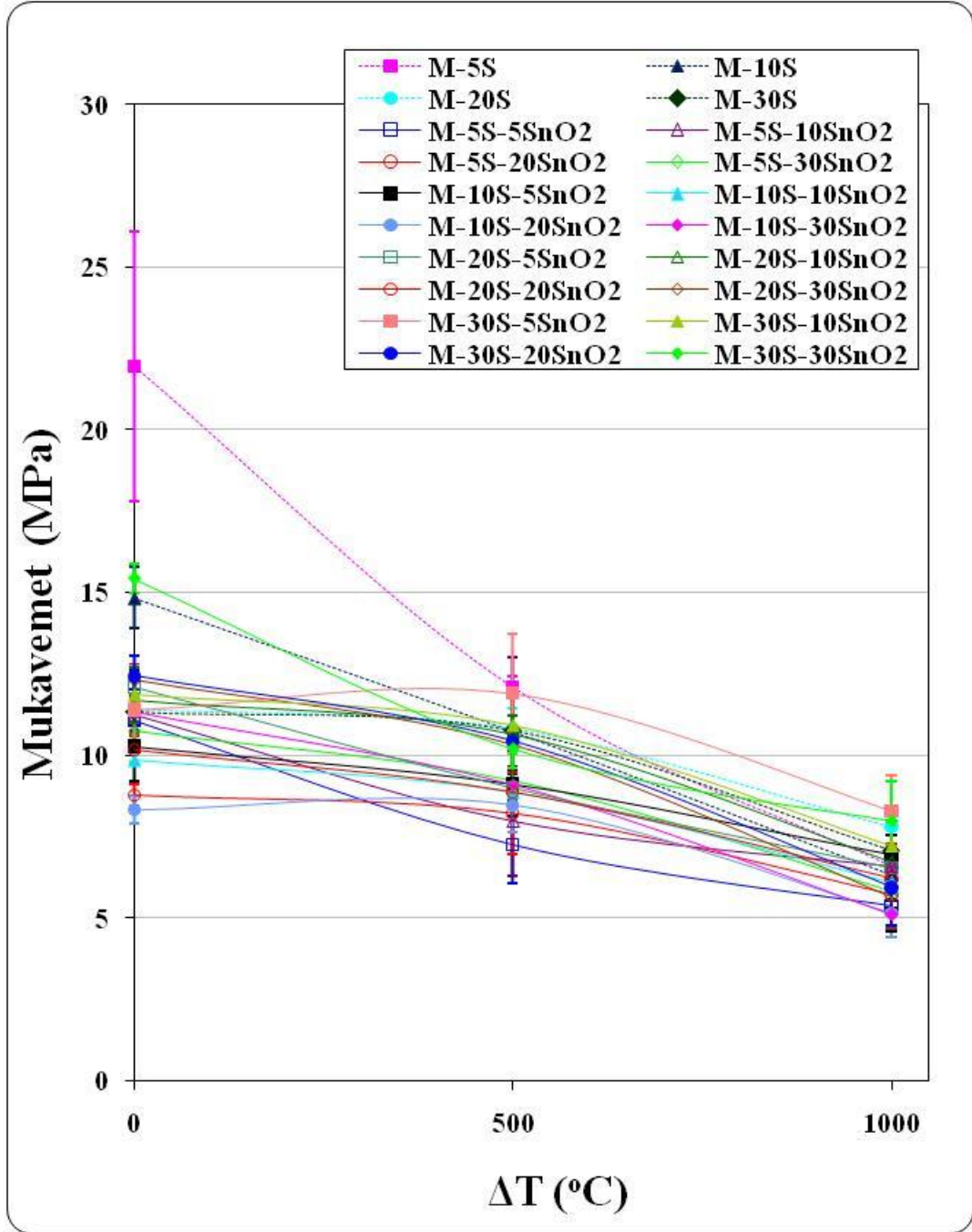
Artan ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modülü değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000 °C ısı şok sıcaklığında tüm MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> refrakter malzemelerin çoğunluğunda genel olarak, saf MgO malzemedan ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemedan daha düşük mukavemet ve elastik modülü değerlerine sahip olmasına rağmen, M-S-SnO<sub>2</sub> içerikli kompozisyonların bir kısmının M-S'e göre daha yüksek mukavemet ve elastik modülü değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 11.5, 11.6). Örneğin; 500 °C ısı şok sıcaklığında M-30S-5SnO<sub>2</sub> kompozisyonun mukavemet değeri M-S malzemelerle yaklaşık benzer değerlere sahip olup, 1000 °C'de ise M-S malzemelerden daha yüksek mukavemet değerine sahiptir. Mukavemet oranı değerleri incelendiğinde ise, M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerin M-S'e göre genelde daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve kalayın ısı genleşme katsayılarındaki ( $\alpha$ ) büyük farklılıktan dolayı ( $\alpha_{\text{MgO}} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{spinel}} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{SnO}_2} = 5,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Oluşan bu mikroçatlaklar mekanik özelliklerde azalmaya yol açmasına rağmen, ısı şok sonrası oluşan çatlakların kalay takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması, kırılma tokluğu ile malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının artmasına yol açmış olup bu nedenlerden dolayı ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> malzemelerde kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısı şoka maruz kalan MgO-%30spinel-%5SnO<sub>2</sub> kompozit refrakterlerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 11.5).

500 °C ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%30S-%5 SnO<sub>2</sub>, 1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden M-%30S-%5SnO<sub>2</sub> en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme olarak belirlenmiştir.

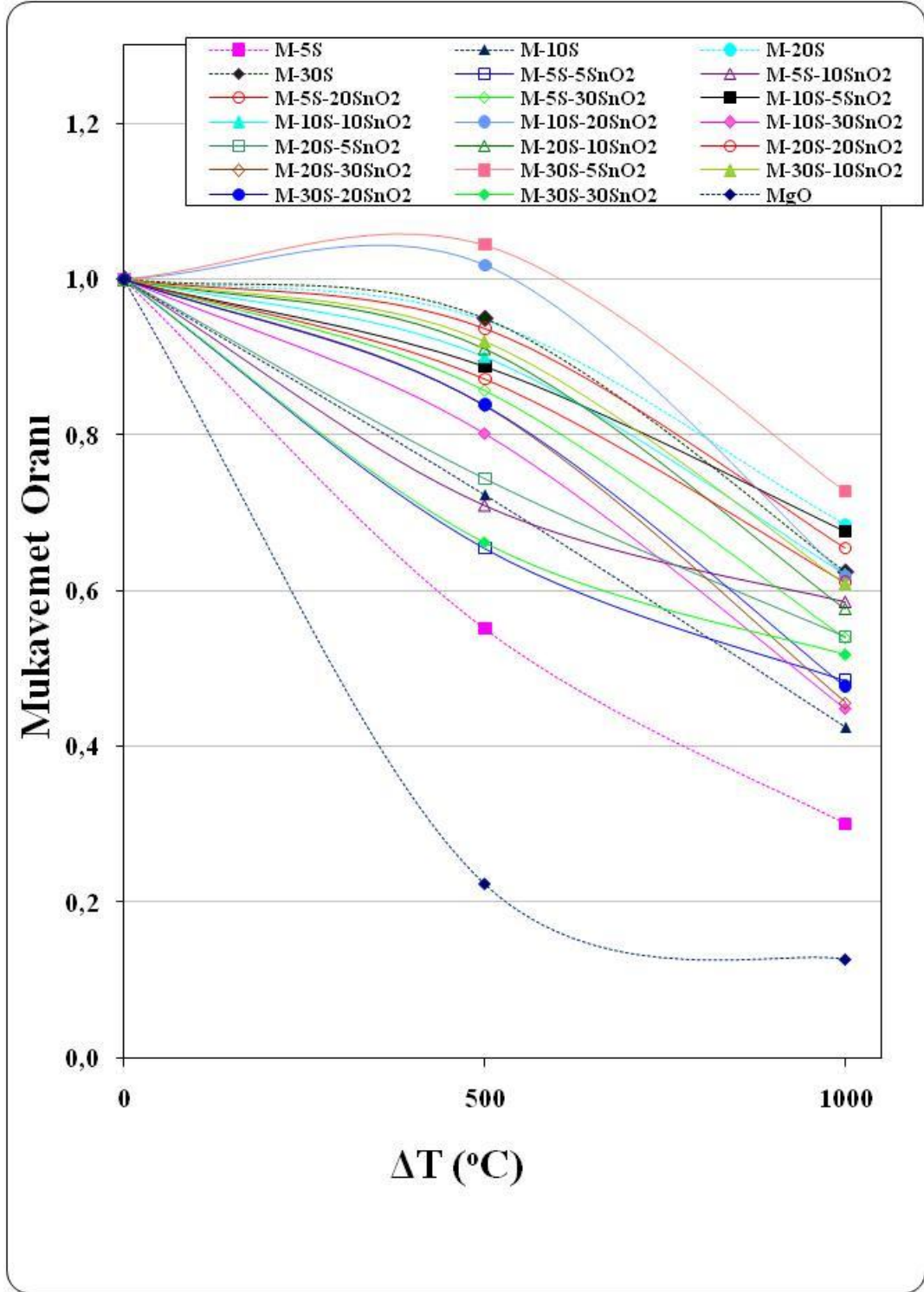
Farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde (Şekil 11.6); 500 °C ve 1000 °C’deki saf MgO malzemeler, MgO-spinel malzemelere ve SnO<sub>2</sub> ilaveli malzemelere göre daha fazla mukavemet kaybına sahip olup, M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerin mukavemet oranı değerleri M-S malzemelere göre genelde daha yüksektir. Örneğin; 1000 °C’de en yüksek mukavemet oranı M-%30S-%5SnO<sub>2</sub> malzemesinde %75 olarak belirlenmiştir.

500 °C ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerden en yüksek elastik modülü değerine sahip malzeme ise M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir (Şekil 11.7).

