

**Refrakter Malzemeler İçin
İnovatif Spinellerin Üretilmesi ve
Refrakter Tuğla Özelliklerinin Geliştirilmesi**

Özkan KURUKAVAK
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos 2015

**Bu tez alışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1201F010**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özkan KURUKAVAK'ın “**Refrakter Malzemeler İçin İnovatif Spinellerin Üretilmesi ve Refrakter Tuğla Özelliklerinin Geliştirilmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 22.05.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. M.Ersan PÜTÜN
Üye	:Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN
Üye	:Prof. Dr. İskender IŞIK
Üye	:Prof. Dr. Alpagut KARA
Üye	:Doç. Dr. Funda ATEŞ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

Refrakter Malzemeler İçin İnovatif Spinellerin Üretilmesi ve Refrakter Tuğla Özelliklerinin Geliştirilmesi

Özkan KURUKAVAK

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Ersan PÜTÜN

2015, 162 sayfa

Bu tezde, MgO esaslı kompozit refrakter malzemelerde elastikleştirici olarak kullanılan $MgAl_2O_4$ spinel malzemesinin yerine korozyon direnci daha yüksek yeni nesil spinel sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha düşük sinterleme sıcaklığında $3,45 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğa sahip MAT 5 kodlu spinel elde edilmiştir. Sentezlenen yeni nesil spinel malzemelerin yoğunluk, mukavemet elastik modül ve sertlik değerleri ölçülmüştür. MAT 0, MAT 5, MAT 10 ve MAT 100 kodlu spinel malzemeler ağırlıkça %5, %10 %15, %20 ve %25 oranlarında MgO içerisine ilave edilerek üretilen numunelerin fiziksel özellikleri, mekaniksel özellikleri ve ısıl şok davranışları incelenmiştir. MAT 5 kodlu spinelin kullanıldığı ve kütlece %15 oranında MgO içerisine katkı edildiği kompozit malzemedeki en yüksek iş enerjisi değerine ulaşılmıştır, bu değer spinel katkısı içermeyen MgO'ye göre 3,5 kat daha fazladır. Yüksek sıcaklıkta iyi refrakterlik özelliklerine ve düşük üretim maliyetine sahip MAT 0, MAT 5 ve MAT 10 spinel malzemeleri endüstriyel boyutta sentezlenmiştir. MAT 5 ve MAT 10 kodlu spinel malzemelerinin korozyon direncinin $MgAl_2O_4$ spinel malzemesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İthal edilen $MgAl_2O_4$ spinel malzemesi ile MAT 0, MAT 5 ve MAT 10 kodlu ürünler kullanılarak endüstriyel boyutta refrakter tuğlalar üretilmiştir. Bu tuğlaların fiziksel özellikleri, mekaniksel özellikleri, ısıl şok ve korozyon davranışları incelenerek kıyaslamalar yapılmıştır. MAT 5 kodlu spinel, ithal edilen spinel malzemesi ile benzer, hatta bazı durumlarda daha üstün özellikler göstermektedir. MAT 5 ve MAT 10 kodlu spinel malzemesi kullanılarak üretilen tuğlaların korozyon direncinde iyileşme sağlanmıştır.

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

ABSTRACT

PhD Dissertation

Production of Innovative Spinel for Refractory Materials and Improvement of Refractory Brick Properties

Özkan KURUKAVAK

**Anadolu University
Graduate School of Science
Ceramic Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. M. Ersan PÜTÜN

2015, 162 pages

In this thesis, innovative spinel materials have been synthesized with the aim of using as an elastifier in MgO based composite refractory materials. These innovative spinel materials exhibit higher corrosion resistance than MgAl₂O₄ spinel. MAT 5 coded spinel, which has 3.45 gr/cm³ density, was produced at lower sintering temperature. Density, strength, modulus of elasticity and hardness of the innovative spinel materials were determined. Physical properties, mechanical properties and thermal shock behavior of different compositions obtained from the additions of 5, 10, 15, 20 and 25 percent by weight (wt %) of MAT 0, MAT 5, MAT 10 and MAT 100 coded spinel materials into the MgO refractories, have been examined. The highest work of fracture was achieved by addition of 15 % (wt.) MAT 5 coded innovative spinel, this value is more than 3,5 times according to pure MgO. MAT 0, MAT 5 and MAT 10 coded spinel materials, which have good refractory properties under high temperatures and low production cost, was produced on industrial scale. MAT 5 and MAT 10 coded spinels have higher corrosion resistance than MgAl₂O₄ spinel. Refractory bricks were produced by using four different spinel materials, including imported MgAl₂O₄, MAT 0, MAT 5 and MAT 10 on industrial scale. Physical properties, mechanical properties, thermal shock and corrosion behaviors have been examined. MAT 5 coded spinel has shown similar properties to the imported spinel material, and even shows superior properties in some cases. Bricks, which were produced by using MAT 5 and MAT 10 coded spinel materials showed higher corrosion resistance than others.

Keywords: Refractory, MgO, Spinel, Innovative spinel, Mechanical Properties,
Thermal Stress / Shock Parameters, Corrosion

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım süresince desteğini, ilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen, eğitimim süresince bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Tez çalışmalarımın yönlendirilmesi ve değerlendirilmesinde bana yol gösterici olan, çalışmalarım ile ilgilenip destek veren değerli hocam Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN'e,

Kıymetli katkılarıyla beni yönlendiren ve tecrübelerinden istifade ettiğim değerli hocam Doç. Dr. Funda ATEŞ'e ve Dr. Beyhan ÖZDEMİR'e

Bilgi birikimini benden esirgemeyen Nuri SARIOĞLU'na, dostlukları ve yardımları için Murat KILIÇ, Baran TARHAN, Hasan SARI, Nazım KUNDURACI ve Tuna AYDIN'a,

Çalışmamın karakterizasyon aşamalarında bana yardımcı olan Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Bu projeyi; Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Endüstriyel Doktora Projesi kapsamında maddi olarak destekleyen Türkiye Seramik Federasyonu'na, KÜMAŞ Manyezit Sanayi A.Ş. Yönetimi'ne ve çalışanlarına,

Hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özkan KURUKAVAK

Ağustos 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. REFRAKTER MALZEMELER	4
2.1. Refrakter Malzeme Türleri.....	4
2.1.1. Asidik refrakterler	5
2.1.2. Nötr Refrakterler	7
2.1.3. Bazik Refrakterler	8
3. ÇİMENTO DÖNER FIRINLARI	10
3.1. Çimento Döner Fırınının Yapısı.....	10
3.2. Klinker Üretim Reaksiyonları	11
3.2.1. Dehidrasyon, kalsinasyon ve sinterleme aşamaları.....	12
3.2.2. Klinkerleşmede katı hal reaksiyonları.....	12
3.2.3. Klinker katı eriğinin oluşumu	13
3.3. Döner Fırının Refrakter Örgüsü	15
3.4. Refrakter Örgüdeki Hasarlar	18
3.4.1. Kimyasal aşınmalar	18
3.4.2. Isısal aşındırmalar	19
3.4.3. Mekanik aşındırmalar.....	21
3.5. Çimento Döner Fırınındaki Sorunlar.....	22

4. SPİNEL BİLEŞİKLERİ ve İNOVATİF SPİNELLER	25
4.1. MgAl ₂ O ₄ Spinelinin Üretim Yöntemleri.....	27
4.1.1. Katı hal sentezleme süreci.....	27
4.1.2. MgAl ₂ O ₄ (MA) üretimine ait literatürde mevcut çalışmalar.....	29
4.1.3. İnovatif spineller	32
5. ÇİMENTO DÖNER FIRINLARI İÇİN ÜRETİLEN MANYEZİT – SPİNEL REFRAKTERLER	37
5.1. Çimento Döner Fırınlarında Spinel Refrakterler.....	37
5.2. MgO-Spinel Refrakterlerle İlgili Bilimsel Çalışmalar	37
6. MEKANİK ÖZELLİKLER, ISIL ŞOK ve KOROZYON	44
6.1. Gevrek Katıların Mukavemeti.....	44
6.2. Elastik Modül.....	44
6.3. Kırılma Tokluğu.....	45
6.4. İş Enerjisi	45
6.5. Kırılma Yüzey Enerjisi	46
6.6. Isıl Genleşme Uyumsuzluğunun Etkisi.....	47
6.7. Isıl Şok	49
6.7.1. Isıl şok parametreleri	51
6.7.2. Isıl gerilim direnç parametreleri	51
6.7.3. Isıl şok hasar direnci parametreleri	54
7. ARAŞTIRMA PLANI ve UYGULANAN YÖNTEMLER	56
7.1. Araştırma Planı.....	56
7.2. Yoğunluk ve Açık Gözenek Ölçümleri.....	60
7.3. Kristalografik Yapı Tayini	61
7.4. Mekanik ve Termal Şok Özelliklerin Belirlenmesi.....	61
7.4.1. Mukavemet.....	61
7.4.2. Elastik Modül	62
7.4.3. Kırılma tokluğu	62

7.4.4. Kırılma yüzey enerjisi	63
7.4.5. Kritik Hata Boyutu	64
7.4.6. İş enerjisi	64
7.4.7. γ_{wof} / γ_s Oranları	65
7.4.8. R ısı şok parametresi	67
7.4.9. R''' ısı şok parametresi	67
7.4.10. R'''' ısı şok parametresi.....	68
7.4.11. R _{st} ısı şok parametresi	68
7.5. Korozyon Testleri.....	69
7.5.1. Korozyon Testi	69
7.5.1. Cüruf etkileşimi.....	70
8. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	71
8.1. MgAl ₂ O ₄ Spinel Sentezi	71
8.1.1. Hammaddelerin karakterizasyonu	71
8.1.2. Sinterleme sıcaklığının MgAl ₂ O ₄ spinel yoğunluğuna etkisi	73
8.1.3. Sinterleme Süresinin ve Katkı Miktarının MgAl ₂ O ₄ Spinel yoğunluğuna Etkisi	73
8.2. İnovatif Spinel Sentezi	80
8.2.1. Hammadde karakterizasyonu	80
8.2.2. Sentezlenen inovatif spinellerin x ışınları difraksiyonu analizi	80
8.2.3. Yoğunluk	85
8.2.4. Mukavemet	90
8.2.5. Elastik Modül	90
8.2.6. Sertlik	93
8.3. Isı Mikroskobu İle Cüruf Etkileşim Testi	93
8.4. İşletme Koşullarında Üretilen İnovatif Spinellerin Korozyon Test Sonuçları.....	95
8.5. MgO-Spinel Kompozit Malzemelerin Özelliklerinin Belirlenmesi	104
8.5.1. Yoğunluk ve görünür porozite	104
8.5.2. Mukavemet	105
8.5.3. Elastik Modül	106

8.5.4. Kırılma tokluğu	107
8.5.5. Kırılma yüzey enerjisi	108
8.5.6. Kritik hata boyutu.....	113
8.5.7. İş Enerjisi.....	114
8.5.8. $\gamma_{\text{WOF}} / \gamma_s$	115
8.5.9. R parametresi.....	116
8.5.10. R''' parametresi.....	117
8.5.11. R'''' parametresi	118
8.5.12. R st parametresi.....	119
8.6. Fabrika Denemeleri	120
8.6.1. Hammadde karakterizasyonu	120
8.6.2. Kimyasal analiz sonuçları	123
8.6.3. Fiziksel analiz sonuçları	124
8.6.4. Üç nokta eğme mukavemeti.....	126
8.6.5. Elastik Modül	127
8.6.6. Kırılma tokluğu	127
8.6.7. Kırılma yüzey enerjisi	128
8.6.8. Kritik hata boyutu.....	133
8.6.9. İş enerjisi	134
8.6.10. $\gamma_{\text{WOF}} / \gamma_s$	135
8.6.11. R parametresi.....	135
8.6.12. R''' parametresi.....	137
8.6.13. R'''' parametresi	137
8.6.14. R _{st} ısıl şok parametresi	138
8.6.15. Korozyon testi	139
9. GENEL SONUÇLAR	150
9.1. MgAl ₂ O ₄ Spinel Sentezi	150
9.2. İnovatif Spinel Sentezi	151
9.3. MgO-Spinel Kompozit Malzemelerin Özelliklerinin Belirlenmesi.....	152
9.4. Fabrika Denemeleri	153

10. ÖNERİLER	154
KAYNAKLAR	155

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Çimento döner fırını klinker üretim sistemi.....	10
3.2. Çimento üretimi akış şeması	11
3.3. Klinker oluşumu sırasında oluşan fazlar ve oluşum sıcaklıkları.....	14
3.4. Çimento döner fırının maruz kaldığı etkilerin şematik gösterimi	16
4.1. $MgAl_2O_4$ Spinelin kristal yapısı.....	25
4.2. Spinel yapıdaki sırasıyla oktahedral ve tetrahedral boşluklar	26
4.3. $MgO-Al_2O_3$ faz diyagramı	26
4.4. Wagner mekanizması uyarınca katyon ve elektron hareketleri	28
4.5. $MgO - Al_2O_3$ spinel oluşumu	29
4.6. Sol-Jel metoduyla hazırlanan ve 873 ve 1473 K'de tavlanan Mg_2TiO_4 (Quandilit) XRD deseni	33
4.7. $MgO - TiO_2$ faz diyagramı	34
4.8. $MgAl_2O_4-Mg_2TiO_4$ sisteminin faz diyagramı	35
6.1. (a) $\alpha_p > \alpha_m$ ve (b) $\alpha_p < \alpha_m$ için partikül çevresinde oluşan gerilim dağılımı ve çatlaklar.....	48
6.2. Değişik Biot modülü değerleri için gerilim indirgeme faktörü (A)-boyutsal olmayan zaman grafiği	50
7.1. $MgO-Al_2O_3-TiO_2$ faz diyagramı.....	57
7.2. SENB için numune konfigürasyonu	63
7.3. Çentik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı.....	65
8.1. MgO XRD deseni.....	71
8.2. Alümina XRD deseni	72
8.3. TiO_2 XRD deseni	72
8.4. Sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk ve porozite değeri değişimi	73
8.5. $AlCl_3$ katkısının $MgAl_2O_4$ yoğunluk değerine etkisi	74

8.6. AlCl_3 katkısının MgAl_2O_4 görünür porozite değerine etkisi.....	75
8.7. Katkı içermeyen MgAl_2O_4 spinel malzemenin 1600 °C sıcaklıkta 2h süre sinterleme sonrası a)250 ve b)1000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü.....	76
8.8. %0,3 AlCl_3 ilave edilmiş MgAl_2O_4 spinel malzemenin 1600 °C sıcaklıkta 5h süre sinterleme sonrası a)250 ve b)1000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü.....	77
8.9. Katkı içermeyen MgAl_2O_4 spinel malzemenin 1600 °C sıcaklıkta 2h süre sinterleme sonrası a)genel görünümü b)genel EDX analizi.....	78
8.10. %0,3 AlCl_3 ilave edilmiş MgAl_2O_4 spinel malzemenin 1600 °C sıcaklıkta 5h süre sinterleme sonrası a)genel görünümü b)genel EDX analizi	79
8.11. İnovatif spinellerin XRD analiz sonuçları.....	81
8.12. MgAl_2O_4 (MAT 0) X ışınları deseni	82
8.13. Mg_2TiO_4 (MAT 100) X ışınları deseni.....	82
8.14. İnovatif spinellerin birim hücre sabitlerinde meydana gelen değişim	84
8.15. İnovatif spinellerin düzlemler arası mesafe değerlerinde meydana gelen değişim	85
8.16. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin yoğunluk değerleri	86
8.17. MgAl_2O_4 (X=0)spinel malzemenin 5h süre sinterleme sonrası a)1000X ve b)5000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü.....	87
8.18. $\text{Mg}_{1.05}\text{Al}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ (X=0,05)inovatif spinel malzemenin 5h süre sinterleme sonrası a)1000X ve b)5000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü.....	88
8.19. a) MgAl_2O_4 (X=0)spinel malzemenin b) $\text{Mg}_{1.05}\text{Al}_{1.9}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ (X=0,05) inovatif spinel malzemelerin EDX analiz sonuçları	89
8.20. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin mukavemet değerleri	91

8.21. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin elastik modül değerleri	91
8.22. a) $Mg_{1.05}Al_{1.9}Ti_{0.05}O_4$ (X=0,05) spinel malzemenin b) Mg_2TiO_4 (X=1,0) inovatif spinel malzemelerin SEM görüntüleri	92
8.23. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin sertlik değerleri	93
8.24. Spinel altlıklar ile cürufun etkileşimi a) MAT 0 b) MAT 5 c) MAT 10 d) MAT100	94
8.25. Spinel altlıkların cüruf ile etkileşim sonrası görüntüleri a) MAT 0 b) MAT 5 c) MAT 10 d) MAT 100.....	95
8.26. Korozyon testi sonrası numunelerin kesit görünümleri (a:MAT 0, b:MAT 5, c:MAT 10)	96
8.27. MAT 0 spinel malzemesinin korozyon testi sonrası SEM görüntüsü (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)	97
8.28. MAT 0 spinel malzemesinin Çizgi EDX analizi sonucu (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)	98
8.29. MAT 5 spinel malzemesinin korozyon testi sonrası SEM görüntüsü (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)	99
8.30. MAT 5 spinel malzemesinin Çizgi EDX analizi sonucu (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)	100
8.31. MAT 10 spinel malzemesinin korozyon testi sonrası SEM görüntüsü (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)	101
8.32. MAT 10 spinel malzemesinin Çizgi EDX analizi sonucu (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)	103
8.33. MgO-Spinel kompozitlerin yoğunluk değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	104
8.34. MgO-Spinel kompozitlerin görünür porozite katkı miktarına göre değişimi	104
8.35. Spinel içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	105

8.36. Spinel içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	106
8.37. Spinel içerikli kompozisyonların kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	107
8.38. Spinel içerikli kompozisyonların kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	109
8.39. Laboratuvar ortamında hazırlanan MgO numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri.....	109
8.40. Laboratuvar ortamında hazırlanan %5 MAT 0 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri.....	110
8.41. Laboratuvar ortamında hazırlanan %5 MAT 5 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri.....	110
8.42. Laboratuvar ortamında hazırlanan %5 MAT 10 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri.....	111
8.43. Laboratuvar ortamında hazırlanan%5 MAT 100 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri.....	111
8.44. Laboratuvar ortamında hazırlanan MAT 5 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri a) %10 oranında katkı edilmiş b) %15 oranında katkı edilmiş.....	112
8.45. Laboratuvar ortamında hazırlanan MAT 10 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri a) %10 oranında katkı edilmiş b) %15 oranında katkı edilmiş.....	112

8.46. Laboratuvar ortamında hazırlanan%25 oranında spinel ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri a) MAT 0 ilaveli b) MAT 5 ilaveli c) MAT 10 ilaveli d) MAT 100 ilaveli	113
8.47. Spinel içerikli kompozisyonların kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	114
8.48. Spinel içerikli kompozisyonların iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	115
8.49. Spinel içerikli kompozisyonların iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	116
8.50. Spinel içerikli kompozisyonların R parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	117
8.51. Spinel içerikli kompozisyonların R''' parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	118
8.52. Spinel içerikli kompozisyonların R'''' parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	119
8.53. Spinel içerikli kompozisyonların R st parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi	120
8.54. Sinter manyezite ait X ışınları deseni.....	121
8.55. Üretimde mevcut kullanılan spinele ait X ışınları deseni	121
8.56. MAT 0 spineline ait X ışınları deseni	122
8.57. MAT 5 spineline ait X ışınları deseni	122
8.58. MAT 10 spineline ait X ışınları deseni	123
8.59. Refrakter tuğlaların porozite değerleri	124
8.60. Refrakter tuğlaların hacim ağırlık değerleri	125
8.61. Refrakter tuğlaların SBM değerleri.....	125
8.62. Refrakter tuğlaların üç nokta eğme mukavemeti değerleri	126
8.63. Refrakter tuğlaların elastik modül değerleri	127

8.64. Refrakter tuğlaların kırılma tokluğu değerleri	128
8.65. Refrakter tuğlaların kırılma yüzey enerjisi değerleri	129
8.66. Fabrika koşullarında üretilen MT 1 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	129
8.67. Fabrika koşullarında üretilen MT 2 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	130
8.68. Fabrika koşullarında üretilen MT 5 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	130
8.69. Fabrika koşullarında üretilen MT 6 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	131
8.70. Fabrika koşullarında üretilen MT 3 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	131
8.71. Fabrika koşullarında üretilen MT 4 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	132
8.72. Fabrika koşullarında üretilen MT 7 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	132
8.73. Fabrika koşullarında üretilen MT 8 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü	133
8.74. Refrakter tuğlaların kritik hata boyutu değerleri.....	134
8.75. Refrakter tuğlaların iş enerjisi değerleri.....	135
8.76. Refrakter tuğlaların γ_{WOF} / γ_s değerleri	136
8.77. Refrakter tuğlaların R parametresi değerleri.....	136
8.78. Refrakter tuğlaların R''' parametresi değerleri.....	137
8.79. Refrakter tuğlaların R'''' parametresi değerleri	138
8.80. Refrakter tuğlaların R _{st} parametresi değerleri	139
8.81. Korozyon testi sonrası numunelerin görüntüsü	141
8.82. Korozyon testi sonrası MT 1 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	142

8.83. Korozyon testi sonrası MT 2 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	143
8.84. Korozyon testi sonrası MT 3 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	144
8.85. Korozyon testi sonrası MT 4 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	145
8.86. Korozyon testi sonrası MT 5 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	146
8.87. Korozyon testi sonrası MT 6 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	147
8.88. Korozyon testi sonrası MT 7 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	148
8.89. Korozyon testi sonrası MT 8 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Refrakter özellik taşıyan bazı malzemelerin erime/bozunma sıcaklıkları	1
3.1. Klinker fazlarının oluşum sıcaklıkları.....	14
3.2. Döner fırının proses bölgeleri	17
7.1. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait kimyasal analiz sonuçları	57
7.2. $Mg_{(1+x)}Ti_xAl_{(2-2x)}O_4$ kimyasal bileşimine göre sentezlenen inovatif spinel reçeteleri.....	58
7.3. Laboratuvar koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler.....	59
7.4. Fabrika koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler	59
7.5. Malzemelerin Elastik Modülü (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) değerleri.....	66
8.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri ve d_{50} değerleri.....	71
8.2. Spinel malzemelerin yumuşama ve ergime sıcaklıkları.....	94
8.3. Çimento endüstrisinde refrakter malzemelere karşı aşırı korozif olan bileşim	95
8.4. Korozyon testi sonrası MAT 0 kodlu spinel malzemesinin a: korozyona uğramamış bölgesi ve b: korozyona uğramış bölgesinin EDX analizi sonucu	97
8.5. Korozyon testi sonrası MAT 5 kodlu spinel malzemesinin a: korozyona uğramamış bölgesi ve b: korozyona uğramış bölgesinin EDX analizi sonucu	99
8.6. Korozyon testi sonrası MAT 10 kodlu spinel malzemesinin a: korozyona uğramamış bölgesi ve b: korozyona uğramış bölgesinin EDX analizi sonucu	101

8.7. Fabrika denemelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları	120
8.8. Fabrika denemelerinde üretilen refrakterlerin kimyasal analiz sonuçları ..	123
8.9. Korozyon testi sonrası MT 1 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokta EDX analizi sonucu.....	142
8.10. Korozyon testi sonrası MT 2 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokta EDX analizi sonucu.....	143
8.11. Korozyon testi sonrası MT 3 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokta EDX analizi sonucu.....	144
8.12. Korozyon testi sonrası MT 4 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu	145
8.13. Korozyon testi sonrası MT 5 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu	146
8.14. Korozyon testi sonrası MT 6 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu	147
8.15. Korozyon testi sonrası MT 7 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu	148
8.16. Korozyon testi sonrası MT 8 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu	149

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Refrakterlik; malzemelerin yüksek sıcaklığa ve bu sıcaklıklarda yabancı katı, sıvı ve gazların fiziksel ve kimyasal etkilerine karşı koyabilme özelliğidir [1]. Bu tanımlamaya göre refrakter bir malzemede bulunması gereken en önemli özellik erime sıcaklığının veya bozunma sıcaklığının yüksek olmasıdır. Refrakter malzeme metal olabileceği gibi seramik karakterdeki oksit bazlı bileşikler, nitrür ve karbürler de refrakter özellikler taşıyabilir. Refrakter tanımına giren bazı malzemelerin erime veya bozunma sıcaklıkları Çizelge 1’de görülmektedir.

Çizelge 1.1. Refrakter özellik taşıyan bazı malzemelerin erime/bozunma sıcaklıkları

Malzeme	Erime/Bozunma Sıcaklığı, °C	Malzeme	Erime/Bozunma Sıcaklığı, °C
Platin	1760	Magnezyum Oksit	2852
Karbon	3642	Alüminyum Oksit	2072
Silisyum Karbür	2730	Silisyum Dioksit	1600
Silisyum Nitrür	1900	Kromit Spinel	2190
Zirkonyum Oksit	2715	Magnezyum Alüminat	2135

Magnezyum oksit (MgO) tabiatta bulunan manyezit cevherinin (MgCO₃) cevher hazırlama yöntemleri kullanılarak zenginleştirilmesi, daha sonra 1800°C gibi yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ve sinterlenmesi ile elde edilir. Bu ürüne sinter manyezit adı verilir. Kromit spineli (Mg,Fe)O.(Cr,Al,Fe)O₃ bileşiminde olup doğal halde bulunur. Buna karşılık magnezyum alüminat spineli (MgO.Al₂O₃) doğada bulunmadığı için bu bileşik sentetik yöntemlerle üretilir. Sinter manyezit kromit veya magnezyum alüminat spineli ile belli oranlarda karıştırılarak kompozit yapıya sahip refrakterler imal edilir. Demir-çelik endüstrisinde, demir dışı izabe ocaklarında ve özellikle çimento döner fırınlarında yaygın şekilde kullanılan bu refrakterler yüksek sıcaklık dayanımının yanı sıra sözü edilen ortamlarda oluşan izabe cüruflarına, klinker sıvılarına ve gazlara karşı kimyasal dirence sahiptirler.

Bu tezin konusu çimento döner fırınlarında refrakter örgünün büyük bir bölümünü oluşturan manyezit-spinel refrakter tuğlaları üretiminde kullanılan Magnezyum Alüminat bileşiği ile ilgilidir. Çimento döner fırınlarındaki klinker

üretiminde atık yakıtların kullanımının artması sonucunda refrakter malzemelerde erken dağılma ve korozyon sorunları artarak ortaya çıkmıştır. Döner fırında klinker sıvısının ve fırında oluşan ergimiş alkali tuzların infiltrasyonu sonucu refrakter örgüde meydana gelen fiziksel ve kimyasal aşınmalar refrakter özelliklerinin geliştirilmesi ile minimize edilebilir. Bu yüzden tuğlanın temel unsurları olan sinter manyezitin ve spinel minerallerinin özellikleri geliştirilmelidir.

Birçok etkenden dolayı refrakter malzemelerin çalışma ömürleri sınırlıdır. Fırın ortamı ile refrakter malzeme arasındaki kimyasal reaksiyonlar, mekaniksel bozunma gibi etkenler buna sebep olmaktadır. Bu nedenler aşağıda tanımlanan enerji verimliliği ve prosesin neden olduğu çevresel etkileri sınırlamaktadırlar[2]:

- Prosesin sıklıkla durdurulması, hem ısı, yakıt ya da elektrik kaybına sebep olmakta hem de refrakter örgüyü olumsuz etkilemektedir.
- Refrakterlerin yenilenmesini gerektiren fırın işletim sorunları enerji ve kaynak tüketimine sebep olmaktadır.
- Düşük refrakter kalitesi refrakter örgünün yenilenmesine sebep olduğundan daha fazla enerji ve hammadde tüketimine yol açmaktadır.
- Aşınmış refrakterlerin bulunduğu çimento döner fırınlarında daha fazla ısı kaybı meydana gelmektedir.
- Isı kayıpları kaplamanın bozulmasını ya da daha az yalıtkan faz oluşumunu artırarak enerji kaybına ve daha fazla yakıt ya da elektrik tüketimin sebebe olmaktadır.

Manyezit – Spinel tuğlalar yapısal tasarım olarak manyezit bir matrisin içine yayılan spinel ve sinter manyezit parçacıklarından meydana gelen kompozit malzeme niteliğini taşır. Kompozitin manyezit bileşeni klinker sıvılarının korozyon etkilerine karşı dirençli olduğu için rezistör olarak isimlendirilir. Spinel bileşeni ise tuğlaya belli ölçülerde elastik deformasyon kabiliyeti kazandırır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, rezistör malzeme özelliklerinin yeterince geliştirilmesine karşılık tuğla performansını artırabilmek için elastikleştirici olarak kullanılan spinel malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacı devam etmektedir. Çünkü bu kısım korozyon direnci bakımından en zayıf bölgedir.

Elastikleştirici malzeme olarak kromit kullanıldığında klinker ile reaksiyona girmesi sonucunda kalsiyum ferrit bileşikleri oluşur ve tuğla yapısının bozunmasına

sebepler olur. $MgAl_2O_4$ kullanıldığında ise klinkerden intikal eden sıvı faz, kalsiyum alüminat ferrit fazlarını oluşturması sebebiyle tuğla aşınmaya uğrar. Mevcut refrakter malzemelerin kimyasal atak, mekaniksel bozunma, sıcaklık sınırlamaları vb. etkilerden dolayı kullanım alanları sınırlıdır. Ayrıca yukarıdaki nedenler çevresel etkilere sebep olduğu gibi enerji kaybı da meydana getirmektedir.

Çimento döner fırınları için üretilen MgO-spinel refrakterlerin geliştirilmesinde birbirinden farklı iki ayrı görüş söz konusudur; ısı şok direnci için optimum spinel miktarının oldukça yüksek olması istenmekte, buna karşın kalsiyum oksit ataklarıyla meydana gelen düşük ergime sıcaklıklı kalsiyum-alüminyum oluşumundan dolayı spinel miktarı minimum olmalıdır. Bundan dolayı spinel miktarının ve tane büyüklüğünün optimizasyonu yapılmalıdır [3].

MgO-spinel refrakterler, özellikle döner çimento fırınlarında yüksek sıcaklıkların ve şiddetli ısı şoklarının olduğu bölgede, diğer refrakterlere göre 1,5 ile 2 kat arası daha uzun ömürlüdürler [4]. Fakat kırılmaya karşı dirençleri nispeten çok düşüktür. MgO-spinel refrakter malzemelerin kırılma tokluğunun düşük olmasından dolayı ilave edilebilecek bazı bileşenlerin (örneğin Zirkon, ZrO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 ,) kırılma tokluğunu arttırabileceği iddia edilmiştir [5,6].

Bu tez çalışmasının amacı; $Mg_2TiO_4 - MgAl_2O_4$ katı çözelti serisi içinde manyezit – spinel refrakter tuğla üretimine elverişli yeni bir spinel malzeme sınıfını geliştirmek ve bu spinelleri refrakter tuğla içerisinde kullanarak, ürünün mekanik özellikleri, ısı şok davranışlarına olan etkisi ve korozyon davranışını incelemek, bunlara etki eden temel parametreleri araştırmaktır. Yüksek sıcaklıkta kullanılan bu malzemelerin servis ömrünün geliştirilmesi hedeflenmektedir.

2. REFRAKTER MALZEMELER

Refrakter malzemeden beklenen temel özellikler şunlardır [7,8]:

- Yüksek sıcaklıklarda bulunduğu fırın atmosferinde biçimini ve rijitliğini korumalı, mekanik etkilere veya fiziksel aşınmalara karşı dirençli olmalıdır.
- Yüksek ısılarda yüklendiği ağırlığı zaman içinde deforme olmadan ve ezilmeden taşınmalıdır.
- Isıl şoklara dayanmalı, ufalanmamalı, çatlayıp dökülmemelidir.
- Devamlı doldurulup boşaltılan ve fırın içinde hareketli olan şarjlardan doğan sürtünmeye ve erozyona karşı dirençli olmalıdır.
- Bulunduğu ortamın kimyasal etkilerine direnç göstermelidir. Ortamdaki korozif kimyasallara karşı dirençli olmalıdır. Pişme ve ergime sırasında oluşan ergimiş metal, cüruf, metal buharları ile SO₂, SO₃, CO, CO₂, su buharı ve klor gibi gazlara ve alkali türü kimyasalların etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır.
- Termal yalıtkanlık veya iletkenlik, gaz geçirgenliği gibi özel istekleri karşılamalıdır.
- Yüksek sıcaklıkta ve ısı değişimlerinde boyut değişmesi hiç olmamalı veya çok az olmalıdır.

2.1. Refrakter Malzeme Türleri

Refrakter malzemeler asidik, bazik ve nötr refrakterler olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Asidik refrakterler yüksek miktarda SiO₂ 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 karşı dayanıklıdır [8].

2.1.1. Asidik refrakterler

Silika refrakterler; hammaddeleri olarak genelde her yerde bulunabilen ganister, silika ve kil gibi silisli kayalar dâhil, kuvarsitler (alümina, kalsiyum oksit ve titanyum oksit gibi düşük safsızlık içerikli düşük miktarda kuvars içerir) ve flint kullanılır. Silika tuğlaların SiO₂ içeriği % 93'den fazladır.

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

Yumuşama sıcaklıklarının birkaç derece altına kadar yük altında oldukça dayanıklıdır. Yumuşama sıcaklığının başlama ve bitiş sıcaklıkları arasında sadece 10 °C vardır. Yumuşama noktasına ulaştıklarında aniden çökerler.

Silika tuğlalar yoğun (1,85 g/cm³) ve çok yoğun (1,97 g/cm³) olmak üzere ikiye ayrılır. Süper yoğun tuğlalar düşük poroziteye sahiptir ve tridimit içerikleri yüksektir.

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

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

İlave çekme görülmediğinden ve duvarlar çatlaksız ve gaz geçirgenliği olmayacak şekilde inşa edilmesi gerektiğinden dolayı, kok fırınlarının kamara duvarları da silika tuğladan yapılır. %2-4 kadar Fe₂O₃ ilavesi ile tuğlanın rengi koyulaşır. Siyah silika tuğla olarak tanımlanan bu refrakterler, daha yüksek soğukta basma dayanımına sahiptirler, fakat ateşe dayanımları daha düşüktür. Silika tuğlalar düşük sıcaklıklarda (<600 °C) sıcaklık dalgalanmalarından oldukça etkilenir ve malzemede çatlama olur. Bu durumda tuğlalar fırın astarından dökülür.

Uygulama alanları:

- Kok fırınlarında

- Yüksek fırın sobaları
- Cam ergitme fırınlarında
- Seramik endüstrisinde

Füzyon amorf silika 1200°C'ye kadar mükemmel hacim kararlılığına sahiptir. 1200°C' de kristobalit fazına dönüşerek kristalize olur. Saf kumun ergitilip ani soğutulması ile elde edilen füzyon taneleri çok yüksek saflıkta refrakter elde etmek için sinterlenir. Elde edilen ürün düşük genleşme katsayısı değerine ($0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ve yüksek ısı şok direncine sahiptir.

Füzyon silikanın uygulama alanları;

- Laboratuvar gereçlerinde,
- Çelik fırınları için nozüllerde,
- Kok fırınlarında,
- Ergimiş alüminyum ve bakır üretiminde oluk ağzı ve oluklarda,
- Kimya endüstrisinde kullanılan asidik cihazların astarlarında,
- Cam endüstrisinde kullanılmaktadır.

Şamot tuğlalar; genel olarak kaolinit minerali ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (% 10–45 Al_2O_3) içerirler. Gelişmiş refrakterlik, yük altında mukavemet ve ısı şok direnci ağır uygulama şartları için idealdir ve bu özellik yüksek alümina içerikli killerin kullanılmasıyla elde edilir. Alüminalı şamotların düşük safsızlık ve yüksek alümina içerikleri bunların refrakterlik özelliklerini yükseltir. Alüminalı şamotlar düşük poroziteye sahip olacak şekilde üretildiklerinden yüksek yoğunluklara, yüksek basma mukavemetine ve yüksek ısı şok direncine sahiptirler. Kil ve su ile karıştırılan şamot harmanları preslenerek şekillendirildikten sonra tünel fırında pişirilmektedirler. Pişirme sonunda, kristal suyunun uzaklaşması ile tuğla boyutları küçülür, çekme meydana gelir.

Uygulama alanları;

- Çelik endüstrisinde tav fırınlarının tavanlarında ve ingot hendeklerinin astarlarında,
- Cam tavlama fırınlarında,
- Rejeneratörlerin kafes yapımında,
- Çeliğin dökülmesinde aşınma malzemesi (kanal tuğlası, çarpma seti, yolluk ağzı),

- Kazan tesislerinde ve ev fırınlarında, sobalarda, şöminelerde ucuz malzeme olarak kullanılır,
- Demir-dışı metallerde uygulamaları; bakır reverber fırınlarında ve kurşun cüruf fırınlarında,
- Yüksek fırınlarda, yüksek fırın ısıtma ünitelerinde,
- Çimento fırınlarında, kireç fırınlarında,
- Potalarda ve kok fırınlarında olmak üzere sınıflandırılabilir.

2.1.2. 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:

- 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 üzere kullanılırlar. Bazik ve asit cüruflar birleştikleri noktada bileşimlerinden oluşan sıvı fırın duvarını etkiler, araya yerleştirilen nötr refrakterler bu etkilenmeyi önler.

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

Karbon refrakterler kül miktarı çok düşük olan kok kömürü tozlarının zift ile karıştırılması ile şekillendirilir ve genellikle yüksek fırınlarda kullanılırlar. Grafit, zift ve şamot kullanılarak yapılan grafit refrakterler metal ergitmede kullanılan çeşitli potalarda, yüksek fırınlarda, cüruf ve sıvı metal akıtma kapaklarında kullanılırlar [7,9].

2.1.3. Bazik refrakterler

Bazik refrakter ürünler; MgO, CaO ve Cr₂O₃ içeren tuğlalar ve tozlardır. Çeşitleri, manyezit tuğla, krom-manyezit tuğla, sinter dolomit tuğla (CaO.MgO) ve fosterit tuğla (2MgO.SiO₂) olarak sayılabilir. Bunlar büyük ölçüde metalürjide ve çimento endüstrisinde, özellikle bazik karakterli cüruflara karşı dayanıklı olduklarından kullanılırlar. Oldukça iyi olan ısı yüklenebilirliklerinden dolayı, fırında ergitme gücünü çok arttırmaları.

Kalsiyum oksit (CaO); ergime sıcaklığı 2570°C'dir. Ancak, kalsiyum oksit atmosferde çok çabuk hidratize olur ve hacim artması göstererek parçalanır. Bundan dolayı da, refrakter olarak sınırlı kullanım alanına sahiptir. Buna karşılık CaO ve MgO karışımı, doğada ham dolomit (CaCO₃.MgCO₃) olarak oldukça fazla miktarda mevcuttur ve saf formda ergime sıcaklığı 2300°C olduğundan, uygulamada etkin biçimde kullanılır. Dikey ve yatay döner tambur fırınlarda 1600-1800°C sıcaklıkta sinterlenmesiyle karbonatı uzaklaştırılarak, ham dolomitten sinter dolomit elde edilir [5].

Siemens-Martin fırınlarında ve konvertörlerde sıkıştırma refrakteri olarak kullanılır. Sinter dolomiti depolanabilir hale getirmek ve yavaşça hidratize olmasını sağlamak 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 SiO₂ ilavesi ile CaO, trikalsiyum silikat ya da dikalsiyum silikat olarak bağlanarak (kararlı hale getirilmiş dolomit tuğla), hidratlaşma eğilimi azaltılabilir. Ancak bu durumda, cüruflara karşı dayanım ve ateşe dayanıklılık kısmen düşmektedir.

Magnezyum Oksit (MgO); klasik manyezit tuğlalar, sinter magnezyadan (MgO) mümkün olduğunca yüksek ham özgül ağırlıkta (en az 3,2 g/cm³) üretilir, kırılır, tasnif edilir, tuğla olarak preslenir ve 1600 °C'nin üzerinde pişirilirlir. Fe₂O₃, % 4-7 arasında hammaddede mevcut olabilir ya da sinterleşmeyi kolaylaştırmak amacıyla ayrıca ilave edilir. Bundan dolayı, manyezit tuğlanın rengi kahverengidir. Diğer safsızlıklar, periklas taneleri aralarında bulunur, bunlar çeşit ve miktarlarına bağlı olarak tuğlanın sıcaklık dayanımını önemli ölçüde etkilerler.

Ateşe dayanımı kötüleştiren fazlar, özellikle düşük sıcaklıkta ergiyen silikat montisellit (CaO.MgO.SiO_2) 1500°C 'de ve mervinit (3CaO.MgO.SiO_2) 1577°C 'de ergir [7,8]. Manyezit tuğlalar bu silikat fazları çok az olarak içermesi gerektiğinden, SiO_2 miktarı düşük olmalı veya CaO/SiO_2 oranı 1,8'den yüksek olmalıdır. Böylece safsızlık fazı olarak ateşe dayanıklı kalsiyum silikatlar 2CaO.SiO_2 ($T_M \approx 2130^\circ\text{C}$) ve 3CaO.SiO_2 ($T_M > 2100^\circ\text{C}$) meydana gelebilir.

Manyezit tuğlalar yüksek bir ergime sıcaklık aralığı gösterirler [7,8]. 20 ile 1500°C arasında ısıl genleşme katsayısı $\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olduğundan dolayı, sıcaklık değişimlerine dayanımları düşüktür [8]. Bu durum, uygun tane yapısıyla ya da %8'e kadar Al_2O_3 ilavesiyle iyileştirilebilir. Alüminyum oksit ilavesi ile pişirim sırasında $\sim 7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gibi nispeten düşük genleşme katsayılı spinel ($\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$) oluşur [10].

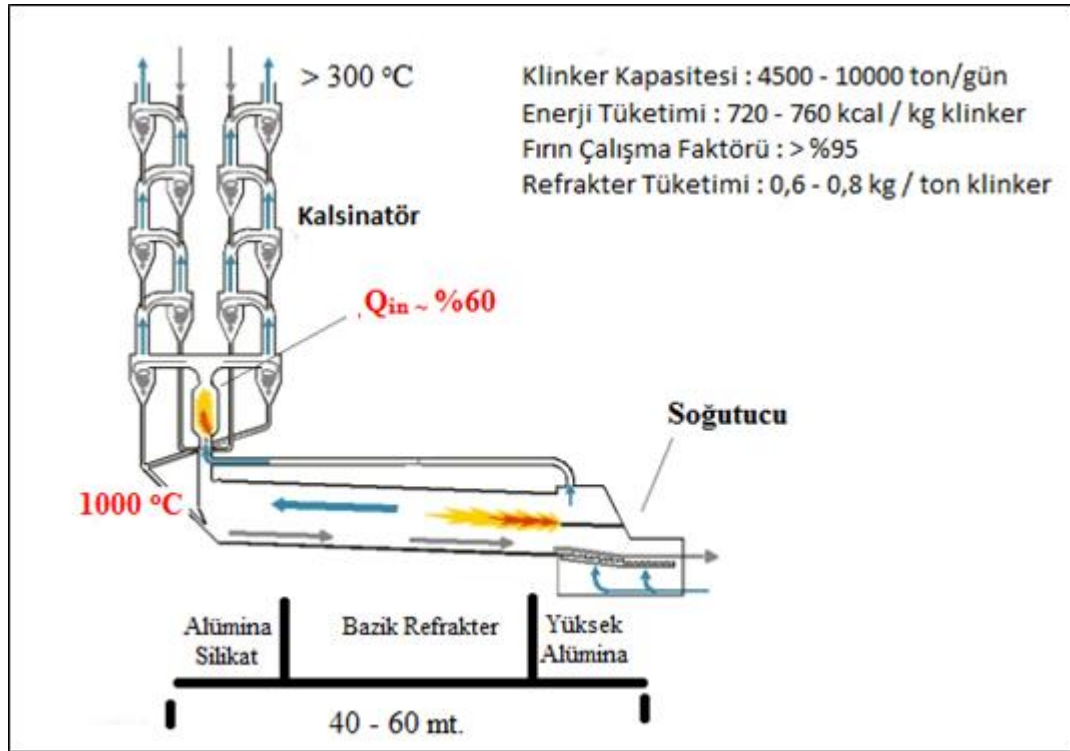
Manyezit tuğlalar demir oksit, bazik cüruf ve alkalilere karşı üstün kimyasal dayanım gösterirler. Önemli miktarda kromit ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$) içeren krom cevheri ilavesiyle, ürünlerin cüruflara karşı dayanımı daha da artar ve bunun yanında, sıcaklık değişimlerine dayanım ve hacim dayanımı iyileşir [5]. Manyezit tuğlaların kullanım alanları [4,5,7]:

- Siemens Martin fırınlarında
- Bazik ark ocaklarında
- Çimento döner fırınlarında [8,11]

3. ÇİMENTO DÖNER FIRINLARI

3.1. Çimento Döner Fırınının Yapısı

Çimento sanayinde ana işlem farinin döner fırında 1450-1500 °C arasında pişirilerek klinkerin elde edilmesidir. Döner fırın belirli aralıklarla galeler üzerine oturmuş ve üzerinde ring dişlisi ile tahrik ünitesinin dönüşünü sağlayan, içi refrakter tuğla ile örülmü, %2-6 arasında eğimli, kalın çelik levhadan yapılmış, istenen kapasiteye göre seçilen değişik çap ve uzunluktaki tüp şeklindeki bir reaktördür [12]. Çimento döner fırın sistemi, siklonlar, döner fırının kendisi ve soğutma bölümü olmak üzere üç ana birimden oluşur. Sistemin siklon ve döner fırın birimlerini gösteren şematik bir görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çimento döner fırını klinker üretim sistemi

3.2. Klinker Üretim Reaksiyonları

Klinker üretimindeki aşamalarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz;

a) Çimento hammaddesi olan kalker, kil (veya marn) hammadde ocağından alınarak kırıcıya gönderilir.

b) Kırıcıdan geçen hammadde stoklanır.

c) Stoktan alınan hammadde değirmene gönderilerek öğütülür. Belli oranlarda kil ve kalker karışımından ibaret öğütülmüş hammadde karışımına “Farin” adı verilir.

d) Farin silolarda depolanır.

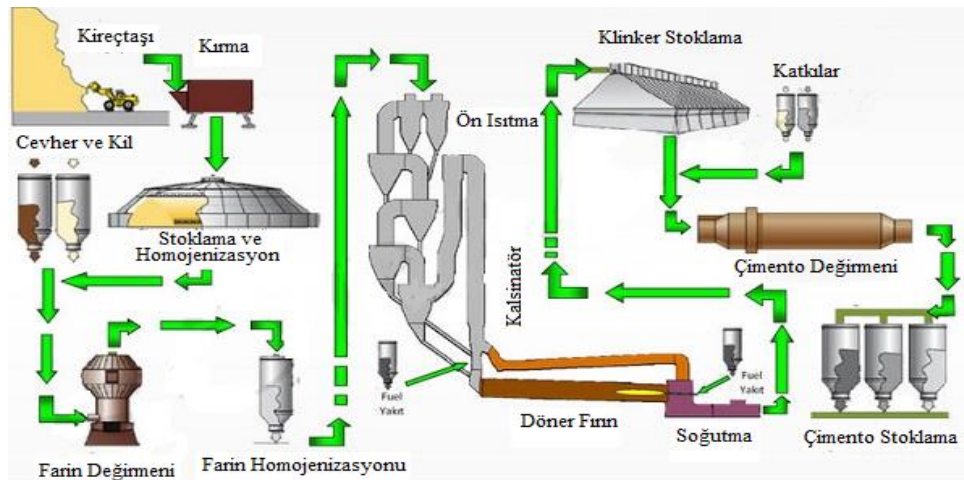
e) Sonra kalsinatörden geçirilir (Killi ve kalkerli hammadde öğütülerek ve kuru bir ortamda, yaklaşık 800–900°C’de ön ısıtıcılarda işlem gördükten sonra döner fırına gelmektedir).

f) Döner fırına verilen Farin 1400°C -1450°C sıcaklıkta pişirilir. Farinin pişmesi sonucunda elde edilen ürüne “Klinker” adı verilir. Döner fırın içerisinde pişirilen hammaddeler, uygulanan sıcaklık etkisiyle, oksitlere ayrışır. Oksitler arasındaki çeşitli karmaşık reaksiyonlar sonucunda klinkerin ana bileşenleri oluşmaktadır.

g) Fırından çıkan klinker soğutuculardan geçirilir.

h) Soğutulan klinker depolanır [13].

Bir çimento fabrikasında çimento üretim akış şeması Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Çimento üretimi akış şeması

3.2.1. Dehidratasyon, kalsinasyon ve sinterleme aşamaları

Killerin dehidratasyonunda 100-400°C arasında kil minerallerine bağlanan su uzaklaşır. Ara tabaka suyu da bu sıcaklıklarda çıkabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda (~400-750°C) hidroksit formda kimyasal bağlı bulunan su molekülleri yapıdan uzaklaşmaktadır.

Killerdeki suyun çıkışı kil mineralinin tipine, safsızlıkların tip ve miktarına, tane boyutuna, kilin kristalizasyon derecesine ve gaz atmosferine bağlıdır.

Ham karışımda ağırlıkça % 75-80 oranında bulunan CaCO₃ teorik olarak 896°C'de;

CaCO₃ → CaO + CO₂ denklemine göre kalsine olur. Verilen sıcaklık saf kalsit için geçerlidir ve safsızlıkların oranı arttıkça, ham karışımda olduğu gibi, termik ayrışma daha düşük sıcaklıklara kayar. Ayrışma pratikte 550-600°C'de başlar. Çünkü CaO ile SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ kimyasal reaksiyona girerek katı hal reaksiyonlarıyla CaO.Al₂O₃(CA), C₁₂A₇, CS ve C₂S fazları oluşur.

Klinker üretim prosesinde magnezyum karbonat ise;

MgCO₃ → MgO + CO₂ denklemine göre yine endotermik ve tersinir olarak ayrışır [14].

3.2.2. Klinkerleşmede katı hal reaksiyonları

Yaklaşık 550-600°C de klinker oluşumunda katı hal reaksiyonları başlar. CaCO₃ ayrışma ürünleri killer ile reaksiyona girerek düşük kireçli bileşikler (CA, C₂S) oluşturur. C₃A ve C₂(A,F) oluşumu yaklaşık olarak 800°C'de başlar [14].

Katı maddeler olan CaO ve SiO₂ arasındaki reaksiyonlar R. Jagitsch tarafından araştırılmıştır. Bu araştırmada iki reaksiyon fazı saptanmıştır [14]:

Yüzey alanı reaksiyonları: Yüksek enerjili Ca partikülleri CaO kafesinden koparak SiO₂ yüzeyine gelirler ve orada reaksiyon tabakası oluşturarak Ca partikülleri geçirmez hale gelir.

Difüzyon reaksiyonları: Burada reaksiyon hızları değil difüzyon hızları önemlidir. CaO ve SiO₂ temas ettiğinde bir reaksiyon bölgesi oluşmaktadır ve CaO, SiO₂'ye doğru yayılmaktadır:

- 1200°C'ye kadar yalnız oksitlerin difüzyonuyla reaksiyonlar gerçekleşir.
- Reaksiyonun yönü ve sırası oksitlerin konsantrasyonundan bağımsızdır.

3.2.3. Klinker katı eriyiğinin oluşumu

Döner fırının klinker çıkışı bölgesinde toz kömür, doğal gaz, fuel oil ve atık yakıt gibi yakıtların yakılması ile oluşturulan alevin çıktığı brülör bulunur. Brülörden çıkan alevin sıcaklığı 1870°C değerine ulaşır. En sıcak bölgede sıcaklığı 1480°C'ye varan kalsine malzeme, kısmen eriyip sıvılaşmaya baslar, ince taneler birbirlerine yapışıp daha büyük boydaki klinker tanelerini oluştururlar.

Klinkerde ilk eriyik faz yaklaşık 1260-1310°C'de oluşmaktadır. Klinker eriyiğinin sıvı oranı sıcaklık arttıkça yükselmekte ve 1450°C'de kimyasal bileşime bağlı olarak yaklaşık ağırlıkça %20-30'a ulaşmaktadır. Ayrıca Silikat Modülü arttıkça eriyik fazın oranı düşer.

Klinkerin ana bileşeni olan C₃S oluşumunu bu sıcaklıklar sağlar. Sinterlemenin başladığı anda C₂S yanında yüksek miktarda bağlı olmayan serbest CaO ortaya çıkar. Eriyik faz ile CaO ve C₂S katı çözeltiye geçer. Buradaki eriyik faz reaksiyon bileşenlerinin difüzyonunu kolaylaştırır ve sonunda C₃S kristal hale gelir. Burada da aşağıdaki reaksiyon geçerlidir:



Klinker eriyiğinin oluşumu endotermik bir reaksiyondur ve klinker soğurken eriyik ısısının büyük bir bölümü tekrar açığa çıkar. Kolay sinterleme için yalnız eriyiğin mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta oluşması değil, aynı zamanda oranının da yeterli büyüklükte olması gerekmektedir. Fırın çıkışında klinker üzerinde soğutma işlemi uygulanmaktadır [14].

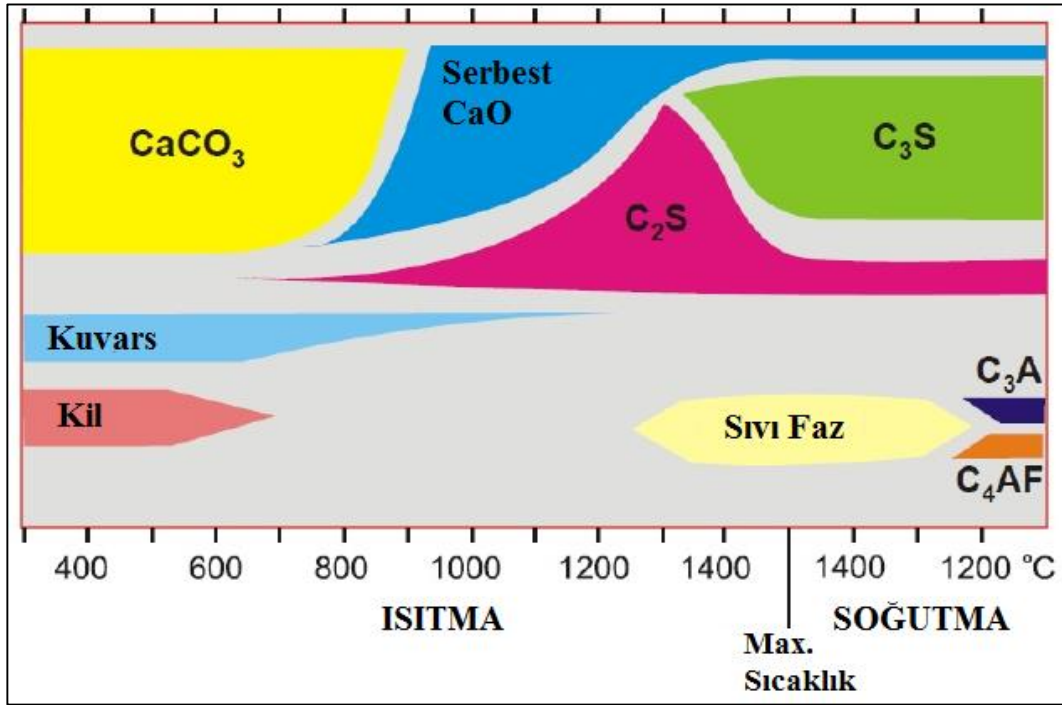
Klinker oluşum reaksiyonları Çizelge 3.1'deki sıcaklık basamaklarında gerçekleşir [14].

Döner fırında çimento hammaddeleri içindeki kireç, silis ve alüminyum arttıkça önce serbest hale gelirler, sonra da kendi aralarında birleşip yeni bileşikler meydana getirirler. Ön ısıtmada ve fırının en üst bölgesinde malzemedeki serbest ve kristal sular buharlaşır, kil ayrışır ve CO₂ kalkerden ayrılmaya baslar. Aşağıya doğru, daha sıcak bölgelerde kalsinasyon tamamlanır, serbest kalan CaO kilden

ayrışan SiO_2 ve Al_2O_3 ile birleşerek kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminatları meydana getirir. Farinden klinkere geçişte çimento hammaddelerinde mineral faz değişimleri Şekil 3.3’de gösterilmiştir [15].

Çizelge 3.1. Klinker fazlarının oluşum sıcaklıkları [14].

Sıcaklık (°C)	Kimyasal Reaksiyonlar
< 200°C	Ham karışımdaki bağlanmamış nem ya da granülasyon için verilen suyun uzaklaşması
200-700°C	Kil minerallerindeki suyun ayrışması, böylece kafes değişimleri ve yüzey aktivitesinin azalması
700-900°C	CaCO_3 'ün kalsinasyonu, ayrışan CaO ile alümina ve demir oksidin kalsiyum alüminat ferrit $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$, C_{12}A_7 ve CaO ile SiO_2 'nin aktif kısmıyla belit oluşumu
900-1350°C	Kalsiyum alüminat ferritlerin eriyik faz durumuna geçişi, belit ve serbest CaO'ın reaksiyonla alit oluşumunun başlaması
>1350°C	Belitin hemen hemen tüm serbest CaO ile reaksiyonu sonucu alitin oluşması
Soğutma	Klinker soğutulurken eriyik kristalleşir ve silikat fazları meta kararlıdır.



Şekil 3.3. Klinker oluşumu sırasında oluşan fazlar ve oluşum sıcaklıkları [15].

Klinker oluşumu sırasında meydana gelen ve Şekil 3.3’de gösterilen faz oluşumlarına ait dönüşüm sıcaklıkları ve reaksiyonları özetleyecek olursak:

650-1050°C sıcaklık aralığında meydana gelen reaksiyonlar:

- $Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O + CaCO_3 \rightarrow CA + 2C_2S + 2H_2O + 5CO_2$
- $Fe_2O_3 + 2CaCO_3 \rightarrow C_2F + 2CO_2$
- $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- $SiO_2 + 2CaCO_3 \rightarrow C_2S + 2CO_2$
- $CaCO_3 \rightarrow C + CO_2$

1250-1450 °C sıcaklık aralığında meydana gelen reaksiyonlar:

- $C_2F + Ca + C \rightarrow C_4AF$
- $CA + 2C \rightarrow C_3A$
- $C_2F + Ca + C \rightarrow C_4AF$
- $C_2S + C \rightarrow C_3S$

3.3. Döner Fırının Refrakter Örgüsü

Döner fırının refrakter örgüsünün işlevleri şöyle açıklanabilir:

- Çelik mantoyu pişme sırasında oluşan yüksek sıcaklıktan ve pişen farinin sıcaklığının etkisinden korur. Aksi takdirde 1450-1500°C’lerde örgüsüz sac manto deforme olur ve delinebilir.

- Refrakter örgü; aşırı ısı kayıplarını önleyerek enerji tasarrufu sağlar ve fırının ısı rejimini korur. Radyasyon ve ısı iletimi nedeniyle döner fırın gövdesinden yayılacak ısı kayıplarını azaltır.

- Döner fırının içinde bulunan sıcak gazlar refrakter örgüyü ısıtır. Bu ısı enerjisinin bir kısmı pişen hammaddeye iletilerek farinin pişmesine yardımcı olur [12].

Döner fırın kaplama tuğlalarının performansını etkileyen faktörler üç ana grupta toplanabilir [16]:

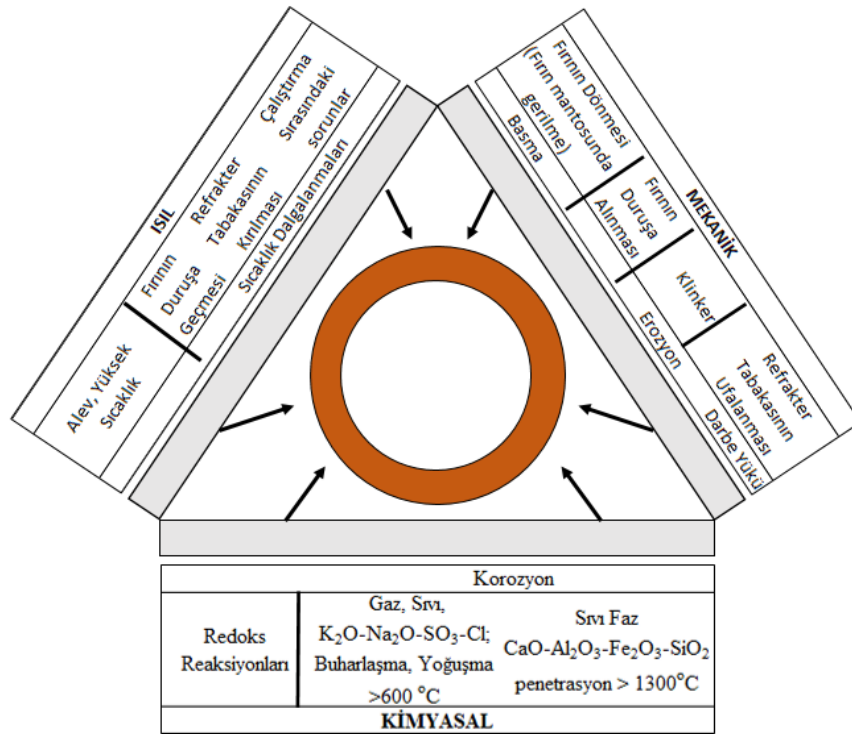
Kalsine edilen malzeme: Toz veya granül şekilde fırına beslenir.

Alev: Döner fırın tuğlalarının ısınma rejimini, oluşan gazların ve refrakteri etkileyen yakıt külünün kompozisyonunu belirler.

Fırın mantosu: Refrakter örgüye destek olur ve dönme sırasında oluşan düzensiz gerilimlere dayanıklıdır.

Çimento döner fırınları; kalsinasyon bölgesi, üst geçiş bölgesi, sinterleme bölgesi ve alt geçiş bölgesi olmak üzere 4 bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler Çizelge 3.2’de gösterilmektedir. Çimento döner fırınının maruz kaldığı fiziksel, kimyasal ve mekanik etkilerin şematik gösterimi Şekil 3.4’de bulunmaktadır.

