

**MANYEZİT TUĞLADA SPİNEL TİPİ
ve MİKTARININ TERMO-MEKANİK
ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

Aslı ÇAKIR
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aslı ÇAKIR'ın "Manyezit Tuğlada Spinel Tipi Ve Miktarının Termo-Mekanik Özelliklere Etkisi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 19.08.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilip kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye :	Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye :	Yrd. Doç. Dr. SERHAT BAŞPINAR

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nuntarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYEZİT TUĞLADA SPİNEL TİPİ VE MİKTARININ TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

Aslı ÇAKIR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN
2008, 93 sayfa

Refrakter malzemelerin kullanımında ani ve tekrarlı sıcaklık değişimleri, yapıda çatlaklara veya mevcut çatlakların yayılmasına ve dolayısıyla kırılmalara neden olmaktadır. Bu nedenle, malzemelerin termo-mekanik özelliklerinin bilinmesi ve malzemenin güvenli bir şekilde kullanılması önemlidir. Manyezit tuğlaya fused ve sinter spinel eklenmiş ve ilavelerin refrakter malzemelerin fiziksel, ısıl ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada manyezite değişik oranlarda fused ve sinter spinel ilave edilerek hazırlanan refrakterlere su emme, yoğunluk, gözenek miktarı, soğukta basma mukavemeti, sıcakta kırılma mukavemeti, ısıl genleşme, üç nokta eğme testi ve ısıl şok deneyleri yapılmış olup refrakter numunelerin ve hammaddelerin X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile minerolojik ve faz analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda seçilen reçetelere 500 ve 1000 °C'de ısıl şok uygulanmış, ısıl şok sonrası refrakterlerin mukavemet, elastik modül ve relatif mukavemet değerlerindeki değişimler incelenmiştir. MgO-fused spinel içeren refrakterlerin mekanik ve ısıl özelliklerinin MgO ve MgO-sinter spinel içeren refrakterlerden daha iyi olduğu belirlenmiş, MgO-spinel refrakterlerde kullanılması gereken optimum spinel miktarı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fused spinel, sinter spinel, manyezit, mekanik özellikler, ısıl özellikler

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE EFFECT of AMOUNT and TYPE of SPINEL on the THERMO-MECHANICAL PROPERTIES of MAGNESITE REFRACTORIES

Aslı ÇAKIR

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

**Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN
2008, 93 pages**

The repetition of temperature variations causes or propagates cracking in refractories. Therefore, knowledge of the thermo-mechanical properties plays an important role in terms of using the refractories safely. Fused and sinter spinel were added to magnesite brick and the effects of additives on the physical, thermal and mechanical properties were investigated. In this study, water absorption, density, porosity, cold crush strength, hot strength, thermal expansion, three point bending strength and thermal shock experiments were carried out on the refractories prepared with the addition of different amounts fused and sinter spinel. Mineralogical and phase analysis of the representative samples were analysed by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). Mechanical and thermal properties of fused spinel containing refractories were better than sinter spinel containing refractories. Finally, thermal shock tests were carried out under 500°C and 1000°C. The variations of bending strength, elastic modulus and relative strength values were investigated. As a result, The mechanical and thermal properties of the refractories containing MgO-fused spinel were found better than the refractories containing MgO-sinter spinel and optimum amount of spinel in the refractories was determined.

Keywords: Fused spinel, sinter spinel, magnesite, mechanical properties and thermal properties.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda hiçbir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen Prof. Dr. Servet TURAN'a çok teşekkür ederim. Bu projeyi Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Endüstriyel Doktora Projesi kapsamında maddi olarak destekleyen KÜMAŞ A:Ş Yönetimine ve bilgi birikimini benden esirgemeyen Sayın Ali SESVER ve Sayın Beyhan ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmama yardım eden Araş. Gör. Rasim CEYLANTEKİN teşekkür ederim. Yardımları ve dostluğu için Ahu KODA, Selvin YEŞİLAY Elif EREN, Hasan SARI ve Özgür CENGİZ ve Araş. Gör. Güray KAYA'ya ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem, babam ve kardeşime çok teşekkür ederim.

Aslı ÇAKIR
Ağustos-2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. MANYEZİT SPİNEL REFRAKTERLER	2
2.1. Manyezit Spinel Tuğlalarda Kullanılan Hammaddeler.....	2
2.1.1. Sinter manyezit	2
2.1.2. Spinel	3
2.2. MA-Spinelin Çimento Döner Fırınlarında Kullanımı.....	6
2.3. Çimento Döner Fırınındaki Problemler ve Çözüm Önerileri.....	8
2.3.1. Kimyasal aşınmalar	9
2.3.2. Isısal aşınmalar.....	13
2.3.3. Döner çimento fırınlarında kullanılan manyezit spinel tuğlaların avantajları.....	16
2.4. MgO-Spinel Refrakterler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1. Kullanılan Hammaddeler	32
3.2. Üretim Süreci	32
3.2.1. Harman hazırlama	32
3.2.2. Karıştırma.....	32
3.2.3. Şekillendirme	32
3.2.4. Kurutma	34
3.2.5 Pişirme	34
3.3. Tuğlalara Uygulanan Testler ve Analizler	34

3.3.1. Su emme, porozite ve yoğunluk.....	34
3.3.2 Soğukta basma mukavemeti testi	35
3.3.3. Isıl şok testi	36
3.3.4. Isıl genleşme testi.....	36
3.3.5. Sıcakta kırılma mukavemeti testi	37
3.3.6. Mukavemet.....	37
3.3.7. Elastik modül	38
3.3.8. Kırılma tokluğu	38
3.3.9. Kırılma yüzey enerjisi	39
3.3.10. İş Enerjisi	40
3.3.11. γ_{wof} / γ Oranları	41
3.3.12. R Parametresi ve hesaplanması	42
3.3.13. R''' Parametresi ve hesaplanması	42
3.3.14. R'''' parametresi ve hesaplanması.....	43
3.3.15. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	43
3.3.16. X-ışınları difraktometresi analizi	44
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	45
4.1. Hammadde Karakterizasyonu	45
4.2. Son ürünlere Uygulana Kimyasal Analiz Sonuçları.....	50
4.3. Porozite, Su emme ve Yoğunluk Ölçümleri	50
4.4. Soğukta Basma Mukavemeti	54
4.5. Sıcakta Kırılma Mukavemeti (Hot MOR).....	55
4.6. XRD Analizi	57
4.7. Mekanik Özellikler.....	58
4.7.1. Üç Nokta Eğme Mukavemeti.....	58
4.7.2. Elastik modül	60
4.7.3. Kırılma tokluğu	62
4.7.4. Kırılma yüzey enerjisi	62
4.7.5. İş enerjisi	66
4.8. γ_{wof}/γ_s Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri	67
4.8.1. γ_{wof}/γ_s	67

4.8.2. R parametresi	70
4.8.3. R'''' parametresi	72
4.8.4. R'''' parametresi	72
4.9. Isıl Şok Testi	75
4.10. Isıl Genleşme Testi.....	75
4.11. Isıl Şok Davranışları.....	78
4.11.1. Mukavemet.....	78
4.11.2. Relatif Mukavemet.....	78
4.11.3. Elastik Modül	81
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. MA-spinelin kristal yapısı	4
2.2. Oktahedral ve tetrahedral boşluklar.....	4
2.3. MgO – Al ₂ O ₃ ikili faz diyagramı.....	5
2.4. Alt geçiş, sinterleme ve üst geçiş bölgelerinin maruz kaldığı kuvvetler	7
2.5. Çimento döner fırınlarında görülen problemler.....	8
2.6. H3 kodlu refrakterin (a) ışık mikroskobu, (b) SEM mikroyapı incelemeleri.....	18
2.7. N5 kodlu refrakterin (a) Işık mikroskobu, (b) Kattodolumisans analizi.....	18
2.8. MgO ve C3A fazlarının H3/klinker arasındaki yüzeydeki görünümü	19
2.9. Magnezya-spinel kompozitlerin bulk yoğunluğunun spinel içeriğine göre değişimi	20
2.10. MgO-spinel kompozitlerin % ısı genleşme değişimi	21
2.11. MgO-spinel kompozitlerin spinel miktarına göre RUL değişimi.....	21
2.12. %0 spinel içeren A kompozisyonun (a) ve %20 spinel içeren C kompozisyonun SEM görüntüleri (b)	22
2.13. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin mukavemetlerindeki değişim.....	23
2.14. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin elastik modüllerindeki değişim.....	24
2.15. Isıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri	24
2.16. Saf MgO (a), 22µm tane boyutuna sahip % 10 (b) ve % 30 (c) spinel ilaveli ve kompozitin ısı şok öncesi kırılma yüzeyi SEM görüntüsü.....	25
2.17. Saf MgO (a), 22µm tane boyutuna sahip % 30 (b) spinel ilaveli ve kompozitin ısı şok sonrası kırılma yüzeyi SEM görüntüsü	26
2.18. Spinel miktarına bağlı olarak γ_{WOF} değerlerindeki değişim	26
2.19. Isıl şok öncesi ve sonrası spinel miktarına bağlı olarak elastik modül değerleri	27

2.20. Isıl şok öncesi ve sonrası MgO ve MgO spinel kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri.....	28
2.21. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin R parametrelerindeki değişim.....	28
2.22. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin R'' parametrelerindeki değişim.....	29
2.23. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin R''' parametrelerindeki değişim	29
2.24. Magnezya spinel kompozitlerin tane boyutu ve miktarına bağlı olarak kırılma için gerekli iş enerjisi değerleri	30
2.25. Magnezya spinel kompozitlerin tane boyutu ve miktarına bağlı olarak kırılma yüzey enerji değerleri	31
2.26. Magnezya spinel kompozitlerin tane boyutu ve miktarına bağlı olarak $\gamma_{\text{wof}}/\gamma_i$	31
3.1. Çetik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı	41
4.1. Sadece magnezit kullanılarak hazırlanan refrakterin XRD analizi sonucu	46
4.2. Fused ve sinter spinele ait XRD grafiği.....	46
4.3. Fused spinele ait SEM mikroyapı analizi	47
4.4. Fused spinel hammaddesine ait SEM mikroyapı analizi.....	47
4.5. Fused spinel hammaddesinin 1 nolu noktaya ait EDX spektrumu.....	48
4.6. Sinter spinele ait SEM mikroyapı analizi	48
4.7. MgO ait SEM mikroyapı görüntüsü	52
4.8. Fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin görünür porozite değişimi	52
4.9. Fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin % su emme değişimi	53
4.10. Fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin yoğunluk değişimi.....	54
4.11. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin soğukta basma mukavemeti (SBM) değerleri	56
4.12. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin sıcakta kırılma mukavemet değerleri değişimi	57
4.13. Fused spinel içeren refrakterlere uygulanan XRD analizi grafiği	57
4.14. Sinter spinel içeren refrakterlere uygulanan XRD analizi grafiği	58
4.15. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin mukavemetlerindeki değişim.....	60

4.16. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin elastik modüllerindeki değişim.....	61
4.17. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma tokluklarındaki değişim.....	63
4.18. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjilerindeki değişim	64
4.19. S1 nolu refrakter tuğlanın kırılma yüzeyi.....	65
4.20. F11 nolu refrakterin kırık yüzey görüntüsü.....	65
4.21. S11 nolu refrakterin kırık yüzey görüntüsü.....	66
4.22. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin iş enerjilerindeki değişim.....	69
4.23. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin w_{OF}/γ_s değişim.....	70
4.24. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R parametrelerindeki değişim.....	71
4.25. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R''' parametrelerindeki değişim	74
4.26. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R'''' parametrelerindeki değişim	75
4.27. 1000°C ve 1400°C'de refrakterlerin ısıl genleşmeler	77
4.28. Refrakterlerin 500°C ve 1000°C de ısıl şok sonrası mukavemet değerlerindeki değişim	80
4.29. Refrakterlerin 500°C ve 1000°C de ısıl şok sonrası relatif mukavemet değerlerindeki değişim	81
4.30. Refrakterlerin 500°C ve 1000°C de ısıl şok sonrası elastik modül değerlerindeki değişim	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. A.Ghosh ve ark. Kullandığı Reçeteler	20
3.1. Kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan kimyasal analizleri	33
3.2. Fused spinel kullanılarak hazırlanan reçeteler.....	33
3.3. Sinter spinel kullanılarak hazırlanan reçeteler.....	33
3.4. Malzemelerin Elastik Modülü (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) Değerleri	41
4.1. Kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan kimyasal analizleri.....	45
4.2. Fused spinele ait 1 nolu bölgenin EDX analizi	46
4.3. Fused ve sinter spinelin % ısıl genleşmeleri.....	49
4.4. MgO ait 1 nolu bölgenin EDX analizi.....	50
4.5. Fused spinel içeren refrakterlerin XRF ile yapılan kimyasal analizleri	51
4.6. Sinter spinel içeren refrakterlerin XRF ile yapılan kimyasal analizleri	51
4.7. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin görünür porozite ve su emme değerleri	52
4.8. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin yoğunluk değerleri	53
4.9. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin soğukta basma mukavemeti (SBM) değerleri	55
4.10. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin sıcakta kırılma mukavemet değerleri	56
4.11. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin mukavemet değerleri	59
4.12. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin elastik modül değerleri.....	61
4.13. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerleri.....	63
4.14. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerji değerleri	64
4.15. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin iş enerji değerleri	68

4.16. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$	69
4.17. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R parametre değerleri	71
4.18. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R ^{''} parametre değerleri	73
4.19. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R ^{'''} parametre değerleri	74
4.20. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin ısı şok sayıları	76
4.21. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin 1000°C ve 1400 °C deki ısı genleşmeleri.....	77
4.22. Refrakterlerin ısı şok sonrası mukavemet değerleri	79
4.23. Refrakterlerin ısı şok sonrası relatif mukavemet değerleri.....	80
4.24. Refrakterlerin ısı şok sonrası elastik modül değerleri	82

MANYEZİT TUĞLADA SPİNEL TİPİ VE MİKTARININ TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

1. GİRİŞ

Çimento sanayinde en çok kullanılan refrakter malzemeler manyezit krom refrakterler olmasına rağmen bu tuğlalar bünyelerindeki krom bileşenlerinden dolayı toksik özelliklere sahiptir. Cr^{+6} iyonlarının deride alerji, ülser ve kansorejen etkisinden dolayı endişe yaratması krom cevheri içeren refrakter atıklarının Avrupa Birliği kurallarına göre düzenlenmesini gerektirmiş ve dolayısıyla Cr_2O_3 içermeyen alternatif refrakter ihtiyacı gündeme gelmiştir. Manyezit spinel tuğlalar krom içeren refrakterlere alternatiftir. Bu grup refrakter malzemeler krom cevheri ihtiyacını minimuma indirmiş olup günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların yanısıra manyezit spinel refrakterlerin, manyezit krom refrakterlere göre önemli bir avantajı da 1,5 ile 2 kat arası daha uzun ömürlü olmasıdır [1].

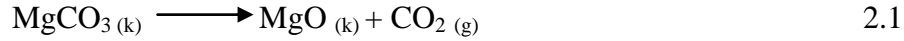
Refrakter malzemelerin kullanımında ani ve tekrarlı sıcaklık değişimleri, yapıda çatlaklara veya mevcut çatlakların yayılmasına ve dolayısıyla kırılmalara neden olmaktadır. Bu nedenle, malzemelerin termo-mekanik özelliklerinin bilinmesi ve malzemenin güvenli bir şekilde kullanılması önemlidir [2].

2. MANYEZİT SPİNEL REFRAKTERLER

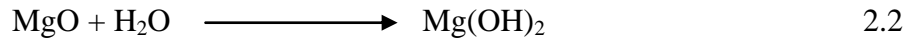
2.1. Manyezit Spinel Tuğlalarda Kullanılan Hammaddeler

2.1.1. Sinter manyezit

Sinter manyezit üretimi, yüksek $MgCO_3$ içeren manyezit cevherinden yapılmaktadır. Manyezit işletmesinden gelen manyezit cevheri önce kırılır ve öğütülür. Değişen şartlara göre 350-580 °C'de ön kalsinasyon işlemine tabi tutulur [3].



Endotermik yürüten bu reaksiyon sonucu CO_2 sistemden uzaklaşırken geriye magnezya adı verilen MgO kalır (2.1). Bu yapıda daima manyezit cevherinden kaynaklanan değişen oranlarda safsızlıklar bulunur. Bu haliyle magnezyanın oda sıcaklığında hidratasyon eğilimi çok yüksektir. Aşağıdaki reaksiyon eğilimi ile magnezya hidratasyona uğrar (2.2) ve genişir. Bu malzeme yüksek sıcaklıkta kullanılırsa tuğlanın parçalanmasına sebep olur [3].



Magnezyanın hidratasyon eğiliminin engellenmesi ve kararlı hale getirilmesi için ısıtılma işlemine tabi tutulur. MgO , 1100 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulursa hidroksit dönüşümü 3 ay sonra gerçekleşir. Eğer ısıtılma işlem sıcaklığı 1300-1450°C olursa hidratasyon ancak 1 yıl sonra %50 miktarında meydana gelir. Oda sıcaklığında tam kararlı bir magnezya elde etmek için MgO 'nun 1700°C'nin üzerinde sinterlenmesi gerekir. Sıcaklığın 1700°C'nin üzerine çıkılması sonucu sağlam yapılı ve kübik kristalli periklas elde edilmektedir [4]. Bu işlem döner fırınlarda gerçekleşir. Elde edilen ürüne sinter manyezit denir [3-4].

Hidratasyonu engellemenin yanısıra sinter manyezit üretiminin amacı yabancı oksitleri mümkün olduğunca uzaklaştırmaktır. Sıcaklık ve sıcaklığa maruz kalma süresi ne kadar yüksek olursa periklas kristal çapı o derece

büyümekte ve dolayısıyla yoğunluk artmakta, porozite azalmakta, yapı neme ve kimyasal etkilere karşı kararlı hale gelmektedir [4].

Sinter manyezitin yapısında daima magnezyum oksitinin SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO gibi safsızlıklar bulunur [4].

CaO 'in yapı içindeki miktarı ve dağılımı MgO 'in dışında oluşacak ikinci fazı dolayısıyla refrakterliği etkiler. Serbest CaO 'in hidrasyon eğiliminin çok yüksek olması nedeniyle Sinter manyezitte CaO/SiO_2 oranının 2/1 olması istenir [4].

Sinter manyezitte magnezyanın (MgO) yanında oluşacak mineralin dikalsiyumsilikat (C_2S) olması tercih edilir. C_2S yüksek sıcaklıklarda cüruf atağına dayanıklı ve 2130°C 'de eriyen kararlı bir mineraldir [3-4].

Sinter manyezitin kalitesinin değerlendirilmesinde saflığın yanı sıra fiziksel özelliklerde göz önüne alınır. Kaliteli bir sinterin yoğunluğu yüksek, porozitesi düşük olmalıdır. Ayrıca kristal çapının büyük olması, manyezitin kimyasal kararlılığını artırır [3-4].

2.1.2. Spinel

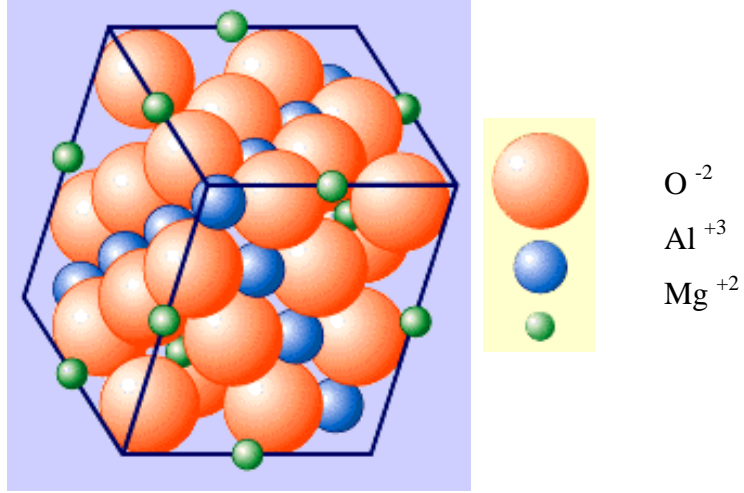
Spinel kristallografik olarak özel bir yapıyı temsil etmektedir olup.

A(II)O.B(III)2O_3 genel formülü ile temsil edilirler [5-6].

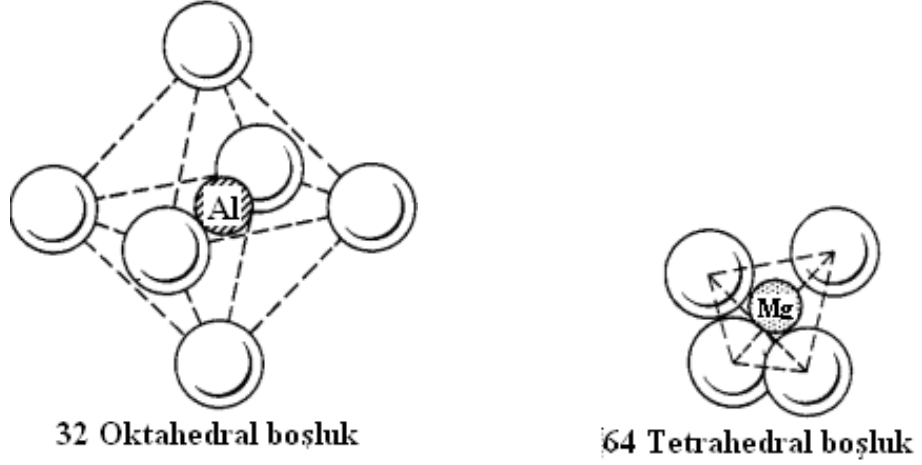
Endüstriyel açıdan önemli olan spineller:

- Alüminatlar (MgAl_2O_4)
- Ferritler (MgFe_2O_4)
- Kromitler (MgCr_2O_4)

Şekil 2.1'de MA-spinelin kristal yapısı görülmektedir. MgAl_2O_4 spinelinde Mg katyonlarının koordinasyon sayısı 4, Al katyonlarının koordinasyon sayısı ise 6'dır. Birim hücredeki 24 katyondan, 8 Mg katyonu tetrahedral, 16 Al katyonu oktahedral boşluklara yerleşmiştir. Şekil 2.2'de tetrahedral ve oktahedral boşluklar görülmektedir [7-8].



Şekil 2.1. MA-spinelin kristal yapısı [9]

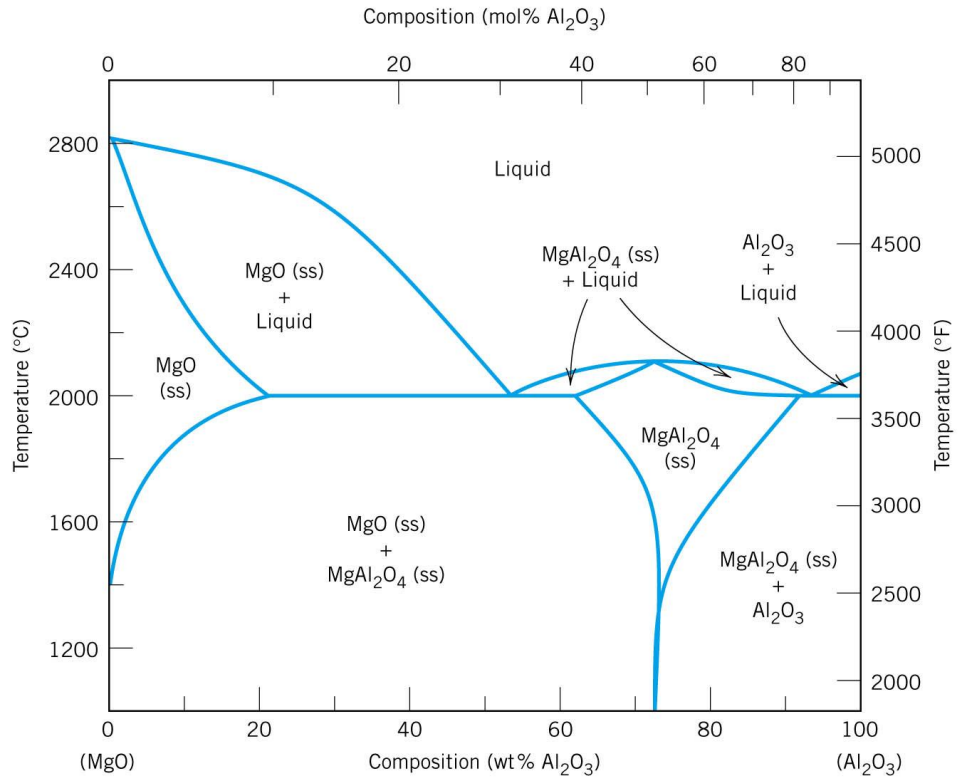


Şekil 2.2 Spinel yapıdaki oktahedral ve tetrahedral boşluklar [10].

Magnezyum alüminat spinel ($MgAl_2O_4$), magnezya kökenli refrakter malzemelerin önemli bir bileşenidir ve üç gruba ayrılır:

- MgO bakımından zengin
- Stokiyometrik
- Alümina bakımından zengin [11].

Şekil 2.3'de MgO-Al₂O₃ ikili faz diyagramı görülmektedir. MgO-Al₂O₃ ikili faz diyagramında bir adet normal ergiyen ara kimyasal bileşik gözlenir. MgAl₂O₄ spineli olarak bilinen bu malzemenin stokiyometrik bileşimi %28.32 MgO, %71.68 Al₂O₃ olup ergime sıcaklığı 2135 °C'dir. Spinel ağırlıkça %45 MgO, %55 ve Al₂O₃ içerir ve ergime noktası 2050 °C olup magnezya bakımından zengin spineldir. Alümina tarafında ikinci ötektik ise ağırlıkça % 97 Al₂O₃ ve % 3 MgO içerir ve ergime noktası 1925 °C alüminaca zengin spineldir [7].



Şekil 2.3 MgO – Al₂O₃ ikili faz diyagramı [12].

MA-spinel üretimi için üç yöntem kullanılmaktadır.

- Sinter spinel
- Ergitme (fused) spinel
- Pişirme ile spinel oluşumu [1,13-14]

Sinter spinel, Al₂O₃, MgO ve seçilen bağlayıcı (organik polimer veya inorganik) ezilir ve tüp değirmende karıştırılır. Şekillendirme ve kurutmadan sonra karışım 1600 °C'nin üzerinde döner fırında tamamen yoğunlaşmaya kadar

sinterlenir. Bu sinter spinel öğütme ve eleme işlemlerinden sonra gerekli tane iriliği fraksiyonlarına ayrılarak, tuğla olarak şekillendirilerek pişirilir. Çift sinterleme işleminden dolayı ekonomik olmayan bir yöntemdir [13].

Ergitme spinel, kalsine edilmiş Bayer Al_2O_3 ve MgO tozları stokiometrik oranda karıştırılır ve elektrik ark fırınında 2200 °C'de ergitilir. Soğutmadan ve öğütmeden sonra yoğun spinel elde edilir. Al_2O_3 ve MgO'in ergime sıcaklıkları çok yüksek olduğundan ekonomik olmayan bir yöntemdir [13].

Piştirme ile spinel oluşturma yönteminde tane boyut dağılımı sinter bileşimine göre ayarlanmış olan hammaddeler harmanlandıktan sonra uygulama yerinde sinterleşmesi ile spinel oluşturma esasına dayanır. Spinelin önceden hazırlanmasını gerektirmeyen ve tek safhada sinter malzeme elde edilen bu yöntem, diğer iki yönteme göre çok daha ekonomiktir. Ancak, burada kullanılan hammaddelerin özelliğine bağlı olarak, optimum spinel oluşumunu sağlayacak proses koşullarının iyi belirlenmesi gerekir [14]

2.2. MA-Spinelin Çimento Döner Fırınlarında Kullanımı

Endotermik bir reaksiyon olan klinker üretimi 1400 °C civarında döner fırınlarda gerçekleşir. Döner fırınlarda yaklaşık olarak 300-700 ton civarında 40.000-85.000 adet tuğla kullanılır [15].

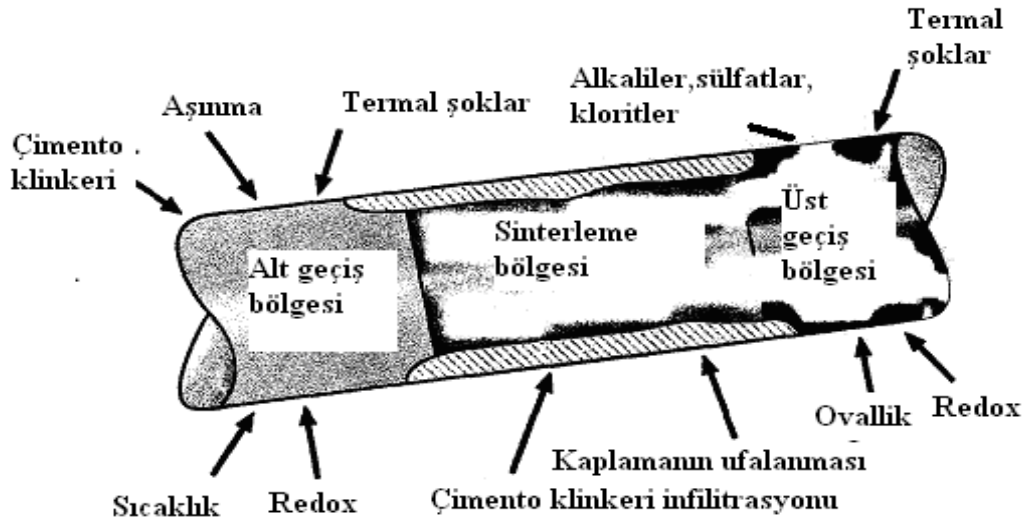
Fırın işletme maliyetlerinde refrakterin payı %1 lerde olmasına rağmen hasarlarından kaynaklanan üretim kayıpları büyük boyutlardadır. Genelde döner fırınların sinter bölgesinde meydana gelmektedir. Örneğin 800.000 ton/yıl klinker üretim kapasitesine sahip bir fırında refrakter hasarlarından dolayı olan duruşlar yaklaşık 100.000 ton/yıl üretim kaybına neden olabilir. Bunun haricindeki duruş sebeplerinin hepsinin toplamı bile bu rakamın yanında önemsiz kalmaktadır [16].