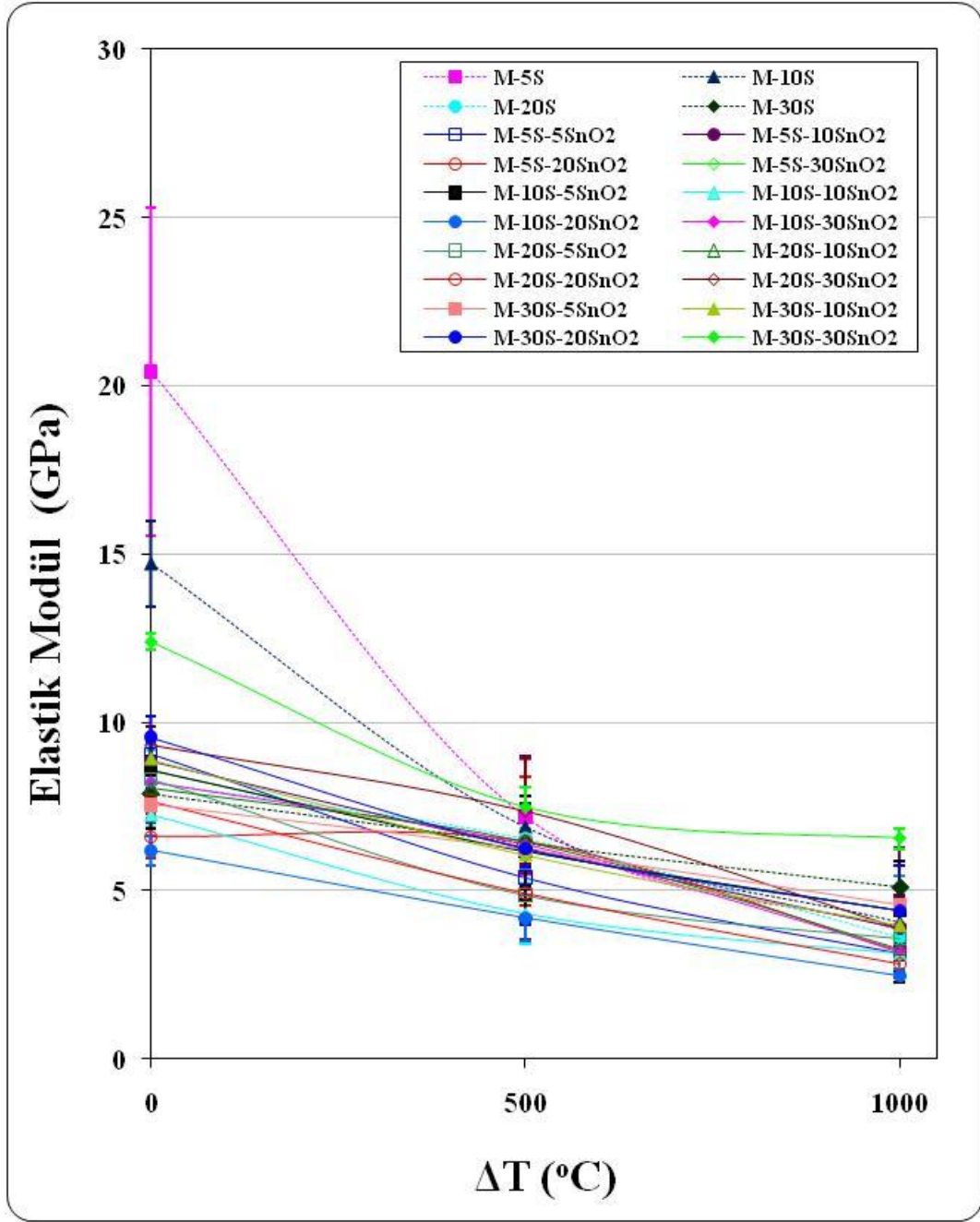




Şekil 11.5. Farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri

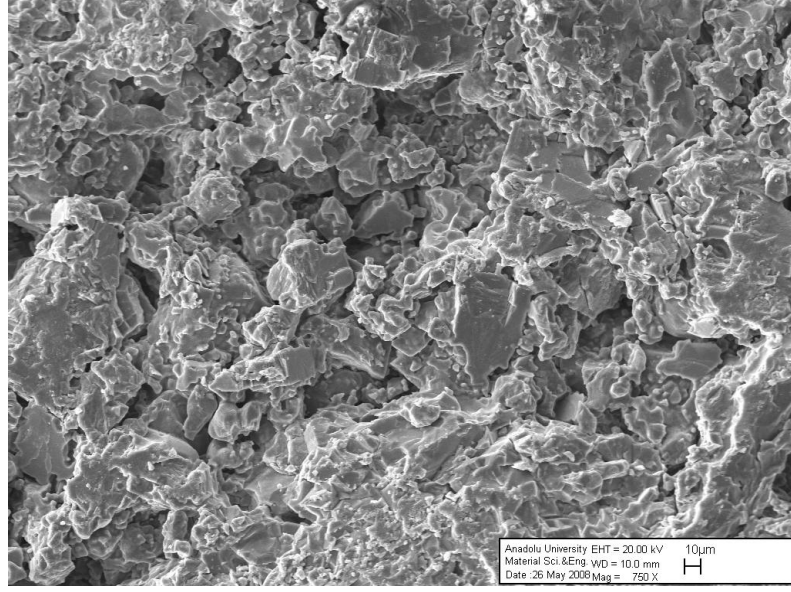


Şekil 11.6. Farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri

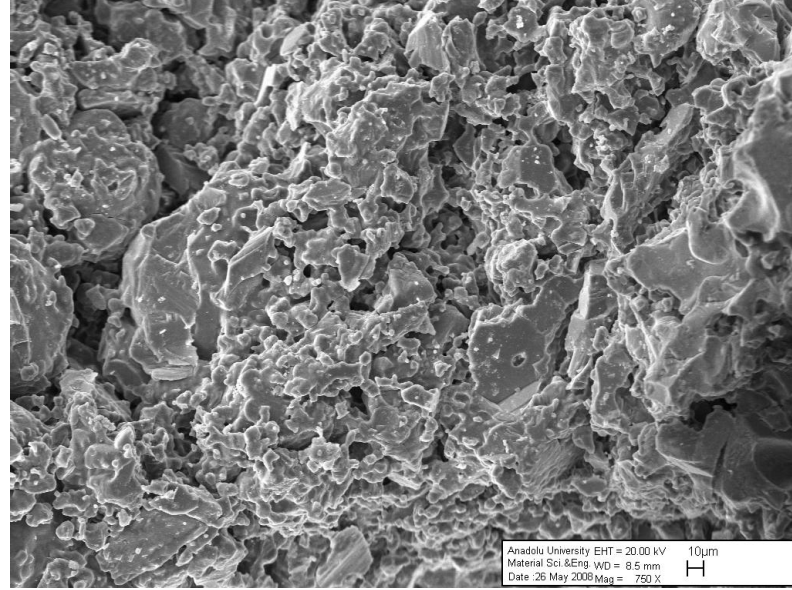


Şekil 11.7. Farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıtılma sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri

M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerde, ısıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen mukavemet ve elastik modül değerlerinde değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%30S-%5SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemenin ısıl şok öncesi ve 1000 °C’de ısıl şok sonrası elde edilen kırılma yüzeylerinin görüntüleri incelenmiştir (Şekil 11.8-a,b). Isıl şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın şekilde taneler-arası (intergranüler) kırılma ve az miktarda tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir (Şekil 11.8-a). Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin göreceli olarak daha geniş bir alanı kapladığı ve taneler-arası kırılmanın göreceli olarak azaldığı gözlenmiştir (Şekil 11.8-b). Kırılma tipinde meydana gelen bu değişiklik, elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak değerlendirilmiştir.



(a)



(b)

**Şekil 11.8.** 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan, M-%30S-%5SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemenin **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

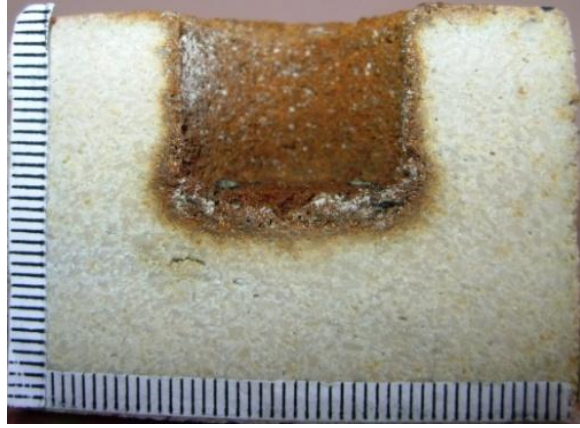
altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan  $R$  parametresi verileri, kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan  $R''$  verileri, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısı streslerinden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan  $R''''$  parametresi verileri ile şiddetli ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkı olarak tanımlanan ve ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan  $R_{st}$  parametresi, ısı şok testleri verilerini doğrulamaktadır. MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok stres/şok parametreleri değerleri; saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, artan spinel ilavesi ile yüksek değerlere ulaşmış olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.  $R$  ve  $R_{st}$  değerleri ısı şok testi sonuçlarıyla tam olarak aynı sonuçları vermekte olup,  $R''$  ve  $R''''$  parametreleri sonuçları da ısı şok verileriyle yaklaşık olarak benzer eğilim göstermektedir.  $R$ ,  $R''$ ,  $R''''$  ve  $R_{st}$  parametreleri, MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılacak güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

## 12. KOROZYON TESTLERİ

Yapılan çalışmalarda, farklı kompozisyonlardaki refrakterlerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından i) silindir ve ii) kare şeklinde olmak üzere iki çeşit korozyon numunesi hazırlanmıştır.

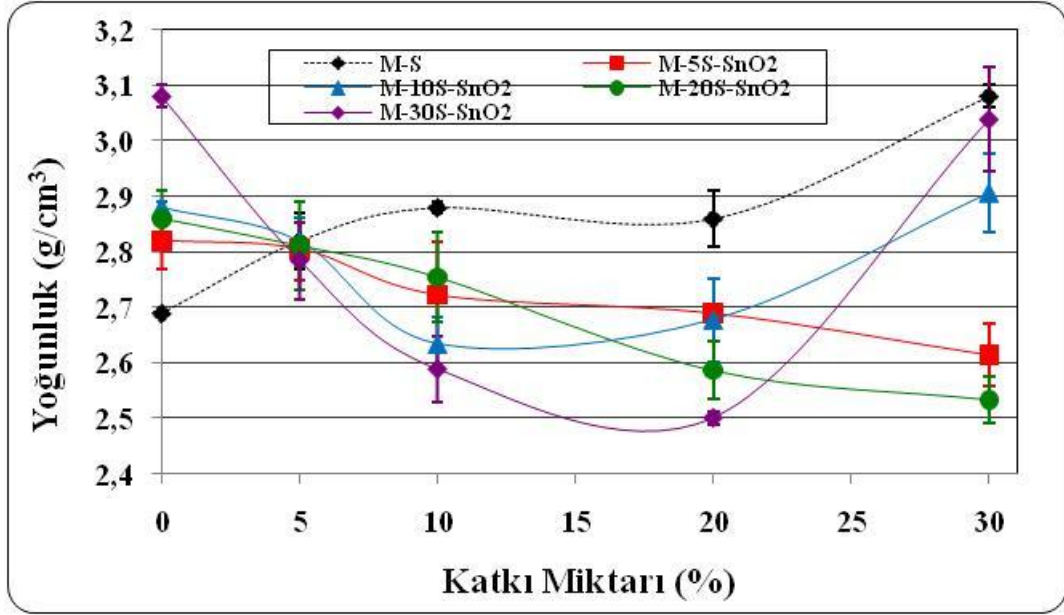
### 12.1 Silindir Numuneler

Yapılan çalışmada %5, %10, %20 ve %30 oranlarında spinel içeren M-S kompozit refrakter malzemelere; %5, %10, %20 ve %30 oranlarında SnO<sub>2</sub> ilave edilerek, 50×50 mm<sup>2</sup> boy ve çaplarında silindir şeklinde üretilen kompozit refrakter malzemelere 20×18 mm<sup>2</sup> boyutlarında açılan deliklere klinker yerleştirilerek gerçekleştirilen korozyon testleri sonuçları aşağıda sunulmuştur ve örnek numuneler Şekil 12.1’de verilmiştir.

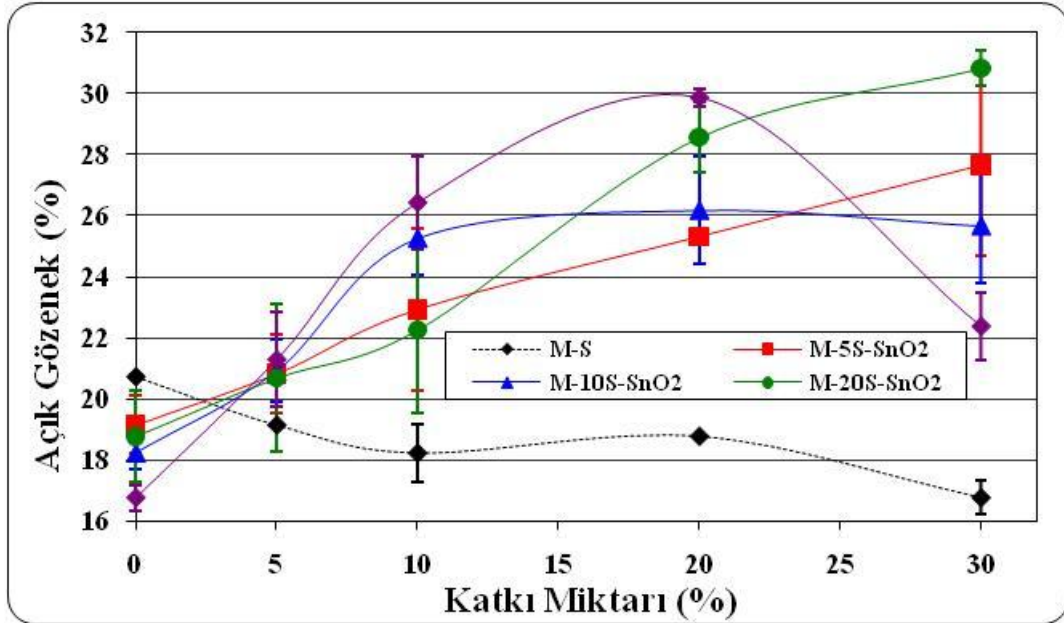


Şekil 12.1. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm)

Yoğunluk ve açık gözenek sonuçları Şekil 12.2 ve 12.3’te verilmiştir. Farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> katkı malzemesi ilave edilerek üretilen M-S-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerin katkı miktarına göre değişen yoğunluk değerleri, katkısız M-S malzemelere göre genel olarak daha düşüktür. M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> kompozit malzemesinin yoğunluk değeri M-%30S malzemesine çok yakın bir değere sahiptir. M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerin açık gözenek değerleri artan katkı ilavesiyle M-S refrakterlere göre önemli ölçüde yükselmiştir. Yoğunluk grafiğine paralel olarak; en düşük açık gözenek değeri M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesinde gözlenmiş olup, M-%30S malzemesine en yakın açık gözenek değerine sahiptir. Genel olarak; M-S-SnO<sub>2</sub> malzemeler arasında en yüksek yoğunluk ve en düşük açık gözenek değeri M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesinde ulaşılmış olup, M-%30S kompozisyonuna çok yakın değerler elde edilmiştir.