Fırının farklı bölgelerinde bulunan tuğlaların servis ömürleri de farklıdır. Bu sebeple her bir bölgede kullanılan refrakter, o bölgenin şartlarını karşılamalıdır. En zorlu şartların olduğu bölge Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi sıcak bölgedir. Sıcaklığın, kalsine malzeme ile etkileşiminin, kabuk oluşumunun ve sıcaklık dalgalanmalarının en yüksek olduğu bu bölgede, aşınma da en yüksektir. Bu sebeple tüm fırının bakıma alınma zamanı sıcak bölgeye göre ayarlanır. Yani fırının çalışma süresi sıcak bölgenin servis ömrüne bağlıdır. Kural olarak, sıcak bölgenin bakım onarım işleriyle birlikte diğer bölgeler de bakıma alınır. Sıcak bölge çalışma haznesindeki sıcaklık maksimum olduğu ve bu bölgedeki kaplama tuğlaların ısıl iletkenliği nispeten yüksek olduğu için fırın mantosunun sıcaklıktan en fazla etkilenen bölgesi de burasıdır [16].



Şekil 3.4. Çimento döner fırının maruz kaldığı etkilerin şematik gösterimi [16]

Çizelge 3.2. Döner fırının proses bölgeleri [16]

Bölge	İlgili Bölgeye Giriş ve Çıkış Sıcaklıkları				Kalsine Edilen Malzemedeki Fizikokimyasal Proses	Kaplama Tuğlasının Servis Şartları
	Gaz	Kalsine edilen malzeme	Kaplama yüzeyi	Fırın kasası		
Kalsinasyon Bölgesi	1250-1600	700-1050	970-1320	250	Kalsiyum ve magnezyum karbonatlar dekompozisyona uğrar. Katı hal reaksiyonları başlar.	Aşındırıcı olmayan yumuşak malzemeye maruz kalır. Ateş kili tuğlalar, Kalsine malzeme ve fırın gazlarıyla reaksiyona girer.
Üst Geçiş Bölgesi	1600	1050-1300	1320-1400	300	Kireç, silika ve katı eriyik bileşenleri arasında reaksiyonlar meydana gelir. Klinker fazları oluşur. Klinker içindeki sıvı faz miktarı minimumdur.	Eriyik klinkere maruz kalır. Kalsine edilen malzemeden dolayı kararsız kabuk oluşur. Çok sayıda sıcaklık dalgalanmaları meydana gelir. Fırın gazlarına maruz kalır.
Sinterleme Bölgesi	1600-1700	1300-1450-1300	1400-1500	300	Malzeme kısmi olarak ergir. Sıvı faz sinterlemesi oluşur.	Eriyik klinkere maruz kalır. Kalsine edilen malzemeden dolayı kararlı kabuk oluşur. Kabuğun kopmasından dolayı ısı şoka maruz kalır.
Alt Geçiş Bölgesi	-	1300-1000	-	200-250		Sıcak klinkerden dolayı aşınma meydana gelir. Soğutuculardan dolayı ani soğumaya maruz kalır.

3.4. Refrakter Örgüdeki Hasarlar

Çimento döner fırınında refrakter örgünün aşınması kimyasal, ısıl ve mekanik esaslı etkenlerin bir araya gelmesiyle olmaktadır. Bu aşındırma faktörlerinin döner fırın refrakter tuğlaları üzerindeki etkileri aşağıda kısaca açıklanmıştır [12].

3.4.1. Kimyasal aşınmalar

Ötektik reaksiyondan dolayı erime: Döner fırın çıkış ve kalsinasyon bölgesinde yüksek alümina tuğlalar kullanılır. Pişme bölgesi yakınındaki geçiş bölgelerinde termal şoka dayanımı, yalıtım kabiliyeti ve elastisitesi nedeniyle manyezit spinel veya yüksek alümina kullanılmaktadır. Düşük ergimeli kristal yapıların oluşması örgüde oyulmaların görülmesi ile anlaşılır. Alkaliler ötektik noktalarını düşürdüğü için istenmezler.

Alkali tuzları ve silikat sızması: Yakıttaki klor ve kükürtün artışı, hammaddedeki alkalilerle birlikte (K_2SO_4/Na_2SO_4) KCl örgüdeki tuğlaların gözeneklerine sızarak tuğlanın bu bölgesinde yoğunluğu artırır. Alkali tuz eriyiklerinin katılma sıcaklığı 800-1000°C civarındadır. Tuğla örgüsü boyunca sızmadan dolayı yoğun yapı; mekanik etkilerle (termal şok, dönmeden dolayı burulma, anzast kopması) kopar. Bu kopmalar alkali tuz infiltrasyonunun derinliğine bağlı olarak tuğla orijinal boyunun 1/3'üne kadar olabilir.

Tuz infiltrasyonu beyaz çiçeklenmeler görünümündedir. Sülfat ve klorür tuzlarının yoğunlaşması tam yanmanın olmadığı hallerde, redüktan atmosferde oluşur. Tam yanma olduğu zaman baca gazı ile 850-1000°C siklonlara intikal eder. Kristalleşme buralarda olur, farinle birlikte devir daim ederek, kısmen by-passla etkisi azaltılabilir. Ancak tedbir olarak;

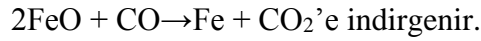
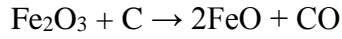
- Yanma şartları ve yakıt iyi ayarlanmalıdır.
- Hammadde içinde alkali en aza indirilmelidir.
- Düşük kükürt ve klorür ihtiva eden yakıt kullanılmalıdır.

Tuğla içine sızan kalsiyum silikatlı eriyikler, tuğla yapısındaki demir fazı absorbe ederek 1380°C'de eriyen düşük ötektikli sıvı fazları oluşturur. Bu sıvı

fazlar soğuk bölgelerde yoğunlaşır. Alkali tuzları ve silikat sızması fırın durdurulduğunda tuğla yüzeylerinin derinliklerinde ve mantoda görülür.

Redoks reaksiyonları: Çimentonun ana mineralleri olan Alit ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ve Belit ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) 1450°C 'de sinter manyezit ile reaksiyon eğilimleri yoktur. Ancak çimentodaki diğer $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ mineralleri MgO 'i çözerek anzast oluşumunu hızlandırır.

Çimento döner fırınlarında pişme genelde okside atmosferde olur. Zayıf alev kontrolünden dolayı tam olmayan yanmalarla, değişken incelikteki kaba taneli yakıtlarla yanmalarda, yeterli incelikte olmayan yakıtların yanmasında tam yanma gerçekleşmez. Tam yanmanın olmadığı durumlarda fırın atmosferinde karbon monoksit bulunacağı için tuğla bileşenlerinden Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 :



Fe_2O_3 'ün FeO 'e indirgenmesinde MgO ile birlikte; MgO ve FeO magnezya wüstit kristalini oluştururlar. 3 değerlikten 2 değerliğe düşen demir yapıda gevşemelere sebep olur. Demir ve kromda meydana gelen bu değerlik değişiklikleri ile yapısal dayanıklılık azalır ve aşınma, yıpranmalar görülür. Tuğlada meydana gelen bu hacim artışından dolayı çatlaklar ve kabuk atmalar meydana gelir.

Redoks reaksiyonlarının önüne geçmek için tam yanma sağlanmalı, krom ve demir içeriği çok düşük olan tuğlalar kullanılmalı, fırın girişinde verilen O_2 miktarı en az % 1,5 oranında fazla verilmelidir [12].

3.4.2. Isısal aşındırmalar

Aşırı ısıtma ve alev yalaması: Tuğla üzerinde anzast oluşumunun meydana gelemediği döner fırınlarda yüksek silis modülünden dolayı refrakter örgünün fazla ısıtılması risklidir. Refrakterin fazla ısınması ile zaman zaman alev yalaması sonucunda tuğla yapısı yumuşar ve aşınma meydana gelir.

Burada refrakterliği düşük olan tuğlaların kullanılması durumunda sıcak yüzeydeki tuğlanın seramik bağında bir parçalanma meydana gelir. Aşırı sıcaklık nedeniyle silikat bağ yumuşayarak tuğla içerisinde soğuk yüzeye doğru infiltre olur. Zayıflayan refrakter örgüsü çok kolay aşınmaya başlar. Anzastsız çalışmada

refrakter örgü fırının dönmesiyle periyodik olarak klinker ile kapanıp açılacaktır. Bu durum her dönüşte meydana gelen birkaç yüz derecelik ısı farkı nedeniyle termal şoka sebep olacaktır.

Sinter bölgesinde en az 20 cm kalınlığında anzastın olması ve devamlı kalması en iyi durumdur. Refrakter tuğla üzerinde kabukların zaman zaman kopup ayrılması termal şoka ve refrakter örgüyü aşındıracak mekanik gerilimlere sebep olur.

Klinkerin aşırı pişirilmesi: Sinterleme bölgesinde kısa ve düzensiz bir sinterleme aralığının olması (alevin dar bir alanda yoğunlaşması) klinkerin aşırı pişirilerek ergimesine sebep olur. Oluşan klinker eriyiği tuğlaya sızar ve gözenekleri doldurarak yoğunlaşır. Tuğlanın uç kısımları elastik özelliğini yitirerek fırın duruşlarında soğuma esnasında anzastla birlikte kopar. Bu olaya kabuk atma denir ve döngüsel bir şekilde oluşmaktadır.

Gözeneklerin sıvı klinker eriyiği ile dolması sonucunda katılaşma aşamasında tuğlada hacimsel genleşme meydana gelir. Bu da tuğlanın yapısında çatlamalara sebep olur. Mekanik kuvvetlerle (termal şok, burulma) hızlı bir şekilde aşınma meydana gelir. Refrakter yapıyı korumak amacıyla; hammadde ve yakıt homojen beslenmeli, yanma sinterleme bölgesinin merkezinde ve uzun bir sinterleme aralığında yapılmalıdır.

Termal şok etkisi: Arızalar sebebiyle fırın duruşları, refrakter örgünün sık sık değişen kalınlıkta anzastla kaplanması, ani sıcaklık değişimleri, fırının tavsiye edilenden daha hızlı bir şekilde ısıtılması veya soğutulması gibi olumsuzluklar refrakter örgüde termal şoka sebep olur.

Normal bir anzastla kaplanan refrakter yüzeyi ani bir anzast kopması veya anzast sıyırması sonucu sinterleme bölgesi aşırı ısı ile karşı karşıya gelir. Anzast altındaki tuğla sıcak yüzeyinin sıcaklığı 1000°C civarındadır. Anzastın kopması sonucu bu yüzey aniden 1600°C'lik alev sıcaklığı ile karşılaşır. Sıcaklık birden 600°C yükselerek tuğla yapısındaki mukavemeti aştığından 2-3 cm'lik kabuk şeklinde kopmalar görülür. Ayrıca tuğla bünyesinde meydana gelen tuz infiltrasyonu, klinker sızması vb. gibi nedenlerle tuğlanın homojenliği bozulduğunda ısı değişimlerinde termal şok etkisiyle kolayca hasar görecektir. Termal şok etkisinin minimuma indirilmesi için:

- Tuğla yapısındaki homojenliği korunmalı
- Duruşların sıklığı ve duruş süresi en aza indirilmeli
- Sinterleme bölgesi yeterli kalınlıkta (20-30 cm.) anzastla korunmalı
- Anzastsız çalışan geçiş bölgelerinde termal şoka dayanımı yüksek refrakter tuğla tercih edilmeli
- Fırının devreye alınması ve soğutulması hızlı olmamalı ve tavsiye edilen 151 kademelerinde yapılmalıdır [12].

3.4.3. Mekanik aşındırmalar

Mekanik gerilimler esas itibariyle, fırının uzunlamasına olarak eğilmesinden ve fırın mantosunun ovalite derecesinden kaynaklanır. Her iki durumda refrakter örgü üzerinde döngüsel nitelikte ve çekme - basma gerilimlerinin oluşmasına sebep olur. Mekanik gerilimlerle ortaya çıkan başlıca sorunlar aşağıdaki gibidir:

Refrakter örgünün yer değiştirmesi: Döner fırın belirli hızda sürekli dönebilir. Refrakter örgü manto içerisinde ring halinde ayrıca döner. Bu harekete rölatif hareket denir. Fırın içerisinde örülmüş olan tuğlalar bu hareketlerden dolayı mekanik yüklere maruz kalır.

Rölatif hareket sebebiyle refrakter örgü yer değiştirir. Bu yer değiştirme örgünün gevşek olması, fırın ovalitesinin artması, fırındaki duruşlarla (ısıma-soğuma) genleşme ve çekmeler sonucu meydana gelir. Soğuk fırının dönmesi örgüde tuğlaların dökülmesi gibi hasarlara sebep olur. Aşırı anzast oluşumu da örgünün yer değiştirmesinin sebeplerindedir. Kalın anzast altındaki refrakter örgü, ince veya hiç anzastsız örgüye göre daha büyük basınca maruz kalır.

Yer değiştirme sonucu refrakter örgünün dönmesiyle tuğlalar kendi başına yatabilir, tuğlaların kenar köşeleri kırılabilir.

Genleşme basıncından parçalanma: Refrakter örgüde genleşme payının bırakılmasından dolayı; ringler arasına genleşme kartonu konulmaması, ringde tuğlalar arasında örgü malzemesinin (harç) olmaması halinde aşırı basınç kuvvetleri örgünün hasar görmesine sebep olur.

Çimento döner fırınlarında çok iyi sıkışabilirliği sebebiyle harçla örülmesi tavsiye edilir. Özellikle hızlı ısıtmalarda fırının mantosuna henüz yeterli uzamayı sağlayacak ısının ulaşmaması durumlarında 1-1,5 mm'lik harç örgü, basınç kuvvetlerini kompanse edebilecek esnekliğe sahiptir.

Ovalite: Refrakter örgüde tuğlanın mantoya tam olarak yerleşmesi gerekmektedir. Mantonun ovalite derecesi büyük olduğu durumlarda ringlerin kapanması yapılacak ek önlemler ile mümkün olabilmektedir.

Döner fırınlarda ovalite %0,2-0,3 oranını aşmamalıdır. Eğer bu değer dışına çıkılırsa tuğlaların fırın içine bakan uçlarındaki basınç kuvvetlerinin artması sebebiyle tuğla uçları kopar ya da dağılır. Bu basınç özellikle fırının ısıtma ve soğutma aşamalarında yüksek olur. Ovalleşme güçlerinin tahribatına önlem olarak refrakter örgü saca göre daha esnek olan harç ile yapılmalı ve her yıl fırının ovalleşme ölçümleri yapılarak onarımları yapılmalıdır.

Kilit tuğlası civarında aşınma: Kilit tuğlaları ringin tamamlanmasından sonra bağlantı tuğlası olarak örülür ve 2 mm kalınlığında çelik bir kama ile sıkıştırılır. Sıkıştırılma örgüde bir gevşeklik olmasın diye sıkı yapılmalıdır. Örüm aşamasında bu tuğlaların zarar görmemesi gerekmektedir, bu yüzden uygulama esnasında balyoz kullanılmamalı, hasarlı tuğla kullanmaktan sakınılmalıdır.

Kilit tuğlaları aslında fırın homojenliğini bozan bölgelerdir. Zaman zaman kilit tuğlaları boyunca oluk şeklinde 3-6 tuğla genişliğinde aşınmalar gözlemlenir. Bu aşınma kilit tuğlaların ve kamaların çakılmasından kaynaklanmaktadır [12].

3.5. Çimento Döner Fırınındaki Sorunlar

Çimento döner fırınının refrakter malzeme ile kaplanması, fırın metal aksamını, ortamda bulunan işçileri ve makine-teçhizatı yüksek sıcaklıktan korur. Fırın içerisindeki ısının ortamda tutulmasını sağlar.

Çimento döner fırınlarının servis şartları; refrakter örgü malzemesine, kalsinasyon tekniğine, yakıt tipine ve kullanılan hammaddeye, fırın tasarım parametrelerine göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden bazı belirli özellikleri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz [16]:

- Döner fırın tuğlaları, kalsine edilen malzeme ile direk temas halindedir. Kalsine edilen malzeme kaplama tuğlasının yüzeyinde sürekli hareket ederek darbe ve aşındırma şeklinde mekanik bir etki uygular. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilen malzeme içinde sıvı faz oluşumuyla kaplama yüzeyinde kabuk meydana gelir. Fırın sürekli döndüğü için kaplama tuğlaları periyodik olarak kimyasal, termal ve gaz akışı etkilerine maruz kalır.

- Refrakter tuğla örgüsü fırınla birlikte döndüğü için sıcaklık dalgalanmalarına maruz kalır. Bir döngü sırasında yakıtın yanma ısısının etkisiyle tuğla sıcaklığı yükselirken, malzemeyle temas ettiğinde düşer. Sıcaklık farkı; fırının ne kadar doldurulduğuna ve malzeme-tuğla temas alanına bağlıdır. Sıcak bölgedeki sıcaklık farkı 100°C'ye kadar çıkabilir. Periyodik sıcaklık dalgalanmaları sırasında tuğla içine 30-40mm kadar sıcaklık penetrasyonu meydana gelir. Bir günde 1400-4300 defa sıcaklık döngüsü oluşabilir. Kaplama tuğlalarından malzemeye aktarılan ısı miktarı, fırın kesit alanından geçen toplam ısının %12'sidir.

- Tasarım nedenlerinden dolayı, sıcak bölgede kullanılan kaplama tuğlalarının kalınlığı 200-250 mm ile sınırlıdır. Gaz akışının olduğu fırın içi boşluğun sıcaklığı en yüksek değere ulaştığında (~1800 °C), refrakter malzemenin içinde oluşan 50-70 °C/cm'lik sıcaklık farkı, önemli termal gerilimlere sebep olur. Bu sebeple döner fırın refrakterleri düşük ısıl iletkenliğe sahip olmalıdır [16].

- Kaplama tuğlaları fırın içine uygun bir şekilde monte edilmezse, ısıl genleşmelerden kaynaklanan termo-mekanik gerilmeler nedeniyle tuğlada kırılmalar meydana gelir.

- Fırının ilk çalıştırılması sırasında, dönerken ve durdurulurken, fırının mantosu yanal ve boylamasına eğme, titreşim ve burma etkilerine maruz kalır, bunun sonucunda kaplama malzemesi üzerinde basma, çekme ve eğme gerilimleri oluşur.

Refrakter yapının servis ömrünü doğrudan veya dolaylı yoldan etkileyen başlıca birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri ısıl gerilimlerin oluşturduğu ısı rejimi, alevin şekli, fırın mantosundan ısıyı uzaklaştırmada kullanılan teknik ve kullanılan ısı yalıtım malzemeleridir. Refrakter performansını etkileyen diğer faktörler; kalsine edilen malzemenin ve yakıtın fizikokimyasal özellikleridir. Kalsine edilen malzeme hem darbe ve aşındırma ile mekanik bir etki

hem de fırın refrakterleri ile reaksiyona girerek sıvı faz oluşumuna sebep olmaktadır. Oluşan sıvı fazın tuğla içine sızmasıyla yapısal değişikliklerle beraber tabakalı bir yapılanma da meydana gelir. Diğer yandan refrakter örgü alkali ve sülfat bileşiklerinin kimyasal atağına da maruz kalır. Reaksiyon sonucu oluşan alkali-sülfatlar, -kromatlar ve -klorürler tuğla kalınlığı boyunca ilerleyip, fırın mantosunun metal aksamına ulaşabilir. Ayrıca refrakter örgü fırın mantosundan kaynaklanan basma, çekme ve kayma yüklerine maruz kalır.

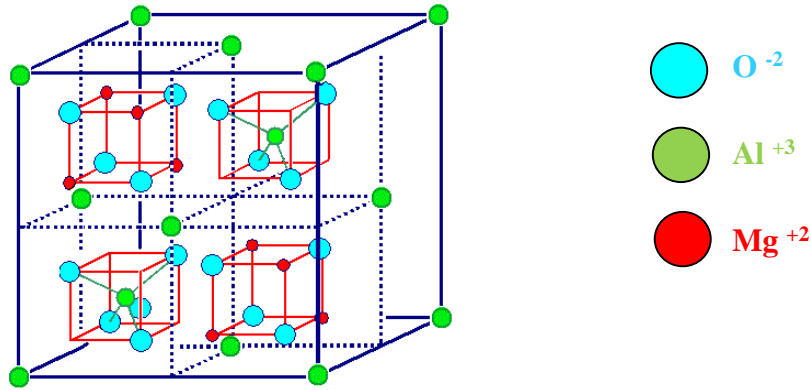
Refrakter örgünün aşınmasına sebep olan tüm bu etkenler aynı anda ve birbirinden bağımsız olarak etki edebilir. Aslında fırın çalıştırma sıcaklığı sadece refrakter örgü özelliklerini etkilemez, aynı zamanda tuğla ile kalsinasyon malzemesi arasındaki etkileşimin şiddetini, sıvı faz penetrasyonunun derinliğini, reaktif gaz bileşenlerinin refrakter üzerine çökmesini, tuğla yüzeyinde infiltrasyon bölgesi oluşumunu, kalınlığını ve ısıl direncini, fırın mantosu üzerinde oluşan gerilimleri de belirler [16].

4. SPİNEL BİLEŞİKLERİ ve İNOVATİF SPİNELLER

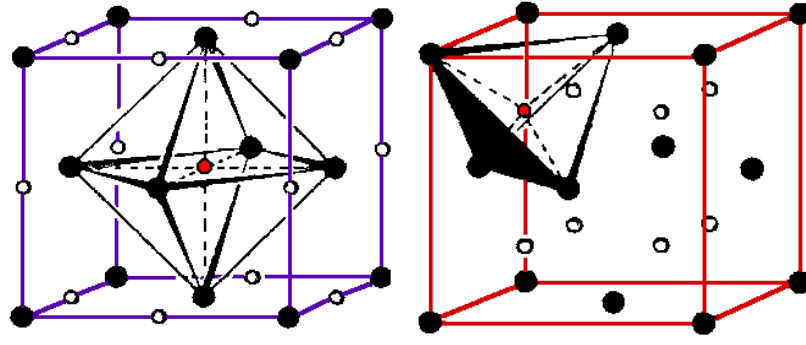
Spinel genel olarak AB_2O_4 formülü ile veya $AO \cdot B_2O_3$ formülü ile tanımlanan ve en az iki uygun çift oksit birleşiminden meydana gelen seramik esaslı bir malzemedir. Yapısal formülde AO'nun karşılığı MgO, FeO, MnO, ZnO gibi oksitlerdir. B_2O_3 ise Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 gibi oksitleri temsil eder. İyonik yapı olarak mütalaa edildiğinde AO +2 değerlikli A kationlarının B_2O_3 ise +3 değerlikli B kationlarının bulunduğu oksit bileşenlerdir. A^{2+} ve B^{3+} kationlar kristal yapıda oksijen anyonları (O^{2-}) tarafından teşkil olunan basit küp tipi bir latisteki boşluklara yerleşirler.

Spinel malzemelerin refrakter endüstrisi açısından hammadde olarak önem taşıyanları doğal kromit cevheri $(Mg,Fe)(Fe,Al,Cr)_2O_4$ ile sentetik olarak üretilebilen alüminatlar ($MgAl_2O_4$), ferritler ($MgFe_2O_4$) ve kromitlerdir ($MgCr_2O_4$). Sentetik spineller meyanında magnezyum-alüminat spinel ($MgAl_2O_4$), magnezya bazlı kompozit refrakter malzemelerin temel unsurudur.

Mineraloji literatüründe "spinel" sözcüğü kimyasal formülü $MgAl_2O_4$ olan bileşiğe özgü olarak kullanılır. Magnezyum alüminat (MA) spinelin kristal yapısı Şekil 4.1'de görülmektedir. $MgAl_2O_4$ spinelinde Mg^{2+} kationlarının koordinasyon sayısı 4, Al^{3+} kationlarının koordinasyon sayısı ise 6'dır. Birim hücredeki 24 katyondan, 8 Mg kasyonu tetrahedral, 16 Al kasyonu oktahedral boşluklara yerleşmiştir [18]. Tetrahedral ve oktahedral boşlukların yerleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir [17].

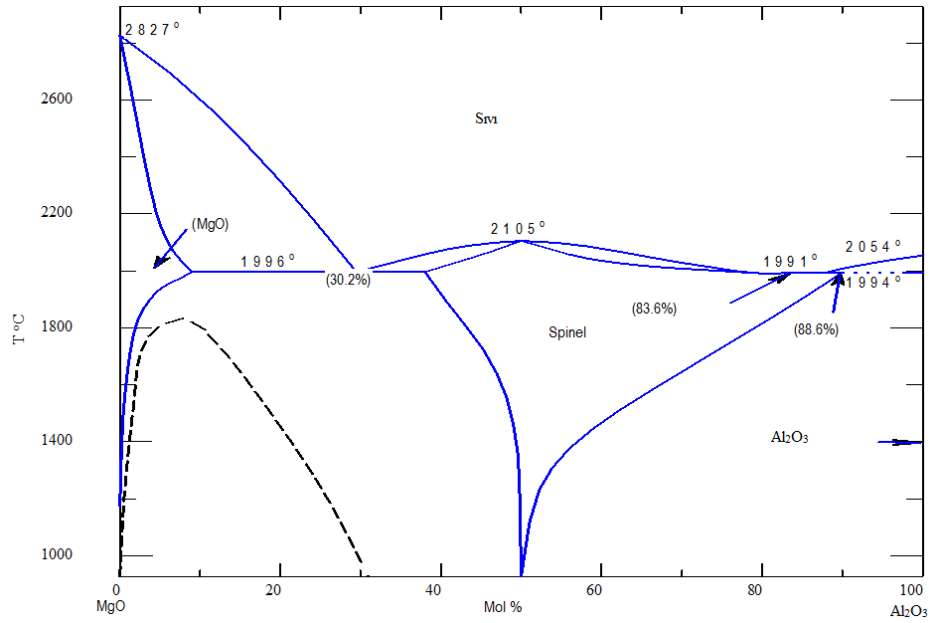


Şekil 4.1. $MgAl_2O_4$ Spinelin kristal yapısı [17]



Şekil 4.2. Spinel yapıdaki sırasıyla, oktahedral ve tetrahedral boşluklar [17].

Magnezyum alüminat spinelin stokiyometrik kompozisyonu ağırlıkça %71.68 Al_2O_3 ve %28.32 MgO 'tir. Stokiyometrik kompozisyonun erime sıcaklığı Şekil 4.3'deki faz diyagramında görüldüğü gibi 2135 °C'dir. Ancak kısmi katı çözültü oluşturabildiği için ana kompozisyonda sınırlı ölçüde MgO veya Al_2O_3 fazlalığı şeklinde değişiklikler de olabilir [10]. Stokiyometrik MgAl_2O_4 bileşiminden farklı magnezyum alüminat spinellerin varlığı bu malzemeye değişik uygulama avantajları kazandırmaktadır. Örneğin, Al_2O_3 bakımından zengin olan MA spineli demir oksit emme kabiliyeti sebebiyle çelik izabe ocaklarındaki refrakter yapının daha uzun ömürlü olmasına yardım eder.



Şekil 4.3. MgO- Al_2O_3 faz diyagramı

MgAl₂O₄ spinelini refrakter üretiminde değerli bir unsur haline getiren önemli özellikler bulunmaktadır. Erime sıcaklığının yüksekliği bu malzemeye kendi başına refrakterlik vasfı kazandırır. Bunun yanı sıra, yüksek sertlik (16,1 GPa), yüksek yoğunluk (3,58 gr/cm³), hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet (180 MPa), düşük ısıl genleşme katsayısı (9x10⁻⁶/K), yüksek termal şok direnci ve yüksek kimyasal kararlılık göstermesi MA spinelinin diğer önemli özellikleridir [19].

4.1. MgAl₂O₄ Spinelinin Üretim Yöntemleri

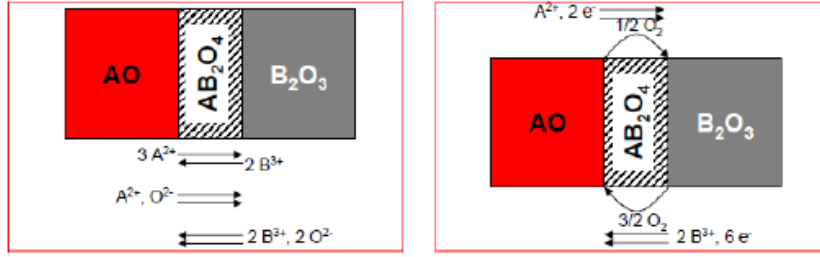
MgAl₂O₄ bileşiği tabiatta doğal mineral halinde bulunmadığı için sentetik olarak üretilmesi gerekmektedir. Yüksek saflıkta ve yüksek reaktivitede MgAl₂O₄ spinel malzemesinin üretilmesi sentezleme yönteminden önemli ölçüde etkilenmektedir. Geleneksel üretim yöntemi “Katı Hal Sentezlemesi” (KHS) olarak adlandırılır. Refrakter hammaddesi olarak kullanılan spinel endüstriyel uygulamada genel olarak bu yöntemle üretilir. Bu sürecin kısa tanıtımı aşağıda verilecektir. KHS yönteminin dışında giderek önem kazanan bir diğer spinel üretim tekniği ise elektrik ark ocağında ergitmeye dayanan “Fused Spinel” yöntemidir. Diğer yandan, yüksek sentezleme sıcaklıklarından kaçınmak, işlem kademelerini azaltmak, safiyeti arttırmak ya da tane boyutunu nano ölçeğe indirmek gibi özel ihtiyaçların olduğu durumlar için “kimyasal üretim süreci” adı altında çözültiden çöktürme işlemlerine dayanan farklı sentez yöntemleri de geliştirilmiştir [20].

4.1.1. Katı hal sentezleme süreci

Bu yöntemde öncelikle uygun manyezit ve alümina kaynaklarından temin edilen MgO ve Al₂O₃ tozları spinel bileşiğinde arzu edilen molar oranlar ölçüsünde karıştırılmaktadır. Karışmış haldeki toz malzeme pelet veya briket halinde basılarak kompaktlanmakta ve daha sonra ilk pişirim kademesi olarak da adlandırılan kalsinasyon aşamasından geçirilmektedir. Kalsinasyon yaklaşık 1200°C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Kalsinasyon aşamasında % 85 ve üzerinde spinel mineralizasyonu gerçekleşmektedir. Bu süreçte oluşan kalsine malzeme öğütülerek

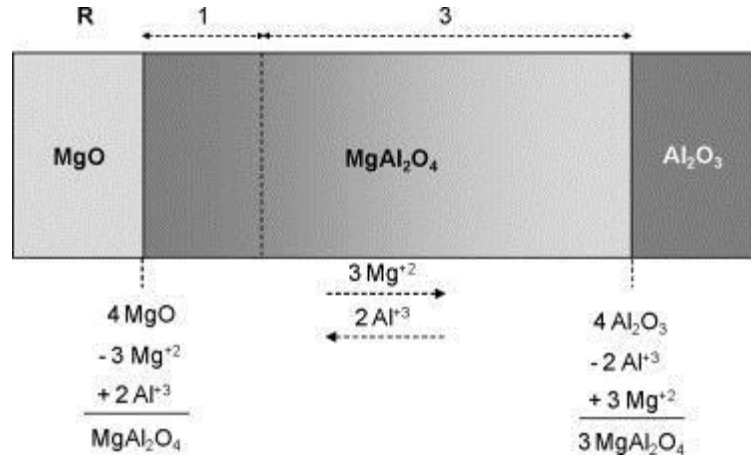
toz haline getirildikten sonra tekrar briketlenmektedir. Hazırlanan briketler $\geq 1650^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda sinterlenerek yoğun spinel yapısı elde edilebilmektedir [21].

Katı Hal Sentezleme yönteminde gerçekleşen dönüşüm temel olarak Wagner mekanizması ile açıklanmaktadır [20]. AB_2O_4 yapısına sahip genel bir spinelin termal süreçle oluşumu sırasında Şekil 4.4'deki şematik diyagramda da gösterildiği gibi, Wagner mekanizması uyarınca katyonlar ve anyonlar elektriksel dengeyi sağlayacak biçimde bileşen oksitlerden karşılıklı olarak yayınır.



Şekil 4.4. Wagner mekanizması uyarınca katyon, anyon ve elektron hareketleri [20]

MgAl_2O_4 oluşumunda Wagner mekanizmasına göre Al^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarının, $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ arayüzlerinde karşılıklı difüzyonu gerçekleşmektedir. MgO ve Al_2O_3 arayüzlerinde spinel oluşumu Şekil 4.5'de gösterilmektedir. O^{2-} anyonları Mg^{2+} ve Al^{3+} katyonları ile yüzey merkezli kübik yapıda bulunmaktadır. Bu sıkı paket yapısı O^{2-} anyonlarının difüzyonunu büyük ölçüde sınırlamaktadır. Wagner modelinde O^{2-} anyonları hareketsiz olarak kabul edilirken Mg^{2+} ve Al^{3+} katyonlarının O^{2-} kafesi içinde hareket ettiği kabul edilir. Yük dengesinin sağlanabilmesi için üç Mg^{2+} katyonu ve bunun karşılığında iki Al^{3+} katyonu spinel tabakada karşılıklı yayınır ve MgO-spinel arayüzünde bir adet spinel yaratırken $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-spinel}$ yüzeyinde 3 adet spinel oluşur [22].



Şekil 4.5. MgO - Al₂O₃ spinel oluşumu [22]

4.1.2. MgAl₂O₄ (MA) üretimine ait literatürde mevcut çalışmalar

Tripathi ve ark. [23] yaptıkları çalışmada MgO reaktivitesinin katı hal sentezleme yöntemindeki spinel oluşumuna etkilerini incelemiştir. Araştırmada MgO kaynağı olarak hafif kalsine edilmiş kostik kalsine manyezit (CCM) ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş sinter manyezit (DBM) seçilmiş, alümina kaynağı olarak α -alümina kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar spinel fazı oluşumu açısından değerlendirildiğinde CCM DBM'e göre daha yüksek oranda spinel oluşumuna yol açmaktadır. Bunun sebebi olarak CCM'in DBM'e göre daha yüksek yüzey alanına ve daha düşük kristal boyutuna sahip olması nedeniyle reaktivitesinin yüksek olması belirtilmiştir. Buna karşılık, DBM kullanılarak yapılan spinel CCM kullanılarak yapılan spinele göre daha iyi yoğunlaşma davranışı göstermiştir. CCM kullanımında kısa sürede yüksek oranda spinel faz oluşumu ve aşırı tane büyümesi nedeniyle daha fazla genleşme görülmüştür ve bunun yoğunlaşmayı geciktirdiği sonucuna varılmıştır.

Katı Hal Sentezleme sürecindeki MgAl₂O₄ oluşumu yaklaşık %5 oranında hacimsel genleşme ile paralel yürüdüğü için bu süreçte elde edilen spinel malzeme mikron düzeyinde olmakla birlikte önemli oranda poroziteye sahiptir. Bu sebeple teorik yoğunlukta spinel elde etmek zordur. Bu zorluğu gidermek ve yüksek yoğunlukta spinel üretmek üzere Ganesh ve ark. [24] çift pişirim yöntemini geliştirmişlerdir. Ayrıca %0,01 ve %0,03 mol oranları mertebesinde yapılan AlCl₃

katkılarının spinel oluşumu sırasındaki sinter yoğunlaşması üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda $AlCl_3$ katkısının sinter spinel yoğunluğunu yükselttiği ve porozite değerlerini düşürdüğü tespit edilmiş, ayrıca bu katkının $1550^\circ C$ 'de sinterlenen malzemede refrakterliği düşürücü nitelikte herhangi bir kirliliğe yol açmadığı belirlenmiştir. $AlCl_3$ dışında AlF_3 katkısı da denenmiş ve bu bileşiklerin sinterleme ajanı olarak etkileri kıyaslanmıştır.

Ganesh ve Ark. [24] tarafından üretilen spinel malzemelerin kristalografik yapıları XRD tekniği ile belirlenmiştir. XRD desenlerinin kantitatif değerlendirmeleri sonucunda katkı maddesi kullanılmadan hazırlanan numunede %82 spinel oluşumu görülürken, $AlCl_3$ ya da AlF_3 ilavesi ile bu oran %100'lere çıkmıştır. Katkı maddesinin oranı kullanılan maddeye göre değişmektedir; %0,03 $AlCl_3$ kullanılarak ulaşılan spinelleşme düzeyine %0,01 AlF_3 kullanılarak erişilebilmiştir.

Kullanılan bu katkı maddeleri birinci kalsinasyon kademesinde üretilen ara spinel tozunun tane boyutunu da farklı ölçülerde etkilemektedir. AlF_3 kullanılarak kalsine edilen malzemenin $AlCl_3$ kullanılarak ya da hiçbir katkı maddesi kullanılmadan kalsine edilen ara spinele kıyasla daha sert olduğu ve çok zor öğütüldüğü gözlemlenmiştir. Diğer yandan yapılan fiziksel ölçümlerde $AlCl_3$ ilavesinin yoğunluk, görünür porozite ve su emme gibi değerleri geliştirmede daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır [24]. Bu avantajlar sebebi ile $AlCl_3$ tercih edilen bir katkı olarak ortaya çıkmaktadır.

Mekanik aktivasyon endüstriyel boyuttaki uygulamalar için uygun bir yöntem olmamakla birlikte spinel sentezleme süreci üzerindeki etkilerinin vurgulanması bakımından Krilov ve ark. [25] MgO ve Al_2O_3 toz karışımlarını veya hidroksit toz karışımlarını yüksek hızlı değirmenlerde mekanik olarak aktive ettikten sonra bu karışımlarda termal süreçle spinel oluşumunu yüksek sıcaklık XRD ölçüm cihazı ile takip etmişlerdir. XRD verileri MA dönüşüm derecesinin, kinetik parametrelerin ve $MgAl_2O_4$ oluşum aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Düşük miktarda numune kullanılarak yapılan bu çalışmanın sonuçlarını endüstriyel ölçekteki üretime uyarlamak mümkün değildir.

KHS yöntemini kullanarak gerçekleştirilen spinel üretiminde süreç maliyetlerini düşürmek ve yüksek yoğunlukta spinel üretmek amaçlarına yönelik

olarak $AlCl_3$ kullanımını dışındaki katkıları hakkında literatürde yayınlanan muhtelif çalışmalar mevcuttur. Çoğunluğu akademik düzeyde kalan bu çalışmalar arasında Tripathi ve ark.nın [26] ZnO katkısı ile yaptıkları araştırmanın sonuçları ilgi çekicidir. Bu araştırmacılar kalsine manyezit ve kalsine alümina ile hazırladıkları spinel harmanına kütlece % 2'ye kadar ZnO ilavesi yapmış ve bunları 100 MPa basınçta şekillendirerek 1500 °C ila 1650 °C sıcaklık aralığında pişirmişlerdir. Kütlece % 0,5 oranında ZnO ilavesi yapılarak hazırlanan ve 1550 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenen reçetede % 99 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. ZnO içermeyen $MgAl_2O_4$ numunesinde ise %99 teorik yoğunluk düzeyi 1600 °C pişirme sıcaklığında elde edilebilmiştir. %0.5, %1.0 ve %2.0 ZnO içeren bütün spinel numunelerinde maksimum yoğunluk değerlerine 1550 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Sıcaklığın daha fazla artırılmasıyla veya ZnO katkı oranının %2 yi aşmasıyla yoğunluk değerleri azalma göstermiştir. ZnO içeren numunelerin termal şok direncinin ZnO içermeyen numunelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu olumlu sonuçlara karşın yapılan çalışmanın uygulamaya aktarılmamış olması performans belirlenmesini imkânsız kılmaktadır [26].

$MgAl_2O_4$ spinelinin üretimi ile ilgili olarak endüstriyel nitelikteki bir çalışma Antonov [27] tarafından kromit katkısı ile yapılan ve çelik fırınları refrakterlerine yönelik olan spinel sentezlemesidir. Kromitli bir diğer araştırma Lampropoulou ve ark. [28] tarafından temel MA kompozisyonuna %2.0 ila %5.0 oranlarında kromit katkıları yapılarak gerçekleştirilen iki basamaklı sinterleme çalışmasıdır. Bahsedilen bu iki çalışmada, kromit ilavesi yapılan numunelerde Cr^{+3} katyonunun Al^{+3} iyonları ile yer değiştirerek spinel yapı içerisine girdiği, kristallerin yoğunluğunu ve direk bağlanmayı artırdığı gibi spinel oluşumunun da hızlanmasına sebep olduğu saptanmıştır.

Sarkar ve ark. [29] MA bileşimine sahip olan toz harmanına sinterleme ajanı niyetiyle kütlece % 2'ye kadar ulaşan oranlarda TiO_2 ilavesi yapmış ve bu malzemeleri 1550-1650°C sıcaklık aralığında sinterlemiştir. Elde edilen numuneler oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda yoğunluk, çekme, faz analizi, mukavemet gibi testler yapılarak karakterize edilmiştir. TiO_2 ilavesi yapılan numunelerin tümünde titanyum oksitin tane sınırlarında çöktüğü ve bütün özelliklerin olumsuz yönde etkilendiği gözlemlenmiştir. Bu durum, yapılan araştırmada, TiO_2 katkısını spinel

bünyesine yerleştirmeyi amaçlamadığını, bu ilavenin yalnızca sinterleme üzerindeki etkisinin izlenmesi için yapıldığını göstermektedir.

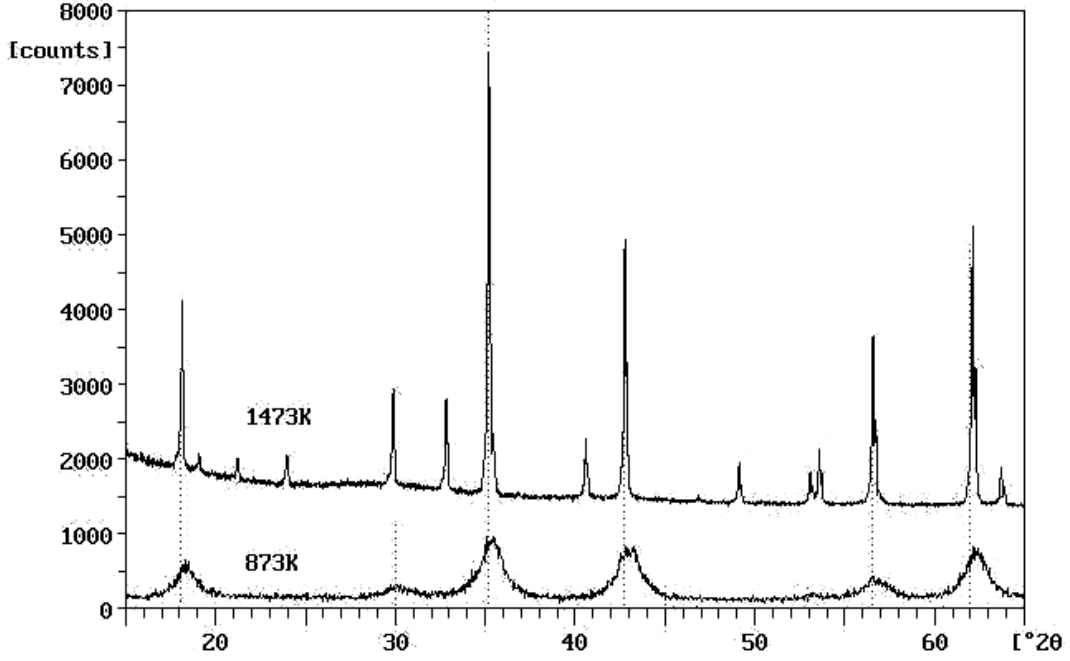
4.1.3. İnovatif spineller

“İnovatif Spinel” tanımlaması refrakter literatürüne Missouri University of Science and Technology öğretim üyesi Prof. Jeffrey Smith tarafından kazandırılmıştır [2]. Bu tanımlama $MgAl_2O_4$ bileşiğinin katı çözeltili halinde olduğu spinel yapısına sahip alaşım niteliğindeki malzemeleri kapsamaktadır. Bu bağlamda, Jeffrey Smith ve ark. [30] $MgAl_2O_4$ ile $MgGa_2O_4$ arasında kesintisiz bir katı çözeltili oluşumu gözlemlemişlerdir. Sözü edilen spinel çözeltili serisi ile Petrova ve Ark. [31] tarafından araştırma konusu yapılan $MgAl_2O_4 - ZnAl_2O_4$ ve $MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4$ katı çözeltili serileri refrakter kongrelerinde Prof. Jeffrey Smith tarafından “inovatif spineller” olarak lanse edilmiştir.

Genel yapısal formülü AB_2O_4 olarak gösterilen spinel bileşik katyon yüklerine izafeten 2-3 spineli olarak da bilinir. AB_2O_4 spinelinin formülü katyonların tetrahedral ve oktahedral kafes boşluklarına yerleşimini de tanımlayacak bir şekilde $(A)[B_2]O_4$ olarak yazılır. Burada yuvarlak parantezler tetrahedral yerleşimleri köşeli parantezler de oktahedral yerleşimleri ifade eder. AB_2O_4 bileşiğine ek olarak +2 yüklü ve +4 yüklü katyonlardan oluşan 2-4 spinelleri de mevcuttur. Bu tür spineller için Mg_2TiO_4 tipik bir örnektir. Katyonların tetrahedral ve oktahedral kafes boşluklarına yerleşimleri dikkate alınarak Mg_2TiO_4 spinelinin yapısal formülü $(Mg)[MgTi]O_4$ şeklinde yazılmaktadır.

Mg^{2+} katyonlarının tetrahedral ve oktahedral boşluklar arasında eşit olarak bölündüğü ve Ti^{4+} katyonlarının tamamının oktahedral boşluklarda yer aldığı bu formülasyona göre oluşan Mg_2TiO_4 yapısı ters spinel olarak adlandırılmaktadır [32].

Mg_2TiO_4 spinelinin sol-jel tekniğini kullanarak G. Kimmel ve Ark. [33] tarafından hazırlanan bir numunesinin XRD diyagramı Şekil 4.6’da verilmiştir. 1200 °C sıcaklıkta yapılan termal sentezleme işleminde spinel fazı tamamen oluşmuştur. Bu faza ait pikler açılal konum bakımından farklı olmakla birlikte $MgAl_2O_4$ fazının karakteristik pikleri ile aynı özellikleri taşımaktadır.

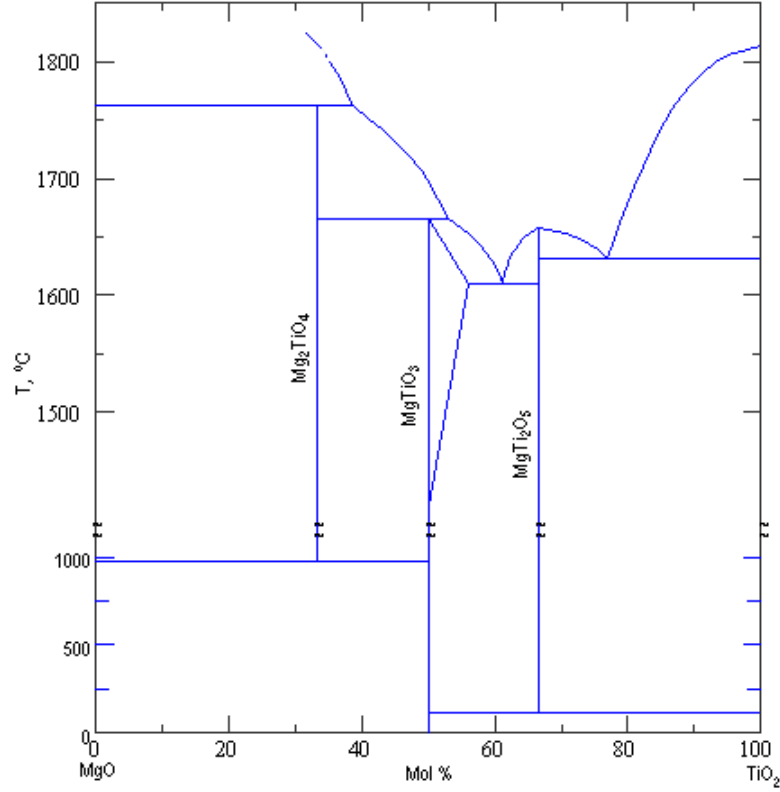


Şekil 4.6. Sol-Jel metoduyla hazırlanan ve 873 ve 1473 K’de tavlanan Mg₂TiO₄ (Quandilit) XRD deseni

Mg₂TiO₄ termal kararlılık itibarıyla Şekil 4.7 de gösterilen faz diyagramına göre 1000°C ila 1760°C sıcaklık aralığında kristal yapısını muhafaza edebilen bir bileşik görünümü sergilemektedir [34]. Bu bileşik sıcaklık 1760°C üstüne çıktığında ters peritektik bir dönüşümle birbirinden farklı iki faza dönüşür. Fazlardan birisi katı MgO diğeri ise bileşiminde molce %35 TiO₂ ihtiva eden bir sıvıdır. Sıcaklık 1000 °C altına indiğine ise peritektik reaksiyon sonucunda MgO ve MgTiO₃ fazlarından oluşan bir karışım meydana gelir. Bu sebeple oda sıcaklığında Mg₂TiO₄ bileşiğinin kararlı bir şekilde varlığından söz edilmemesi gerekir.

Naghizadeh ve ark. [35] çelik üretiminde nihai arıtma işleminin gerçekleştirildiği pota ocağında kullanılan alümina-magnezya-karbon (AMC) refrakterlerinin içinde proses sırasında in situ biçimde oluşan MA spinel fazının kimyasal bileşiminde ve mineralojik yapısında meydana gelen değişimleri konu alan araştırmalar yapmıştır. Manyezit ve alümina tozlarından oluşturulan kompaktlara kütlece %4 oranında TiO₂ katkısı yapılmış ve bunlar 1600°C sıcaklıkta oksitleyici şartlarda (hava) ve redüktan şartlarda (karbon ortamı) ayrı ayrı pişirilerek faz oluşumları incelenmiştir. Redüktan atmosfer altındaki pişirimlerde

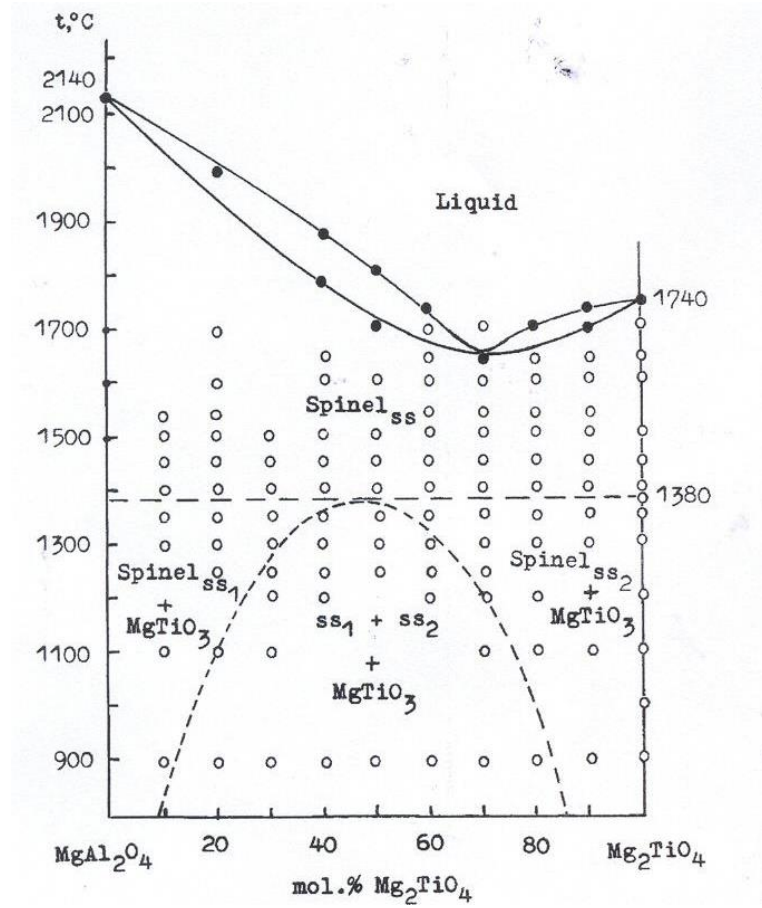
malzemede $MgAl_2O_4$ ve Mg_2TiO_4 bileşiklerinin birbiri içinde çözünmeden ayrı fazlar olarak teşekkül ettikleri görülmüştür. Buna karşılık oksitleyici atmosfer şartlarının mevcut olduğu durumda $MgAl_2O_4$ ve Mg_2TiO_4 birbiri içinde çözünerek tek fazlı bir spinel bileşiği haline gelmiştir.



Şekil 4.7. MgO-TiO₂ faz diyagramı. [34]

Petrova ve ark. [31] yaptığı çalışmada Mg_2TiO_4 bileşiğinin kristal yapısını kararlı bir biçimde oda sıcaklığında koruyabildiği belirlenmiştir. MgO – TiO₂ faz diyagramının gösterildiği Şekil 4.7 ile bağdaşmayan bu durum Mg_2TiO_4 bileşiğinin uzun süreli bir geçici kararlılık özelliğine sahip olması tarzında yorumlanabilir. Anılan araştırmacıların ortaya koyduğu $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 faz diyagramı bu tez çalışmasında önemli olduğu için Şekil 4.8'de alıntılanmıştır. Faz diyagramına göre $MgAl_2O_4$ ve Mg_2TiO_4 1380°C ile 1650°C sıcaklıklar arasında bütün kompozisyon eksenini boyunca kesintisiz katı spinel çözeltiler oluşturabilmektedir. 1380°C altındaki sıcaklıklarda ise spinel fazı spinodal bir mekanizma ile iki faza ayrılmakta ve $MgTiO_3$ ikinci faz olarak ortaya çıkmaktadır. Spinodal dönüşümün

kompozisyon limitleri tam olarak bilinmediği için faz diyagramında spinodal reaksiyon sınırı kesikli olarak gösterilmiştir. Dikkati çeken bir diğer konu Mg_2TiO_4 katkılarının MA refrakterinde erime sıcaklığı bakımından refrakterliği azaltıcı bir etkiye sahip olmasıdır. %70 mol oranındaki Mg_2TiO_4 katkısı en düşük erime sıcaklığına yol açmaktadır.



Şekil 4.8. $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 sisteminin faz diyagramı [31]

İnovatif spineller konusunda Refrateknik firması bünyesinde ar-ge boyutunda yapılan daha sonra da uygulamaya aktarılan ve çağdaş refrakter literatürü bakımından önemli olan çalışmalar bulunmaktadır. Bunlar arasında hersinit ve galaksit bileşikleri ile plönastik spinel açık literatürde yer alan ve refrakter sempozyumlarında Refrateknik tarafından sıklıkla tanıtılmış olan spinellerdir [36]. Mineraloji jargonunda hersinit sözcüğü $FeO \cdot Al_2O_3$ bileşiği için kullanılır. Galaksit ise $MnO \cdot Al_2O_3$ bileşiğidir. Buna karşılık, Refrateknik

firmasının vurguladığı hersinit MgO , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 karışımlarının yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi sonunda üretildiği anlaşılan $(Mg,Fe)[Fe,Al]_2O_4$ yapısında bir spineldir. Plönastik spinel Refrateknik araştırmacıları olan Bartha ve ark. [36] tarafından üretilen sentetik refrakter malzemesidir. Hersinite benzer bir yapıya sahiptir, $Al_2O_3-FeO_x$ oranı 70:30 ile 40:60 arasında değişirken MgO miktarı ise %20-50 arasındadır. Bu malzemenin “ $MgO+Spinel$ ” biçiminde bir kompozit hammadde olduğu ifade edilmelidir. Refrateknik bünyesinde yapılan bu çalışmalardaki temel amacın spinelli tuğla maliyetlerini düşürmek olduğu anlaşılmaktadır.

5. ÇİMENTO DÖNER FIRINLARI İÇİN ÜRETİLEN MANYEZİT – SPİNEL REFRAKTERLER

5.1. Çimento Döner Fırınlarında Spinel Refrakterler

$MgAl_2O_4$ spineli çimento döner fırın refrakterlerinde kompozit magnezya tuğlaların üretiminde değişik oranlarda takviye bileşeni olarak yer alır. MgO-MA tuğlalar çimento fırınlarının üst geçiş ve alt geçiş olarak tanımlanan intikal bölgelerinde ve klinker pişirmesinin gerçekleştiği sinterleme bölgesinde kullanılır. Bu bölgeler döner fırının en az %50 lik bir uzunluğunu temsil eder. Tuğla bünyesindeki spinel tanecikleri refrakter yapının bu bölgelerdeki ısıl şok direncini ve mekanik elastikliğini artırır. Magnezya-spinel tuğlaların kullanım ömrü daha önce aynı bölgelerde kullanılmış olan krom-manyezit tuğlalara göre 2-3 kat daha fazladır[11].

5.2. MgO-Spinel Refrakterlerle İlgili Bilimsel Çalışmalar

Zongqi Guo ve ark. [37] yaptığı çalışmada iki farklı tip magnezya spinel refrakter üretilmiş (H3 ve N5) ve bu refrakterlerin klinkere yapışma davranışı incelenmiştir. Magnezya spinel tuğlaların klinkere yapışma mukavemeti sandviç metot ile ölçülmüş ve mikroyapıları değerlendirilmiştir. Üretilen refrakterlerin kimyasal bileşimi aynı olmasına rağmen H3 kodlu refraktere spinel ilave edilirken N5 kodlu refraktere ergimiş alümina ilave edilmiştir. Her iki malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri çok benzerdir. Fakat sandviç testi sonucunda H3 kodlu refrakterin yapışma mukavemeti 3,58 MPa iken N5 kodlunununki 0,43 MPa olarak belirlenmiştir. H3 kodlu refrakter, ergimiş magnezya ve ergimiş spinel içeren refrakterlere göre sülfür ve klorüre karşı daha yüksek direnç göstermiştir. H3 no'lu tuğla kaba ve ince kristal spinel içermektedir. İnce kristal spineller matriste asitlere karşı kalkan görevi görerek mukavemeti ve bütün fiziksel özellikleri iyileştirirler.

Gonsalves ve ark. [38] yaptığı çalışmada çimento döner fırınları için çeşitli magnezya spinel tuğlalar denenmiş ve bu denemelerin sonucunda doğal manyezit ve ergimiş spinel içeren refrakterlerin hidratasyona ve alkalilere karşı

dayanımlarının deniz suyu magnezyası ve sinter spinel içeren refrakterlerle benzer olduğunu belirlemişlerdir.

Ghosh ve ark. [39] yaptığı çalışmada magnezya spinel refrakterler spinel ilavesi ile termo-mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini belirlemişlerdir. Stokiyometrik magnezyum alüminat spineli 1400°C’de sentezlemişler ve ağırlıkça %0-30 oranlarında magnezya içine eklemişlerdir. Son ürüne ısı genleşme, yük altında refrakterlik ve mikroyapı analizi yapmışlardır. Yapılan çalışmanın sonucunda %20 spinel içeren refrakterin yük altında refrakterlik ve yüksek sıcaklıkta kırılma modülü sonuçları değerlendirildiğinde en iyi özellikleri gösterdiği belirlenmiştir.

Chen ve ark. [40] MgO – CaO bileşenlerinden oluşan refrakterlerde nano ve mikron boyutlu ZrO₂’nin yapı içerisine ilave edildiği çalışmada, 200 MPa basınç ile şekillendirdikten sonra 1600°C de 3 saat süreyle sinterledikleri malzemeler için nano boyutlu katkı kullanımının tüm özellikler için daha iyi sonuçlar verdiği bildirilmiştir. Bunun nedeni olarak sinterleme sırasında oluşan CaZrO₃ ile matris fazlar arasındaki ısı genleşme katsayısı farkı gösterilmiştir. Kullanılan ZrO₂’nin tane boyutu küçüldükçe aktivasyon enerjisi de yükselmekte ve CaZrO₃ oluşumu hızlanmaktadır. ZrO₂ ilavesi ile CaO-MgO sisteminin yoğunluğu, ısı şok direnci ve korozyon direnci yükselmektedir. CaZrO₃ ile hacimsel genişlemenin meydana gelmesi ve oluşan yeni fazın matris tanelerini büyümesini engellemesiyle daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmesinin sonucunda korozyon ve ısı şok direncinin yükseldiği öne sürülmüştür.

Aksel ve ark. [41] yaptıkları çalışmada, dar tane boyutu aralığına sahip; 3, 11 ve 22 µm ortalama tane boyutundaki spinel malzemelerin MgO’ye ilave ederek MgO-MgAl₂O₄ kompozit malzemeleri 1720°C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sinterlemiş ve üretilen malzemelerin iş enerjisi ve kırılma yüzey enerjisi değerleri incelenmiştir. Spinel partikül boyutuna bağlı olarak, spinel miktarıyla birlikte γ_{WOF} değerinin 2 kat kadar yükseldiği ve spinel miktarının tane boyutundan daha büyük etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Saf MgO için çoğunlukla tane-içi kırılma gözlemlenirken, spinel miktarının artmasıyla kırılma karakterinin taneler-arası kırılmaya dönüştüğü bildirilmiştir. Buna bağlı olarak γ_{WOF} değeri ile taneler-arası kırılma arasında ilişki kurulmuştur. Araştırmaya göre %5 ve %10 spinel

kullanıldığında kırılma yüzey enerjisi düşerken, %20 ve %30 oranlarında kullanıldığında tekrar yükselmektedir. Kırılma yüzey enerjisi, MgO tane boyutu ile ilişkilendirilmektedir. %5 ve %10 spinel ilavelerinde katı çözelti oluşumu ile MgO tane boyutu büyürken, %20 ve %30 ilavelerde ise tane boyutu küçülmektedir. %5 ve %10 spinel kullanıldığı durumda malzeme içinde çatlak oluşumuna karşı direnç düşerken, spinelin daha yüksek oranlarda kullanıldığı malzemeler için, mikroçatlaklar birbirine bağlı olduğundan yeni çatlak oluşumu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Endüstriyel uygulamalarda çatlak başlangıcı direncinin γ_{WOF} ve hasar derecesinden daha az önemli olduğu belirtilirken, yüksek γ_{WOF}/γ_s oranının yüksek ısı şok direnci için önemli bir parametre olduğu bildirilmiştir.