Çimento döner fırınları beş bölgeye ayrılabilir. Hammaddenin giriş bölgesinde sıcaklık 800-1000°C arasındadır ve bu bölge genellikle alüminazengin ateş tuğlası ile kaplanır [15-17].

Isıl iletimin düşük olması gereken kalsinasyon bölgesinde MgO-spinel ve yüksek alümina tuğlalar kullanılır. Bu bölgede uçucu bileşenler ve alkali tuzların

etkisi fazladır. Bu bölgede, mekanik özelliklerine bağlı olarak yarı-yalıtkan tuğlalar da kullanılabilir [15-17].

Üst geçiş bölgesinde ise mekanik gerilmeler, ısıl şok ve kimyasal ataklar etkindir. Klinker eriyindeki silika refrakter malzeme ile reaksiyona girerken, alkali sülfatlar ise fırın atmosferindeki uçucu bileşenler ile etkileşir. Klinkerin uygun olmayan kaplaması refrakter tabakasında dökülmelere neden olur [18]. Şekil 2.4’de alt geçiş bölgesinin maruz kaldığı kuvvetler görülmektedir.



Şekil 2.4 Alt geçiş, sinterleme ve üst geçiş bölgelerinin maruz kaldığı kuvvetler [18]

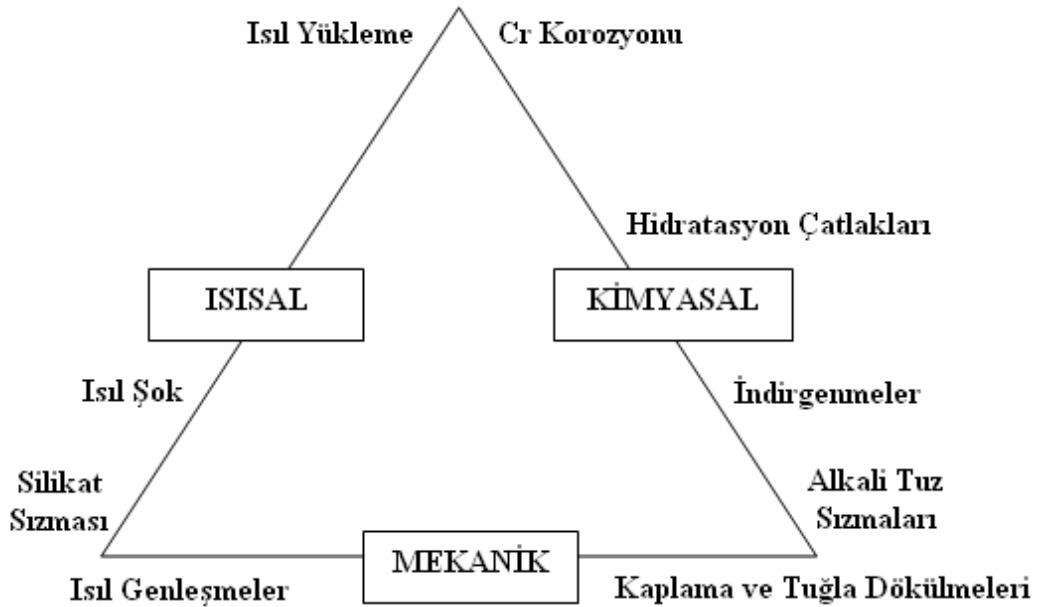
Sinterleme (yakma) bölgesi ise yüksek sıcaklık korozyonuna ve aşırı aşınmaya maruz kalır ve Şekil 2.4’de sinter bölgesinin maruz kaldığı kuvvetler görülmektedir. Bu bölgede magnezya-spinel, magnezya-krom ve daha az oranda magnezya-zengin dolomit kullanılır. Çimento döner fırınlarının sinterleme bölgesinde bazik refrakterler kullanılmalıdır. Klinker bu bölgedeki refrakter üzerinde erozyonu engelleyici koruyucu bir tabaka oluşturmalıdır. Bu bölgede fırın sıcaklığı en yüksek değerde olmasına rağmen sıcaklık farkları oluşmaz ve refrakterler ısıl şoka maruz kalmaz. Klinkerin uygun kaplama oluşturması ve yüksek refrakterlik nedeniyle bu bölgede dolomitik refrakterler tercih edilirken magnezya-spinel veya magnezya-krom refrakterler daha az kullanılır [15,18].

Üst geçiş bölgesinde çok daha zorlayıcı şartlar bulunur. Bu bölgede sıcaklık değişimlerinin yüksek olması sonucu kaplama tabakası daha incedir ve refrakterler yüksek ısı şoka maruz kalırlar. Şekil 2.4’de üst geçiş bölgesinin maruz kaldığı kuvvetler görülmektedir. Yüksek sıcaklık nedeniyle alt geçiş bölgesindeki refrakterlerin ömrü daha kısadır. Örneğin magnezya-spinel tuğla bir senede kalınlığının %60’ ını kaybederken, magnezya-krom tuğlaların servis ömrü ancak sekiz aydır [15,18].

Soğutma bölgesinde yüksek aşınma ve dökülme direnci nedeniyle yüksek alümina tuğlalar kullanılır [15].

2.3. Çimento Döner Fırınındaki Problemler ve Çözüm Önerileri

Refrakter malzemenin ömrünü arttırabilmek için çalışma şartları, refrakterlerin seçimi ve örülmesi, hammaddelerin kalitesi iyi bilinmelidir. Genellikle çimento döner fırınlarında problemler 3 kategoriye ayrılır. Şekil 3.2’de bu problemler görülmektedir [18].



Şekil 2.5 Çimento döner fırınlarında görülen problemler [18]

- Kimyasal: Alkali tuzlarının infiltrasyonu, indirgenme etkileri, hidrasyon çatlakları, krom cevherinin korozyonu.
- Isıl: Isıl şok, aşırı ısı yüklenme, silikatların infiltrasyonu, silikatların göçü.
- Mekanik: Isıl genişleme, konsantrasyon gerilim çatlakları, yer değiştirme, fırın kabuğunun deformasyonu, çentik oluşumu, tutucu halkalardan kaynaklanan kuvvetler [18].

Magnezya spinel kullanımı ile bu aşınmalar da açık şekilde azalmalar gözlenmiştir [18].

2.3.1. Kimyasal aşınmalar

(i) Düşük ergime reaksiyonları sebebiyle ergimeler: Pişme bölgesi civarındaki alüminalı ve şamot esaslı refrakterlerin düşük ötektikli reaksiyonlarından dolayı erimeleri ve oyularak aşınmaları bu gruba girer. Manyezit krom tuğlaların yüksek refrakterlikleri sebebiyle düşük ötektik vererek aşınması olayına pek rastlanmaz. Çimento hammaddesi ana minerali allit (C3S) $3CaO.SiO_2$ ve bellit (C2S) $2CaO.SiO_2$ çimento pişme sıcaklığı olan $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kromit ile yok denecek kadar az reaksiyona girer. Ancak çimento hammaddesi yan minerallerinden dikalsiyum ferrit (C2F) $3CaO.Fe_2O_3$ ve braunmillerit (CaAF) $4CaO.Al_2O_3$ bir miktar periklas (MgO) çözersede bu anazıt oluşumunu hızlandırdığı için olumlu kabul edilir [13,19]. Ötektik reaksiyon sebebiyle aşınmalara;

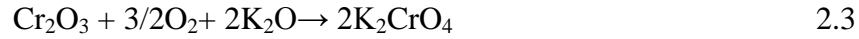
- Pişme bögesi başlangıç ve bitiş bölgelerinin aşırı ısıtılması
- Yakıt kalitesindeki değişiklik
- Özel katkılı çimento üretimi
- Uygun kalitede refrakter örgünün yapılmaması sebep olur [19].

Bu olumsuzluklara karşı;

- Alüminalı tuğla kalitesine göre maksimum kullanım sınırının iyi tesbit edilmesi ve ortamdaki alkalilerin üst kullanım sıcaklığını aşağıya çekeceği unutulmamalıdır.

- Pişme bölgesi giriş ve çıkış uçlarında çimento hammaddesi ile reaksiyona girmeyen ve refrakterlikleri yüksek spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) tuğlalar kullanılmalıdır [19].

(ii) MgO-Cr tuğlalarda Cr_2O_3 korozyonu (krom göçü) ve buharlaşması: Krom cevherinin gerek çevreye olan toksik etkisi gerekse kullanım sırasındaki reaksiyonlara karşı kararsız bileşim olan Cr_2O_3 ihtiva etmesine rağmen genelde tuğla üretiminde kullanımından vazgeçilememektedir. Bunun nedeni kırılğan ve gevrek sinter manyezite fırın dönüşü esnasındaki mekanik kuvvetlere karşı elastikiyet ve ısı değişimlerinden kaynaklanan termal şoklara karşı direnç kazandırdığı için manyezit krom tuğlaları tercih edilir. Krom cevheri manyezit krom tuğla üretiminde %10-20 oranında kullanılır. Çimento hammaddesinde alkalilerin yüksek olması halinde manyezit krom tuğlaların içindeki Cr_2O_3 ;



Koyu sarı renkli alkali kromat olarak çözünür ve fırının sıcak yüzeyinden soğuk yüzey mantoya doğru taşınmaktadır. Alkalisi yüksek hammadde ile çalışan döner fırınlardan sökülen manyezit krom tuğlaların orjinalinde %7-8 civarında olan Cr_2O_3 'ün sıcak yüzeyde %3,85-4,62 civarına kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu Cr_2O_3 'in sıcak yüzeyden soğuk yüzeye doğru taşınmış demektir. Cr_2O_3 'in nasıl göç ettiği tam olarak açıklanamamıştır. Cr_2O_3 'in alkalilerle reaksiyonu sonucu oluşan K_2CrO_4 968 °C gibi düşük ergime sıcaklığında ve suda çözülebilen toksik etkili bir tuzdur. Tuğla yüzeyinden göç eden Cr_2O_3 'in 1/2 -1/3'nü kromatlar oluşturmaktadır. Bu durumda geri kalan Cr_2O_3 'in buhar halinde ortamdan ayrıldığı düşünülmektedir. Cr_2O_3 'in yüksek buhar basıncına sahip olduğu bilinmektedir ve 1450 °C gibi düşük fırın sıcaklığında bu olayın olması şaşırtıcıdır. Burada alkaliler veya SO_3 'ün katalitik bir etkisinin olduğu tahmin edilmektedir. Oluşan düşük ergimeli kromatlar tuğla porlarında fırın mantosuna doğru göç ederler. Böylece tuğla sıcak yüzeyindeki yapıda bir gevşeme olurken arkasında

porları doldurulmuş yoğun bir yapı meydana gelmektedir. Her iki bölgede mekanik kuvvetlerin aşındırmasına son derece hasas yapıdadır [19].

Fırından sökülen manyezit krom tuğlaların üzerinde pırıltılı yeşil sarı karışımı renklenme kromitin korozyonunu gösterir. Rutubetli ortamdaki tuğlalarda çiçeklenme şeklinde kromit korozyonu belirgin bir şekilde görülebilir. Bu renklenme döner fırın işletmecileri tarafından genellikle tuğla kalitesinin iyi olmadığı şeklinde yorumlanır. Krom korozyonu;

- Manyezit krom tuğlalardaki Cr_2O_3 miktarına göre az veya çok meydana gelir.
- Çimento hammaddesindeki alkali miktarıyla azalıp çoğalır
- Yakıtın ihtiva ettiği kükürt, klorür ve V_2O_5 artışıyla artar.

Bu olumsuzluklara karşı aşağıdaki önlemler alınmalıdır;

- Krom ihtiva etmeyen manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır.
- Klinkerde alkaliler $Na_2O+K_2O < 0,6$ olmalı ve yakıttan gelen SO_3 ve Cl_2 ile aşağıdaki eşitliği vermelidir.
- $K_2O+Na_2O/SO_3+Cl_2=1$
- Yakıt düşük SO_3 , Cl_2 ve V_2O_5 ihtiva etmelidir [19].

(iii) Redoks reaksiyonları sonucu astarın zayıflaması: Çimento döner fırınlarında klinkerin pişirilmesi genellikle %1-1,5 oksijen fazlası olan yükseltgen ortamda yapılmaktadır. Ancak gerek yakma şartları gerekse yakıtın özellikleri sebebiyle zaman zaman tam yanmanın olmadığı indirgen ortamlar oluşmaktadır. Bu durum özellikle kömürle çalışan fırınlarda kömür tanelerinin iriliği sebebiyle yanmaması yüzünden bölgesel olarak görülür. Fırın içinde tam yanmanın olmaması manyezit krom tuğla içindeki iki bileşenin (Fe_2O_3 ve Cr_2O_3) indirgenmesine sebep olur [19].

Fırın atmosfer şartlarında çok sık değişimler tuğla örgüsünün redoks şartları ile karşı karşıya bırakır. Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 'ün değerlerindeki değişimler tuğla içindeki yapıda hacim değişmelerine sebep olur. Bu olaya tuğlanın nefes alması denir. Bu sürekli değişim sonucu astarın mukavemeti azalmakta ve aşınmaya hasas bir yapı kazanmaktadır. Bazik tuğlada krom bulunduğu durumda alkali kromatlar oluşur. Alkali atağı ile manyezit-krom tuğlalarda bağlar bozulur

ve mukavemet düşer. Katı yakıt ve petrol yakıtları kullanılan çimento fırınlarında MgO-spinel refrakter diğer bazik refrakterlere göre daha iyi dayanım gösterir [19].

Redoks reaksiyonları aşağıdaki şartlarda astar üzerinde etkilidir;

- Aşırı indirgen atmosferde CO etkisinde
- Kalitesiz iri taneli yakıt kullanımında
- Yüksek demirli refrakter kullanımında

Redoks etkilerine karşı;

- Fırın girişinde minimum %1,5 oksijen fazlası olacak şekilde yanma sağlanmalıdır,
- Kaliteli ve ince öğütülmüş kömür kullanılmalıdır.
- Düşük demirli manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır [19].

(iv) Alkali tuzların ve silikatların refraktere sızması: Alkalice zengin flitre tozları (K_2O ve Na_2O) fırına geri gönderildiğinde buharlaşmaları kolay alkaliler fırının soğuk bölgelerinde kendiliğinden bir artış göstermektedir (alkali sirkülasyonu). Ancak artan alkali miktarı döner fırın sinter bölgesi manyezit krom tuğlaları üzerinde yalnız başlarına herhangi bir kimyasal aşındırmaya sebep olmazlar. Çünkü bazik tuğlalar alkalilerle tepkimeye girmezler. Ancak yakıttan gelen klorür ve sülfürleri hammadde içindeki alkaliler ile birlikte K_2SO_4 , $NaSO_4$ ve KCl oluşturur [19].

Söz konusu alkali tuzlar düşük yüzey gerilimleri sebebiyle tuğla gözeneklerine kolaylıkla sızarak gözenekleri doldururlar. Alkali tuz eriyiklerinin katılma sıcaklığı 800-1000 °C civarındadır. Tuğla sıcak yüzeyinden mantoya doğru giden bu eriyikler katılarak tuğla içinde yoğun bir yapının oluşmasına sebep olurlar. Tuğla örgüsü boyunca sızmadan dolayı oluşan bu yoğun yapı; mekanik etkiler ve dönmeden dolayı burulmalar sebebiyle koparak örgüyü hızlı bir şekilde aşındırır. Bu kopmalar alkali tuz sızmasının derinliğine bağlı olarak tuğla orijinal boyunun 1/3'üne kadar olabilmektedir. Alkali tuz sızması beyaz çiçeklenme (pamukçuklar) şeklinde çatlaklarda, derzlerde ve fırın mantosunda görülebilir. Alkali tuz ve silikat atağına uğramış bir tuğla parçasında %18 olan orijinal porozite değeri % 12'ye düşmüştür [19].

Alkali tuz sızmasına benzer bir olayda çimento klinkerinde sıvı fazın artması sonucu silikatların gözenekleri doldurmasıyla olur. Soğuduğunda C2S ve

C4AF olarak katılaşılan CaO zengin, SiO₂, Fe₂O₃ ve Al₂O₃ ihtiva eden eriyikler 1300 °C de eriyen akışkan bir sıvı faz meydana getirirler. Bu akışkan sıvı, gözeneklerden tuğla derinliklerine doğru taşınarak katılaştır. Katılaştırmanın olduğu bölgedeki yoğun yapı mekanik etkiler sebebiyle koparak astarı aşındırır. Yapılan bir çalışmada alkali tuz ve silikat sızması sebebiyle manyezit krom tuğlaların çimento döner fırını pişme bölgesinde 1,1mm/gün hızda aşındığı tesbit edilmiştir. Alkali tuzların astarın aşınmasında en önemli etkileri Cr₂O₃'ü çözmeleridir [19].

Alkali tuz ve silikat sızmasına sebep olarak:

- Hammadde içindeki alkali miktarının yüksek olması,
- Yakıtın yüksek miktarda kükürt ve klorür ihtiva etmesi
- Aşırı sıvı faz oluşumu gözlenebilir.

Alkali tuz ve silikat sızması sebebiyle aşınmaya karşı;

- Yanma şartlarının yükseltgen olması temin edilmeli
- Hammadde içindeki alkali toplamının 0,6'nın altında tutulmalı
- Yakıt düşük kükürt ve klorür ihtiva etmeli
- Aşırı sıvı faz oluşumuna müsaade edilmemeli
- Örgüde kullanılan refrakter tuğlaların poroziteleri düşük %20 den az ve gaz geçirgenlikleri küçük 2 npm olmalı
- Isıl şoka dayanıklılığı yüksek manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır [19].

2.3.2. Isıl aşınmalar

(i) Astarın aşırı ısıtılması (Alev yalatma): Çimento döner fırınları sinter bölgesi refrakter örgüsü 15-20 cm kalınlığında ve sürekliliolan bir kabuk (anzast) ile korunmaktadır [19].

Çimento hammaddesinin yüksek silika modülü (SM>2,5) sebebiyle refrakter örgünün anzast ile korunamaması halinde çıplak örgü sürekli yüksek sıcaklık ile karşı karşıyadır. Refrakterliği düşük tuğlaların kullanılması durumunda refrakter tuğlanın seramik bağında parçalanma olacaktır. Bunun sonucu olarak tuğla yapısı yumuşar ve aşınmaya hassas bir hale gelir. Genelde çimento döner fırın pişme bölgesinde kullanılan manyezit krom tuğlaları silikat

bağlı tuğlalardır. Aşırı ısıtmadan dolayı bu silikat bağlı tuğlalardaki silika bağ yumuşar ve bunun sonucu silikatlar tuğlanın sıcak yüzeyinden soğuk yüzeyine doğru taşınır. Bu durum kullanılmış manyezit krom tuğlaların incelenmesinde SiO₂ miktarının sıcak yüzeyde azaldığının tesbiti ile doğrulanmıştır. Astarın sıcak yüzeyinde görülen silika göçü yapının zayıflayarak mekanik ve termal şok etkileriyle erken aşınmasına sebep olur. Alevin çıplak astara çarpması alev yalaması tabir edilen bölgesel hızlı aşınmaların oluşmasına sebep olur. Bu durumda bölgesel olarak bazı tuğlalar orijinal boyutlarını korurken bazıları orijinal boyutunun 1/3'ne kadar aşınmaktadır. Astarın üzerine anzast tutturulması için fırına beslenen malzemenin kimyasal özelliklerinin değişik eşitlikler ile kontrol edilmesi gerekir [19].

Aşırı ısıtma ve alev yalaması aşağıdaki hallerde görülür:

- Çıplak astarda
- Brülörün ayarsızlığı sebebiyle alevin astarı yalaması
- Düşük refrakterlikli tuğlaların kullanımı

Aşırı ısıtma ve alev yalamasına karşı:

- Kotink oluşumu içinde farinde gerekli kimyasal eşitlikler oluşturularak çıplak refrakter örgüde çalışılmamalı
- Silika modülü yüksek (büyük 2,5) ve kotink değeri olan hammadde ile çalışan fırınlarda refrakterliği yüksek manyezit spinel tuğlalar kullanılmalıdır [19].

(ii) Klinkerin aşırı pişirilmesi: Gerek yanma şartları gerekse hammadde özellikleri sebebiyle fırının pişme bölgesinde kısa bir sinterleme aralığının olması (alevin dar bir alanda yoğunlaşması) klinkerin ergimesine sebep olmaktadır. Aşırı pişirme düşük silika modüllü hammaddeyi lav şeklinde eriterek fırın içinde düzensiz anzastlar oluşturacaktır. Bu aşırı pişirme sonucu oluşan sıvı faz tuğla gözenekleri doldurarak tuğla uçlarının sertleşmesine sebep olur. Sertleşen bu tuğla uçları düşen kotink ile birlikte kopacaktır. Bu işlemin devam etmesi halinde refrakter örgü kısa sürede aşınarak fırının duruşuna sebep olur. Aslında tuğla porlarına dolan sıvının katılaşması hacim büyümesini de beraberinde getireceğinden tuğla yapısı zayıflayacak ve mekanik etkilerle bu sertleşmiş uç kısım kopacaktır [19].

Klinkerin aşırı pişmesi aşağıdaki hallerde meydana gelir:

- Hammaddenin homojen olmaması ve silika modülünün düşük olması
- Düşük miktarda hammadde beslenmesi
- Pişme bölgesinin kısa olması

Aşırı pişirmeye karşı aşağıdaki şartlar sağlanmalıdır:

- Hammadde homojenizasyonu iyi yapılması
- Yakıt besleme dengesi iyi yapılmalı
- Klinkerin sinterleme işleminin pişme bölgesinin uzun bir aralığında yapılması [19]

(iii) Isıl şok ile aşınma: Döner fırınlarda katı yakıt kullanıldığında alev tam olarak kontrol edilemediği için kaplama daha fazla aşınır. Kaplama aşındığında refrakter sıcaklığında ani artma meydana gelir ve refrakter ısıl şoka maruz kalır [19].

Döner fırınlarda en sık görülen aşınma şekli ısıl şok sonucu aşınmadır. Fırın duruşları, arızalar, örgünün sık değişen anzast (kotink) ile korunması yada kotink kopmaları astarı ani sıcaklık değişmelerine (ısıl şok etkisine) maruz bırakacaktır. Ayrıca fırının tavsiye edilenden hızlı bir şekilde ısıtılıp soğutulması da astarda ısıl şok etkisi yaratır. Refrakter örgü sıcaklığı, üzerindeki kotinkin (anzast) yapı ve kalınlığına bağlı olarak 800-1000 °C arasındadır. Astar bir kotink kopması ile aniden pişme bölgesinin aşırı sıcaklığı ile karşı karşıya gelir. Birkaç saniye içinde meydana gelen yaklaşık 800 °C'lik sıcaklık farkının yarattığı şok tuğlanın sıcak mukavemetini aşarsa tuğlanın yüzeyinde 2-3 cm'lik kopmalar (kabuk atma) şeklinde aşınmalar meydana gelir. Gerek kimyasal etkiler (krom taşınımı-tuz silikat sızmaları) gerekse diğer termodinamik etkilerle aşınmaya hassas bir yapı kazanmış olan örgü ısıl şok ile çabuk bir şekilde aşınacaktır [19].

Isıl şok sebebiye aşınmalar aşağıdaki hallerde daha yoğun olarak görülür:

- Kalınlığı sık sık değişen ve kopan anzast ile kaplı örgülerde
- Astarın çok hızlı ısıtılıp soğutulmasında
- Düzensiz çalışan fırınlarda (sık sık duruş yapan)
- Isıl şok dayanımı düşük tuğlalara yapılan örgülerde.

Isıl şokun etkisiyle aşınmaya karşı:

- Refrakter astar kalın ve sürekli bir anzast ile korunmalı
- Fırın en az duruş ile uygun ve dengeli şartlarda çalıştırılmalıdır.
- Fırına ısıl şok dayanımı yüksek refrakter (manyezit spinel) tuğlalar örülmelidir [19].

2.3.3. Döner çimento fırınlarında kullanılan manyezit spinel tuğlaların avantajları

Çimento döner fırınları pişme bölgesinde kullanılan manyezit-krom refrakterlerin aşınması genel olarak fırınlarda en uzun duruşlara sebep olur ve fırın ömrünü bu refrakterlerin dayanımı belirler [19].

Manyezit tuğlaya spinel eklemekteki amaç tuğlanın fırının çalışması sırasında meydana gelen mekanik yüklere dayanmasını sağlamaktır. Isı değişimleri, fırın mantosunda ovalik ve termal genleşme gibi fırınlarda aralıksız oluşan yük faktörleri nedeniyle tuğla esnekliğinin yüksek olmasına ihtiyaç duyulmasına karşın yüksek esneklik saf manyezit tuğlalarda bulunmamaktadır. Spinel ilavesi ile bazik tuğlaların çatlak oluşumuna karşı dayanıklılığı büyük ölçüde arttırılabilmektedir. Manyezit spinel tuğlaların kullanılabilirliğinin ve doğal çevreye olan uyumlarının artması bu tuğlaların çimento endüstrisinde başarıyla kullanılmasını sağlamıştır [20].

Manyezit spinel tuğlaların çimento fabrikalarında başarıyla kullanılabilmesi hem fırının çalıştırılması konusunda ulaşılan gelişmeler, hem de refrakter tuğlaların krom içerme zorunluluğunun kalmamasına bağlanabilir. Böylece tuğla bileşenlerinin reaksiyona girerek uçucu kromatlar oluşturması zorlaştırılmıştır. Sonuç olarak, fırında sadece spinel tuğlaları kullanılırsa toksik hegzavalent krom bileşimleri oluşumu engellenmektedir [1,20].

Çimento sektöründe görülen aşağıdaki gelişmeler kullanılan refrakter astarın daha ağır şartlara maruz kalmasını da beraberinde getirmiştir. Sektörde görülen gelişmeler [16]:

- Fırın sistemlerinde
- Yakıt cins ve kalitesinde
- Çimento kalitesinde olmuştur.

Çimento sektöründe fırın çapları ve kapasiteleri büyürken sinter bölgesindeki spesifik ısı yükü (ısısal boşalma) ve fırın astarının metrekaresinde kullanılan malzeme miktarı artmıştır. Bu durum ise sinter bölgesi bazik refrakterlerinin daha ağır şartlara maruz kalmasına sebep olmuştur [16].

Döner çimento fırınlarında kullanılan MgO'ce zengin spinel tuğlaların en büyük avantajı aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Termomekanik gerilimlere karşı yüksek dayanım
- Düşük ısıl genleşme
- Sülfür ve alkali birikintilerine karşı yüksek kimyasal direnç
- Düşük ikincil oksit içeriği
- Kromittin eliminasyonu
- İndirgen atmosfer koşullarında yüksek dayanım
- Düşük safsızlık ve CaO ve SiO₂ içeriği [18-21]

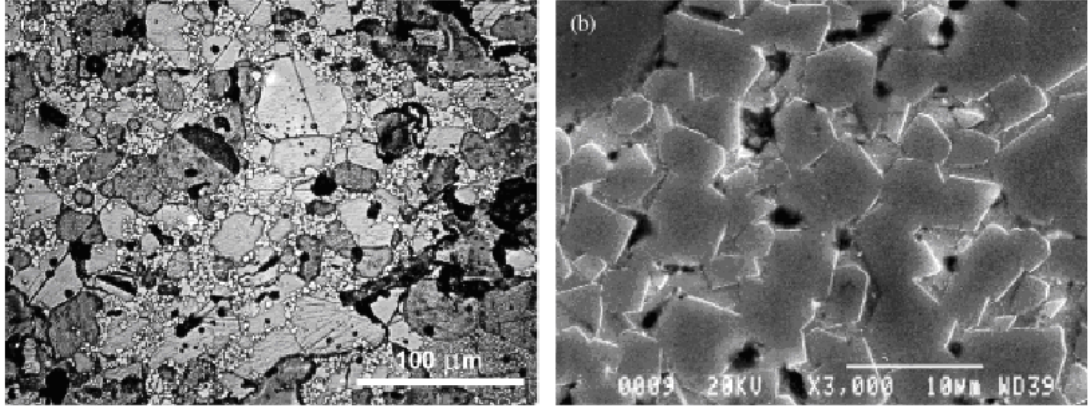
2.4. MgO-Spinel Refrakterler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Zongqi Guo ve ark. [21] nın yaptığı çalışmada iki farklı tip magnezya spinel refrakter üretilmiş (H3 ve N5) ve bu refrakterlerin klinkere yapışma mukavemeti incelenmiştir. Magnezya spinel tuğlaların klinkere yapışma mukavemeti sandivic metod ile ölçülmüş ve mikroyapıları incelenmiştir [21].

Üretilen refrakterlerin kimyasal bileşimi aynı olmasına rağmen H3 kodlu refraktere spinel ilave edilirken N5 kodlu refraktere ise fused alümina ilave edilmiştir [21].

Her iki malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri çok benzerdir. Fakat sandiviç testi sonucunda H3 kodlu refrakterin yapışma mukavemeti 3,58 MPa iken N5 kodlunun ki ise 0,43 MPa olarak belirlenmiştir [21].