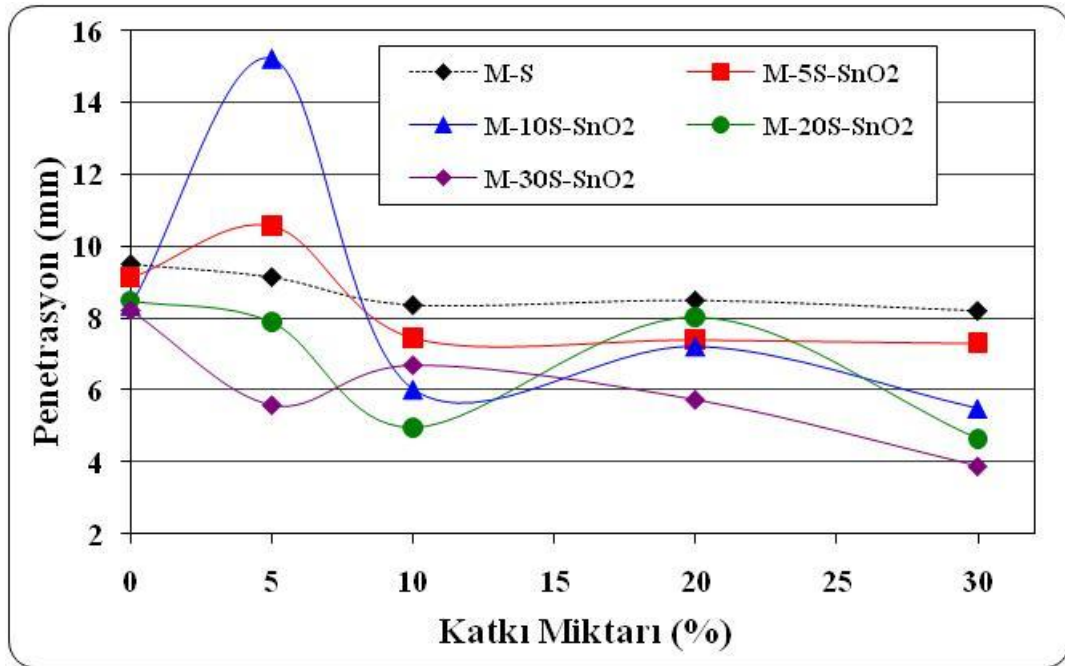
Şekil 12.2. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



Şekil 12.3. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri



MgO'e spinel ve M-S sistemine SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakterlerde korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 12.4'te verilmiştir. Genel olarak, farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha düşük penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%30S malzemesine göre yaklaşık 2,1 kat daha düşüktür. Yoğunluk ve açık gözenek değerleri M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> ile M-%30S malzemelerinde yaklaşık aynı olmasına rağmen, penetrasyon derinliği M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> malzemede önemli ölçüde azalma göstermiş olup, 2.1 kat daha yüksek korozyon direnci göstermektedir.



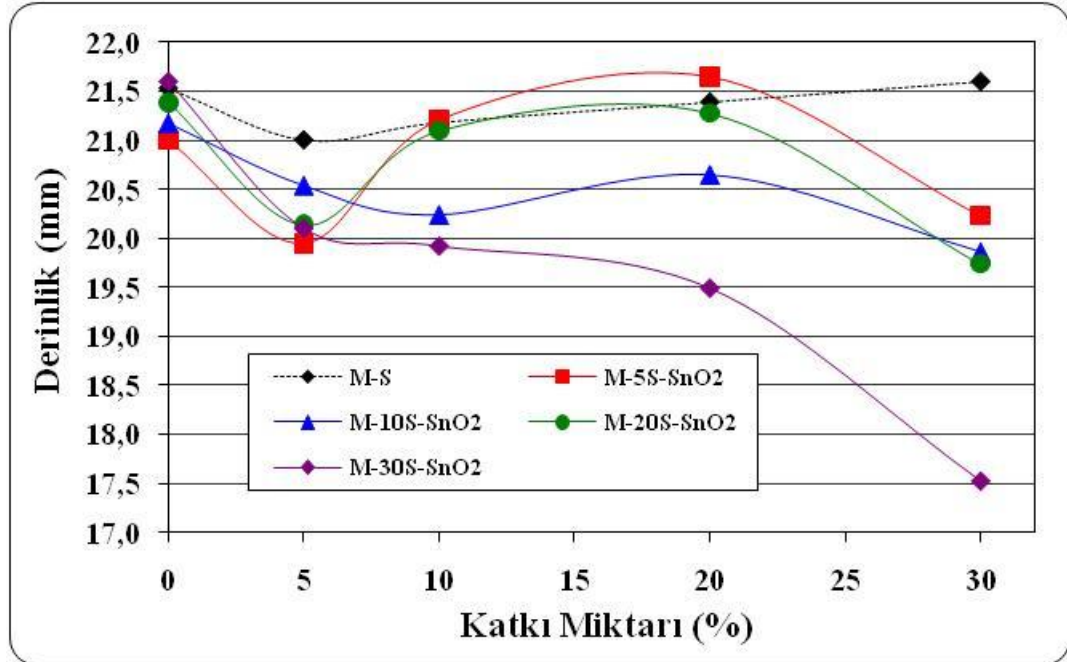
Şekil 12.4. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri

MgO'e spinel ve M-S'e farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilerek korozyon testleri gerçekleştirilmiş refrakter malzemelerde klinkerin yerleştirildiği deliğin derinlik ve genişlik değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 12.5 ve 12.6'da verilmiştir. SnO<sub>2</sub> katkısı ile hazırlanan silindir numunelerin derinlikleri genel olarak M-S malzemelerin derinlik değerlerine yakın yada düşük olduğu gözlenmiştir.

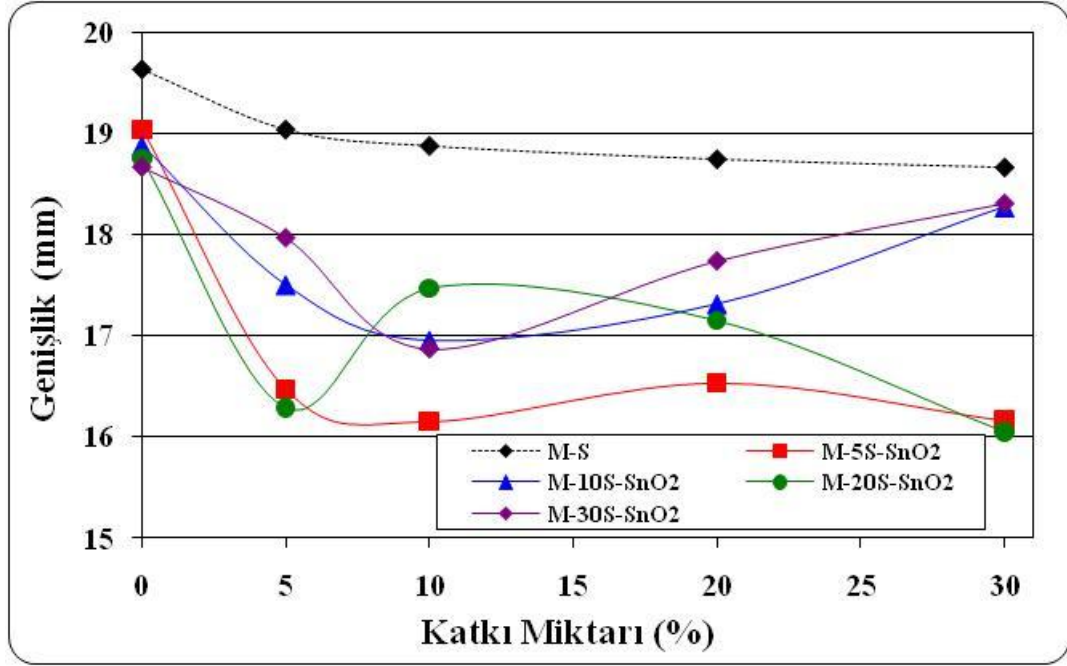
En düşük derinlik değeri M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> kompozisyonunda tespit edilmiştir. M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesinde klinkerin refrakter malzeme yüzeyine sızması minimum seviyededir ve bu kompozisyonda en düşük derinlik değerleri gözlenmiş olup, M-%30S malzemesi ile karşılaştırıldığında derinlik değerlerinde ~%19 azalma meydana gelmiştir. Ayrıca penetrasyon miktarının ve derinlik değerlerinin de birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

M-S'e SnO<sub>2</sub> katkısı ile hazırlanan silindir numunelerin genişliklerinin bütün katkı miktarlarında M-S malzemelerin genişlik değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 12.6). En düşük genişlik değeri M-%20S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesi olarak belirlenmiş olup; M-%30S ile karşılaştırıldığında %14 azalma görülmüştür. Genişlik değerleri bazı kompozisyonlar için penetrasyon ile derinlik değerlerinden farklılık göstermiştir. Bu farklılıkların ve/veya bazı kompozisyonlardaki uyumsuzlukların aşağıdaki nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir: i) proses aşamasında pres ile şekillendirme basınçları arasında küçük farklılıkların oluşması, ve ii) korozyon testleri sonrasında, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğramış bölgelerin bazı numunelerde homojen olmaması; yani aynı korozyonlu bölgenin bir kısmında dar bir alan, diğer bir kısmında ise geniş bir alan oluşması, ölçme hassasiyetini kısıtlayabilmektedir. M-S-SnO<sub>2</sub> katkılı malzemelerin genişlik değerlerinin M-S malzemelerden düşük olması penetrasyon ve derinlik değerleriyle genel olarak bütünleşmektedir.

M-S-SnO<sub>2</sub> malzemeler klinker ile daha az etkileşime girmiş olup, bu malzemelerde aşınma daha az gerçekleşmiştir ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı daha az olmuştur. Penetrasyon miktarının düşük olduğu M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesi incelendiğinde; klinkerin yerleştirildiği refrakterdeki deliğin korozyon sonrasındaki derinlik değerleri de aynı malzeme için en düşük seviyededir. Örneğin %30 katkı içerikli kompozisyonlar incelendiğinde, M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> kompozisyonu için penetrasyon miktarı ve derinlik değerleri birbirlerini doğrulamaktadır ve M-%30S malzemesi ile karşılaştırıldığında, M-S malzemelere SnO<sub>2</sub> ilavesinin korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir.

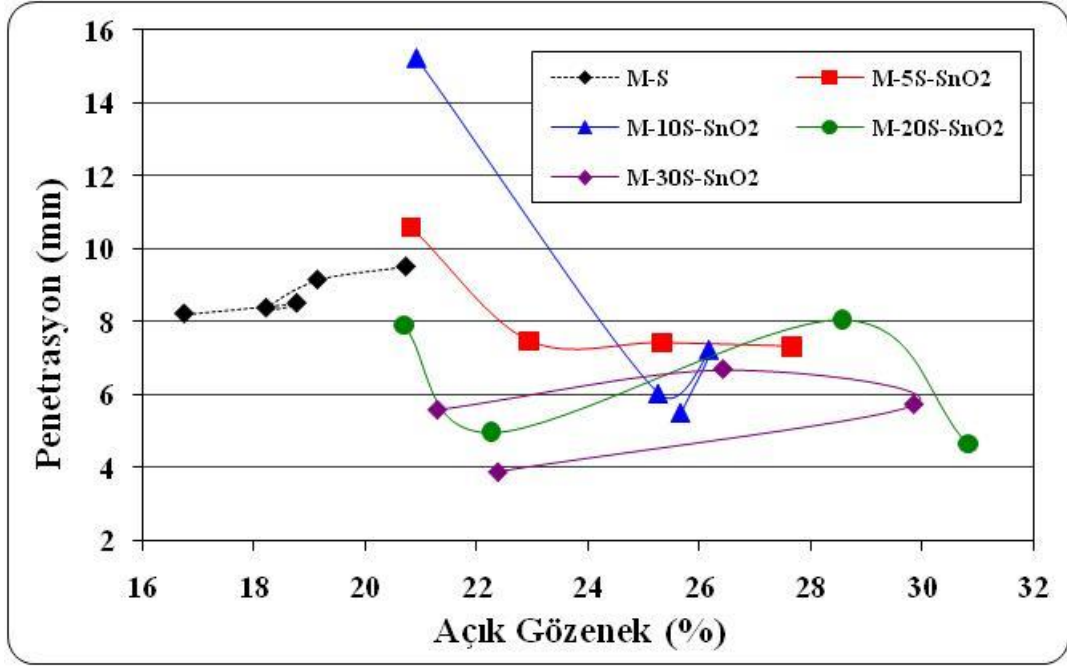


Şekil 12.5. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri

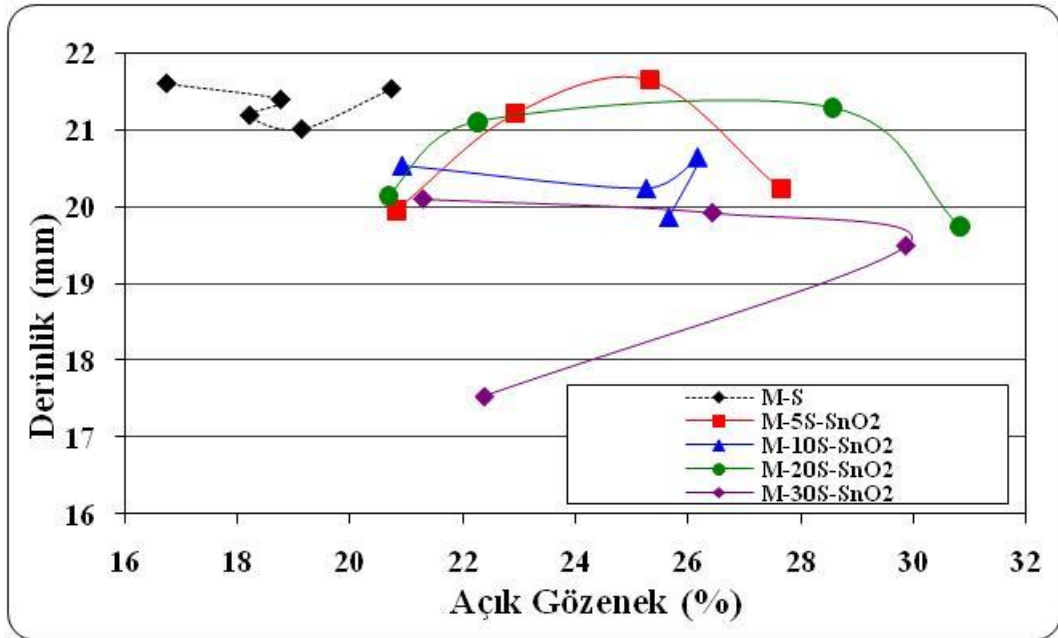


Şekil 12.6. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen genişlik değerleri