Aksel ve ark. [42] 3, 11, 22 μm ortalama tane boyut dağılımlarına sahip spinel malzemeleri %5-30 oranlarında MgO'ye ilave edip, 1720°C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sıcak presleyerek üretilen malzemelerin ısı şok parametrelerini incelendiği çalışmada, kullanılan tüm spinel tane boyutları için mukavemet ve elastik modül değerlerinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Büyük tane boyutu etkisinin daha fazla olmasıyla birlikte, kullanılan katkının mukavemet üzerine etkisi, elastik modül üzerine etkisinden daha fazladır.

R parametresi, boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır ve kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir. R parametresinin davranışı; MgO ile spinel arasındaki ısı genleşme katsayıları farkından dolayı oluşan mikroçatlaklardan kaynaklanmaktadır. Büyük tane boyutlu spinel kullanımı ile malzemelerin daha yüksek çatlak başlangıcı direncine (R parametresi) sahip olacağı; mukavemetin, spinel içeriğine duyarlılığın elastik modüle göre daha yüksek olduğu ve spinel kullanılarak üretilen malzemelerin ısı şok dirençlerinin, çatlak başlangıcına karşı direncin artırılması ile arttırılamayacağı belirtilmiştir [42].

R''' parametresi, çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. Spinel ilavesi ile R''' parametreside yükselmekte, ancak sinterleme sıcaklığındaki (1720°C) MgO-Al₂O₃ çözünürlüğü nedeniyle %10 spinel içeriğine kadar önemli bir etki

göstermemektedir. Daha yüksek katkı miktarında tane boyutu etkisi daha fazladır. Araştırma sonuçlarına göre artan spinel miktarıyla γ_{WOF} değeri de artmaktadır. Yüksek γ_{WOF} değerleri elde edebilmek için kırılma karakteri daha çok taneler-arası kırılma olmalıdır. R''' ve γ_{WOF} değerlerinin spinel kullanımı ile yükselmesinin sonucu R'''' parametresinin de yükseldiği bildirilmiştir. 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. Saf MgO 1000°C'de ısı şoka maruz bırakılması sonucu başlangıç mukavemetinin %77'sini kaybetmekte, ancak spinel kullanılması ile birlikte korunan mukavemet oranı da yükselmektedir. Hesaplanan ısı şok parametresi sonuçlarıyla ölçülen ısı şok dirençleri birbiriyle uyumludur [42].

Aksel ve ark. [43] MgO esaslı bazik refrakter malzemelerin içine %5, 10, 20 ve 30 oranlarında dar ve geniş tane boyut dağılımına sahip spinel ilave ettiği çalışmada, 1720 °C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sıcak presleme yapılarak, spinel tane boyut dağılımının MgO-spinel refrakterlerin mekanik ve ısı şok davranışlarını nasıl etkilediğinin incelendiği çalışmaya göre kullanılacak spinel miktarı önemlidir. Spinel miktarı ısı şok direncini arttırmak için yüksek oranda, ancak kalsiyum oksit ataklarıyla kalsiyum alüminat oluşumunu azaltmak için düşük oranda olmalıdır. Dar tane boyut aralığına sahip spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin mukavemeti, %20 spinel ilavesine kadar düştükten sonra sabitlenirken, geniş tane boyutu aralığına sahip spinel kullanıldığı durumda mukavemet, %10 spinel içeriğine kadar düşmekte ve daha yüksek spinel içeriklerinde hemen hemen sabitlenmektedir.

Bu davranışın nedeni olarak büyük tanelerin daha az katkı miktarıyla yapı içinde birbirine bağlı mikro çatlak oluşumuna sebep olması gösterilmektedir. Elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi de artan katkı miktarı ve tane boyu ile azalmaktadır. Bununla birlikte artan spinel ve tane boyu dağılımı ile γ_{WOF} ve R''' parametresinin arttığı belirtilmiştir. Saf MgO'de daha çok tane-içi kırılma gözlenirken, spinel miktarıyla birlikte kırılma karakterinin de taneler-arası kırılmaya dönüşmesi, bu davranışın sebebi olarak gösterilmektedir. Kullanılan katkı tipi ve miktarına bağlı olarak R''' parametresindeki değişimin sebebi olarak,

elastik modül değerindeki düşüşün mukavemet değerindeki kadar fazla olmaması ile açıklanmıştır [43].

Aksel ve ark. [44] yaptığı diğer bir çalışmada MgO-spinel sisteminde spinelin tam olarak inert davranmaması MgO'in tane boyutundaki değişikliğe bağlanmaktadır. Az miktarda spinel ilavesi, tane büyümesini hızlandırmaktadır. MgO kristal kafesi içine Al^{3+} doplanması sonucunda nokta hatası hareketliliği hızlanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta Al_2O_3 'in MgO içindeki çözünürlüğü yüksektir. MgO katı çözeltisi içinde ağırlıkça %4,43 Al_2O_3 veya % 6,3 spinel bulunmaktadır. Sinterleme sırasında spinel partikülleri içinde bulunan Al_2O_3 difüzyon yolu ile MgO katı çözeltisi meydana getirmektedir. Bu etki özellikle %5 spinel içeren kompozit malzemelerde gözlenir. Spinel partiküllerinin hemen hemen tamamı kaybolur ve MgO tane sınırlarında çok küçük spinel çökeltileri gözlenir. Sinterleme sıcaklığında çok kısa süre ile tutmayla bile spinel parçacıkları etkileşime girer ve soğutma sırasında Al_2O_3 'in katı çözeltiden atılması ile tane sınırlarında yeniden spinel oluşumu meydana gelir. Kullanılan spinel miktarı arttıkça MgO taneleri doyuma ulaşır ve mikro yapıda beklenen boyutta spinel taneleri gözlenebilir. Bunların tamamı MgO tane sınırlarında yer almaktadır.

Yüksek miktarlarda spinel kullanıldığında ise, spinel MgO tane sınırlarındaki hareketliliği engeller. Düşük spinel ilavelerinde MgO' de tane büyümesi meydana gelirken yüksek spinel ilavelerinde tane boyutu katkısız MgO seviyesine düştüğüne göre, mukavemetteki azalmanın tane boyutuyla bir ilişkisi bulunmadığını belirtmişleridir. Artan spinel miktarıyla mukavemet ve elastik modülden meydana gelen azalmalar, MgO-spinel arasındaki ısıl genişleme katsayıları arasındaki farktan dolayı malzeme içinde meydana gelen mikro çatlaklardan kaynaklanmaktadır. Oluşan mikro çatlakların büyük bir kısmı taneler-arası kırılma şeklinde olurken, MgO tanelerinin içindeki doğal kırılma düzlemlerini de takip edebilirler. Bu sebeple MgO-spinel kompozitlerin mukavemetlerindeki düşüşün sebebi; mikro çatlakların taneler-arası kırılmaya yol açması ve buna paralel olarak elastik modüldeki düşmeyle birlikte kırılma tokluğunun azalmasıdır [44].

1400°C'de 2 saat süreyle sentezlenip öğütülen spineli, %10, %20, %30 oranlarında ince MgO içine ilave ederek yapılan çalışmada %20 spinel ilavesine kadar artan sinterleme sıcaklığı ile kütle hacim yoğunluğunun arttığı tespit

edilmiştir. Bu davranışın sebebi olarak spinel fazının ince/reaktif olması ve magnezya tanelerinin arasındaki boşlukları daha fazla doldurduğu öne sürülmüştür. Soğuk mukavemet sonuçları %20 spinel ilavesine kadar hemen hemen sabit kalırken, %30 spinel ilavesi ile azalmıştır. Kullanılan spinel tane boyutunun çok ince olmasından dolayı MgO-spinel arasındaki genleşme katsayısı farkının %20 spinel ilavesine kadar etkin olmadığı, genleşme farklılığının ancak %30 spinel ilavesi ile önem kazandığı bildirilmiştir. Artan spinel miktarıyla; spinel içeren malzemelerin içinde bulunan mikro çatlakların, ısıl şok ile oluşan çatlakların ilerlemesini engellediği için ısıl şok direncinin de arttığı ve sonucun yüksek ısıl çevrimlerde daha belirgin görüldüğü tespit edilmiştir. MgO – %20 spinel kompozit refrakter malzemesinin en yüksek mekanik ve termo-mekanik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir [44].

Bartha ve ark [36] yaptıkları çalışmada MgO içeren malzemeye FeO_x ve Al_2O_3 ilavesi ile sentetik refrakter malzemesi olan plönastik spinel fazı oluşturulmuştur. $Fe_2O_3:Al_2O_3$ oranı 30:70 ile 60:40 arasında değişmektedir. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ miktarı baz alındığında kullanılan MgO miktarı kütlece %20-60 arasında değişmektedir. Yapılan çalışmanın amacı refrakter ürünler için yüksek korozyon direncine ve elastik özelliğe sahip maliyeti düşük sentetik refrakter malzeme üretilmesidir.

Pleonaste malzemesinde $Al_2O_3-FeO_x$ oranı 70:30 ile 40:60 arasında değişirken MgO miktarı ise %20-50 arasındadır. Pleonaste $(Mg,Fe^{2+})(Al, Fe^{3+})_2O_4$ kompozisyonundaki katı çözüldür [36].

MgO ve pleonaste ile üretilen refrakter malzemelerin korozyon davranışının da arttığı görülmüştür. plönastik spinelin kimyasal ve mineralojik özellikleri ile MgO'ye benzerlik gösterdiği ifade edilmektedir [36].

Klischat ve ark. [45] yaptıkları çalışmada çimento klinkeri ile pleonaste, spinel ve hersinit arasında meydana gelen termo kimyasal etkileri incelemiştir. Hersinit 1400°C'de tamamen korozyona uğramış ve ergimiş faz altlık içerisine difüze olmuştur. Pleonastik spinel ise 1400°C'de kararlı haldedir ve hersinite göre korozyon sıcaklığı 80 K daha yüksektir. Plönastik spinel içerisinde MgO bulunmasından dolayı difüzyon ve korozyon potansiyeli MgO-Hersinit tuğlaya göre daha düşüktür.

Kazuyuki Isawa ve ark. [32] yaptıkları bir çalışmada $Mg[Ti_2]O_4$ - $Mg[MgTi]O_4$ sistemi içerisinde bulunan $Mg_{2-x}Ti_{1+x}O_4$ spinel bileşiğinin yapısal özellikleri incelenmiştir. Katı hal reaksiyon metodu ile sinterleme gerçekleştirilmiştir. X değeri $0,33 < X < 0,67$ olan numunelerin XRD incelemeleri yapıldığında kübik magnezyum titanat spinelin neredeyse tek fazda olduğu tespit edilmiştir. $X < 0,33$ ve $X > 0,67$ olan kompozisyonlarda ise $Mg_{2-x}Ti_{1+x}O_4$ fazının yanı sıra $MgTiO_3$ ve tanımlanamayan bir faz bulunmuştur. $X=0$ ($Mg_2Ti_2O_4$), $x=1$ ($MgTi_2O_4$) numuneleri de elde edilmeye çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır. Bunun sebebi numune hazırlama sırasındaki oksijenin kısmi basıncıdır. Daha yüksek oksitleyici ve daha fazla indirgenmiş atmosferde bu fazların sentez işlemi gerçekleştirilebilir.

6. MEKANİK ÖZELLİKLER, ISIL ŞOK ve KOROZYON

6.1. Gevrek Katıların Mukavemeti

Griffith, seramik veya refrakter türü gevrek bir katıda keskin bir çentiğin ilerlemesi için gerekli olan gerilim (σ) ile kırılma yüzey enerjisi arasında bir ilişki türetmiştir. Bu işlem, bir malzeme içinde çatlakların ilerlemesi için yapılması gereken iş ile oluşan yeni yüzeylerin enerjileri arasındaki enerji dengesine bağlıdır ve kırılma mukavemeti şu denklemle ifade edilir

[46-48]:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \left(\frac{2E\gamma}{c} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{K_{1c}}{Y.c^{1/2}} \quad (6.1)$$

E=Elastik modül,

γ =çatlakların ilerlemesi ile yeni yüzey oluşturmak için gerekli birim yüzey alanındaki kırılma yüzey enerjisi,

c=çatlak uzunluğu,

Y=çatlak geometrisine ve uygulanan yüke bağlı sabit.

6.2. Elastik Modül

Seramik malzemelerin mekanik davranışını elastik özellikleri belirler. Bu özellik malzemenin kristal yapısı ile atomlar arası bağlanmaya bağlıdır. Sıcaklık arttıkça bağ yapı zayıflar ve yapının genişlemesi ile elastik modül azalmaktadır. MgO-spinel sisteminde, %30-40 spinel içeriğinde minimum elastik modül değerine ulaşılırken, %40'ın üzerindeki spinel içeriğinde tekrar artmaya başlar. Spinelin sürekli faz olmaya başlaması ile elastik modül sabitlenir (saf MgO'in yaklaşık %80'idir, 160 GPa) [49].

6.3. Kırılma Tokluğu

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

$$K_I = \sigma \cdot Y \cdot c^{1/2} \quad (6.2)$$

K_{Ic} , K_I için kritik değerdir ve ideal bir kırılma için $(2E\gamma)^{1/2}$ 'e eşittir. Seramiklerde genellikle $K_I=K_{Ic}$ değerinde kararsız hatalar ve katastrofik (ani) kırılma meydana gelir. K_{Ic} "kritik gerilim şiddet faktörü" veya "kırılma tokluğu" olarak tanımlanır ve malzemede kırılma direncinin bir ölçüsüdür. Bir başka ifade ile K_{Ic} gevrek malzemede çatlak oluşumuna karşı direnci ve oluşan bir çatlakın ilerlemesine karşı mukavemeti belirler [50].

6.4. İş Enerjisi

İş enerjisi (γ_{WOF}), bir çatlakın çentik boyunca ilerleyerek iki yeni yüzey oluşturması için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. 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 γ_{WOF} ve çatlak hızı azalır. Küçük çentik oranlarında çatlak ilerlemesi hızlı olur. Hızlı ilerleyen çatlaklar yavaş ilerleyenlere göre daha fazla enerji absorplar [46,47].

Başlangıçta hasarlı olmayan malzeme için önemli olan parametre çatlak başlangıcı parametreleridir. Bu parametreler ısıl gerilim direnç parametreleri olarak isimlendirilir. Kingery [51], sabit ısı iletim katsayısına sahip levhaları ısıtarak veya soğutarak R , R' , R'' ısıl şok kırılma direnci parametrelerini geliştirmiştir.

$$R = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu)}{E \cdot \alpha} \quad R' = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu)k}{E \cdot \alpha} \quad R'' = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu)A}{E \cdot \alpha} \quad (6.3, 6.4, 6.5)$$

- σ_f : Mukavemet (genellikle eğme mukavemeti kullanılır)
E: Elastik modül
 α : Kompozit malzemenin ortalama ısıl genleşme katsayısı
 ν : Poisson oranı
k: Isıl iletkenlik katsayısı
A: Gerilim indirgeme terimi

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 [52]. R; sabit ısı akışı şartları altında, malzeme içinde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır (A=1). R parametresi α ile ters orantılı olduğu için iyi bir ısıl gerilim direnci elde edebilmek için α düşük olmalıdır. Sıcaklık arttıkça ısıl genleşme katsayısı genellikle artarken ısıl iletkenlik azalır.

İş enerjisi bir çatlakın ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarını gösterir. R'''' parametresi çatlak başlangıcından ziyade çatlakın geniş bir alanda ilerlemesi için gerekli olan enerjiyi gösterir [43]. Benzer çatlak ilerleme özelliklerine sahip malzemelerin ısıl şok hasarlarını karşılaştırmak için R'''' parametresi kullanılır (γ_{WOF} değerleri benzerdir). Tamamen farklı γ_{WOF} değerlerine sahip gevrek ve sünek malzemelerde çatlak boyutu oluşumu zorluğu derecelerini karşılaştırmak için R'''' parametresi kullanılır. Çatlak çevresindeki gerilim alanından açığa çıkan elastik enerji, etkin yüzey enerjisi oluşturacak enerjiden büyük olduğu sürece çatlak ilerlemeye başlar ve devam eder. Çatlak durduğunda bünyede hiç gerilim bulunmadığı varsayılır. Çatlaklar durdurulduğunda, ısıl denge sağlanana kadar malzeme içinde elastik enerji kalır [53].

6.5. Kırılma Yüzey Enerjisi

γ_{WOF} kadar yaygın olarak kullanılan bir başka kırılma mekaniği yaklaşımı da; kırılma başlangıcı ile ilgili olarak kırılma yüzey enerjisidir (γ_i). Eşitlik 6.6'da gösterilen denkleme bağlı olarak birçok faktör kırılma yüzey enerjisini etkileyebilir [54].

Kırılma yüzey enerjisi çatlak ilerlemesi başlangıcı için γ_{WOF} 'a göre daha iyi bir ölçüdür. İş enerjisi (γ_{WOF}) bir çatlağın tüm malzeme boyunca ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Çentikli numune testi, çatlak ilerlemesi başlangıcı için gerekli olan enerji miktarını (γ_{NBT} veya γ_i) verir [55].

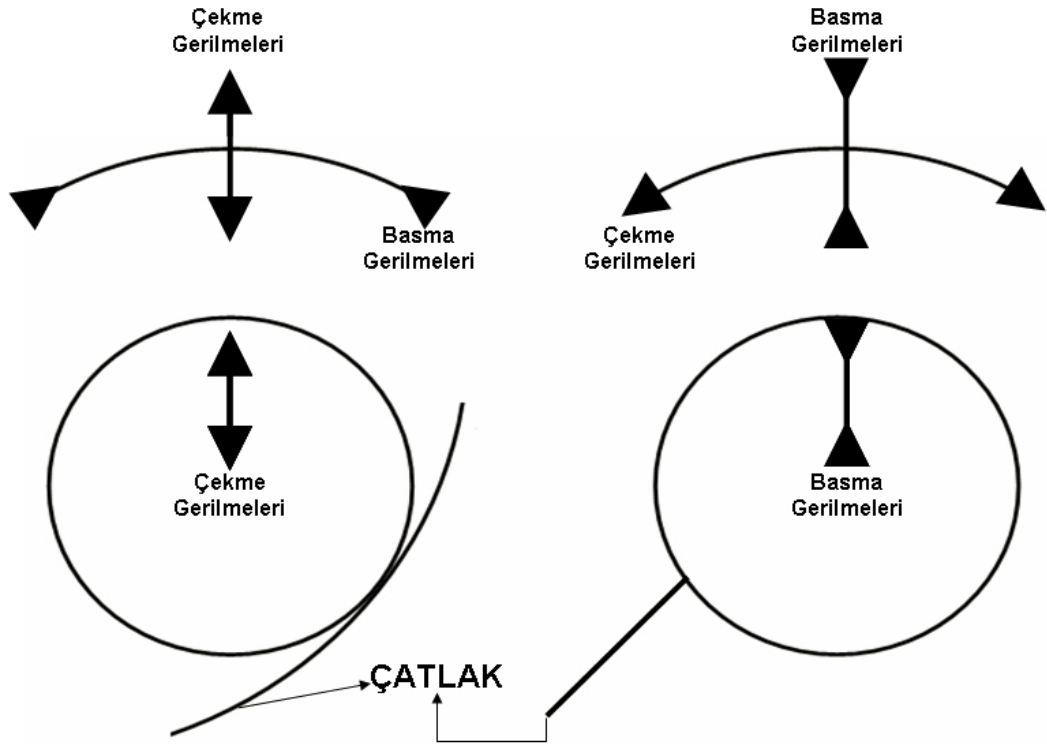
$$K_{1c} = 2 \cdot \gamma_i \cdot E^{1/2} \quad (6.6)$$

γ_i tane boyutu ve saflığa büyük oranda bağımlı iken, sıcaklık ve poroziteye daha az bağlıdır. Tamamen yoğun bir malzemede hiç por bulunmaz ve hata boyutu genellikle tane boyutu ile kontrol edilir. Seramiklerin yüzeyinde bulunan hatalar düşük yüzey enerjisi değeri ile ($\sim\gamma_0$) ilk tane veya tane sınırı boyunca kolaylıkla ilerlerken, daha fazla ilerleyebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur [56]. Örneğin alümina için γ_i ve γ_{WOF} değerleri birbirine benzerdir. Cam benzeri kırılmaya uğrayan malzemelerde çatlak başlangıcı çatlak ilerlemesinden çok daha zordur ($\gamma_i > \gamma_{WOF}$) çünkü yüzeyde çok sayıda çatlak kaynağı bulunur. Bu sebeple çok sayıda çatlak kaynağı içeren bir malzeme daha az sayıda çatlak kaynağı içeren malzemeye göre katastrofik kırılmaya karşı daha dirençlidir. Diğer taraftan grafit gibi malzeme içinde (hacim) çok sayıda çatlak kaynağı içeren malzemelerin çatlak ilerlemesine karşı direnci çatlak başlangıcına karşı direncinden büyüktür ($\gamma_i < \gamma_{WOF}$). R'''' parametresine benzer şekilde γ_{WOF}/γ_i oranı çatlak ilerlemesine karşı direnci gösterir. γ_{WOF}/γ_i oranı arttıkça malzemenin ısıl şok sonucu kaybettiği mukavemet değeri azalır. Yüksek bir ısıl şok hasar direnci için büyük γ_{WOF}/γ_i oranı gerekmektedir [41,57,58].

6.6. 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. Isıl genleşme katsayısı α olarak tanımlandığında; $\alpha_p > \alpha_m$ olan kompozit malzemede, teğetsel basma ve yarıçapsal çekme gerilmeleri altında dairesel çatlaklar oluşur. $\alpha_p > \alpha_m$ olan kompozit malzemede ise teğetsel çekme ve yarıçapsal

gerilmeleri altında çatlaklar oluşmaktadır. Magnezya – spinel ($\alpha_p: \sim 7,6 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, $\alpha_m: \sim 13,5 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$) kompozitlerin mukavemeti düşüktür, çünkü oluşan çatlaklar birbirine bağlanır. Soğutma sırasında partikül çevresindeki matris faz üzerinde Şekil 6.1’de gösterilen teğetsel çekme ve yarıçapsal 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 mesafedir [47].



Şekil 6.1. (a) $\alpha_p > \alpha_m$ ve (b) $\alpha_p < \alpha_m$ için partikül çevresinde oluşan gerilim dağılımı ve çatlaklar [47]

Soğuma sırasında partikül matrise göre daha fazla çektiğinde P negatif, dairesel çatlaklar oluşurken, P pozitif olduğunda birbirine kolaylıkla bağlanan yarıçapsal çatlaklar oluşur. Buna bağlı olarak α_p ile α_m arasındaki fark çatlak boyutunu artırır, dolayısı ile mukavemet ile elastik modül düşer [59].

$$P = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2 \cdot E_m} + \frac{1-2\nu_p}{2 \cdot E_p}} \quad (6.7)$$

$\Delta\alpha$: Genleşme katsayıları arasındaki fark

ΔT : Soğutma aralığı

$\nu_{m,p}$: Matris ve spinel partiküllerinin Poisson oranı

$E_{m,p}$: Elastik modül değerlerini ifade etmektedir

6.7. Isıl Şok

Refrakter malzemelerin en önemli özelliklerinden birisi yüksek sıcaklıkta kullanılabilir olmalarıdır. Refrakterlerin kullanımını kontrol eden parametrelerden biri çatlak başlangıcıdır. Çünkü tek bir çatlak mukavemette düşüşe sebep olarak malzemeyi kullanılamaz hale getirebilir. Seramik malzemelerin kırılabilmesi için malzeme içinde çekme gerilmeleri olmalıdır. Soğutma sırasında malzeme yüzeyinde çekme gerilmeleri maksimumdur; çatlak genellikle yüzeyden başlar. Sıcaklık değişimi çatlak oluşturmaya yeterli olduğunda meydana gelen maksimum ısıl gerilmeler (σ_{max}) yüzey kırılma gerilmelerine (σ_f) eşit olur [60].

$$\sigma_{max} = \sigma_f = \frac{A.E.\alpha.\Delta T}{(1-\nu)} \quad (6.8)$$

E: Elastik modül,

α : Isıl genleşme katsayısı (sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılır),

ΔT : Soğutma sırasında yüzeydeki sıcaklık farkı

ν : Poisson oranı

A: 0-1 arasında değere sahip gerilim indirgeme faktörüdür; Biot modülünün (β) fonksiyonudur:

$$\beta = \frac{a.h}{k} \quad (6.9)$$

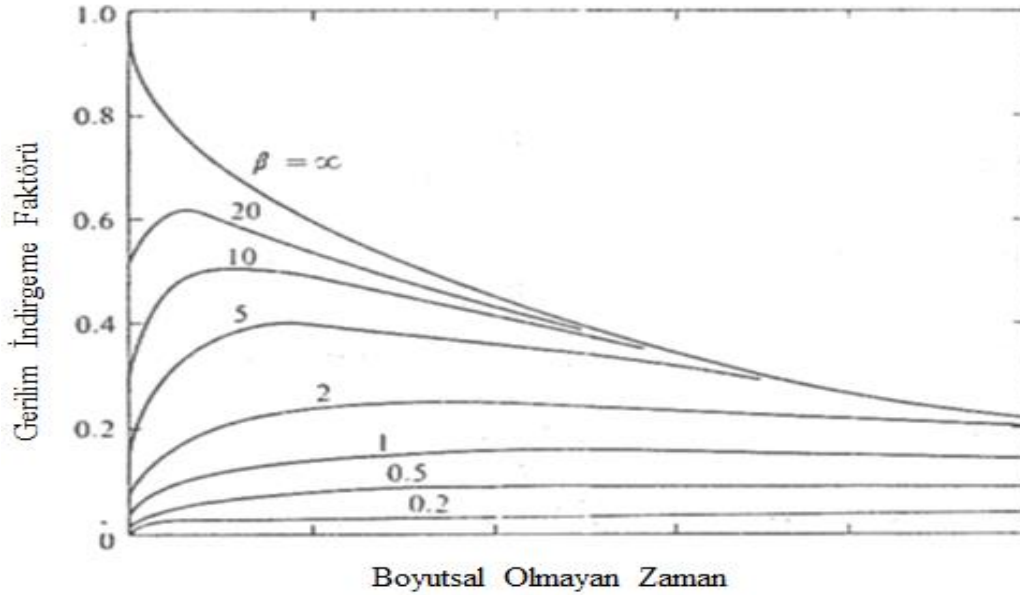
a: Yarıçap veya numune kalınlığının yarısıdır

h: Bünye ile ani soğutmaya uğrayan numune arasındaki ısı-transfери (kondüksiyon) farkı

k: Bünyenin ısıl iletkenliği

Gerilim indirgeme faktörünün Biot modülüne bağlı olarak değişimi Şekil 6.2’de grafiksel olarak gösterilmektedir.

Yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığındaki suya atılarak ısı şoka maruz bırakılan çeşitli oksit ve oksit olmayan malzemelerin ısı şok direnci büyük oranda boyuta bağlıdır. Kalınlık arttıkça malzeme içindeki sıcaklık farkı ve ısı gerilimlere bağlı olarak ısı şok hasarı artar [61]. Çok büyük boyutlu malzemeler için kritik ΔT değeri boyuttan ve dolayısıyla Biot modülünden bağımsızdır [60]. Artan β değeri ile maksimum gerilim değeri artar, ancak β değeri azaldıkça maksimum gerilim değerine ulaşma için gerekli zaman artar.



Şekil 6.2. Değişik Biot modülü değerleri için gerilim indirgeme faktörü (A)-boyutsal olmayan zaman grafiği [47]

Çatlağı etkileyecek olan sıcaklık farkı olarak tanımlanan ısı şok direnci; R ile gösterilir ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$R = \Delta T_c = \frac{\sigma_f \cdot (1 - \nu)}{A \cdot E \cdot \alpha} \quad (6.10)$$

Kritik bir sıcaklıkta (ΔT_c) yüzeyde oluşan gerilmeler mukavemete (σ_f) eşit olur ve çatlak oluşur [46].

6.7.1. Isıl şok parametreleri

Çatlak oluşumu ve ısıl şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için iki tip test uygulanır. Bu testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılır. Bunlar ısıl şok direnci ve ısıl şok hasarı parametreleridir. “Isıl şok direnci terimi” ısıl şok sonucu meydana gelen çatlak başlangıcını ve hasarı kapsadığı için bundan sonra “ısıl şok kırılma direnci” olarak ve diğer parametre de “ısıl şok hasar direnci” olarak kullanılacaktır. İlk metot kırılma zorluğunu tanımlarken ikincisi ise çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile daha fazla meydana gelen hasar olasılığını tanımlar. Elde edilen ısıl şok değerleri ile bu parametreler arasında korelasyon kurmada kullanılır. Bu metotlar malzemelerin sadece ısıl şok hasar derecesinin değerlendirilmesinde kullanılır [53].

6.7.2. Isıl gerilim direnç parametreleri

Başlangıçta hasarlı olmayan malzeme için önemli olan parametre çatlak başlangıcı parametreleridir. Bu parametreler ısıl gerilim direnç parametreleri olarak isimlendirilir. Kingery [51], sabit ısı iletim katsayısına sahip levhaları ısıtarak veya soğutarak R , R' , R'' ısıl şok kırılma direnci parametrelerini geliştirmiştir.

$$R = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu)}{E \cdot \alpha} \quad R' = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu)k}{E \cdot \alpha} \quad R'' = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu)A}{E \cdot \alpha} \quad (6.11, 6.12, 6.13)$$

σ_f : Mukavemet (genellikle eğme mukavemeti kullanılır)

E : Elastik modül

α : Kompozit malzemenin ortalama ısıl genleşme katsayısı

ν : Poisson oranı

k : Isıl iletkenlik katsayısı

A : Gerilim indirgeme terimi

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 [52]. R; sabit ısı akışı şartları altında, malzeme içinde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır ($A=1$). R parametresi α ile ters orantılı olduğu için iyi bir ısıl gerilim direnci elde edebilmek için α düşük olmalıdır. Sıcaklık arttıkça ısıl genişleme katsayısı genellikle artarken ısıl iletkenlik azalır.

Hasselman'ın [53] 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 modülü azaltarak çatlak başlamasına karşı direnç arttırılabilir. Ancak mukavemeti arttırarak ısıl kırılma direncini arttırma sorunludur. Çünkü çatlak bir şekilde başladıktan sonra ilerlemesi hızlı ve katastrofik olur.

Mikro çatlak oluşum derecesi arttıkça elastik modül, Poisson oranı, ısıl genişleme katsayısı ve ısıl iletkenlik azalır. Ancak çatlağın etkileşimine göre mukavemette artma veya azalma gözlenebilir. Yüksek oranda mikro çatlak içeren malzemelerin elastik modülü, çatlak içermeyen malzemelere göre çok daha düşüktür. Ayrıca mikroçatlak oluşumu ısıl iletkenlikle birlikte ısıl gerilim direncinin de düşmesine sebep olmaktadır [62].

Isıtma ve soğutma oranları ısıl gerilimin oluşumunda önemli bir faktördür ve malzemenin fiziksel özelliklerinden etkilenir. Malzeme içinde ısı transferini kritik sıcaklık farkı etkilemektedir. Isı transferi oranının kritik sıcaklık farkı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır; ısı transfer oranı düşükse, çatlak gerilimi üretecek kritik sıcaklık oranı yüksek olmalıdır. Isı transferi konveksiyonla sağlandığında yüzey ısı transfer katsayısı sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterdiği için, durağan halde yapılan ölçümler uygulanabilir değildir. Bu durumda h sabit kabul edilir. Düşük ısı transferi oranlarında ısıl iletkenlik önem kazanırken, yüksek oranlarda etkili değildir.

Soğutma sırasında oluşan gerilimleri en aza indirmek için, ısıl iletkenlik katsayısının yüksek olması istenir. Yüksek ısıtma oranları kullanıldığında, yüksek ısıl iletkenliğe sahip malzemenin yüzeyindeki basma gerilimleri azalır ve merkezdeki çekme gerilimleri artar. [51].

Isıl genişleme katsayısı (α) malzemeye göre değişkenlik gösterir ve ısıl gerilimi etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Kompozit malzemelerde

büyük α farkı, ısı genleşmede anizotropi sorunları oluşturmaktadır. α her bir bileşenin hacim fraksiyonuna ve yapı içindeki dağılımına bağlıdır. Bileşenlerin sahip oldukları α değerlerinin uyumsuz olması sonucu meydana gelen gerilimler, mikro çatlak oluşumuna sebep olur. Soğutma sırasında yüksek ısı genleşme katsayısına sahip olan bileşen, yüksek çekme gerilmesine maruz kalır ve mikroçatlak oluşur [51,63].

Kompozit malzemenin ısı genleşme katsayısı bileşenler dikkate alınarak aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2 + \alpha_3 V_3 E_3}{V_1 E_1 + V_2 E_2 + V_3 E_3 + \dots} \quad (6.14)$$

α : Isıl genleşme katsayısı

E: Elastik modül

V:Hacimfraksiyonudur.

Seramik malzeme içinde mikroçatlak oluşumu, malzemenin kullanılamaz duruma düşmesine sebep olan hataların başlamasına veya önceden bulunan büyük hataların etkilenmesine sebep olabilir. Çatlak etkileşimi olmadığında, mukavemetin çatlak yoğunluğu ile ilişkisi bulunmaz. Mukavemet en büyük çatlak boyutuna bağlıdır. Isıl şok sıcaklığının yükselmesiyle hasarlı tabakanın kalınlığı artar ve nihayet numune kalınlığı ile eşit duruma gelir [63]. Isıl şok ile oluşan gerilimler sonucu mikro çatlak oluşur ve mukavemet ve elastik modül azalır [64].

Seramik malzemelerin elastik modülü; gözenek boyutu ve gözenek hacim fraksiyonuna bağlıdır[65];

$$E = E_0 \exp(-bV_f) \quad (6.15)$$

E: Gözenek içeren katının elastik modülü

E_0 : Gözenek içermeyen katının elastik modülü

V_f : Gözenek hacim fraksiyonu

b: Sabit katsayı

Gözenek, ısı şok kırılma direncini düşürürken, ısı şok hasar direncini arttırmaktadır. Gözenekler genel olarak çatlak durdurucu olarak davranır ve bu durumda ısı şok hasar direncini arttırmaktadır. Bununla birlikte gözenekğin esas etkisi, çatlak ucunda biriken elastik enerjinin azaltılmasıdır [65]. Bunun sonucunda çatlakın toplam yayılma alanı da azalmaktadır. Ancak malzeme içinde homojen gözenek dağılımı sağlanmadığında gözenekğin mukavemet ve elastik modül üzerine etkisi çok daha küçük olur [66,67].

Yapı içinde mikro çatlak miktarı arttıkça, mikro çatlakın boyutuna göre elastik modül ve ısıl iletkenlik azalır. Mikro çatlakların ısıl iletkenliği azaltması nedeniyle R' parametresini de önemli ölçüde azaltır [63].

Yüksek R , R' ve R'' değerlerine sahip olan malzemelerin ısıl gerilim direnci de yüksek olmalıdır. Çatlak dağılımının, mikro çatlakın elastik modül üzerine etkisinin de önemli bir rolü bulunmaktadır. Çatlakın rastgele dağıldığı durumda, malzeme içi ısıl iletkenlikte de değişiklikler oluşur. Bunun sonucunda elastik modül, ısıl çekme gerilmeleri düşer ve ısıl gerilim direnci yükselir [63].

6.7.3. Isıl şok hasar direnci parametreleri

Hasselman, ısı şok hasar direncini belirlemek için çatlak başlangıcından ziyade ısı şok sonrası malzemede meydana gelen hasarı incelemiştir. Çatlak başladıktan sonra, kırılmış yüzeyin maksimum yüzey alanı (S_{max}), $S_{max} \leq U/\gamma_{WOF}$ ile sınırlıdır (U ; birim hacim başına depolanan elastik enerji ve γ_{WOF} ; etkin yüzey enerjisi veya birim kırılma yüzey enerjisindeki iş enerjisi). Çatlama miktarını karşılaştırmak için U/γ_{WOF} 'yi içeren ısı şok hasar veya tokluk parametresini kullanmanın kullanışlı olduğu bildirilmiştir [60]. Griffith yaklaşımına göre çatlakın yayılmaya başlayıp devam etmesi için çatlak çevresindeki gerilim alanından açığa çıkan elastik enerjinin kırılma yüzey enerjisinden büyük olması gerekir [68]. 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 [52].

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

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1-\nu)} \quad R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1-\nu)} \quad (6.16, 6.17)$$

σ : Mukavemet

E: Modül

ν : Poisson oranıdır.

R'''' parametresi, gevrek ve sünek malzemeler gibi birbirinden tamamen farklı γ_{WOF} değerlerine sahip malzemelerin hasar derecesini karşılaştırmak için ve R''' benzer çatlak ilerleme özelliğine sahip (γ_{WOF} değerleri benzer) malzemelerin hasar direncini karşılaştırmak için kullanılır.

Çatlak ilerlemesini azaltmak ve daha az hasar oluşmasını sağlamak için Elastik modül, Poisson oranı ve yüzey enerjisi 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'''' değerlerine sıfır mukavemet (σ_f) ile ulaşamayacağı açıktır. Bu sebeple uygulamada ortalama bir mukavemet değeri ve ısı şok sonrası minimum hasar derecesi hedeflenmelidir [53].

Refrakter malzemelerin çatlak başlangıcına karşı dirençleri düşüktür ancak genel olarak, ilerlemesine karşı yüksek dirence sahiptirler [69]. MgO-spinel refrakterlerde oluşan mikro çatlaklar nedeniyle çatlak başlangıcı nispeten kolay gerçekleşirken, çatlak ilerlemesi çok daha zordur [70].

Griffith ölçütlerine göre; toplam elastik enerji, çatlağın numune kesit alanı boyunca yayılması için gerekli olan enerjiden küçük olduğunda ısı gerilim kırılması katastrofik olmaz. Ayrıca çatlak ilerlemesi için açığa çıkan gerinim enerjisi, yeni oluşan yüzeylerin yüzey enerjisinden büyük (veya eşit) olmalıdır [71]. Refrakter yapılarda çatlak ilerlemesine karşı direnci arttırmak için malzeme bünyesindeki hata boyutu büyük olmalı ve harmandaki iri tane boyutu artırılmalıdır [72].

7. ARAŞTIRMA PLANI ve UYGULANAN YÖNTEMLER

7.1. Araştırma Planı

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların araştırma hedefleri şunlardır:

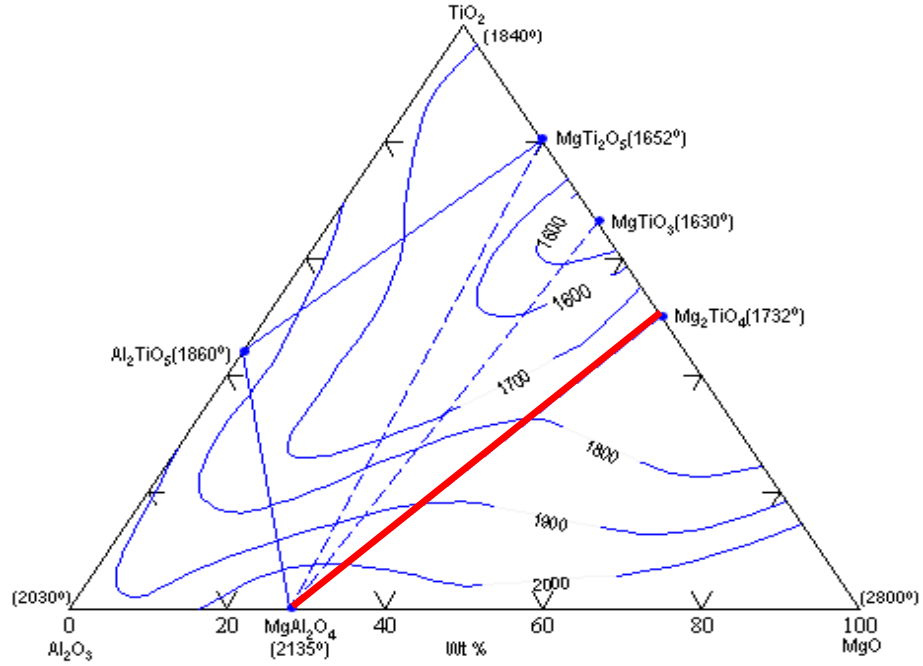
1. $MgAl_2O_4$ spinel malzemesinin katı hal sentezleme (KHS) yöntemi ile üretimi ve sinterleme koşullarının belirlenmesi
2. Mg_2TiO_4 bileşiğinin KHS yöntemi ile üretimi.
3. İnovatif spinel olarak $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 katı çözeltilerinin üretimi ve bunların karakterizasyonu.
4. Sentezlenen spinel malzemelerin MgO içerisine belirli oranlarda ilave edilmesi ile kompozit malzemelerin üretilmesi
5. Seçilen inovatif spinel malzeme ile fabrika şartlarında refrakter tuğlaların üretilmesi.
6. Deneysel tuğlaların fiziksel özelliklerinin ve korozyon direnci davranışlarının belirlenmesi

Kullanılan hammadde ve tozların kimyasal analizleri sırasıyla dalga boyu saçılımlı X-ışınları floresanı cihazı (Rigaku ZSX Primus) ve X-ışınları difraksiyon ölçüm cihazı (Rigaku RINT 2000) ile belirlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan malzemelerin kimyasal analizleri Çizelge 7.1'de verilmiştir. Laboratuvar denemelerinde kullanılan MgO, Al_2O_3 ve TiO_2 malzemesi Merck firmasından temin edilmiştir. Fabrika denemelerinde kullanılan MgO KÜMAŞ Manyezit San A.Ş.'den, kalsine alüminyum ETİ Alüminyum A.Ş.'den, TiO_2 ise ESAN firmasından temin edilmiştir.

Çalışmada ilk önce sinterleme sıcaklığının, sinterleme süresinin ve katkı miktarlarının $MgAl_2O_4$ spinel malzemesinin sinterleme koşulları üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan denemeler için hazırlanan harmanların homojen olarak karışması sağlanmış, daha sonra bağlayıcı ilave edilerek presleme işlemi ile şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

İnovatif spinellerin özelliklerinin belirlenmesi için Şekil 7.1'de gösterilen faz diyagramında belirtilen kırmızı çizgi üzerindeki bölge içerisinde $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 katı çözeltileri sentezlenmiştir. Bu çalışmalar ile elde edilen sonuçlar

neticesinde yüksek yoğunluğa sahip kompozit malzemeler elde edebilmek için katkı malzemesi olarak kütlece %0,3 AlCl_3 kimyasal malzemesi polivinil alkol içerisinde çözündürülerek kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. İnovatif spinel reçete kodları Çizelge 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.1. MgO-Al₂O₃-TiO₂ faz diyagramı

Çizelge 7.1.Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait kimyasal analiz sonuçları

	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
MgO (Merck)	0,45	0,26	99,22	0,01	0,06	-
Alümina (Merck)	0,06	0,02	0,22	99,83	0,04	-
TiO₂(Merck)	-	-	-	-	-	100
MgO (KÜMAŞ)	0,87	1,85	96,83	0,01	0,44	-
Alümina(ETİ)	0,02	0,06	0,17	99,72	0,03	-
Spinel	0,32	0,51	33,41	65,54	0,21	-
MAT 0	0,26	0,54	29,56	69,52	0,12	-
MAT 5	0,29	0,55	29,66	66,36	0,18	2,96
MAT 10	0,34	0,62	30,86	61,97	0,20	6,01

Çizelge 7.2. İnovatif spinel reçete kodları

Reçete Kodu	X	Formülasyon
MAT 0	0	$MgAl_2O_4$
MAT 5	0,05	
MAT 10	0,10	
MAT 20	0,20	
MAT 30	0,30	
MAT 40	0,40	
MAT 50	0,50	
MAT 60	0,60	
MAT 70	0,70	
MAT 80	0,80	
MAT 90	0,90	
MAT 100	1,00	Mg_2TiO_4

İnovatif spinel olarak $MgAl_2O_4$ - Mg_2TiO_4 katı çözeltilerinin üretimi ve bunların karakterizasyonu sonucunda laboratuvar denemelerinde MAT 0, MAT 5, MAT 10 ve MAT 100 kodlu inovatif spinellerin kullanılmasına karar verilmiştir. MgO içerisine seçilen bu 4 farklı inovatif spinel malzemeleri kütlece %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında ilave edilerek farklı kompozisyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelere ait bilgiler Çizelge 7.3’de verilmiştir. Hazırlanan harmanlar küçük disk ve çubuklar halinde 200 MPa basınç altında soğuk izostatik pres kullanılarak şekillendirilmiştir. Laboratuvar ortamında hazırlanan numuneler 1600°C tepe sıcaklığında 5 saat süre ile sinterlenmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterlemede 5°C/dk’lık ısıtma ve soğutma hızları kullanılmıştır.

Çalışmanın son kısmında fabrika koşullarında KÜMAŞ Manyezit San. A.Ş. firmasının refrakter tuğla üretiminde kullandığı sinter spinel ile tez kapsamında sentezlenen MAT 0, MAT 5 ve MAT 10 spinel malzemeleri kullanılarak kompozit refrakterler üretilmiştir. Fabrika denemelerinde hazırlanan reçetelere ait bilgiler Çizelge 7.4’de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Laboratuvar koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Reçete Kodu	MgO (%)	MAT 0 (%)	MAT 5 (%)	MAT 10 (%)	MAT 100 (%)
M 0-5	100	5	-	-	-
M 0-10	100	10	-	-	-
M 0-15	100	15	-	-	-
M 0-20	100	20	-	-	-
M 0-25	100	25	-	-	-
M 5-5	100	-	5	-	-
M 5-10	100	-	10	-	-
M 5-15	100	-	15	-	-
M 5-20	100	-	20	-	-
M 5-25	100	-	25	-	-
M 10-5	100	-	-	5	-
M 10-10	100	-	-	10	-
M 10-15	100	-	-	15	-
M 10-20	100	-	-	20	-
M 10-25	100	-	-	25	-
M 100-5	100	-	-	-	5
M 100-10	100	-	-	-	10
M 100-15	100	-	-	-	15
M 100-20	100	-	-	-	20
M 100-25	100	-	-	-	25

Çizelge 7.4. Fabrika koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Reçete Kodu	MT1	MT2	MT3	MT4	MT5	MT6	MT7	MT8
Sinter MgO 0-4 mm	86	86	86	86	86	86	86	86
Spinel 1-4 (İthal)	14	10	-	-	-	-	-	-
Spinel 0-1 (İthal)	-	4	-	-	-	-	-	-
Spinel 1-4 mm (MAT0)	-	-	14	10	-	-	-	-
Spinel 0-1 mm (MAT 0)	-	-	-	4	-	-	-	-
Spinel 1-4 mm (MAT 5)	-	-	-	-	14	10	-	-
Spinel 0-1 mm (MAT 5)	-	-	-	-	-	4	-	-
Spinel 1-4mm (MAT10)	-	-	-	-	-	-	14	10
Spinel 0-1mm (MAT10)	-	-	-	-	-	-	-	4

Laboratuvar koşullarında harmanlar hazırlanırken; katkı maddeleri ve hammaddeler reçeteye uygun tartılıp homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra

içerisine bağlayıcı ve plastikleştirici özelliği olan % 3 polietilen glikol ilave edilerek 10 dakika süreyle mikserde karıştırılmıştır. Birinci ve ikinci aşamalarda uygun test numuneleri Çizelge 7.2 ve 7.3'de verilen reçetelere göre şekillendirilerek hazırlanmıştır.

Fabrika ölçekli üretimde, verilen reçetelere uygun olarak hammaddeler tartıldıktan sonra, ağırlıkça %3 totanin (%93 MgO ve Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, CaO) içeren bağlayıcı ilave edilmiştir ve yaklaşık 20 dakika süreyle karıştırılarak harmanlar oluşturulmuştur. Fabrikada hazırlanan tüm reçeteler 300 bar basınç uygulanarak presleme yöntemi ile şekillendirilmiş ve sinterleme sonrasında uygun test numuneleri hazırlanmıştır.

Fabrika şartlarında üretilen test numunelerinin sinterleme sıcaklığı yaklaşık $\geq 1600^{\circ}\text{C}$ olup bekleme süresi yaklaşık 72 saattir.

7.2. Yoğunluk ve Açık Gözenek Ölçümleri

Yoğunluk; birim hacme düşen kütle miktarı olarak tanımlanıp, gr/cm^3 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. Yığınsal (bulk) yoğunluk ise; kuru veya pişmiş ağırlığın, numune içindeki boşluklarına ihtiva eden dış hacmi ile bölünmesi yoluyla hesaplanır. Başka bir ifade ile yığınsal (bulk) yoğunluk bir tane sisteminde tanelerin ve ara boşlukların ağırlığının birim hacme oranıdır. Yani, bütün gözenekleri ve latis hatalarını içeren yoğunluktur.

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

Bu çalışmada, her bir numuneye ait analiz için beş ayrı parça alınmıştır, 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 kâğıt mendil ile silinerek yüzeylerindeki suyu alınıp, yaş ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (W_2). Son aşama olarak parçalar etüvde 105°C 'de kurutulduktan ve desikatör içinde oda sıcaklığına ulaştıktan sonra, kuru ağırlıkları (W_1) hassas terazide tartılarak belirlenmiştir [76].

$$\rho_b = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \rho_w \quad (7.1)$$

$$P_a = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} * 100 \quad (7.2)$$

ρ_b : Yığinsal (bulk) yoğunluk

ρ_w : Sıvı içinde iken askıda ölçüm alınan yoğunluk

P_a : Açık gözenek (%)

7.3. Kristalografik Yapı Tayini

Çekimler Rigaku RINT 2000 cihazında, Cu $K\alpha$ radyasyonu ile $5-70^{\circ}$ 2θ aralığında $2^{\circ}/\text{dk.}$ 'lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır.

7.4. Mekanik ve Termal Şok Özelliklerin Belirlenmesi

7.4.1. Mukavemet

Standart testler dâhilinde mukavemet değerleri Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Yapılan testler 5 numuneye uygulanarak, ortalama değerler alınmıştır. Testlerde $0,5 \text{ mm}/\text{dk.}$ '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 ölçülerek mukavemet (σ) değerleri 3-nokta eğme testi ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir [77]:

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{P*L}{W*D^2} \quad (7.3)$$

P: Kırılma yükü (N)

L: Destekler arası mesafe (m)

W: Numunenin genişliği (m)

D: Numunenin kalınlığı (m)

7.4.2. Elastik Modül

Elastik modül değerleri, Instron 5581 cihazında standart testler dahilinde, 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Yapılan testler 5 numuneye uygulanarak, 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. Elastik modül (E) verileri 3-nokta eğme testi ile Eşitlik 7.4 kullanılarak belirlenmiştir [78].

$$E_m = \frac{L^3}{4*W*D^3} * m \quad (7.4)$$

P: Kırılma yükü (N)

L: Destekler arası mesafe (m)

W: Numunenin genişliği (m)

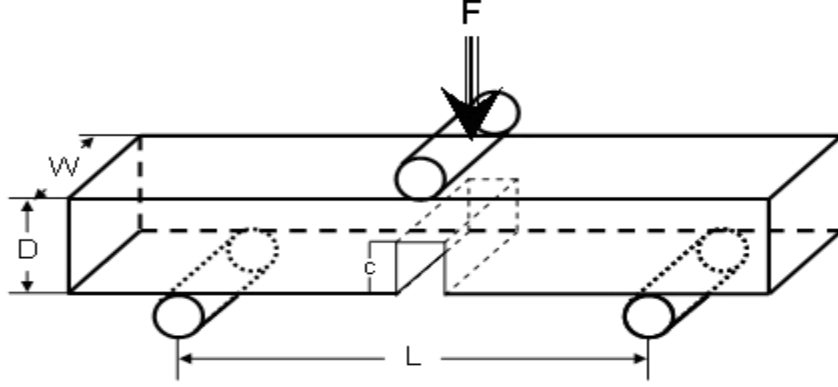
D: Numunenin kalınlığı (m)

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

7.4.3. Kırılma tokluğu

Kırılma tokluğu malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile hesaplanmıştır. Malzeme üzerine 700 μm kalınlıktaki elmas disk ile malzeme kalınlığının yaklaşık %25'i derinliğinde çentik açılmıştır.

Ölçümler Instron 5581 cihazında, 0.5 mm/dk'lık yükleme hızı ile ve 2 kN'luk yük hücresi ile gerçekleştirilmiştir. Çentikli numuneye ait konfigürasyon Şekil 7.2'de verilmiştir. Kırılma tokluğu (K_{1C}) değerleri eşitlik 7.5 kullanılarak hesaplanmıştır [71,79]:



Şekil 7.2. SENB için numune konfigürasyonu

$$K_{1C} = \frac{3.P.L.\sqrt{c}}{2.W.D^2} \cdot Y \quad (7.5)$$

$$Y = A_0 + A_1(c/D) + A_2(c/D)^2 + A_3(c/D)^3 + A_4(c/D)^4 \quad (7.6)$$

P: Kırılma yükü (N)

L: Destekler arası mesafe (m)

W: Numunenin genişliği (m)

D: Numunenin kalınlığı (m)

c: Çentik derinliği (m)

Y: Çatlak geometrisine bağlı birimsiz sabit değer

L/D~8 için;

$$A_0 = +1.96, A_1 = -2.75, A_2 = +13.66, A_3 = -23.98, A_4 = +25.22 \quad (7.7)$$

7.4.4. Kırılma yüzey enerjisi

Kırılma yüzey enerjisi (γ_s) malzemede çatlakın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan, birim alan başına düşen enerji miktarıdır [47].

$$K_{1c} = (2 \cdot E \cdot \gamma_s)^{1/2} \quad (7.8)$$

K_{1c} :Kırılma Tokluğu

E :Elastik Modül

7.4.5. 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 [48].

$$\sigma = \frac{1}{Y} \cdot \left(\frac{2 \cdot E \cdot \gamma_s}{c} \right)^{1/2} \quad (7.9)$$

σ : Mukavemet

E: Elastik Modül

γ_s : Kırılma yüzey enerjisi

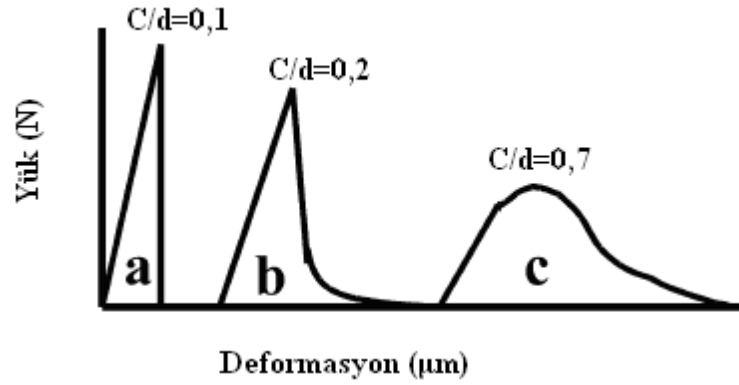
Y: Çatlak geometrisine bağlı birimsiz sabit değer

7.4.6. İş enerjisi

İş enerjisi (γ_{WOF}), bir çatlağın çentik boyunca ilerleyerek iki yeni yüzey oluşturması için gerekli olan iş olarak tanımlanır. Yük-deformasyon eğrisi altında kalan alan iş enerjisini verir. İş enerjisinin çentik derinliğine bağlı olduğu Şekil 7.3'de görülmektedir. Yeterli çentik derinliği olduğunda, depolanan toplam enerji, malzemeyi kırmak için gerekli olan yüzey enerjisine göre daha küçük olur. Çentik derinliği arttıkça γ_{WOF} ve çatlak hızı azalır. Küçük çentik oranlarında çatlak ilerlemesi hızlı olur. Hızlı ilerleyen çatlaklar yavaş ilerleyenlere göre daha fazla enerji sönümler [11].

İş enerjisi yüksek ise, malzemenin tamamının kırılması için gerekli enerji miktarı fazla olup, yüksek γ_{WOF} değerleri malzemenin servis ömrünün yüksek

olacağının bir göstergesidir. Eşitlik 7.10 kullanılarak γ_{WOF} değeri belirlenmektedir [80].



Şekil 7.3. Çentik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı [41]

$$\gamma_{WOF} = \frac{U}{2.W.(D-c)} \quad (7.10)$$

U: Gerilme-deformasyon eğrisi ($\sigma - E$ eğrisi) altında kalan alan (J)

W: Numunenin genişliği (m)

D: Numunenin kalınlığı (m)

c: Çentik Boyu (m)

7.4.7. γ_{wof} / γ_s oranları

Refrakter malzemelerde yüksek ısı şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_S) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [42].

Hasselman ısı şok parametreleri [81] malzemelerin yüksek sıcaklıktaki davranışı hakkında bilgi vermektedir. Çatlağın/kırılmanın başlaması için gerekli olan minimum şok miktarını tespit etmek için ve ısı şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için yapılan testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılmaktadır. Bu parametreler;

i) ısı stres direnci/ısı şok kırılma direnci

ii) ısı şok hasar parametreleri olarak tanımlanmaktadır.

"Isıl stres direnci / ısıl şok kırılma direnci" terimi olan R, ısıl stres/şok sonucu meydana gelen çatlak başlangıcını ve hasarı kapsamaktadır. Diğer parametreler, örneğin: R''', R'''' ve R_{st} ise "ısıl şok hasar direnci" parametreleri olarak kullanılmaktadır. İlk metot çatlak başlangıç zorluğunu tanımlarken ikincisi ise çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. Bu parametreler ile elde edilen ısıl şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin ısıl şok davranışları değerlendirilebilmektedir [81].

Bu çalışmada test edilen refrakter malzemelerin Hasselman ısıl şok parametreleri hesaplanırken kullanılan elastik modülü, ısıl genleşme katsayısı ve poisson oranı değerleri ve ayrıca manyezit spinel refrakterin poisson oranı ve ısıl genleşme katsayılarının hesaplanması için kullanılan formüller Eşitlik 7.11 ve 7.12'de belirtilmiştir, Çizelge 7.5'de ise bu değerler gösterilmektedir.

$$v_c = v_1 \cdot V_1 + v_2 \cdot V_2 + v_3 \cdot V_3 + \dots \quad (7.11)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 \cdot V_1 \cdot E_1 + \alpha_2 \cdot V_2 \cdot E_2 + \alpha_3 \cdot V_3 \cdot E_3}{V_1 \cdot E_1 + V_2 \cdot E_2 + V_3 \cdot E_3} \quad (7.12)$$

v_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

V = Kullanılan katkı malzemelerinin hacimsel kesiri

E = Elastik Modülü (Pa)

Çizelge 7.5. Malzemelerin Elastik Modülü (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (v) değerleri

Malzeme	E(GPa)	$\alpha \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}C^{-1}$)	v
MgO	210,3	13,6	0,290
Spinel	237,8	8,4	0,294
TiO ₂	230	9,0	0,270

7.4.8. R ısıf şok parametresi

R parametresi çatlak başlangıç zorluğunu tanımlar. Bu parametreler ile elde edilen ısıf şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin ısıf şok davranışları değerlendirilmektedir [42].

R parametresi kırılmanın başlanması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir [82]. Eşitlik 7.13'de verilen formüle göre hesaplanır.

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu_c)}{E.\alpha_c} \quad (7.13)$$

σ_f = Kompozitin Mukavemeti

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

α_c = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı (K-1)

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

7.4.9. R''' ısıf şok parametresi

R''' parametresi çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. R''' değerlerinin yüksek olması malzemenin ısıf şok direncindeki artışı göstermektedir [82]. Eşitlik 7.14'de verilen formüle göre hesaplanır.

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1-\nu_c)} \quad (7.14)$$

E: Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

σ_f : Kompozitin Mukavemeti (Pa)

ν_c : Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

7.4.10. R'''' ısı şok parametresi

R'''' parametresi oluşabilecek birim çatlak uzunluğunun ilerleme zorluğunu ölçmekte kullanılır ve ısı şoklardan dolayı çatlakların ilerlemesiyle oluşabilecek ekstra hasar ve mukavemet kaybı hakkında bilgi vermektedir. 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 [82]. R'''' parametresi Eşitlik 7.15'de verilen formüle göre hesaplanır.

$$R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1-\nu_c)} \quad (7.15)$$

γ_{wof} = İş Enerjisi ($J.m^{-2}$)

E = Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Mukavemet (Pa)

ν = Poisson Oranı (Birimsiz)

7.4.11. R_{st} ısı şok parametresi

R_{st} şiddetli ısı 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 [81].

$$R_{st} = \left(\frac{\gamma_s}{\alpha^2 \cdot E} \right)^{1/2} \quad (7.16)$$

γ_i = Kompozitin Kırılma Yüzey Enerji

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

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

7.5. Korozyon Testleri

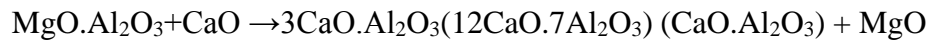
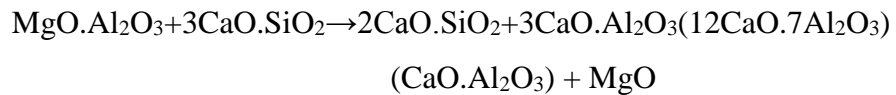
7.5.1. Korozyon testi

Korozyon, taneler arası bağlanmanın ortadan kalkması ve sonrasında meydana gelen dağılmaya bağlı olarak sıvı fazın sebep olduğu tahribat şeklinde tanımlanabilir [73]. Refrakter malzemenin kullanım şartlarında yüksek sıcaklığa bağlı olarak oluşturduğu sıvı faz, açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlemekte, refrakter taneleri etrafında entropiyi düşürerek bu tanelerin de sıvı faza geçmesine neden olarak refrakter malzeme içindeki mikroyapı devamlılığının ortadan kalkmasına sebebiyet vermektedir. Sıvı fazın büyük taneler üzerine etkisi, yüzey alanının daha düşük olmasından dolayı daha azdır. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğü, refrakter malzemenin gözenekliliğine ve oluşan sıvı fazın refrakter tanelerini ıslatabilmesine bağlıdır [74].