H3 nolu refrakter, fused magnezya ve fused spinel içeren refrakterlere göre sülfüre ve klorüre karşı daha yüksek direnç gösterir. H3 nolu tuğla kaba ve ince kristal spinel içermektedir. (Şekil2.6). İnce kristal spineller matrisde asitlere karşı kalkan görevi görerek mukavemeti ve bütün fiziksel özellikleri iyileştirirler [21].

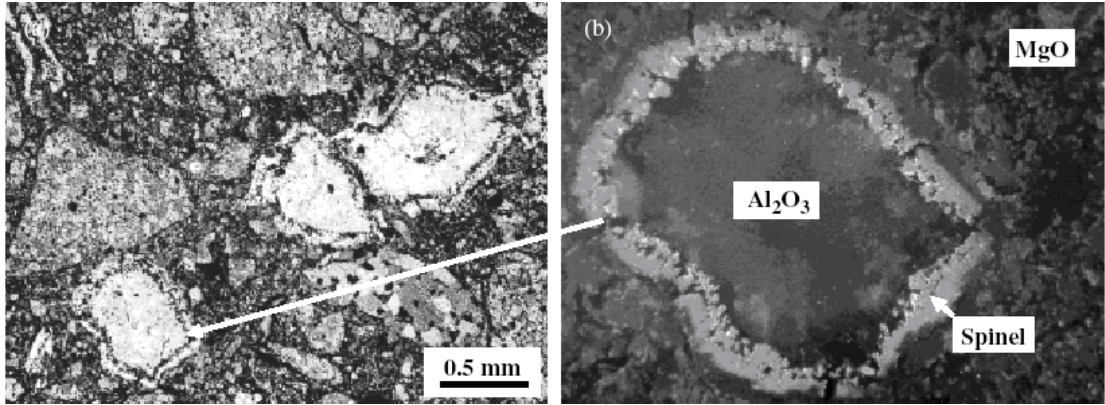


(a)

(b)

Şekil 2.6. H3 kodlu refrakterin (a) ışık mikroskobu ve (b) SEM mikroyapı görüntüleri [21]

Şekil 2.7’de sinter magnezya ve fused alümina içeren N5 kodlu tuğlanın mikroyapısında kaba alümina tanelerinin etrafında spinel halkaları göze çarpmaktadır. Orijinal alümina tanesi ve in-situ spinel oluşumu ile meydana gelen spinel halkaları kattodoluminesans tekniğiyle tespit edilmiştir (Şekil 2.7b). Bu tuğlada mikro yapıda önceden hazırlanmış (preform) spinel tespit edilmemiştir. Spinel halkası ve alümina tanesi arasındaki boşluk çatlak ilerlemesini önlerken tuğlanın ısı iletkenliğini düşürür [21].

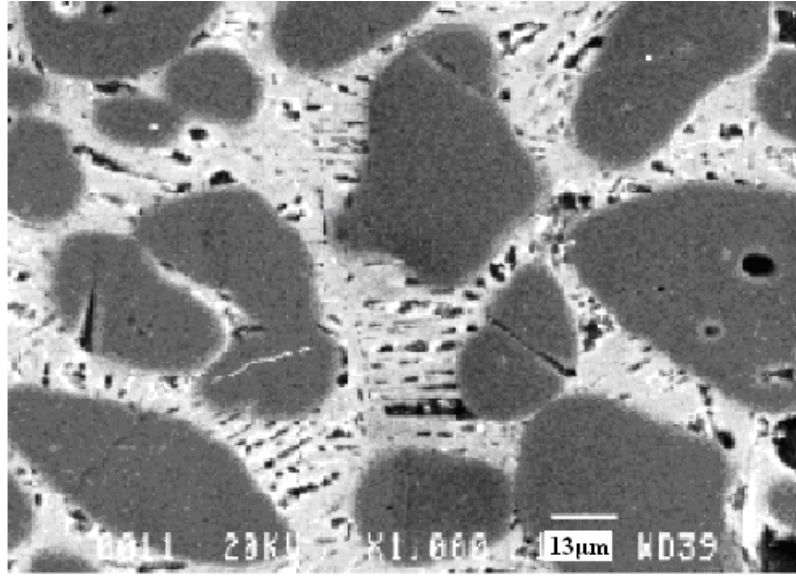


Şekil 2.7. N5 kodlu refrakterin (a) Işık mikroskobu, (b) Kattodoluminesans analizi [21]

Magnezya spinel tuğlaların en büyük bileşeni MgO’dur. MgO çimento klinkerinin mineralleriyle (alite (C3S), belite (C2S), trikalsiyum alüminat (C3A) ve kahverengimillerite (C4AF) aynı anda bulunmaktadır. Periklas bu minerallerin hiç biriyle tepkimeye girmez fakat CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ erişiminin içinde çözünür.

Bu dört fazın birleşimiyle oluşan sıvı faz MgO tanelerinin içine taşınır olur ve klinker ile MgO tanesi arasında bir tepkime meydana gelir. Aslında bu olay, sıvı faz varlığında sinterleme prosesidir [21].

Magnezyum alüminat spinel, ikinci önemli bileşendir. Spinel, kireç ve C3S ile tepkimeye girer. Bu tepkimeler sonucunda MgO spinelden ayrılır. (Şekil 2.8) magnezya taneleri arasında C3A tespit edilmiştir (Şekil 2.8). Spinel, CaO ve C2S ile tepkimeye girer ve C2S (belite) yüzeyde oluşur [21].



Şekil 2.8. MgO ve C3A fazlarının H3/clinker arasındaki yüzeydeki görünümü [21]

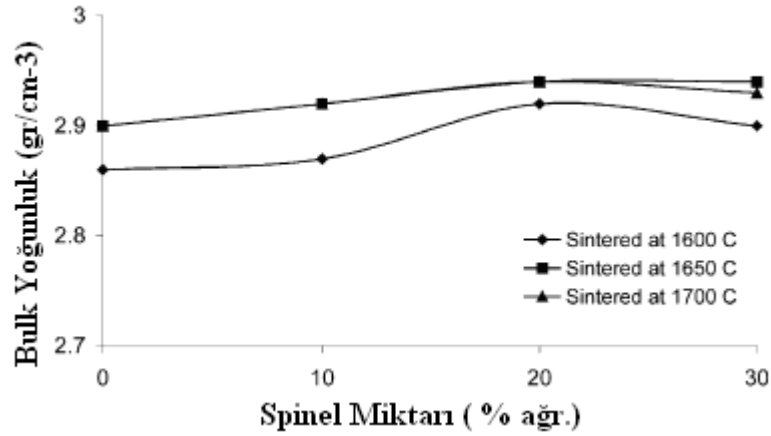
Gonsalves ve ark. [22] nin yaptığı çalışmada çimento döner fırınları için çeşitli magnezya spinel tuğlalar denenmiş ve bu denemelerin sonucunda doğal manyezit ve fused spinel içeren refrakterlerin hidrasyona, alkalilere karşı dayanımlarının deniz suyu magnezyası ve sinter spinel içeren refrakterlerle benzer olduğunu belirlemişlerdir [22].

Ghosh ve ark. [23] nin yaptığı çalışmada ise 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 ısıl genişleme, yük altında refrakterlik ve mikroyapı analizi yapmışlardır. Çalışmada kullanılan reçeteler Çizelge 5.1’de görülmektedir. Öğütülen spinel farklı oranlarda ince taneli magnezyanın yerine kullanılmış ve 1600 °C, 1650 °C ve 1700 °C’de pişirilmiştir [23].

Çizelge 2.1. Ghosh ve ark. kullandığı reçeteler [23]

MgO'nin Ortalama Tane Boyutu	A	B	C	D
2500 μ m	30	30	30	30
1100 μ m	20	20	20	20
375 μ m	5	5	5	5
175 μ m	15	15	15	15
< 100 μ m	30	20	10	0
Toz Spinel	30	20	10	0

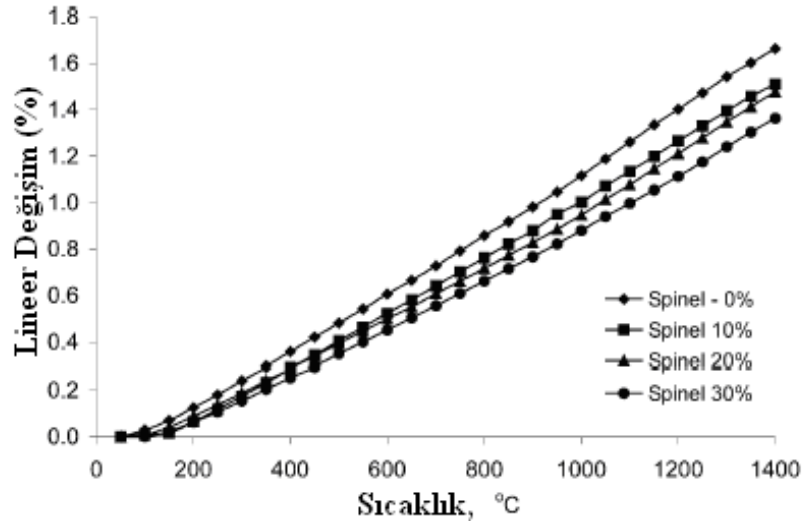
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin yoğunluk değişim grafikleri Şekil 2.9'da verilmiştir [23]. %20 spinel ilavesine kadar yoğunluğun arttığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1650 °C ye ulaştığında refrakterler maksimum yoğunluğa sahip olup bu sıcaklığın üzerinde refrakterlerin yoğunluğunda bir değişiklik gözlememişlerdir [23].



Şekil 2.9. Magnezya-spinel kompozitlerin bulk yoğunluğunun spinel içeriğine göre değişimi [23]

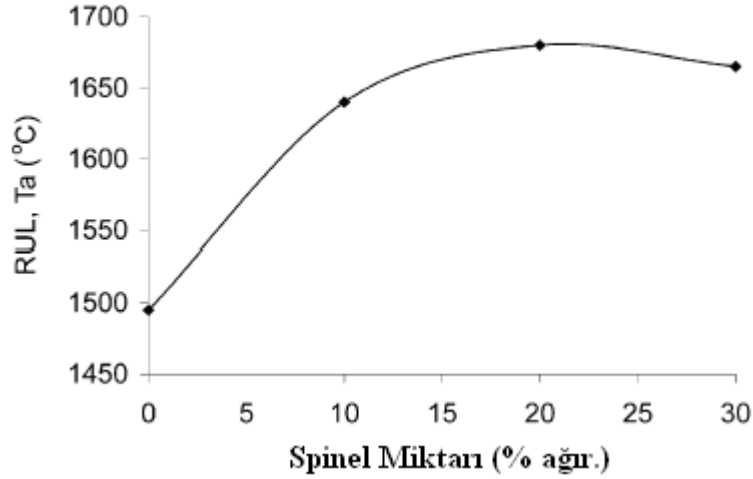
Şekil 2.10'da farklı kompozisyonlara ait ısıl genleşme yüzdeleri verilmiştir. Spinel miktarının artmasıyla ısıl genleşmede düşüş meydana gelmiştir. Bu düşüşün nedeni olarak spinel ve magnezyanın ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklandığını belirtmişlerdir [23].

Sadece magnezya içeren refrakterin ısıl genleşme değeri %1,66 iken %30 spinel ilavesinde de bu değer %1,36 ya düşmüştür [23].



Şekil 2.10. MgO-spinel kompozitlerin % ısı genleşme değişimi [23]

Şekil 2.11’de görüldüğü üzere spinel içeren refrakterlerin yük altında refrakterlikleri (RUL) magnezya içeren refraktere göre çok daha yüksektir. Bununla birlikte %20 spinel ilavesinden sonra RUL de düşme görülmüştür. İnce magnezya tanelerinin yerine spinel ilave edildiğinde, safsızlıklardan kaynaklanan düşük ergime sıcaklığına sahip fazların oluşmasını engellediği gibi magnezya için çok zararlı olan Fe_2O_3 ’i absorbe eder ve deformasyona karşı direnci artırır [23].

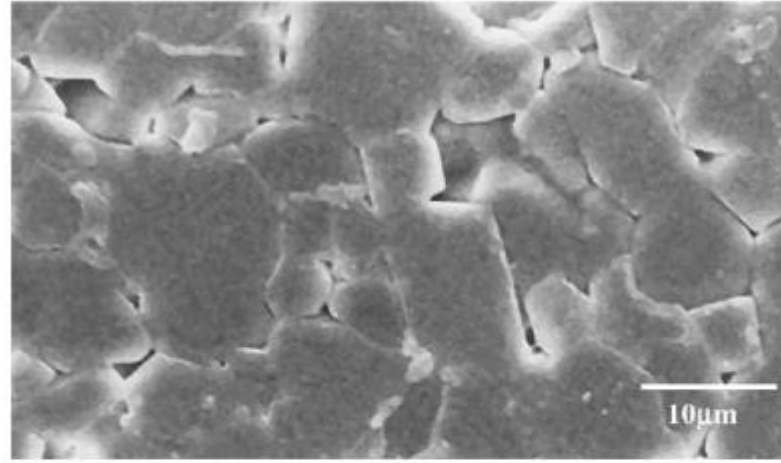


Şekil 2.11. MgO-spinel kompozitlerin spinel miktarına göre RUL değişimi [23]

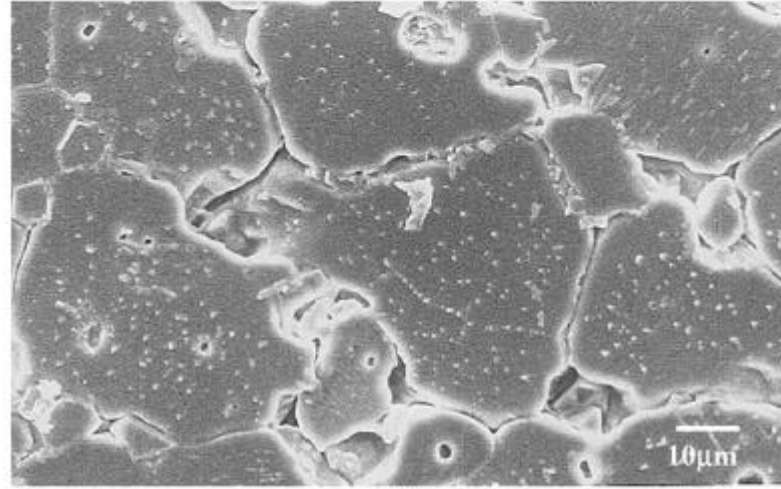
%0 spinel içeren refrakterlerin mikroyapısı incelendiğinde (Şekil 2.12) MgO’in tane boyutunun homojen olmadığı ve gözeneklerin inter granular olduğu görülmüştür. MgO tanelerinin boyutu ortalama $6\mu m$ ’dir. Magnezyaya spinel

ilavesi ile mikroyapının değiştiği, spinel tanelerinin periklas taneleri arasında ve kk boyutlarda olduğu görülmektedir (şekil 2.12b). Taneler arası porların yanısıra tane içi porlarda mevcuttur. Magnezya tanelerinin ortalama boyutu 18 μm 'dir [23].

Yapılan çalışmanın sonucunda %20 spinel içeren refrakterin en iyi özellikleri gösterdiği belirlenmiştir [23].



(a)



(b)

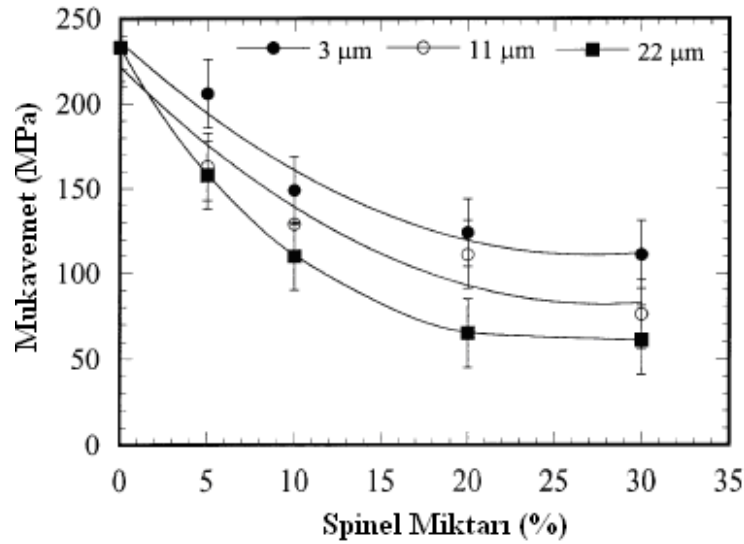
şekil 2.12. %0 spinel içeren A kompozisyonun (a) ve %20 spinel içeren C kompozisyonuna ait SEM mikroyapı görüntüleri (b) [23]

Aksel ve ark. [24] nın yaptđđı çalışmalarda ortalama tane boyutları 3 μm , 11 μm ve 22 μm olan spinel tozlarını %5-10-20-30 oranlarında yoğun magnezya (%99 saflıkta, 0,5 μm boyutunda) içine katarak ısıl şok özelliklerini

incelemişlerdir. Spinel tozu içeren magnezya spinel kompozitlerini 1700 °C'de 20 MPa basınçta sıcak pres ile hazırlamışlardır [24].

Spinel miktarının artması ile kompozitlerin mukavemet değerleri azalmaktadır. % 30 spinel ilavesi ile MgO'in mukavemetinde 4 kat azalma gözlenmiştir. Kompozitlerde %20 spinel ilavesinden sonra mukavemetdeki azalmada önemli ölçüde düşüş belirlenmiştir. Şekil 2.13'de görüldüğü üzere spinelin tane boyutu arttıkça mukavemetdeki düşüş daha fazla olmuştur [24].

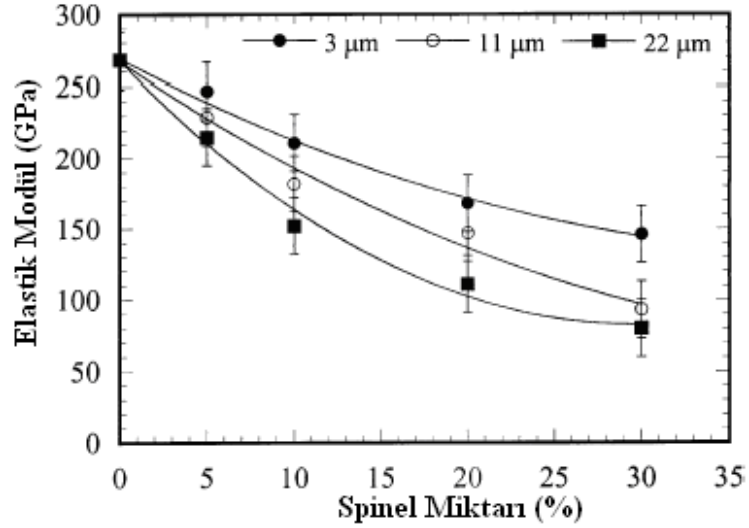
Spinel miktarına ve tane boyutuna bağlı olarak elastik modül değerlerindeki değişimler Şekil 2.14'de görülmektedir. Spinel kompozisyonu ve spinellerin tane boyutu arttıkça elastik modülü değerlerinde azalma görülmüştür. Bu durum mikro çatlakların birbirleriyle bağlanması ile açıklanmıştır [24].



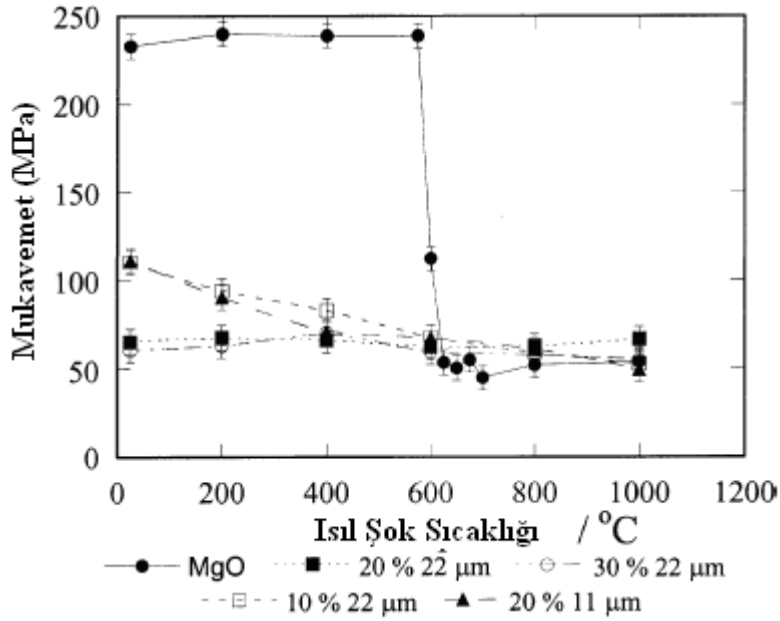
Şekil 2.13. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin mukavemetlerindeki değişim [24]

Saf MgO için kritik ısıl şok sıcaklığını 600 °C bulmuşlardır. Bu sıcaklığın üzerinde mukavemet ve elastik modül baştaki sinterlenmiş numunelerin değerlerine göre %20 kadar düşüş göstermiştir. MgO-spinel kompozitlerin artan ısıl şok sıcaklığı ile mukavemet ve elastik modülleri düşüş göstermiştir. Kompozitlerin ısıl şok uygulandıktan sonraki mukavemetleri saf MgO'e göre çok daha yüksektir. Şekil 2.15'de görüldüğü gibi iri spinel taneleri ile oluşmuş kompozitler, ince tanelerle oluşmuş kompozitlere göre ısıl şok hasarlarına karşı dirençleri çok daha iyidir. Isıl şok karakteristiklerinin geliştirilmesi için artan

spinel ilavesi ile ısıl şok direnci artar gibi genel bir görüş vardır. Ancak %30'un üzerinde spinel ilavesinde bir avantaj sağlanmadığı görülmüştür. 22µm tane boyutunda % 20 spinel ilaveli numunede, %30 spinel ilaveli numuneye göre ısıl şok dan sonra mukavemet değerinde azda olsa bir düşüş gözlemlenmiştir [24].



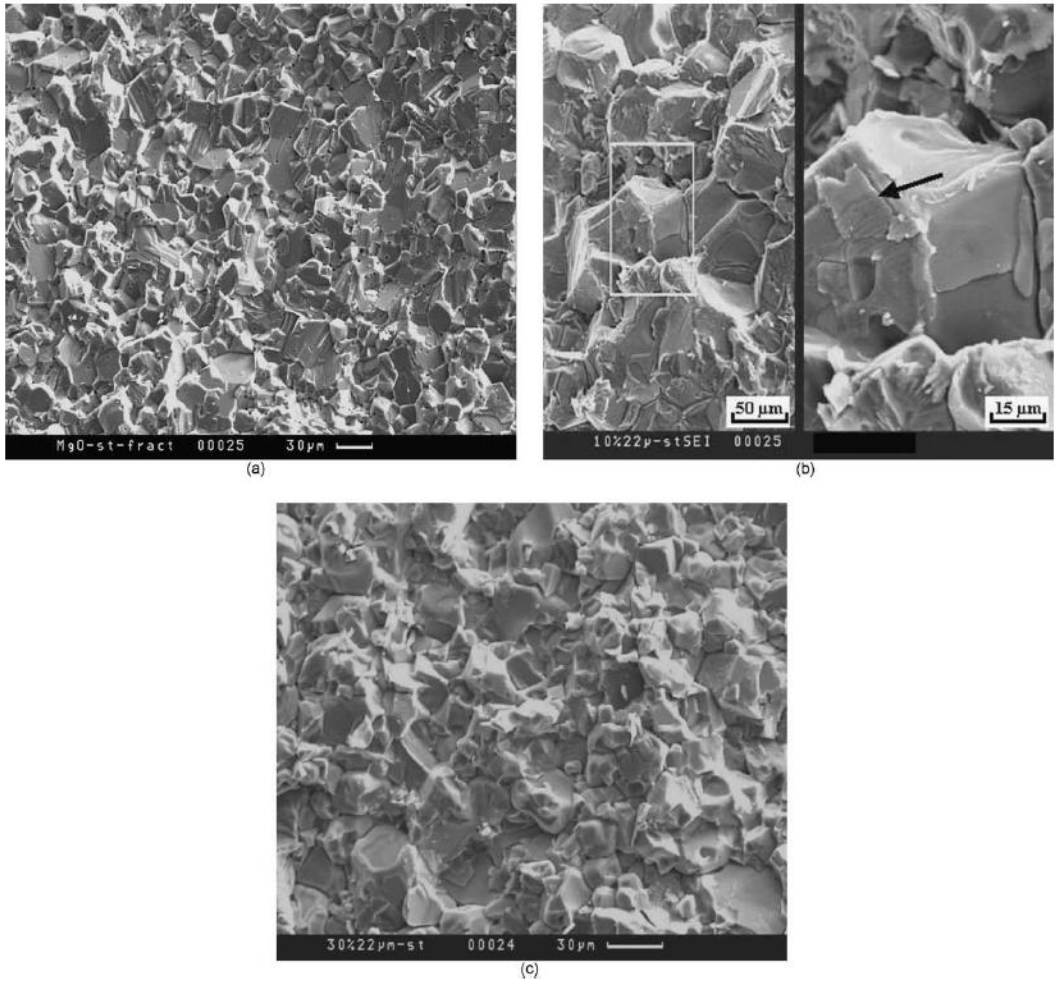
Şekil 2.14. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin elastik modüllerindeki değişim [24]



Şekil 2.15. Isıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri [24]

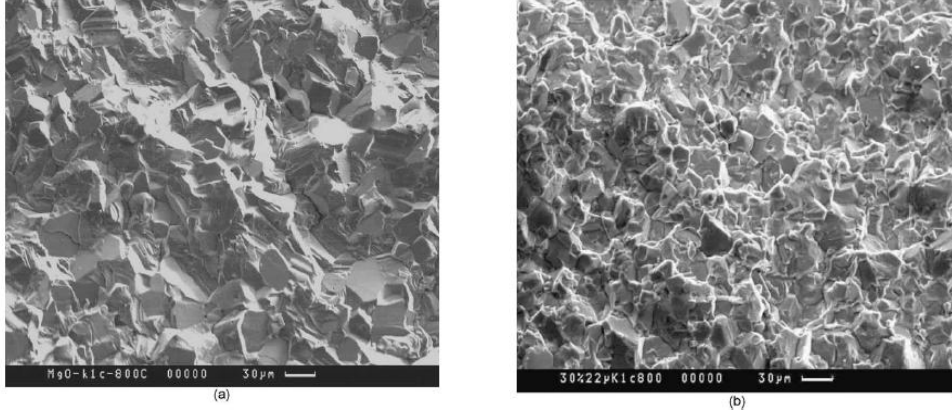
Aksel ve ark. [25] yaptığı diğer bir çalışmada 22µm tane boyutuna sahip spineller % 0-10-20 ve 30 miktarlarında saf MgO ilave edilerek magnezya spinel kompozitlerin ısıl şok öncesi ve sonrası kırılma davranışlarını incelemiştir [25].

Şekil 2.16a-c de mukavemet testinden sonra kırılma yüzeyleri görülmektedir. Sıcak presle hazırlanan saf MgO tane sınırlarında ve tane içinde ince ve küresel porlara sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.16a'da MgO'in kırılma yüzeylerinde önemli miktarda tane sınırları içinde kırılma ve çok az miktarda tane sınırları arasında kırılma gözlemlenmiştir. Şekil 2.16b de görüldüğü üzere %10 spinel ilaveli MgO spinel kompozitinde tane sınırlarındaki kırılmalar hala mevcut olup, tane sınırları arasında oluşan kırılma miktarında artış gözlemlenmiştir ve spinel tanelerinin MgO'in tane sınırlarında ve tane içinde düzenli bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Şekil 2.16c de %30 spinel içeren kompozitlerde tane sınırları arasında oluşan kırılma tipi çok daha baskın bir biçimde ortaya çıkmıştır [25].



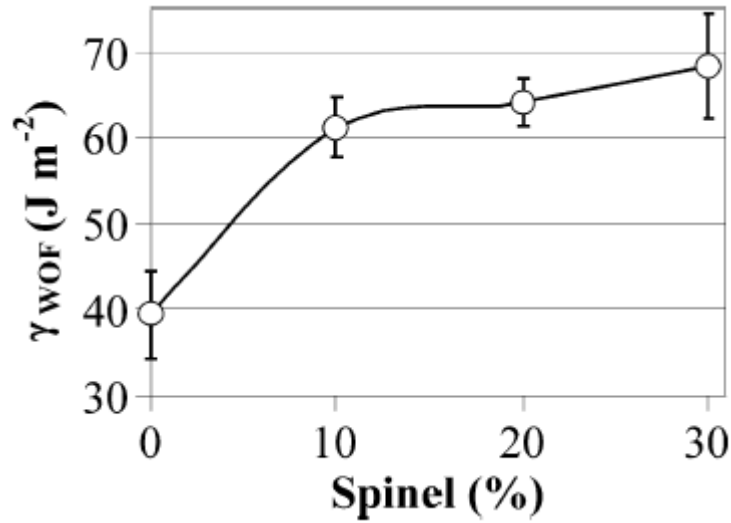
Şekil 2.16. Saf MgO (a), 22µm tane boyutuna sahip %10 (b) ve %30 (c) spinel ilaveli ve kompozitin ısı şok öncesi kırılma yüzeyi SEM mikroyapı görüntüleri [25].

Şekil 2.17a-b 800 °C de kompozitlere uygulanan ısı şok sonrası kırılma yüzeyleri görülmektedir. Saf MgO’te kritik sıcaklığın üzerinde tane içi kırılma mevcuttur. Isıl şok sonrası SEM görüntüsü, ısı şok öncesi SEM görüntüsü ile benzerdir. Şekil 2.17(b)’de ısı şok uygulandıktan sonra taneler arası kırılma görülmektedir. Artan spinel miktarıyla taneler arası kırılma miktarı artış gösterir [25].