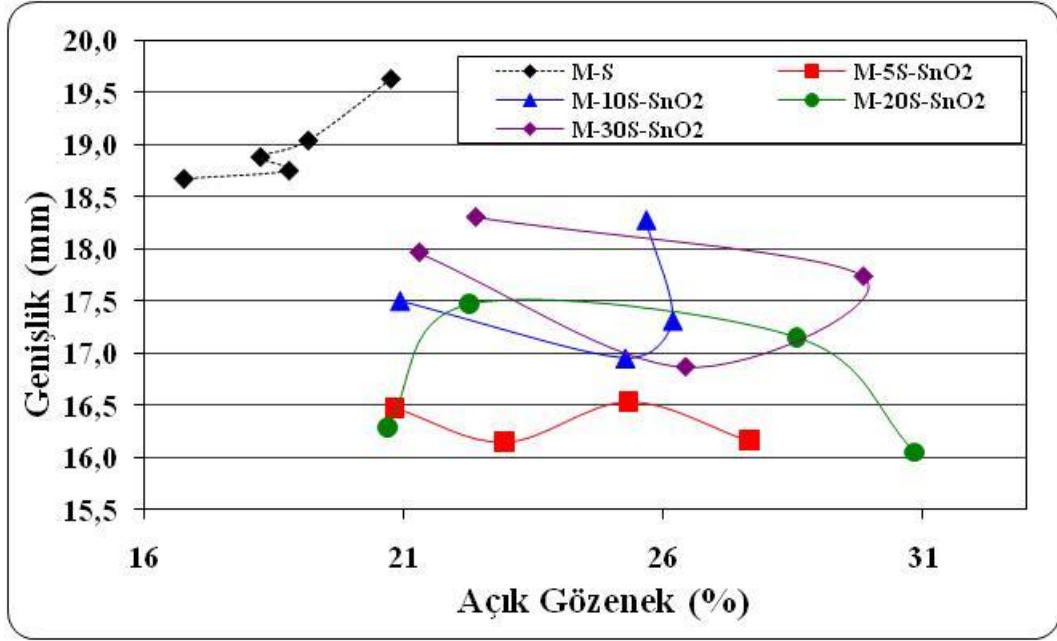
MgO'e spinel ve M-S'e SnO<sub>2</sub> ilaveli kompozisyonlar için klinker-refrakter ara yüzeyindeki i) penetrasyon, ii) derinlik ve iii) genişlik mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi sırası ile Şekil 12.7-12.9'da verilmiştir. Gözenek miktarı azalınca bazı kompozisyonlarda penetrasyon, derinlik ve genişlik değerleri de azalmakta, bazı kompozisyonlarda ise artma eğilimi gözlenmektedir. Bazı kompozisyonlarda penetrasyon, derinlik ve genişlik değerlerinin gözenek miktarıyla doğru orantılı olarak azalması, açık gözenek miktarının penetrasyon derecesini etkileyen bir faktör olduğunu belirtmektedir. Fakat, M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerin bir kısmında gözenek miktarı yüksek olmasına rağmen, penetrasyon, derinlik ve genişlik değerleri düşüktür. Bu nedenle gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen yardımcı bir parametre olduğu tespit edilmiştir. M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerdeki penetrasyon, derinlik ve genişlik değerlerinin M-S malzemelere göre çok düşük olması; yapıda sinterleme sonrası oluşan ve XRD ile tespit edilen Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının varlığından kaynaklandığı ve korozyon direncini arttıran temel parametrelerden biri olduğu düşünülmektedir.



Şekil 12.7. M-S ve M-S-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi



Şekil 12.8. M-S ve M-S-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi



Şekil 12.9. M-S ve M-S-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

M-S'e SnO<sub>2</sub> ilavesinin korozyon direncine olan etkisini detaylı bir şekilde araştırmak için klinker-refrakter arasında korozyona maruz kalan bölgede farklı alanlardan yapılan mikroyapısal karakterizasyon ve analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. MgO-%30spinele %30SnO<sub>2</sub> ilavesi ile 50×50 mm<sup>2</sup> boy ve çaplarında silindir şeklinde üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemeye ait EDX analizi sonuçları (Çizelge 12.1-12.3) ve mikroyapı görüntüleri ile mevcut elementlerin dağılımı (Şekil 12.10-12.12) aşağıda belirtilmiştir.

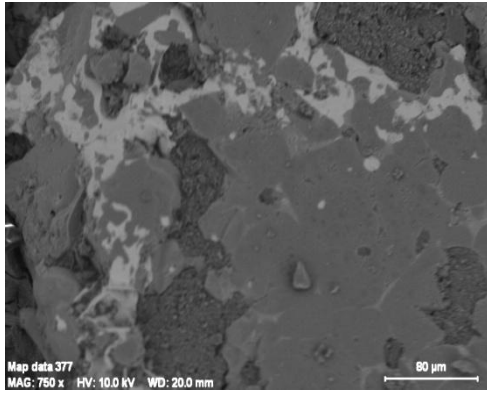
Yapıda oluşan gözenekler MgO tanelerinin içinde ve tane sınırlarında yer almaktadır. Mg<sup>+2</sup> ve Sn<sup>+4</sup> elementlerinin birlikte aynı bölgelerde buldukları gözlenmiştir ve Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının oluştuğu (XRD grafiğine (Şekil 10.9) ilave olarak), mikroyapısal karakterizasyon ve EDX analizleri ile de tespit edilmiştir. Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının oluştuğu alanlarda MgO'in haritalama esnasındaki yoğunluğu göreceli olarak daha az olup, SnO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdiğini göstermektedir ve bu

yeni fazın oluşmadığı kısımlarda ise MgO'in yoğunluğu çok daha fazladır. Klinkerin penetrasyonunun iyi bir göstergesi olan CaO yoğun olarak Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazıyla aynı bölgelerde bulunmakta olup, Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> etrafındaki diğer bölgelerde CaO sınırlıdır/gözlenmemiştir. Bu da Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının penetrasyona karşı bir bariyer görevi yaparak sonuçta korozyona karşı yüksek bir direnç gösteren etkin ve temel bir parametre olduğunu göstermektedir. Farklı bölgelerin mikroyapıları ve EDX analizleri birlikte incelendiğinde klinkere yakın olan (1. Bölge) ve klinker-refrakter arasında kalan ortadaki alanda (2. Bölge) ve de refraktere yakın olan kısımda (3. Bölge) Mg<sup>+2</sup>, Sn<sup>+4</sup> ve Ca<sup>+2</sup> elementlerinin birlikte bulunduğu, oluşan Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının bulunduğu alanlarda MgO konsantrasyonunun düşük olduğu ve EDX analizlerinde CaO miktarının klinkere yakın olan 1. bölgeden orta bölge (2. bölge) ile refraktere yakın olan 3. bölgeye doğru aniden ve keskin bir şekilde sırasıyla %8.8, %1.38 ile %0.89 seviyesine azaldığı gözlenmiştir. SnO<sub>2</sub> içerikli M-S malzemelerde; Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının oluşumu, klinkerin refraktere olan penetrasyonuna bir bariyer görevi göstererek penetrasyonun azalmasına ve dolayısıyla korozyon direncinin artmasına yol açmaktadır.

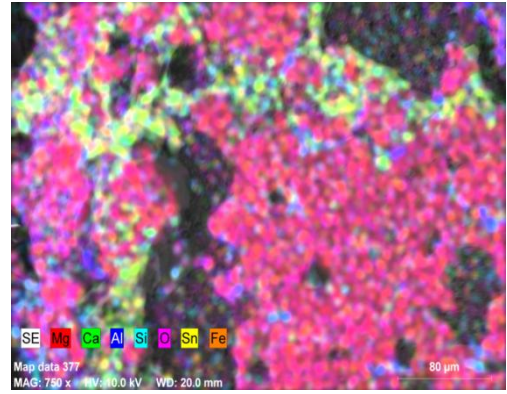
**Çizelge 12.1.** M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. Bölgenin EDX analizi

Element	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Oxide
Oxid. C				[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	
				[wt.-%]			
-----							
Magnesium	12	K-series	33116	21.74	24.00	18.80	MgO
72.02							
Aluminium	13	K-series	2130	1.55	1.71	1.20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5.84							
Silicon	14	K-series	948	0.90	0.99	0.67	SiO <sub>2</sub>
3.84							
Calcium	20	K-series	1694	3.15	3.47	1.65	CaO
8.80							
Tin	50	L-series	2002	4.76	5.26	0.84	Sn
9.51							
Oxygen	8	K-series	22036	58.48	64.57	76.83	O
80.95							
-----							
-----							
Total:				90.57	100.00	100.00	

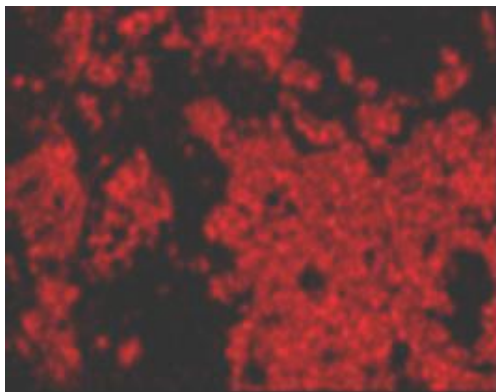




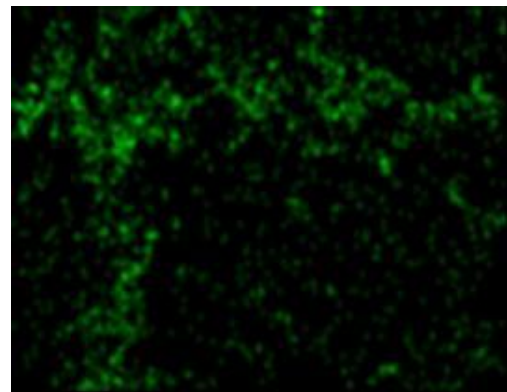
(a)



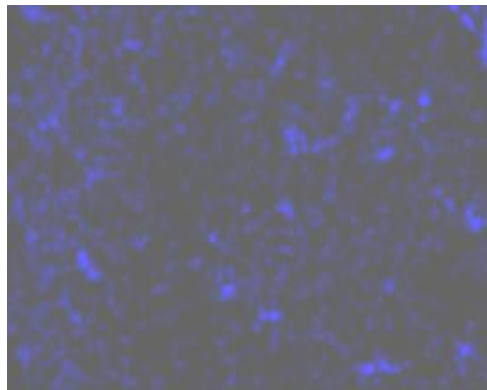
(b)



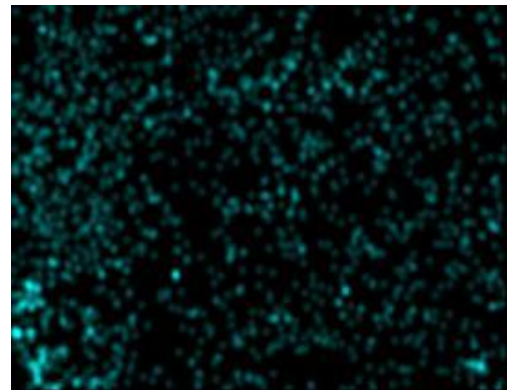
(c)



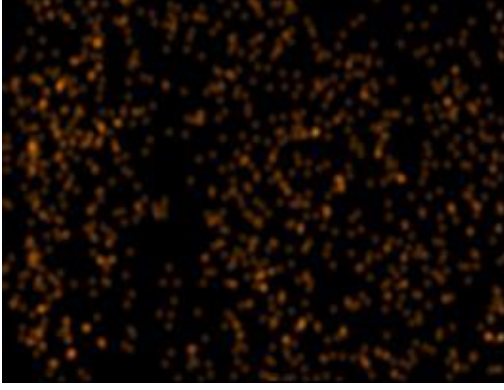
(d)