Çalışma şartlarında yüksek sıcaklık nedeniyle oluşan sıvı faz, refrakter tuğlanın açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerleyerek tuğlayı oluşturan tanelerin etrafında entropiyi düşürür. Böylelikle bu tanelerin de sıvı faza geçmesine sebep olarak refrakter malzeme içindeki mikroyapı devamlılığının ortadan kalkmasına sebebiyet vermektedir.

Özellikle alkali tuzlarının refrakterin porlarından penetrasyonu sonucu hacim değişmesi meydana gelmektedir, bu da refrakterde çatlakların oluşmasına sebep olmaktadır. Özellikle, alkali bileşenleri CaO ile reaksiyona girerek tuğlanın içinde değişik ergime sıcaklıklarına sahip ve çatlak oluşumunu meydana getiren CaSO₄ veya K₂SO₄.2CaSO₄ bileşiklerinin oluşmasına neden olmaktadır [75].

Ayrıca MgO-spinel refrakterlerde spinel tuğlanın ikinci ana bileşenidir. Spinel serbest kireç ve C₃S ile aşağıdaki reaksiyonları vermektedir.



Bu reaksiyonlar sonucunda MgO spinelden ayrılır ve sistem içerisinde sıvı faz oluşur [37].

Korozyon testlerinde, refrakter tuğlanın çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek için 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde kare şeklinde numuneler hazırlanmış ve numunelere 20 mm çapında ve 20 mm yüksekliğinde delik açılmıştır. Delik içerisine %40 farin, %24 KCl, %36 K₂SO₄ bileşimi konularak bu kompozisyonların ergime noktasında 4 saat ısıtılma maruz bırakılmıştır. Bu çevrim 20 defa tekrarlanmıştır.

7.5.2. Cüruf etkileşimi

Sinterlenen spinellerin cüruf ile etkileşimi Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobuyla belirlenmiştir. Numune hazırlama aparatıyla yaklaşık 2x3 mm (çap x yükseklik) ebatlarında preslenen silindirik cüruf numuneleri spinel altlıklar üzerinde cihaza yerleştirilmiş ve analizler yapılmıştır. Yapılan cüruf etkileşimi testlerinde % 55 CaO, % 6 SiO₂, % 23 Al₂O₃, % 16 Fe₂O₃ kompozisyonuna göre cüruf numuneleri hazırlanmıştır. Bu kompozisyona ait ötektik sıcaklık 1338°C olduğu için test 1450°C sıcaklığa kadar devam ettirilmiştir.

8. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

8.1. MgAl₂O₄ Spinel Sentezi

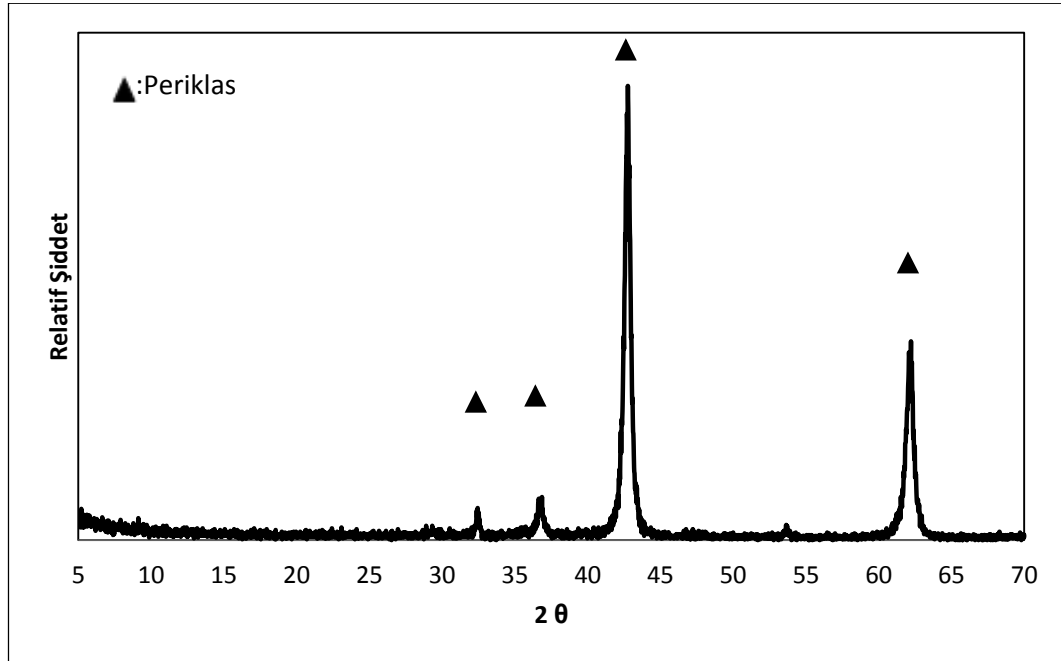
8.1.1. Hammaddelerin karakterizasyonu

Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi Çizelge 8.1’de verilmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizleri incelendiğinde refrakterlik derecesini etkileyecek safsızlıklar içermediği görülmektedir.

Çizelge 8.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri ve d₅₀ değerleri

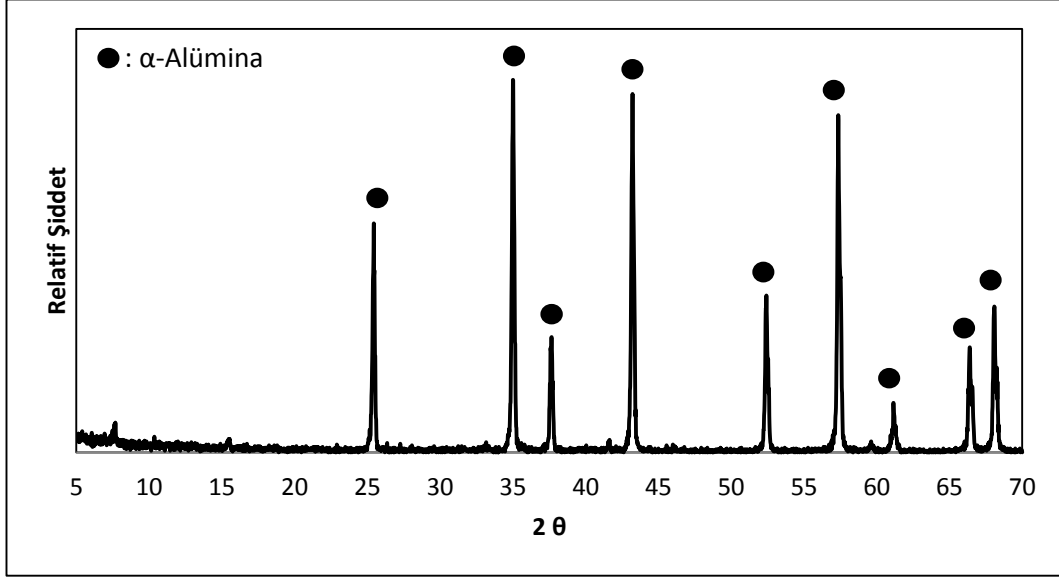
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	d ₅₀ (µm)
MgO	0,45	0,26	99,22	0,01	0,06	-	5,14
Alümina	0,06	0,02	0,22	99,83	0,04	-	7,23
TiO ₂	-	-	-	-	-	100	6,04

Çalışmalarda kullanılan MgO kaynağı %99,22 saflıktadır ve Şekil 8.1’de verilen XRD deseninden görüldüğü gibi sadece periklas fazı tespit edilmiştir.



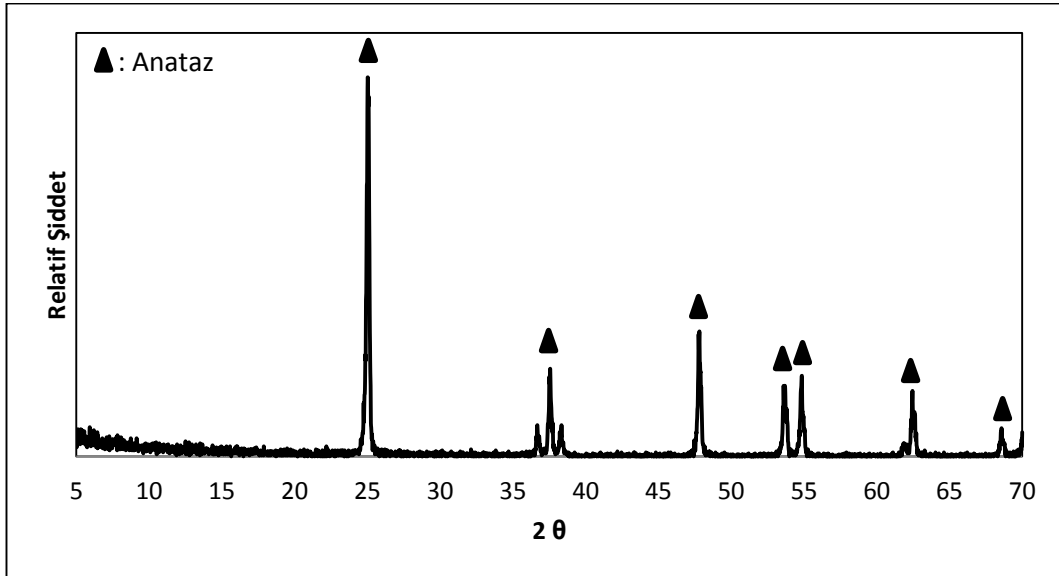
Şekil 8.1.MgO XRD deseni

Alümina kaynağının X ışınları kırınımı analizi sonucu Şekil 8.2’de verilmiş, alfa alümina fazı tespit edilmiştir ve %99,83 saflıktadır.



Şekil 8.2. Alümina XRD deseni

TiO₂ kaynağı Şekil 8.3’de görüldüğü gibi anataz fazındadır ve ultra saf kalitede kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda Rutil fazı ile de başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

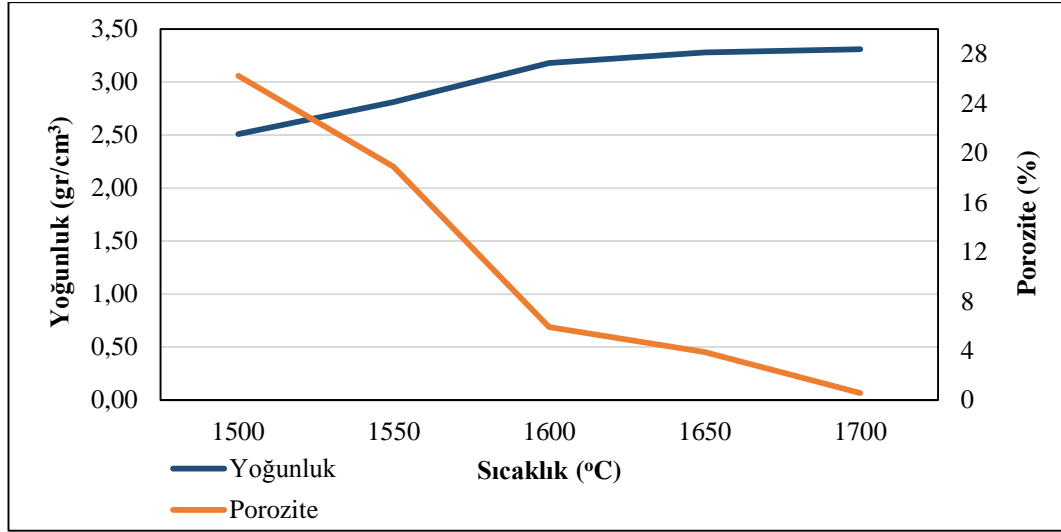


Şekil 8.3. TiO₂ XRD deseni

8.1.2. Sinterleme sıcaklığının $MgAl_2O_4$ Spinel yoğunluğuna etkisi

Stokiyometrik olarak hazırlanan karışımlar pelet şeklinde şekillendirilerek $10^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma ve soğutma hızlarında 1500-1550-1600-1650-1700 $^\circ\text{C}$ tepe sıcaklıklarında 4 saat sinterlenerek sıcaklığın yoğunluğa etkisi incelenmiştir.

Yoğunluk ve porozite değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 8.4'de görülmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk değerlerinin artış ve porozite değerlerinin azalma eğilimi göstereceği literatürden de bilinmektedir [29].



Şekil 8.4. Sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk ve porozite değeri değişimi

8.1.3. Sinterleme süresinin ve katkı miktarının $MgAl_2O_4$ Spinel yoğunluğuna etkisi

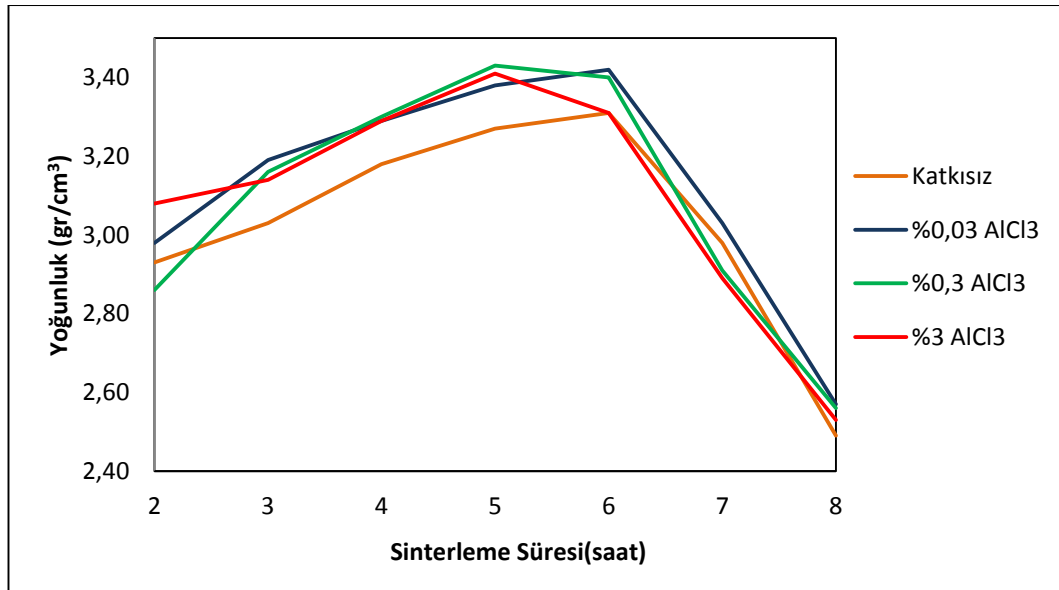
Spinel yoğunluğunu artırmak ve reaksiyon sıcaklığını düşürmek amacıyla literatürde yapılan çalışmalar bulunmaktadır [24,29,35]. Katkı malzemesi olarak AlCl_3 kullanıldığında en önemli avantajı sinterleme aşamasında Al_2O_3 ve HCl gazı olarak sistemden uzaklaşmasıdır [24].

Sinterleme ajanı olarak AlCl_3 kullanımının $MgAl_2O_4$ spinel sinterleme davranışını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunları; çekirdek etkisi, Cl^- varlığında düşük ergime sıcaklığına sahip fazların oluşmasından dolayı sıvı faz

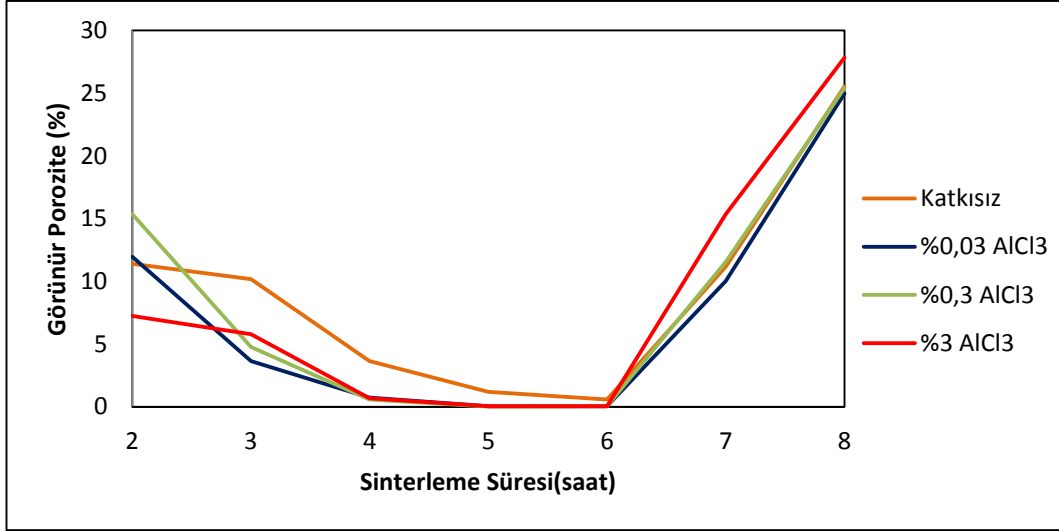
sinterlemesi ve nemin etkisi şeklinde sıralayabiliriz. $AlCl_3$ higroskopik özelliğinden dolayı alümina yüzeyinde hidroksil grupları tutar. Sinterleme süresince bu iyonlar uzaklaşırken hata konsantrasyonunda artış meydana gelir. Meydana gelen bu artış ise sinterlemeyi kolaylaştırmaktadır [24].

$AlCl_3$ katkısının yoğunlaşma mekanizması üzerinde etkili olmasının bir diğer nedeni olarak; kullanılan sinterleme ajanının sinterleme süresince ergime noktası düşük fazlar oluşturması ile sıvı faz sinterlemesi meydana getirerek sinterleme sıcaklığını aşağılara düşürmektedir.

Bu çalışmada stokiyometrik olarak hazırlanan spinel karışımı içerisine Polivinil alkol (PVA) ortamında farklı oranlarda $AlCl_3$ ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar $1600^\circ C$ sıcaklıkta farklı sürelerde sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. PVA kullanılmasının nedeni katkı malzemesinin karışım içerisinde homojen olarak dağılmasını sağlamak içindir. 6 saate kadar gerçekleşen sinterleme sürecinde yoğunluk değerleri Şekil 8.5’de görüldüğü gibi artış göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yoğunluğa sahip numune kütlece %0,3 $AlCl_3$ tozunun PVA (%5) içerisinde çözündürülmesi ile malzemeye katkı edilen ve 5 saat sinterlenen $MgAl_2O_4$ spinelinde elde edilmiştir. Bu değer $3,43 \text{ gr/cm}^3$ ’tür. Ayrıca Şekil 8.6’da gösterilen görünür porozite değerlerinde meydana gelen değişim yoğunluk değerleri ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 8.5. $AlCl_3$ katkısının $MgAl_2O_4$ yoğunluk değerine etkisi

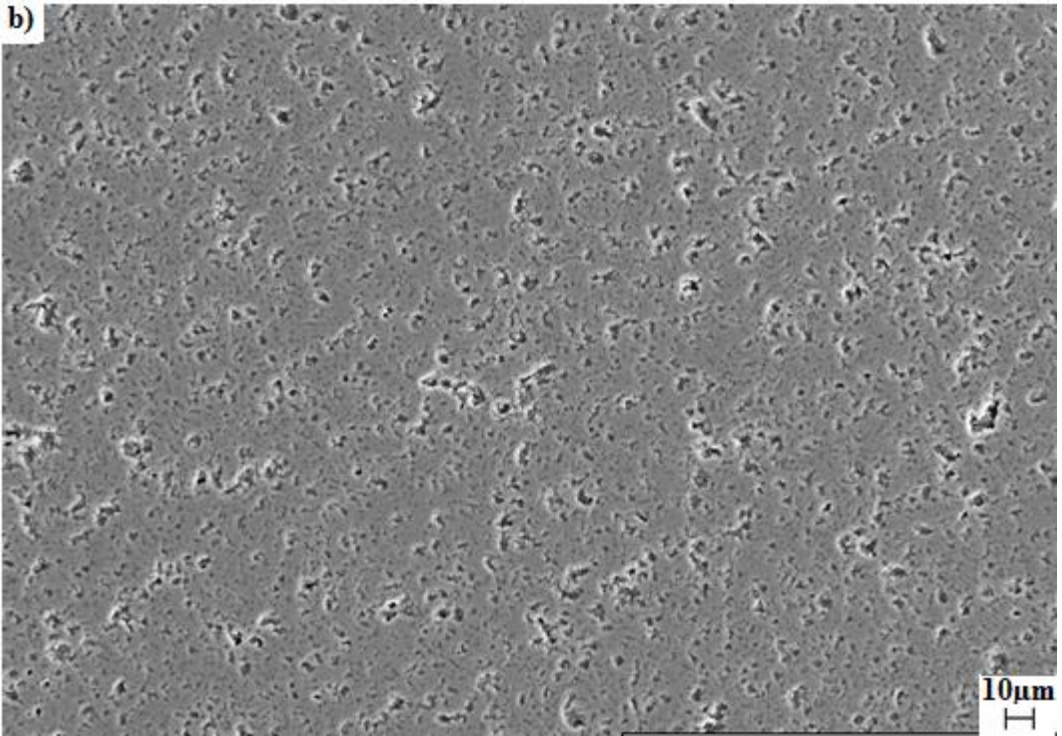
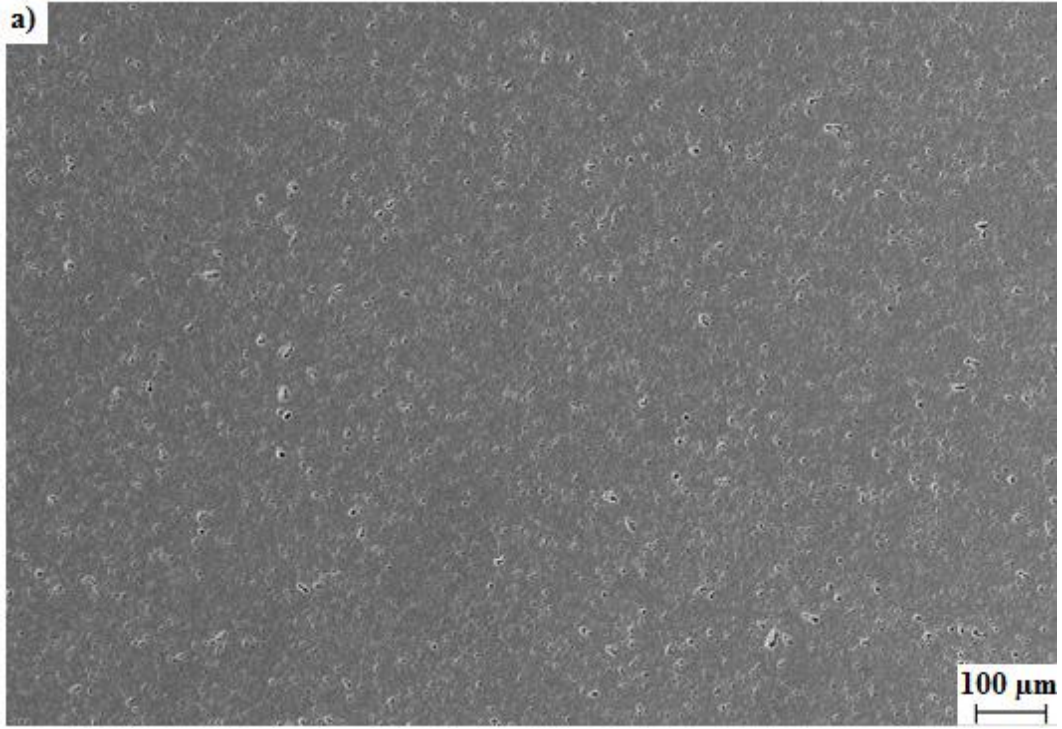


Şekil 8.6. AlCl₃ katkısının MgAl₂O₄ görünür porozite değerine etkisi

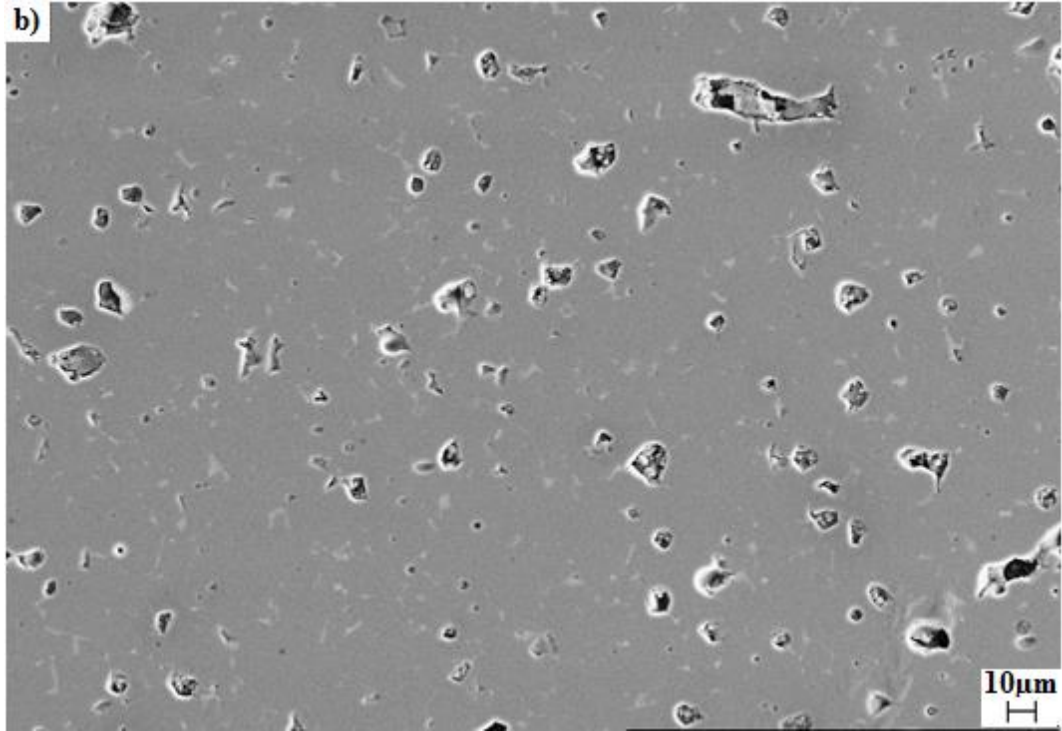
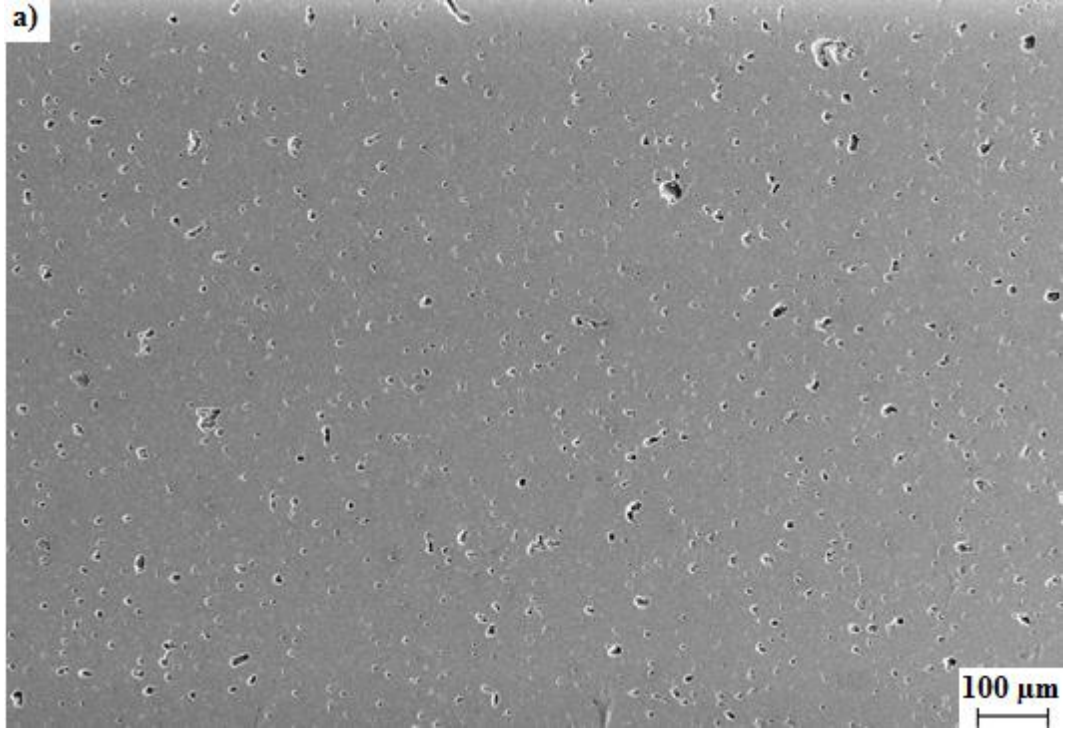
Sinterleme süresi yedi ve sekiz saat olduğunda ise yoğunluk değerlerinde keskin bir azalma meydana gelmiştir. 6 saat gerçekleşen sinterleme sürelerinde yoğunluk değerlerinde artış meydana gelirken daha sonra yoğunluk değerinin belirgin azalmasının nedeni olarak tane büyümesi mekanizmasının baskın hale geçip yoğunluğu azalttığını söyleyebiliriz [83].

Katkı içermeyen MgAl₂O₄ spinel malzemenin 5h süre sinterleme sonrası ve %0,3 AlCl₃ ilave edilmiş MgAl₂O₄ spinel malzemenin 5h süre sinterleme sonrası numunelerin parlatılmış yüzey SEM görüntüleri Şekil 8.7 ve 8.8’de görülmektedir. %0,3 AlCl₃ katkısı ilave edilen ve 5 saat sinterlenen malzemede yoğunlaşmanın daha yüksek olduğu görülmektedir.

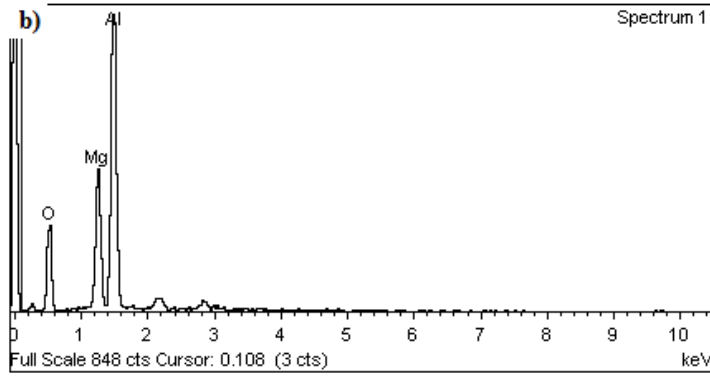
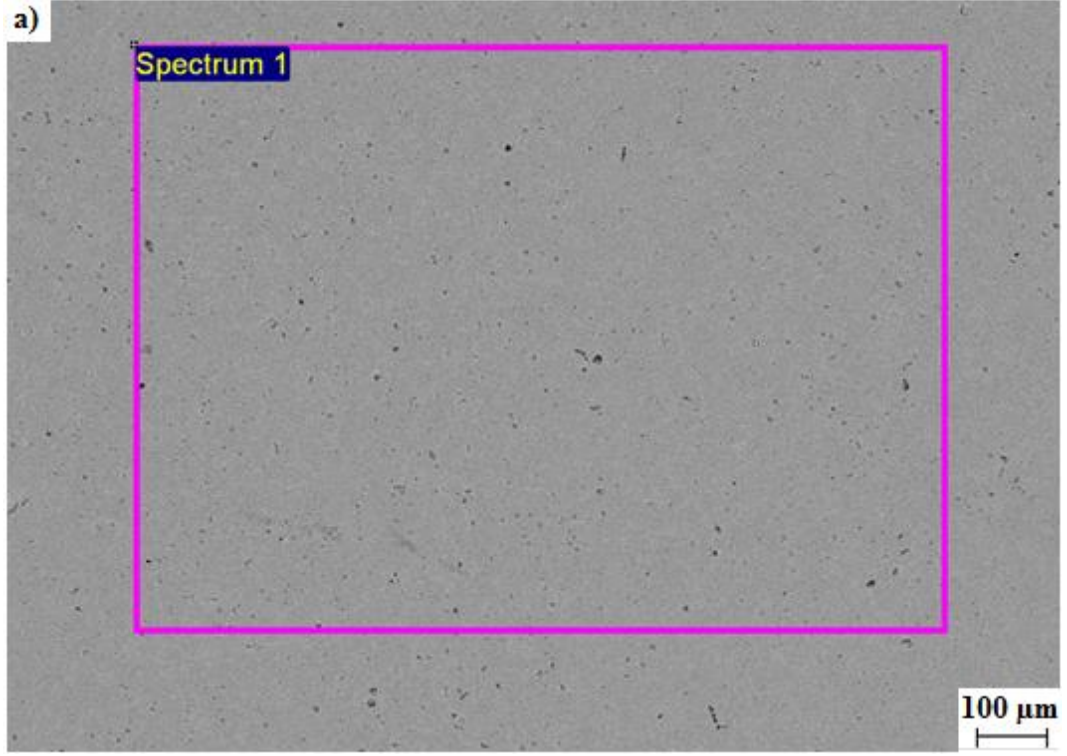
Enerji saçılımlı X ışını analizi spinel yapı içerisinde bulunan safsızlıkların tespiti için kullanılabilir en uygun tekniktir. AlCl₃ katkı ilavesi yapılan ve yapılmayan malzemelerin genel EDX analizi sonuçları Şekil 8.9 ve 8.10’da gösterilmektedir, stokiometrik olarak hazırlanan reçetelere benzer analiz sonuçları elde edilmiştir. Bununla beraber %0,3 AlCl₃ katkısı ilave edilen spinel malzemede Şekil 8.10’da verilen EDX analizi sonucunda görüldüğü gibi Cl bileşeni tespit edilememiştir. Literatürde belirtildiği gibi Cl buharlaşarak yapı içerisini terk etmiştir. Böylelikle MgAl₂O₄ spinel malzeme içerisinde özellikleri olumsuz etkileyecek safsızlık bulunmamaktadır [24].



Şekil 8.7. Katkı içermeyen $MgAl_2O_4$ spinel malzemenin $1600\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta 5h süre sinterleme sonrası a)250 ve b)1000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü

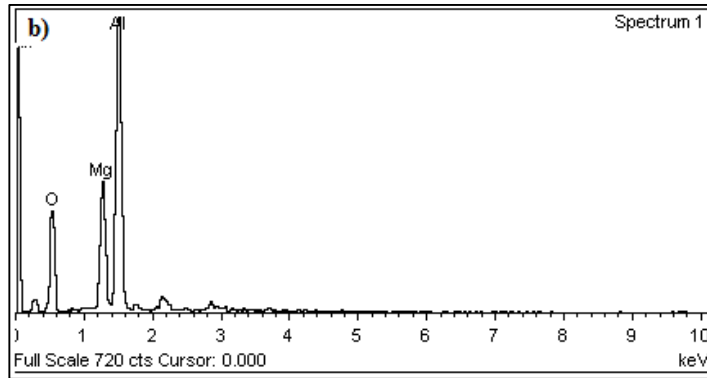
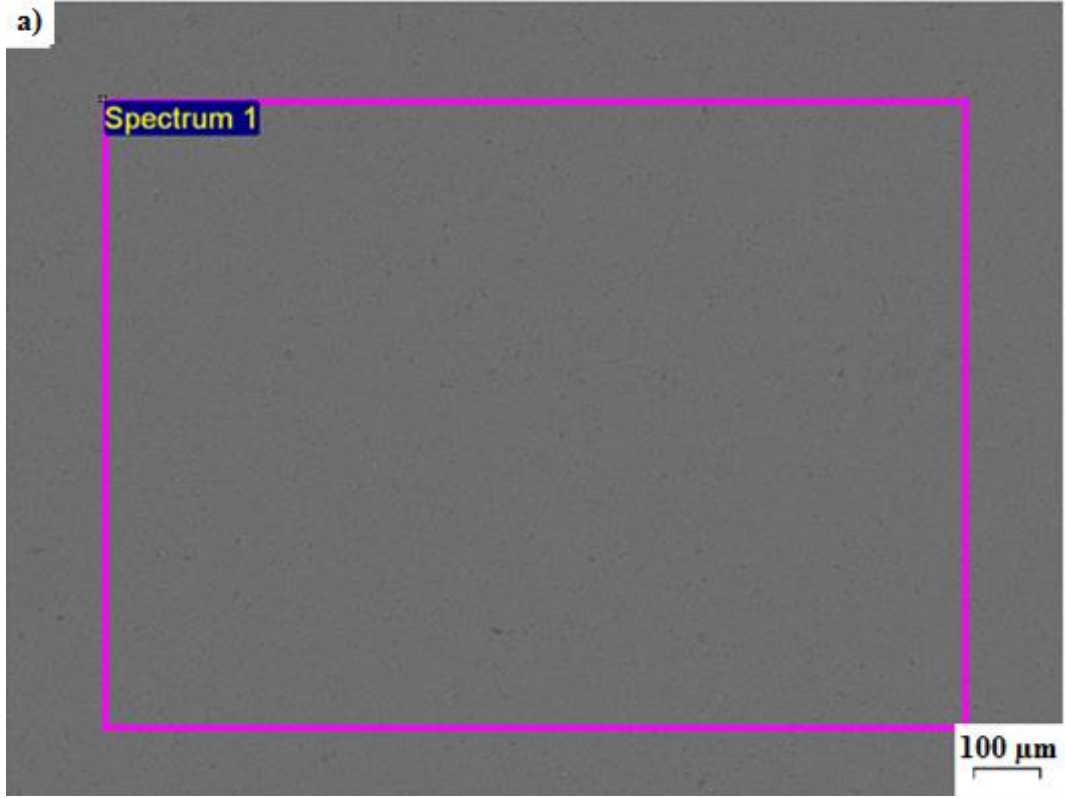


Şekil 8.8. %0,3 $AlCl_3$ ilave edilmiş $MgAl_2O_4$ spinel malzemenin 1600 °C sıcaklıkta 5h süre sinterleme sonrası a)250 ve b)1000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü



Bileşik	Kütlece (%)
MgO	26,90
Al ₂ O ₃	73,10

Şekil 8.9. Katkı içermeyen MgAl₂O₄ spinel malzemenin 1600 °C sıcaklıkta 2h süre sinterleme sonrası a)genel görünümü b)genel EDX analizi



Bileşik	Kütlece (%)
MgO	26,75
Al ₂ O ₃	73,25

Şekil 8.10. %0,3 AlCl₃ ilave edilmiş MgAl₂O₄ spinel malzemenin 1600 °C sıcaklıkta 5h süre sinterleme sonrası a)genel görünümü b)genel EDX analizi

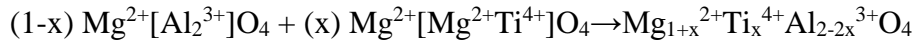
8.2. İnovatif Spinel Sentezi

8.2.1. Hammadde karakterizasyonu

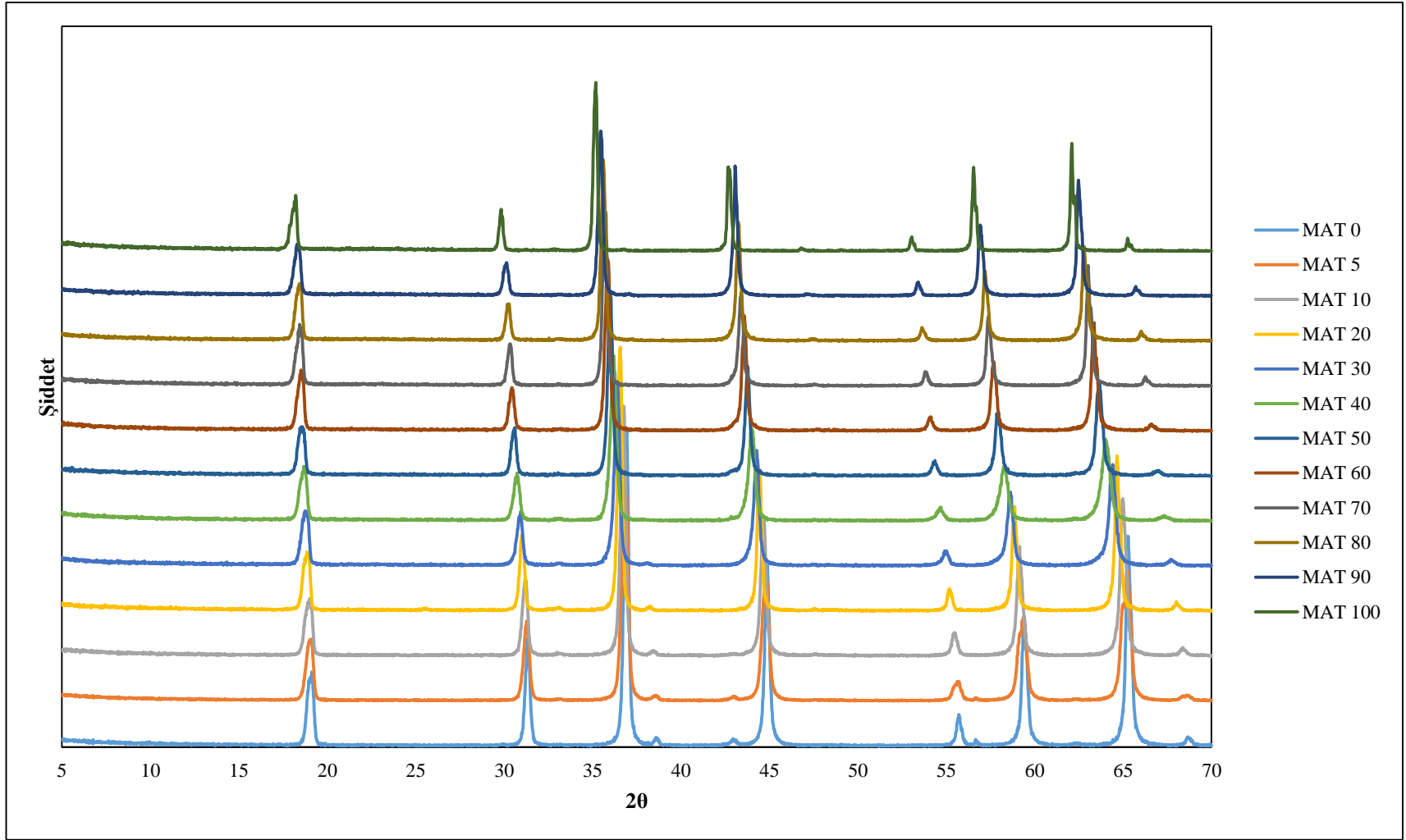
Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi Çizelge 8.1’de verilmiştir. İnovatif spinel sentezinde kullanılan hammaddelerin x ışınları difraksiyonu analizi sonuçları Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3’de ise gösterilmiştir.

8.2.2. Sentezlenen inovatif spinellerin x ışınları difraksiyonu analizi

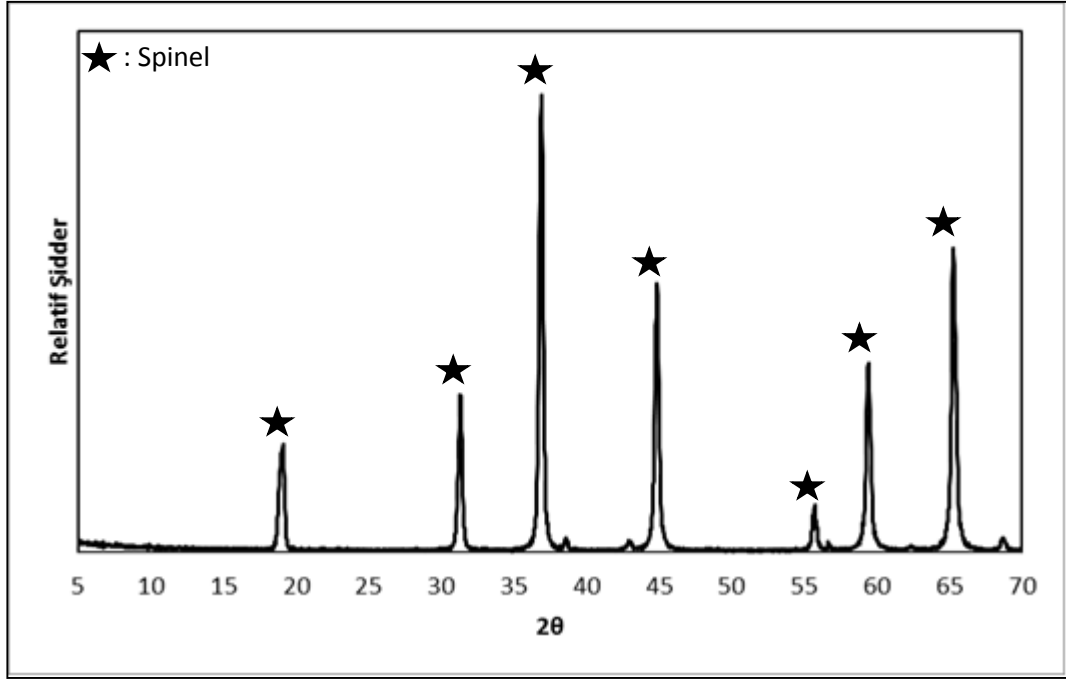
Spinel sentezleme işlemi katı hal sentezi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. TiO₂ içeren malzemelerde MgAl₂O₄ ile Mg₂TiO₄ arasında katı çözelti oluşmaktadır. Oluşan katı çözelti aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:



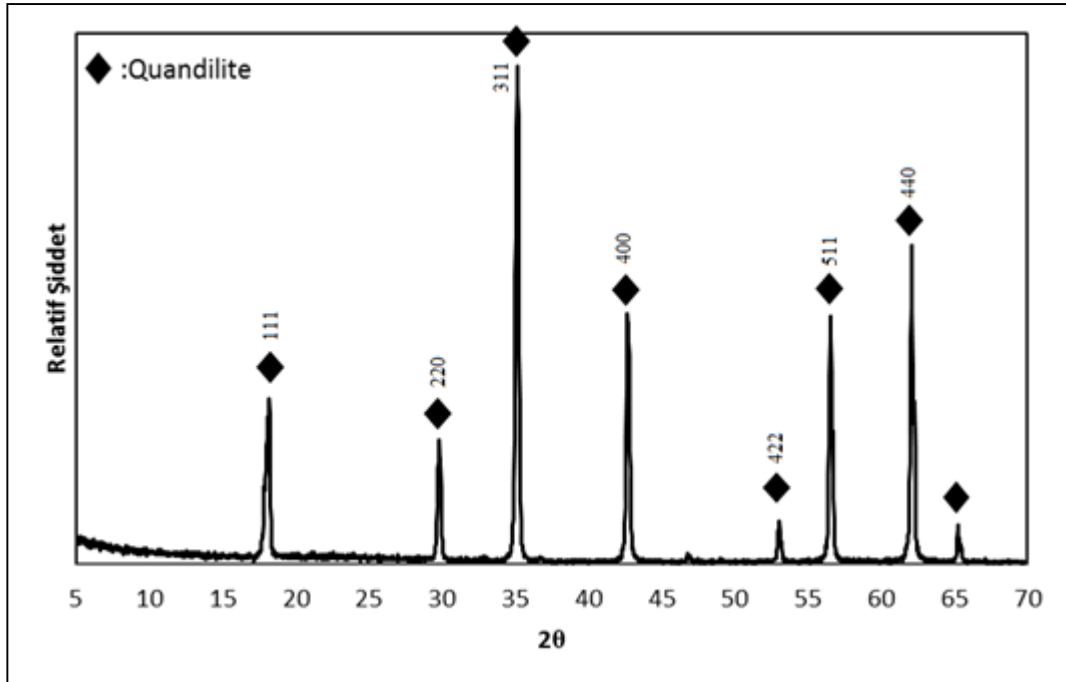
Reçete kodları Çizelge 7.2’de verilen inovatif spinel malzemelerin XRD desenleri Şekil 8.11’de verilmiştir. Sistemde bulunan Mg²⁺ ve Ti⁴⁺ iyonlarının miktarı artmakta ve bu iyonların iyonik çapları Al³⁺ iyonundan daha büyük olduğu için birim hücrede genişleme meydana gelmektedir (Mg²⁺, Ti⁴⁺ ve Al³⁺ iyonlarının çapları sırasıyla 0.72, 0.61 ve 0.53Å) [85]. Bundan dolayı birim hücre sabiti ve düzlemler arası mesafe değerleri değişmekte; kırınım pikleri yeni 2θ pozisyonlarına kaymaktadır. Ayrıca sentezleme işlemi sonucunda MgAl₂O₄ (MAT 0) ve Mg₂TiO₄ (MAT 100) malzemelerinin X ışınları kırınım desenlerinin bulunduğu Şekil 8.12 ve 8.13 incelendiğinde quandilit ve magnezyum alüminat spinel malzemelerin sentezlendiği, reaksiyona girmemiş MgO, Al₂O₃ ve TiO₂ bileşenlerinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 8.11. İnovatif spinellerin XRD analiz sonuçları



Şekil 8.12. MgAl₂O₄ (MAT 0) X ışınları deseni



Şekil 8.13. Mg₂TiO₄ (MAT 100) X ışınları deseni [33, 84]

Kompozisyon içerisinde bulunan TiO₂ miktarı arttıkça, Al₂O₃ miktarı azalmış ve MgO miktarı artmıştır. Sistem içerisinde Al³⁺ iyonları yerine Mg²⁺ ve Ti⁴⁺ iyonlarının yerleşmesiyle birim hücre parametresinde bir artış meydana gelmiştir. (Mg²⁺, Ti⁴⁺ ve Al³⁺ iyonlarının çapları sırasıyla 0.72, 0.61 ve 0.53 Å) [85]. Ayrıca düzlemler arası mesafe artmış ve 2θ değeri daha düşük değerlere kaymıştır. Mg²⁺ ve Ti⁴⁺ iyonlarının miktarı artmakta ve bu iyonların iyonik çapları Al³⁺ iyonundan daha büyük olduğu için birim hücrede genişleme meydana gelmektedir. Bundan dolayı d_{hkl} (düzlemler arası mesafe) ve a (birim hücre sabiti) değerleri değişmekte, bunun sonucunda kırınım pikleri yeni 2θ pozisyonlarına kaymaktadır.

Eşitlik 8.1’de Bragg kanunu, 8.2’de ise kübik yapılarda birim hücre parametresini hesaplamak için kullanılan formüller görülmektedir. XRD sonuçlarında meydana gelen değişim d_{hkl} ve a değerlerini etkilemektedir.

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (8.1)$$

λ: Dalga boyu

θ: Kırılma açısı

d: Düzlemler arası mesafe

$$a = \left(\frac{\lambda}{2}\right) \frac{(h^2+k^2+l^2)^{\frac{1}{2}}}{\sin\theta} \quad (8.2)$$

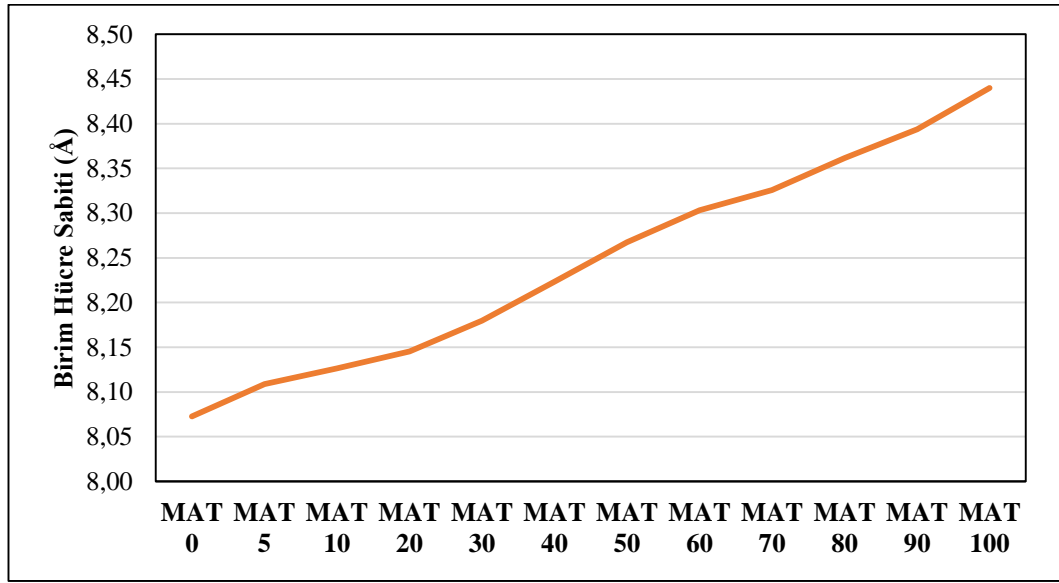
λ: Dalga boyu

θ: Kırılma açısı

hkl: Miller indisleri

X değerine karşılık birim hücre sabitinde meydana gelen değişim Şekil 8.14’de gösterilmiştir. Birim hücre parametresinde meydana gelen lineer değişim sistem içerisinde katı çözeltili oluştuğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen katı çözeltilerin latis parametresi artan Mg²⁺ ve Ti⁴⁺ iyon konsantrasyonu ile lineer bir şekilde değişmektedir. Bu sonuçlar Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO₄ katı çözeltilisinin oluşumunu doğrulamaktadır. MgAl₂O₄ ve Mg₂TiO₄ için deneysel olarak hesaplanan birim

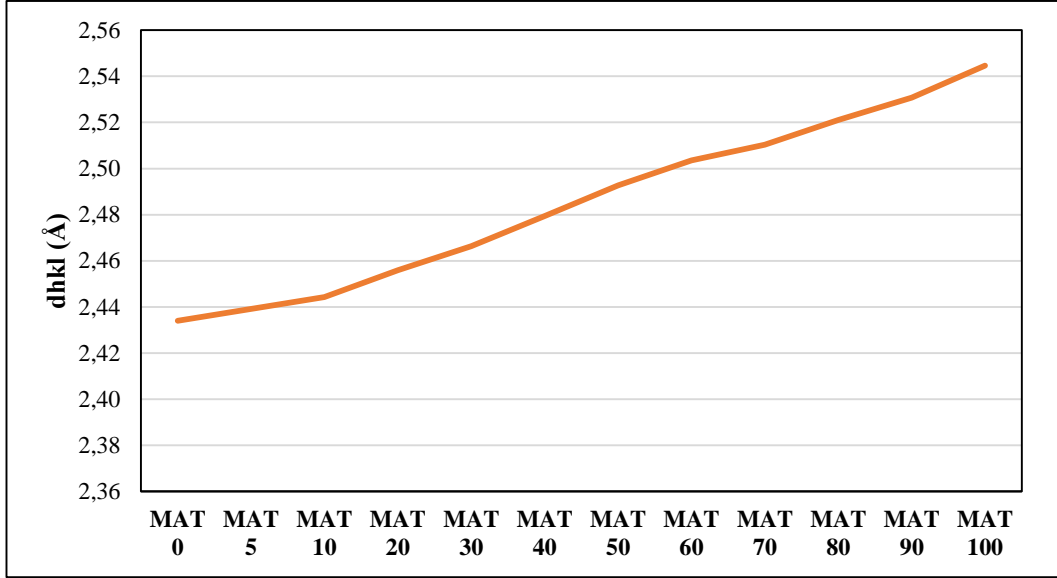
hücre sabiti değerleri ile daha önce literatürde yapılan çalışmalarda hesaplanan a değerleri ile birbirlerine yakındırlar. Birim hücre sabiti değerleri; $MgAl_2O_4$ için 8.081-8.090 Å, Mg_2TiO_4 için 8.400-8.440 Å. Hesaplanan a değerleri X değerinin artması ile artış göstermektedir, çünkü Mg^{2+} ve Ti^{4+} katyonlarının çapı Al^{3+} iyonunun çapından daha büyüktür ve bundan dolayı birim hücrede genişleme meydana gelmektedir. Mg^{2+} , Ti^{4+} ve Al^{3+} iyonlarının çapları sırasıyla 0.72, 0.61 ve 0.53Å'dur [85].



Şekil 8.14. İnovatif spinellerin birim hücre sabitlerinde meydana gelen değişim

Sentezlenen spinellerin latis parametrelerinde meydana gelen lineer değişim aynı zamanda Vegard kuralını da doğrulamaktadır. Literatürde belirtildiği gibi $2Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Ti^{4+}$ heterovalent katyon değişimi oktahedral boşluklarda meydana gelmiştir[31]. Aynı zamanda normal spinelden ters spinel yapısına geçiş olmuştur.

Bragg kanununa göre ($\lambda = 2d \cdot \sin\theta$); θ değerinin azalması ile d_{hkl} (düzlemler arası mesafe) değeri artış göstermektedir. $Mg_{1+x}Al_{2-2x}Ti_xO_4$ katı çözeltili sisteminde MgO ve TiO_2 miktarının artması ile d_{hkl} değerinde artış meydana geldiği Şekil 8.15'de görülmektedir.



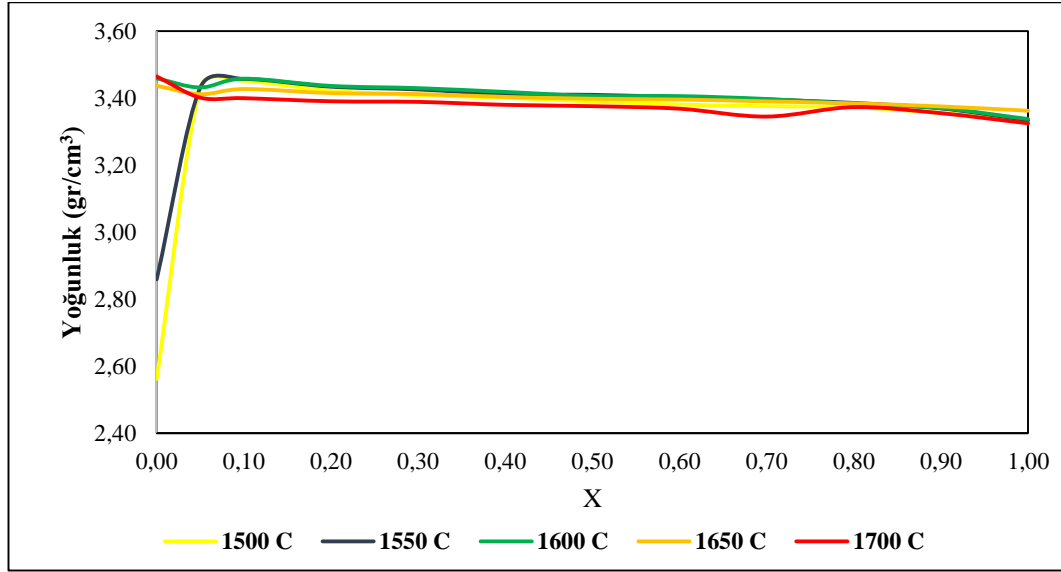
Şekil 8.15. İnovatif spinellerin düzlemler arası mesafe değerlerinde meydana gelen değişim

8.2.3. Yoğunluk

İnovatif spinel malzemelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrası elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 8.16’da görülmektedir. Başlangıçta 2,56 gr/cm³ olan MgAl₂O₄ yoğunluğu, 1500 °C’de MAT 5 inovatif spinelinin (X=0.05, kütlece %2,79 TiO₂ ilavesi yapıldığında) yoğunluk değeri 3.45 gr/cm³’e yükselmiştir. Aynı artış 1550 °C’ de yine görülmüştür. MgAl₂O₄ spinelinde (X=0) yoğunluk 1600 ile 1700°C arasında çok fazla değişmemektedir. Diğer sıcaklık ve kompozisyonlarda ise artan X değeri ile yoğunluk değerlerinde çok belirgin bir değişiklik meydana gelmemiş olup, artan X değeri ile lineer bir şekilde azalma meydana geldiği görülmektedir. TiO₂ ilavesinin yüksek sıcaklıklarda yüksek difüzyon hızına sahip olmasından dolayı yoğunlaşma üzerine olumlu etkisinin olduğu kanıtlanmıştır. Spinel yapı içerisinde TiO₂’in çözülmesi ve Al₂O₃’ün yapı içerisinde ayrılması ile oluşan O²⁻ anyon boşluklarının spinel yapının yoğunlaşmasını sağladığı bilinmektedir. Çözülme ve ayrılma yoğunlaşma aşamasında kütle akışını artıran difüzyonla ilgilidir. TiO₂’nin çözülmesi spinel yapı içerisinde katyon boşlukları oluşturmaktadır ve böylece katyon hareketi ve kütle transferi hızlanmaktadır. Ayrıca alüminyum iyonu boşluklarına yerleşen titanyum

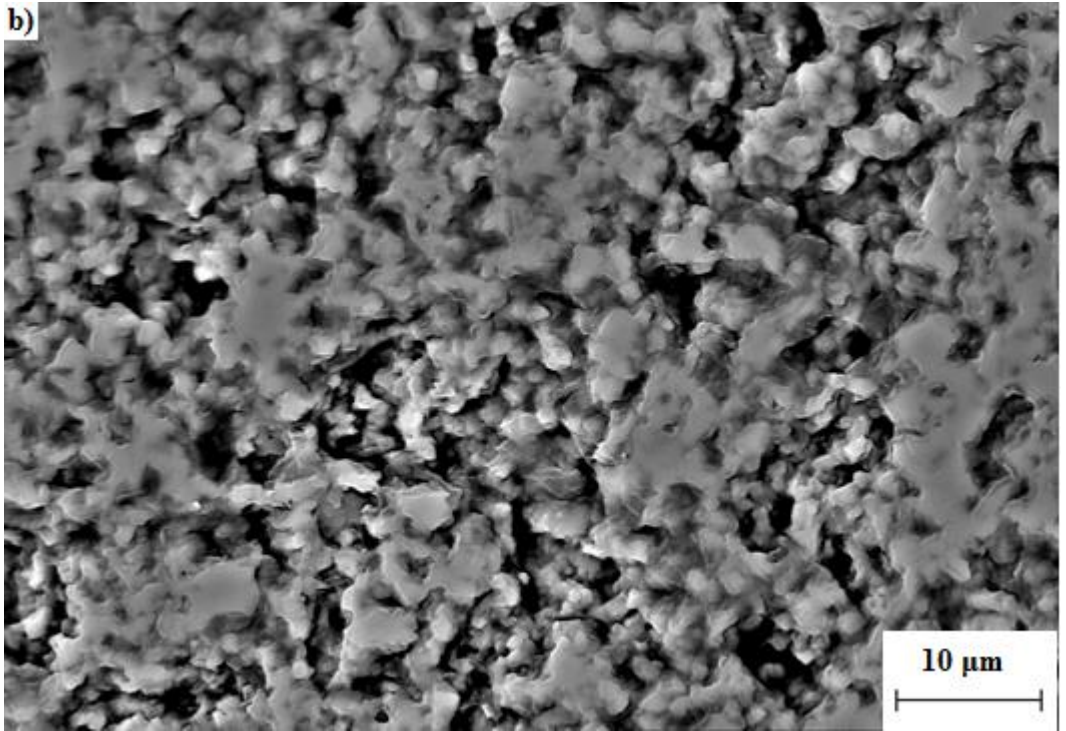
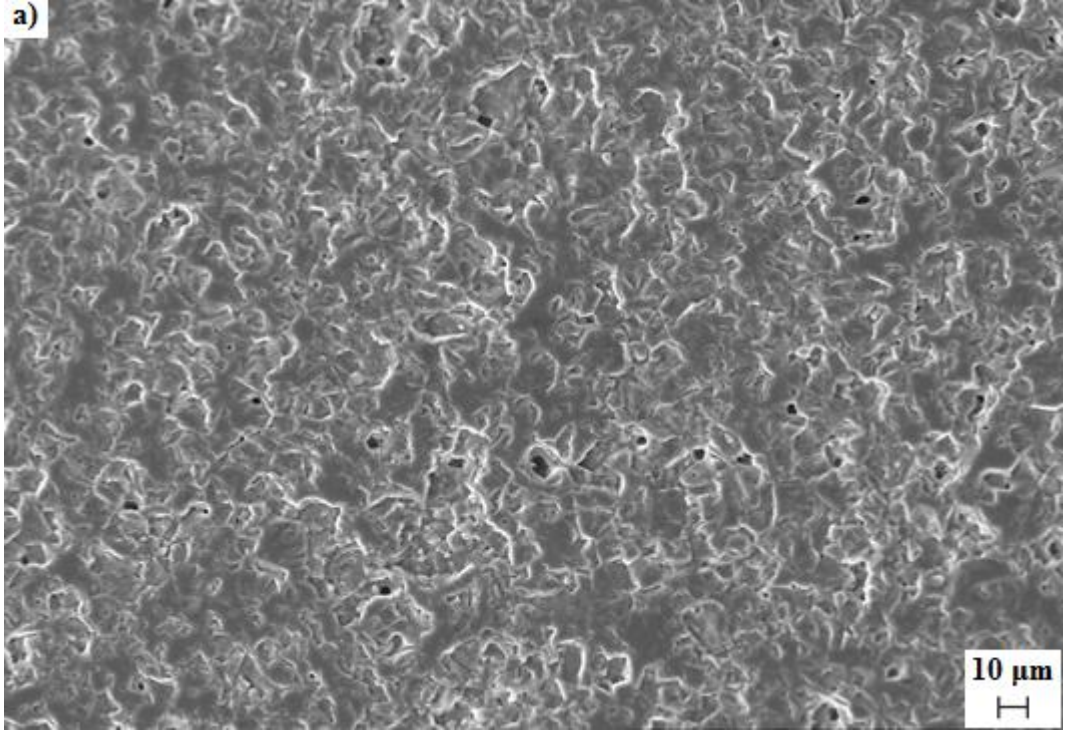
iyonu daha büyük çapa sahip olduğu için latis gerinimine neden olmakta ve yoğunlaşma sürecindeki kütle akışını hızlandırmaktadır [86].