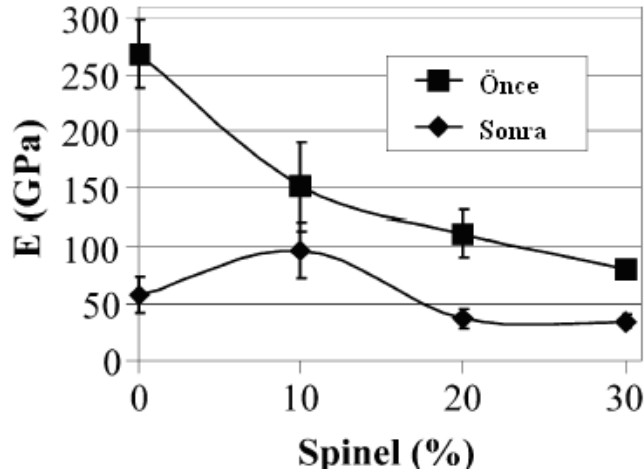
Şekil 2.17. Saf MgO (a), 22µm tane boyutuna sahip %30 (b) spinel ilaveli ve kompozitin ısı şok sonrası kırılma yüzeyi SEM mikroyapı görüntüleri [25]

Spinel miktarının artması ile tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik γ_{WOF} enerjisindeki artışın temel nedenidir. Şekil 2.18’de görüldüğü üzere spinel miktarı arttıkça kırılma için çok daha fazla enerji gerekmektedir [25].



Şekil 2.18. Spinel miktarına bağlı olarak γ_{WOF} değerlerindeki değişim [25]

Şekil 2.19’da MgO ve MgO-spinel kompozitlerin ısıl şok öncesi ve sonrası elastik modül değerleri görülmektedir. Saf MgO’in ısıl şok uygulandıktan sonra elastik modülünde, spinel ilaveli kompozitlere göre çok daha belirgin bir düşüş görülmüştür. Spinel miktarının artmasıyla ısıl şok öncesi ve sonrası elastik modül farkı azalmıştır [25].

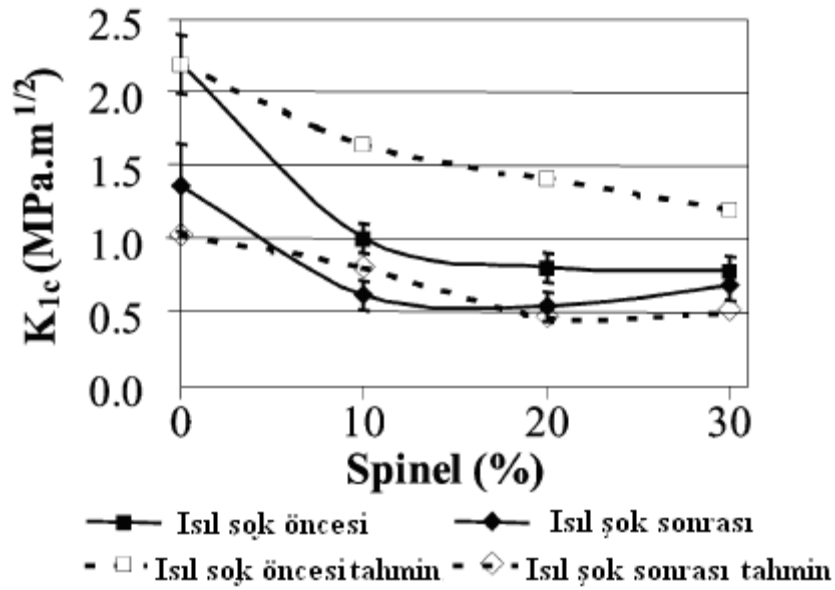


Şekil 2.19. Isıl şok öncesi ve sonrası spinel miktarına bağlı olarak elastik modül değerleri [25]

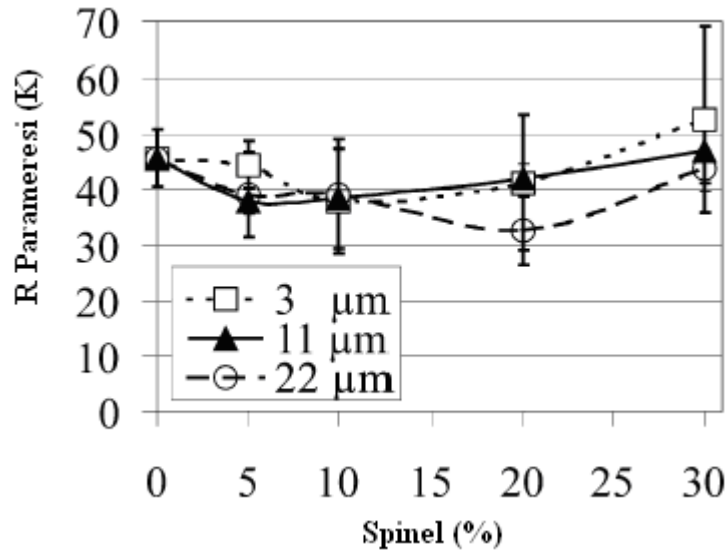
Şekil 2.20’de ısıl şok öncesi ve sonrası MgO ve MgO spinel kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri görülmektedir. Bütün kompozitlerde kırılma tokluğu ısıl şok öncesi ve sonrası düşüş göstermiştir. Bu düşüş elastik modülündeki düşüşle bağlantılıdır [25].

Aksel ve ark. [26] nin yaptığı bir başka çalışmada magnezya spinel kompozitlerin spinel miktarı ve tane boyutuna bağlı olarak ısıl şok parametrelerindeki (R , R'' , R''') değişimleri incelemiştir [26].

Başlangıçta 3 ve 11 μm tane boyutunda spinel içeren kompozitlerin R parametresi az bir düşüş gösterirken, en küçük R parametresi %10 ilaveli spinelde elde edilmektedir (Şekil 2.21). %10 spinel ilavesinden sonra R parametresinde azda olsa bir yükseliş gözlenmektedir. 22 μm spinel ilaveli kompozitlerde ise R parametresi, % 20 spinel ilavesine kadar düşüş göstermiş sonra spinel ilavesi arttıkça saf MgO’in değerine kadar artmıştır [26].



Şekil 2.20. Isıl şok öncesi ve sonrası MgO ve MgO spinel kompozitlerin kırılma tokluğu değerleri [25]

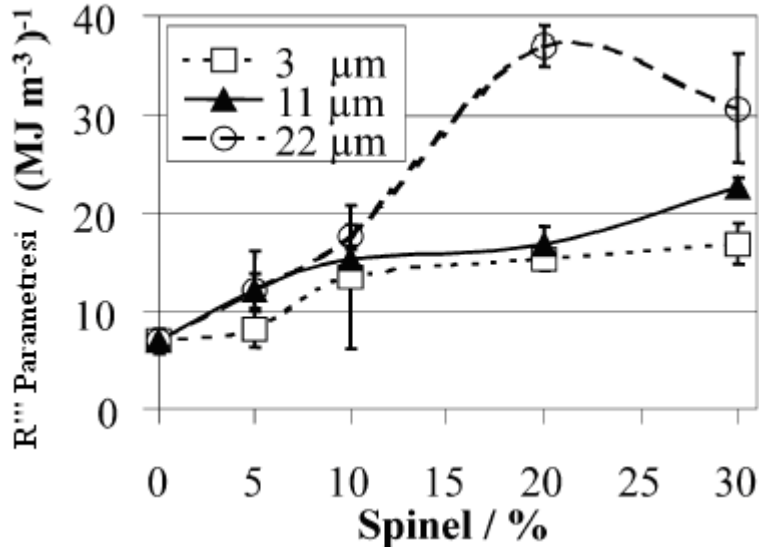


Şekil 2.21. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin R parametrelerindeki değişim [26]

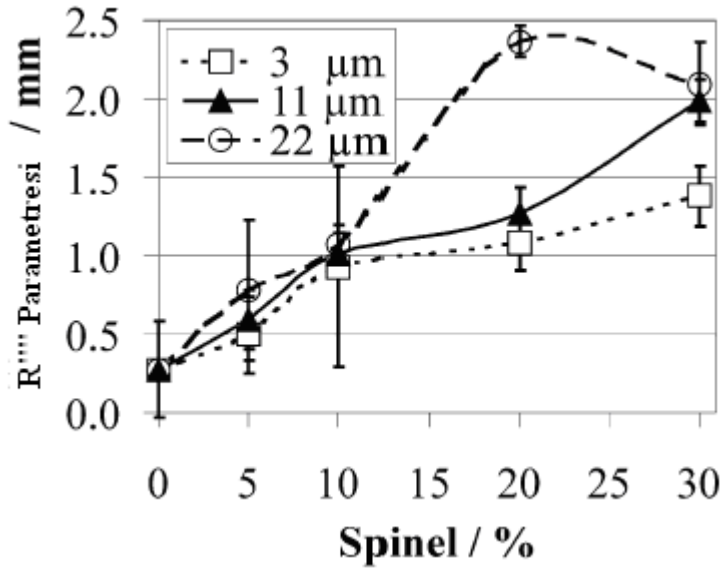
Şekil 2.22'de spinel boyutu arttıkça R''' parametresi değerinde de artma gözlenmektedir. Bu durumda, büyük spinel tanelerin ilavesi (22µm tane boyutuna sahip, %20 spinel katkılı) ile ısıl şok sonucu oluşacak hasar miktarının daha düşük olacağı tahmin edilmektedir [26].

Spinel miktarının artmasıyla R'''' parametresi artmıştır (Şekil 2.23). 11µm ilaveli spinel kompozitin R'''' parametresinin %20 spinel ilavesine kadar 3 µm ilaveli spinel kompozitle aynı değerde olduğu belirlenmiştir. 22µm spinel ilaveli

kompozitin R'''' parametresi %10 katkıli spinele kadar 3 ve 11 μm li kompozitlerle hemen hemen aynı değerlerdedir. Fakat %10 ilavesinden sonra diğer kompozitlere göre büyük bir artış göstermektedir. 22 μm tane boyutuna sahip, %20 spinel içeren kompozit en yüksek R'''' değerine sahip olup, ısıl şok direncinin saf MgO'e göre 5 kat daha yüksek olacağı beklenmektedir [26].



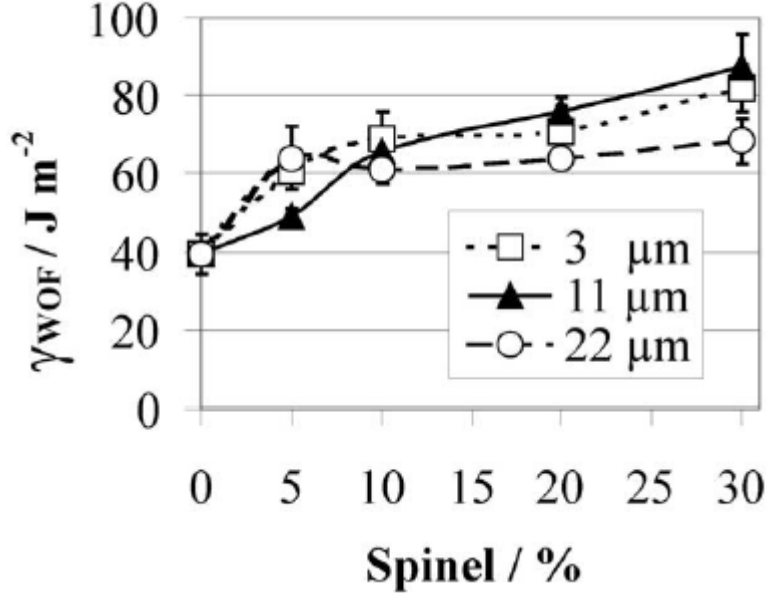
Şekil 2.22. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin R'''' parametrelerindeki değişim [26]



Şekil 2.23. Saf MgO ve MgO spinel kompozitlerin R'''' parametrelerindeki değişim [26]

Aksel ve ark. [27] nin yaptığı bir başka çalışmada magnezya spinel kompozitlerin spinel miktarı ve tane boyutuna bağlı olarak kırılma yüzey enerjisi ve iş enerjisi değişimlerini incelemişlerdir (Şekil 2.24, 2.25, 2.26) [27].

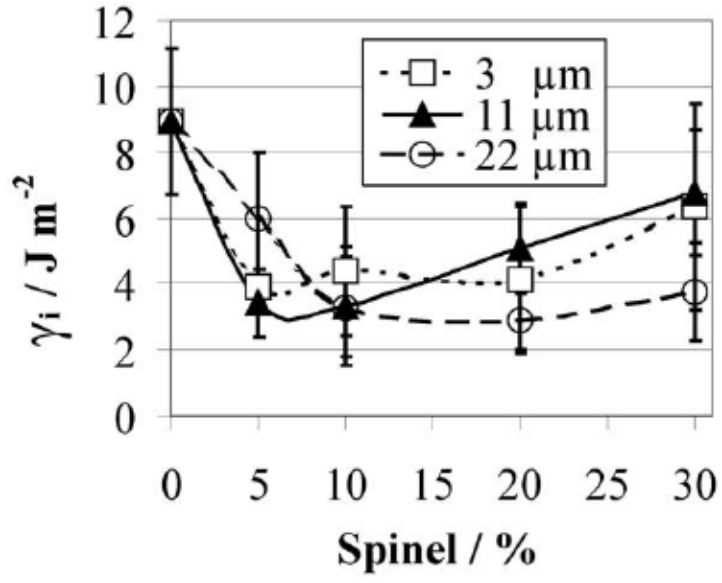
Magnezya spinel kompozitlerin tane boyutu ve miktarına bağı olarak kırılma için gerekli iş enerjisi değerleri Şekil 2.24 verilmiştir. % 30 spinel ilavesine kadar bütün tane boyutlarında γ_{WOF} değerinin yaklaşık 2 kat artış gösterdiği ve spinel miktarının, spinelin tane boyutundan çok daha etkili olduğu görülmektedir [27].



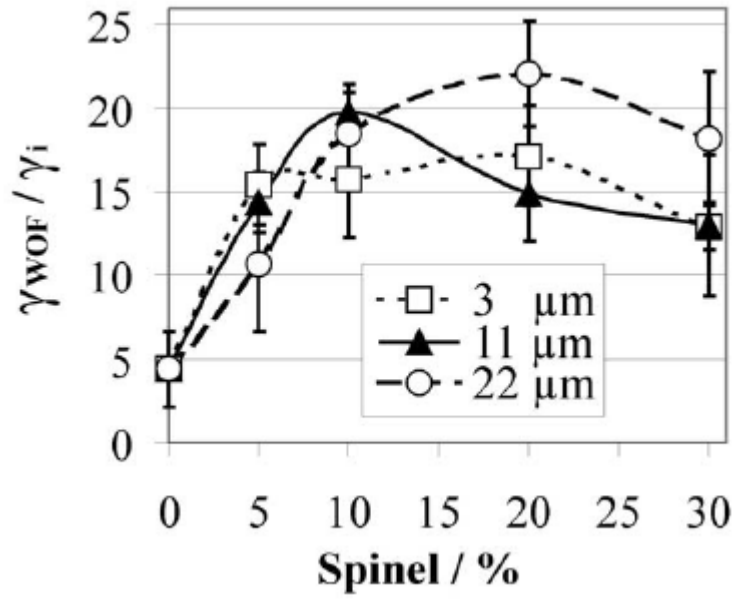
Şekil 2.24. Magnezya spinel kompozitlerin tane boyutu ve miktarına bağı olarak kırılma için gerekli iş enerjisi değerleri [27]

Spinel katkılı kompozitlerin kırılma yüzey enerjileri Şekil 2.25’de gösterilmiştir. Kırılma yüzey enerjisinin en düşük değeri %5-10 spinel ilavelerinde görülmekle birlikte %10 dan sonra artan spinel ilavesiyle kırılma yüzey enerjisi artış göstermektedir. Saf MgO daha düşük değerlere sahiptir. Tane boyutunun kırılma yüzey enerjisine olan etkisi kesin olarak açıklanamamıştır [27].

Şekil 2.26’da görüldüğü üzere γ_{WOF}/γ_i oranı yüksek değerlerdedir. 22 μm tane boyutuna sahip, %20 spinel ilaveli kompozitin diğer kompozitler arasında en yüksek γ_{WOF}/γ_i değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu oran çatlak ilerlemesine karşı direncin çok daha yüksek olacağını ve dolayısıyla 22 μm boyutunda ve %20 spinel içeren kompozitin MgO’e göre ısı şok direncinin yaklaşık 5 kat daha fazla olacağını tespit etmişlerdir [27].



Şekil 2.25. Magnezya spinel kompozitlerin tane boyutu ve miktarına bağlı olarak kırılma yüzey enerjisi değerleri [27]



Şekil 2.26. Magnezya spinel kompozitlerin tane boyutu ve miktarına bağlı olarak γ_{wof}/γ_i [27]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Hammaddelerden KM Extra magnezit sinteri ve totanın Kümaş'dan, fused ve sinter spinel ise Motim firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hammaddelere X ışınları floresans (XRF) cihazı ile elementel kimyasal analizleri gerçekleştirilmiş ve sonucunda hesaplanarak oksitlere dönüştürülmüştür.

3.2. Üretim Süreci

3.2.1. Harman hazırlama

Hazırlanan reçeteler fused spinel için Çizelge 3.2'de, sinter spinel için Çizelge 3.3'de verilmiştir. Bu reçetelere uygun olarak 25 kg harman oluşturacak şekilde hammaddeler tartılıp karıştırma işlemi için mikserlere beslemeye hazır hale getirilmiştir.

3.2.2. Karıştırma

Reçetelere uygun olarak hazırlanan harmanlardan öncelikle iri tane boyutundaki hammaddeler (-4+1 mm, -1+0 mm, -1+3 mm) mikserin içerisine beslenmiştir. İri taneler beslendikten sonra %1,5 totanın ilave edilerek 5 dak. karıştırıldıktan sonra pudra malzeme sisteme ilave edilerek 5 dak. daha karıştırılmıştır. Hazırlanan harmanlar 4 kg'lık 6 adet torbaya konularak presleme için hazır hale getirilmiştir.

3.2.3. Şekillendirme

Hazırlanan 4 kg'lık harmanlar kalıp içerisine doldurulmuş ve kalıp içerisindeki harmana 3+1 darbeli baskı uygulanarak tuğlalar şekillendirilir. 3+1 baskı süresince pres tarafından tuğlaya 1. baskıda 30 bar, 2. baskıda 60 bar, 3.

baskıda 90 bar ve son baskıda ise 265 bar basınç uygulanır. Şekillendirilen tuğlaların boyutları 200x198x74 mm'dir. Tuğlalar çelik peletlere istiflenir ve tünel fırın arabalarına yüklemeye hazır hale getirilir.

Çizelge 3.1. Fused spinel kullanılarak hazırlanan reçeteler

Reçeteler	KM Extra -4+1 mm	KM Extra -1+0 mm	KM Extra Pudra	Fused Spinel
F1	45	20	35	0
F2	43	20	35	2
F3	41	20	35	4
F4	39	20	35	6
F5	37	20	35	8
F6	35	20	35	10
F7	33	20	35	12
F8	31	20	35	14
F9	29	20	35	16
F10	27	20	35	18
F11	25	20	35	20

Çizelge 3.2. Sinter spinel kullanılarak hazırlanan reçeteler

Reçeteler	KM Extra -4+1mm	KM Extra -1+0 mm	KM Extra Pudra	Sinter Spinel
S1	45	20	35	0
S2	43	20	35	2
S3	41	20	35	4
S4	39	20	35	6
S5	37	20	35	8
S6	35	20	35	10
S7	33	20	35	12
S8	31	20	35	14
S9	29	20	35	16
S10	27	20	35	18
S11	25	20	35	20

3.2.4. Kurutma

Kurutma işlemi iki ayrı evrede gerçekleştirilir. Birincisi oda sıcaklığında açık ortamda 3 gün süre ile bekletilerek ikincisi ise 130 °C giriş, 96 °C çıkış sıcaklığına sahip tünel fırının kurutma kısmında yapılmıştır. Bu kısım 29 metre uzunluğunda olup 11 araba kapasitelidir.

3.2.5 Pişirme

Tuğlaların pişirme işlemi 86 metre uzunluğunda ve 54 araba kapasiteli tünel fırında gerçekleştirilir. Fırında toplam 6 bölge vardır. Tünel fırında girişte 1 arabalık bekleme odası vardır. Bu ortamın sıcaklığı 40-50 °C'dir. Bu ortamdan sonra giriş yerinde ki sıcaklık 400 °C civarındadır. Pişirme bölgesi 1750 °C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir fakat pişirimler 1625 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tünel fırının çıkış sıcaklığı 300 °C civarındadır.

3.3. Tuğlalara Uygulanan Testler ve Analizler

Refrakter fırın astarlarını amacına uygun olarak seçebilmek, kullanılacak malzemenin özelliklerini, malzeme kullanım anında uğradığı değişimlere karşı ne yapılması gerektiğini en iyi şekilde bilmekte mümkündür. Bu nedenle malzemeler üretildikten sonra kullanım ortamına uygun durumlarda test edilmesi gerekmektedir. Malzemelerin özelliklerinin tespiti standartlaştırılan muayene metotları ile yapılır [28].

3.3.1. Su emme, porozite ve yoğunluk

Refrakter malzemenin yapısı yakından incelenirse bu yapının çeşitli tanecikler ile bu tanecikler arasındaki bağlar ve boşluklardan oluşmuş olduğu görülür. Tanecikler refrakterin genel karakterini, bağlar sıcakta ve soğukta bir çok özellikleri, boşluklar ise tuğlanın yoğunlunu ve porozitesini verir. Bu porların açık

veya kapalı, az veya çok olması tuğlanın cüruf atağı, ısı iletimi, gaz geçirgenliği ve hatta mekanik mukavemetine etki eder [28].

Tuğlanın değişik köşelerinden minimum 150 gramlık iki numune alınır. Numuneler sıra ile tartılarak değerleri W1 olarak kayıt edilir. Numuneler desikatöre yerleştirilir ve vakum pompası çalıştırılır. Manometredeki basınç göstergesi eşitlendikten sonra pompa 10 dakika daha çalıştırılır. Desikatöre dışarıdan hava almayacak ve numuneler tamamen su altında kalacak şekilde su ilave edilir ve pompa 10 dakika daha çalıştırdıktan sonra pompa kapatılır. Desikatörün hava vanasını yavaşça açılır ve hava çıkışı bittikten sonra desikatör tamamen açılır. Numuneler içi su dolu bir kaba alınır ve su içinde askılı tartımla tartılarak, W2 değeri kayıt edilir. Daha sonra numuneler kuru bir bezin üstüne alınır ve kurularak tekrar tartılır ve elde edilen değer W3 olarak kayıt edilir.

Bu tartım değerleri kullanılarak numunenin su emme, görünür porozite ve hacim ağırlık değerleri Eşitlik 3.4, 5 ve 6'daki formüller yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Görünür Porozite (\%)} = [(W3-W1)/(W3-W2)] \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Yoğunluk} = W1/(W3-W2) \quad (3.5)$$

$$\text{Su emme (\%)} = [(W3-W1)/W1] \times 100 \quad (3.6)$$

W1: Pişme sonrası kuru ağırlık

W2: Su içindeki askıdaki ağırlık

W3: Su emmeden sonraki ağırlık

3.3.2 Soğukta basma mukavemeti testi

Soğukta basma mukavemeti, malzemenin direncinin ölçüsüdür. Oda sıcaklığında uygulanmaktadır [28].

Soğukta basma mukavemeti testi için $60 \pm 0,5$ mm'lik küp şeklinde tuğla parçası kesilerek hazırlanan numune cihazın basınç merkezine koyularak, basınç aparatı tuğla üzerine indirilir ve basınç uygulanır. Numune kırıldığı an basınç göstergeden okunur ve kayıt edilir. Göstergede okunan basınç değerleri Eşitlik

3.1'de yerine konularak soğukta basma mukavemeti kg/cm^2 cinsinden elde edilmiştir.

$$\sigma_{\text{SBM}} = \frac{P_{\text{max}}}{F_o} \quad (3.1)$$

Burada;

$$\sigma_{\text{SBM}} = P_{\text{max}}$$

σ_{SBM} : Soğukta basma mukavemeti (kg/cm^2)

P_{max} : Kırılma anındaki pres basıncı (kg)

F_o : Numunenin basınç uygulanan yüzey kesit alanı (cm^2)

3.3.3. Isıl şok testi

Tuğlaların kırılmaksızın, parçalanmaksızın ve tanelerine ayrılmaksızın sıcaklık değişimlerine karşı koyabilme özelliklerine ısıl şok direnci denir. Tuğla içinde farklı ısıl genişleme gösteren tabakaların bulunması ve tuğlada sıcaklık gradienti oluşması. Isıl şok direncini düşüren sebepler arasındadır [29].

114x64x64 \pm 1 mm boyutlarında numuneler hazırlanır ve 100 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 'lik etüvde kurutulur. Hazırlanan numuneler 950 $^{\circ}\text{C}$ fırın sıcaklığında 45 dakika fırında tutulur sonrasında fırından çıkarılan numunenin orijinal yüzeyine 5 dakika ve 2 atmosfer basınçta hava verilir. Daha sonra numune destekler üzerine konularak 2 kg/cm^2 şeklinde kuvvet uygulanır ve bu işlem 1 ısıl şok direnci değeri olarak kaydedilir. Kırılan numunede kayıt edilen en son değer tuğlanın ısıl şoka dayanım değerini verir.

3.3.4. Isıl genişleme testi

Tümüyle fiziksel olan ve sıcaklığın ortadan kalkmasıyla kaybolan bu özellik, refrakter malzemenin türüne ve sıcaklığa bağlıdır. Fırın içine örümde bırakılan boşluklar ısıl genişlemeye göre hesaplanır. Bu nedenle refrakter malzemelerin ısıl genişmesi önceden bilinmelidir [29].

Tuğla numunesi 10 mm çapında, 50 mm boyunda hazırlanır ve dilatometre cihazının numune kabineine yerleştirilir. Test sonrasında cihazdan grafik çıktısı

alınır ve sıcaklık eğrisinin 100 °C'yi kestiği noktadan paralel bir doğru çizilir. Paralel doğrunun genleşme eğrisini kestiği nokta bulunup, bu noktadan dik bir çizgi çizilir. Her 100 °C de bir paralel doğru çizilerek bu doğruların genleşme eğrisini kestiği noktalar işaretlenir ve bu noktaların dik çizgiye olan uzaklıkları “mm” cinsinden ölçülerek kayıt edilir. Eşitlik 3.2 kullanılarak genleşme yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{ Genleşme} = \left[\frac{\text{Numunenin genleşmesi} + \text{Al}_2\text{O}_3}{50000} \right] \times 100 \quad 3.2$$

3.3.5. Sıcakta kırılma mukavemeti testi

Her tuğla kenarından içeri doğru 145x25x25 boyutlarında numune kesilerek hazırlanır ve 110 °C'lik etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Numunelerin eni, boyu ve yüksekliği kumpasla ölçülür. Numuneler test için Netzch Marka sıcakta kırılma mukavemeti test cihazına yerleştirilir ve cihazın 1400 °C sabit sıcaklığa gelmesi beklenir. Daha sonra numuneler üzerine yük uygulanır ve cihaz üzerindeki yük sıkalasında kırılma yükü okunur. Milimetrik kağıttaki grafiğin başlangıç noktası ile kırılma noktası arasındaki mesafe ölçülerek, eğilme miktarı not edilir. Bulunan değerler kullanılarak; sıcakta mukavemet değeri (3.3) nolu denklemden hesaplanır.

$$R = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times d^2} \quad (3.3)$$

F: Kırılma kuvveti

B: numunenin eni (cm)

d: numunenin yüksekliği (cm)

L: Numunenin boyu (cm)

3.3.6. Üç Nokta Eğme Mukavemeti

Standart testler dahilinde mukavemet değerleri (σ) Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenir. Yapılan testler 6 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınmıştır. Testlerde 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN' luk yük hücresi kullanılmıştır. Numuneler kırıldıktan sonra, kırık yüzey yakınından genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülür.

3- nokta eğme testi ile mukavemet Eşitlik 3.4 kullanılarak belirlenmektedir:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P.L}{W.D^2} \quad (3.4)$$

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

3.3.7. Elastik modül

Standart testler dahilinde elastik modülü (E) Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. Yapılan testler 6 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınır. Testlerde 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN' luk yük hücresi kullanılır. Numuneler kırıldıktan sonra, kırık yüzey yakınından genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür.

3- nokta eğme testi ile elastik modülü Eşitlik 3.5 kullanılarak belirlenmektedir:

$$E_m = \frac{P \times L^3}{4.W.D^3} .m \quad (3.5)$$

- P : Kırılma yükü (N)
L : Destekler arası mesafe (m)
W : Numunenin genişliği (m)
D : Numunenin kalınlığı (m)
m : Gerilme-deformasyon ($\sigma - E$) eğrisi eğimi (N/m)

3.3.8. Kırılma tokluğu

Kırılma tokluğu malzemenin kırılmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür [15]. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile hesaplanır. Malzeme üzerine 700 μ m kalınlıktaki elmas disk ile malzeme kalınlığının yaklaşık %25'i derinliğinde çentik açılmıştır. Ölçümler Instron 5581 mekanik cihazında, 0.5 mm/dk'lık yükleme hızı ile ve 2 kN' luk yük hücresi ile

gerçekleştirilir. Çentik derinliği Olympus BX60M marka optik mikroskopla 50x büyütmede ölçülür.