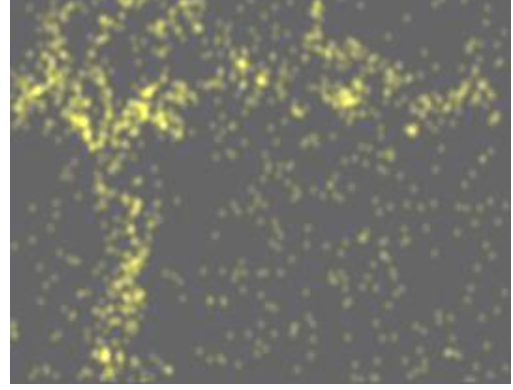
(e)



(f)



(g)

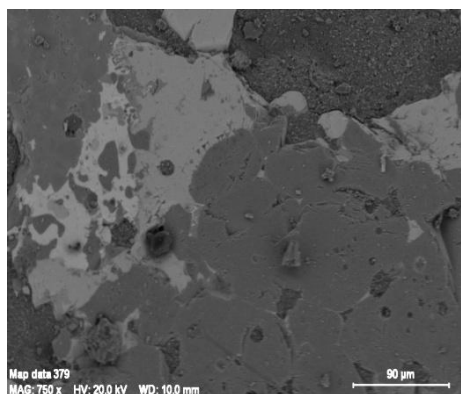


(h)

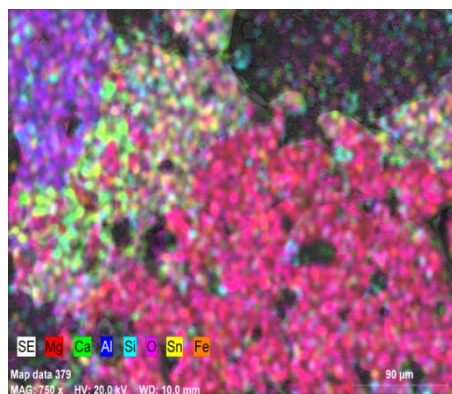
Şekil 12.10. M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. Bölgenin element dağılımı

**Çizelge 12.2** M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. Bölgenin EDX analizi

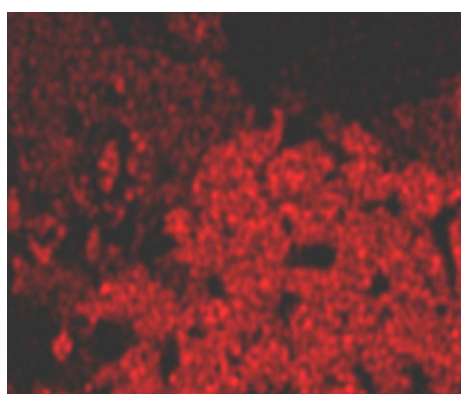
Element	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Oxide
Oxid. C				[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	
				[wt.-%]			
Magnesium	12	K-series	31986	34.82	28.63	22.46	MgO
73.53							
Aluminium	13	K-series	5313	6.80	5.59	3.95	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16.35							
Calcium	20	K-series	746	0.77	0.64	0.30	CaO
1.38							
Tin	50	L-series	2823	4.48	3.68	0.59	Sn
5.70							
Silicon	14	K-series	1042	1.00	0.82	0.56	SiO <sub>2</sub>
2.73							
Iron	26	K-series	37	0.17	0.14	0.05	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.31							
Oxygen	8	K-series	20477	73.59	60.50	72.09	O
54.88							
Total:				121.63	100.00	100.00	



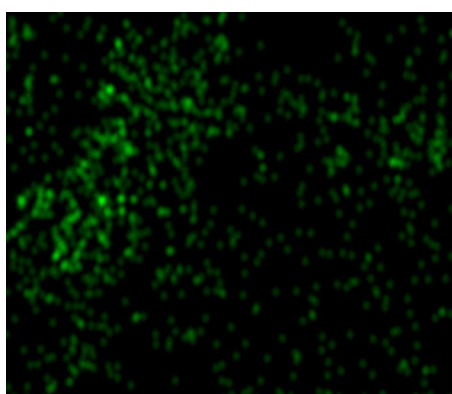
(a)



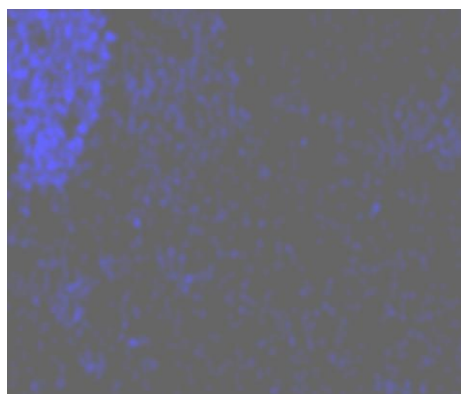
(b)



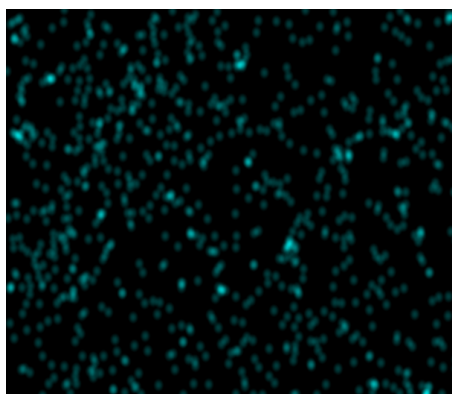
(c)



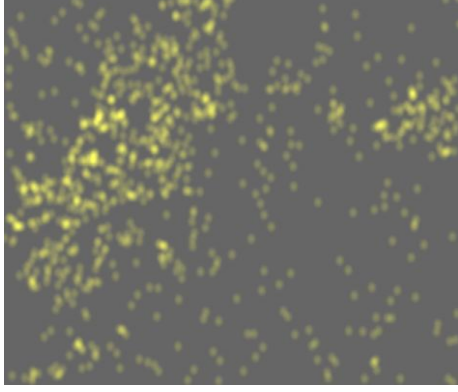
(d)



(e)



(f)



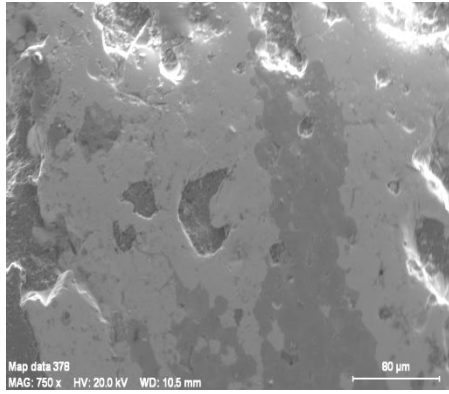
(g)



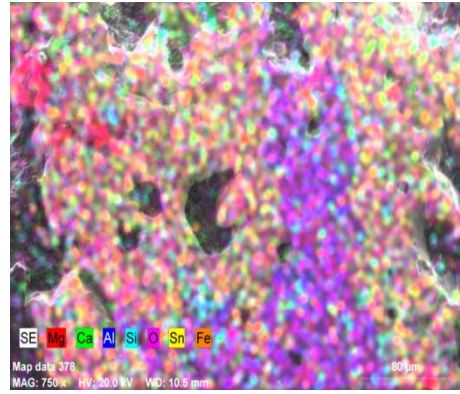
(h)

**Şekil 12.11.** M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. Bölgenin element dağılımı

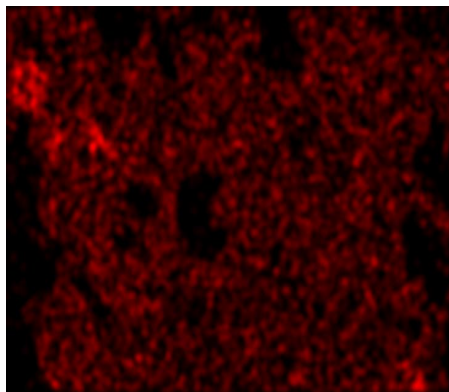




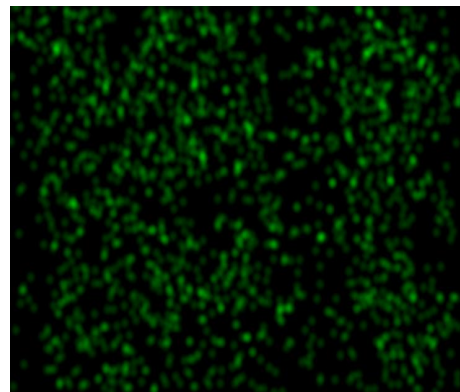
(a)



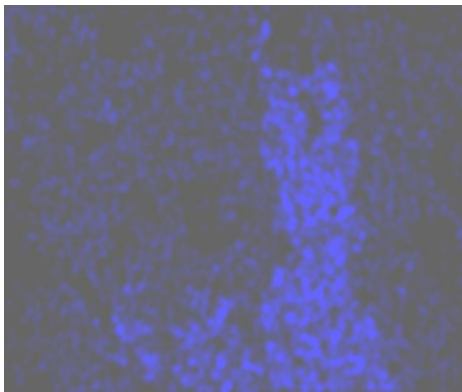
(b)



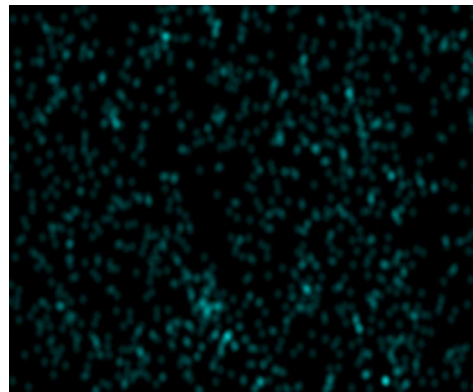
(c)



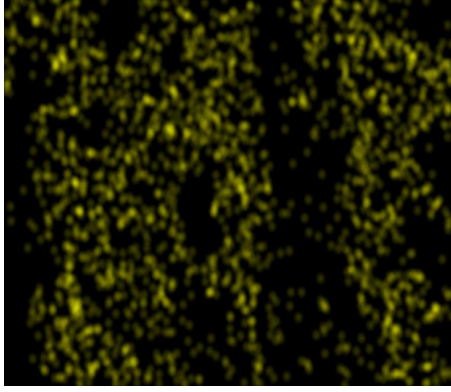
(d)



(e)



(f)



(g)



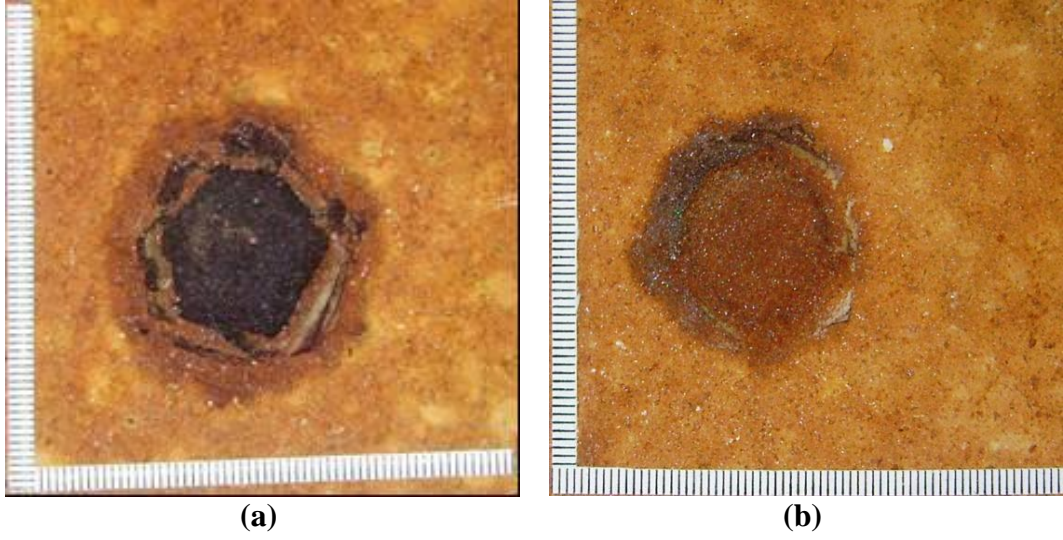
(h)

Şekil 12.12. M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. Bölgenin element dağılımı