Kütlece %2,79'luk TiO_2 ilavesi ile yüksek oranda artan yoğunluk değerinin daha sonra azalmasının nedeni olarak tane büyümesinin meydana geldiğinin söyleyebiliriz [29].

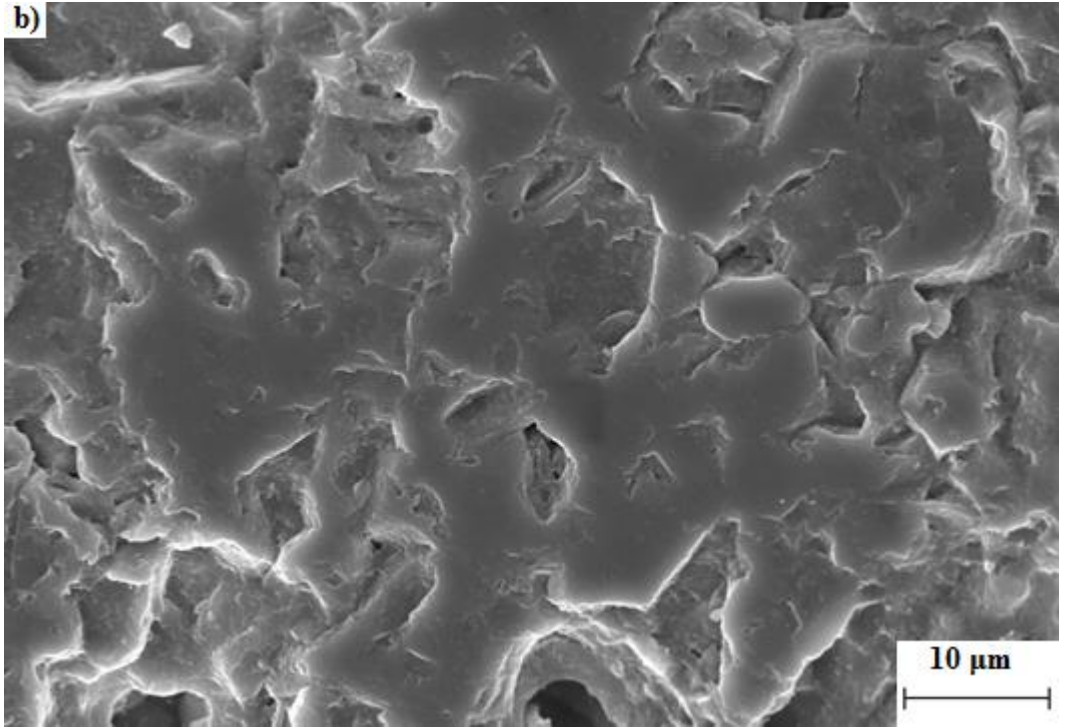
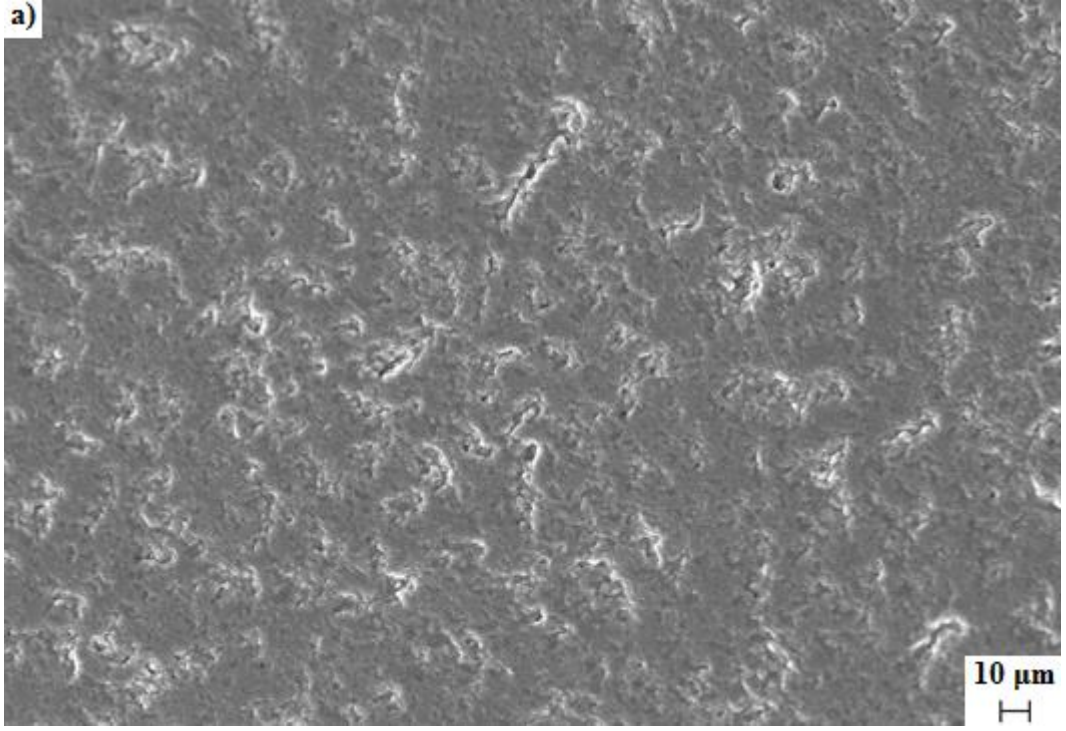


Şekil 8.16. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin yoğunluk değerleri

Yoğunluk çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar SEM çalışması ile kanıtlanmıştır. 1500°C'de sinterlenmiş numunelerde $X=0$ 'dan $X=0.05$ kompozisyonuna geçildiğinde yoğunluk değeri $2,56 gr/cm^3$ 'den $3,45 gr/cm^3$ 'e artış göstermektedir. Bu iki kompozisyonun SEM görüntüleri Şekil 8.17 ve 8.18'de bulunmaktadır. Kütlece %2,79 oranında TiO_2 içeren ve X değeri 0.05 olan reçetenin mikroyapı görüntüsü $x=0$ olan reçeteye göre daha yoğun olduğu görülmektedir.

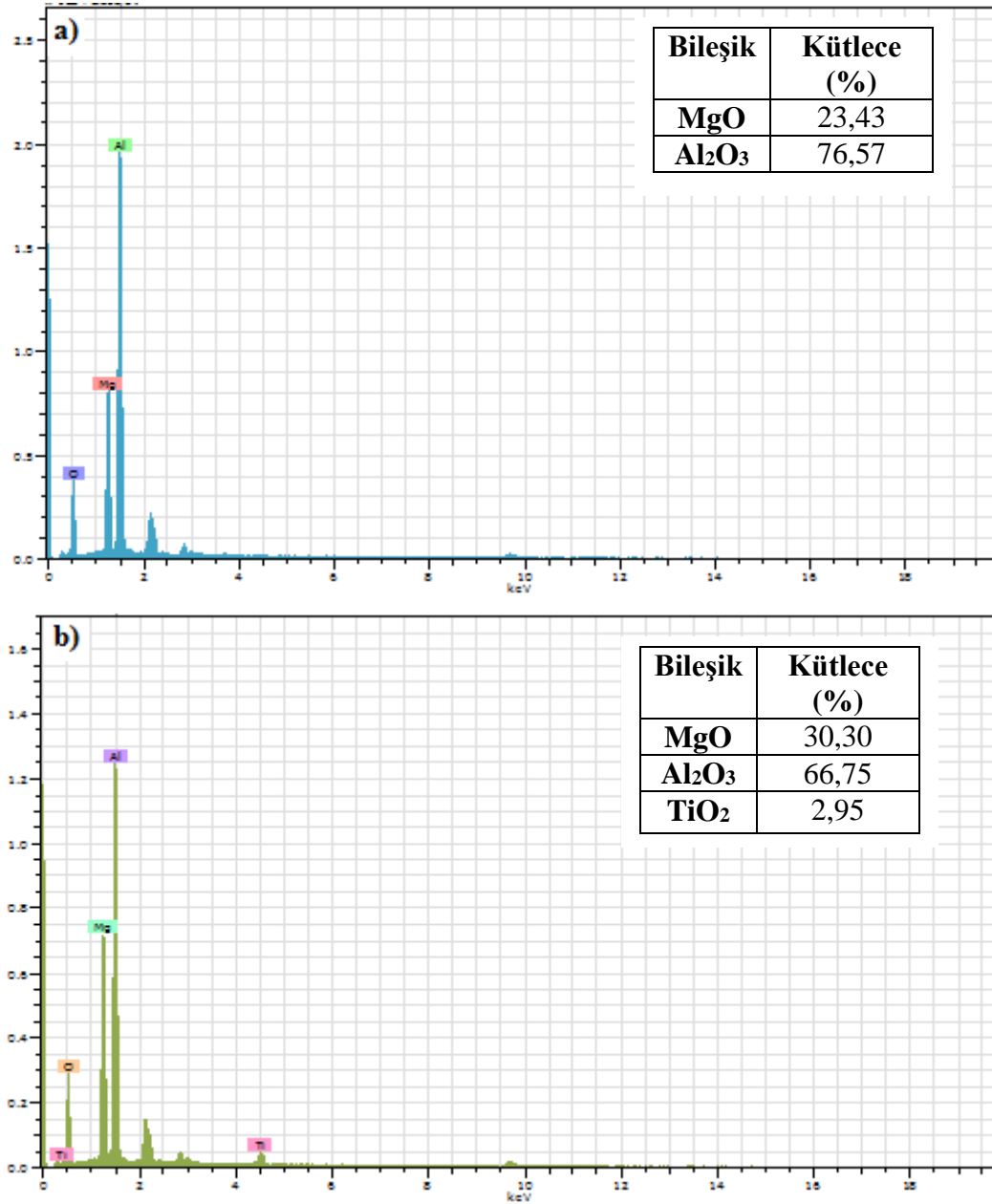


Şekil 8.17. $MgAl_2O_4(X=0)$ spinel malzemenin 5h süre sinterleme sonrası a)1000X ve b)5000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü



Şekil 8.18. MAT 5 inovatif spinel malzemenin 5h süre sinterleme sonrası a)1000X ve b)5000 X büyütmede parlatılmış yüzey görüntüsü

MgAl₂O₄ (X=0) ve Mg_{1.05}Al_{1.9}Ti_{0.05}O₄ (X=0,05) spinel malzemelerin Şekil 8.19'da EDX analizleri bulunmaktadır. Yapılan bu analizlerde sinterleme mineralizatörü olarak kullanılan kütlece %0,03 AlCl₃ bileşeninin getirmiş olabileceği ve spinel malzemenin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek herhangi bir safsızlık ile karşılaşılmamıştır. Cl buharlaşarak yapı içerisinde terk etmiş olduğu görülmektedir [24].



Şekil 8.19. a) MgAl₂O₄(X=0)spinel malzemenin b) MAT 5 inovatif spinel malzemelerin EDX analiz sonuçları

8.2.4. Mukavemet

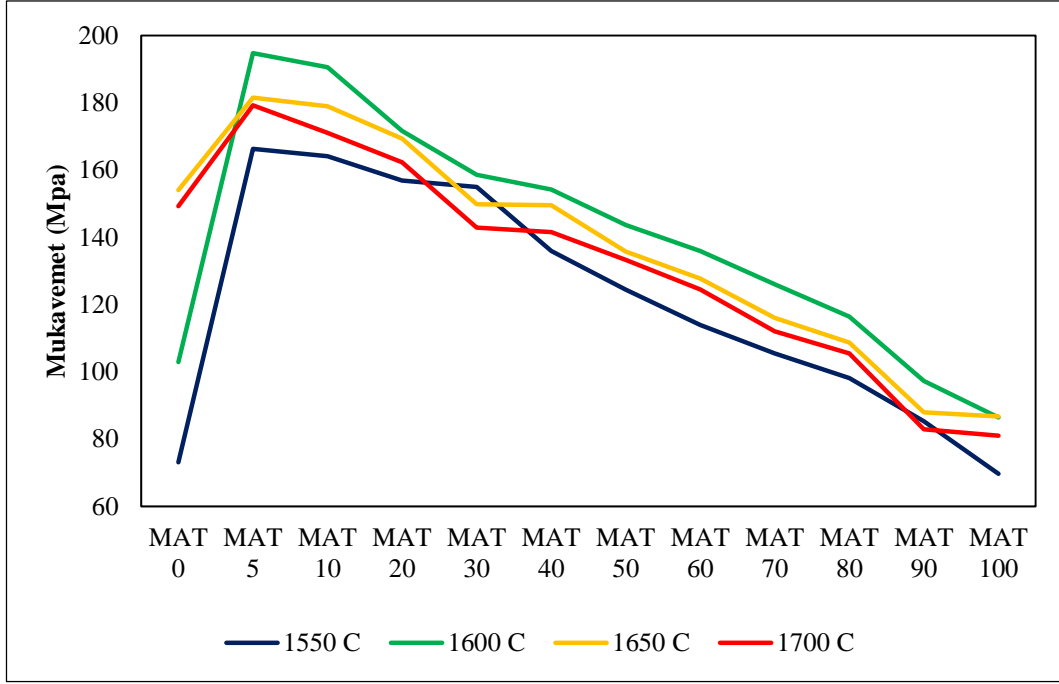
İnovatif spinel malzemelerinin farklı sıcaklıklarda elde edilen mukavemet değerleri Şekil 8.20’de verilmiştir. Görüldüğü gibi $X=0.05$ olduğunda mukavemet değerlerinde yüksek bir artış görülmektedir. Bu noktadan sonra artan X oranı ile mukavemet değerlerinde lineer bir azalma meydana gelmektedir. Sarkar ve ark. yaptığı çalışmada da kütlece %2’ye kadar yapılan ilavelerde mukavemet değerlerinin arttığı görülmüştür [35].

Kütlece %2,79’luk TiO_2 ilavesi ile yüksek oranda artan mukavemet değerinin daha sonra lineer bir şekilde azaldığı ve $X=1.0$ olduğunda ise minimum değerlere ulaştıkları görülmektedir. TiO_2 miktarının artması ve Al_2O_3 miktarının azalması ile Ti^{4+} ve Al^{3+} iyonlarının iyonik çaplarından dolayı malzemelerin kristal yapılarında bir gerilme meydana gelmektedir. Oluşan bu latis gerilmesi malzemelerin mukavemet değerlerinde bir artış meydana getirmektedir. Fakat yoğunluk değerlerinden de görülebileceği gibi ilk anda hızla bir artış gösteren yoğunluk değeri daha sonra tane büyümesi mekanizmasının etkin hale geçmesi ile azalmaya başlamaktadır. Sentezlenen inovatif spinellerin mukavemet değerleri de artan X oranı ile birlikte meydana gelen tane büyümesi sonucunda azalma eğilimi göstermişlerdir [86].

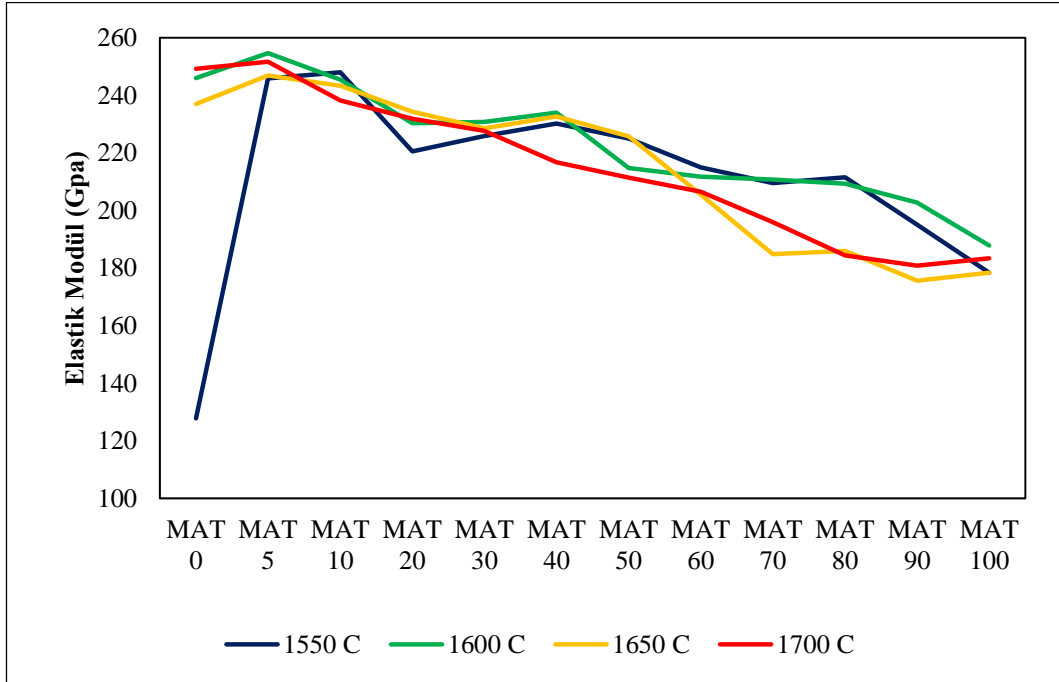
$X=0,05$ ve $X=1,0$ olan ve aynı şartlarda sentezlenen inovatif spinellerin SEM görüntüleri Şekil 8.22’de verilmiştir. X oranının artması ile belirgin bir tane büyümesinin meydana geldiği görülmektedir.

8.2.5. Elastik Modül

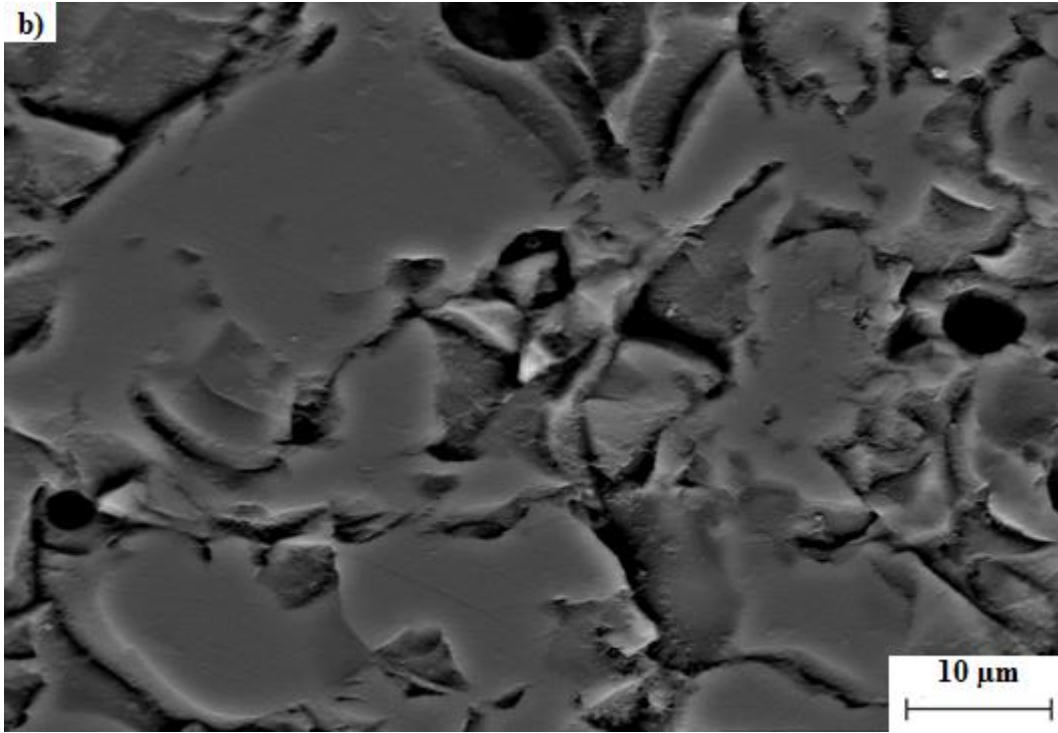
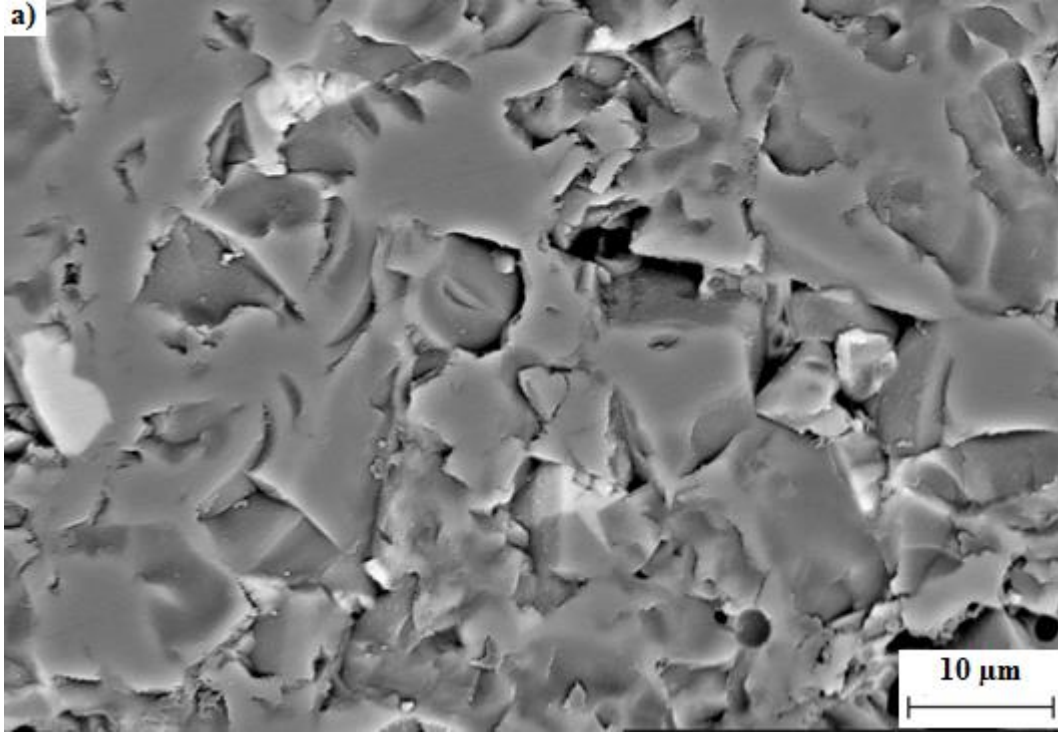
İnovatif spinel malzemelerinin farklı sıcaklıklarda elde edilen elastik modül değerleri Şekil 8.21’de görülmektedir. $1550^{\circ}C$ ’de sinterlenen numunelerde $X=0,05$ olduğunda elastik modül değerinde yüksek bir artış görülmekte fakat daha sonra azalmaya başlamaktadır. Diğer sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar incelendiğinde x oranı arttıkça yani sistemde MgO ve TiO_2 miktarı artarken, Al_2O_3 miktarı azaldığında elastik modül değerinde mukavemet değerinde olduğu gibi düşüş eğilimi göstermektedir.



Şekil 8.20. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin mukavemet değerleri



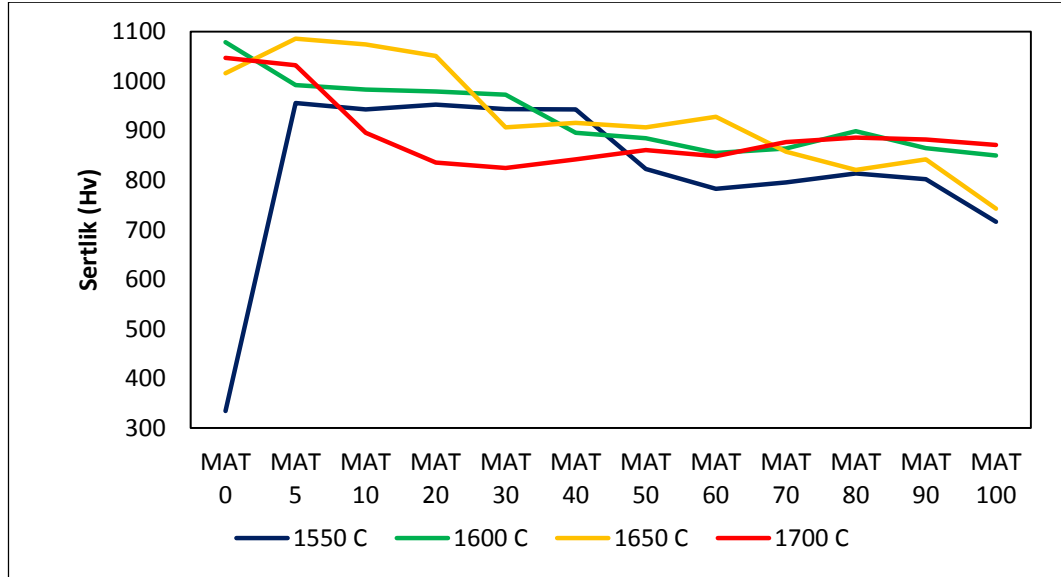
Şekil 8.21. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin elastik modül değerleri



Şekil 8.22. MAT 5 spinel malzemenin b) Mg_2TiO_4 (X=1,0) inovatif spinel malzemelerin SEM görüntüleri

8.2.6. Sertlik

İnovatif spinel malzemelerinin farklı sıcaklıklarda elde edilen sertlik değerleri Şekil 8.23’de gösterilmiştir. Elastik modül, mukavemet ve yoğunluk değerlerinde olduğu gibi sertlik değerinde 1550°C’de X=0,05 olan kompozisyonda belirgin bir artış göstermektedir. Bu sıcaklıkta sinterlenen malzeme içerisinde kütlece %2,79 (MAT 5) oranında TiO₂ ilavesi yapıldığında daha yüksek sıcaklıkta sinterlenen malzemeler ile aynı sertlik değerine ulaştığı açık bir şekilde görülmektedir.



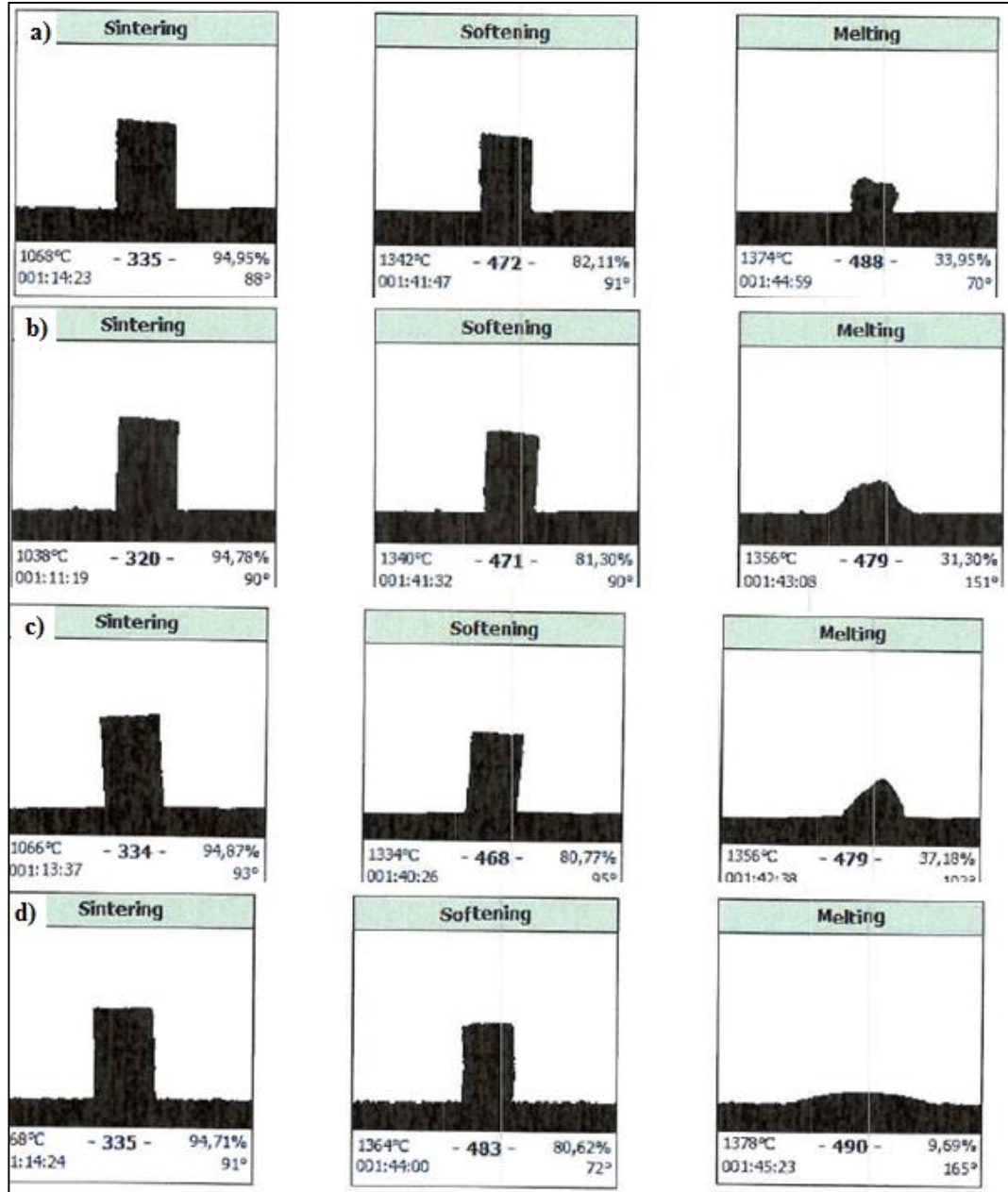
Şekil 8.23. Farklı sıcaklıklarda ve kompozisyonlarda numunelerin sertlik değerleri

8.3. Isı Mikroskobu İle Cüruf Etkileşim Testi

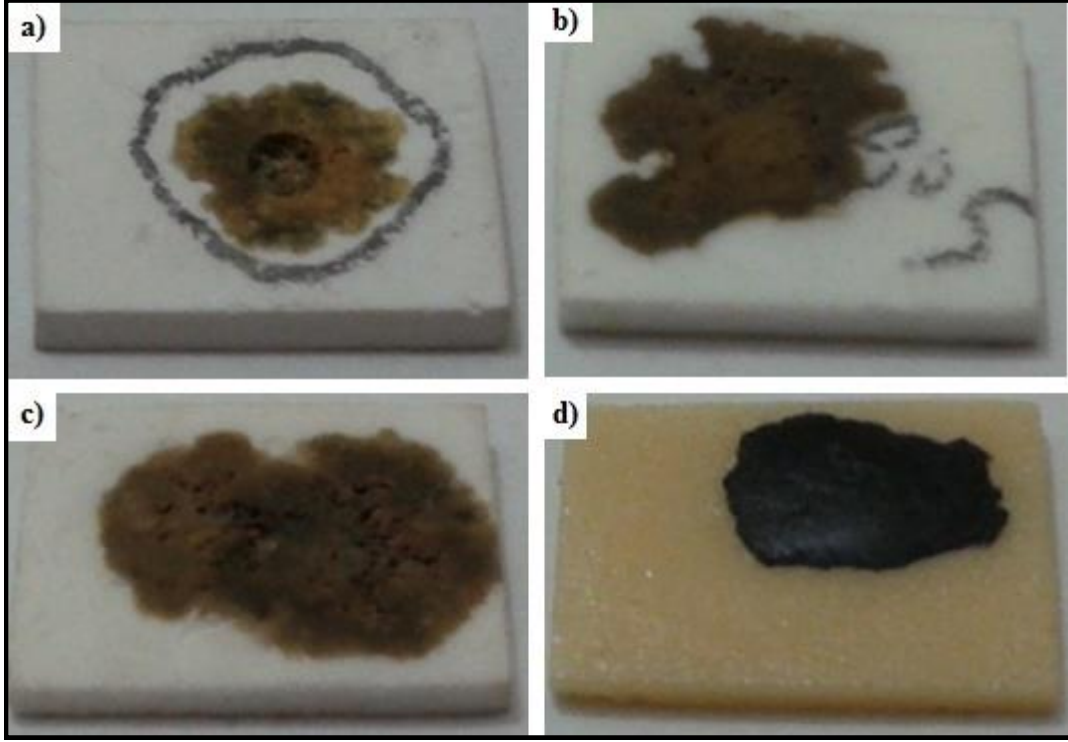
Isı mikroskobu analiz sonuçları Çizelge 8.2 ve Şekil 8.24’de görülmektedir. Spinel altlıkların cüruf etkileşim testi sonrası görüntüleri Şekil 8.25’de bulunmaktadır. Görüldüğü gibi MAT 0 spinel altlığı cüruf ile etkileşime girerek ortasında bir aşınma söz konusudur. MAT 5 ve MAT 10 spinel altlıklarında ise cüruf altlık üzerinde yayılma davranışı göstermiştir. MAT 100 spinel malzemesi kullanılarak hazırlanan altlıkta ise cüruf altlık üzerinde yayılarak bir tabaka oluşturmuştur.

Çizelge 8.2. Spinel malzemelerin yumuşama ve ergime sıcaklıkları

Numune	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
MAT 0	1342	1374
MAT 5	1340	1356
MAT 10	1334	1356
MAT 100	1364	1378



Şekil 8.24. Spinel altlıklar ile cürufun etkileşimi a) MAT 0 b) MAT 5 c) MAT 10 d) MAT100



Şekil 8.25. Spinel altlıkların cüruf ile etkileşim sonrası görüntüleri a) MAT 0 b) MAT 5 c) MAT 10 d) MAT 100

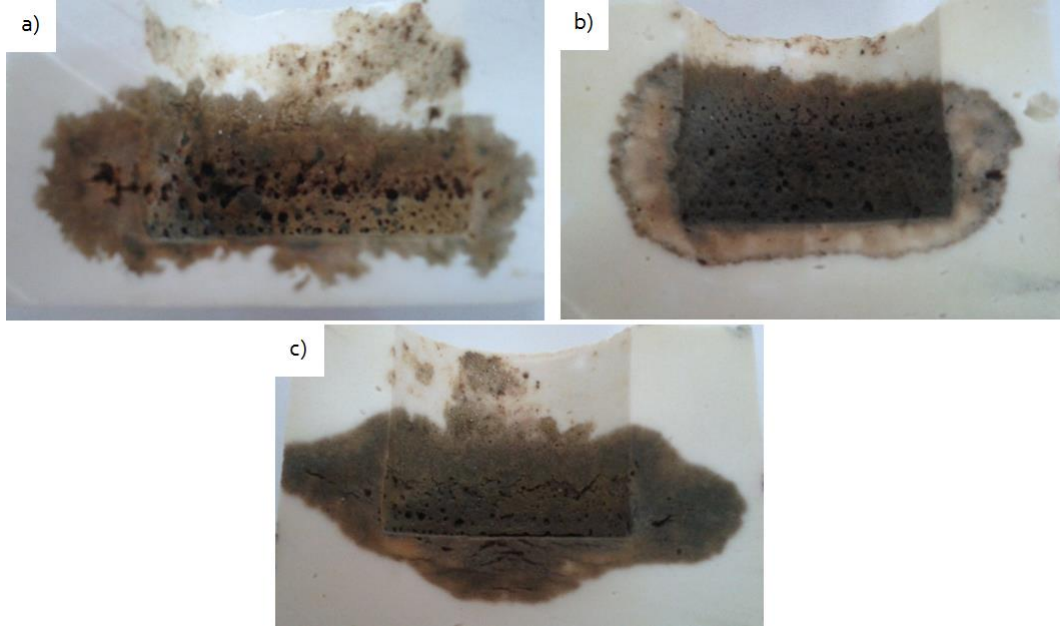
8.4. İşletme Koşullarında Üretilen İnovatif Spinellerin Korozyon Test Sonuçları

Kroze şeklinde şekillendirilerek sinterlenmiş MAT0, MAT 5 ve MAT 10 kodlu kompozit spinel malzemelerin içerisine Çizelge 8.3’de gösterilen kompozisyona göre hazırlanan karışımlar eşit miktarlarda dolduruldu. Bu karışımın ergime noktası 1338 °C olduğu için, krozeler 1400 °C sıcaklıkta 4 saat bekletildi.

Çizelge 8.3. Çimento endüstrisinde refrakter malzemelere karşı aşırı korozif olan bileşim

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
% (Kütlece)	55	23	6	16

Korozyon testi sonrası krozelerin kesit görüntüleri Şekil 8.26’da bulunmaktadır. Görüldüğü gibi MAT 5 ve MAT 10 spinellerinin korozyon direnci daha yüksektir. MAT 0 spinel malzemesinde daha fazla aşınma meydana gelmiştir. Korozyon dirençlerini MAT 10 > MAT 5 > MAT 0 olacak şekilde sıralayabiliriz.

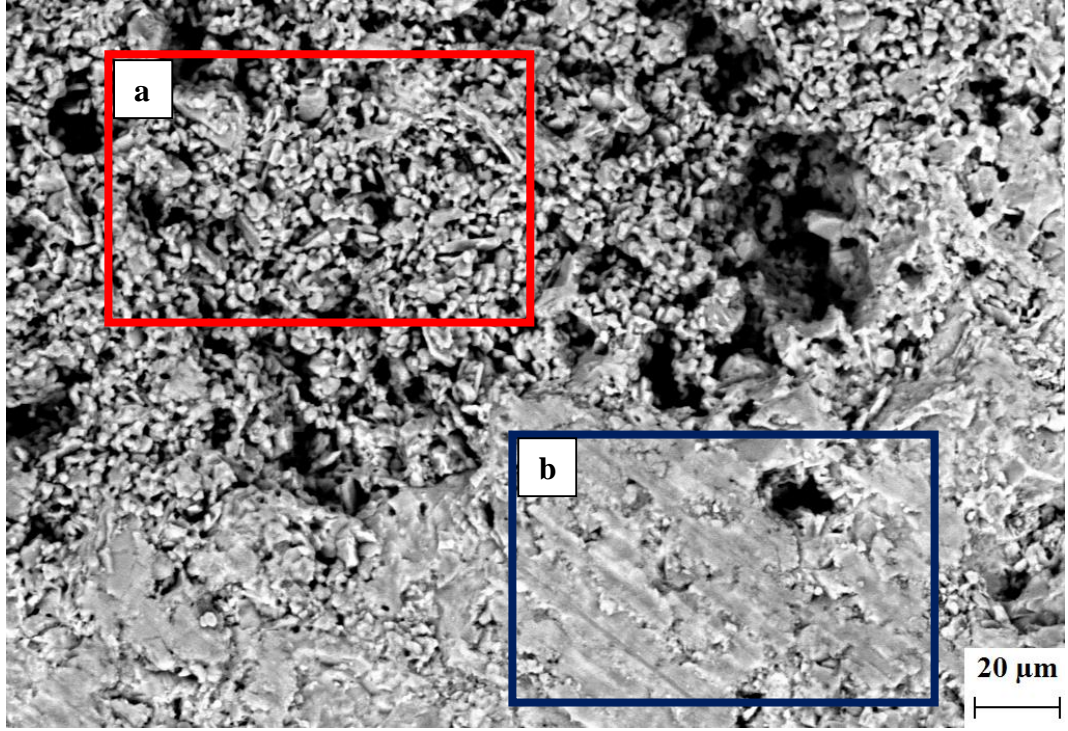


Şekil 8.26. Korozyon testi sonrası numunelerin kesit görünüşleri (a:MAT 0,b:MAT 5, c:MAT 10)

Korozyona uğramış numunelerden kesit alınarak, taramalı elektron mikroskobu ile korozyona uğramış kirli bölge ve korozyona uğramamış temiz bölge incelenmiştir.

MAT 0 spinel malzemesinin Şekil 8.27’de SEM görüntüsü bulunmaktadır. Korozyonun meydana geldiği ve korozyonun meydana gelmediği bölgelerin EDX analizi sonuçları Çizelge 8.4’de bulunmaktadır. Görüldüğü gibi korozyona uğramayan temiz bölgede CaO infiltrasyonunun meydana geldiği görülmektedir.

MAT 0 kodlu spinel malzemesinde korozyona uğramış bölge ile uğramayan bölge arasında Çizgi EDX analizi sonucu Şekil 8.28’de verilmiştir. CaO ve Fe₂O₃ safsızlıklarının MAT 0 kodlu spinel malzemesinin içerisine infiltre olmaya başladığı görülmektedir.

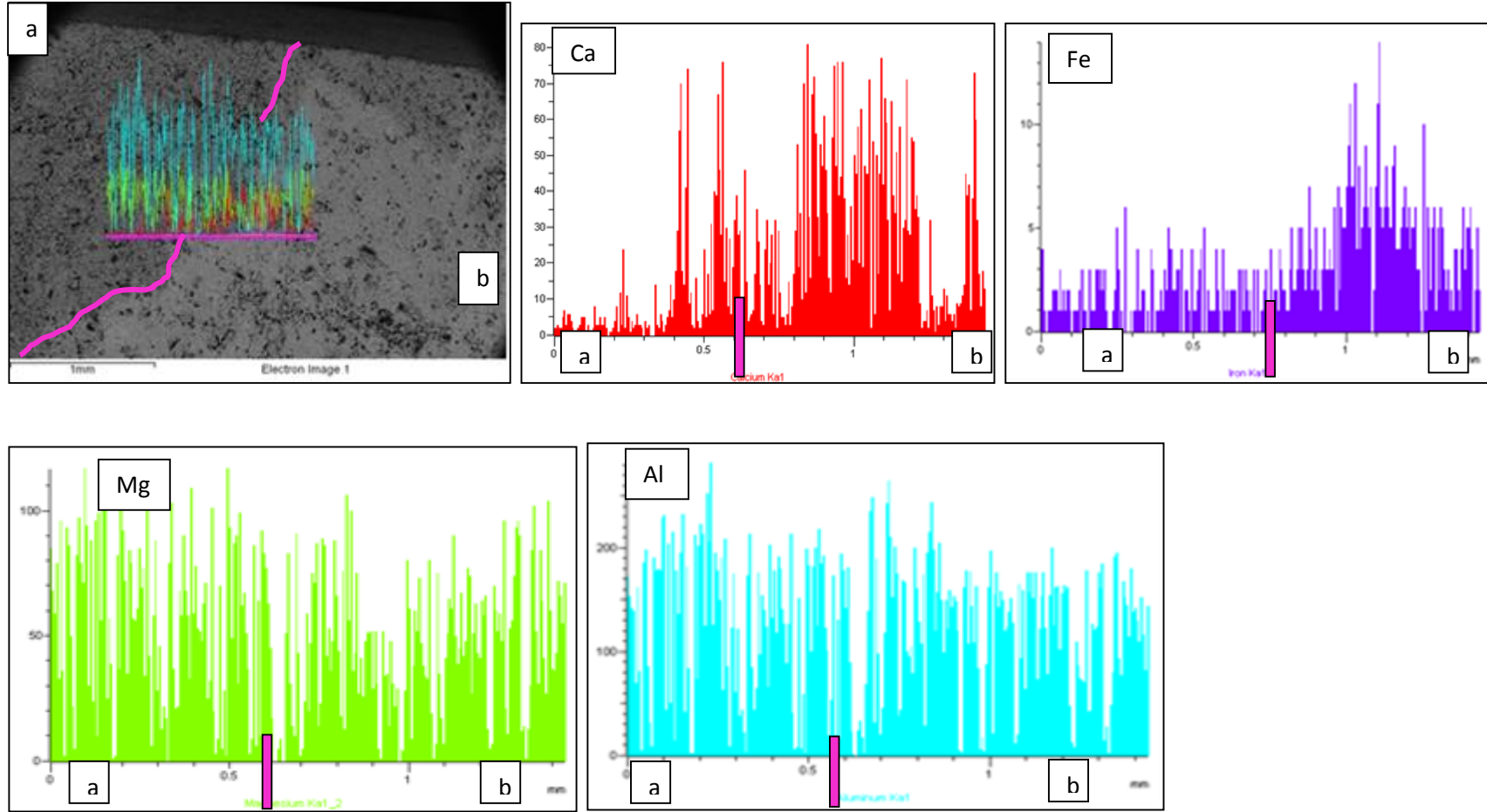


Şekil 8.27. MAT 0 spinel malzemesinin korozyon testi sonrası SEM görüntüsü (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)

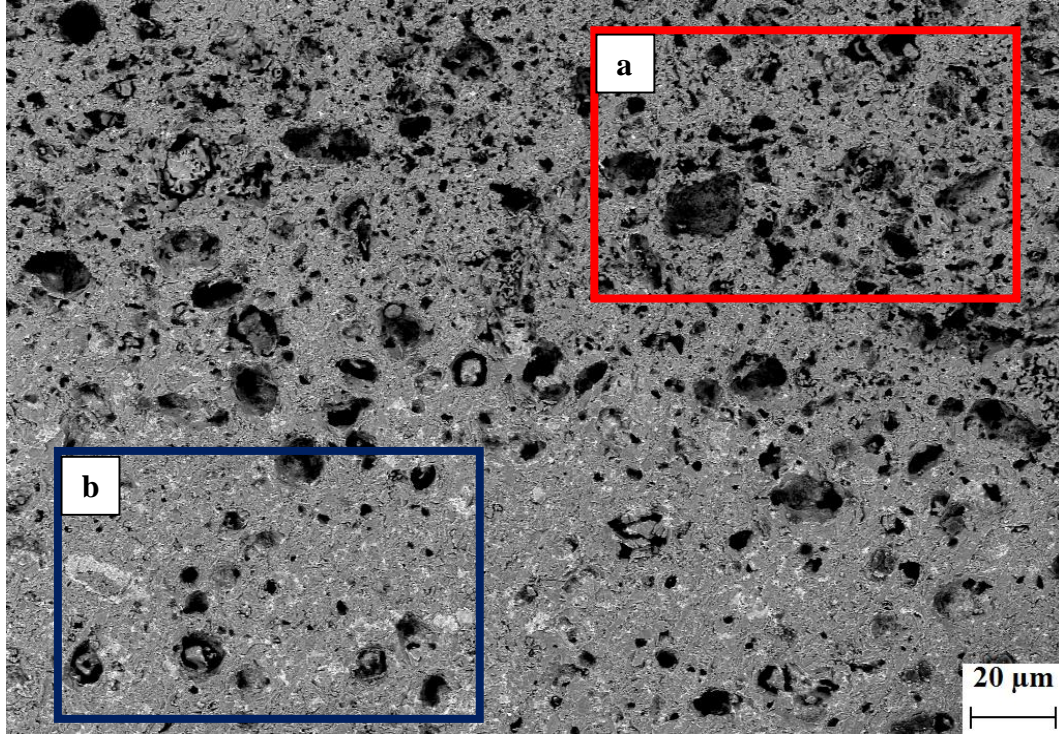
Çizelge 8.4. Korozyon testi sonrası MAT 0 kodlu spinel malzemesinin a: korozyona uğramamış bölgesi ve b: korozyona uğramış bölgesinin EDX analizi sonucu

Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
a	MgO	22,89
	Al ₂ O ₃	66,91
	CaO	10,20
b	MgO	16,84
	Al ₂ O ₃	60,67
	SiO ₂	3,16
	CaO	16,86
	Fe ₂ O ₃	2,47

MAT 5 spinel malzemesinin Şekil 8.29’da SEM görüntüsü bulunmaktadır. Korozyonun meydana geldiği ve korozyonun meydana gelmediği bölgelerin EDX analizi sonuçları Çizelge 8.5’de bulunmaktadır. Görüldüğü gibi korozyona uğramayan temiz bölgede herhangi bir infiltrasyon meydana gelmemiştir.



Şekil 8.28. MAT 0 spinel malzemesinin Çizgi EDX analizi sonucu (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)

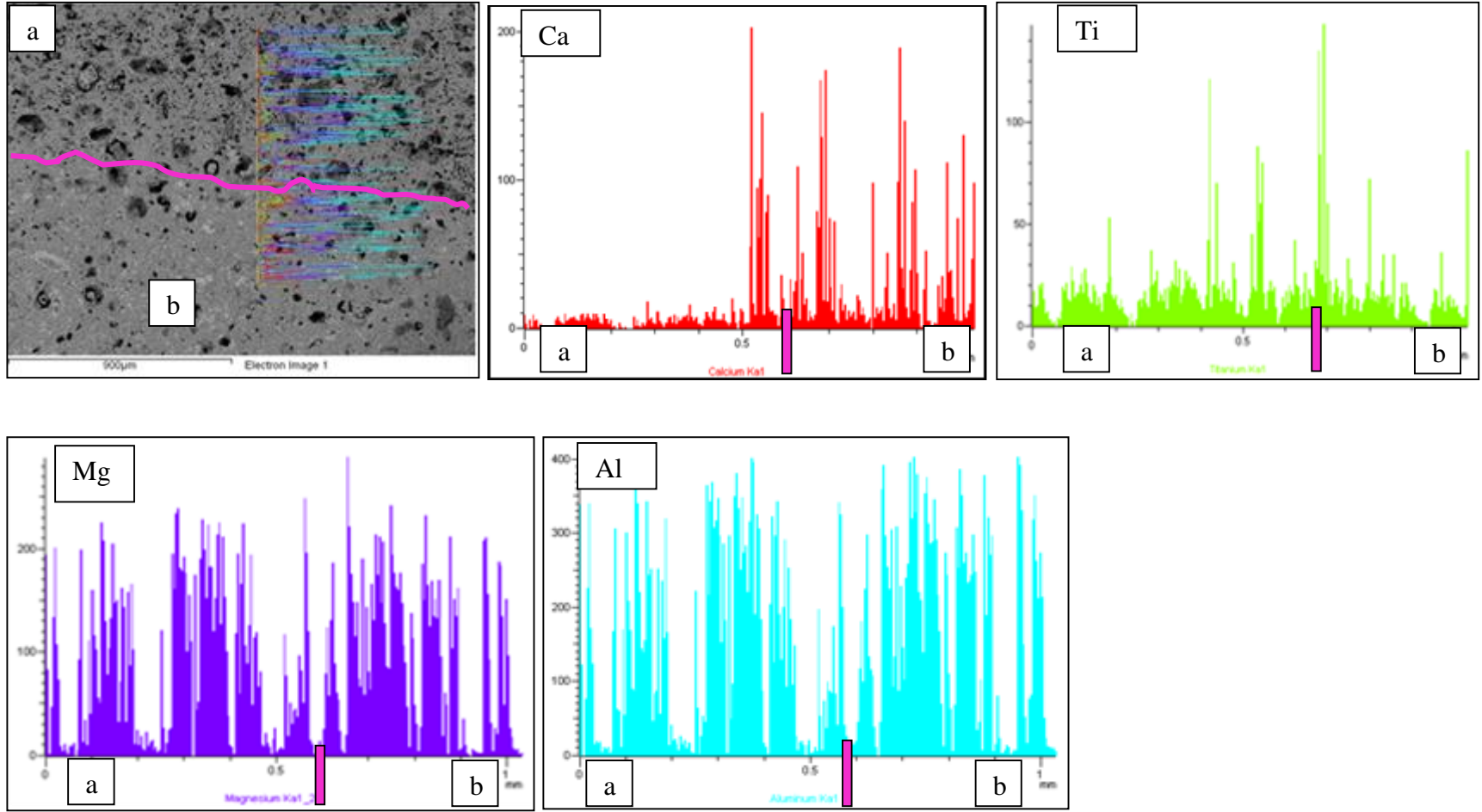


Şekil 8.29. MAT 5 spinel malzemesinin korozyon testi sonrası SEM görüntüsü (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)

Çizelge 8.5.Korozyon testi sonrası MAT 5 kodlu spinel malzemesinin a: korozyona uğramamış bölgesi ve b: korozyona uğramış bölgesinin EDX analizi sonucu

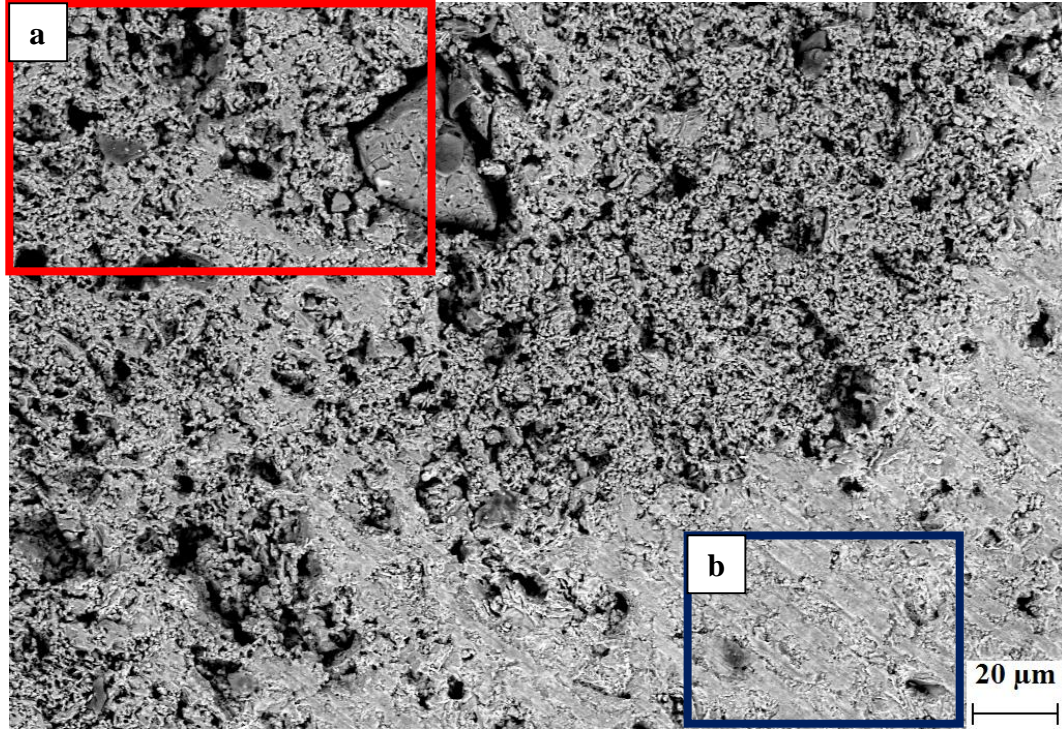
Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
a	MgO	28,65
	Al ₂ O ₃	67,07
	TiO ₂	4,28
b	MgO	25,88
	Al ₂ O ₃	57,47
	TiO ₂	5,27
	CaO	8,77
	Fe ₂ O ₃	2,61

MAT 5 kodlu spinel malzemesinde korozyona uğramış bölge ile uğramayan bölge arasında Çizgi EDX analizi sonucu Şekil 8.30'da verilmiştir. Korozyona uğramış bölge ile uğramamış bölge arasında bir sınır oluşarak, safsızlıkların bu sınırdan temiz bölgeye infiltrasyonunun engellendiği görülmektedir.



Şekil 8.30. MAT 5 spinel malzemesinin Çizgi EDX analizi sonucu (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)

MAT 10 spinel malzemesinin Şekil 8.31’de SEM görüntüsü bulunmaktadır. Korozyonun meydana geldiği ve korozyonun meydana gelmediği bölgelerin EDX analizi sonuçları Çizelge 8.6’da bulunmaktadır. Görüldüğü gibi korozyona uğramayan temiz bölgede herhangi bir infiltrasyon meydana gelmemiştir.

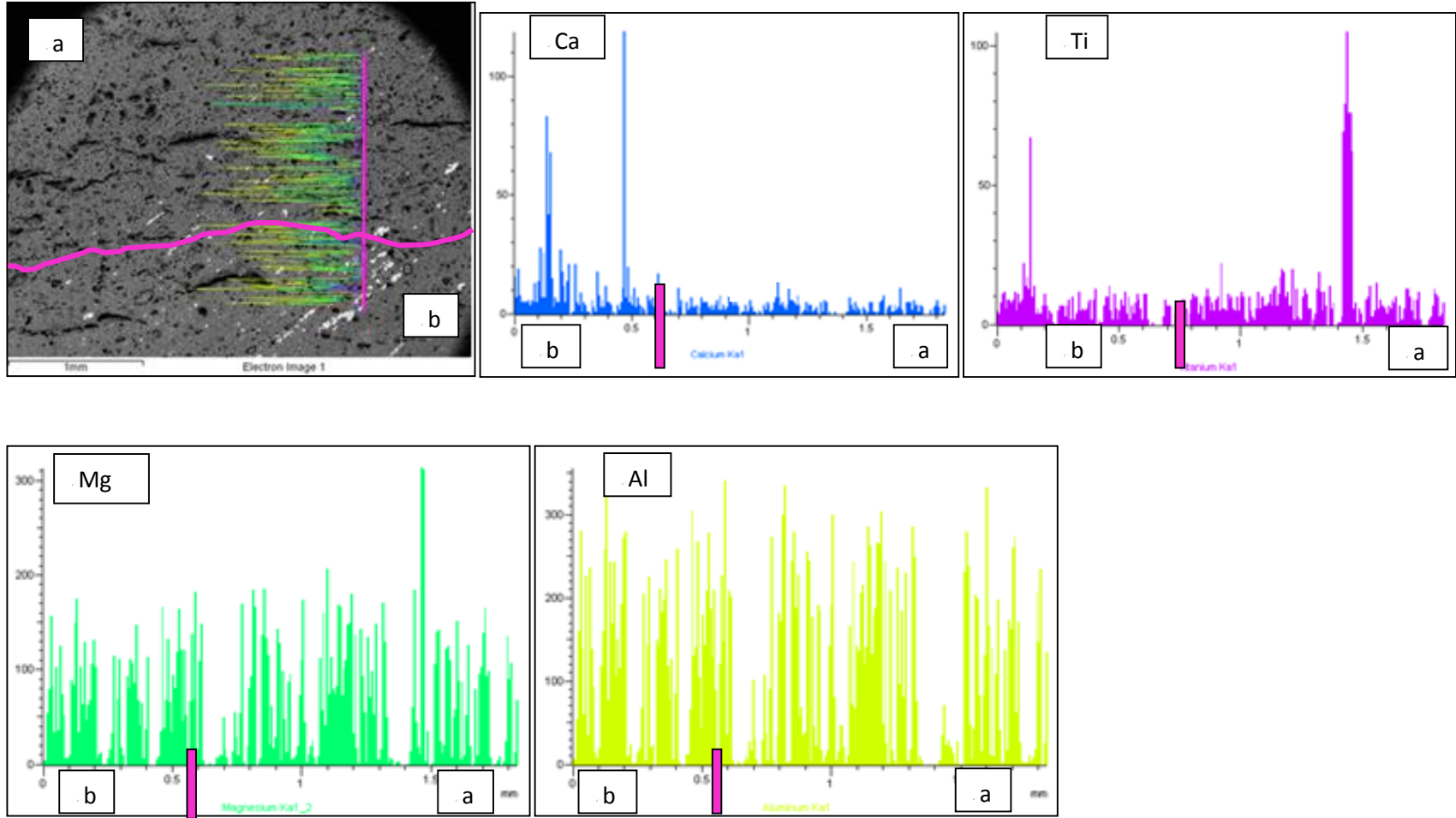


Şekil 8.31. MAT 10 spinel malzemesinin korozyon testi sonrası SEM görüntüsü (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)

Çizelge 8.6. Korozyon testi sonrası MAT 10 kodlu spinel malzemesinin a: korozyona uğramamış bölgesi ve b: korozyona uğramış bölgesinin EDX analizi sonucu

Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
a	MgO	30,49
	Al ₂ O ₃	63,57
	TiO ₂	5,94
b	MgO	27,02
	Al ₂ O ₃	56,86
	TiO ₂	3,06
	CaO	8,91
	Fe ₂ O ₃	4,15

MAT 10 kodlu spinel malzemesinde korozyona uğramış bölge ile uğramayan bölge arasında Çizgi EDX analizi sonucu Şekil 8.32’de verilmiştir. Korozyona uğramış bölge ile uğramamış bölge arasında bir sınır oluşarak, safsızlıkların bu sınırdan temiz bölgeye infiltrasyonunun engellendiği görülmektedir.