Kırılma tokluğu değerleri Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$K_{1C} = \frac{3.P.L.\sqrt{c}}{2.W.D^2} \cdot Y \quad (3.6)$$

$$Y = A_0 + A_1(c/D) + A_2(c/D)^2 + A_3(c/D)^3 + A_4(c/D)^4 \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} L/D \sim 8 \text{ için} \quad A_0 = +1.96, A_1 = -2.75, A_2 = +13.66, A_3 = -23.98, \\ A_4 = +25.22 \end{aligned} \quad (3.8)$$

- P : Kırılma yükü (N)
L : Destekler arası mesafe (m)
W : Numunenin genişliği (m)
D : Numunenin kalınlığı (m)
c : Çentik derinliği (m)
Y : Geometriye bağlı sabit

3.3.9. Kırılma yüzey enerjisi

Kırılma Yüzey Enerjisi (γ_i) malzemede çatlakların ilerlemesini başlatmak için gerekli olan, birim alan başına düşen enerji miktarıdır [25]. Kırılma yüzey enerjisi, çatlakların başlaması için gerekli enerji olarak da tanımlanır. Eşitlik 3.10.'de de görüldüğü üzere bir çok faktör kırılma yüzey enerjisini etkileyebilir [15].

$$\gamma_i = \eta\gamma_0 + \gamma_p + \gamma_u \quad (3.9)$$

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

Eşitlik 4.4'de kırılma yüzey enerjisinin hesaplandığı formül görülmektedir.

$$K_{Ic} = (2\gamma_i E)^{1/2} \quad (3.10)$$

K_{Ic} : Kırılma Tokluğu

E : Elastik Modülü

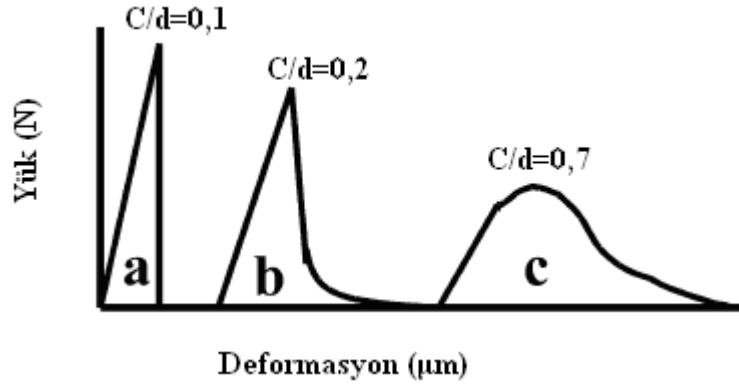
γ_i tane boyutu ve saflığa büyük oranda bağlıyken, sıcaklık ve poroziteye daha az bağlıdır. Seramiklerin yüzeyinde bulunan hatalar düşük yüzey enerjisi değeri ile ($\sim\gamma_0$) ilk tane veya tane sınırı boyunca kolaylıkla ilerlerken, daha fazla ilerleyebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Örneğin alümina için γ_i ve γ_{WOF} değerleri birbirine benzerdir. Cam-benzeri kırılmaya uğrayan malzemelerde çatlak başlangıcı çatlak ilerlemesinden çok daha zordur ($\gamma_i > \gamma_{WOF}$) çünkü yüzeyde çok sayıda çatlak kaynağı bulunur. Bu nedenle çok sayıda çatlak kaynağı içeren bir malzeme daha az sayıda çatlak kaynağı içeren malzemeye göre ani kırılmaya karşı daha dirençlidir. Diğer taraftan grafit gibi çok sayıda malzeme içinde çatlak kaynağı içeren malzemelerin çatlak ilerlemesine karşı direnci çatlak başlangıcına karşı direncinden büyüktür ($\gamma_i < \gamma_{WOF}$) [15].

3.3.10. 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 enerjisi çentik derinliğine bağlıdır (Şekil 3.1). Yeterli çentik derinliği olduğunda, depolanan toplam enerji, malzemeyi kırmak için gerekli olan yüzey enerjisine göre daha küçük olur. Çentik derinliği arttıkça γ_{WOF} ve çatlak hızı azalır. Küçük çentik oranlarında çatlak ilerlemesi hızlı olur. Hızlı ilerleyen çatlaklar yavaş ilerleyenlere göre daha fazla enerji sönümler [15].

İş enerjisi yüksek ise, malzemenin tamamının kırılması için gerekli enerji miktarı fazla olup, yüksek γ_{WOF} değerleri malzemenin servis ömrünün yüksek olacağına bir göstergesidir [25].

Eşitlik 3.11 kullanılarak γ_{WOF} değeri belirlenmektedir:



Şekil 3.1 Çentik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı [27]

$$\gamma_{wof} = \frac{U}{2.W.(D-c)} \quad (3.11)$$

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

W: Numunenin genişliği (m)

D: Numunenin kalınlığı (m)

c: Çentik Boyu (m)

3.3.11. γ_{wof} / γ Oranları

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{wof}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir [26].

Bu çalışmada test edilen refrakter malzemelerin Hasselman ısıl şok parametreleri hesaplanırken kullanılan elastik modülü, ısıl genişleme katsayısı ve poisson oranı değerleri ve ayrıca manyezit spinel refrakterin poisson oranı ve ısıl genişleme katsayılarının hesaplanması için kullanılan formüller aşağıda sırasıyla Çizelge 3.4 ile Eşitlik 3.12 ve 3.13’de belirtilmiştir.

Çizelge 3.4 Malzemelerin Elastik Modülü (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) değerleri

Malzeme	E (GPa)	$\alpha \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	ν
MgO	210,3	13,6	0,29
Spinel	237,8	8,4	0,294

$$\nu_c = \nu_1 V_1 + \nu_2 V_2 + \nu_3 V_3 + \dots \quad (3.12)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2 + \alpha_3 V_3 E_3 + \dots}{V_1 E_1 + V_2 E_2 + V_3 E_3 + \dots} \quad (3.13)$$

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

V = Kullanılan katkı malzemelerinin hacimsel kesiri

E = Elastik Modülü (Pa)

3.3.12. R Parametresi ve hesaplanması

R parametresi çatlak başlangıç zorluğunu tanımlar. Bu parametreler ile elde edilen ısıl şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin ısıl şok davranışları değerlendirilmektedir [26].

R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir [29]. Eşitlik 3.16'da değerler yerine konularak hesaplanır.

$$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu_c)}{E \alpha_c} \quad (3.14)$$

σ_f = Kompozitin Mukavemeti

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

3.3.13. R''' Parametresi ve hesaplanması

R''' parametresi çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. R''' değerlerinin yüksek olması malzemenin ısıl şok direncindeki artışı göstermektedir [29]. Eşitlik 3.17'de değerler yerine konularak hesaplanır.

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1 - \nu_c)} \quad (3.15)$$

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Kompozitin Mukavemeti (Pa)

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

3.3.14. R^{''''} parametresi ve hesaplanması

R^{''''} parametresi oluşabilecek birim çatlak uzunluğunun ilerleme zorluğunu ölçmekte kullanılır ve ısıl şoklardan dolayı çatlakların ilerlemesiyle oluşabilecek ekstra hasar ve mukavemet kaybı hakkında bilgi vermektedir. Başka bir ifadeyle; R^{''''} parametresi, malzeme ısıl şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve ısıl streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır [29]. R^{''''} parametresi Eşitlik 3.16'da değerler yerine kullanılarak hesaplanır.

$$R^{''''} = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1-\nu_c)} \quad (3.16)$$

γ_{WOF} = İş Enerjisi (J.m⁻²)

E = Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Mukavemet (Pa)

ν = Poisson Oranı (Birimsiz)

3.3.15. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kırılma yüzeylerinin topografyası üzerinde çalışmalar yapmak için ideal bir tekniktir.

Sinterlenmiş numuneler elmas disk (Metacome) ile kalıp boyutlarına uygun olacak şekilde kesilmiştir. Numuneler kalıp içine yerleştirildikten sonra 3 dakika süreyle karıştırılmış olan 20 ml polyester reçine, 1 ml hızlandırıcı ve 1 ml sertleştirici karışımı kalıp içine doldurulmuştur. Reçinenin efektif olarak sertleşmesi için 1 gece bekletilmiştir. SEM ve EDX incelemeleri için kaba metal diskte yüzey kaldırma işleminden sonra 40 µm' lik polimer diskte kaba parlatma uygulanmıştır (~1 dakika). Daha sonra 6 µm (~5 dakika), 3 µm (~5 dakika) ve 1 µm (~3 dakika) boyutlu elmas süspansiyonlarla ince parlatma uygulanmıştır. Mikroyapı, mikroçatlaklar ve faz dağılımının incelenmesi için hazırlanan numunelere ısıl dağlama uygulanmıştır.

Sertleşmiş reçine içinde bulunan numuneler yaklaşık olarak 100°C' de kurutucuda bir saat kadar bekletildikten sonra, sivri uçlu bir metal yardımıyla

yumuşayan reçine içinden çıkarılmış ve numune yüzeyleri iyice temizlenmiştir. Numunelerin ısıtma işlemleri 1450°C’ de 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıtma soğutma hızı oranları 10°C/dk olarak ayarlanmıştır.

Bu çalışmada kırık ve parlatılan yüzeyler 30 saniye süreyle kaplandıktan sonra SEM (ZEISS EVO 50 EP) 20kV hızlandırma voltajı ve 10-20mm aralığında çalışma mesafesinde numunelerin mikroyapıları incelenmiştir.

İkincil elektron görüntüleri (SEI), topografik görüntüler, boyut ve biçimsel incelemeler için kullanılırken, geri saçılımlı elektron görüntüleri ise (BEI), atomik kontrast sağlaması sebebiyle ikincil fazların ve bunların dağılımlarının incelenmesinde kullanılmıştır.

SEM araştırmaları elemental analiz sağlayan enerji saçılımlı X-ışınları (EDX) analizleri ve haritalama analizleri ile de desteklenmiştir.

3.3.16. X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi

Hammaddeler ve sinterlenmiş numuneler halkalı öğütücüde 5 dakika süreyle öğütülerek, malzemenin tamamının 63 µm’nin altına geçmesi sağlanmıştır. XRD analizleri (Rigaku RINT2000). Cu K_α radyasyonu ile 10-80° 2 teta aralığında 2°/dk’lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Hammadde Karakterizasyonu

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Hammaddelerden KM Extra magnezit sinteri ve totanin Kümaş’dan, fused ve sinter spinel ise Motim firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan elemental kimyasal analizleri sonucunda hesaplanan oksit miktarları

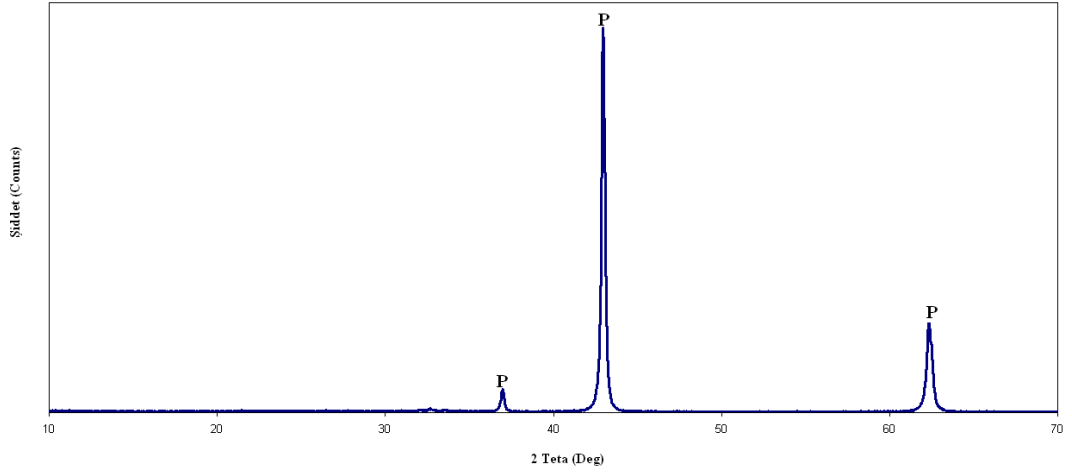
Ürünler	Oksit Miktarı (%)						
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Ateş Zaiyatı
KM Extra Sinter Manyezit	95,67	0,15	1,29	2,2	0,56	-	0,22
Fused Spinel	33,45	64,11	0,49	0,42	1,23	0,16	0,03
Sinter Spinel	34,75	63,8	0,17	0,31	0,77	0,06	0,18

Çalışmalarda kullanılan ve matris fazını oluşturan KM-Extra sinter manyezit %95 saflıktadır. XRF sonuçları refrakterlik derecesini negatif yönde etkileyen alkali oksitlerin KM-extrada bulunmadığını göstermiştir.

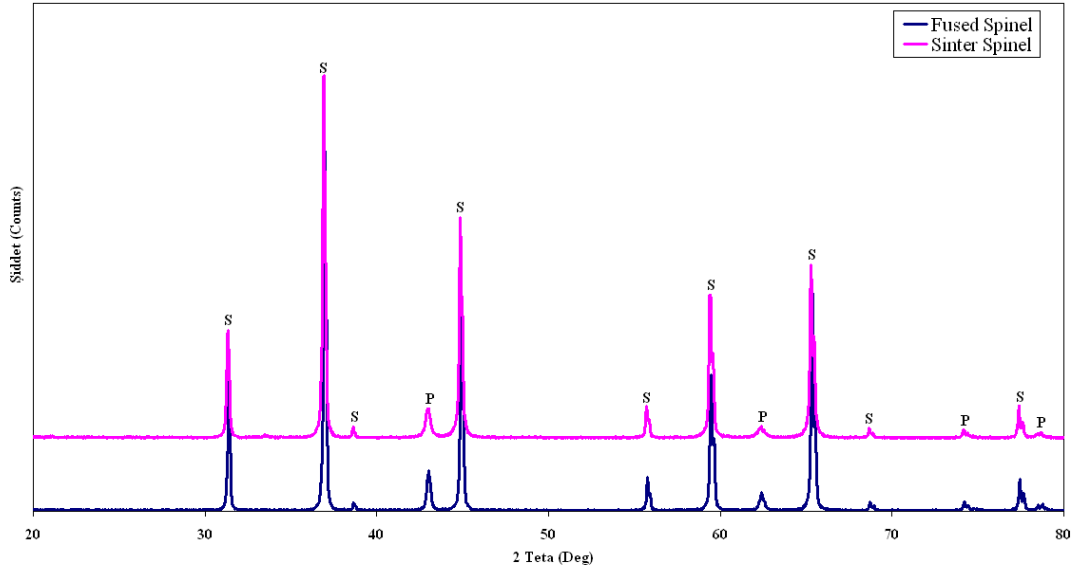
Fused ve sinter spinel ilave edilmeyen refrakter tuğlaya yapılan XRD analizi Şekil 4.1’de görülmektedir. XRD analizi sonucunda sadece periklas fazı tespit edilmiş, herhangi bir yabancı faza rastlanmamıştır.

Çalışmada kullanılan fused ve sinter spinelin XRF ile yapılan kimyasal analizleri Çizelge 4.1’de ve XRD analizi sonuçları Şekil 4.2’de görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda fused spinelin refrakterliği düşürecek oksitlerden Na₂O oranı sinter spinelle kıyaslandığında daha yüksektir.

Her iki spinel tipine de uygulanan XRD analizinde (Şekil 4.2) spinel ve safsızlık olarak fazlardan periklas fazı ve tespit edilmiştir.

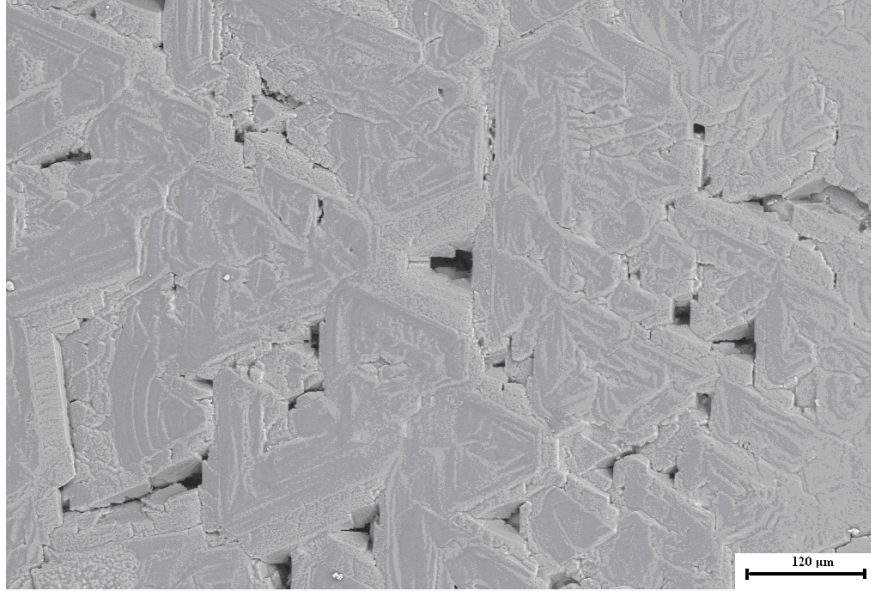


Şekil 4.1. Sadece Magnezit kullanılarak hazırlanan refrakterin XRD analizi sonucu

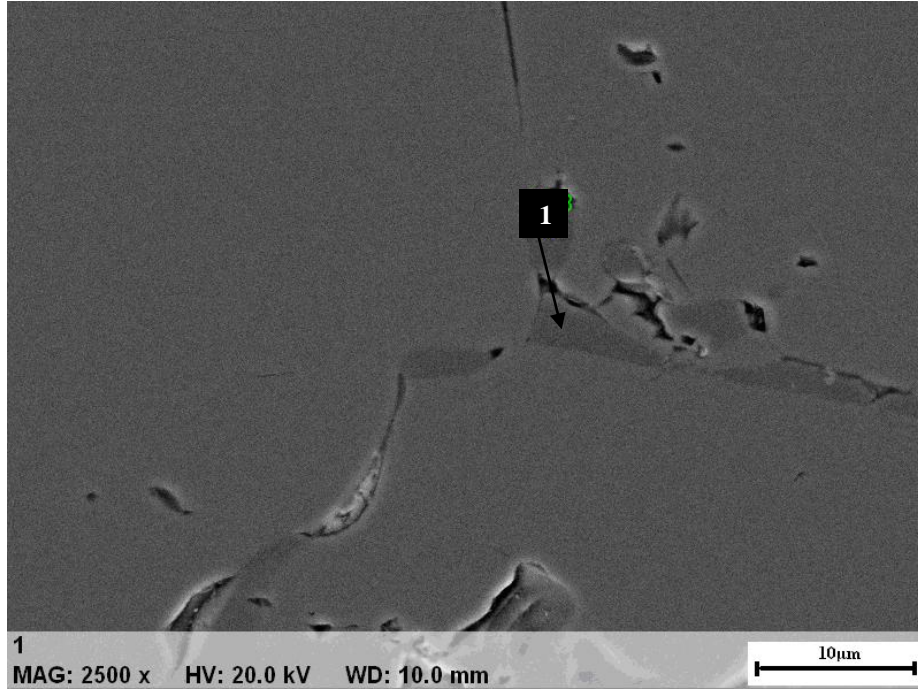


Şekil 4.2. Fused ve sinter spinele ait XRD grafiği (S: spinel, P: periklas(MgO))

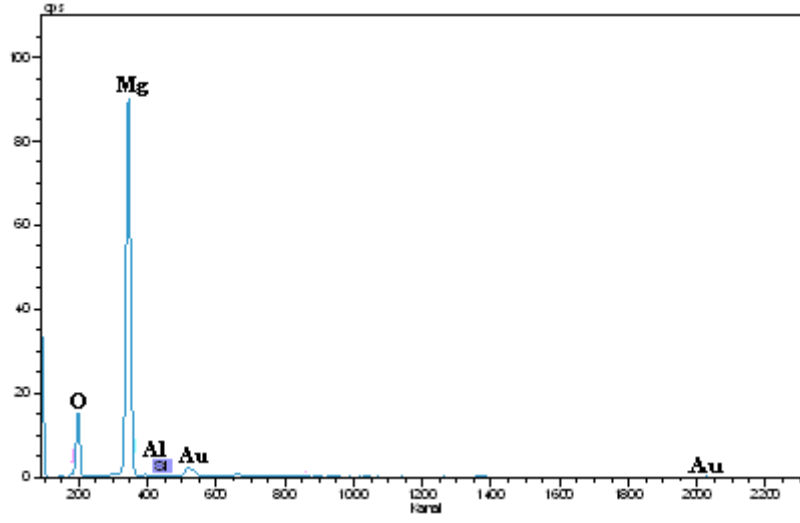
Fused spinel hammaddesine ait SEM mikroyapı incelemeleri Şekil 4.3 ve 4.4'de görülmektedir. Numune hazırlama sırasında oluşan tane çıkmaları görülmektedir. XRD analizi sonucu çıkan periklas fazını tespit etmek için açık gri bölgelere EDX analizi yapıldığında Şekil 4.5 ve Çizelge 4.2 de periklas fazının varlığı kesin olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 Fused spinelin mikroyapısı



Şekil 4.4 Fused spinelin mikroyapısı

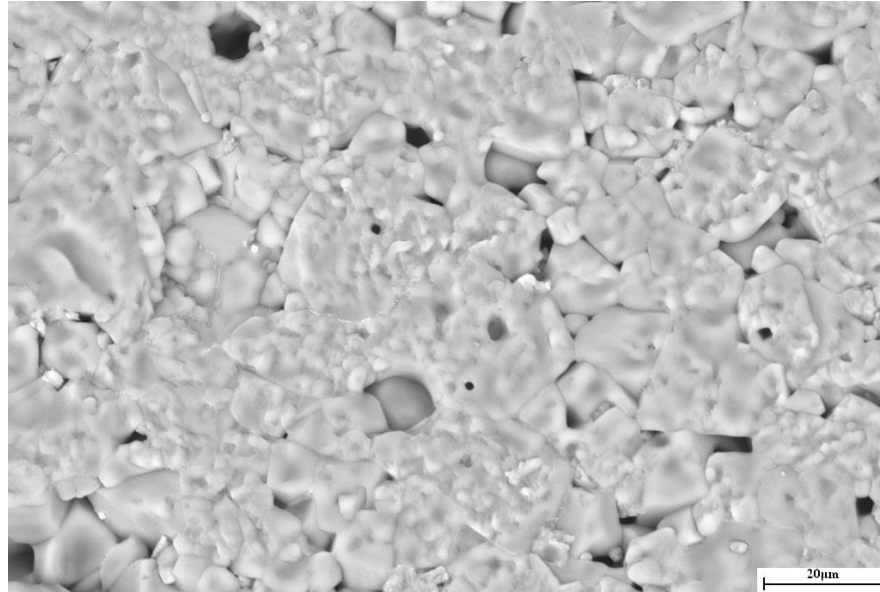


Şekil 4.5. Fused spinel hammaddesinin 1 nolu noktaya ait EDX spektrumu

Çizelge 4.2. Fused spinele ait 1 nolu bölgenin EDX analizi

Element	Atom (%)	Bileşik	Oksit(%)
Mg	97,71	MgO	96,97
Al	1,59	Al ₂ O ₃	1,99
Si	0,7	SiO ₂	1,04

Sinter spinele ait SEM görüntüsü Şekil 4.6’da görülmektedir. Her iki görüntü karşılaştırıldığında fused spinelin tane çapının ortalama 100µm, sinter spinelin tane çapının ortalama 15 µm olduğu tespit edilmiştir.



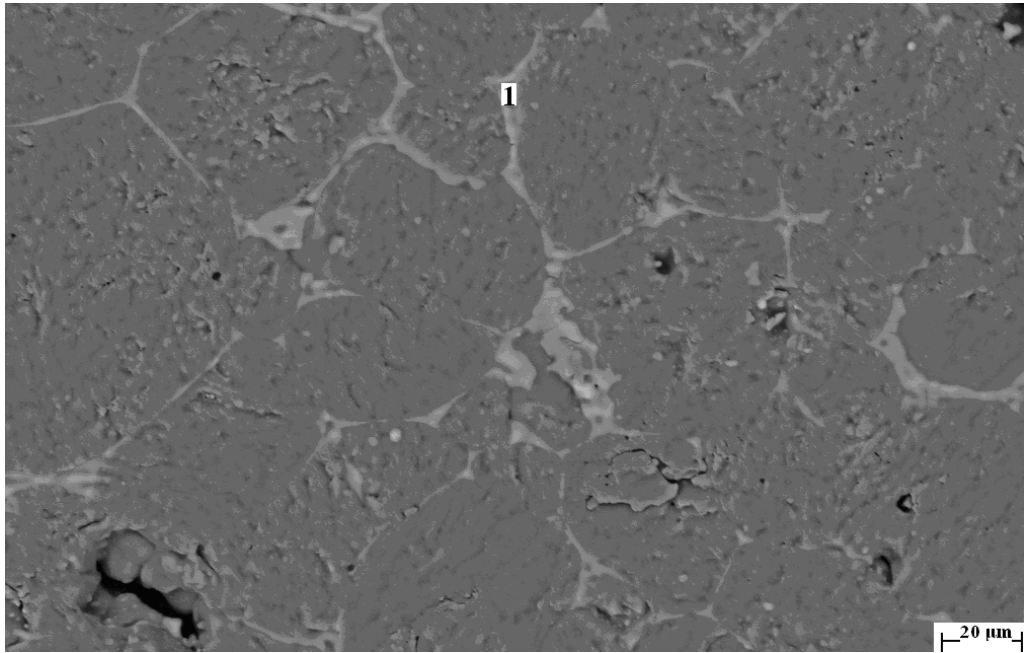
Şekil 4.6. Sinter spinele ait SEM mikroyapı görüntüsü

Fused ve sinter spinel hammaddelerinin ısı genleşmelerini karşılaştırmak için dilatometre analizi gerçekleştirilmiş ve farklı sıcaklıklardaki ısı genleşmeleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Buna göre fused spinelin ısı genleşme katsayısı sinter spinelden daha küçüktür diyebiliriz.

Çizelge 4.3. Fused ve sinter spinelin % ısı genleşmeleri

Sıcaklık	Fused Spinel	Sinter Spinel
	Isıl Genleşme (%)	Isıl Genleşme (%)
900°C	0,79	0,80
1000°C	0,89	0,90
1100°C	0,99	1,01

Şekil 4.7’de parlatılmış ve dağlanmış sinter manyezitin geri saçılımlı elektron görüntüsü verilmiştir. XRD analizi sırasında tespit edilemeyen taneler arasında az miktarda olan fazların tespiti için daha açık renkli görülen 1 nolu bölgeye EDX analizi yapılmıştır (Çizelge 4.4). EDX analizinin sonucunda bu fazın dikalsiyum silikat veya mervinit fazlarından biri olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7 MgO ait SEM mikroyapı görüntüsü

Çizelge 4.4. MgO ait 1 nolu bölgenin EDX analizi

Element	Atom (%)	Bileşik	Oksit(%)
Mg	11,82	MgO	20,29
Si	11,24	SiO ₂	28,77
Ca	21,32	CaO	50,93
O	55,62	-	-

4.2. Son Ürünlere Uygulanan Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 3.1 ve 3.2'deki reçetelere göre hazırlanan harmanlar presleme ve pişirme işlemi yapıldıktan sonra son ürünün kimyasal analizi XRF cihazı kullanılarak yapılmıştır. Fused spinel kullanılarak hazırlanan kimyasal analizleri Çizelge 4.5, sinter spinel kullanılarak hazırlanan reçeteler Çizelge 4.6'da görülmektedir. Her iki spinel ilavesinde de spinel miktarının artmasıyla Al₂O₃ miktarının arttığı ve MgO miktarının azaldığı görülmektedir. Fused spinel içeren refrakterlerde MgO oranının, sinter spinelle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni fused spinelin, sinter spinelden daha düşük miktarda MgO içermesidir.

4.3. Porozite, Su emme ve Yoğunluk Ölçümleri

MgO'e fused ve sinter spinel ilave edilerek hazırlanan reçeteler Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmişti. Refrakter malzemelere ait görünür porozite yüzdesi ve su emme yüzdesi açısından karşılaştırmaları ise Şekil 4.8 - 4.9'da ve Çizelge 4.7'de görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde, manyezite sinter ve fused ilave edilmesi ile üretilen refrakter malzemelerin % görünür porozite ve su emme değerlerinde spinel miktarının artmasıyla önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte %20 fused spinel içeren refrakterin görünür porozite ve su emme değeri, %20 sinter spinel içeren numuneye göre düşük çıkmıştır. Bunun nedeni S11 (%20 sinter spinel) kodlu numunede kapalı porozitenin fazla olmasından kaynaklanabilir.