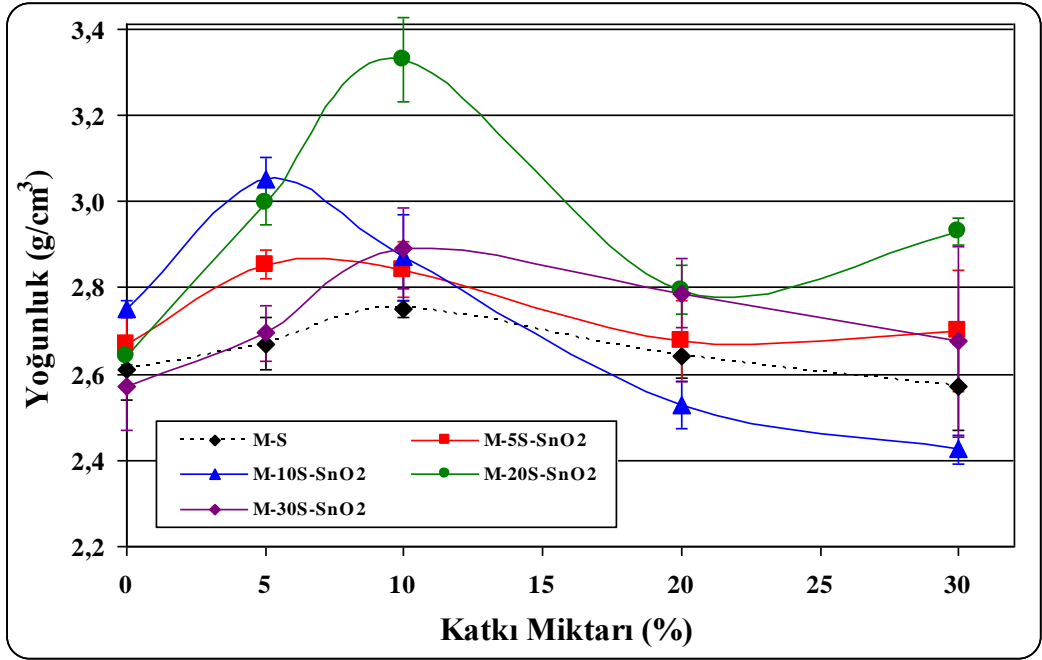
## 12.2. Kare Numuneler

Farklı kompozisyonlardaki M-S ile M-S-SnO<sub>2</sub> refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca 10×10 cm<sup>2</sup> boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numuneler Şekil 12.13'te verilmiştir.

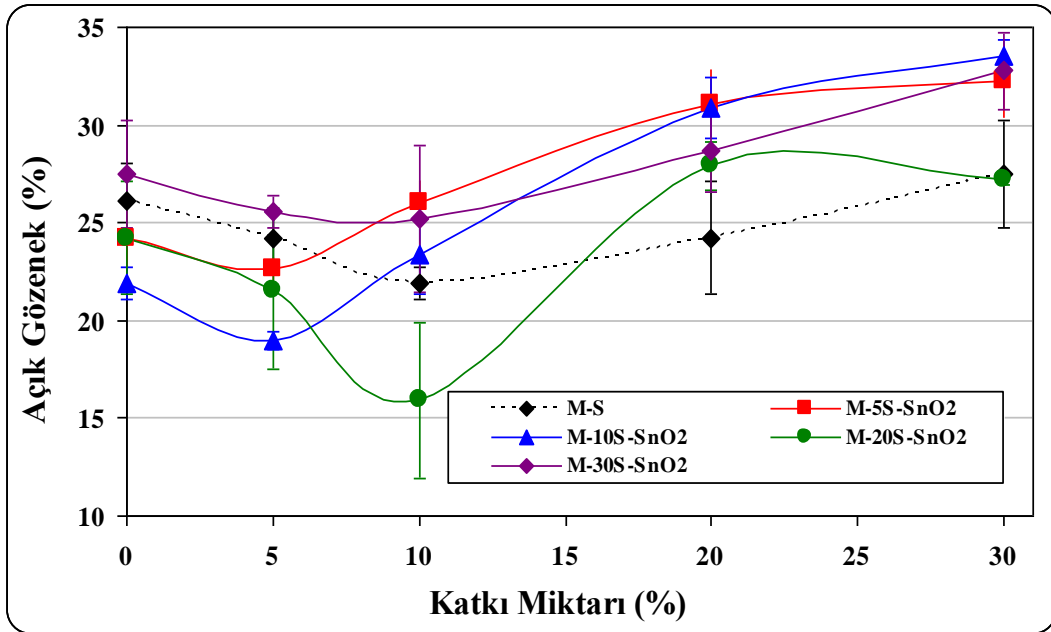


**Şekil 12.13.** Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan **a)** M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> ve **b)** M-%30S-%10SnO<sub>2</sub> refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

Kare numunelerde; farklı M-S-SnO<sub>2</sub> kompozisyonları M-S refrakterler ile karşılaştırıldığında, artan katkı ilavesine bağlı olarak genelde M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerin yoğunluk değerleri artmış olup, gözenek değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. En yüksek yoğunluk ve en düşük açık gözenek miktarına M-%20S-%10SnO<sub>2</sub> malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 12.14, 12.15).



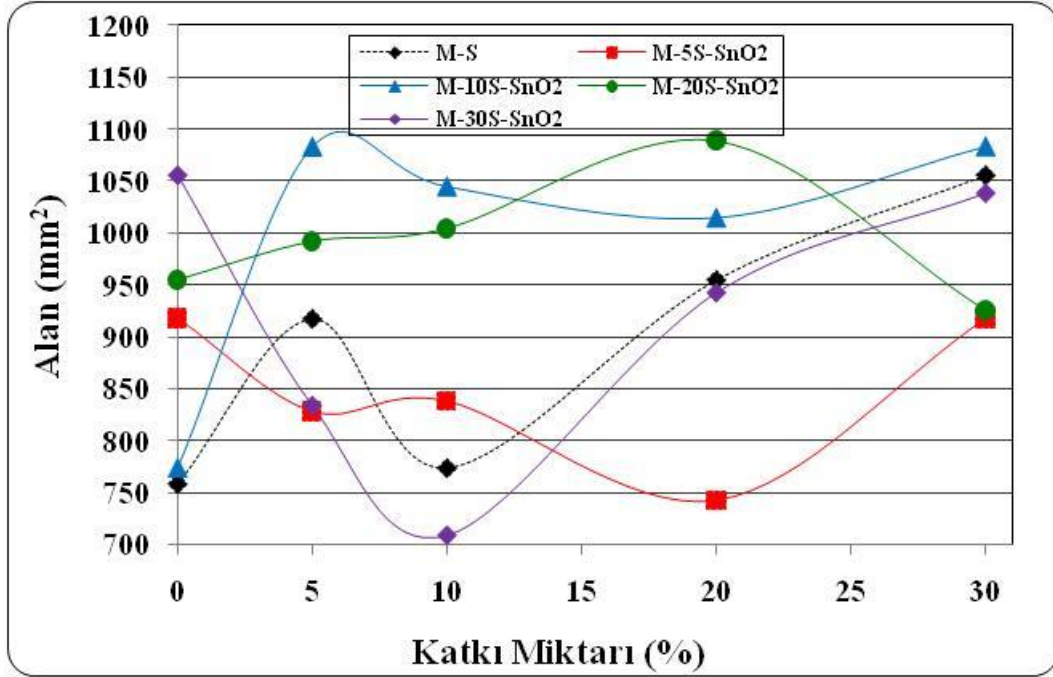
Şekil 12.14. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



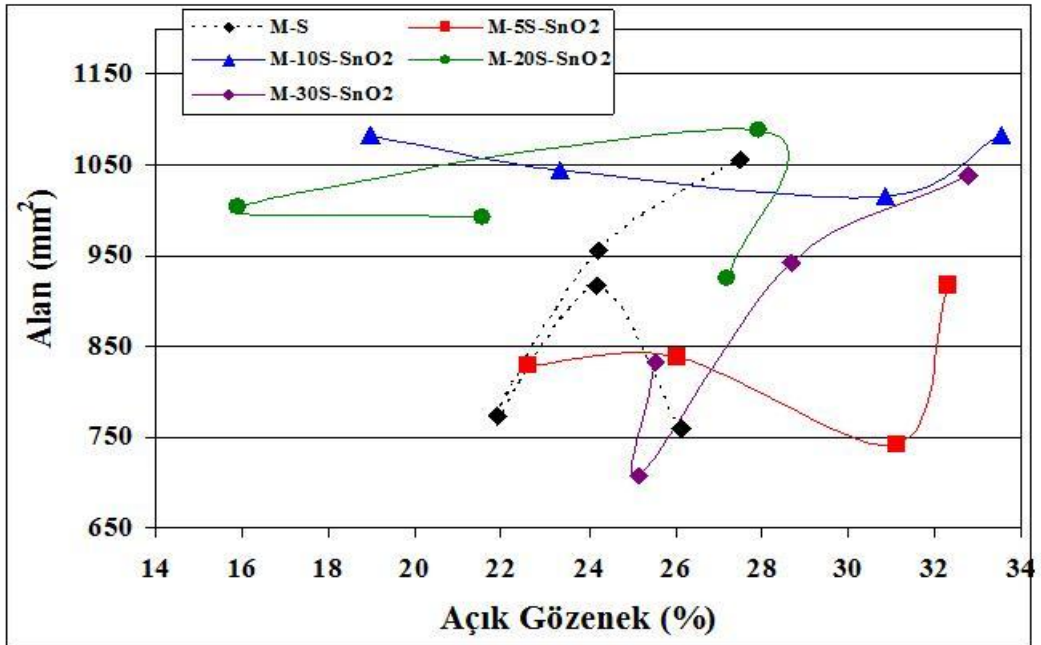
Şekil 12.15. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

MgO'e spinel ve M-S'e SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakter yüzeyine yayılma alanı değerlerinin, katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 12.16'da verilmiştir. Genel olarak, M-%10S ve M-%20S malzemelere SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen M-S-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha fazla yayılma alanı belirlenmiş olup; M-%5S-SnO<sub>2</sub> ve M-%30S-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı, M-S malzemelere göre daha düşüktür (M-%5S-%10SnO<sub>2</sub> hariç). M-%30S-%10SnO<sub>2</sub> malzemesinde; klinkerin yayılma alanı en düşük seviyede olup, M-%10S malzemesine göre %8,5 oranında iyileşme sağlanmıştır (Şekil 12.16).

M-S ve M-S-SnO<sub>2</sub> kompozisyonlarında; klinkerin refrakter yüzeyinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 12.17'da verilmiştir. Genel olarak bazı kompozisyonlarda açık gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin yayılma alanı değerlerinin de azaldığı gözlenmesine rağmen, diğer bazı kompozisyonlarda ise ters orantılı olarak değişmektedir. Klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanları arasında oluşabilecek küçük farklılıkların ve/veya bazı kompozisyonlardaki uyumsuzlukların aşağıdaki nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir: i) proses aşamasında pres ile şekillendirme basınçları arasında küçük farklılıkların oluşması, ve ii) korozyon testleri sonrasında, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğramış bölgelerin bazı numunelerde homojen olmaması, ölçme hassasiyetini kısıtlayabilmektedir.



Şekil 12.16. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri



Şekil 12.17. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesiyle değişen yayılma alanı-açık gözenek değerleri

### 13. GENEL SONUÇLAR

$\text{SnO}_2$  katkı malzemesi ilave edilerek üretilen malzemelerin çoğunluğunun mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi ve iş enerjisi değerleri katkısız M-S malzemelere göre genel olarak daha düşük olmasına rağmen, M-S- $\text{SnO}_2$  kompozisyonların bir kısmında ise M-S malzemelere göre daha yüksek mekanik özellikler gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde; %30  $\text{SnO}_2$  içeren M-S- $\text{SnO}_2$  kompozisyonlar genelde, katkısız MgO-spinel ile yaklaşık aynı değere sahip iken, M-%30S-%30 $\text{SnO}_2$  kompozisyonu MgO-%30Spinel malzemedan yaklaşık %40 daha yüksek mukavemet, yaklaşık %60 daha fazla elastik modülü değerine sahiptir. M-S- $\text{SnO}_2$  kompozit refrakter malzemesinin SEM ile kırık yüzey incelemesinde,  $\text{SnO}_2$  miktarının artmasıyla hem taneler-arası ve hemde tane-içi kırılma olmak üzere iki kırılma tipi birlikte gözlenmektedir. Mekanik özelliklerdeki kısmen iyileşme artan  $\text{SnO}_2$  ilavesiyle oluşan kırılma tipindeki dönüşümle ve MgO kristal boyutundaki azalma ile de bütünleşmektedir. Faz analizine göre sistemde periklas, spinel ve  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  fazları bulunmaktadır.