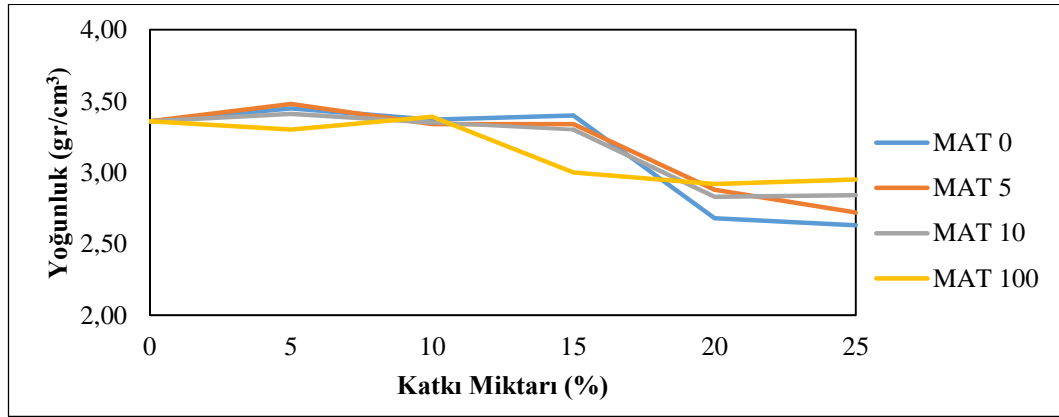


Şekil 8.32. MAT 10 spinel malzemesinin Çizgi EDX analizi sonucu (a: korozyona uğramamış bölge, b: korozyona uğramış bölge)

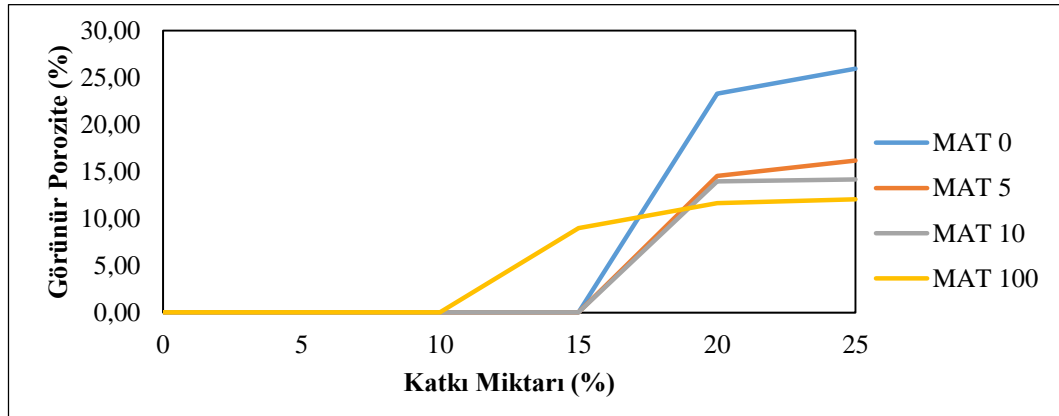
8.5. MgO-Spinel Kompozit Malzemelerin Özelliklerinin Belirlenmesi

8.5.1. Yoğunluk ve görünür porozite

MgO-spinel kompozit malzemelerde, farklı kompozisyonların yoğunluk ve açık gözenek değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 8.33 ve 8.34'de verilmiştir. MgO'ye kütlece %5 oranında MAT 0, MAT 5 ve MAT 10 inovatif spinel malzemeleri ilave edildiğinde yoğunluk değerleri artmakta olup, görünür porozite değerleri ise azalmaktadır. %15'e kadar yapılan ilavelerde yoğunluk değerlerinde çok fazla bir değişim görülmemektedir. \geq %15 spinel ilavesinde ise yoğunluk değerlerinde belirgin bir azalma meydana gelirken, görünür porozite değerlerinde artış meydana gelmektedir.



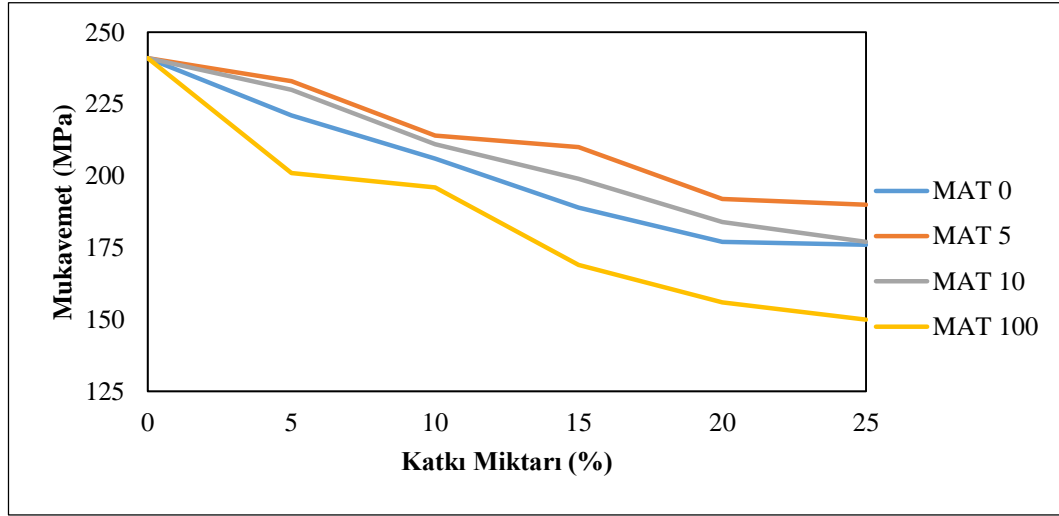
Şekil 8.33. MgO-Spinel kompozitlerin yoğunluk değerlerinin katkı miktarına göre değişimi



Şekil 8.34. MgO-Spinel kompozitlerin görünür porozite katkı miktarına göre değişimi

8.5.2. Mukavemet

MgO-spinel sistemine MAT 0, MAT 5, MAT 10 ve MAT 100 katkılarının ilave edilmesi ile hazırlanan kompozit sistemlere ait mukavemet sonuçları Şekil 8.35’de verilmiştir. MgO’e inovatif spinellerin ilave edilmesi ile mukavemet değerleri %20’ye varan oranlarda azalma eğilimi göstermektedir, daha yüksek oranda ise çok fazla değişmemektedir.



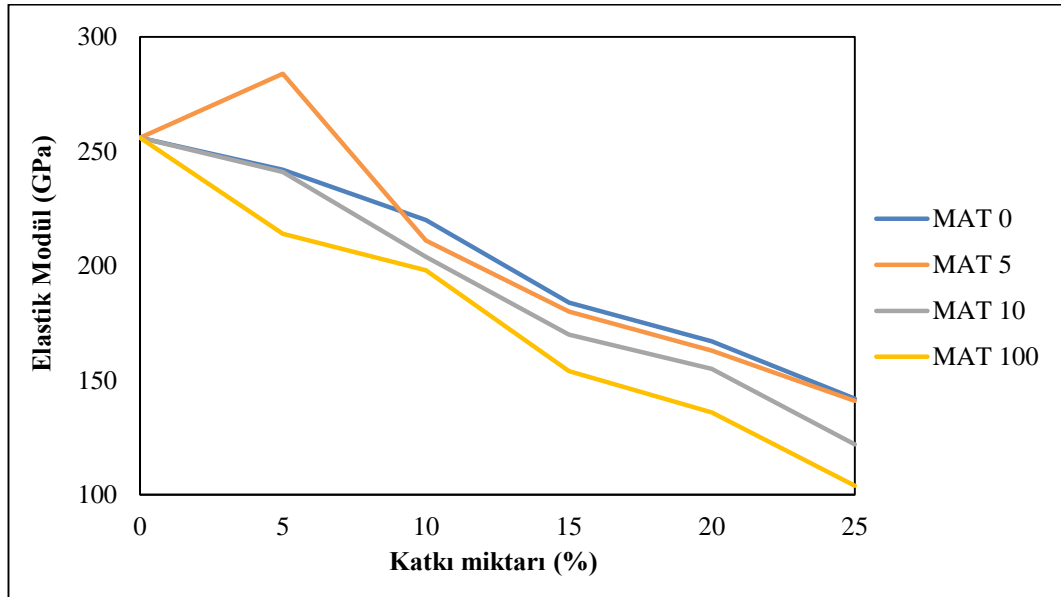
Şekil 8.35. Spinel içerikli kompozisyonların mukavemet değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

MgO ile spinel malzemeler arasındaki ısıl genişleme katsayıları farkı nedeniyle ($\alpha_{MgO}=13.0 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{MAT0}=7.6 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{MAT5}=7.8 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{MAT10}=7.9 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{MAT100}=9.5 \times 10^{-6} K^{-1}$) Şekil 6.1’de gösterildiği gibi kompozit malzemenin soğutulması sırasında matris malzemesi daha fazla büzüleceği için takviye fazı üzerine bir kuvvet uygulamaktadır. Bunun sonucunda meydana gelen yarıçapsal doğrultudaki basma gerilmeleri ile matris malzeme üzerinde meydana gelen mikroçatlaklar malzemenin mukavemetini düşürmektedir. Bütün katkı oranlarında mukavemet değerleri MAT 5 > MAT 10 > MAT 0 > MAT 100 şeklinde sıralanmaktadır. % 25 spinel ilavesi ile oluşan mikroçatlakların birbirine bağlanması ile mikroçatlakların ilerlemesi sınırlı seviyede kaldığından mukavemet değerleri daha fazla düşmemektedir. [44].

8.5.3. Elastik Modül

Katkı içermeyen MgO'in elastik modülü 256 GPa olarak belirlenmiştir. Spinel ilavesi ile MgO-spinel kompozit malzemelerin elastik modül değerleri Şekil 8.36'da görüldüğü gibi lineer bir şekilde azalma göstermektedir. MAT 100 spinel malzemesi ilave edildiğinde meydana gelen azalma diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bütün katkı miktarlarında meydana gelen değişim mukavemet değerlerine benzer şekilde değişmektedir.

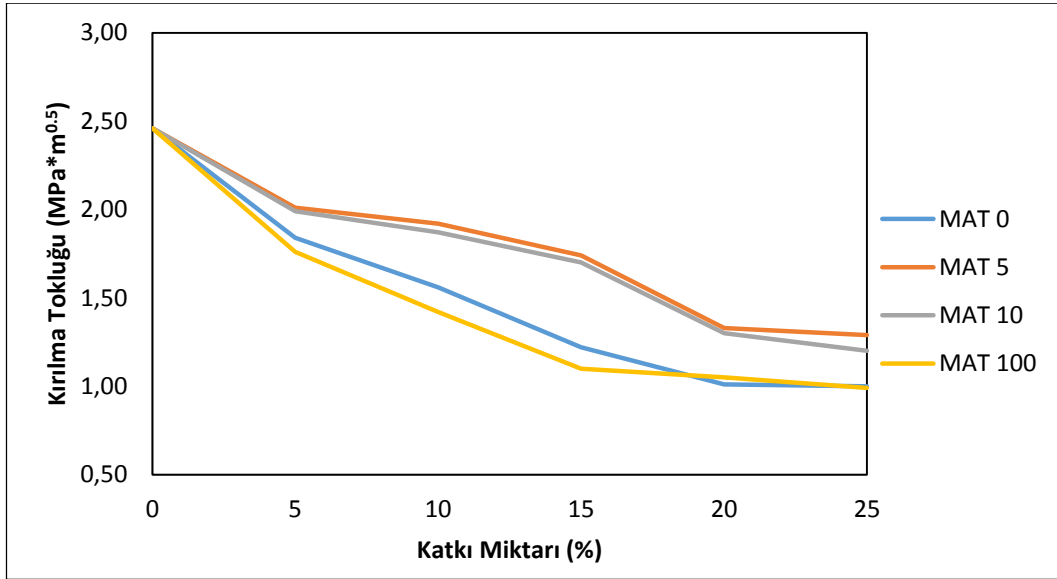
Spinel miktarının düşük ve yüksek olduğu kompozisyonlardaki elastik modül değerlerinde meydana gelen değişim, mikroçatlak oluşumu ve bunların birbirine bağlanması ile açıklanabilir. Mikroçatlakların miktarı ve uzunluğu arttıkça birim alana uygulanan kuvvet azalır, dolayısıyla gerilmede meydana gelen artış daha çok mikro çatlak oluşumuna yol açar ve elastik modülü düşürür. Mikroçatlak oluşmasının nedeni ise kullanılan bileşenlerin ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktır. Kullanılan spinel miktarı arttıkça oluşan mikroçatlak miktarı artmakta ve elastik modül değerleri düşmektedir [44].



Şekil 8.36. Spinel içerikli kompozisyonların elastik modül değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

8.5.4. Kırılma tokluğu

Spinel ilavesi ile hazırlanan MgO-spinel kompozit malzemelerin tokluk değeri artan spinel miktarıyla Şekil 8.37’de görüldüğü gibi %20 spinel ilavesine kadar azalmakta ve %25 oranında ilave edildiğinde sabitlenmektedir. Dört farklı inovatif spinel ilavesi ile malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnç düşmüştür. Bu eğilim MgO-spinel malzemelerin elastik modülü sonuçları ile uyumludur. Spinel miktarının artması ile kompozit malzeme içinde oluşan mikroçatlak miktarı artmakta ve %20 spinel ilavesi ile mikroçatlaklar birbirine bağlanmaktadır. Ayrıca, çatlak yayılmasının başlangıcı ile ilgili olan kırılma yüzey enerjisi de malzeme içinde bulunan kusurlu bölgeler nedeniyle düşmektedir. Bu sonuca bağlı olarak MgO-spinel kompozit malzemelerin ısıl şok direncinde meydana gelebilecek iyileşmenin nedeni olarak kırılma tokluğu temel parametre olarak gösterilememektedir [43,44].



Şekil 8.37. Spinel içerikli kompozisyonların kırılma tokluğu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

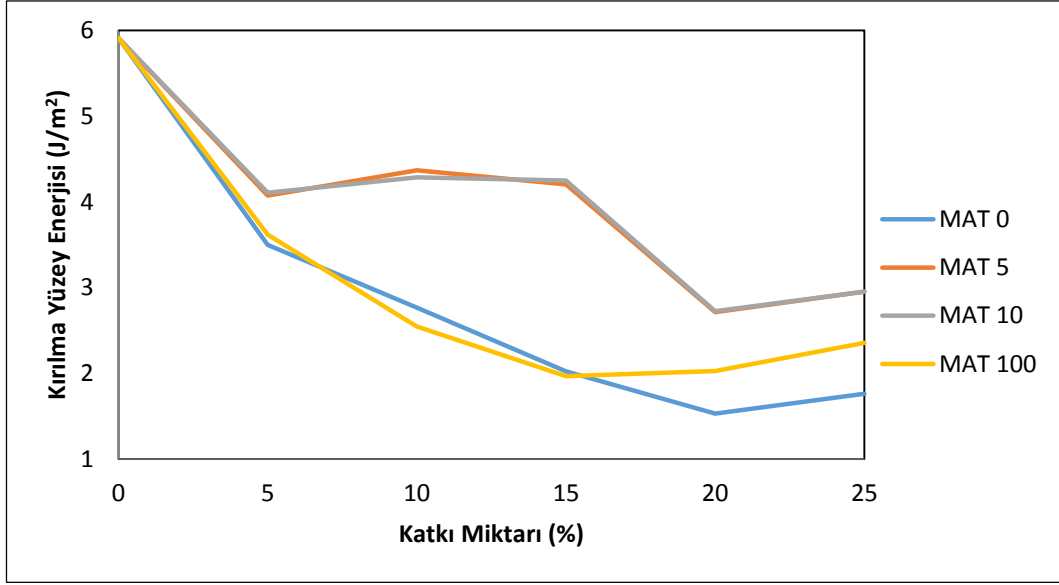
8.5.5. Kırılma yüzey enerjisi

Kırılma yüzey enerjisi çatlak ilerlemesinin başlangıcına karşın direncin bir göstergesidir. Eşitlik 7.8 kullanılarak kırılma tokluğu ve elastik modül değerleri ile kırılma yüzey enerjisi hesaplanmıştır.

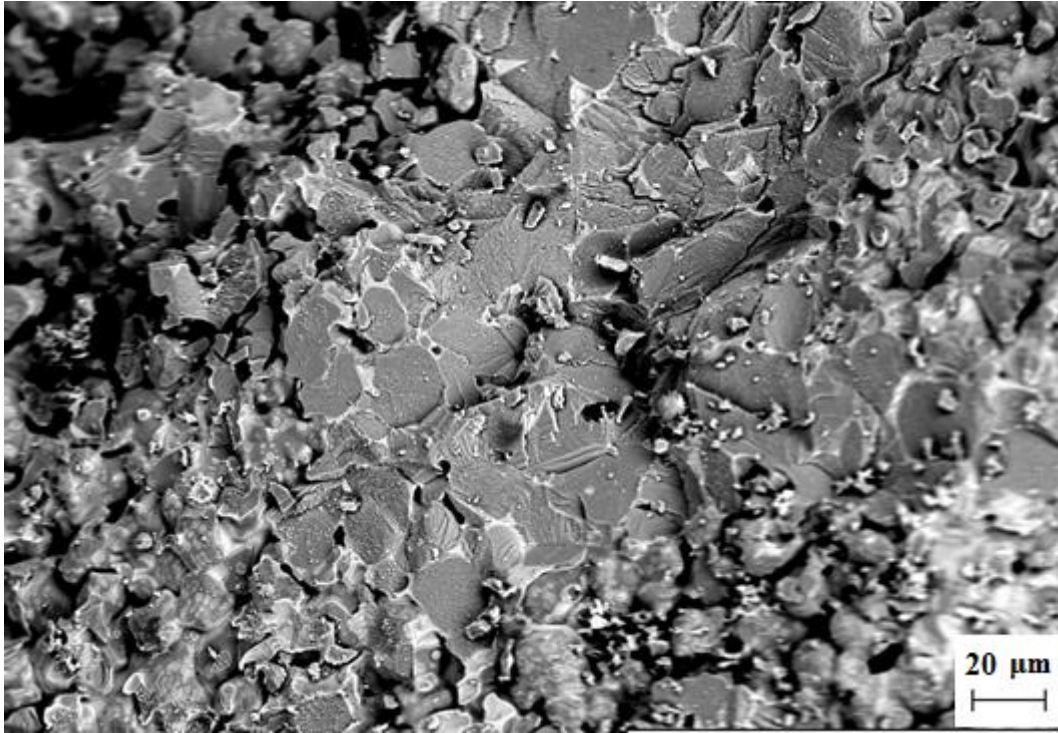
Spinel içeren kompozit malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri Şekil 8.38'de görüldüğü gibi spinel içermeyen MgO'ye göre daha düşüktür. MgO genellikle tane içi kırılmaya sahip olmasından dolayı (Şekil 8.39) çatlağın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan enerji miktarı yüksektir. Artan spinel ilavesiyle taneler arası kırılma daha fazla gözlemlenmektedir [87]. MgO içerisine %5 oranında MAT 5 ve MAT 10 inovatif spinellerin ilave edilmesiyle ilk önce azalan kırılma yüzey enerjisi değerleri katkı oranı %10 ve 15 olduğunda artış göstermişler, fakat oran %20 olduğunda tekrar azalma eğilimi sergilemişlerdir. MAT 0 ve MAT 100 spinellerinde ise artan \leq %20'lere kadar yapılan ilavelerde kırılma yüzey enerjisi azalmış, katkı olarak kullanılan bütün spinel malzemelerde olduğu gibi katkı miktarı %25 olduğunda az bir artış göstermiştir. Kırılma yüzey enerjisi değerleri ile kırılma tokluğu ve kritik hata boyutu değerleri örtüşmektedir.

%5 spinel ilavesi yapılan kompozitlerin kırık yüzeylerine ait elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 8.40 – 43'de verilmiştir, görüldüğü gibi tane içi kırılma meydana geldiği belirlenmiştir. MAT 5 ve MAT 10 spinel malzemelerinin %10 ve %15 oranında ilave edildiği zaman da tane içi kırılma ile birlikte taneler arası kırılmanın da meydana geldiği görülmektedir (Şekil 8.44-45). Ayrıca Şekil 8.46'da bulunan elektron mikroskobu incelemelerinde katkı miktarı %25 olduğunda taneler arası kırılmanın etkin olduğu tespit edilmiştir.

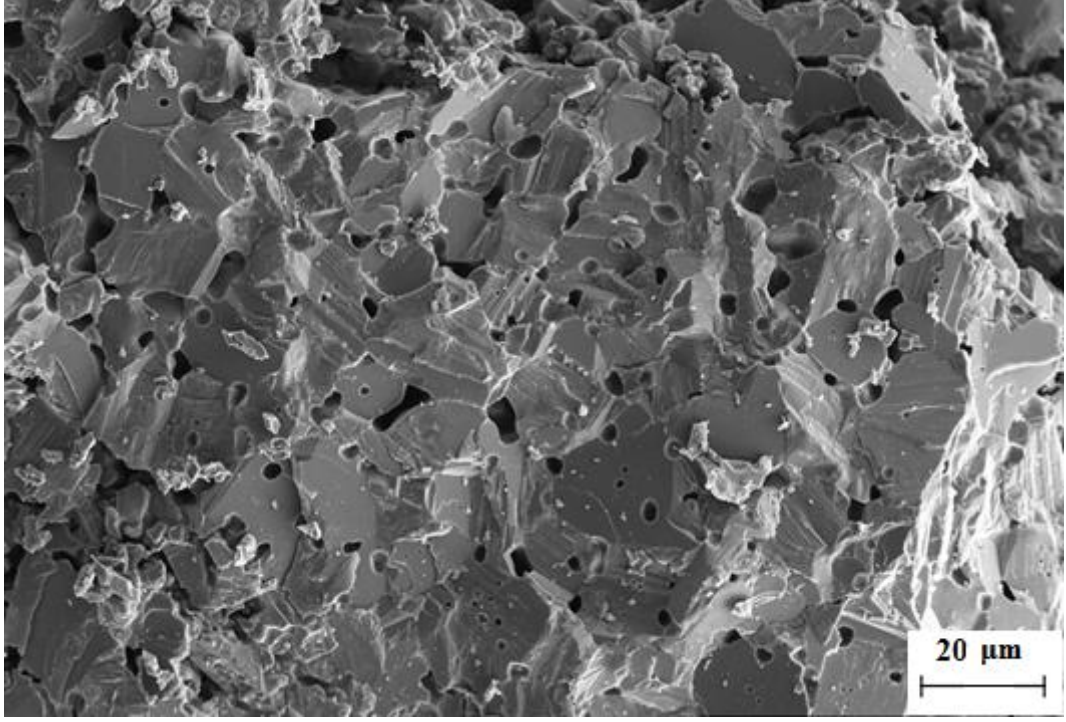
MgO ile inovatif spineller arasındaki ısıl genleşme katsayısı farkından dolayı malzeme içinde meydana gelen mikroçatlaklar, artan spinel miktarıyla baskın olarak taneler arasında ilerlemekte ve çatlakların ilerlemesini başlatmak için daha az enerji gerekmektedir. Malzeme içinde bulunan mikroçatlakların miktarı arttıkça, çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarı azalmaktadır [43].



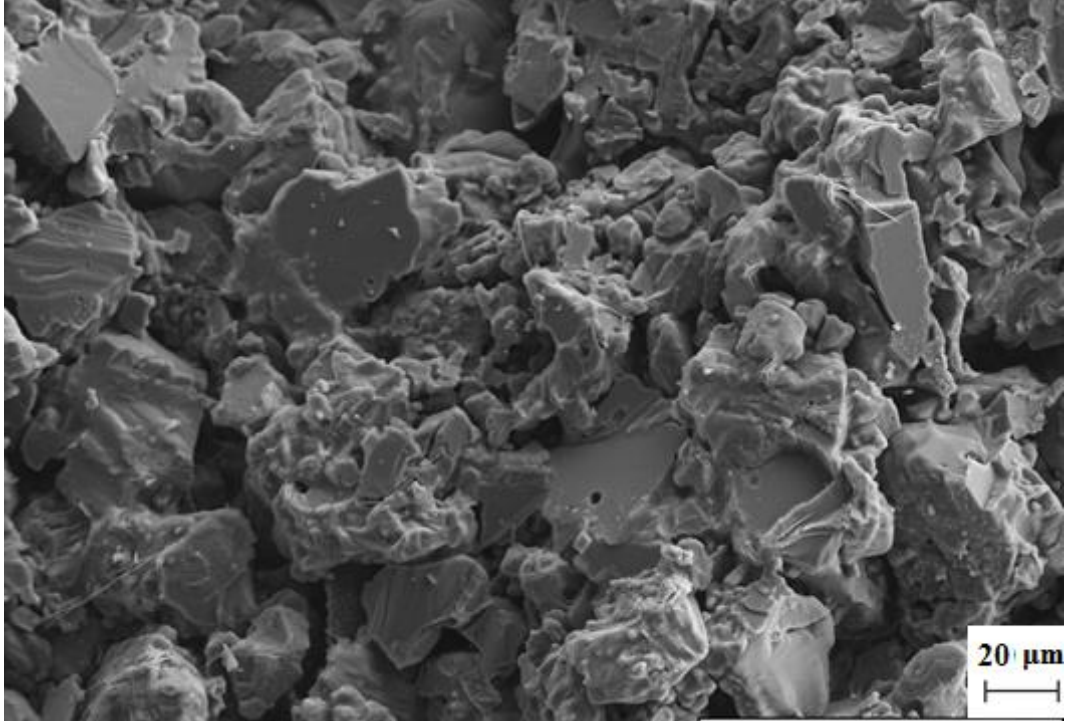
Şekil 8.38. Spinel içerikli kompozisyonların kırılma yüzey enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi



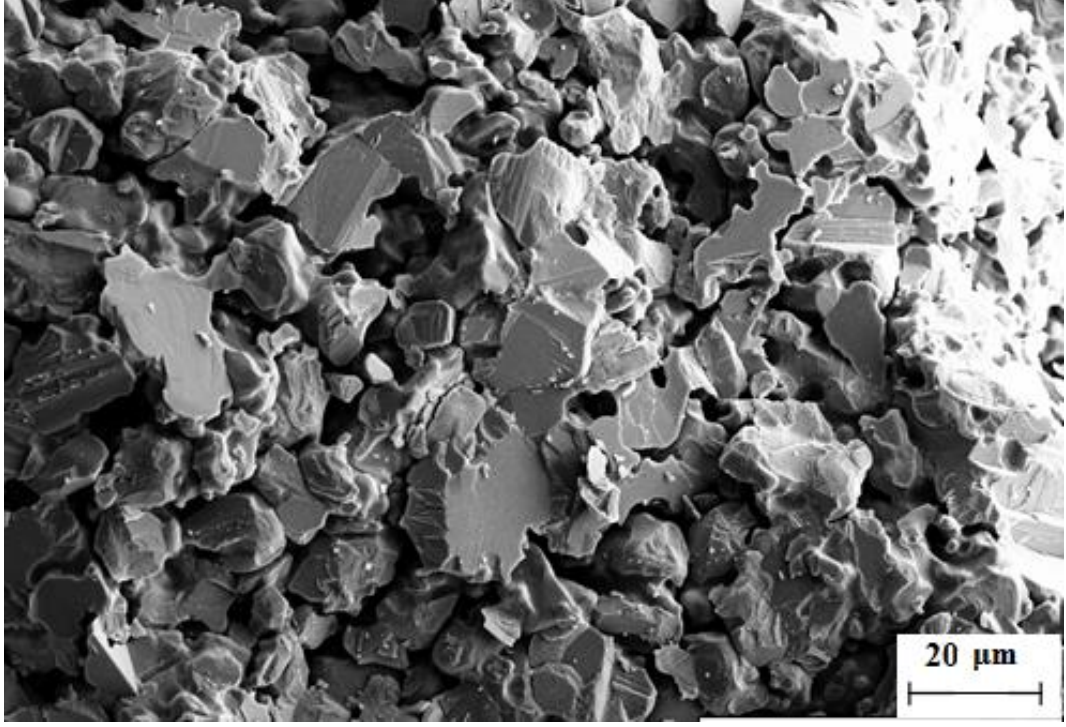
Şekil 8.39. Laboratuvar ortamında hazırlanan MgO numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri



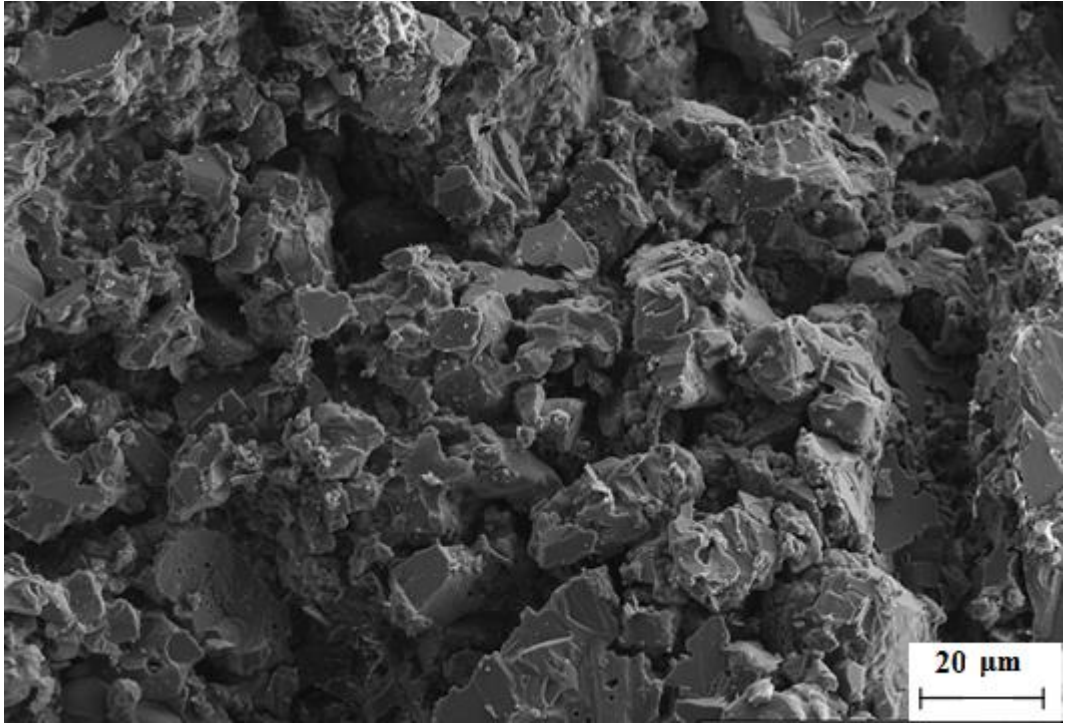
Şekil 8.40. Laboratuvar ortamında hazırlanan %5 MAT 0 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri



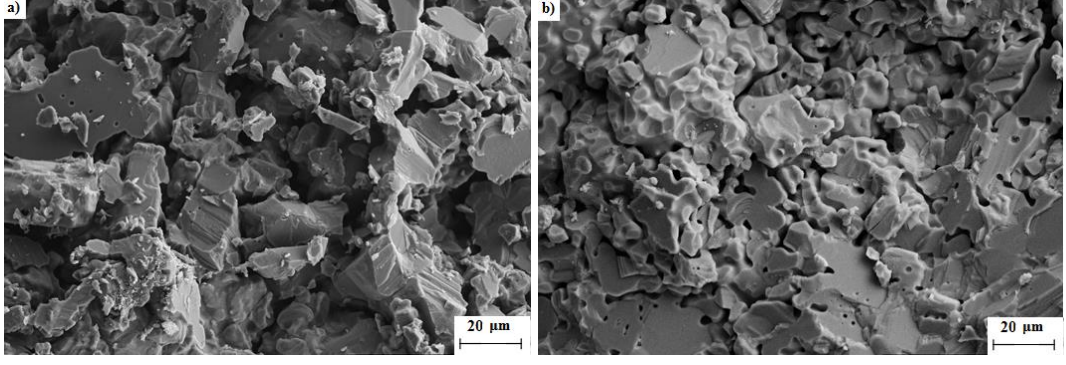
Şekil 8.41. Laboratuvar ortamında hazırlanan %5 MAT 5 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri



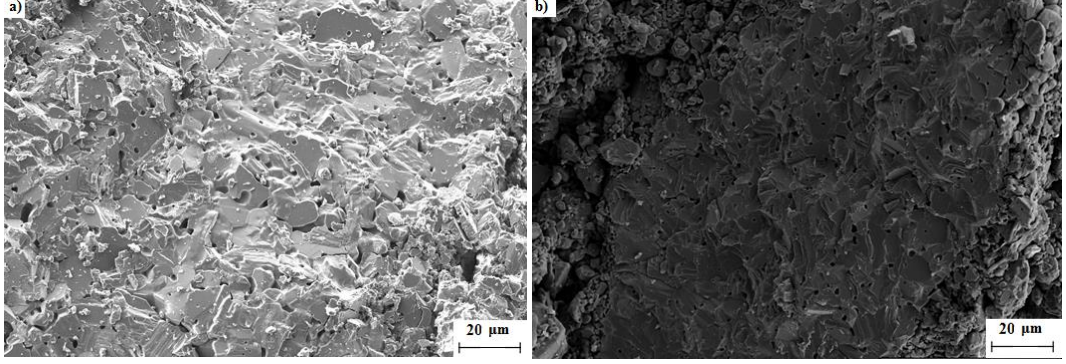
Şekil 8.42. Laboratuvar ortamında hazırlanan %5 MAT 10 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri



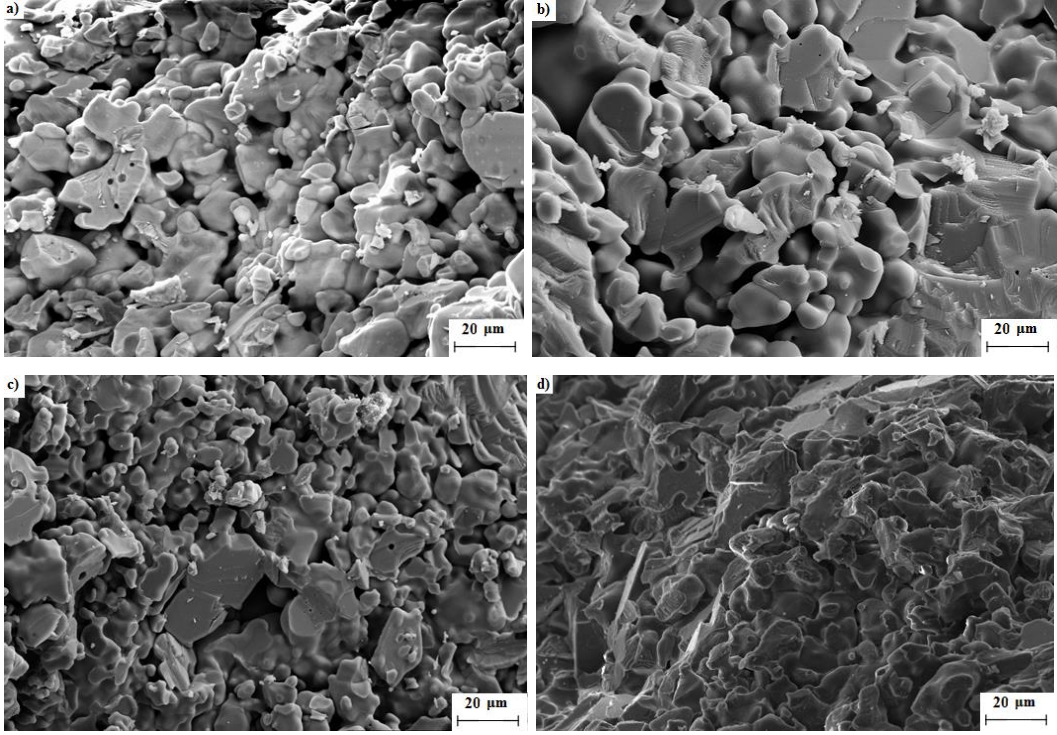
Şekil 8.43. Laboratuvar ortamında hazırlanan %5 MAT 100 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri



Şekil 8.44. Laboratuvar ortamında hazırlanan MAT 5 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri a) %10 oranında katkı edilmiş b) %15 oranında katkı edilmiş



Şekil 8.45. Laboratuvar ortamında hazırlanan MAT 10 ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri a) %10 oranında katkı edilmiş b) %15 oranında katkı edilmiş

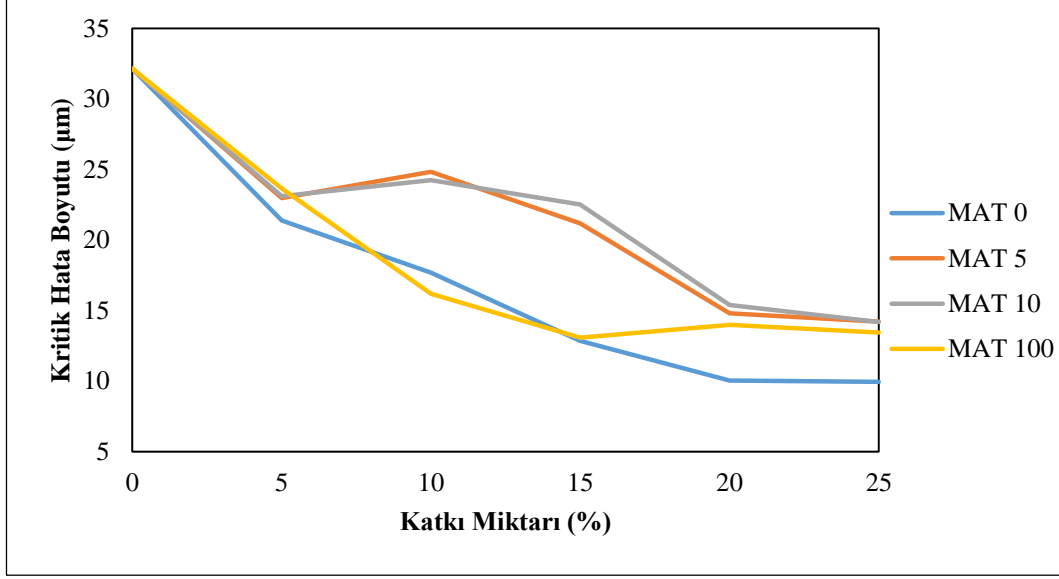


Şekil 8.46. Laboratuvar ortamında hazırlanan%25 oranında spinel ilavesi yapılmış MgO-spinel kompozit numunesine ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüleri
a) MAT 0 ilaveli b) MAT 5 ilaveli c) MAT 10 ilaveli d) MAT 100 ilaveli

8.5.6. Kritik hata boyutu

Kritik hata boyutu değerleri Griffith eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. MgO-MAT 0 kompozit malzemelerde kritik hata boyutu değeri Şekil 8.47’de görüldüğü gibi katkı içermeyen MgO’ye göre % 69’a varan oranlarda azalma göstermiştir. MgO-MAT 5 ve MgO-MAT 10 kompozitlerinde %10 inovatif spinel ilave edildiğinde kritik hata boyutu değeri %25 oranında azalma göstermektedir. Her iki spinelin katkı miktarı ile kritik hata boyutu değerleri değişiminde gösterdiği davranış benzerdir.

Kompozit malzemelerin mukavemetinin de kritik hata boyutu ile benzer eğilimler göstermesi, bu sistemlerde ısıl genleşme katsayısı ile birlikte gözenek miktarının da önem kazandığını belirtmektedir [87].



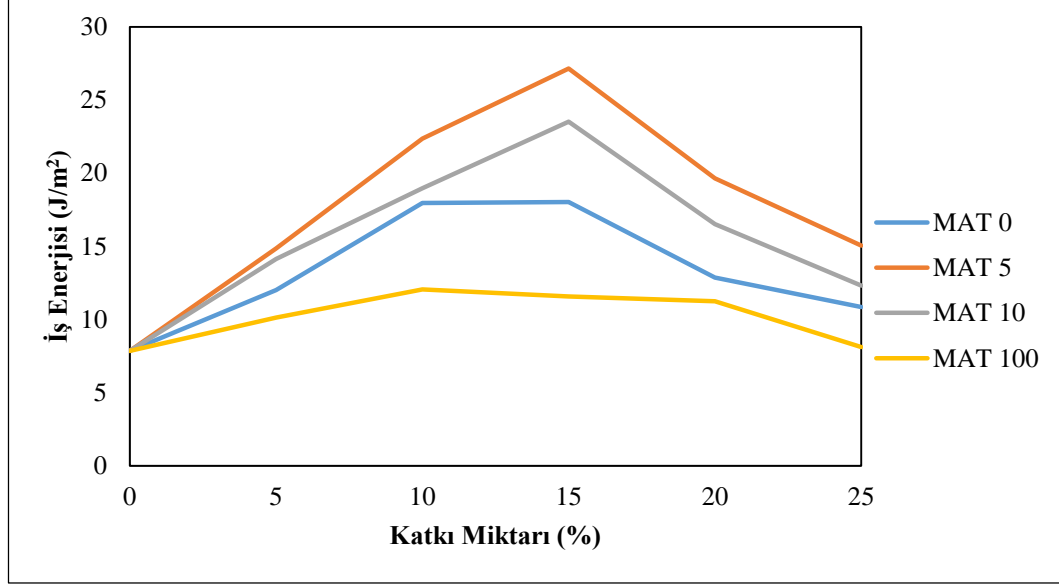
Şekil 8.47. Spinel içerikli kompozisyonların kritik hata boyutu değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

8.5.7. İş Enerjisi

Hazırlanan kompozit malzemelerin hesaplanan iş enerjisi değerleri Şekil 8.48’de verilmiştir. Bütün MgO kompozit sistemlerinde %15 spinel ilavesine kadar iş enerjisi artış göstermiştir. Daha yüksek spinel ilavelerinde ise iş enerjisi değeri azalmaktadır. En belirgin artış MAT 5 ve MAT 10 spineli içeren MgO kompozit malzemede meydana gelmiştir. MgO içerisine %15 oranında MAT 5 spineli ilave edildiğinde iş enerjisi değeri katkısız MgO’in iş enerjisi değerinden yaklaşık 3 kat daha fazladır. Katkı içermeyen MgO büyük ölçüde tane içi kırılmaya sahiptir. Spinel içeren malzemeler ise tane içi kırılmayla birlikte taneler arası kırılma da göstermektedir. Ancak yüksek spinel içeren malzemelerde kırılma karakterinin baskın olarak taneler arası olduğu belirlenmiştir [87].

Kırılma yüzey enerjisinin artan spinel miktarı ile azaldığı Şekil 8.38’de görülmektedir. İş enerjisi ise kütlece %15’e kadar katkı edilen spinel oranıyla birlikte artış göstermiştir. Bu durum MgO-spinel refrakter tuğlalarda, mikroçatlaklardan dolayı çatlakların ilerlemesine karşın direncin düşük olduğunu fakat çatlakların ilerleyerek malzemede iki yeni yüzey oluşturması için gerekli

enerjinin yüksek olduğunun göstergesidir. %15'lere varan spinel kullanımında tuğlanın servis ömrü artış gösterecektir.



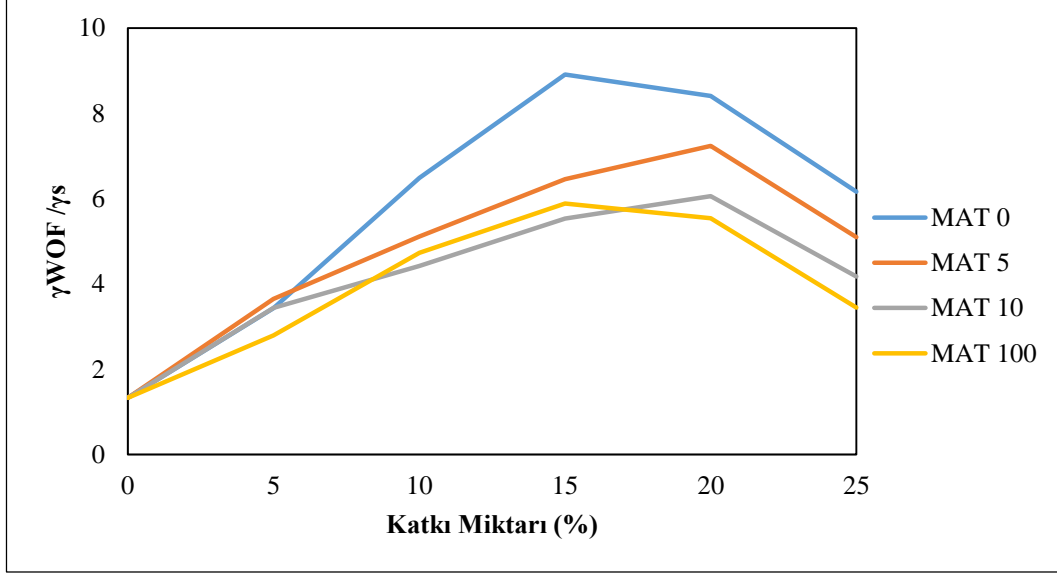
Şekil 8.48. Spinel içerikli kompozisyonların iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

8.5.8. $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$

Refrakter malzemelerin ısı şoklarına karşı yüksek direnç gösterebilmesi için temel gereksinimlerinden biri iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerlerinin yüksek olmasıdır [41, 57, 58]. Bu oran çatlak ilerlemesine karşı direncin çok daha yüksek olacağını dolayısıyla ısı şok direncinin daha fazla olacağını belirtmektedir. MAT 0 kodlu spinel içeren refrakterlerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranının Şekil 8.49'da görüldüğü üzere diğer inovatif spinel türlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

MAT 0 kodlu spinel malzemesini içeren refrakterlerde en yüksek $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranına %15 spinel ilavesiyle ulaşılmıştır. MAT 0 oranının artmasıyla bu değer azalmaya başlamıştır. Genel olarak kütlece %20'lere varan katkı oranlarında spinel kullanımı ile $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ değerinin arttığı Şekil 8.49'da görülmektedir.

MgO-spinel kompozit malzemeler için çatlak ilerlemesi çatlak başlamasına oranla daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı, MgO-spinel malzemeler saf MgO gibi ani kırılma göstermezler [42, 57].



Şekil 8.49. Spinel içerikli kompozisyonların iş enerjisi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

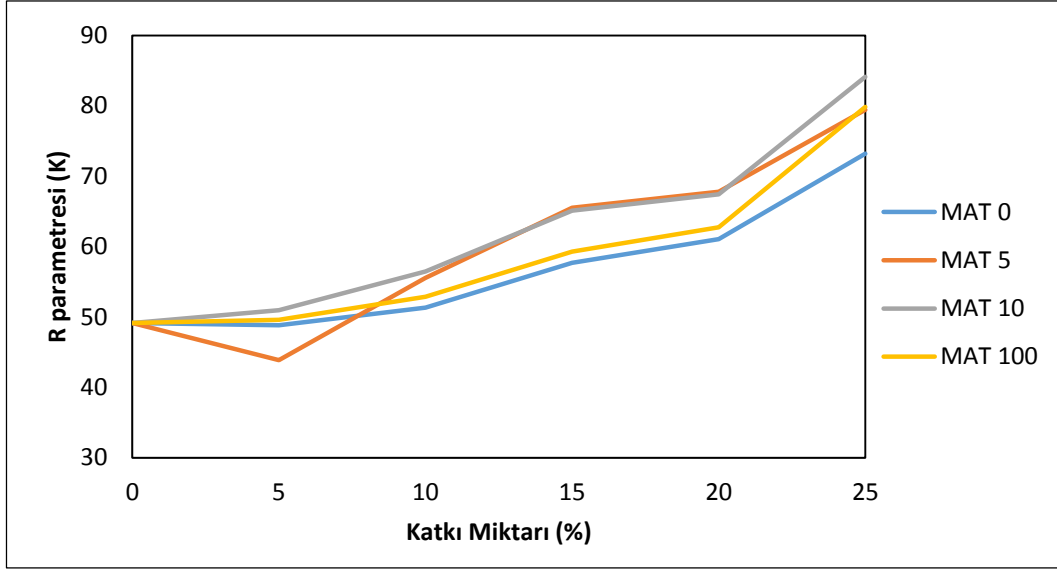
8.5.9. R parametresi

R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir [81].

Genel olarak yoğunluğu yüksek malzemeler için mikro çatlak oluşumunun mukavemet üzerine etkisi, elastik modül üzerine etkisinden daha fazladır. Bu durumda R parametresi yükselir [88].

R ısıl şok parametresi değerleri Şekil 8.50’de verilmiştir, değerler incelendiğinde MgO içerisine ilave edilen 4 farklı inovatif spinel ilavesinde de kompozit malzemelerin R ısıl şok değerlerinin artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Isıl genleşme katsayısı farkının neden olduğu mikro çatlak oluşumunun spinel miktarına bağlı olarak mukavemet ve elastik modülü farklı şekillerde etkilediği açıktır. Bu sonuçlara bağlı olarak yüksek spinel içeren malzemelerin yüksek sıcaklıkta çatlak başlangıcına karşı daha yüksek dirence sahip olduğu görülmektedir.

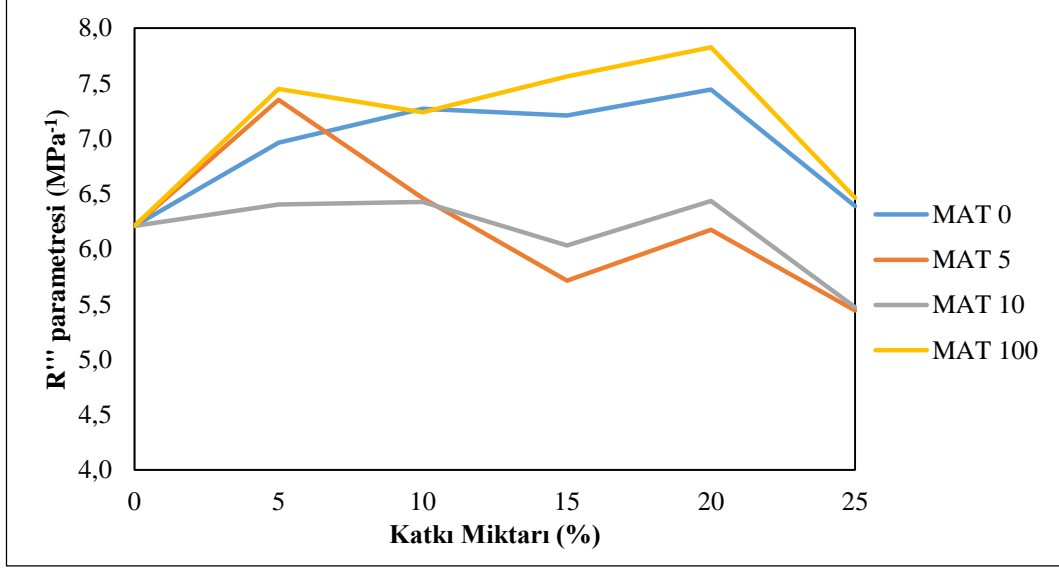


Şekil 8.50. Spinel içerikli kompozisyonların R parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

8.5.10. R''' parametresi

R''' parametresi çatlakın ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir ve Eşitlik 10.15'den hesaplanmaktadır. R''' parametresi kırılma esnasında çatlakın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olup, çatlakın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R''' değerleri malzemenin ısı şok direncindeki artışı göstermektedir [42,82,88].

MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısı şok parametresi değerleri Şekil 8.51'de gösterilmektedir. MgO içerisine MAT 0 ve MAT 100 kodlu spinel malzemeleri ilave edildiğinde; her iki spinel malzemesi içinde %20'lere varan katkı oranlarında R''' parametresi değerlerinde artış meydana gelmiş, katkı miktarı %25 olduğunda ise ani bir azalma göstermektedir. MAT 10 kodlu spinel malzemesi ilavesi ile MgO – Spinel kompozit malzemelerin R''' parametresi değeri %20'ye kadar olan katkı oranlarında sabit kalmış, %25 katkı oranında ise azalma göstermiştir. MAT 5 kodlu spinel malzemesinin kullanıldığı MgO – Spinel kompozitlerinde %5 oranında kullanıldığında R''' parametresi artma, diğer katkı oranlarında ise azalma eğilimi göstermektedir.

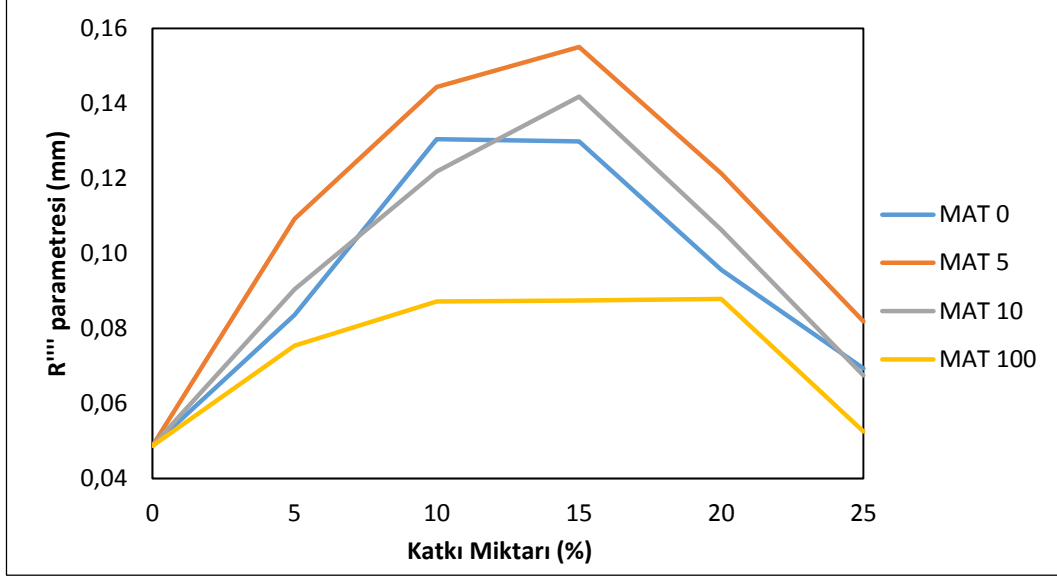


Şekil 8.51. Spinel içerikli kompozisyonların R''' parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

8.5.11. R'''' parametresi

R'''' parametresi malzemede ısıl şok sonrası meydana gelen hasar ve mukavemet kaybı ile ilgili bilgi verir. R'''' değerleri değişimi Şekil 8.52’de görülmektedir. Bütün spinel malzemelerde %15’lere varan katkı oranlarında R'''' parametresi artış göstermiş, artan ilave oranlarında ise azalmıştır.

MAT 5 spinel malzemesi içeren refrakterlerin diğer inovatif spinel türlerini içeren refrakterlere göre R'''' değerleri daha yüksektir. MAT 5 spinel malzemesi içeren refrakterlerde mikroçatlakların daha fazla miktarda birleştiği ve ağ yapıyı oluşturduğu tahmin edilmektedir. Isıl şok uygulandıktan sonra bu spinel malzemesi kullanılarak üretilen kompozit malzemelerin daha dayanıklı olduğu düşünülmektedir.

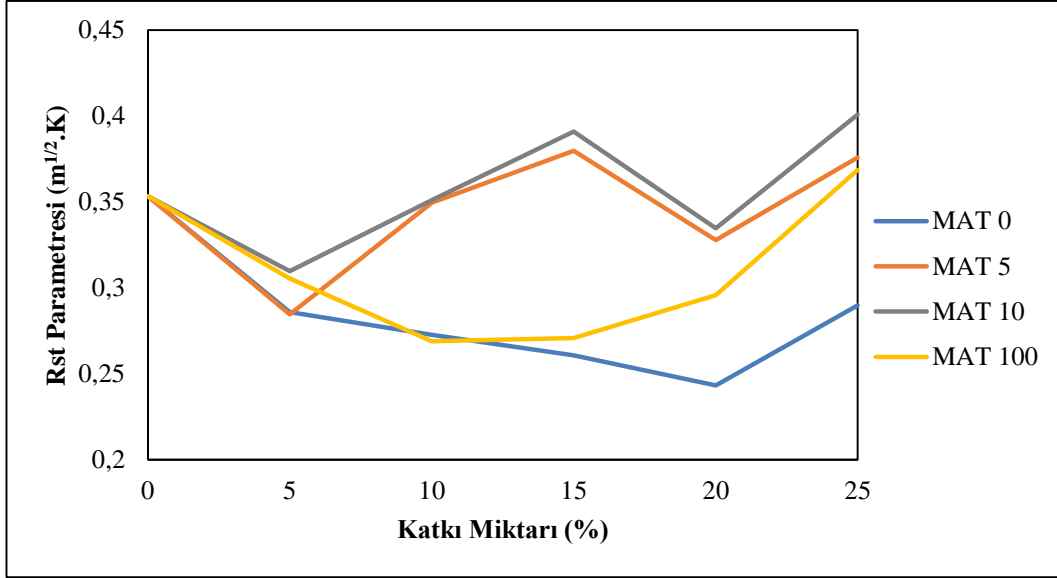


Şekil 8.52. Spinel içerikli kompozisyonların R''' parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

8.5.12. Rst parametresi

Rst şiddetli ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır [88]. Başka bir ifade ile ısı akışına dik yönde çatlak içeren bünyelerde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. Rst parametresi ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır [81].

MgO-spinel malzemelerin Rst ısı şok değerleri, R ısı şok değerleri ile benzer eğilimdedir. MgO-spinel refrakterlerin Şekil 8.53'de gösterilen Rst değerleri incelendiğinde; %10 spinel ilavesine kadar azalma tespit edilmiş olup, %10 üzerindeki spinel ilavelerinde ise önemli derecede artış gözlenmiştir.



Şekil 8.53. Spinel içerikli kompozisyonların Rst parametresi değerlerinin katkı miktarına göre değişimi

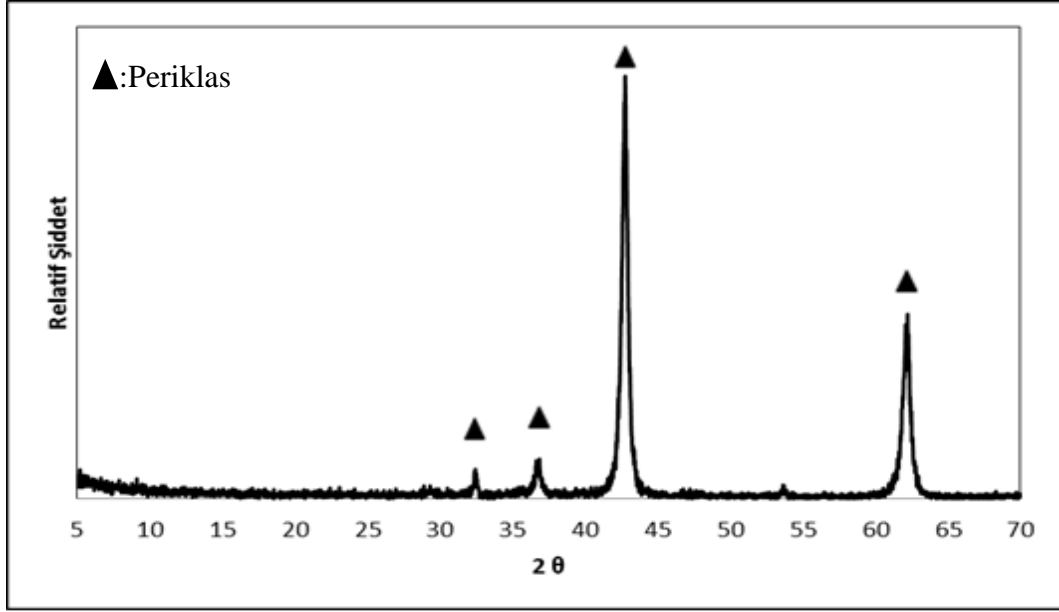
8.6. Fabrika Denemeleri

8.6.1. Hammadde karakterizasyonu

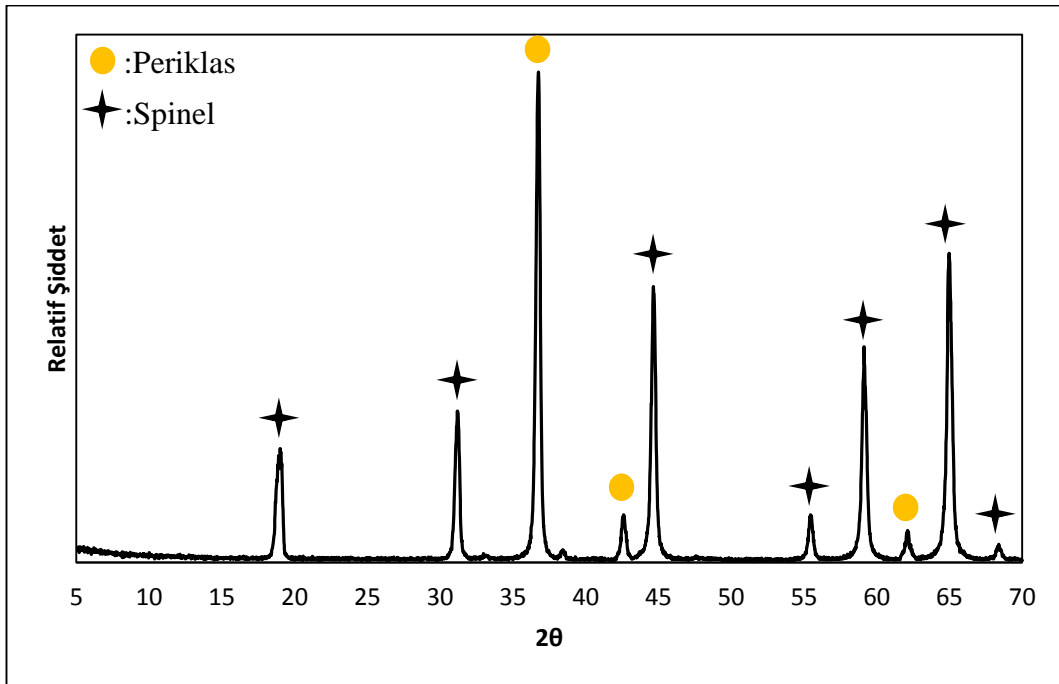
Fabrika şartlarında üretilen refrakter tuğlalara ait reçeteler Çizelge 7.4’de gösterilmiştir. Refrakter reçetelerin hazırlanmasında kullanılan Sinter manyezit, mevcut durumda üretimde kullanılan Spinel, MAT 0, MAT 5, MAT 10 Spinel malzemelerine ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 8.7’de verilmiştir. Hammaddelere ait x ışınları kırınım desenleri Şekil 8.54-58’de bulunmaktadır.