Sinter spinel ve fused spinel içeren refrakter tuğlaların su emme değerlerinde de önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Beklenildiği üzere %

görünür porozite değeri yüksek olan refrakter numunelerinin su emme değeri yüksek, düşük görünür poroziteye sahip numunelerin ise su emme değeri düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.5. Fused spinel içeren refrakterlerin XRF ile yapılan kimyasal analizleri

Oksitler	Refrakter Malzemelerin Kodları										
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
SiO ₂	0,84	0,92	0,70	0,62	0,80	0,64	0,70	0,66	0,96	0,88	0,82
CaO	2,21	2,20	2,17	2,15	2,13	2,10	2,10	1,99	1,96	2,02	1,96
Fe ₂ O ₃	0,50	0,52	0,54	0,60	0,62	0,60	0,60	0,61	0,48	0,74	0,48
Al ₂ O ₃	0,50	1,80	3,80	4,60	5,85	6,85	7,80	8,89	12,52	13,46	15,82
MgO	95,84	94,48	92,71	91,94	90,52	89,75	88,70	87,78	84,00	82,78	80,84
Ateş Zaiyatı	0,11	0,08	0,08	0,09	0,08	0,06	0,10	0,07	0,08	0,12	0,08

Çizelge 4.6. Sinter spinel içeren refrakterlerin XRF ile yapılan kimyasal analizleri

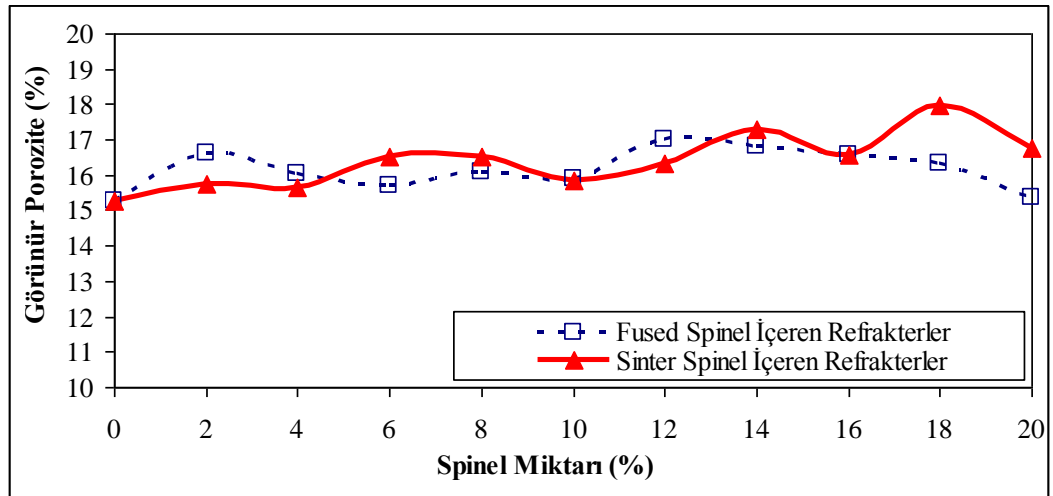
Oksitler	Refrakter Malzemelerin Kodları										
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
SiO ₂	0,84	0,76	0,90	0,60	0,80	0,68	0,56	0,66	0,76	0,86	0,80
CaO	2,21	2,22	2,07	2,02	1,96	1,90	1,96	1,93	1,85	1,90	1,96
Fe ₂ O ₃	0,50	0,48	0,48	0,46	0,50	0,51	0,56	0,56	0,54	0,54	0,57
Al ₂ O ₃	0,50	1,92	3,22	3,78	6,02	6,02	9,07	8,35	9,99	8,34	10,69
MgO	95,84	94,42	93,17	93,04	90,62	90,80	87,70	88,32	86,76	88,14	85,66
Ateş Zaiyatı	0,11	0,20	0,16	0,10	0,10	0,09	0,15	0,18	0,10	0,22	0,32

Refrakterlerin yoğunluk değeri Çizelge 4.8 ve Şekil 4.10'da görülmektedir. Fused ve sinter spinelin yoğunluklarının (3,42-3,43 gr/cm³), sinter manyezit (3,44 gr/cm³) ile hemen hemen aynı olmasından dolayı spinel ilavesinin artması ile malzemelerin yoğunluğunda çok belirgin bir değişim görülmesi beklendiği üzere görülmemektedir. Aynı miktarda fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin yoğunluklarında da çok büyük bir fark yoktur. Küçük çaplı değişikliklerin ise numune hazırlama sırasında hammaddelerin mikserde homojen karıştırılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

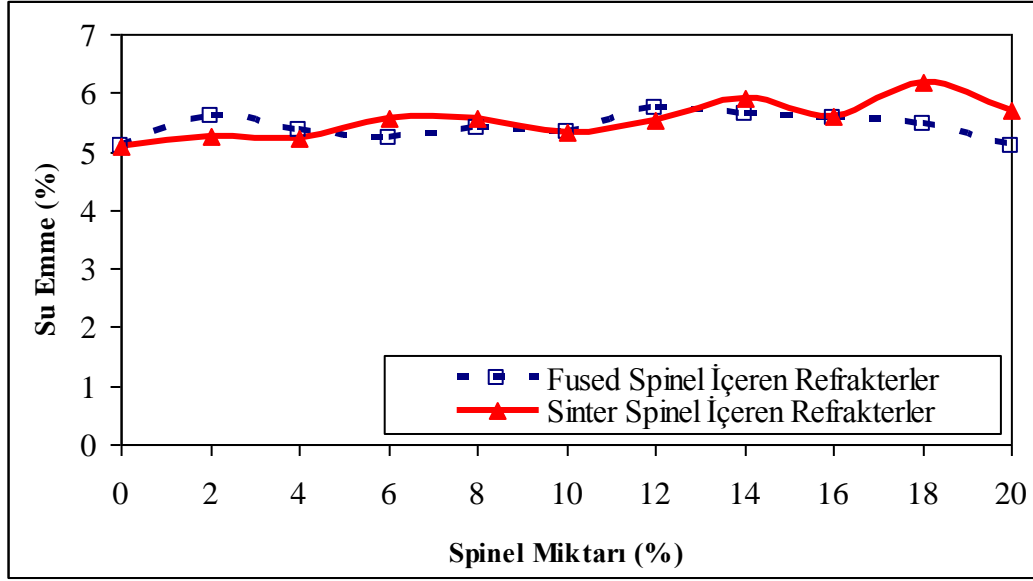
%18 sinter spinel içeren numunenin (S10) yoğunluk değeri diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni sistemde porozite miktarının yüksek olmasıdır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin görünür porozite ve su emme değerleri

Kod	Spinel Miktarı (%)	G.Porozite (%)	Su Emme (%)	Kod	Spinel Miktarı (%)	G.Porozite (%)	Su Emme (%)
F1	0	15,28	5,08	S1	0	15,28	5,08
F2	2	16,64	5,61	S2	2	15,74	5,25
F3	4	16,03	5,37	S3	4	15,64	5,22
F4	6	15,72	5,24	S4	6	16,53	5,58
F5	8	16,11	5,4	S5	8	16,5	5,57
F6	10	15,9	5,31	S6	10	15,85	5,32
F7	12	17	5,75	S7	12	16,35	5,52
F8	14	16,81	5,65	S8	14	17,28	5,9
F9	16	16,58	5,58	S9	16	16,55	5,61
F10	18	16,33	5,48	S10	18	17,96	6,19
F11	20	15,34	5,08	S11	20	16,78	5,71



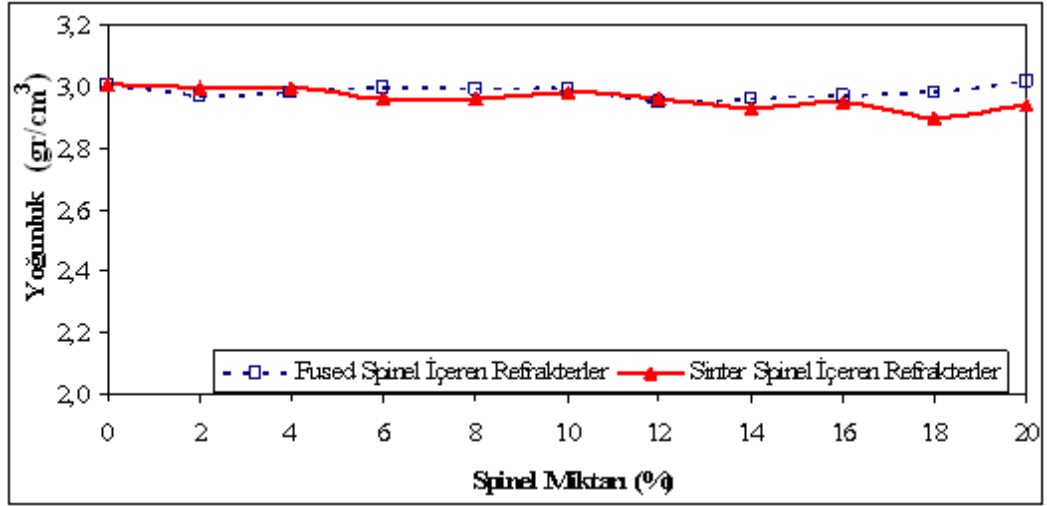
Şekil 4.8. Fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin görünür porozite değişimi



Şekil 4.9. Fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin % su emme değişimi

Çizelge 4.8. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin yoğunluk değerleri

Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Yoğunluk	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Yoğunluk
F1	0	3,01	S1	0	3,01
F2	2	2,97	S2	2	3,00
F3	4	2,98	S3	4	3,00
F4	6	3,00	S4	6	2,96
F5	8	2,99	S5	8	2,96
F6	10	2,99	S6	10	2,98
F7	12	2,95	S7	12	2,96
F8	14	2,96	S8	14	2,93
F9	16	2,97	S9	16	2,95
F10	18	2,98	S10	18	2,90
F11	20	3,02	S11	20	2,94



Şekil 4.10. Fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin yoğunluk değişimi gr/cm³

4.4. Soğukta Basma Mukavemeti

Refrakter malzemenin; örgünün servise girme esnasında karşılaşacağı sıkışma basınçlarına dayanabilecek bir mekanik mukavemetinin olması arzu edilir. Çizelge 4.9 ve Şekil 4.11’de de görüldüğü üzere soğukta basınç mukavemet değeri MgO-spinel tuğlalarda kullanılan spinelin cinsi ve miktarının değişimi etkili olmuştur. Spinel içermeyen numunelerin (F1 ve S1) soğukta basınç mukavemetleri değerleri yüksek iken her iki spinel ilavesiyle bu değerler düzenli olmamakla birlikte düşmektedir. Bu düşüş sinter spinel içeren numunelerde daha belirgindir.

Aynı miktarda spinel ilavelerinde fused spinel içeren refrakter malzemelerin SBM değerinin sinter spinel kullanılan refrakterlerden yüksek olduğu görülmüştür. Bundan dolayı fused spinelin tokluğunun, sinter spinelin tokluğundan daha yüksek olduğu söylenebilir.

SBM değerleri göz önüne alındığında fused spinel içeren refrakterler içinde en yüksek değere %10 fused spinel içeren F6 numunesi, sinter spinel içeren refrakterler içinde ise %4 sinter spinel içeren S3 numunesi sahiptir.

4.5. Sıcakta Kırılma Mukavemeti (Hot MOR)

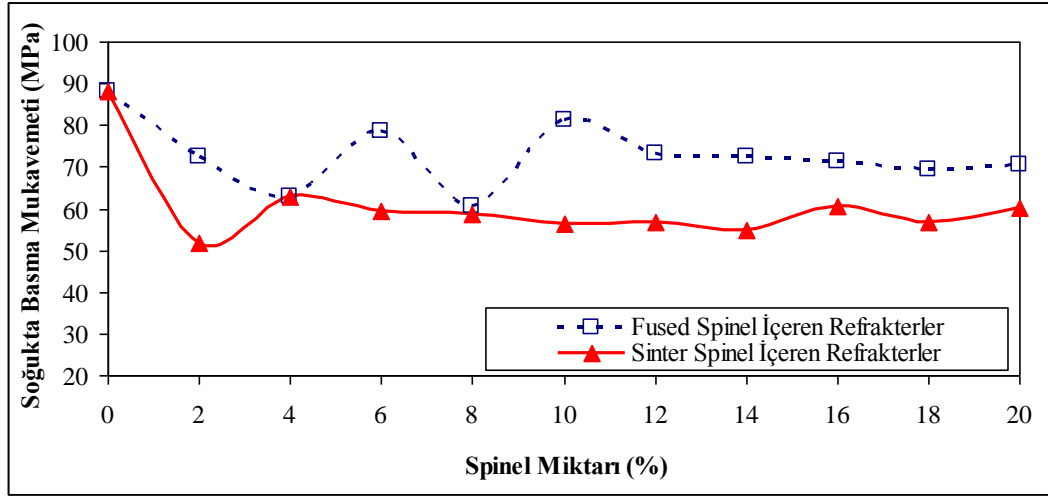
Sinter ve fused spinel içeren refrakterlere uygulanan sıcakta kırılma mukavemeti testi sonuçları ve değişim değerleri Çizelge 4.10 ve Şekil 4.12’de görülmektedir.

Sadece manyezit kullanılarak üretilen tuğlaların (F1 ve S1) HMOR değerleri spinel ilave edilen tuğlaların HMOR değerlerine göre daha yüksektir. Her iki spinel tipi ilavesinde de HMOR değerleri düzenli olmamakla birlikte düşüş göstermektedir.

Spinel miktarının artmasıyla sıcakta mukavemet değerleri düşüş göstermektedir. Bu da α_{MgO} ve α_{spinel} arasındaki uyumsuzluktan dolayı yapıda meydana gelen mikroçatlakların mukavemeti düşürmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.9. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin soğukta basma mukavemeti (SBM) değerleri

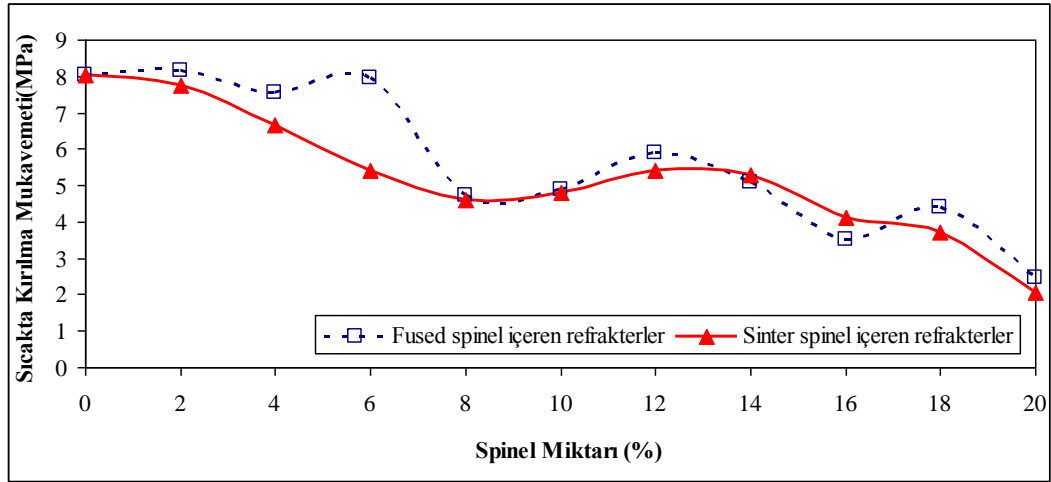
Refrakter Kodu	% Spinel	SBM (MPa)	Refrakter Kodu	% Spinel	SBM (MPa)
F1	0	88,25	S1	0	88,25
F2	2	72,57	S2	2	51,78
F3	4	62,76	S3	4	62,76
F4	6	78,65	S4	6	59,62
F5	8	60,80	S5	8	58,84
F6	10	81,20	S6	10	56,48
F7	12	73,35	S7	12	56,88
F8	14	72,57	S8	14	55,01
F9	16	71,39	S9	16	60,80
F10	18	69,43	S10	18	56,88
F11	20	70,61	S11	20	60,41



Şekil 4.11. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin soğukta basma mukavemeti (SBM) değerleri

Çizelge 4.10. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin 1400 °C de sıcakta kırılma mukavemet değerleri

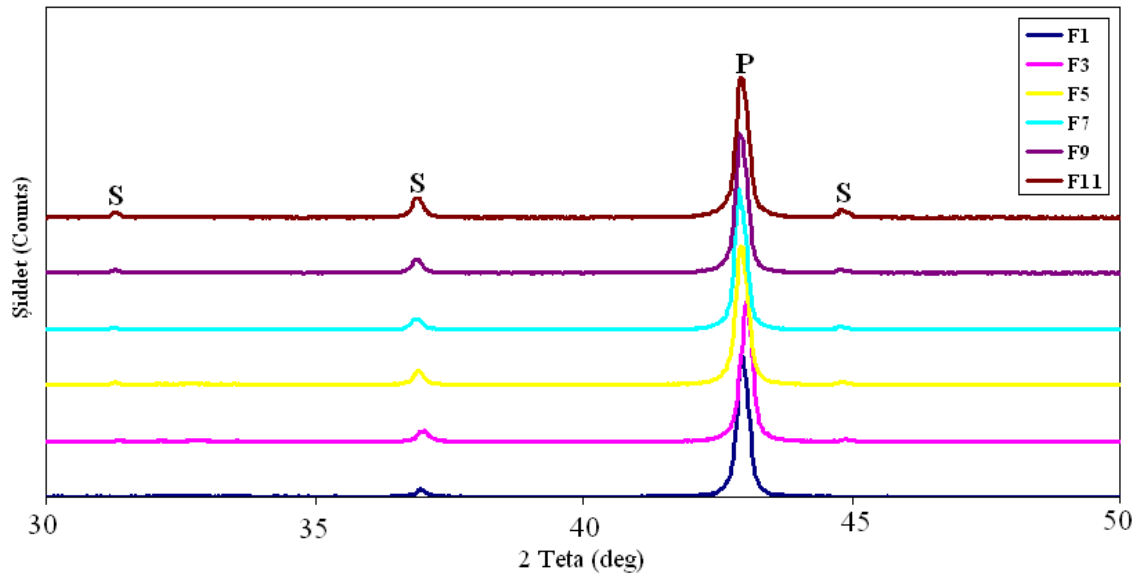
Refrakter Kodu	% Spinel	Sıcakta Kırılma Mukavemeti (MPa)	Refrakter Kodu	% Spinel	Sıcakta Kırılma Mukavemeti (MPa)
F1	0	8,04	S1	0	8,04
F2	2	8,13	S2	2	7,74
F3	4	7,55	S3	4	6,66
F4	6	7,94	S4	6	5,39
F5	8	4,70	S5	8	4,61
F6	10	4,90	S6	10	4,80
F7	12	5,88	S7	12	5,39
F8	14	5,10	S8	14	5,29
F9	16	3,53	S9	16	4,12
F10	18	4,41	S10	18	3,72
F11	20	2,45	S11	20	2,06



Şekil 4.12. Fused ve sinter spinel içeren numunelerin sıcakta kırılma mukavemet değerleri değişimi

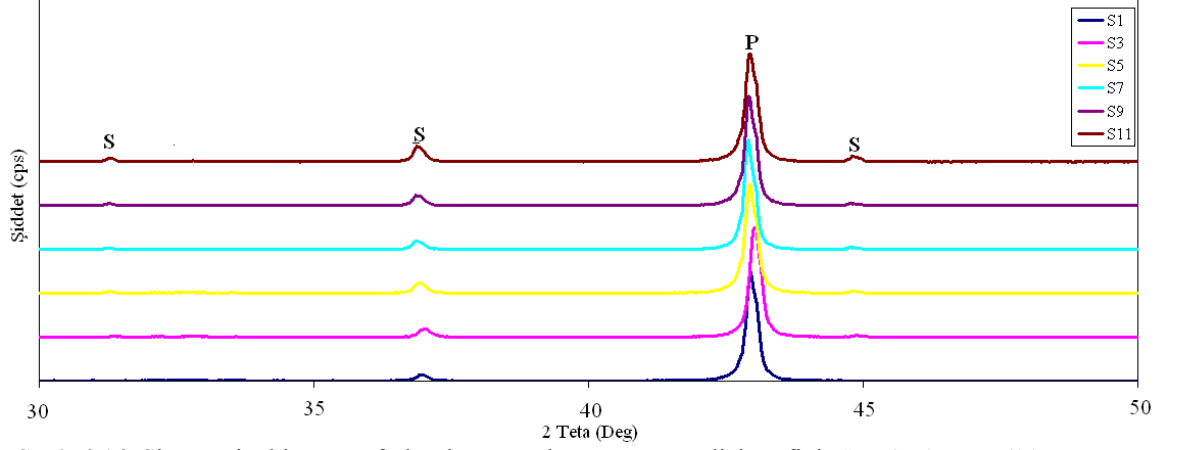
4.6. XRD Analizi

Fused spinel içeren refrakterlere uygulanan XRD analiz sonucu Şekil 4.13'de görülmektedir. Fused spinel ilavesinin artmasıyla spinel piklerinin şiddetleri artmaktadır. Bu refrakterlerde görülen fazlar, spinel ($MgAl_2O_4$) ve periklas (MgO) fazlarıdır.



Şekil 4.13. Fused spinel içeren refrakterlere uygulanan XRD analizi grafiği (S: spinel, P: periklas)

Sinter spinel içeren numunelere yapılan XRD analiz sonucu Şekil 4.14’de verilmiştir. Fused spinel içeren refrakterlerde olduğu gibi sinter spinel içeren refrakterlerde de spinel ($MgAl_2O_4$) ve periklas (MgO) fazları tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. Sinter spinel içeren refrakterlere uygulanan XRD analizi grafiği (S: spinel, P: periklas)

4.7. Mekanik Özellikler

4.7.1. Üç Nokta Eğme Mukavemeti

MgO’ye spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-spinel refrakter malzemelerin mukavemet değerleri genel olarak sadece MgO kullanılan malzemeye göre daha düşüktür. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.15 de de görüldüğü üzere fused ve sinter spinel ilavesi arttıkça mukavemet bir düşüş görülmüştür.

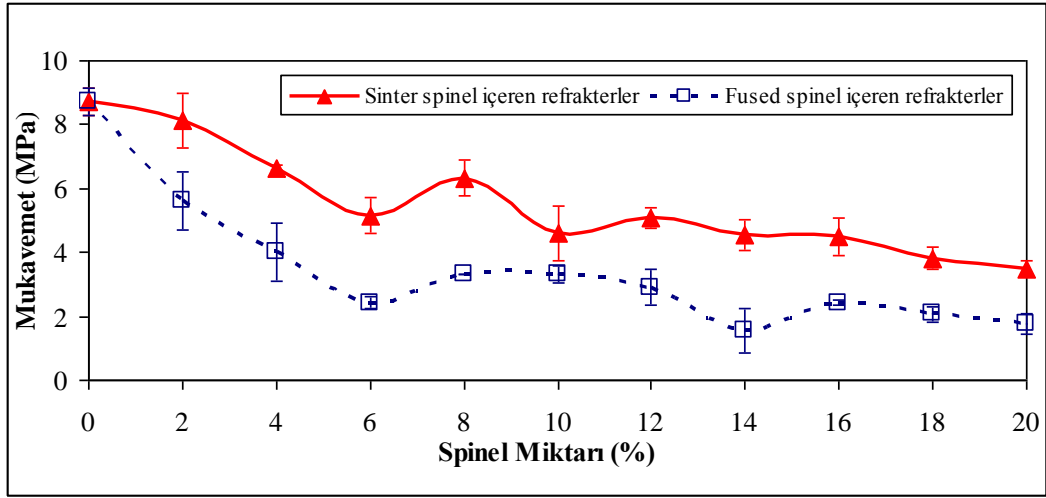
Yaptığımız çalışmalar sonucunda fused spinel kullanılan refrakterlerin mukavemetleri sinter spinel kullanılanlara göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. %6 fused spinel ilavesinde mukavemet 2,41 MPa iken %6 sinter spinel kullanılan refrakterin mukavemeti 5,15 MPa’dır.

Spinel içermeyen MgO tuğlanın mukavemeti 8,73 MPa iken %20 fused spinel içeren refrakter tuğlanın mukavemeti 1,77 MPa, sinter spinel içeren refrakter tuğlanın mukavemeti ise 3,49 MPa düşmüştür. Her iki spinel ilavesinde de mukavemetler ilk değerinin yaklaşık %30’una kadar düşüş görülmüştür. Bunun nedeni MgO spinel refrakterlerin sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (25–

1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{MgO}} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Spinel}} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluşturması ve bu gerilmelerin sonucunda yapı içerisinde mikroçatlakların oluşmasıdır. Spinel ilavesi arttıkça oluşan mikroçatlakların boyutu ve miktarı artmaktadır. Ancak sinter spinel ilavesinde %8'den sonra fused spinel ilavesinde %8'den sonra düşüş oranı azalmaktadır. Bunun nedeni, çatlakların birbirine bağlanması ile daha fazla mikroçatlak oluşmaması buna bağlı olarak da mukavemetteki düşüşün azalmasıdır.

Çizelge 4.11. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin mukavemet değerleri

Refrakter Kodu	% Spinel Miktarı	Mukavemet (MPa)	Refrakter Kodu	% Spinel Miktarı	Mukavemet (MPa)
F1	0	8,73 ± 0,22	S1	0	8,73 ± 0,22
F2	2	5,59 ± 0,26	S2	2	8,14 ± 0,87
F3	4	4,03 ± 0,90	S3	4	6,65 ± 0,08
F4	6	2,41 ± 0,19	S4	6	5,15 ± 0,58
F5	8	3,31 ± 0,02	S5	8	6,33 ± 0,57
F6	10	3,30 ± 0,27	S6	10	4,60 ± 0,83
F7	12	2,90 ± 0,55	S7	12	5,08 ± 0,32
F8	14	2,78 ± 0,72	S8	14	4,54 ± 0,49
F9	16	2,41 ± 0,08	S9	16	4,49 ± 0,60
F10	18	2,06 ± 0,22	S10	18	3,82 ± 0,36
F11	20	1,77 ± 0,33	S11	20	3,49 ± 0,25



Şekil 4.15. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin mukavemetlerindeki değişim

4.7.2. Elastik Modül

MgO'ya spinel ilavesi ile üretilen MgO-spinel refrakter malzemelerin elastik modül değerleri genel itibariyle, sadece MgO kullanılan tuğlaya göre daha düşüktür. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.15'de her iki spinel ilavesinde de elastik modülleri değerleri artan spinel miktarı ile azalmaktadır. Bu durum mikroçatlakların birbirleriyle bağlanması ile açıklanabilir. Mikro çatlakların miktarı ve uzunluğu arttıkça birim alana uygulanan kuvvet azalır ve dolayısıyla (uygulanan kuvvete bağlı olarak) gerilmedeki artış, daha çok mikro çatlak oluşumuna yol açar bu da elastik modülü düşürür.

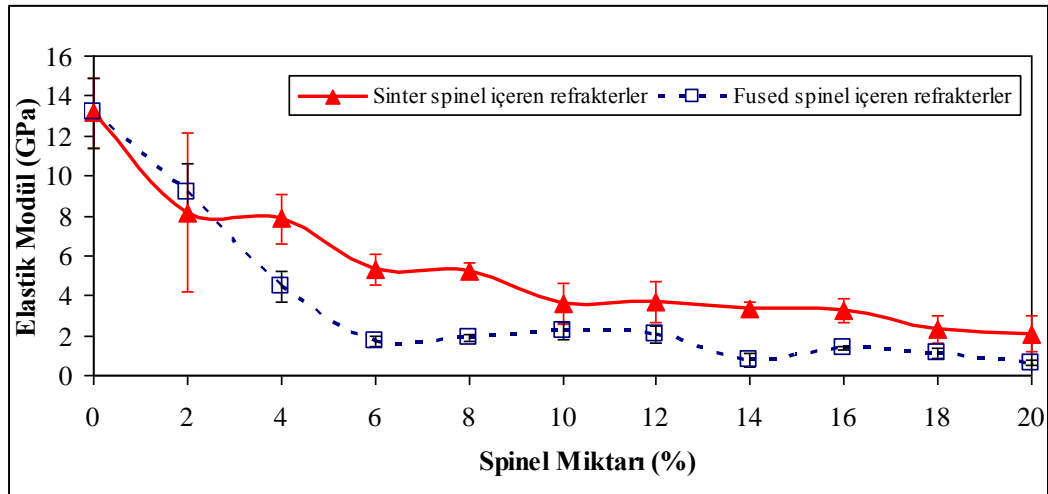
%4 (F3) fused spinel içeren refrakterin elastik modülü 4,44 GPa iken %4 (S3) sinter spinel içeren refrakterin elastik modül değeri 7,85 GPa'dır. Fused spinel kullanılan refrakterlerde bu düşüşün daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, fused spinelin ısıl genleşme katsayısının, sinter spinelin ısıl genleşme katsayısından daha küçük olmasından dolayı mikroyapıda daha fazla çatlak oluşmasından kaynaklanabilir.

%8 fused spinel ve %8 sinter spinel ilavesinden sonra elastik modül değerlerindeki düşüş azalmaktadır.

Elastik modül ile mukavemet grafikleri incelendiğinde birbirlerine benzer bir eğilim gösterdikleri görülmektedir.

Çizelge 4.12. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin elastik modül değerleri

Refrakter Kodu	Spinel Miktarı %	Elastik Modül (GPa)	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı %	Elastik Modül (GPa)
F1	0	13,15 ± 1,75	S1	0	10,87 ± 1,35
F2	2	9,19 ± 1,39	S2	2	8,16 ± 3,98
F3	4	4,44 ± 0,74	S3	4	7,85 ± 1,24
F4	6	1,73 ± 0,24	S4	6	5,29 ± 0,76
F5	8	1,89 ± 0,17	S5	8	5,26 ± 0,37
F6	10	2,23 ± 0,43	S6	10	3,63 ± 1,03
F7	12	2,05 ± 0,41	S7	12	3,67 ± 1,03
F8	14	1,68 ± 0,37	S8	14	3,37 ± 0,33
F9	16	1,36 ± 0,10	S9	16	3,27 ± 0,58
F10	18	1,12 ± 0,24	S10	18	2,31 ± 0,70
F11	20	0,64 ± 0,09	S11	20	2,09 ± 0,87



Şekil 4.16. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin elastik modüllerindeki değişim

4.7.3. Kırılma Tokluğu

MgO-Spinel refrakterler, MgO refraktere göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Başka bir ifade ile malzemeye spinel ilavesi ile malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnç düşmüştür. Çizelge 4.9 ve Şekil 4.16'da görüldüğü üzere fused ve sinter spinel içeren refrakter malzemelerde spinel ilavesinin artmasıyla kırılma tokluğu düşüş eğilimindedir. Fused spinel kullanılarak hazırlanan numunelerde bu düşüş sinter spinel kullanılan numunelere göre daha fazladır.