Farklı oranlarda  $\text{SnO}_2$  içeren M-S kompozit refrakter malzemeler 1000 °C ısı şok sıcaklığında: saf MgO malzemedan ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerden genelde daha düşük veya eşdeğer mukavemet değerlerine sahip olmasına rağmen, bir kısım M-S- $\text{SnO}_2$  kompozisyonlarında ise M-S malzemelerden daha yüksek mukavemet değerleri gözlenmiştir. M-S- $\text{SnO}_2$  malzemelerin mukavemet oranı değerleri geniş bir aralıkta olup, M-S malzemelere yakın ve bazı kompozisyonlarda M-S malzemelerden daha yüksek değerlere sahiptir. Üretilen M-S- $\text{SnO}_2$  kompozit refrakter malzemelerin ısı şok testleri sonucunda M-%30S-%5 $\text{SnO}_2$  ve M-%30S-%30 $\text{SnO}_2$  kompozisyonlarının maksimum mukavemet değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (M-%30S'e göre sırasıyla %17,1 ve %12,7 oranlarında daha yüksektir). MgO, spinel ve  $\text{SnO}_2$ 'in ısı genleşme katsayılarındaki büyük farklılık nedeniyle meydana gelen çekme gerilmelerinden dolayı oluşan mikroçatlaklar mekanik özellikleri göreceli olarak azaltmasına rağmen, ısı şok sonrası oluşan çatlakların  $\text{SnO}_2$  takviye fazının

varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması, kırılma tokluğu ile kritik hata boyutunun / kritik çatlak uzunluğunun (c) artması, ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel-SnO<sub>2</sub> malzemelerde kısa mesafelerde ilerlemesi, ısı şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın şekilde taneler-arası kırılma, ısı şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin göreceli olarak daha geniş bir alanı kaplaması, ısı şoka maruz kalan M-%30S-%5SnO<sub>2</sub> ile M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> kompozisyonlarına sahip refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kalmasını sağlamıştır. Isıl stres/şok parametreleri değerleri elde edilen ısı şok testleri sonuçlarıyla uyumlu olup, ısı şok verileriyle yaklaşık olarak benzer eğilim göstermiştir.

1000 °C'de ısı şok sonrası M-S-SnO<sub>2</sub> malzemelerin elde edilen kırılma yüzeylerinin görüntüleri incelendiğinde: ısı 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 dolayısıyla taneler-arası kırılmanın daha az olduğu gözlenmiştir. Kırılma tipindeki bu dönüşüm, mekanik özelliklerdeki değişimleri etkileyen önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

M-S-SnO<sub>2</sub> kompozit refrakter malzemelerinin korozyon dirençleri incelendiğinde; genel olarak, farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha düşük penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%30S malzemesine göre yaklaşık 2,1 kat daha düşüktür. Aynı zamanda M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir. Benzer şekilde; klinkerin, M-%30S-%5SnO<sub>2</sub> kompozisyonundaki refrakter malzemeye penetrasyonu M-%30S'den 1.5 kat daha düşüktür. Korozyon direnci en yüksek olan M-%30S-%30SnO<sub>2</sub> malzemesi aynı zamanda en yüksek mekanik özelliklere sahiptir, ve 1000 °C'de yapılan ısı şok sonrasında maksimum performans gösterdiği ve M-%30S malzemesinden daha yüksek mukavemet değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda ve mikroyapısal karakterizasyon sonucunda, açık gözenek miktarındaki azalma ile birlikte yoğunluk değerlerinin yükselmesi ve yapıda

$Mg_2SnO_4$  fazının oluşumu korozyon direncini artıran temel parametreler olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak M-S- $SnO_2$  kompozit refrakter malzemelerin tespit edilen mekanik özellik değerlerinde, M-S malzemelere ilave edilen  $SnO_2$  miktarının artmasıyla genel olarak önemli ölçüde bir iyileşme gözlenmiştir. Yapılan katkı ilaveleriyle c ve yoğunluk verileri yükselmiş olup, ortalama MgO tane boyutu değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Katkı malzemelerinin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda MgO tane sınırlarında ve içinde oluşan mikroçatlaklar, spinel tanelerinden daha etkili bir biçimde,  $SnO_2$  içerikli tanecikler arasında bir köprü görevi oluşumunu sağlayacak şekilde birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak sapma ve dallanma göstererek,  $SnO_2$  içerikli tanecikler ile gözeneklere ulaştığında durmaktadırlar. Bu da yüksek c değerleriyle bütünleşmektedir. MgO malzemenin kırılma yüzeyinde baskın olarak gözlenen tane-içi kırılma, spinel ilavesiyle taneler-arası kırılmaya dönüşmekte olup, M-S'e yapılan artan  $SnO_2$  ilavesiyle taneler-arası kırılmanın azalmasıyla tane-içi kırılma daha baskın hale gelerek yüksek kırılma tokluğu değerlerinin (Örneğin: M-%30S-%30 $SnO_2$  kompozisyonunda) elde edilmesine yol açmaktadır. MgO ile  $SnO_2$ 'in reaksiyona girmesiyle  $Mg_2SnO_4$  fazı oluşumu sonrasında M-S- $SnO_2$  refrakter malzemelerde gözlenen i) mikroyapısal değişimler, ii) kırılma tipinde oluşan dönüşümler, ayrıca  $SnO_2$  ilavesiyle: iii) c, iv) kırılma tokluğu ve v) yoğunluk değerlerinin artması, vi) gözenek miktarının azalması ve vii) ortalama MgO tane boyutu değerlerinin azalması; M-S- $SnO_2$  refrakter malzemelerin (M-S'e göre) mekanik özelliklerindeki iyileşmeyi ve ısıl şok ile korozyon direncindeki artışı belirleyen temel parametreler olarak tespit edilmiştir. M-%30S-%30 $SnO_2$  kompozisyonunda en yüksek mekanik özellikler ile maksimum ısıl şok ve korozyon direnci elde edilmiş olup,  $SnO_2$  ilavesinin M-S malzemelerin performansını genel olarak önemli derecede yükselttiği tespit edilmiştir. Bu da endüstriyel kullanımda yüksek sıcaklıklarda  $SnO_2$  katkılı malzemelerde oluşabilecek düşük mukavemet kaybıyla, yüksek ısıl şok hasar direnciyle, korozyon direncindeki yükselmeyle ve dolayısıyla  $SnO_2$  içerikli yeni kompozit refrakter malzemelerin daha uzun servis ömrüyle bütünleşmektedir.

## 14. ÖNERİLER

- Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilen M-S ve M-S-SnO<sub>2</sub> içerikli kompozisyonlardan mekanik özellikleri, ısıl şok ve korozyon dirençleri en yüksek olan malzemeler seçilerek; fabrika şartlarında yeni kompozit refrakter malzemelerin üretilerek mekanik ve ısıl şok testlerinin yapılması (Not: Korozyon test numuneleri fabrika şartlarında üretilmiştir),
- Laboratuvar şartlarında yapılan üretimde, göreceli olarak daha küçük tane boyutunun kullanılması parametresi göz önüne alındığında; fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilebilecek M-S-SnO<sub>2</sub> refrakterler için besleme tane boyutu optimizasyonunun detaylı olarak yapılması önerilmektedir. Fabrika şartlarında yapılabilecek üretimde; optimizasyonu yapılmış daha küçük tane boyutunun kullanılması sinterleme etkinliğini arttıracığından dolayı, mekanik, ısıl şok ve korozyon direnci daha yüksek refrakter malzemelerin fabrika koşullarında da üretilebilmesi,
- Farklı sinterleme sıcaklıklarının mekanik özelliklere, ısıl şok ve korozyon direncine olan etkisi araştırılmalıdır. Örneğin; bu çalışmada 1600 °C'de yapılan üretimin ilerideki araştırmalarda daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, maliyet unsurları ile ekonomik faktörlerin göz önüne alınmasıyla optimum kompozisyonların tespit edilmesi,
- Alternatif olarak; uygulanan presleme basıncının değiştirilmesiyle, farklı basınçlarda üretim yapılarak elde edilecek yeni refrakter malzemelerin mekanik özelliklerine, ısıl şok ve korozyon direncine olan etkisinin araştırılması,



- M-S ve M-S-SnO<sub>2</sub> içerikli kompozit refrakter malzemelerin üretiminde, spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) yerine, alternatif olarak MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edilerek, sinterleme sürecinde kendiliğinden-spinel oluşumu ('in-situ reaksiyonu' vasıtasıyla) sağlanarak, SnO<sub>2</sub> ilavesiyle üretilecek yeni kompozit refrakter malzemelerin mekanik özelliklerinin, ısıl şok ve korozyon davranışlarının değerlendirilmesi,

önerilmektedir.

## **KAYNAKLAR**

- [1] Shackelford, J.F., Alexander, W. and Park, J.S., Eds., *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1994.
- [2] Van Vlack, L.H., *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publ. Comp., USA 1964.
- [3] Alper, A.M., McNally, R.N., Ribbe, P.H. and Doman R.C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, Page 263, 1962.
- [4] Eusner, G.R. and Hubble, D.H., *Technology of Spinel Bonded Periclase Brick*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** (6), Pages 292-296, 1960
- [5] Cooper, S.C. and Hodson, P.T.A., *Magnesia-Magnesium Aluminate Spinel as a Refractory*, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **81**, Pages 121-128, 1982.
- [6] Bartha, P., *Magnesia Spinel Bricks – Properties, Production and Use*, *Proc. Int. Symp. Refractories, Refractory Raw Materials and High Performance Refractory Products*, eds. X. Zhong et al., Pergamon, Hangzhou, Pages 661-674, 1989.
- [7] Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L., and Warren, P.D., *Mechanical Properties of Magnesia-Spinel Composites*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** (5), Pages 745-754, 2002.
- [8] Aksel, C., Davidge, R.W., Warren, P.D. and Riley, F.L. *Mechanical Properties of Model Magnesia-Spinel Composite Materials*, *Euro Ceramics V, Part 3, Key Engineering Materials*, **132-136**, Pages 1774-1777, Versailles, France, 1997.
- [9] Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L. and Warren, P.D., *Thermal Shock Behaviour of Magnesia-Spinel Composites*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (9), Pages 2839-2845, 2004.
- [10] Mosser, J., Buchebner, G., Dosinger, K., *New high-quality MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bricks and Cr-free alternatives for the lining of RH/DH-vessels. Veitsch-Radex Rundschau*, 1997, No: 1, 11-23.

- [11] Schulle, W., Khanh, P. G., Anh, V. T., Periclase-spinel products with improved properties by effective addition of TiO<sub>2</sub>. *Veitsch-Radex Rundschau*, 1995, No: 1, 563-564.
- [12] Ceylantekin, R. ve Aksel, C., *Zirkon İlavesiyle Model MgO-Spinel Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi ve Mikroyapısal Karakterizasyonu*, Proceedings of the VI. Ceramic Congress with International Participation, **23**, Sayfa 199-204, Sakarya, Turkey, 2006.
- [13] Dal Maschio, R., Fabbri, B. and Fiori, C., *Industrial Applications of Refractories Containing Magnesium Aluminate Spinel*, *Industrial Ceramics*, **8**, (3), Pages 121-126, 1988.
- [14] Tokunaga, K., Kozuka, H., Honda, T. and Tanemura, F., *Further improvements in high temperature strength, coating adherence, and corrosion resistance of magnesia-spinel bricks for rotary cement kiln*, UNITECR 91 Congress, Aachen, Germany, Pages 431-435, 1991.
- [15] Aksel, C., *Magnezyum Oksit ve Farklı Kimyasal Kompozisyonlardaki Magnezyum Aluminat Spinel Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*, *Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji*, Türk Seramik Derneği, **15**, Sayfa 21-25, 2001.
- [16] Aksel, C., *MgO-Spinel Kompozitlerde Tane Boyutu Değişiminin Isıl Şok Davranışlarına Etkisi*, 11<sup>th</sup> International Metallurgy & Materials Congress and Trade Fair, Sayfa 819-826, İstanbul, Turkey, 2002.
- [17] Aksel, C. and Warren, P.D., *Work of Fracture and Fracture Surface Energy of Magnesia-Spinel Composites*, *Composites Science and Technology*, **63** (10), Pages 1433-1440, 2003.
- [18] Uğur, P. ve Aksel, C., *MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özellikleri ve Isıl Performansı*, VII. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi Program ve Özetler Kitabı, Sayfa 101, Afyonkarahisar, Türkiye, 26 – 28 Kasım 2008.

- [19] Rigby, G.R., *The Effect of Expansion Mismatch on the Mechanical Properties of Ceramic Materials*, Trans. Indian Cer. Soc., **31** (1), Pages 18-30, 1972.
- [20] Refractories Handbook, The technical association of refractories, Japan, 1998.
- [21] Chesters, J.H., *Refractories: Production and Properties*, England, 1973.
- [22] Routschka, G., *Pocket manual refractory materials: Basics-Structures Properties*, 2nd Edition, Germany, 2004.
- [23] R.M. Evans, “Magnesia-alumina spinel raw materials production and preparation”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** (4), pp. 59-63 (1993).
- [24] Aksel, C., “Thermal shock behaviour and mechanical properties of magnesia-spinel composites”, *PhD Thesis*, University of Leeds, 1998.
- [25] W. Tabbert and H-J. Klischat, “Magnesia spinel bricks for the cement industry”, Beijing China Symposium, pp. 424-430 (1992).
- [26] Shubin, V.I., “Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns”, *Refractories and Industrial Ceramics*, **42**(9), No: (3-4), pp 130-136,( 9), (2001).
- [27] D.R. Wilson, R.M. Evans, I. Wadsworth and J. Cawley, “Properties and applications of sintered magnesia alumina spinels”, *UNITECR '93 CONGRESS*, Sao Paulo, Brazil, pp. 749-760 (1993).
- [28] Ghosh, A., Sarkar, R., Mukherjee, B., Das, S. K., Effect of Spinel Content on the Properties of Magnesia-Spinel Composite Refractory, *J. Ceram. Soc.*, **24** (2004), pp. 2079-85.
- [29] Aldrich., *Handbook of fine Chemicals*, 2007-2008.
- [30] C. Fredericci., P.S. Pizani., M.R. Morelli., “Crystallization of blast furnace slag glass melted in SnO<sub>2</sub> crucible” Brazil, 2007.