Çizelge 8.7. Fabrika denemelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları

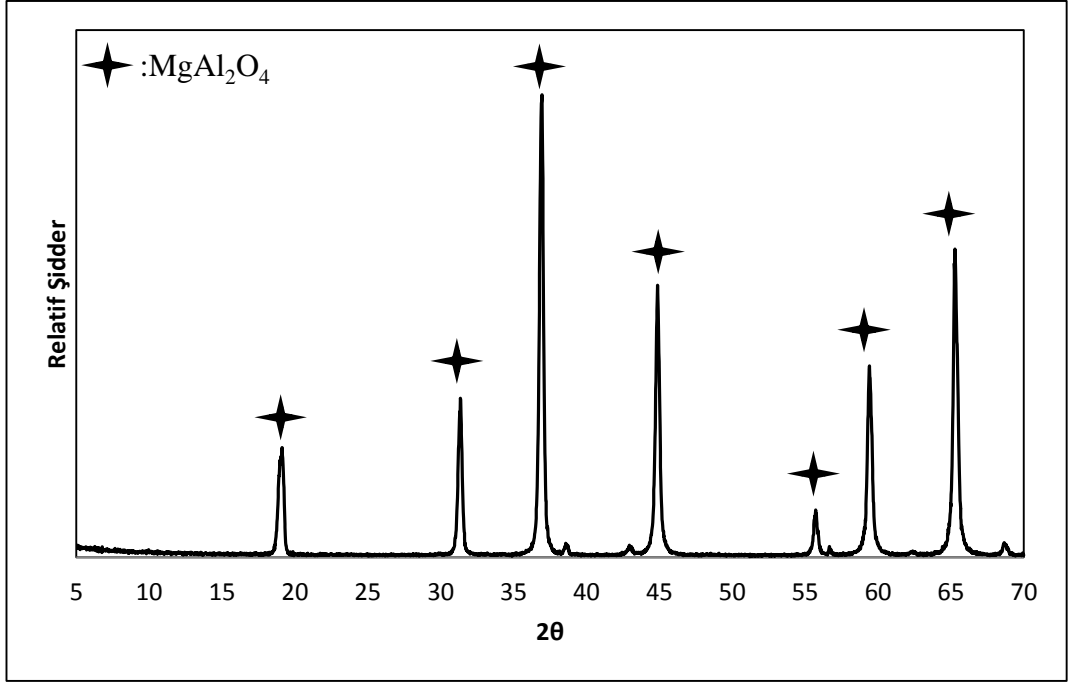
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Sinter Manyezit	1,85	0,87	0,01	96,83	0,44	-
Spinel (Üretim)	0,51	0,32	65,54	33,41	0,21	-
Spinel (MAT 0)	0,54	0,26	69,52	29,56	0,12	-
Spinel (MAT 5)	0,55	0,29	66,36	29,66	0,18	2,96
Spinel (MAT 10)	0,62	0,34	61,97	30,86	0,20	6,01



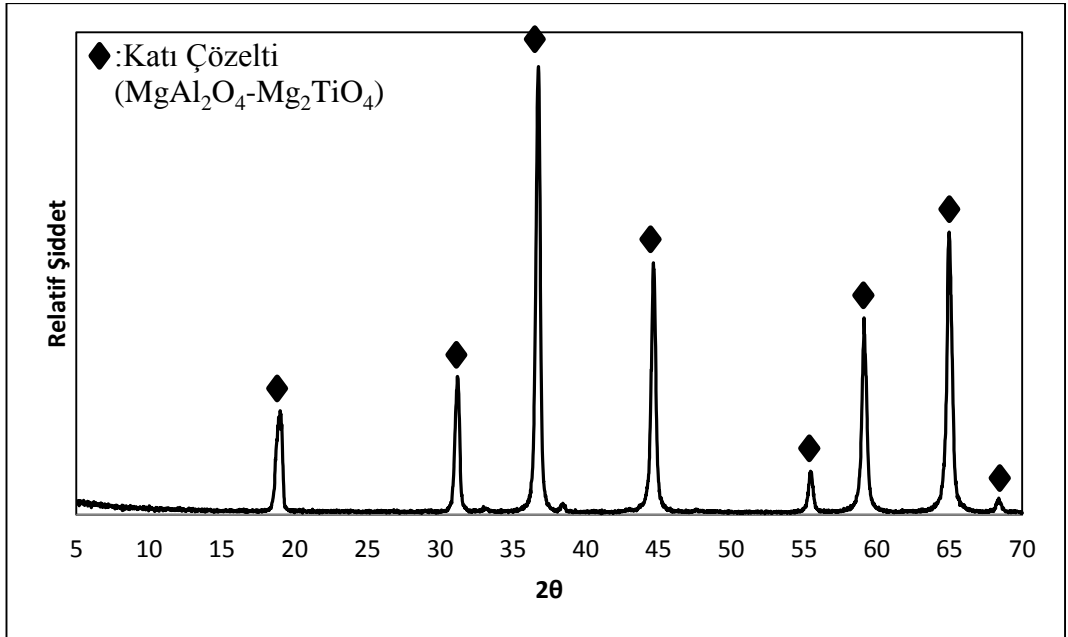
Şekil 8.54. Sinter manyezite ait X ışınları deseni



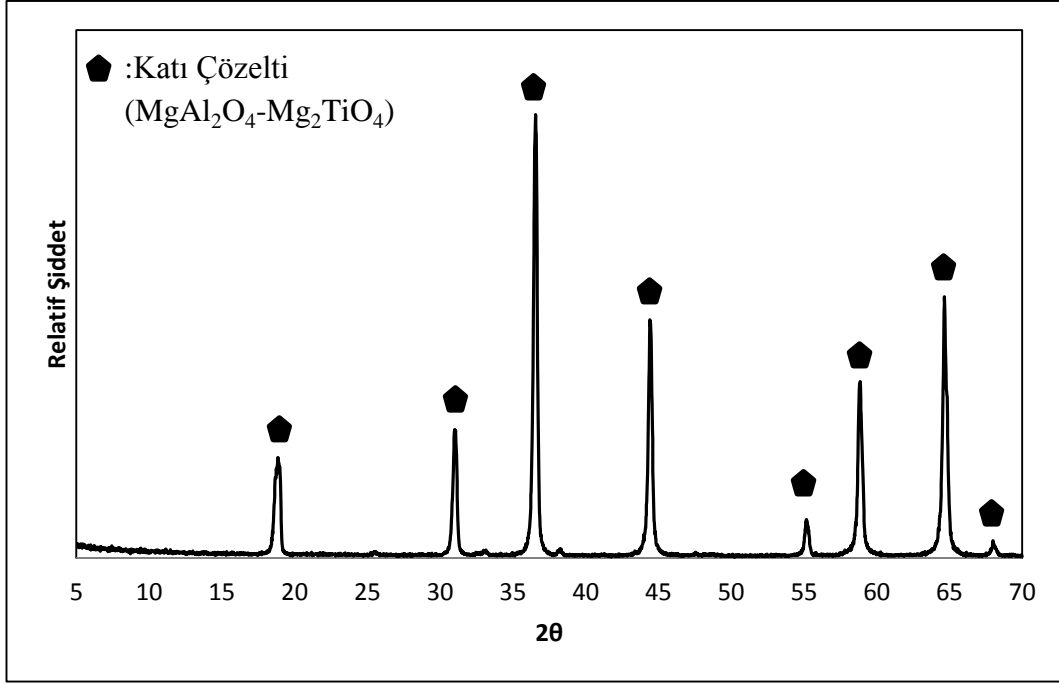
Şekil 8.55. Üretimde mevcut kullanılan spinele ait X ışınları deseni



Şekil 8.56. MAT 0 speline ait X ışınları deseni



Şekil 8.57. MAT 5 speline ait X ışınları deseni



Şekil 8.58. MAT 10 spineline ait X ışınları deseni

8.6.2. Kimyasal analiz sonuçları

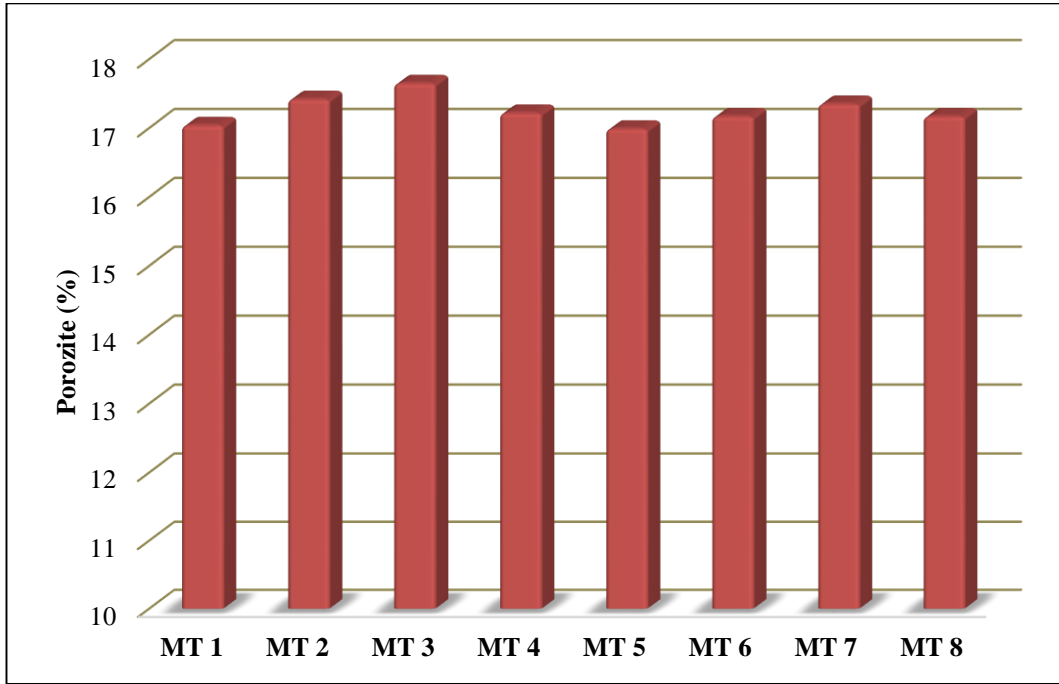
Belirlenen reçeteler ile üretilen refrakterlerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 8.8’de verilmiştir. Bütün refrakterlerin C/S oranı 1,90 – 2,10’dır.

Çizelge 8.8. Fabrika denemelerinde üretilen refrakterlerin kimyasal analiz sonuçları

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	C/S
MT 1	0,89	1,79	0,38	8,99	87,95	-	2,01
MT 2	0,93	1,82	0,41	9,07	87,77	-	1,96
MT 3	0,82	1,69	0,35	9,59	87,55	-	2,06
MT 4	0,81	1,61	0,39	9,42	87,77	-	1,99
MT 5	0,79	1,54	0,45	9,08	87,78	0,36	1,95
MT 6	0,74	1,55	0,38	9,19	87,69	0,45	2,09
MT 7	0,82	1,60	0,47	8,34	87,90	0,87	1,95
MT 8	0,79	1,61	0,41	8,20	88,08	0,91	2,04

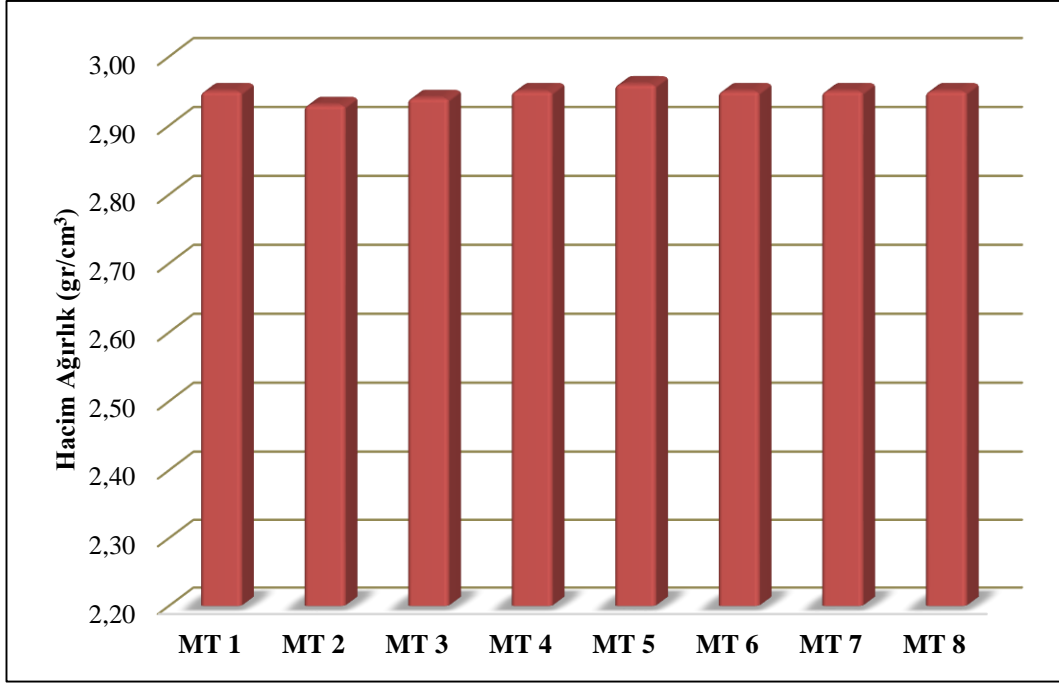
8.6.3. Fiziksel analiz sonuçları

Fabrikada üretilen refrakter tuğlaların porozite, hacim ağırlık ve soğukta basma mukavemeti sonuçları sırasıyla Şekil 8.59, 8.60 ve 8.61’de gösterilmiştir. Porozite değerleri birbirine yakındır, aynı durum hacim ağırlık değerleri içinde geçerlidir.

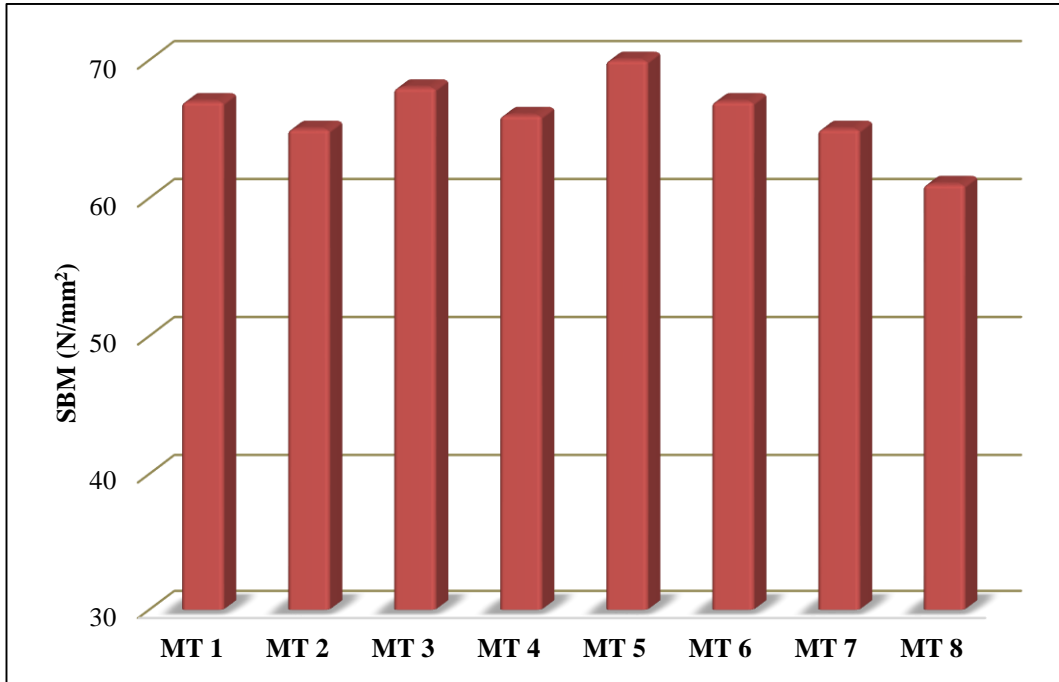


Şekil 8.59. Refrakter tuğlaların porozite değerleri

SBM değerleri karşılaştırıldığında ise sonuçlar birbiri ile farklılık göstermektedir. En düşük SBM değeri MT 8 kodlu refrakterde ölçülmüştür, ölçülen değer 61 N/mm^2 'dir. En yüksek SBM değeri ise 70 N/mm^2 olan MT 5 kodlu refraktere aittir. Ayrıca bütün refrakterlerin termal şok değerleri 100 çevrimden büyük çıkmıştır. Ölçülen değerler refrakter tuğlaların kullanım şartları için uygun değerlerdir.



Şekil 8.60. Refrakter tuğlaların hacim ağırlık değerleri

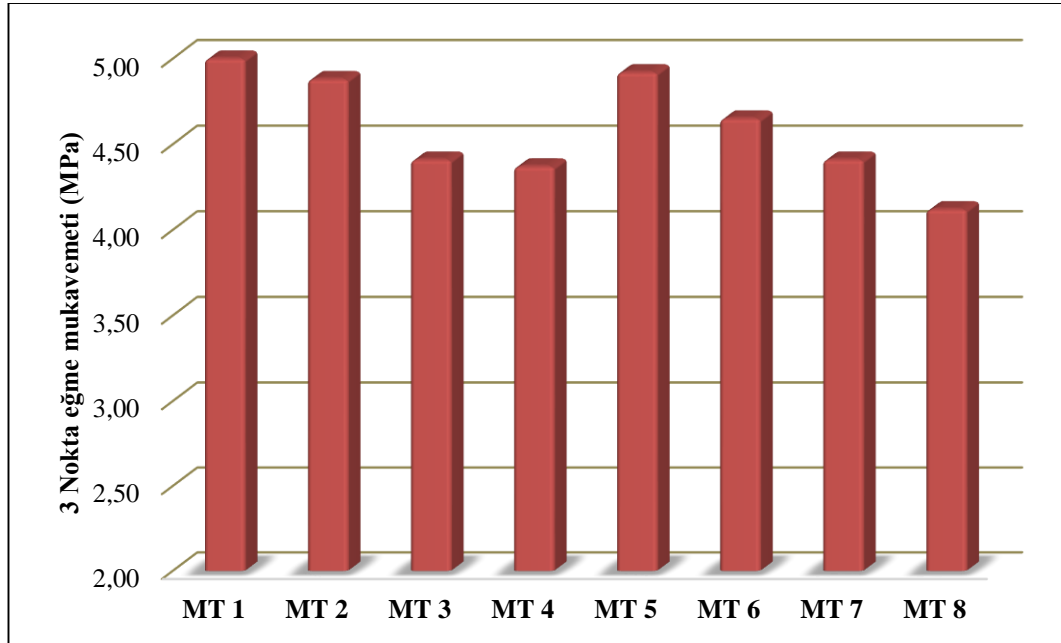


Şekil 8.61. Refrakter tuğlaların SBM değerleri

8.6.4. Üç nokta eğme mukavemeti

MgO ile spinel malzemeler arasındaki ısı genleşme katsayıları farkı nedeniyle ($\alpha_{\text{MgO}}=13.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{MAT0}}=7.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{MAT5}}=7.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{MAT10}}=7.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{\text{MAT100}}=9.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) kompozit malzemenin soğutulması sırasında matris malzemesi daha fazla büzüleceği için takviye fazı üzerine bir kuvvet uygulamaktadır. Oluşan stresler ve gerilimler spinel partiküller etrafında yarıçapsal doğrultuda birbirleri ile ağ şeklinde bağlanarak mikroçatlakların oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle MgO-spinel kompozit malzemelerin mukavemet değerleri azalma eğilimi göstermektedir.

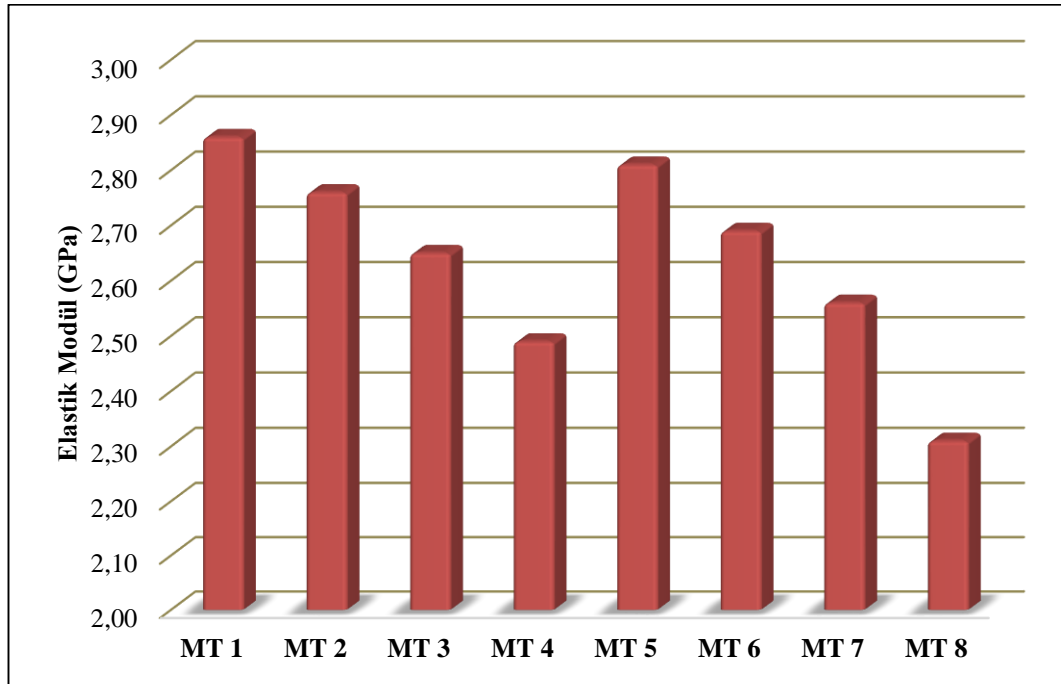
Üç nokta eğme mukavemeti sonuçları Şekil 8.62’de gösterilmiştir. İthal spinel malzemesi kullanılarak üretilen MT 1 ve MT 2 kodlu refrakter tuğlalara en yakın özelliği MAT 5 kodlu spinelin kullanıldığı MT 5 ve MT 6 kodlu refrakter tuğlalar göstermektedir. Ayrıca % 4 oranında 0-1 mm spinel ilavesi yapılan refrakter tuğlaların üç nokta eğme mukavemeti değerleri sadece 1-4 mm spinel kullanılan tuğlalara göre daha düşük ölçülmüştür. Bunun nedeni olarak, daha ince tane boyutuna sahip spinel ilavesi ile oluşan mikroçatlakların toplam miktarı daha fazla olduğu için ölçülen değerlerde daha fazla azalma meydana gelmiştir [11].



Şekil 8.62. Refrakter tuğlaların üç nokta eğme mukavemeti değerleri

8.6.5. Elastik Modül

Refrakterlerin mekanik kuvvetlere karşı özelliğini koruyabilmesi için elastik özelliğinin olması gerekmektedir. Refrakter malzemeye spinel ilave edilmesi ile mikroçatlakların yarıçapsal doğrultuda uzamasıyla ve birbirleri ile bağlanmasıyla elastik modül değerleri azalma göstermektedir. Ayrıca mikroçatlakların boyutu ve miktarının artması ile birim alana uygulanan kuvvet azalma göstereceği için elastik modül değeri de azalmaktadır. Refrakter tuğla denemelerinde 0-1 mm spinel içeren reçetelerin elastik modül değerleri sadece 1-4 mm spinel içeren refrakter tuğlalara göre daha düşük olduğu Şekil 8.63’de görülmektedir. 0-1 mm spinel içeren refrakterlerin mikroçatlakların boyutu ve miktarı daha fazla olduğu için elastik modül değerleri daha düşüktür [11].

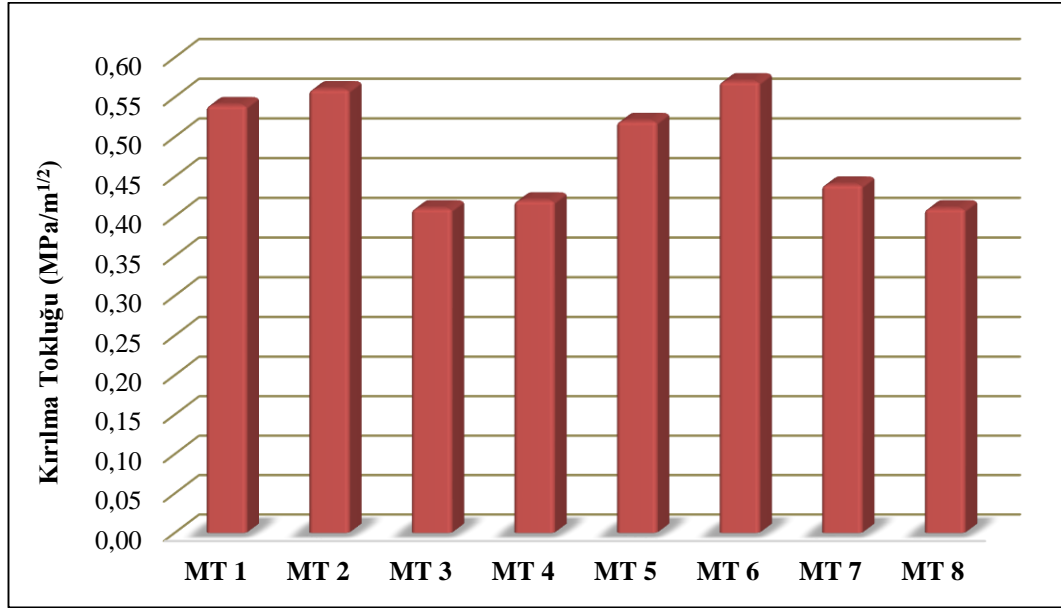


Şekil 8.63. Refrakter tuğlaların elastik modül değerleri

8.6.6. Kırılma tokluğu

Kırılma tokluğu malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Aksel ve ark. [11] yaptığı çalışmada kompozitlerin kırılmaya karşı

dirençlerinin düşük olduğunu belirlemişlerdir. Kompozitlerde görülen bu azalma eğilimi, çatlakların birleşerek ağ şeklinde bir yapı oluşturup birbirine bağlanmasıyla ve mikroçatlakların uzunluklarının artması ile elastik modül değerinde meydana gelen azalma ile açıklamışlardır. Kırılma tokluğu sonuçları Şekil 8.64’de gösterilmektedir. MT 1, MT 2, MT 5 ve MT 6 kodlu refrakterlerde kırılma tokluğu değerleri birbirine yakındır. En düşük değer MT 3 ve MT 8 kodlu refrakterde ölçülmüştür. En yüksek değer ise MT 6 kodlu refrakter tuğlada ölçülmüştür.

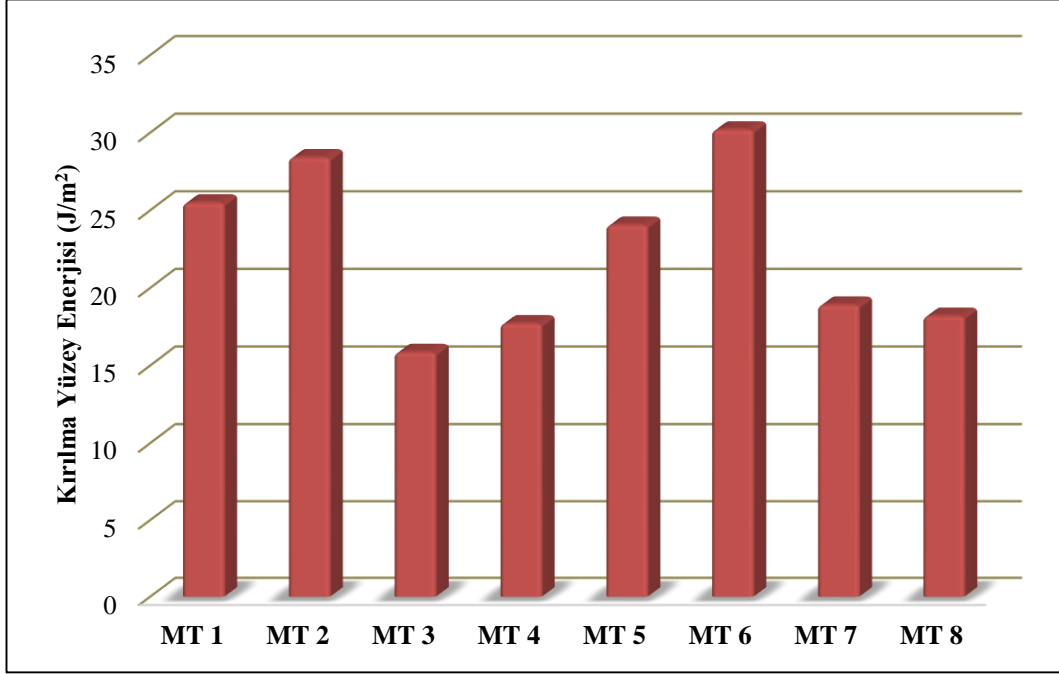


Şekil 8.64. Refrakter tuğlaların kırılma tokluğu değerleri

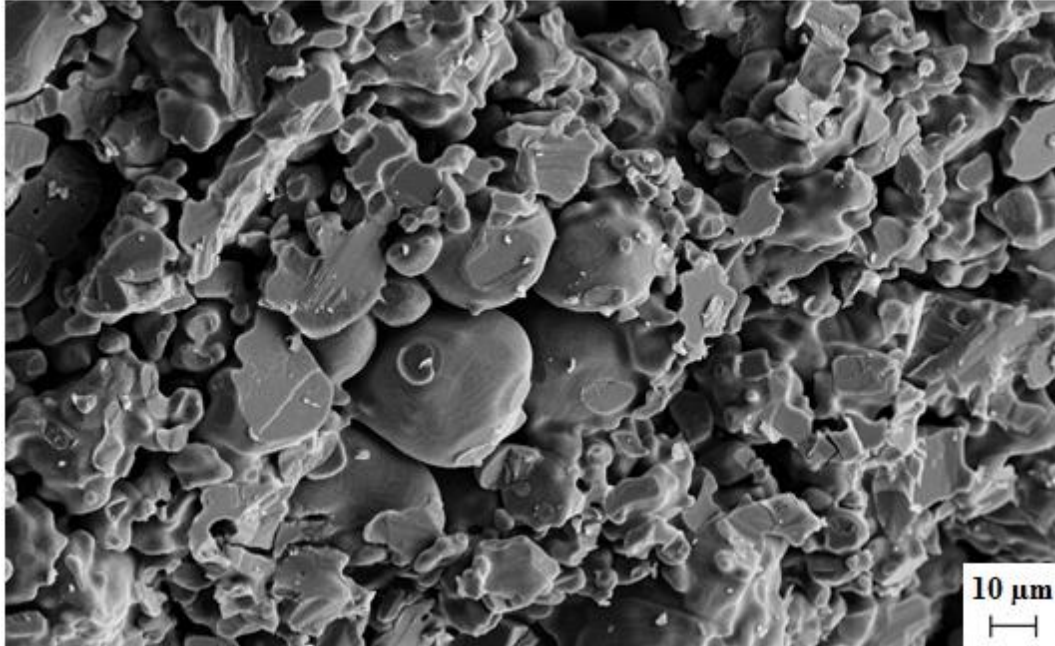
8.6.7. Kırılma yüzey enerjisi

Kırılma yüzey enerjisi malzemede çatlağın ilerlemesini başlatmak için birim alana düşen enerji miktarıdır. Fabrika şartlarında üretilen refrakter tuğlaların kırılma yüzey enerjisi sonuçları Şekil 8.65’de gösterilmektedir. En yüksek değer MT 6 kodlu refrakter malzemede hesaplanmıştır. Bu refrakter tuğla 1-4 mm ve 0-1 mm MAT 5 spineli içermektedir. Birbirleri ile benzer özellik gösteren MT 1, MT 2, MT 5 ve MT 6 kodlu refrakterlerin kırık yüzeyine ait elektron mikroskobu görüntüsünde genel olarak taneler arası kırılmanın etkin olduğu Şekil 8.66-8.69’de görülmektedir. Kırılma yüzey enerjisi daha düşük olan MT 3, MT 4, MT 7, MT 8

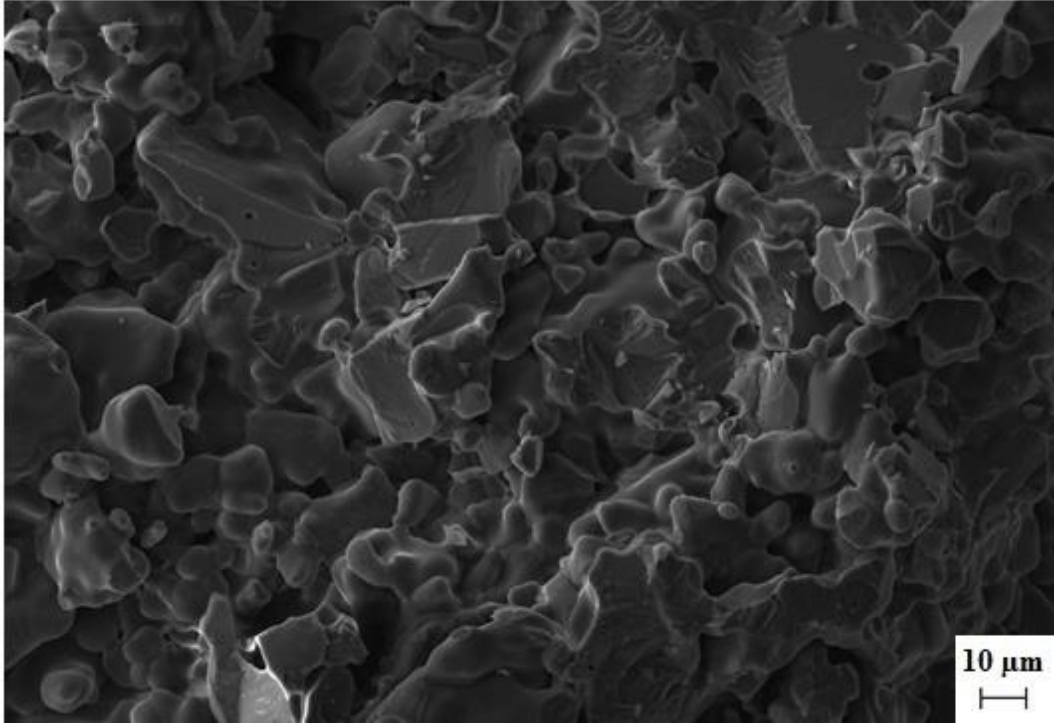
kodlu refrakterlerde ise Şekil 8.70-8.73'de tane içi kırılma daha fazla gözlenmektedir.



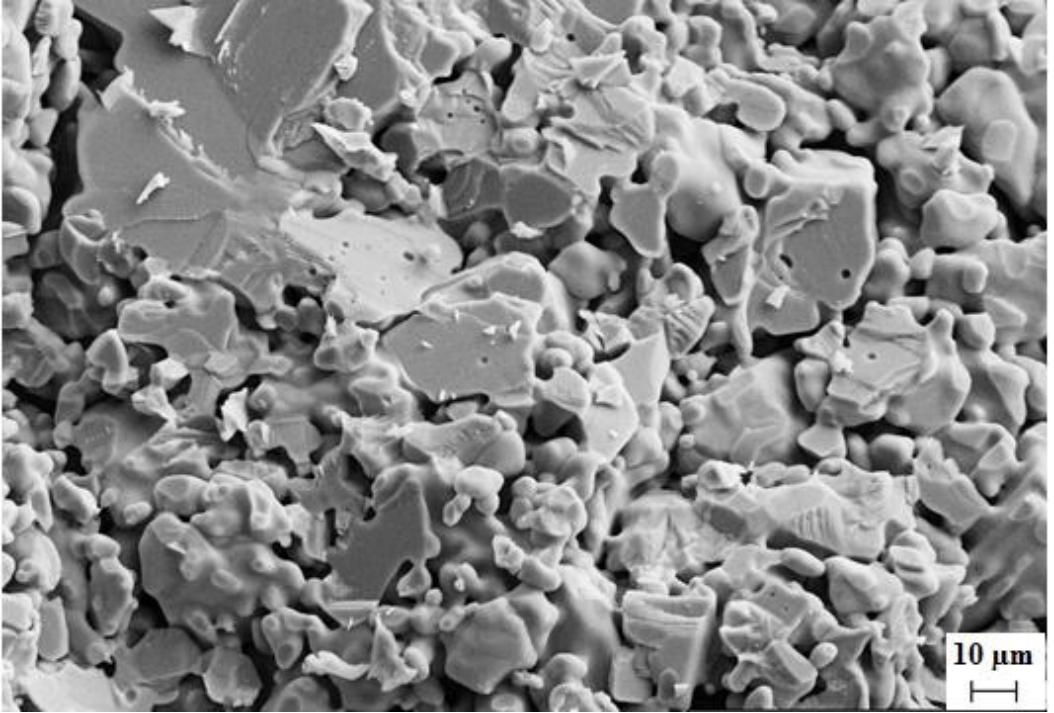
Şekil 8.65. Refrakter tuğlaların kırılma yüzey enerjisi değerleri



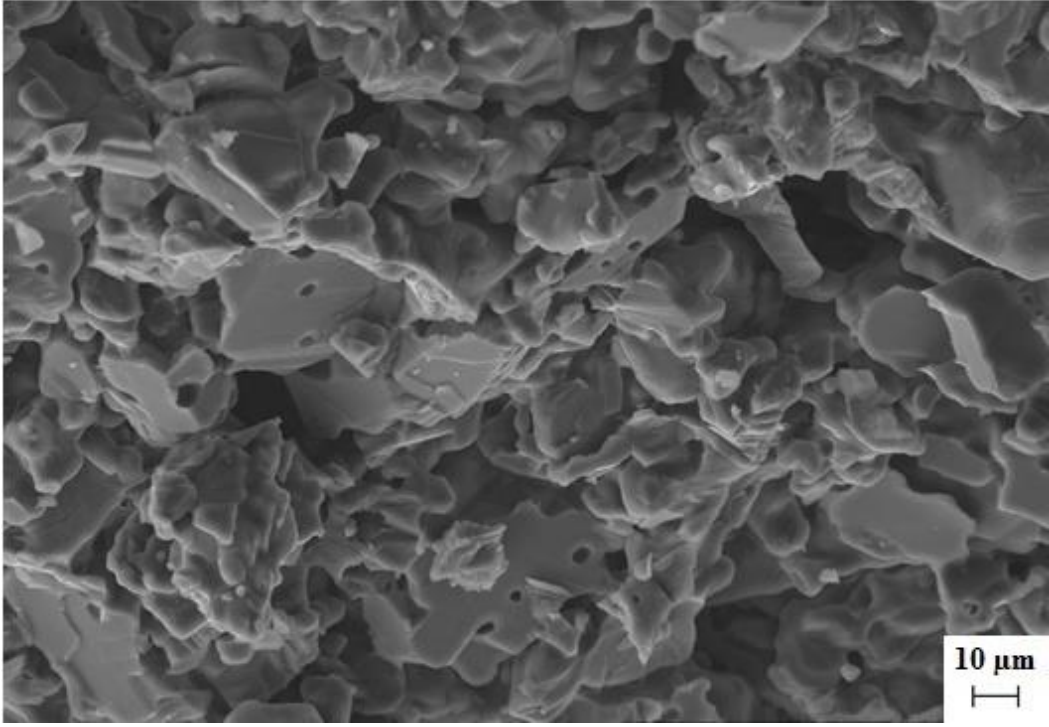
Şekil 8.66. Fabrika koşullarında üretilen MT 1 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü



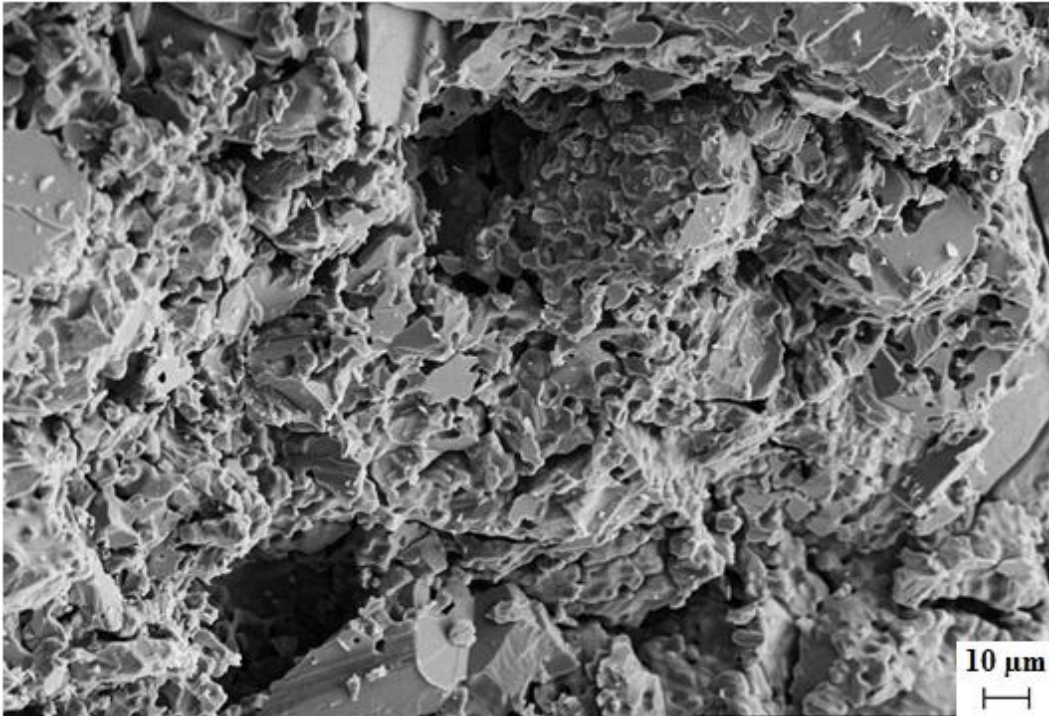
Şekil 8.67. Fabrika koşullarında üretilen MT 2 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü



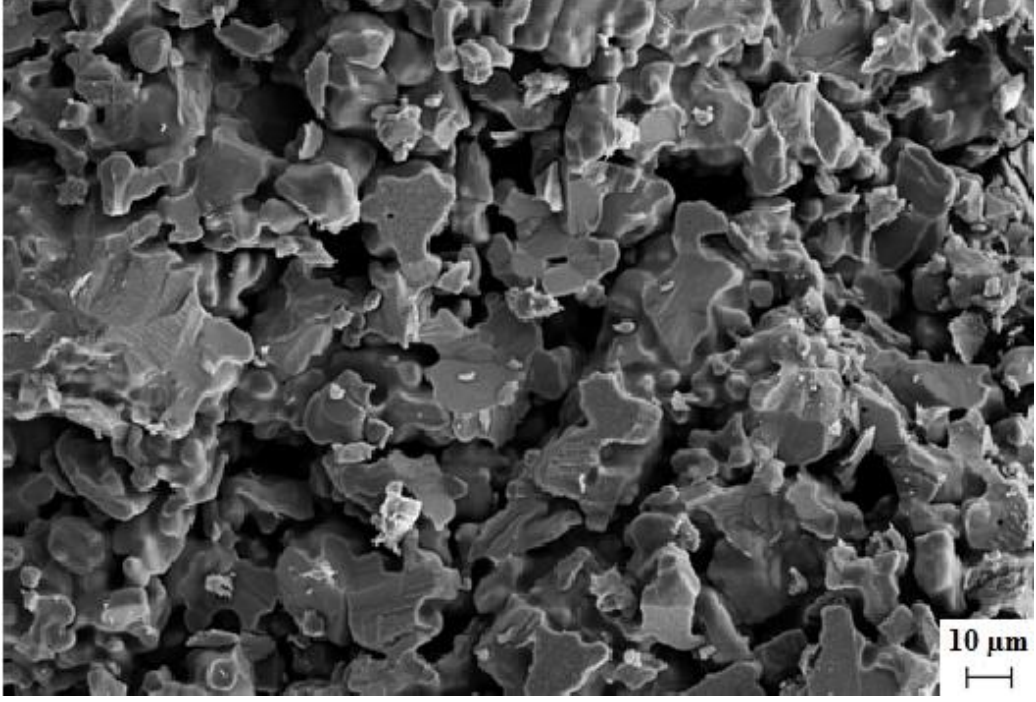
Şekil 8.68. Fabrika koşullarında üretilen MT 5 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü



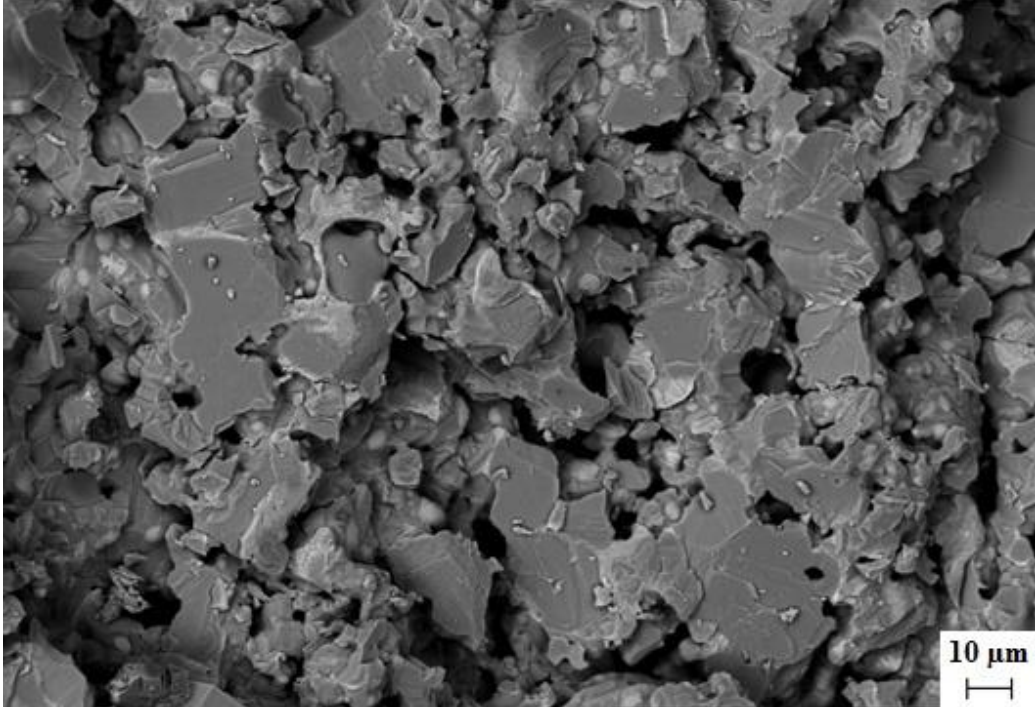
Şekil 8.69. Fabrika koşullarında üretilen MT 6 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü



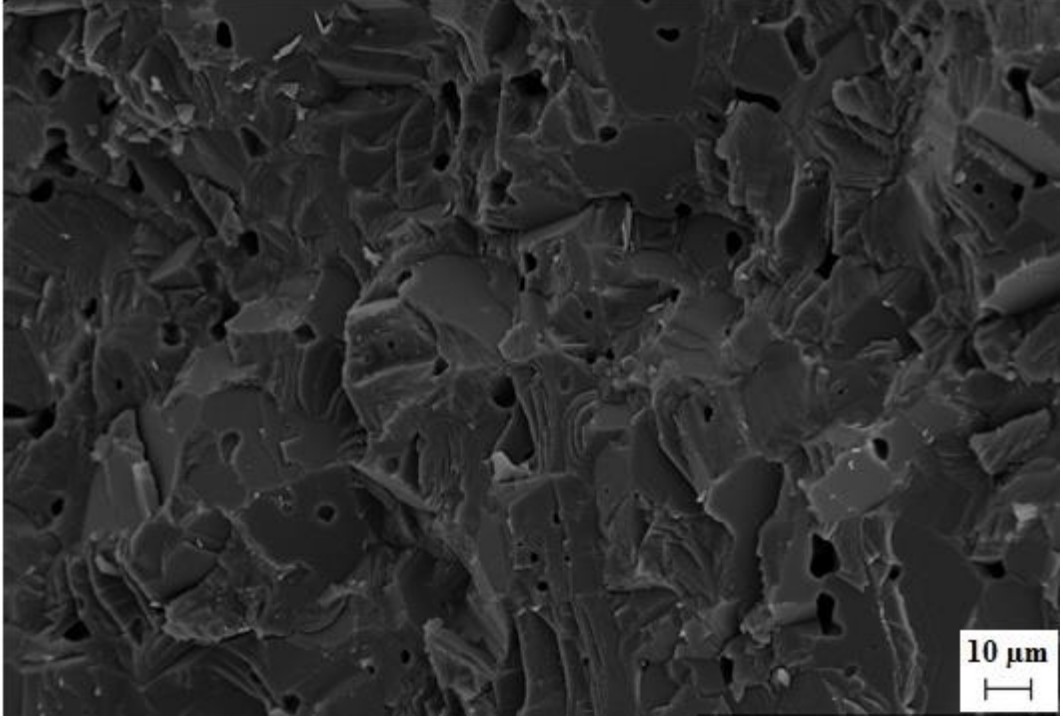
Şekil 8.70. Fabrika koşullarında üretilen MT 3 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü



Şekil 8.71. Fabrika koşullarında üretilen MT 4 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü



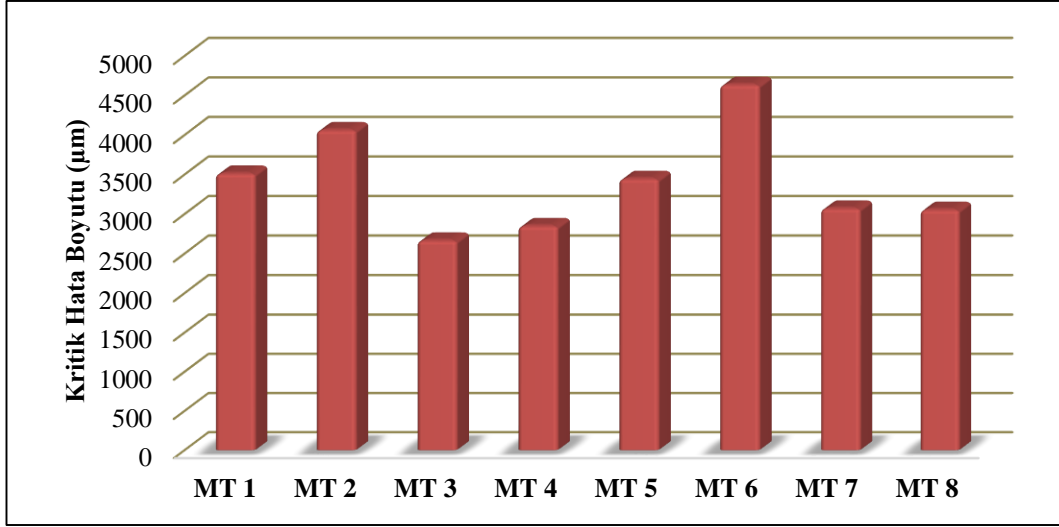
Şekil 8.72. Fabrika koşullarında üretilen MT 7 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü



Şekil 8.73. Fabrika koşullarında üretilen MT 8 kodlu refrakter tuğlaya ait elektron mikroskobu ile çekilen kırık yüzey görüntüsü

8.6.8. Kritik hata boyutu

Kritik hata boyutu malzemeye ait kritik çatlak uzunluğunun tespit edilmesini sağlamaktadır. Mevcut kullanılan spinel malzemesi ile MAT 5 spinel malzemesinin kullanıldığı refrakter tuğlalarda kritik hata boyutu sonuçlarının birbirine yakın olduğu Şekil 8.74’de görülmektedir. MT 3 ve MT 4 kodlu refrakter tuğlaların kritik hata boyutu değerleri diğer denemelere göre daha düşüktür.



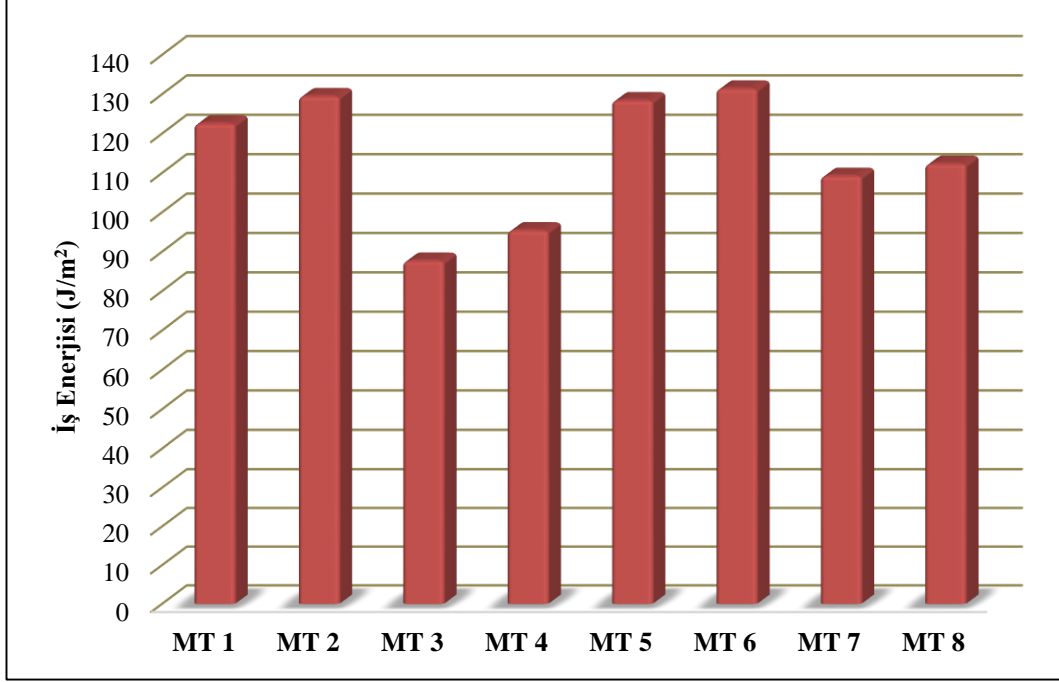
Şekil 8.74. Refrakter tuğlaların kritik hata boyutu değerleri

8.6.9. İş enerjisi

İş enerjisi (γ_{wof}), bir çatlakın çentik boyunca ilerleyerek iki yeni yüzey oluşturması için gerekli olan iş olarak tanımlanır. İş enerjisi yüksek ise, malzemenin tamamının kırılması için gerekli enerji miktarı da yüksektir. Yüksek γ_{wof} değerleri malzemenin servis ömrünün yüksek olacağının bir göstergesidir [80].

MgO ve spinel malzemeleri arasındaki ısı genleşme katsayısı farklılığından dolayı refrakter tuğla içerisine elastikleştirici olarak kullanılan spinel taneleri etrafında mikroçatlaklar oluşmaktadır. Bu mikroçatlaklar tuğlanın kullanım aşamasında ısıtma işlemi sürecinde oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olurlar. Ayrıca yeni oluşabilecek mikroçatlakların ilerlemesini engellerler [80].

Fabrika koşullarında üretilen refrakter tuğlaların iş enerjisi değerleri Şekil 8.75’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi refrakter tuğlalara ait iş enerjisi değerleri arasında MT 3 ve MT 4 kodlu refrakter tuğlalar dışında çok büyük farklılık görülmemektedir, bu iki refrakter tuğla en düşük iş enerjisi değerlerine sahiptirler. 0-1 mm spinel içeren refrakterlerin iş enerjisi değerleri 0-1 mm spinel içermeyen refrakterlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 8.75. Refrakter tuğlaların iş enerjisi değerleri

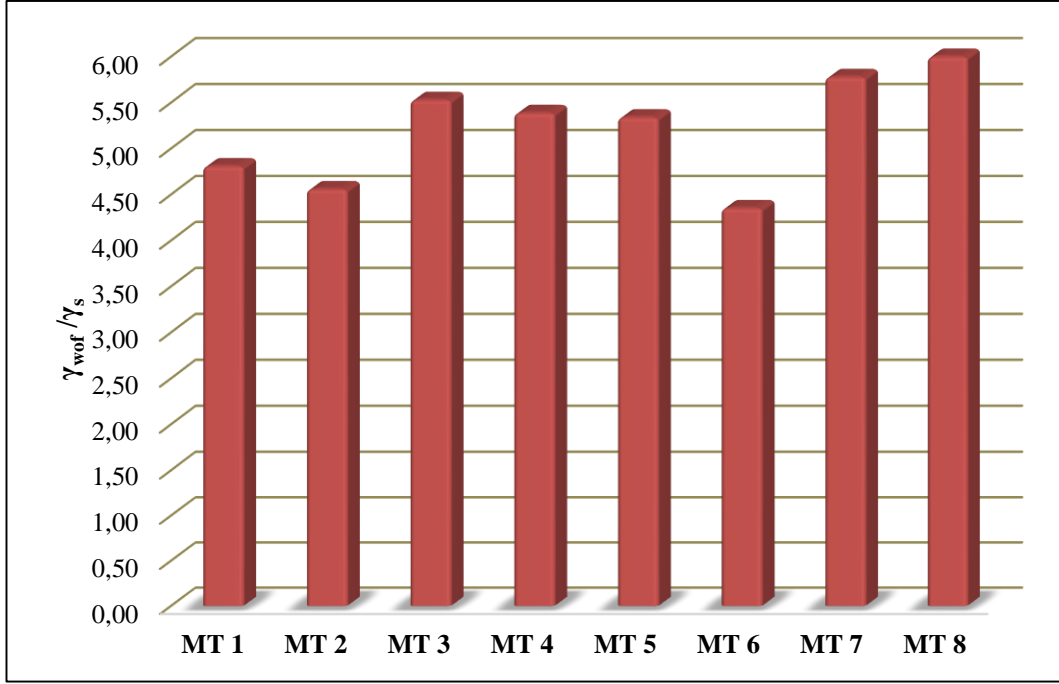
8.6.10. γ_{WOF} / γ_s

Refrakter malzemelerin ısı şoklarına karşı yüksek direnç gösterebilmesi için temel gereksinimlerinden biri iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerlerinin yüksek olmasıdır [41, 57, 58,]. Bu oran çatlak ilerlemesine karşı direncin çok daha yüksek olacağını dolayısıyla ısı şok direncinin daha fazla olacağını belirtmektedir. MT 8 kodlu refrakter tuğlanın γ_{WOF} / γ_s değeri diğer refrakter tuğlalara göre daha yüksek olduğu Şekil 8.76'da görülmektedir.

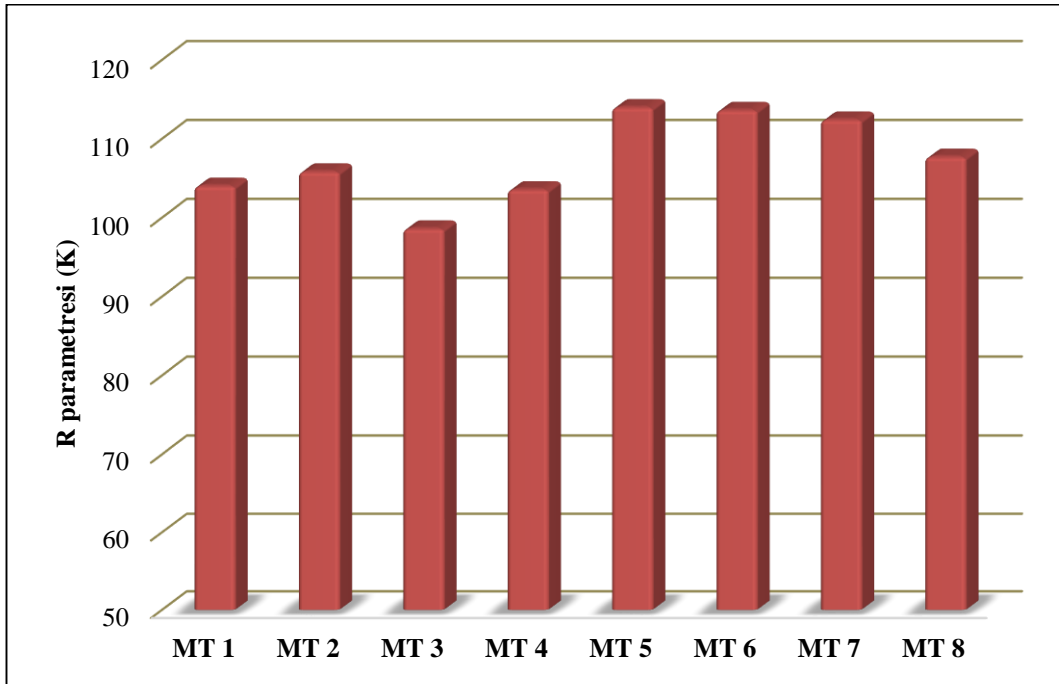
8.6.11. R parametresi

R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir [81].