Fused ve sinter spinel kullanılarak hazırlanan refrakterler için kırılma tokluğundaki düşüş %8 spinel ilavesinden sonra azalmaktadır. Fakat %16 sinter spinel içeren numunenin kırılma tokluğunda belirgin bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.17).

MgO ve tüm kompozitlerin tokluk değerleri karşılaştırıldığında, MgO-Spinel refrakterlerin kırılmaya karşı direncinin düşük olduğu belirlenmiştir.

4.7.4 Kırılma Yüzey Enerjisi

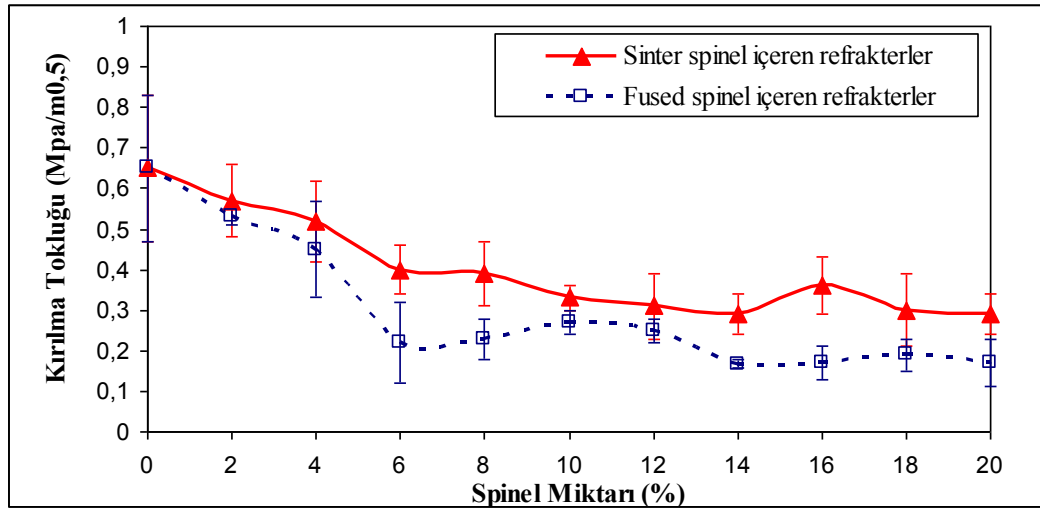
MgO'ya sinter ve fused spinel ilavesi ile kırılma yüzey enerjisi genel olarak düşüş göstermiştir. Şekil 4.17 ve Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere aynı miktarda sinter spinel ilave edildiğinde fused spinel içeren refrakterlere göre kırılma yüzey enerjilerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Sinter spinel içeren refrakterlerin kırılma yüzey enerjisinde %8 (S5)'den %14 (S8)'e kadar fazla bir değişim görülmemiştir. Fakat S9, S10 ve S11 nolu numunelerin kırılma yüzey enerjisinin MgO içeren refraktere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni 3 nokta eğme testi sırasında kuvvetin MgO tanesi üzerine gelmesinden kaynaklanabilir ayrıca bu numunelerin standart sapma değerlerinin diğer numunelerle karşılaştırıldığında yüksek olduğu görülmektedir.

Fused spinel içeren refrakterlerde kırılma yüzey enerjisi %8 spinel ilavesinden sonra çok büyük bir değişiklik göstermemiştir. Sinter spinel içeren refrakterlerde ise dalgalanmalar söz konusudur.

Çizelge 4.13. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerleri

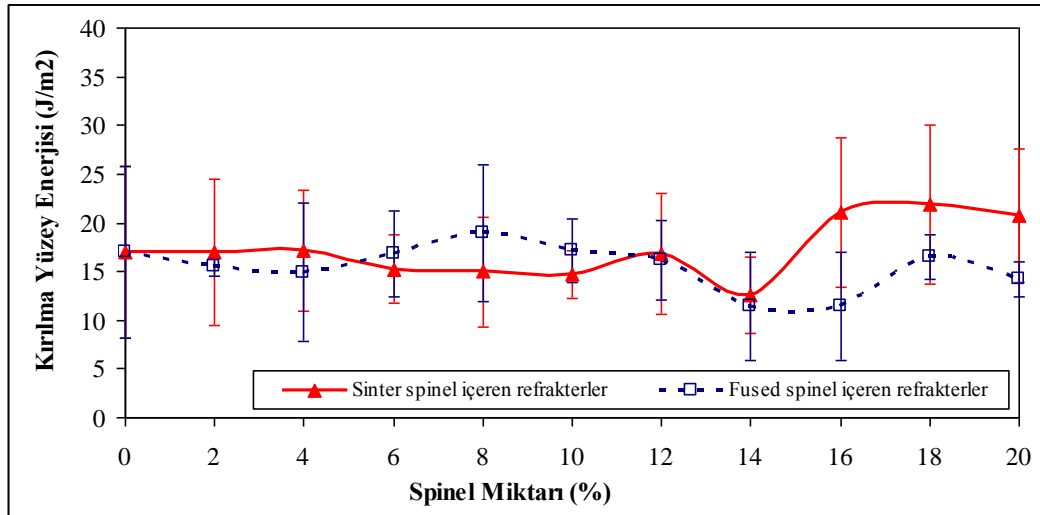
Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Kırılma Tokluğu (Mpa/m ²)	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Kırılma Tokluğu (Mpa/m ²)
F1	0	0,65 ± 0,18	S1	0	0,65 ± 0,18
F2	2	0,53 ± 0,02	S2	2	0,57 ± 0,09
F3	4	0,45 ± 0,12	S3	4	0,52 ± 0,10
F4	6	0,22 ± 0,10	S4	6	0,40 ± 0,06
F5	8	0,26 ± 0,05	S5	8	0,39 ± 0,08
F6	10	0,30 ± 0,03	S6	10	0,33 ± 0,03
F7	12	0,25 ± 0,03	S7	12	0,31 ± 0,08
F8	14	0,13 ± 0,01	S8	14	0,29 ± 0,05
F9	16	0,17 ± 0,04	S9	16	0,36 ± 0,07
F10	18	0,19 ± 0,04	S10	18	0,30 ± 0,09
F11	20	0,17 ± 0,06	S11	20	0,29 ± 0,05



Şekil 4.17. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma tokluklarındaki değişim

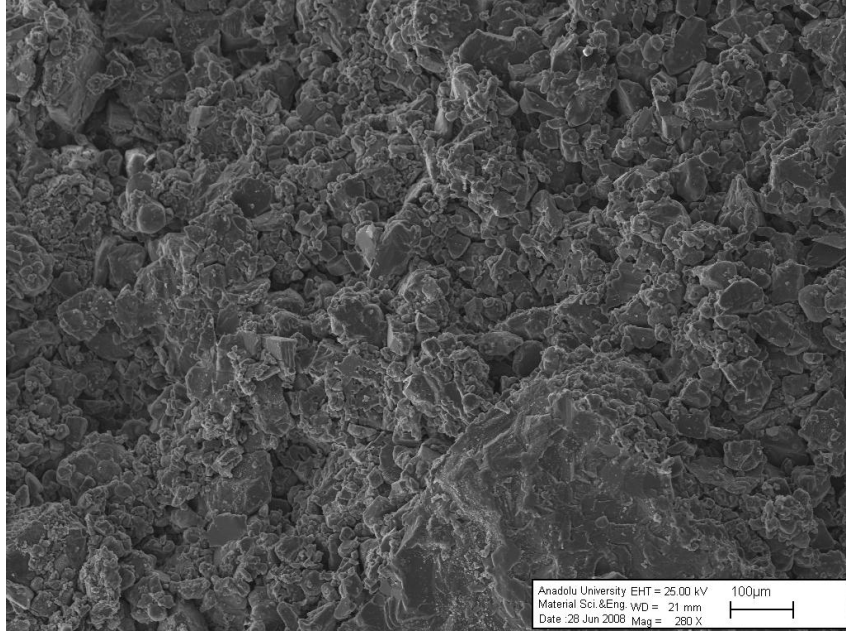
Çizelge 4.14. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerji değerleri

Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Kırılma Yüzey Enerjisi (J/m ²)	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Kırılma Yüzey Enerjisi (J/m ²)
F1	0	16,99 ± 8,86	S1	0	16,99 ± 8,86
F2	2	15,50 ± 0,89	S2	2	17,01 ± 7,56
F3	4	14,88 ± 7,12	S3	4	17,13 ± 6,18
F4	6	16,75 ± 14,42	S4	6	15,26 ± 3,49
F5	8	18,96 ± 7,08	S5	8	14,95 ± 5,70
F6	10	17,14 ± 3,29	S6	10	14,66 ± 2,43
F7	12	16,15 ± 4,09	S7	12	16,84 ± 6,17
F8	14	11,43 ± 5,54	S8	14	12,62 ± 3,89
F9	16	11,41 ± 5,57	S9	16	21,10 ± 7,64
F10	18	16,47 ± 2,26	S10	18	21,82 ± 12,16
F11	20	14,22 ± 1,82	S11	20	20,74 ± 6,18

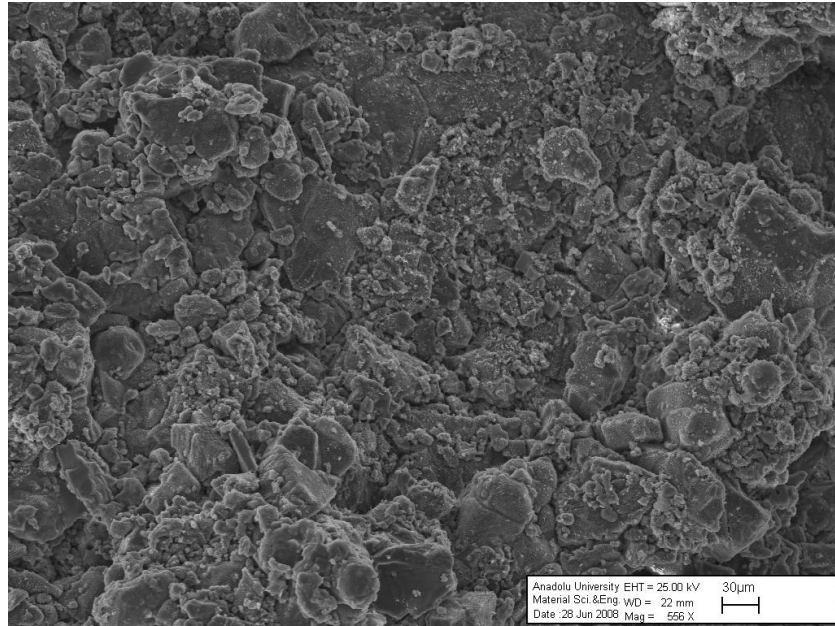


Şekil 4.18. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjilerindeki değişim

Spinel kullanılmayan MgO tuğlanın kırık yüzey görüntüsü Şekil 4.19’da görülmektedir. Tane içi kırılmanın çok fazla miktarda olduğu göze çarpmaktadır. MgO tuğlaya %20 fused spinel ilavesi ile kırılma tipi taneler arası kırılmadan tane içi kırılmaya değişmektedir (Şekil 4.19). Fakat sistemde azda olsa tane içi kırılma mevcuttur.

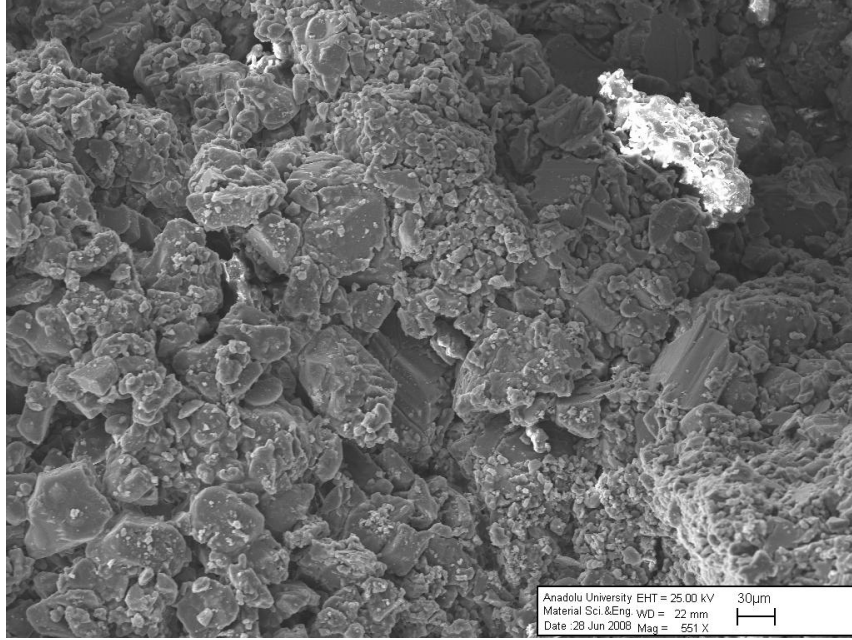


Şekil 4.19. S1 nolu refrakter tuğlanın kırık yüzey görüntüsü



Şekil 4.20. F11 nolu refrakterin kırık yüzey görüntüsü

Çizelge 4.11’de de görüldüğü üzere %20 sinter spinel içeren refrakterin kırılma yüzey enerjisi %20 fused spinel içeren refrakterin kırılma yüzey enerjisinden yüksektir. Şekil 4.18 ve 19 kıyaslandığında %20 sinter spinel içeren numunede çok daha fazla tane içi kırılmanın meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.21. S11 nolu refrakterin kırık yüzey görüntüsü

4.7.5. İş Enerjisi

Aksel ve ark. yaptığı çalışmalarda [27] farklı tane boyutlarında ve farklı miktarda spinel ilavelerinde γ_{WOF} değerlerinin değişimini belirlemişlerdir. Yapılan çalışmanın sonucunda spinel miktarının artması ile γ_{WOF} değerinde yükselme gözlemlenmiştir.

Yaptığımız çalışmada da fused ve sinter spinel kullanılarak hazırlanan refrakterlerin spinel miktarının artmasıyla γ_{WOF} değerlerinde düzenli bir artış gözlenmemesine rağmen γ_{WOF} değeri genel olarak artmaktadır (Çizelge 4.15 ve Şekil 4.22). Fakat Çizelge 4.15’den görüldüğü üzere her iki spinel ilavesinde de standart sapmaların çok yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Aksel ve ark. yaptığı çalışmada [27] standart sapmaların düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kullandıkları MgO’in tane boyutunun (0,5 μm) çok düşük olması ve sıcak pres ile sinterlemeyi gerçekleştirmiş olmalarıdır. Yapılan çalışmada ise MgO kaynağı olarak içinde safsızlıklar olan 1-4 mm ve 63 μm küçük tane boyutuna sahip MgO

kullanılmıştır. Tuğlaların sinterlemesi 1500°C’de tünel fırında gerçekleştirilmiş ve hazırlanan tuğlalardan 3 nokta eğme testi için temsili numuneler kesilmiştir. Bütün bunlar göz önüne alındığında fabrika şartlarında hazırlanan numunelerin standart sapmaların yüksek olması normaldir.

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.22 de görüldüğü üzere genel olarak spinel ilavesi ile γ_{WOF} değeri artış göstermiştir. Bu artış, fused spinel içeren refrakterlerde %30 civarında iken; sinter spinel içeren refrakterler için ise %20 olmuştur. Fused spinel kullanılarak hazırlanan refrakterlerde en yüksek γ_{WOF} değerini %20 (F11) spinel kullanımında, sinter spinel içeren refrakterler için ise %8 (S5) spinel kullanımında görülmektedir. Fakat S5 nolu numunenin standart sapmasının yüksek olduğuna dikkat edilmelidir.

Spinel miktarının artması ile tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik γ_{WOF} enerjisindeki artışın temel nedenidir.

4.8. $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri

4.8.1 $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$

Refrakter malzemelerin ısıl şoklara karşı yüksek direnç gösterebilmesi için temel gereksinimlerinden biri $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ değerlerinin yüksek olmasıdır. Bu oran çatlak ilerlemesine karşı direncin çok daha yüksek olacağını dolayısıyla ısıl şok direncinin daha fazla olacağını belirtmektedir. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.23 de görüldüğü üzere genel olarak fused spinel içeren refrakterlerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranının sinter spinel içeren refrakterlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

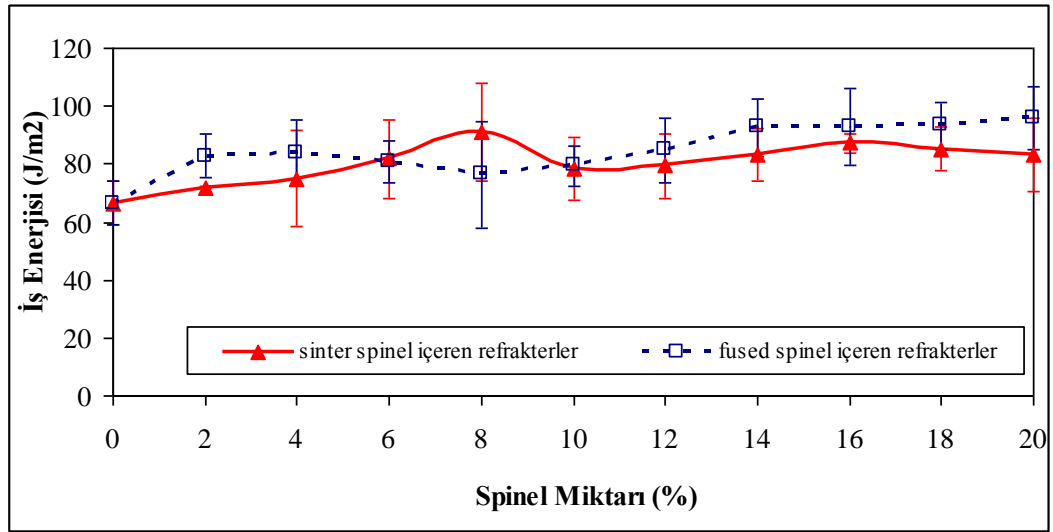
Fused spinel içeren refrakterlerde %14 (F8) ve %16 (F9) MgO kullanılan refraktere göre 2 kat, %14 ve %8 sinter spinel içeren S8 ve S5 nolu numunelerde ise $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ değerinde ise 1,5 kat artış gerçekleşmiştir.

%14 fused spinel içeren refrakterin ısıl şok direncinin, %14 sinter spinel içeren refrakterin ısıl şok direncinden daha fazla olduğu düşünülmektedir.

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

Çizelge 4.15. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin iş enerjisi değerleri

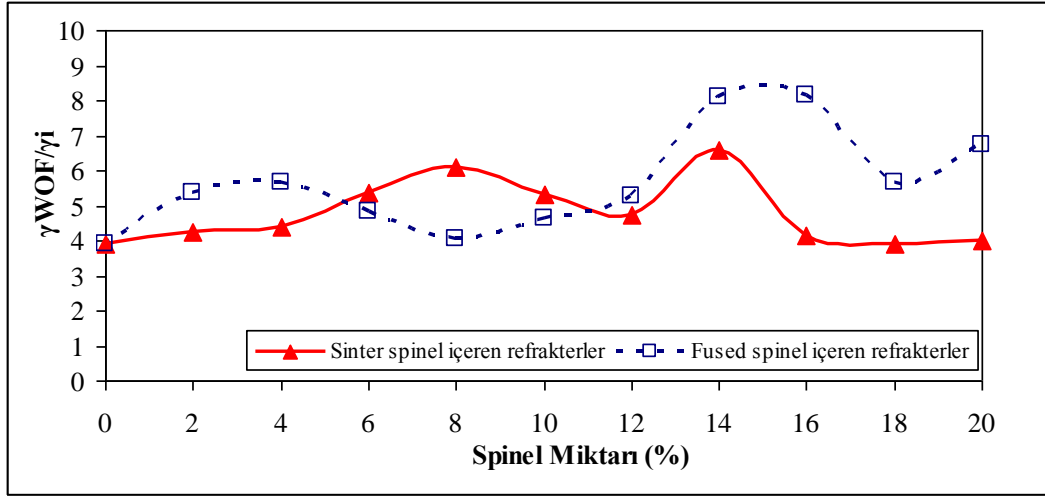
Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	İş Enerjisi (J/m²)	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	İş Enerjisi (J/m²)
F1	0	66,61 ± 7,74	S1	0	66,61 ± 7,74
F2	2	82,84 ± 0,75	S2	2	71,87 ± 0,29
F3	4	84,10 ± 11,27	S3	4	75,08 ± 16,43
F4	6	80,60 ± 7,22	S4	6	81,76 ± 13,65
F5	8	76,40 ± 18,06	S5	8	91,15 ± 16,96
F6	10	79,40 ± 7,06	S6	10	78,29 ± 10,94
F7	12	84,90 ± 11,12	S7	12	79,42 ± 11,12
F8	14	92,70 ± 9,85	S8	14	83,31 ± 9,04
F9	16	92,85 ± 13,01	S9	16	87,20 ± 3,44
F10	18	93,21 ± 7,95	S10	18	85,23 ± 7,70
F11	20	95,86 ± 10,87	S11	20	83,14 ± 12,82



Şekil 4.22. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin iş enerjilerindeki değişim

Çizelge 4.16. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ değerleri

Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	$\gamma_{\text{iş enerjisi}}/\gamma_{\text{kırılma yüzey enerjisi}}$	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	$\gamma_{\text{iş enerjisi}}/\gamma_{\text{kırılma yüzey enerjisi}}$
F1	0	3,92	S1	0	3,92
F2	2	5,34	S2	2	4,23
F3	4	5,65	S3	4	4,38
F4	6	4,81	S4	6	5,36
F5	8	4,03	S5	8	6,10
F6	10	4,63	S6	10	5,34
F7	12	5,26	S7	12	4,72
F8	14	8,11	S8	14	6,60
F9	16	8,14	S9	16	4,13
F10	18	5,66	S10	18	3,91
F11	20	6,74	S11	20	4,01



Şekil 4.23. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değişim

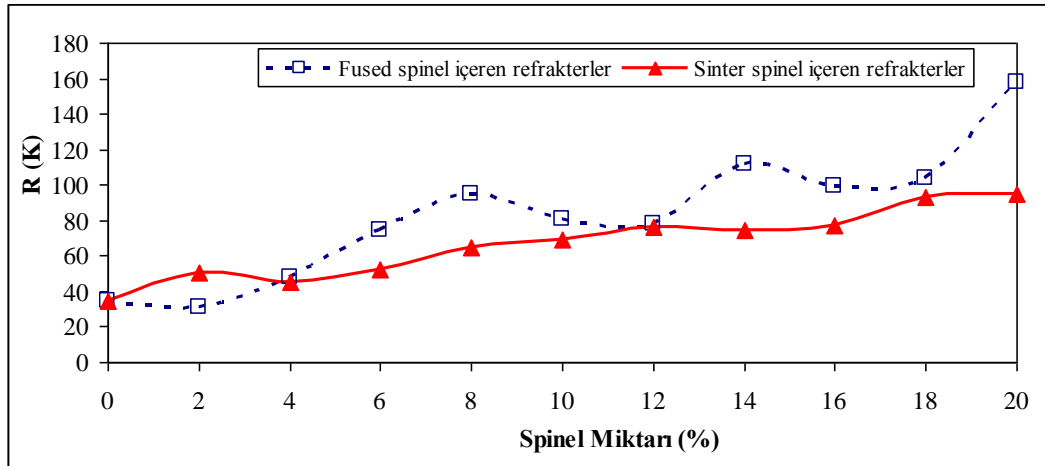
4.8.2 R Parametresi

R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. R parametresi çatlak başlamasına karşı direnci de gösterir [15]. Çizelge 4.17 ve Şekil 4.24 incelendiğinde artan spinel ilavesi değerleri ile beraber MgO-spinel refrakterler malzemelerin R ısıl şok değerlerinin artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ancak fused spinel içeren refrakterlerde, sinter spinel içeren refrakterlere göre bu artış daha fazladır. R parametresinin hesaplanmasında mukavemet ve elastik modülü değerleri kullanılmaktadır.

Çizelge 4.17'ye göre çatlak başlangıcına karşı direnci en yüksek olan %20 fused spinel ve sinter spinel ilaveli sistemlerin R değerleri, spinel içermeyen MgO'nun yaklaşık 5 ve 3 katı kadardır. R parametresinin hesaplanmasında mukavemet ve elastik modülü değerleri kullanılmaktadır. Kullanılan formülde R parametresi, elastik modülü ile ters, mukavemet ile doğru orantılıdır. %20 fused spinel içeren refrakter malzemenin mukavemet ve elastik modül değeri, %20 sinter spinel içeren refrakterden daha düşüktür (Çizelge 4.11 ve 4.12). Buna bağlı olarak MgO-spinel sisteminin elastik modülüne daha duyarlı olduğu sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 4.17. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R parametre değerleri

Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	R	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	R
F1	0	34,66	S1	0	34,66
F2	2	31,07	S2	2	50,95
F3	4	47,84	S3	4	44,99
F4	6	74,62	S4	6	52,15
F5	8	94,63	S5	8	65,02
F6	10	80,65	S6	10	69,07
F7	12	77,78	S7	12	76,10
F8	14	111,64	S8	14	74,72
F9	16	99,15	S9	16	76,82
F10	18	103,82	S10	18	93,34
F11	20	157,49	S11	20	95,09



Şekil 4.24. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R parametrelerindeki değişim

4.8.3. R^{'''} Parametresi

R^{'''} parametresi kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olup, çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R^{'''} değerleri malzemenin ısıl şok direncindeki artışı göstermektedir.

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.25'de görüldüğü üzere fused spinel içeren refrakterlerin R^{'''} değerleri sinter spinel içeren refrakterlere göre daha yüksektir. Fused spinel içeren refrakterlerde daha fazla taneler arası kırılmanın mevcut olduğunu göstermektedir Şekil 4.20'de de bu görülmektedir.

Şekil 4.25 incelendiğinde %10 sinter spinel ilavesinden sonra R^{'''} değeri, MgO içeren refraktere göre düşük çıkmıştır. Bu beklenmedik bir durumdur ve SEM mikroyapı incelemeleri ile ters düşmektedir. R^{'''} parametrelerinin düşük çıkmasının nedeni ölçülen elastik modül ve mukavemet değerlerinin fused spinel ile karşılaştırdığımızda daha yüksek çıkması olabilir. R^{'''} parametresi elastik modül ile doğru, mukavemet karesi ile ters orantılıdır. Burada etkin olan parametre elastik modüldür.

Fused spinel içeren numunelerde düzenli bir artış görülmemesine rağmen genel eğilim artış şeklinde gerçekleşmiştir. R^{'''} maksimum değerini %14 (F8) fused spinel içeren numunede ulaşmıştır. Sadece MgO kullanılan malzemenin değerine göre yaklaşık 2 kat artış gerçekleşmiştir.

4.8.4. R^{''''} Parametresi

R^{''''} parametresi malzemede ısıl şok sonrası meydana gelen hasar ve mukavemet kaybı ile ilgili bilgi verir. R^{''''} ısıl şok parametresi değerleri, R^{'''} ısıl şok parametresi değerleri ile benzer eğilim göstermiş olup R^{''''} parametre değerleri Çizelge 4.19 ve Şekil 4.26'da görülmektedir.

Fused spinel içeren refrakterlerin sinter spinel içeren refrakterlere göre R^{''''} değerleri daha yüksektir. Fused spinel içeren refrakterlerde mikroçatlakların daha fazla miktarda birleştiği ve ağ yapıyı oluşturduğu tahmin edilmektedir. Isıl şok

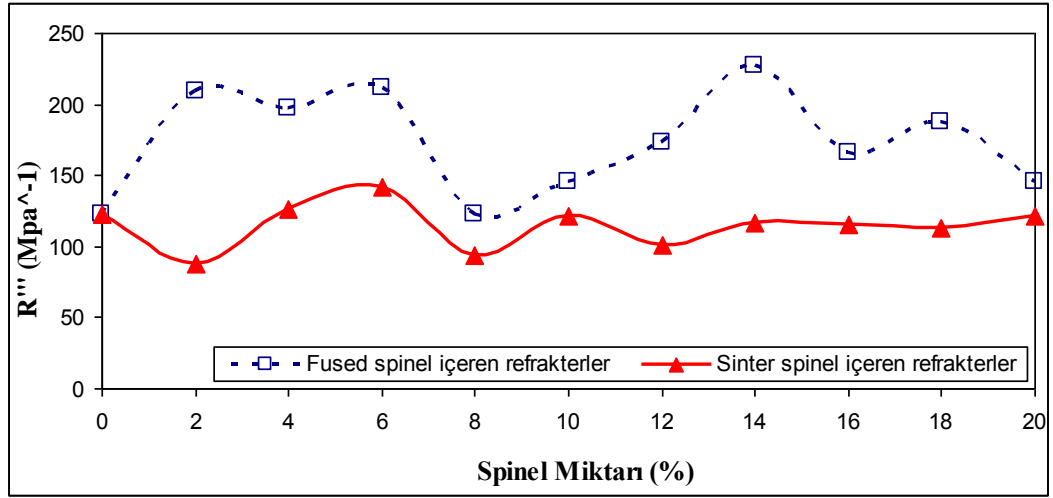
uygulandıktan sonra fused spinel içeren refrakterlerin daha dayanıklı olduğu düşünölmektedir.

Sinter spinel içeren numunelerde artış meydana gelmiştir fakat bu artış beklenen seviyede değildir.

Fused spinel içeren refrakterlerde en yüksek R''' değeri %14 spinel içeren numunede görölmektedir. R''' değeri sadece MgO içeren refraktere göre yaklaşık 3 kat artış göstermiştir.