- [31] Griffith, A.A., "*The theory of rupture*", Proceedings of the First International Congress for Applied Mechanics, 55-63, 1924.
- [32] Davidge, R.W., Mechanical behavior of ceramics, Cambridge University Pres, 1979.
- [33] Morrell, R., Handbook of properties of technical and engineering ceramics, Part 1, London, Her Majesty's Stationary Office, 1985.
- [34] Larson, D.R., Coppola, J.A., and Hasselman, D.P.H., "Fracture toughness and spalling behaviour of high-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractories", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (10), pp.417-421, 1974.
- [35] 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.
- [36] Evans, A.G., "Energies for crack propagation in polycrystalline MgO", *Philos Mag.*, **22**, pp. 841-852, 1970.
- [37] Davidge, R.W., "The texture of special ceramics with particular reference to mechanical properties", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, No:20, pp. 364-378, 1972.
- [38] 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.
- [39] Swain, M.V., "R-curve behaviour and thermal shock resistance of ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (3), pp.621-628, 1990.
- [40] Aksel, C., Warren, P.D., "Work of fracture and fracture surface energy of

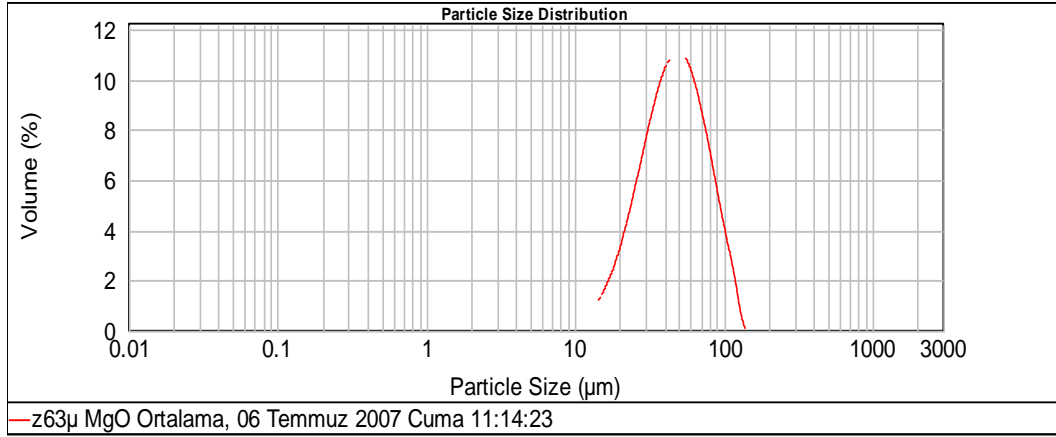
magnesia-spinel composites”, *Composite Science and Technology*, **63** (1433-1440), 2003.

- [41] Davidge, R.W., and Tapin, G., “Thermal shock and fracture in ceramics”, *J. Brit. Ceram. Soc.*, **66** pp. 405-422, 1967.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] Chaklader, A.C.D., and Bradley, F., “Thermal shock resistance parameters and their application to refractories”, *Unitecr 89*, pp. 1225-1236, 1989.
- [45] Aksel, C., F. L. Riley ve F. Konieczny, “The Corrosion Resistance of Alumina-Mullite-Zircon Refractories in Molten Glass,” *Euro Ceramics VIII - Key Engineering Materials*, **264-268**, 1803-1806 (2004).
- [46] “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).
- [47] Mendelson, M. I., Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, pp. 443-446, (1969).
- [48] “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”, Kod: C1161-02c(2008)e1.

- [49] “*Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*”, Kod: D790-07e1.
- [50] “*Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*”, Kod: C1421-01b, 2007.
- [51] “*Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*”, Kod: D5045-99 e1, 2007.
- [52] Griffith, A.A. “The phenomena of rupture and flow in solids”, *Philos. Trans. R. Soc. London* , **A221**, pp. 163-198 (1920).
- [53] Davidge, R.W., And Tapin, G., “The effective surface energy of brittle materials”, *Journal of Material Science*, 3, pp. 165-173, 1967.
- [54] Hasselman, D.P.H., “Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49** (12), pp. 1033-1037, 1970.
- [55] Burnet S.J., *Properties of Refractory Materials*, Engineering Division, Atomic Energy Research Establishment, 1969.
- [56] Gladysz G.M., Chawla K.K., ‘Coefficients of Thermal Expansion of Some Laminated Ceramic Composites’, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32**, 2001, syf 173-178.
- [57] Reed, J. S., *Principles of Ceramic Processing*, Wiley-Interscience Publication, 1994.

**EKLER**

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	1.096	0.00	1.096	0.14	11.482	0.69	120.226	0.60	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.12	13.183	1.03	138.038	0.00	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.11	15.136	1.58	158.489	0.00	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.10	17.378	2.40	181.970	0.00	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.10	19.953	3.47	208.930	0.00	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.10	22.909	4.79	239.883	0.00	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.12	26.303	6.22	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.15	30.200	7.66	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.18	34.674	8.88	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.23	39.811	9.72	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.08	4.365	0.27	45.709	10.02	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.11	5.012	0.31	52.481	9.69	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.14	5.754	0.35	60.256	8.77	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.15	6.607	0.37	69.183	7.37	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.16	7.586	0.39	79.433	5.70	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.16	8.710	0.42	91.201	4.00	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.15	10.000	0.50	104.713	2.48	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			



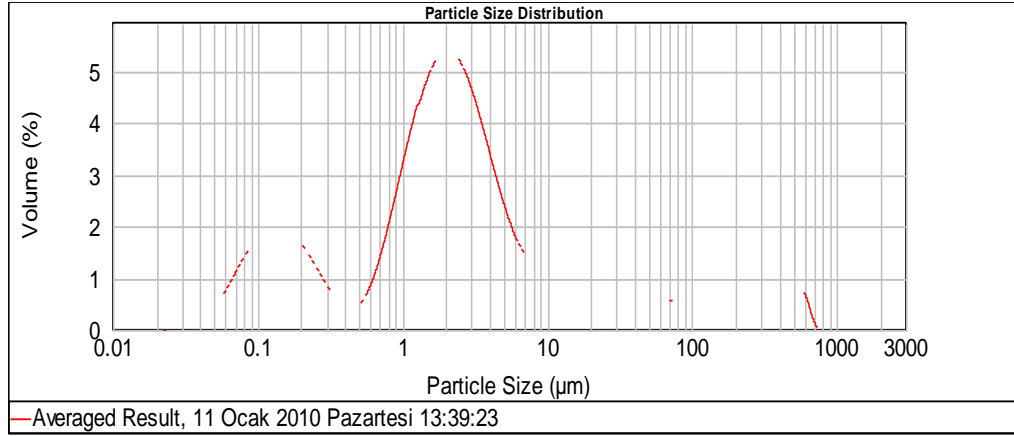
d (0,1): 19,357      d(0,5): 44,856      d(0,90): 84,547

Spesifik yüzey alanı: 0,0797 m<sup>3</sup>/g

**Ek 1.** MgO (< 63 µm) tozunun tane boyut dağılımı



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	1.73	1.096	3.58	11.482	1.20	120.226	0.24	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	1.79	1.259	4.12	13.183	1.25	138.038	0.13	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	1.77	1.445	4.54	15.136	1.27	158.489	0.09	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	1.68	1.660	4.79	17.378	1.24	181.970	0.12	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	1.52	1.905	4.86	19.953	1.16	208.930	0.20	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	1.31	2.188	4.76	22.909	1.05	239.883	0.35	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	1.06	2.512	4.48	26.303	0.92	275.423	0.53	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.80	2.884	4.05	30.200	0.78	316.228	0.72	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.57	3.311	3.53	34.674	0.67	363.078	0.86	3801.894	0.00
0.035	0.04	0.363	0.42	3.802	2.97	39.811	0.58	416.869	0.91	4365.158	0.00
0.040	0.24	0.417	0.37	4.365	2.42	45.709	0.53	478.630	0.82	5011.872	0.00
0.046	0.40	0.479	0.46	5.012	1.94	52.481	0.50	549.541	0.65	5754.399	0.00
0.052	0.40	0.550	0.72	5.754	1.55	60.256	0.50	630.957	0.21	6606.934	0.00
0.060	0.60	0.631	1.12	6.607	1.29	69.183	0.51	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.84	0.724	1.67	7.586	1.15	79.433	0.49	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	1.13	0.832	2.29	8.710	1.11	91.201	0.44	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	1.39	0.955	2.95	10.000	1.14	104.713	0.35	1096.478	0.00		
0.105	1.59	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		



d (0,1): 0,141      d(0,5): 2,165      d(0,90):      37,475

Spesifik yüzey alanı: 2,15 m<sup>3</sup>/g

**Ek 2.** SnO<sub>2</sub> tozunun tane boyut dağılımı

<b>Sinterleme Öncesi</b>					
<b>Kompozisyonlar</b>	<b>Genişlik</b>	<b>Kalınlık</b>	<b>Boy</b>	<b>Kütle</b>	<b>Yoğunluk</b>
<b>MgO</b>					
1	8,47	7,47	60,31	10,53	2,76
2	8,62	7,54	60,53	10,87	2,76
3	8,68	7,55	60,26	10,41	2,64
<b>M-%30S</b>					
1	8,52	7,25	60,55	10,23	2,74
2	8,41	7,15	60,41	9,93	2,73
3	8,43	7,15	60,42	9,67	2,66
<b>M-%30S-%5SnO<sub>2</sub></b>					
1	8,61	7,92	60,40	11,38	2,76
2	8,85	7,93	60,72	11,63	2,73
3	8,55	8,00	60,49	11,50	2,78
<b>M-%30S-%10SnO<sub>2</sub></b>					
1	9,23	8,42	60,34	13,57	2,89
2	9,27	8,65	60,32	14,02	2,90
3	9,37	8,46	60,82	13,89	2,88
<b>M-%30S-%20SnO<sub>2</sub></b>					
1	8,57	8,48	60,32	12,88	2,94
2	8,86	8,58	60,64	13,61	2,95
3	8,70	8,57	60,62	13,57	3,00
<b>M-%30S-%30SnO<sub>2</sub></b>					
1	8,91	60,29	8,69	14,25	3,05
2	8,80	60,80	8,40	14,47	3,22
3	9,14	60,62	8,80	15,00	3,08

(a)

<b>Sinterleme Sonrası</b>					
<b>Kompozisyonlar</b>	<b>Genişlik</b>	<b>Kalınlık</b>	<b>Boy</b>	<b>Kütle</b>	<b>Yoğunluk</b>
<b>MgO</b>					
1	8,26	7,45	58,91	9,74	2,90
2	8,41	7,43	59,05	10,07	2,95
3	8,25	7,42	58,85	9,61	2,89
<b>M-%30S</b>					
1	8,33	7,11	59,56	9,66	2,90
2	8,24	7,04	59,45	9,37	2,88
3	8,38	6,97	59,27	9,16	2,79
<b>M-%30S-%5SnO<sub>2</sub></b>					
1	8,40	7,81	59,95	10,56	2,89
2	8,49	7,82	60,05	10,80	2,92
3	8,38	7,81	60,03	10,69	2,93
<b>M-%30S-%10SnO<sub>2</sub></b>					
1	9,22	8,49	60,37	12,77	2,87
2	9,21	8,57	60,48	13,21	2,94
3	9,22	8,44	60,52	13,09	2,95
<b>M-%30S-%20SnO<sub>2</sub></b>					
1	8,63	8,51	60,82	11,98	2,88
2	8,77	8,73	60,96	12,74	2,92
3	8,68	8,59	61,02	12,67	2,98
<b>M-%30S-%30SnO<sub>2</sub></b>					
1	8,88	8,60	61,05	13,27	3,06
2	8,89	8,51	61,12	13,48	3,13
3	9,02	8,79	61,06	13,95	3,10

(b)

**Ek 3.** MgO, MgO-spinel ve MgO-%30-SnO<sub>2</sub> kompozisyonlarına sahip refrakter numunelerin **a)** sinterleme öncesi ve **b)** sinterleme sonrasında elde edilen boyut, kütle ve yoğunluk değerleri