En yüksek R parametresi değerine MT 5 ve MT 6 kodlu refrakter tuğlaların sahip olduğu Şekil 8.77'de görülmektedir. Diğer tuğlaların R parametresi değerleri birbirine yakındır.



Şekil 8.76. Refrakter tuğlaların γ_{wof} / γ_s değerleri

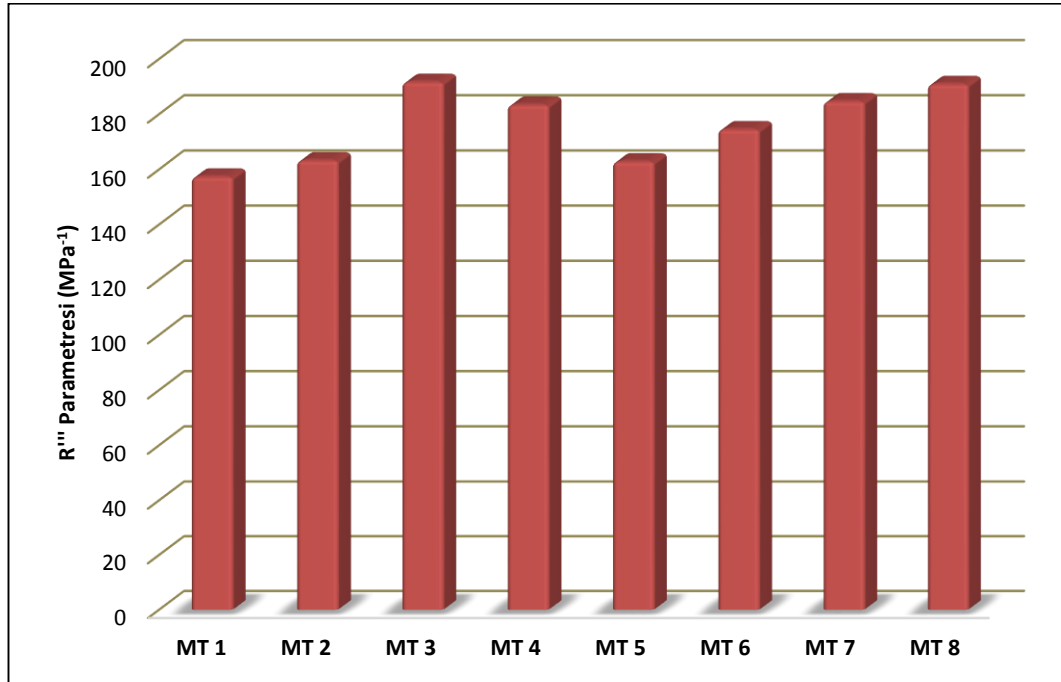


Şekil 8.77. Refrakter tuğlaların R parametresi değerleri

8.6.12. R'' parametresi

R'' parametresi çatlağın ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir ve Eşitlik 10.15'den hesaplanmaktadır. R'' parametresi kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olup, çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R'' değerleri malzemenin ısı şok direncindeki artışı göstermektedir [42,81,88].

R'' parametresi değerleri Şekil 8.78'de verilmiştir, görüldüğü gibi MT 3 ve MT 8 kodlu refrakterler sahiptir, bu malzemelerde sırasıyla MAT 0 ve MAT 10 kodlu spineller kullanılmıştır.



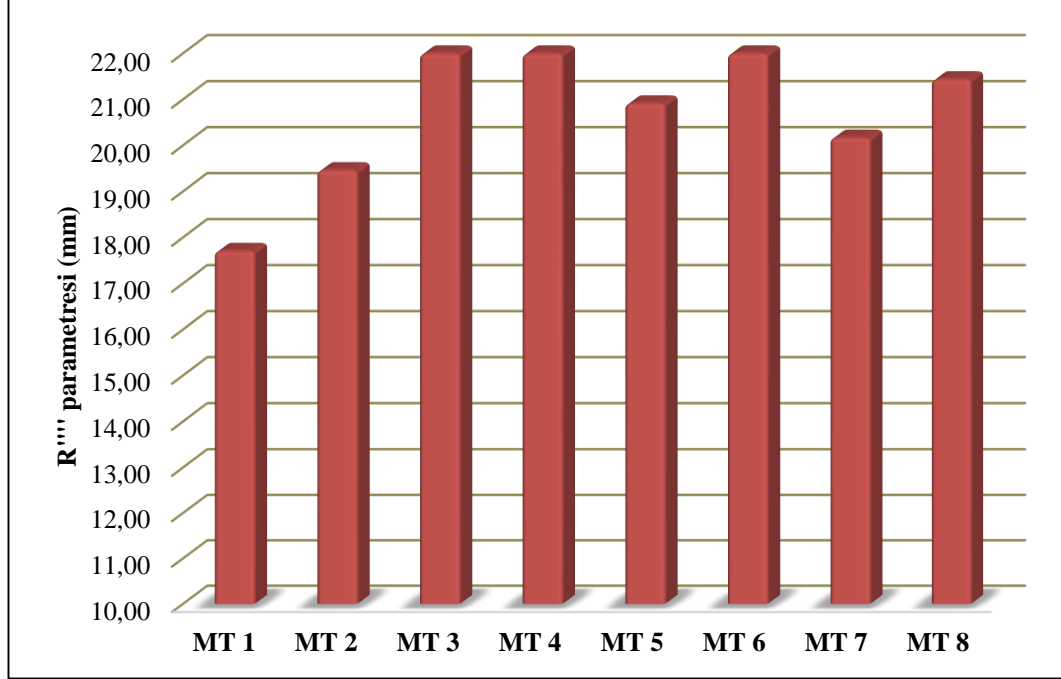
Şekil 8.78. Refrakter tuğlaların R'' parametresi değerleri

8.6.13. R''' parametresi

R''' parametresi malzemede ısı şok sonrası meydana gelen hasar ve mukavemet kaybı ile ilgili bilgi verir. R''' parametresi, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve

ıslıl streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır [77].

En yüksek R''' parametresine MT 3, MT 4 VE MT 6 kodlu refrakter tuğlaların sahip olduğu Şekil 8.79'da görülmektedir.

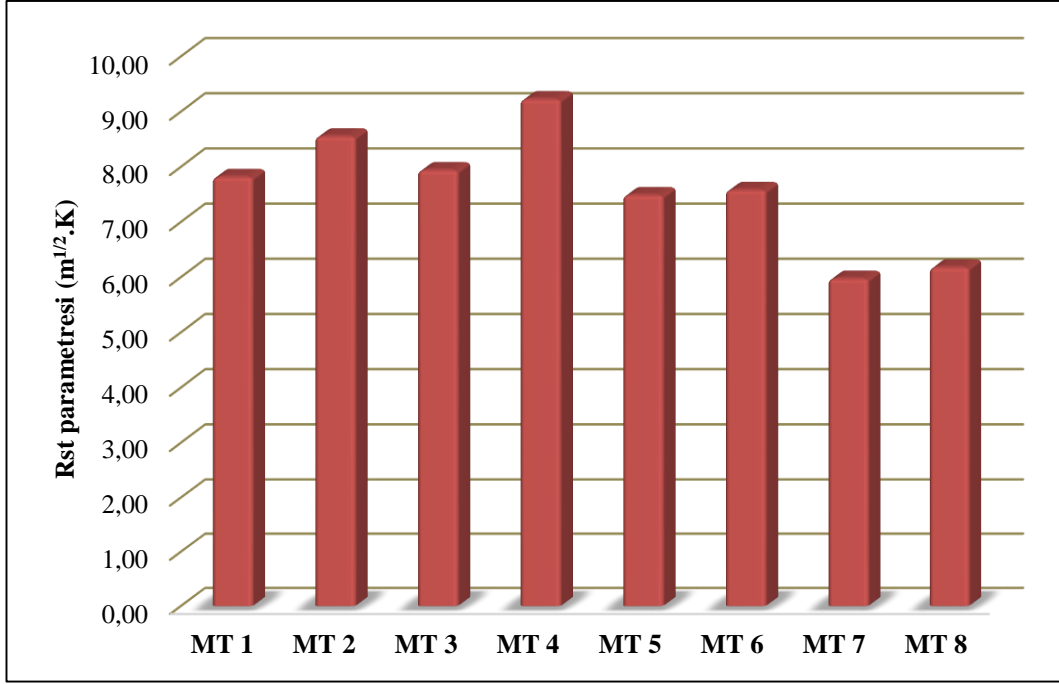


Şekil 8.79. Refrakter tuğlaların R''' parametresi değerleri

8.6.14. R_{st} ıslıl şok parametresi

R_{st} şiddetli ıslıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır.

R_{st} ıslıl şok parametresi sonuçları Şekil 8.80'de gösterilmiştir. MT 1'den MT 6'ya kadar refrakter tuğlaların R_{st} değerleri benzerlik göstermektedir. MT 7 ve MT 8 kodlu refrakter tuğlaların R_{st} değerleri bu refrakter tuğlalara göre daha düşüktür.



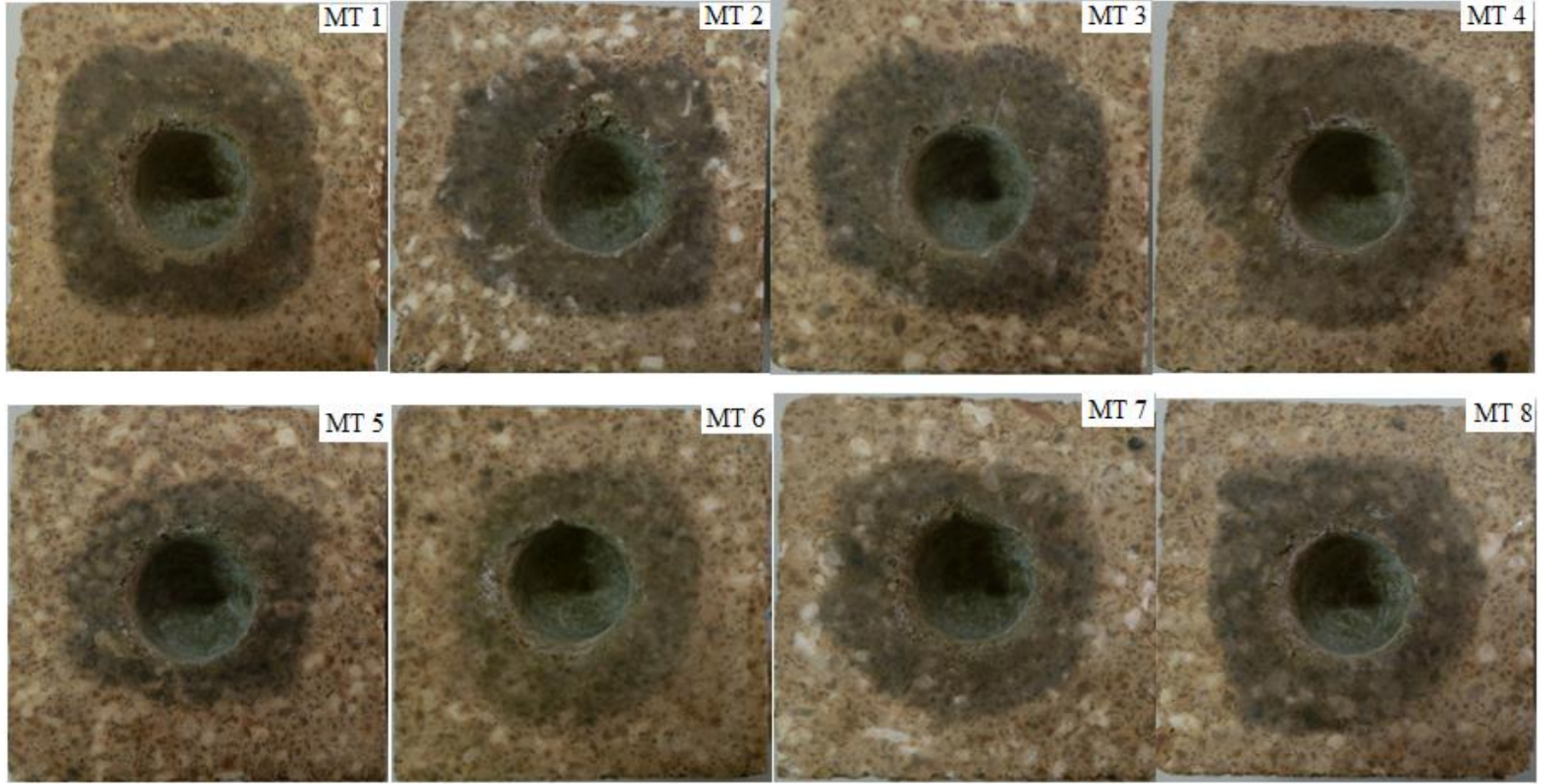
Şekil 8.80. Refrakter tuğlaların R_{st} parametresi değerleri

8.6.15. Korozyon testi

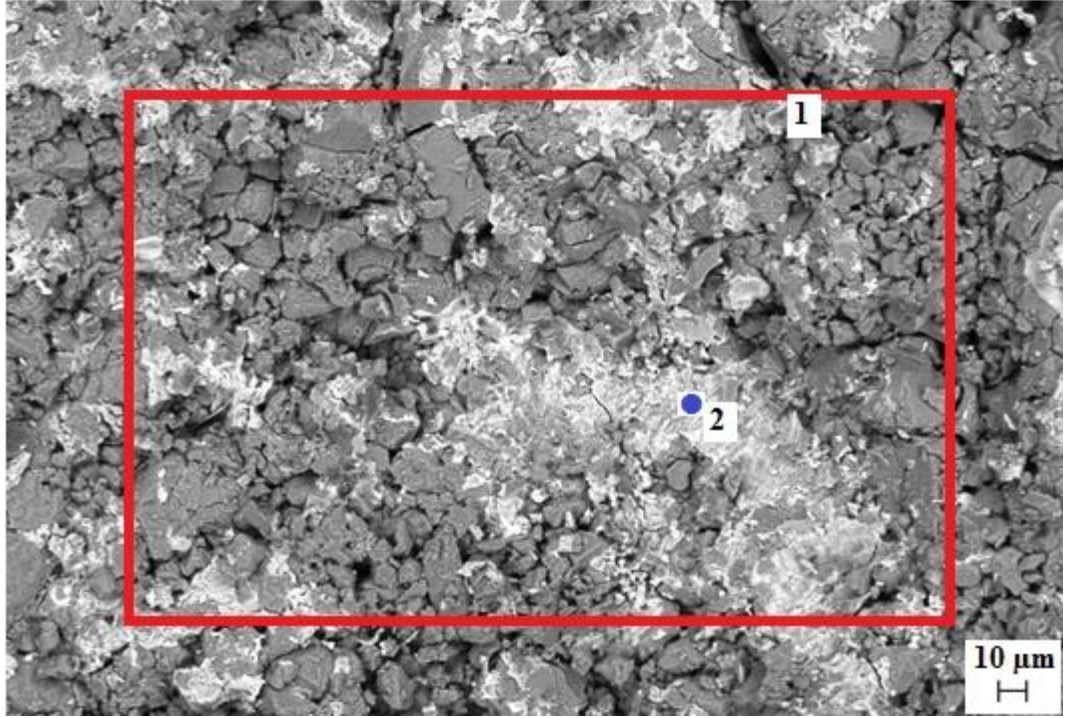
Korozyon, taneler arası bağlanmanın ortadan kalkması ve sonrasında meydana gelen dağılmaya bağlı olarak sıvı fazın neden olduğu tahribat şeklinde tanımlanabilir [73]. Sıvı fazın büyük taneler üzerine etkisi, yüzey alanının daha düşük olmasından dolayı daha azdır. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğü, refrakter malzemenin gözenekliliğine ve oluşan sıvı fazın refrakter tanelerini ıslatabilmesine bağlıdır [74].

Korozyon testlerinde, refrakter tuğlanın çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek için 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde kare şeklinde numuneler hazırlanmış ve numunelere 20 mm çapında ve 20 mm yüksekliğinde delik açılmıştır. Delik içerisine %40 farin, %24 KCl, %36 K_2SO_4 bileşimi konularak bu kompozisyonların ergime noktasında 4 saat ısıtılmasına maruz bırakılmıştır. Bu çevrim 10 defa tekrarlanmıştır. Isıtılma işleminden sonra test için kullanılan bileşimin refraktere temas ettiği yakın bölgeden kırılarak SEM incelemesi gerçekleştirilmiştir.

Korozyona uğramış refrakter tuğlaların görüntüleri Şekil 8.81, SEM görüntüleri Şekil 8.82-8.89, EDX analizi sonuçları Çizelge 8.9-8.16'da gösterilmiştir. Korozyon testi sonrası numunelerin görüntüsü Şekil 8.81'de verilmiştir, görüldüğü gibi MAT 5 ve MAT 10 inovatif spinel malzemelerini içeren refrakterlerin korozyona uğramış alanları diğer refrakterlere göre daha azdır. Sentezlenen MAT 5 ve MAT 10 spineli tuğlanın korozyon direncini artırmaktadır. EDX analizlerinde ise genel olarak yapı içerisine korozyon için hazırlanan kimyasal bileşimin infiltre olduğu ve tane sınırlarında kalsiyum silikat fazlarının oluştuğu görülmektedir.



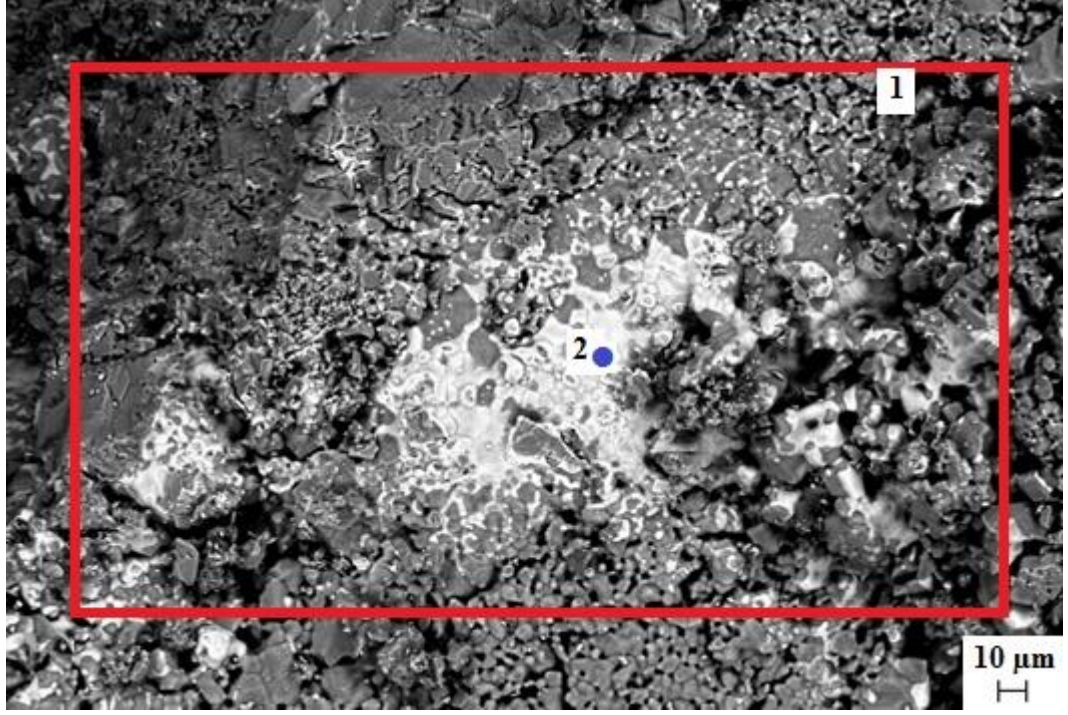
Şekil 8.81. Korozyon testi sonrası numunelerin görüntüsü (Not: Fotoğraflar aynı özelliklerde çekilmiştir.)



Şekil 8.82.Korozyon testi sonrası MT 1 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.9.Korozyon testi sonrası MT 1 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokta EDX analizi sonucu

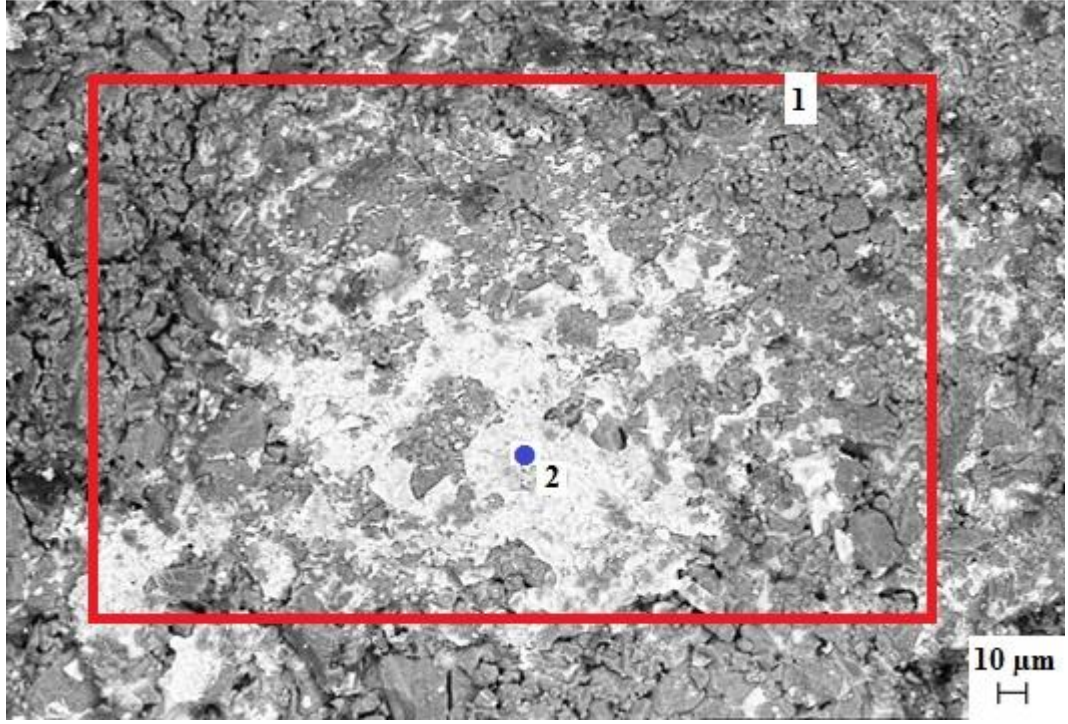
Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
1	MgO	79,21
	Al ₂ O ₃	7,65
	SiO ₂	3,52
	CaO	5,84
	K ₂ SO ₄	1,86
	KCl	1,92
2	MgO	21,02
	Al ₂ O ₃	0,14
	SiO ₂	16,23
	CaO	55,15
	K ₂ SO ₄	4,21
	KCl	3,25



Şekil 8.83. Korozyon testi sonrası MT 2 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.10. Korozyon testi sonrası MT 2 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokta EDX analizi sonucu

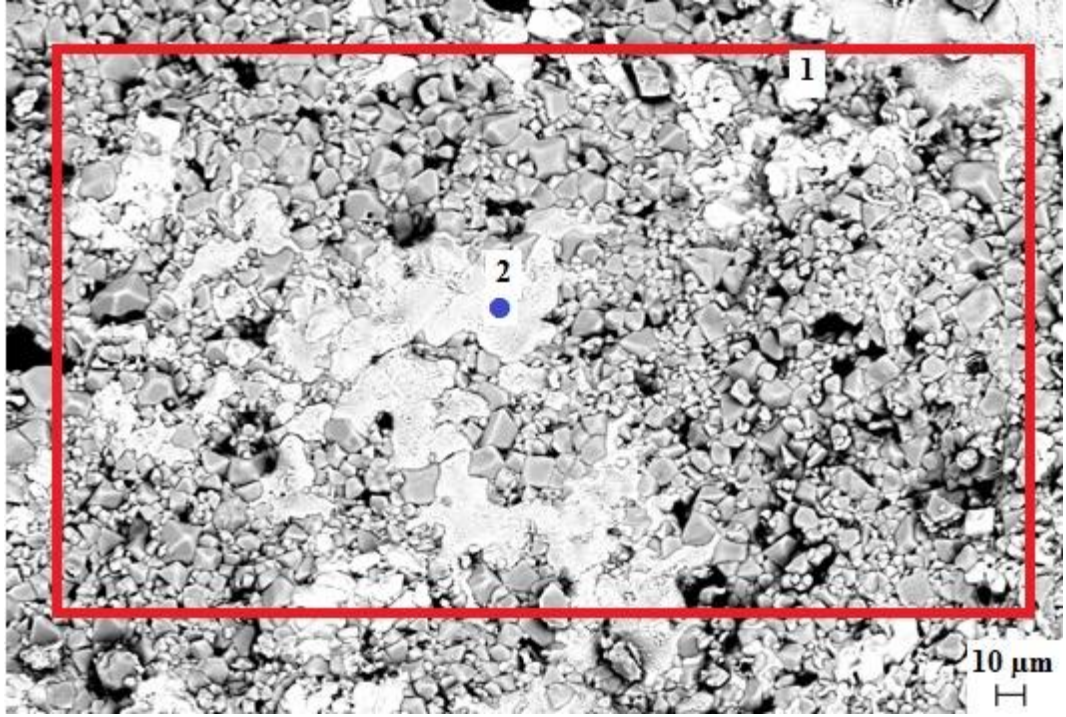
Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
1	MgO	85,26
	Al ₂ O ₃	5,21
	SiO ₂	2,12
	CaO	5,64
	K ₂ SO ₄	0,86
	KCl	0,91
2	MgO	22,86
	Al ₂ O ₃	0,68
	SiO ₂	17,02
	CaO	53,99
	K ₂ SO ₄	2,89
	KCl	2,56



Şekil 8.84. Korozyon testi sonrası MT 3 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.11. Korozyon testi sonrası MT 3 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokta EDX analizi sonucu

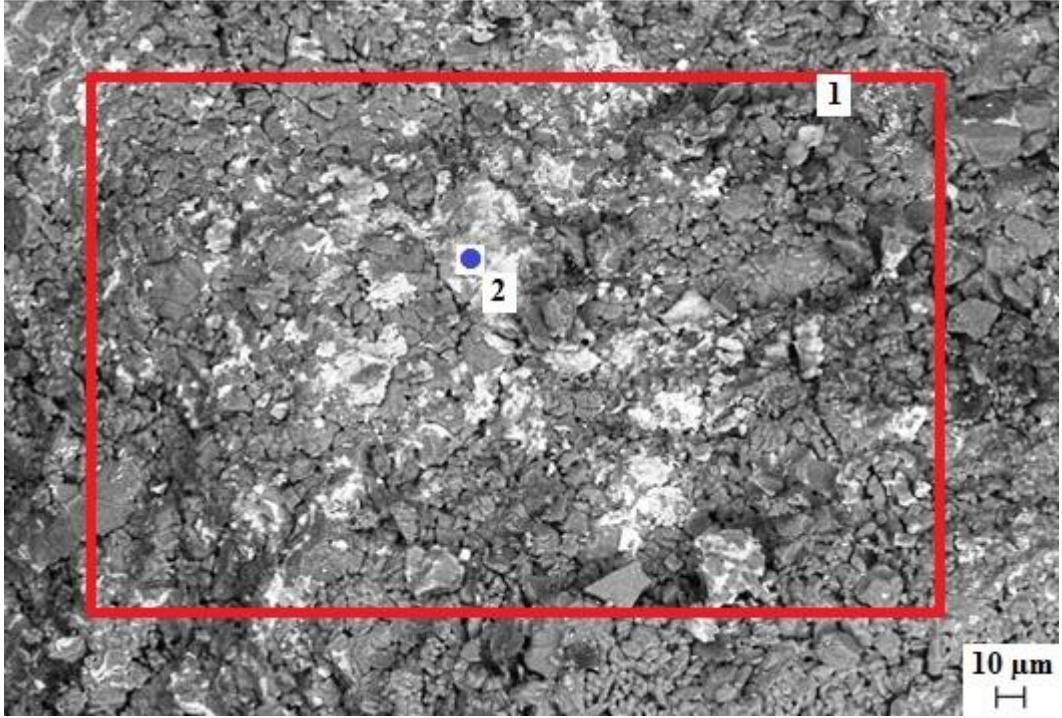
Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
1	MgO	71,25
	Al ₂ O ₃	8,32
	SiO ₂	7,01
	CaO	9,85
	K ₂ SO ₄	1,85
	KCl	1,72
2	MgO	18,86
	Al ₂ O ₃	0,25
	SiO ₂	24,62
	CaO	50,23
	K ₂ SO ₄	2,90
	KCl	3,14



Şekil 8.85. Korozyon testi sonrası MT 4 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.12. Korozyon testi sonrası MT 4 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu

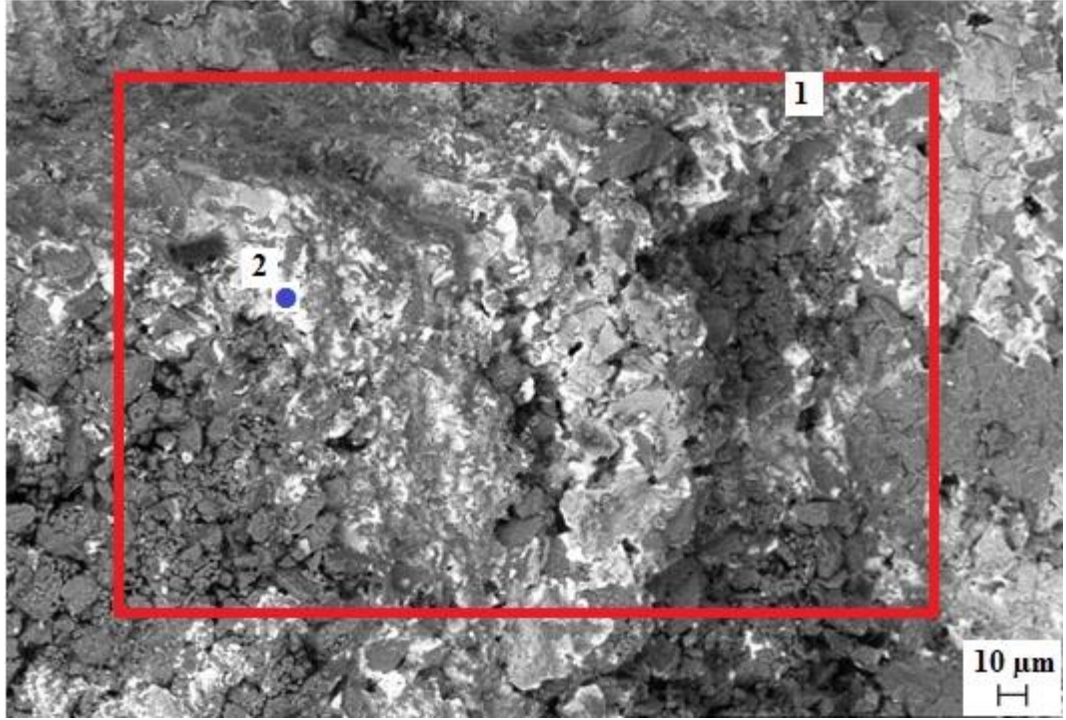
Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
1	MgO	73,26
	Al ₂ O ₃	9,21
	SiO ₂	6,12
	CaO	7,64
	K ₂ SO ₄	2,86
	KCl	0,91
2	MgO	21,63
	Al ₂ O ₃	0,86
	SiO ₂	19,23
	CaO	48,52
	K ₂ SO ₄	4,65
	KCl	5,11



Şekil 8.86. Korozyon testi sonrası MT 5 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.13. Korozyon testi sonrası MT 5 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu

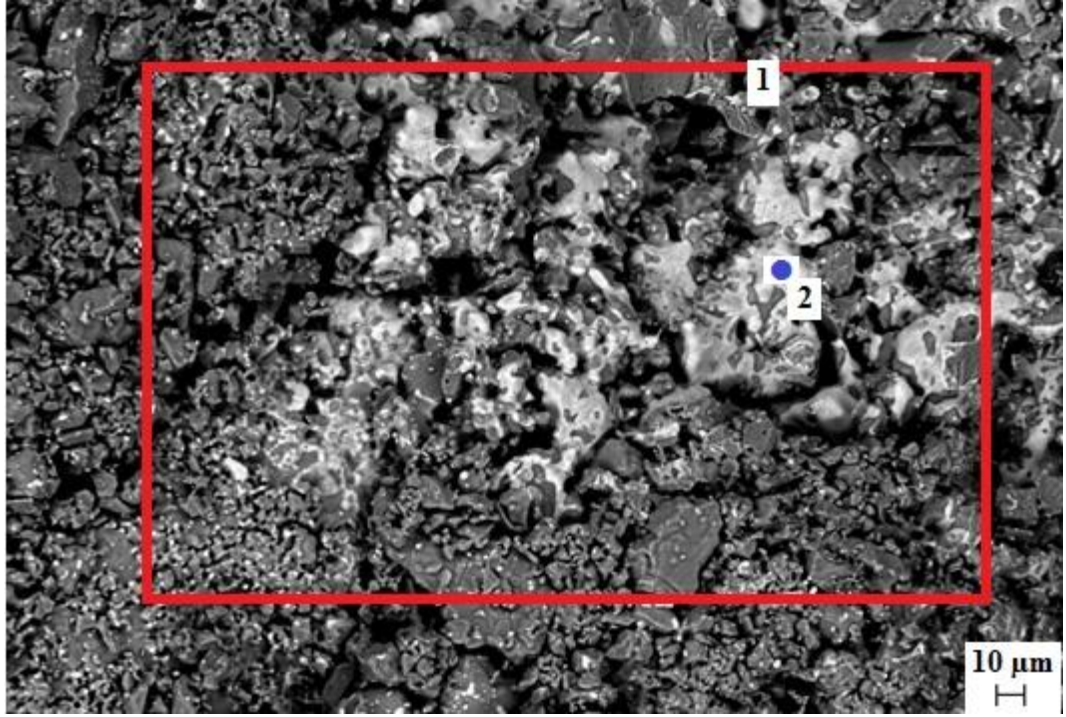
Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
1	MgO	81,51
	Al ₂ O ₃	7,62
	SiO ₂	2,95
	CaO	5,21
	K ₂ SO ₄	0,19
	KCl	1,27
2	MgO	14,74
	Al ₂ O ₃	0,06
	SiO ₂	22,62
	CaO	58,23
	TiO ₂	-
	K ₂ SO ₄	1,66
	KCl	2,69



Şekil 8.87.Korozyon testi sonrası MT 6 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.14. Korozyon testi sonrası MT 6 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu

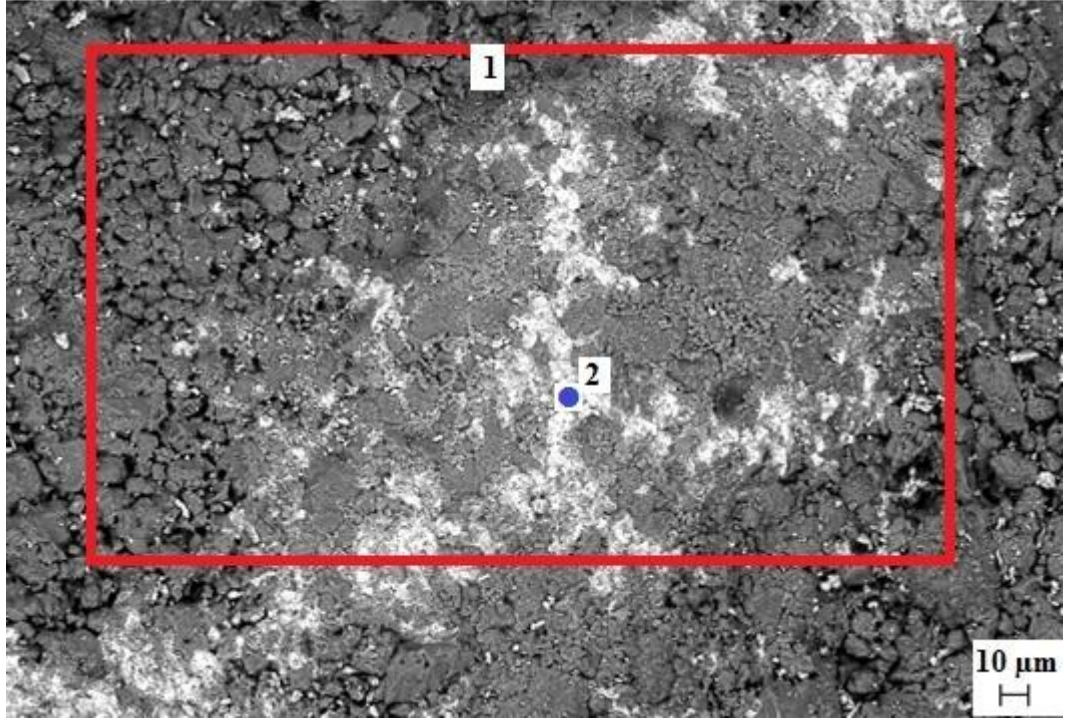
Bölge	Bileşik	% (Kütlice)
1	MgO	82,25
	Al ₂ O ₃	9,05
	SiO ₂	1,89
	CaO	4,12
	K ₂ SO ₄	0,16
	KCl	1,02
2	MgO	12,35
	Al ₂ O ₃	0,09
	SiO ₂	20,51
	CaO	63,25
	TiO ₂	-
	K ₂ SO ₄	1,68
	KCl	2,12



Şekil 8.88.Korozyon testi sonrası MT 7 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.15. Korozyon testi sonrası MT 7 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu

Bölge	Bileşik	% (Kütlice)
1	MgO	81,56
	Al ₂ O ₃	3,26
	SiO ₂	5,21
	CaO	8,62
	K ₂ SO ₄	0,39
	KCl	0,54
2	MgO	17,74
	Al ₂ O ₃	0,05
	SiO ₂	18,96
	CaO	52,12
	TiO ₂	-
	K ₂ SO ₄	6,58
	KCl	4,55



Şekil 8.89. Korozyon testi sonrası MT 8 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin yüzey görüntüsü

Çizelge 8.16. Korozyon testi sonrası MT 8 kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel ve nokra EDX analizi sonucu

Bölge	Bileşik	% (Kütlece)
1	MgO	84,67
	Al ₂ O ₃	9,22
	SiO ₂	1,24
	CaO	2,68
	K ₂ SO ₄	0,32
	KCl	0,89
2	MgO	18,25
	Al ₂ O ₃	0,04
	SiO ₂	19,36
	CaO	58,17
	TiO ₂	-
	K ₂ SO ₄	2,56
	KCl	1,62

9. GENEL SONUÇLAR

9.1. MgAl₂O₄ Spinel Sentezi

MgAl₂O₄ spinel sentezinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri incelendiğinde refrakterlik derecesini etkileyecek safsızlıklar içermediği görülmektedir.

Sinterleme sıcaklığının yoğunluk üzerine etkisi incelendiğinde, 1700 °C'ye kadar yapılan testlerde artan sinterleme sıcaklığı ile spinel yoğunluk değeri de artış göstermektedir. 1700 °C'de 3,31 gr/cm³ yoğunlukta spinel malzemesi sentezlenmiştir.

Spinel sentezi aşamasında AlCl₃ sinterleme ajanı kullanımı ile olumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Ayrıca sinterleme ajanı kullanılarak yapılan çalışmalarda sinterleme süresinin etkisi de incelenmiştir. 5 ve 6 saate kadar yapılan sinterleme sürelerinde yoğunluk devamlı bir şekilde artış göstermiştir, fakat daha sonra artan sinterleme süresi ile tane büyümesi mekanizmasının baskın hale geçmesiyle yoğunluk değerleri hızlı bir şekilde azalmıştır. Çalışmalar sonucunda optimum katkı miktarının % 0,3 ve optimum sinterleme süresinin 5 saat olduğu belirlenmiştir, bu koşullarda 3,43 gr/cm³ yoğunlukta spinel malzemesi sentezlenmiştir.

9.2. İnovatif Spinel Sentezi

İnovatif spinel sentezinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri incelendiğinde refrakterlik derecesini etkileyecek safsızlıklar içermediği görülmektedir.

MgAl₂O₄ (MAT 0) ve Mg₂TiO₄ (MAT 100) malzemelerinin faz analizleri incelendiğinde quandilit ve magnezyum alüminat spinel malzemelerin sentezlenebildiği, reaksiyona girmemiş MgO, Al₂O₃ ve TiO₂ bileşenlerinin olmadığı görülmektedir.

TiO₂ içeren malzemelerde MgAl₂O₄ ile Mg₂TiO₄ arasında katı çözeltili oluşmaktadır. Sistem içerisinde Al³⁺ iyonları yerine Mg²⁺ ve Ti⁴⁺ iyonlarının yerleşmesiyle birim hücre parametresinde bir artış meydana gelmektedir. Ayrıca düzlemler arası mesafe artarak ve 2θ değeri daha düşük değerlere kaymaktadır. Sentezlenen inovatif spinellerin latis parametrelerinde lineer bir değişim meydana gelmektedir. Bu değişim aynı zamanda Vegard kuralını da doğrulamaktadır [31].

Üç bileşenden oluşan spinel sisteminde artan MgO ve TiO₂ miktarı, azalan Al₂O₃ miktarı ile 1600, 1650 ve 1700 °C’de sinterlenen ürünlerin yoğunluk değerinin bu durumdan çok az ama azalan yönde etkilendiği görülmüştür. Bu bölümde görülen en önemli sonuç MAT 5 kodlu ve 1500 °C’de sinterlenen inovatif spinelin yoğunluğu aynı şartlarda sinterlenen MgAl₂O₄ (MAT 0) spinel malzemesine göre %34 oranında, 1550 °C’de sinterlenen MAT 5 kodlu inovatif spinelin yoğunluğu ise aynı şartlarda sinterlenen MgAl₂O₄ (MAT 0) spinel malzemesine göre %20 oranında artış göstererek yaklaşık %96 teorik yoğunluk değerlerine sahip spinel sentezi gerçekleştirilmiştir.

İnovatif spinellerin sentezlenmesi sonrası ürünlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için yapılan çalışmalarda, yoğunluk değerlerinde olduğu gibi kütlece MAT 5 kodlu inovatif spinel malzemesinin mukavemet, elastik modül ve sertlik değerlerinde belirgin bir artış olduğu, sonrasında artan MgO, TiO₂ ve azalan Al₂O₃ oranı ile bu değerlerin azaldığı gözlemlenmiştir.

MAT 0, MAT 5, MAT 10 ve MAT 100 kodlu spinel malzemelerin ısı mikroskobu ile cüruf etkileşimini gözlemlemek için yapılan çalışmada test sonuçları incelendiğinde MAT 0 kodlu spinelin daha fazla aşındığı belirlenmiştir. MAT 100 kodlu spinel malzeme de ise cüruf bileşeni altlık üzerine yayılarak, malzemenin içerisine infiltre olmamıştır.

MAT 0, MAT 5 ve MAT 10 kodlu spinel malzemeler ile üretilen krozelerde yapılan korozyon testi sonrasında, ürünlerin korozyon dirençlerini MAT 10 > MAT 5 > MAT 0 olacak şekilde sıralayabiliriz. Korozyon testi sonrasında krozelerden kesit alınarak; korozyona uğramış ve korozyona uğramamış bölgelere SEM ve EDX analizi yapılmıştır. MAT 0 kodlu spinel malzemesinde korozyona uğramamış bölgede de infiltrasyon meydana geldiği tespit edilirken, MAT 5 ve MAT 10 kodlu spinel malzemelerde ise korozyona uğramamış bölgelerde infiltrasyon tespit

edilmemiştir. Bu iki spinel malzemesinde de korozyona uğramış bölge ile uğramamış bölge arasında bir sınır oluşarak, safsızlıkların bu sınırdan temiz bölgeye infiltrasyonunun engellendiği görülmektedir.

9.3. MgO-Spinel Kompozit Malzemelerin Özelliklerinin Belirlenmesi

MgO-spinel kompozit malzemelerde, kütlece %15'e kadar yapılan inovatif spinel ilavesinde yoğunluk değerinin değişmediği fakat artan spinel oranlarında yoğunluk değerinin azaldığı tespit edilmiştir.

MgO-spinel kompozit malzemelerin mekaniksel özellikleri incelendiğinde, MgO içerisine inovatif spinel ilave edilmesiyle mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerleri MgO'e göre daha düşük olduğu görülmektedir. MgO-spinel kompozit malzemelerin iş enerjisi ve γ_{WOF}/γ_s değerleri kütlece %15'e kadar olan spinel oranlarında artış göstermektedir. Bu durum MgO-spinel refrakter malzemelerde, mikroçatlaklardan dolayı çatlakların ilerlemesine karşı direncin düşük olduğunu fakat çatlakların ilerleyerek malzemede iki yeni yüzey oluşturması için gerekli enerjinin yüksek olduğunun göstergesidir. İş enerjisi sonuçlarında en yüksek değer MAT 5 kodlu spinelin kullanıldığı ve kütlece %15 oranında MgO içerisine katkı edildiği kompozit malzemede elde edilmiştir, bu kompozit spinel katkısı içermeyen MgO'e göre 3,5 katı değerinde iş enerjisi değerine sahiptir.

MgO-spinel kompozit malzemelerin ısıl şok parametreleri incelendiğinde; artan inovatif spinel ilavesi ile R parametresinde sürekli bir artış meydana gelmiştir, Kompozitlerin R'''' parametresi MgO malzemesine göre daha yüksektir ve %15'e kadar yapılacak inovatif spinel ilavelerinde bu değer sürekli artış göstermektedir.

Bu bölümde elde edilen veriler sonucunda MgO-spinel kompozit üretiminde kullanılması gereken optimum spinel katkı miktarı kütlece %15-20 arasında olmalıdır.

9.4. Fabrika Denemeleri

Yurt dışından ithal edilen $MgAl_2O_4$ sinter spinel malzemesi ile doktora tezi kapsamında sentezlenen MAT 0, MAT 5 ve MAT 10 sinter spinel malzemeleri refrakter tuğla içerisinde kullanılarak performans değerlendirilmesi yapılmıştır.

Refrakter tuğlaların porozite, yoğunluk, soğukta basma mukavemeti ve termal şok sonuçları birbirine yakın ve kabul edilebilir değerlerdir. Üç nokta eğme mukavemeti, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi, kritik hata boyutu, iş enerjisi değerleri incelendiğinde ise ithal spinelin kullanıldığı MT 1, MT 2 ve MAT 5 kodlu spinelin kullanıldığı MT 5, MT 6 kodlu refrakter tuğlalar birbirine yakın ve olumlu sonuçlar göstermişlerdir. Ayrıca kırılma yüzey enerjisi, kritik hata boyutu ve iş enerjisi sonuçları incelendiğinde ise MAT 5 kodlu spinel malzemesinin kullanıldığı refrakter tuğlalarda en iyi sonuçlar, MAT 0 kodlu spinel malzemesinin kullanıldığı tuğlalarda en kötü sonuçlar alınmıştır.

Isıl şok parametreleri incelendiğinde γ_{WOF}/γ_s değeri MAT 10 kodlu spinelin kullanıldığı MT 7 ve MT 8 kodlu refrakter tuğlalarda daha yüksek hesaplanmıştır. MAT 5 kodlu spinelin kullanıldığı tuğlalarda R parametresi, R'''' parametresi ve R_{st} parametresi daha yüksektir.

Refrakter tuğlaların korozyon davranışı incelendiğinde MAT 5 ve MAT 10 kodlu spinel malzemelerin kullanıldığı denemelerin korozyon direnci daha yüksektir.

Bu bölümde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde doktora tezi kapsamında üretilen MAT 5 kodlu spinel ithal edilen spinel malzemesi ile benzer, hatta bazı durumlarda daha üstün özellikler göstermektedir.

Fabrika denemelerinin en önemli çıktısı spinel malzemesinin ithal edildiği fiyattan %30 daha ucuza üretilmesi ile sentezlenen spinel malzemeleri ile ithal edilen spinel malzemesinin kullanıldığı refrakter tuğlalarda fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklerin benzer, bazı durumlarda üstün özellik göstermesidir. Spinel içeren MgO esaslı tuğlalarda kütlece %15-20 arasında spinel kullanıldığı düşünülürse refrakter tuğla piyasasında rekabet gücü artırılabilir.

10. ÖNERİLER

Spinel sentezinde alüminanın farklı polimorfları ve farklı magnezya kaynakları kullanılarak inovatif spinel sentezi yapılabilir. Üretilen bu spinel malzemeler refrakter malzemelerde kullanılarak nihai ürünün özelliklerini nasıl etkilediği belirlenebilir.

MgO-spinel kompozit malzemeler, özellikle döner çimento fırınlarında termal şokların olduğu bölgelerde, diğer refrakterlere göre daha iyi performans göstermektedirler, ama saf MgO'ye göre daha düşük mekanik özelliklere sahiptirler (mekanik özelliklerin düşük olması refrakter tuğlaların çimento döner fırınlarında kullanımını engellemektedir). Bu yüzden bu refrakter tuğlaların kırılma tokluğunu artırmak için çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Schacht, C.A., *Refractories Handbook*, CRC Press, New York, A.B.D., 2004.
- [2] James G. Hemrick, Jeffrey D. Smith, John Damiano, “*Novel spinel-family refractories for high-temperature, high alkaline environments*”, U.S. Department of Energy, ORNL/TM-2012/245, A.B.D., 2012.
- [3] Routschka, G., *Pocket Manual Refractory Materials: Basics, Structures, Properties*, 2nd Edition, Germany, 2004.
- [4] Benbow, J., *Cement Kiln Refractories-Down to Basic*, Industrial Minerals, 1990, 37-45.
- [5] Mosser, J., Buchebner, G, Dosinger, K., New High Quality MgO-Cr₂O₃ Bricks and Cr-Free alternatives for the Lining of RH/DH-vessels, Veitsch-Radex Rundschau, No:1, pp. 11-23 (1997).
- [6] Schulle, W., Khanh, P. G., Periclase-Spinel Products with Improved Properties by Effective Addition of TiO₂, Veitsch-Radex Rundschau, No:1, pp. 563-564 (1995).
- [7] Chesters, J.H., *Refractories: Production and Properties*, England, 1973.
- [8] *Refractories Handbook*, The technical association of refractories, Japan, 1998.
- [9] Routschka, G., *Pocket manual refractory materials: Basics, Structures, Properties*, 2nd Edition, Germany, 2004.
- [10] Shackelford James F., Alexander, W., *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, Third Edition, 2000.
- [11] Aksel, C., “Thermal shock behavior and mechanical properties of magnesia-spinel composites”, *PhD Thesis*, University of Leeds, 1998.
- [12] İca, M., “*Refrakter malzemelerin tanımı ve çimento döner fırınlarında refrakterlerin kullanımı*”, ÇİTOSAN Teknik Yayınlar Serisi, Ankara, 1991.
- [13] Türkiye Çimento Sanayii T.A.Ş. yayını 1973, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayını (1973).
- [14] Güllü, D., “Çimento klinker fazlarının mikro yapısı ve öğütme parametreleri arasındaki ilişkilerin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, (2006).

- [15] Yeğınobalı, A., “Çımentoda yeni standartlar ve mineral katkıları”, Türkiye Mühendislik Haberleri, (2003).
- [16] Shubin, V.I., “Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns”, *Refractories and Industrial Ceramics*, **42** (3-4), 130-136, 2001.
- [17] Föll, H., “Ionic crystals”, http://www.tf.unikel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html
- [18] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to ceramics*, Wiley-Inter science Publication, New York, A.B.D., 1975.
- [19] Eryılmaz, Ö., “Magnezya alümina spinel dökülebilir refrakterlerin sentezlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [20] Behrens M., “Solid state kinetics” http://www.fhberlin.mpg.de/acnew/groups/nanostructures/pages/teaching/pages/teaching__malte_behrens__solid_state_kinetics.pdf
- [21] Ganesh, I., Reddy J.G., Sundararajan, G., Susana M. O., Paula M.C., Jose, M.F., “Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of MgAl₂O₄ spinel”, *Ceramics International*, 36, 473–482, 2010.
- [22] Braulio, M.A.L., Rigaud, M., Buhr, A., Parrd, C., Pandolfelli, V.C., “Spinel-containing alumina - based refractory castables”, *Ceramics International*, 37, 1705–1724, 2011
- [23] H.S. Tripathia, H., S., Mukherjeea, B., Dasb., S., Haldara, M.K., Dasa, S.K., and A. Ghosh, “Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel effect of MgO reactivity”, *Ceramics International*, 29, 915–918, 2003.
- [24] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan, “A new sintering aid for magnesium aluminate spinel”, *Ceramics International*, 27, 773–779, 2001.
- [25] Krilov, A., L., and Stevulova, N., “The kinetic study of the synthesis of magnesium aluminate spinel from mechanochemically treated mixtures of oxide-hydroxide”, *Journal of Materials Science*, 39, 5403-5405, 2004.
- [26] A. Ghosh, S.K. Das, J.R. Biswas, H.S. Tripathi, G. Banerjee., “The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel”, *Ceramics International*, 26 605-608, 2000.

- [27] G. I. Antonov: Synthesis of Alumina-Magnesia Spinel, *Refractories and Industrial Ceramics Vol. 44, No. 1, 2003, pp 27-29.*
- [28] P.G. Lampropoulou, C.G. Katagas, “Effects of zirconium silicate and chromite addition on the microstructure and bulk density of magnesia–magnesium aluminate spinel-based refractory materials”, *Ceramics International*, 34 1247–1252,2008.
- [29] Ritwik Sarkar, Goutam Bannerjee, “Effect of addition of TiO₂ on reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels” *Journal of the European Ceramic Society*, 20 213-2141, 2000.
- [30] Kelley O’Hara, Jeffrey D. Smith, “Solid solution effects on the MgAl₂O₄ system”, Missouri University of Science and Technology.
- [31] M.A. Petrova, G.A. Mikirticheva, A.S. Novikova, and V.F. Popova., “*Spinel Solid Solutions In The System MgAl₂O₄- ZnAl₂O₄and MgAl₂O₄-Mg₂TiO₄*”, *Journal of Material Research.*, **12** [10] 2584-2588 (1997).
- [32] Kazuyuki Isawa, Jun Sugiyama, H. Yamauchi, “Synthesis and electrical conductivity of spinel compounds in the Mg[Ti₂]O₄-Mg[MgTi]O₄ system”, *American Physical Society*, 49 1462-1465, 1993.
- [33] G. Kimmel, J. W. Richardson, R. Xu, P. Ari-Gur, E. Goncharov, J. Zabicky, “Rietveld Refinement With Xrd And Nd: Analysis Of Metastable Qandilite-Like Structures”, *International Centre for Diffraction Data 2004, Advances in X-ray Analysis, Volume 47, 261.*
- [34] G. Eriksson and A. D. Pelton, *Metall. Trans. B*, **24B** [5] 795-805 (1993).
- [35] R.Naghizadeh, H.R.Rezaie, F.Golestani Fard, “Effect of TiO₂ on phase evolution and microstructure of MgAl₂O₄ spinel in different atmospheres”, *Ceramics International*, 27 349-354, 2010.
- [36] P. Bartha, J. Klischat, H. Wirsing, G. Weibel, “Synthetic refractory material for refractory products and process for producing the product”, *United States Patent.*
- [37] Guo, Z.,Palco, S. Ve Rigaud, M., “*Reaction characteristics of magnesia-spinel refractories with cement clinker*”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2, 327-335, 2005.

- [38] Gonsalves, G.E., Duarte, A.K. ve Brant, P.O.R.C., “Magnesia spinel brick for cement rotary kiln”, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 72, 49-54, 1993.
- [39] Ghosh, A., Sarkar, R., Mukherjee, B. Ve Das, K.S., “Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory”, *J. Of the Eur. Ceram. Soc.*, 24,2079-2085,2004.
- [40] Chen, M., Lu, C., and Yu, J., “Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano sized ZrO₂”, *Journal of European Ceramic Society*, 27 4633-4638, 2007.
- [41] Aksel, C., Warren, P.D., “Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites”, *Composite Science and Technology*, 63 1433-1440, 2003.
- [42] Aksel, C., Warren, P.D., “Thermal shock parameters (R , R'' and R''') of magnesia-spinel composites”, *Journal of European Ceramic Society*, 23 301-308, 2003.
- [43] Aksel, C., Riley, F.L., “Effect of particle size distribution of spinel on the mechanical porperties and thermal shock performance of MgO-Spinel composites”, *Journal of European Ceramic Society*, 23 3079-3087, 2003.
- [44] Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L., Warren, P.D., “Mechanical properties of magnesia-spinel composites”, *Journal of European Ceramic Society*, 22 745-754, 2002.
- [45] Dr. Hans-Jürgen Klischat, “Practical application of mineralogical variations for cement kiln refractories” , Refratechnik Cement GmbH.
- [46] Morrell, R., *Handbook of properties of technical and engineering ceramics, Part 1*, London, Her Majesty’s Stationary Office, 1985.
- [47] Davidge, R.W., *Mechanical behavior of ceramics*, Cambridge University Pres, 1979.
- [48] Griffith, A.A., “The theory of rupture”, *Proceedings of the First International Congress for Applied Mechanics*, 55-63, 1924.
- [49] Cooper, S.C., Hodson, P.T.A., “Magnesia-magnesium aluminate spinel as a refractory”, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 81, 121-128, 1982.

- [50] Wilson, D.R., Evans, R.M., Wadsworth, I., and Cawley, J., "Properties and applications of sintered magnesia alumina spinels", *Unitecr 93 Congress*, Sao Paulo, Brazil, 749-760, 1993.
- [51] Kingery, W.D., "Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (1), pp.3-15, 1955.
- [52] Chaklader, A.C.D., and Bradley, F., "Thermal shock resistance parameters and their application to refractories", *Unitecr 89*, pp. 1225-1236, 1989.
- [53] 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.
- [54] Evans, A.G., "Energies for crack propagation in polycrystalline MgO", *Philos Mag.*, 22, pp. 841-852, 1970.
- [55] Larson, D.R., Coppola, J.A., and Hasselman, D.P.H., "Fracture toughness and spalling behavior of high-Al₂O₃ refractories", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(10), pp.417-421, 1974.
- [56] Davidge, R.W., "The texture of special ceramics with particular reference to mechanical properties", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, No:20, pp. 364-378, 1972.
- [57] 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.
- [58] Swain, M.V., "R-curve behavior and thermal shock resistance of ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (3), pp.621-628, 1990.
- [59] Mastelaro, R.V., Zanutto, E.D., "Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194, pp.297-304, 1996.
- [60] Davidge, R.W., Tapin, G., "Thermal shock and fracture in ceramics", *J. Brit. Ceram. Soc.*, 66 pp. 405-422, 1967.
- [61] 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.
- [62] Bilham, M.A., "Magnesia-spinel: The chrome-free solution", *International Cement Review*, pp.40-41, 1991.

- [63] Hasselman, D.P.H., and Singh, J.p., “Analysis of thermal stress resistance of micro cracked brittle ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58** (9) pp. 856-860, 1979.
- [64] Rokhlin, S.I., Chu, Y.C., Baaklini, G.Y., “Assessment of damage in ceramics and ceramic matrix composites using ultrasonic techniques”, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 117, pp. 417-423, 1995.
- [65] Zugic, R., Szpunar, B., Krstic, V.D., Erb, U., “Effect of porosity on the elastic response of brittle materials: an embedded-atom method approach”, *Philosophical Magazine A*, 75 pp. 1041-1055, 1997.
- [66] Krstic, V.D., Ericson, W.H., “A model for the porosity dependence of Young’s Modulus in brittle solids based on crack opening displacement”, *Journal of Materials Science*, 22 pp. 2881-2886, 1987.
- [67] Chou, Y.S., Green, D.J., “Silicon carbide platelet/alumina composites: II mechanical properties”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (6), pp. 1452-1458, 1993.
- [68] Lutz, E.H., Swain, M.V., and Claussen, N., “Thermal shock behaviour of duplex ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1), pp. 19-24, 1991.
- [69] Bradt, R.C., “Fracture testing of refractories, past present and future”, *Proc. 2nd Int. Conf. on Refractories*, 1, pp. 61-68, 1987.
- [70] Soady, J.S., and Plint, S., “A quantitative thermal shock approach to the development of magnesia-spinel refractories for the cement kiln”, *Unitecr91*, pp. 443-449, 1991.
- [71] “Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”, Kod: C1421-01b, 2007.
- [72] Hasselman, D.P.H., “Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (11), pp. 600-604, 1969.
- [73] Zhang, S., and Lee, W.E., “Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion”, *Int. Mater. Rev.*, **45**(2), 41, 2000.
- [74] Aksel, C., Riley, F.L., Konieczny, F., “The corrosion resistance of Alumina-Mullite-Zircon refractories in molten glass”, *Key Engineering Materials*, 264-268, 1802-1806, 2004.

- [75] Kim, D., Uym, C., Lee, S., “The high temperature properties of basic bricks for cement lins with Fe₂O₃ bearing magnesia clinker”, Unitecr, 47-50.
- [76] “Standard 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).
- [77] “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”, Kod: C1161-02c(2008)e1.
- [78] “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”, Kod: D790-07e1.
- [79] “Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials”, Kod: D5045-99 e1, 2007.
- [80] Aksel, C., Riley, F.L. ve Warren, P.D., “Fracture behavior of magnesia and magnesia–spinel composites before and after thermal shock”, *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2407-2416, 2004.
- [81] Hasselman, D.P.H., “Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49** (12), pp. 1033-1037, 1970.
- [82] Iseki, T., *Refractories Handbook*, The Technical Association of Refractories, Tokyo, Japan, 1998.
- [83] Kang, S.L., *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier, 2005.
- [84] A. Galubovic, M.Radovic., “The growth of Mg₂TiO₄ single crystal using a four – mirror furnace”, *J. Serb. Chem. Soc.*, 7641, 1561-1566, 2011.
- [85] David W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering” Marcel Dekker, Inc., New York.
- [86] R. Sarkar, S.K. Das, G. Banerjee, “Effect on additives on the densification of reaction sintered and pre-synthesized spinel”, *Ceramics International*, 29 55–59, 2003.
- [87] Ceylantekin, R., “ZrSiO₄ ve ZrO₂ ilavelerinin MgO-MgAl₂O₄ refrakterlerin mekanik, ısıl şok ve korozyon davranışlarına etkileri”, *Doktora tezi*, Anadolu Üniversitesi, 2009.

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