Çizelge 4.18. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R''' parametre değeri

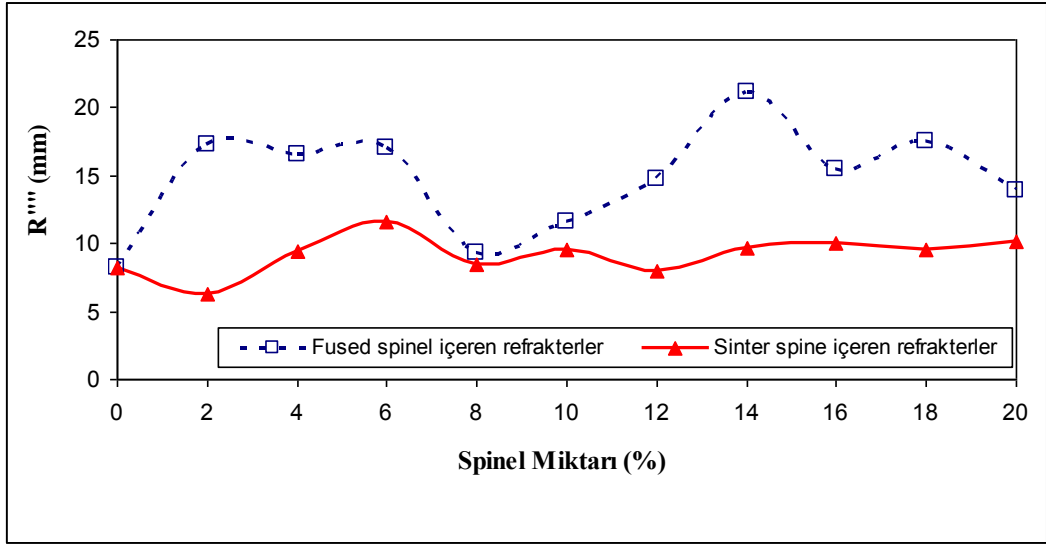
Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	R'''	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	R'''
F1	0	122,5	S1	0	122,5
F2	2	208,8	S2	2	87,4
F3	4	197,0	S3	4	126,0
F4	6	211,5	S4	6	141,6
F5	8	122,5	S5	8	93,2
F6	10	145,4	S6	10	121,8
F7	12	173,1	S7	12	101,0
F8	14	227,6	S8	14	116,1
F9	16	166,3	S9	16	115,2
F10	18	187,4	S10	18	112,4
F11	20	145,0	S11	20	121,8



Şekil 4.25. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R''' parametrelerindeki değişim

Çizelge 4.19. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R''' parametre değerleri

Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	R'''	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	R'''
F1	0	8,16	S1	0	8,16
F2	2	17,30	S2	2	6,28
F3	4	16,57	S3	4	9,46
F4	6	17,05	S4	6	11,58
F5	8	9,36	S5	8	8,50
F6	10	11,54	S6	10	9,54
F7	12	14,69	S7	12	8,02
F8	14	21,09	S8	14	9,67
F9	16	15,44	S9	16	10,04
F10	18	17,47	S10	18	9,58
F11	20	13,90	S11	20	10,13



Şekil 4.26. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin R''' parametrelerindeki değişim

4.9. Isıl Şok Testi

Refrakterlere uygulanan ısıl şok testinin sonucu Çizelge 4.20'de görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda fused spinel içeren refrakterlerin ısıl şoka karşı dayanımının sinter spinel içeren refrakterlerden daha fazla olduğu görülmektedir. R''' parametresi ile paralel sonuçlar çıkmıştır.

Fabrika şartlarında ısıl şok sayısı 100'ü geçtikten sonra numunelere uygulanan çevrim sona erdirilmektedir. %8 spinel ilavesinden sonra numuneleri karşılaştırmak söz konusu değildir.

4.10. Isıl Genleşme Testi

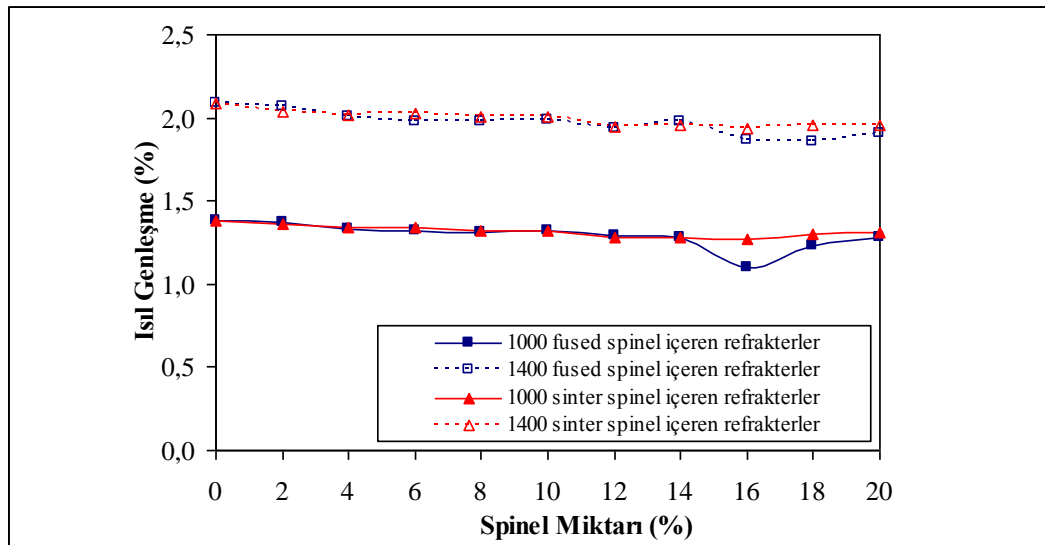
Çizelge 4.21 de fused ve sinter spinel kullanılarak hazırlanan numunelerin 1000°C ve 1400°C 'de ki ısıl genleşmeleri görülmektedir. Her iki sıcaklıkta da numunelerin genleşmesi birbirine benzerdir. Çünkü bu sıcaklıklarda herhangi bir reaksiyon olmamaktadır. Fakat fused spinel içeren numunelerin sinter spinel içeren numunelerden daha az genleştiği görülmektedir. Bu sonuç da fused spinelin ısıl genleşme katsayısının, sinter spinelin ısıl genleşme katsayısından daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.20. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin ısı şok sayıları

Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Isıl şok sayısı	Refrakter Kodu	Spinel Miktarı (%)	Isıl şok sayısı
F1	0	15	S1	0	15
F2	2	44	S2	2	28
F3	4	80	S3	4	55
F4	6	92	S4	6	78
F5	8	>100	S5	8	90
F6	10	>100	S6	10	>100
F7	12	>100	S7	12	>100
F8	14	>100	S8	14	>100
F9	16	>100	S9	16	>100
F10	18	>100	S10	18	>100
F11	20	>100	S11	20	>100

Çizelge 4.21. Fused ve sinter spinel ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin 1000°C ve 1400°C deki ısı genleşmeleri

Kod	Spinel Miktarı (%)	Isıl genleşme (%) (1000°C)	Isıl genleşme (%) (1400°C)	Kodu	Spinel Miktarı (%)	Isıl genleşme (%) (1000°C)	Isıl genleşme (%) (1400°C)
F1	0	1,38	2,08	S1	0	1,38	2,08
F2	2	1,37	2,07	S2	2	1,36	2,04
F3	4	1,33	2,03	S3	4	1,35	2,02
F4	6	1,32	1,97	S4	6	1,34	2,02
F5	8	1,31	1,97	S5	8	1,32	2,00
F6	10	1,32	1,98	S6	10	1,32	2,00
F7	12	1,29	1,94	S7	12	1,28	1,94
F8	14	1,28	1,98	S8	14	1,29	1,96
F9	16	1,09	1,87	S9	16	1,27	1,31
F10	18	1,23	1,85	S10	18	1,30	1,96
F11	20	1,28	1,90	S11	20	1,31	1,96



Şekil 4.27. 1000°C ve 1400°C'de refrakterlerin ısı genleşmeleri

4.11. Isıl Şok Davranışları

4.11.1. Mukavemet

Şekil 4.28 ve Çizelge 4.22’de fused spinel içeren bazı numunelerin (F1, F5, F8 ve F11) ve MgO refrakterlerin 500 °C ve 1000°C’e sıcaklıkta ısıl şok sonrası mukavemet değerleri görülmektedir. Her sıcaklık için 5 numuneye test yapılmıştır.

500°C’de yapılan ısıl şok, MgO refrakterdeki çatlak oluşumunu çok fazla etkilemediği görülmektedir. Fakat 1000°C’de yapılan ısıl şok sonrası MgO refrakterin mukavemetinin keskin bir şekilde düşüş göstermiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda da [15] 575-625°C arasında kırılmanın ilk olarak başladığı ve bu sıcaklıktan sonra çatlak sayısının önemli derecede arttığı gözlenmiştir.

Mukavemetdeki bu keskin düşüşün nedeni mikroçatlakların birbiriyle bağlanması olabilir. Isıl şok sıcaklığı, kritik sıcaklığın (575 °C) [15] üzerinde olduğu zaman mukavemet değerinin başlangıç değerinin %25’i olduğu görülmüştür.

Fused spinel içeren refrakterlerin mukavemetlerindeki düşüş, MgO refrakterlere göre çok düşüktür. Bunun nedeni spinel ilavesi ile sistemde varolan mikroçatlakların ilerlemesinin kısa mesafede olmasından yani çatlakların uzamasının az olmasından kaynaklanabilir.

Şekil 4.28’de F8 nolu (%14 fused spinel) numunenin diğer kompozisyonlarla (F1, F5, F11) karşılaştırdığımızda kararlı bir eğilim içinde olduğu görülmektedir. Isıl şok sıcaklığının değişmesiyle mukavemetteki değişimin çok fazla olmadığı görülmektedir.

% 14 fused spinel (F8) içeren numunenin çatlakın ilerlemesine karşı direnci ve ısıl şok sonrası hasarının düşük olacağı R''' ve R'''' parametrelerinden anlaşılmıştır. Isıl şok sonrası yapılan testler de bunu doğrulamıştır.

4.11.2. Relatif Mukavemet

Isıl şok direncini değerlendirmenin yaygın olan bir yolu numunelerin relatif mukavemetlerini karşılaştırmaktır. Relatif mukavemet, ısıl şok sonrası

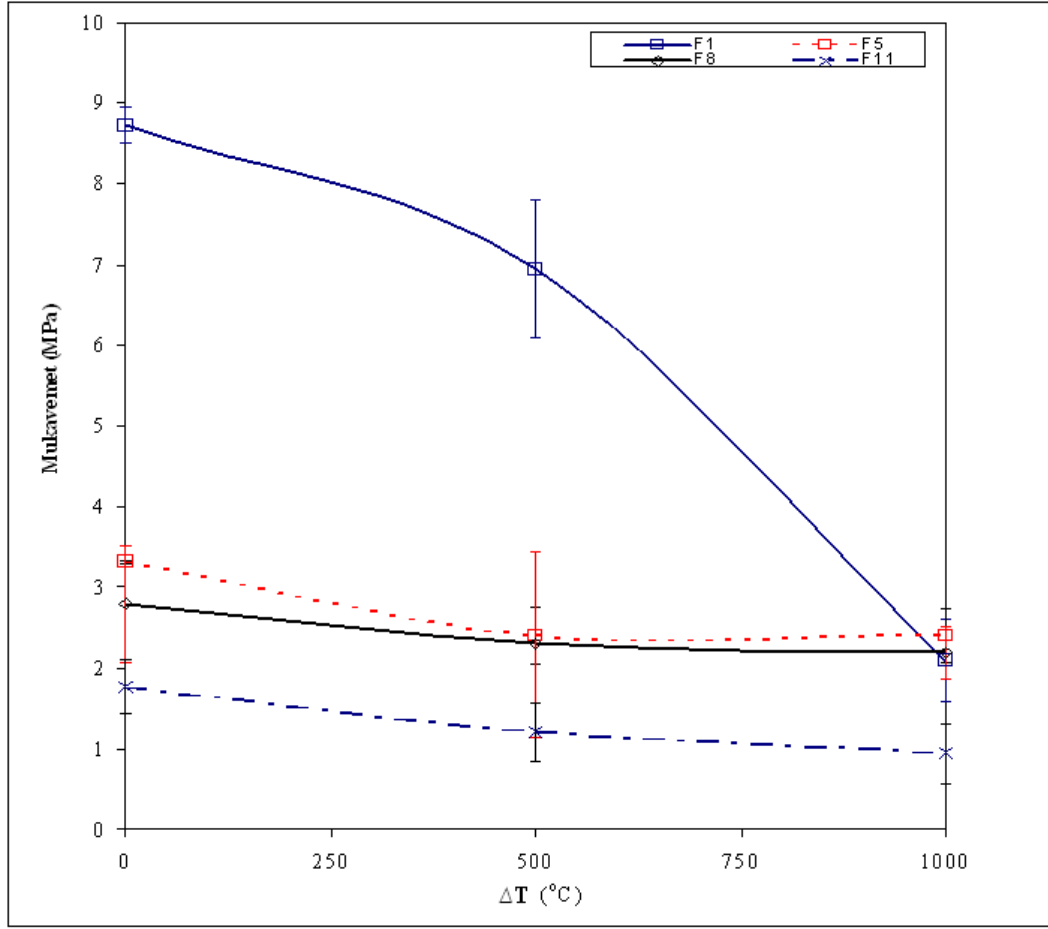
mukavemetin başlangıç mukavemetine bölünmesiyle hesaplanır [15]. Isıl şok sonrası MgO ve MgO-fused spinel içeren refrakterlerin relatif mukavemet değerleri Çizelge 4.23 ve Şekil 4.29’da görülmektedir.

Sadece MgO kullanılarak üretilen refrakterin 500°C’ye kadar relatif mukavemetinde çok fazla bir düşüş görülmemektedir. Isıl şok sıcaklığının artmasıyla (1000°C) relatif mukavemet %75 oranında keskin bir düşüş görülmüştür. Fused spinel içeren refrakterlerin relatif mukavemeti 1000°C’de saf MgO’in relatif mukavemetinden 3 kat daha yüksektir.

%14 fused spinel içeren (F8) refrakterinin relatif mukavemetinin diğer kompozisyonlarla (F5, F11) karşılaştırıldığında daha kararlı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak fused spinel içeren refrakterlerin, MgO kullanılan refrakterlerle karşılaştırıldığında ısı şok hasarına karşı dirençlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü fused spinel içeren refrakterlerin kritik sıcaklık sonrasında relatif mukavemetleri, sadece MgO içeren refraktere göre çok yüksektir.

Çizelge 4.22. Refrakterlerin ısı şok sonrası mukavemet değerleri

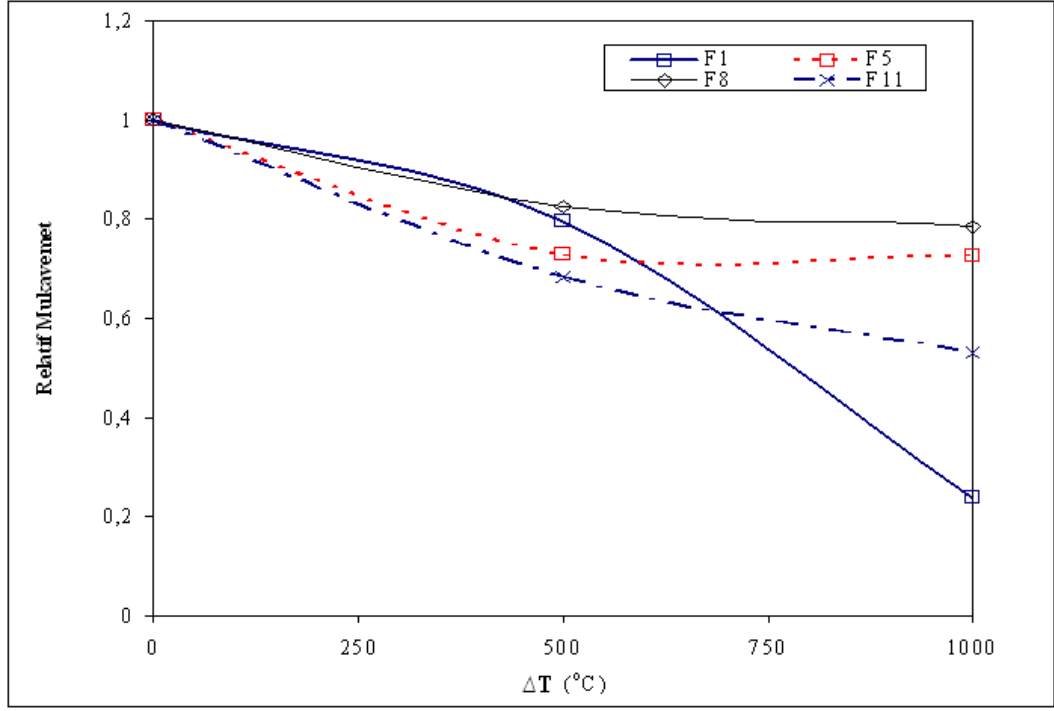
Refrakter Kodu	Isıl Şok Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (MPa)	Refrakter Kodu	Isıl Şok Sıcaklığı (°C)	Mukavemet (MPa)
F1	25	8,73±0,22	F8	25	2,79±0,72
	500	6,95±0,86		500	2,30±1,15
	1000	2,09±0,5		1000	2,19±0,33
F5	25	3,31±0,02	F11	25	1,77±0,33
	500	2,41±0,35		500	1,21±0,36
	1000	2,40±0,33		1000	0,94±0,36



Şekil 4.28. Refrakterlerin 500°C ve 1000°C de ısı şok sonrası mukavemet değerlerindeki değişim

Çizelge 4.23. Refrakterlerin ısı şok sonrası relatif mukavemet değerleri

Refrakter Kodu	Isıl Şok Sıcaklığı (°C)	Relatif Mukavemet	Refrakter Kodu	Isıl Şok Sıcaklığı (°C)	Relatif Mukavemet
F1	25	1	F8	25	1
	500	0,80		500	0,82
	1000	0,24		1000	0,78
F5	25	1	F11	25	1
	500	0,73		500	0,68
	1000	0,73		1000	0,53



Şekil 4.29. Refrakterlerin 500°C ve 1000°C de ısı şok sonrası relatif mukavemet değerlerindeki değişim

4.11.3. Elastik Modül

Saf MgO ve fused spinel içeren refrakterlere 500 ve 1000 °C de ısı şok uygulandıktan sonra elastik modülleri ölçülmüştür (Çizelge 4.24 ve Şekil 4.30).

Hazırlanan refrakter malzemeler için elastik modül değeri 500°C'ye kadar belirgin bir şekilde düşmüştür. Yapılan çalışmalarda [15] saf MgO kullanılarak hazırlanan refrakterin elastik modül değerinin 575-625°C arasında mikroçatlakların başlaması ve ilerlemesinden dolayı ilk elastik modülünün %30'una kadar düştüğünü gözlenmiş ve 625°C'nin üzerinde elastik modül değerinde düşüşün azalarak devam ettiği tespit edilmiştir.

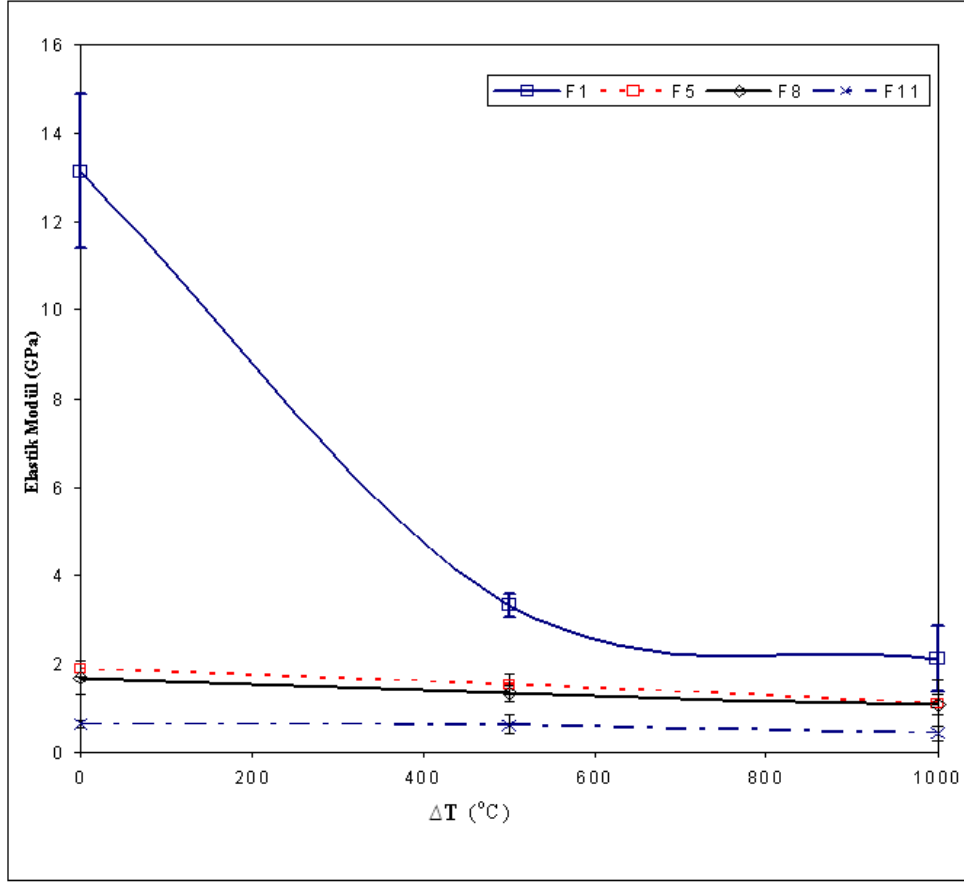
Yapılan çalışmada sadece MgO içeren refrakterin elastik modül değeri 500°C'ye kadar belirgin bir şekilde düşüş göstermiştir. Bu düşüşün (Şekil 4.30) 600-650°C arasına kadar devam ettiği görülmektedir. 650°C'den sonra düşüşün devam ettiği fakat çok hızlı olmadığı görülmektedir. Bu durumun nedeni ısı şok sıcaklığının artması ile çatlak sayısındaki artışın azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Buna karşı fused spinel içeren refrakterlerde kararlı bir eğilim gözlenmiştir. Bunun nedeni ısı şok ile çatlakların başlaması ve ilerlemesinin kısa bir mesafede meydana gelmesi ve çatlakların birbirine bağlanmış olmasıdır. Sonuç olarak elastik modül değerlerinde çok fazla bir düşüş gözlenmemiştir.

F8 nolu numunenin elastik modül değeri, diğer spinel ilaveleri ile karşılaştırıldığında daha karardır.

Çizelge 4.24. Refrakterlerin ısı şok sonrası elastik modül değerleri

Refrakter Kodu	Isıl Şok Sıcaklığı (°C)	Elastik Modül (GPa)	Refrakter Kodu	Isıl Şok Sıcaklığı (°C)	Elastik Modül (GPa)
F1	25	13,15±1,75	F8	25	1,68±0,37
	500	3,33±0,26		500	1,32±0,18
	1000	2,11±0,75		1000	1,08±0,23
F5	25	1,89±0,17	F11	25	0,64±0,09
	500	1,53±0,24		500	0,65±0,21
	1000	1,1±0,52		1000	0,42±0,17



Şekil 4.30. Refrakterlerin 500°C ve 1000°C de ısı şok sonrası elastik modül değerlerindeki değişim

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan kimyasal analizi sonucu çalışmada kullanılan manyezitin %95 saflıkta olduğu tespit edilmiştir. Fused ve sinter spinelin XRF sonuçlarında, refrakterliği düşüren oksitlerden Na₂O oranının sinter spinelde daha fazla olduğu görülmüştür.

Fused ve sinter spinele uygulanan XRD faz analizi sonucunda her iki spinel tipinde de safsızlık olarak periklas fazı tespit edilmiştir. Manyezite uygulanan XRD analizi sonucunda yapıda sadece periklas fazı tespit edilmiştir fakat sistemde 32°'de şiddeti düşük bir pik görülmektedir. XRD ile bu pikin hangi faza sahip olduğu tespit edilememiştir.

Hammaddelerin SEM mikroyapı incelemeleri sonucunda, fused spinelin kristal çapının, sinter spinelden büyük olduğu ve periklas fazının tane sınırlarında olduğu görülmüştür. Tane çapının büyük olmasından dolayı fused spinelin alkali sızmalarına karşı direnci daha yüksektir. Manyezite uygulanan EDX analiz sonucunda ise XRD ile tespit edilemeyen (32° deki) şiddeti düşük olan fazların kalsiyum silikat olduğu tespit edilmiştir.

Fused ve sinter spinel hammaddelerinin ısı genleşmelerini karşılaştırmak için dilatometre analizi yapılmıştır. 900°C, 1000°C ve 1100°C'de yapılan dilatometre analizleri sonucunda fused spinelin ısı genleşmesi, sinter spinelden daha düşük çıkmıştır.

Üretilen refrakterlere XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucunda her iki spinel ilavesinde de spinel miktarının artmasıyla Al₂O₃ miktarının arttığı ve MgO miktarının azaldığı görülmüştür. Fused spinel içeren refrakterlerin daha düşük miktarda MgO içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni fused spinelin, MgO içeriğinin sinter spinelden düşük olmasıdır.

Üretilen refrakterler üzerinde yapılan XRD analizleri incelendiğinde fused ve sinter spinel kullanılan refrakterlerde periklas ve spinel fazları mevcuttur. Her iki spinel tipi içinde spinel ilavesinin artmasıyla XRD grafiğinde spinel (MgAl₂O₄) pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Fused ve sinter spine kullanılan refrakterlerin XRD paternleri karşılaştırıldığında herhangi bir farklılık görülmemiştir.

Son ürünlerin porozite, su emme ve yoğunluk değerleri incelendiğinde her iki spinel ilavesinde de önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni fused ($3,43 \text{ gr/cm}^3$) ve sinter ($3,42 \text{ gr/cm}^3$) spinelin, MgO ile ($3,44 \text{ gr/cm}^3$) yoğunluklarının hemen hemen aynı olmasıdır. Ancak %20 fused spinel içeren numunenin görünür porozite ve su emme değeri, %20 sinter spinel içeren numuneyle karşılaştığımızda düşük çıkmıştır. Bunun sebebi %20 sinter spinel içeren numunede kapalı porozitenin daha yüksek olmasından kaynaklanabilir.

Refrakter malzemenin, örgünün servise girme esnasında karşılaşılabilecek sıkışma basınçlarına dayanabilecek bir mekanik mukavemetinin olması arzu edilir. Bu da endüstride soğukta basma mukavemeti ile tespit edilir. Yapılan çalışmada soğukta basma mukavemet değerleri incelendiğinde spinel içermeyen F1 ve S1 nolu numunelerin soğukta basma mukavemetleri, spinel içeren tuğlaların SBM değerinden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni sisteme spinel ilavesi ile yapıda mikroçatlakların oluşması ile mukavemetin düşmesinden kaynaklanır. Aynı miktarda spinel ilavelerinde SBM değerinin fused spinel kullanılan refrakterlerde, sinter spinel içeren refrakterlere göre yüksek olduğu belirlenmiştir. SBM değerleri göz önüne alındığında fused spinel içeren refrakterler içinde en yüksek değere, %10 fused spinel içeren F6 ve %4 sinter spinel içeren refrakterlerde ise S3 kodlu numunede rastlanmıştır.

Üretilen refrakterlerin, sıcakta kırılma mukavemeti incelendiğinde spinel miktarının artmasıyla sıcakta mukavemet değerleri düşüş göstermektedir. Bu durum, spinel ilavesinin artmasıyla α_{MgO} ve α_{spinel} arasındaki uyumsuzluktan dolayı meydana gelen mikroçatlakların sayısının artmasına bağlı olarak refrakterin mukavemetinin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak fused spinel içeren refrakterlerin sıcakta kırılma mukavemeti, sinter spinel içeren refrakterlerden daha yüksek bulunmuştur.

MgO'ya fused ve sinter spinel ilave edilerek hazırlanan refrakter malzemeler incelendiğinde MgO'e ilavelerin artması ile genel olarak mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi azalma göstermiştir. Bunun nedeni MgO spinel refrakterlerin sinterleme sonrası soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($25-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında: $\alpha_{\text{MgO}} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{spinel}} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) spinel taneleri

etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluşturması ve bu gerilmelerin sonucunda yapı içerisinde mikroçatlakların oluşmasıdır. Spinel ilavesi arttıkça oluşan mikroçatlakların boyutu ve miktarı artmaktadır. Ancak sinter spinel ilavesinde %8'den sonra fused spinel ilavesinde %8'den sonra düşüş oranı azalmaktadır. Bunun sebebi, çatlakların birbirine bağlanması ile daha fazla mikroçatlak oluşmamakta buna bağlı olarak da mukavemetdeki düşüş azalmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda fused spinel kullanılan refrakterlerin mukavemet değerleri, sinter spinel kullanılan refrakterlere daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, %6 fused spinel içeren numunenin mukavemet değeri 2,41MPa iken %6 sinter spinel içeren refrakterin mukavemet değeri 5.15MPa'dır. Bunun nedeni fused spinelin ısı genleşme katsayısının, sinter spinelden daha düşük olmasından dolayı sistemde daha fazla mikroçatlak oluşmasıdır. MgO kullanılan refraktere göre %20 sinter spinel kullanılan refrakterlerin mukavemeti 2 kat, %20 fused spinel kullanılan refrakterde ise 4 kat düşüş gerçekleşmiştir.

Spinel kullanılan refrakterlerin elastik modül değerleri, MgO kullanılan refraktere düşük çıkmıştır. Spinel ilavesi arttıkça bu düşüş devam etmiştir. %4 (F3) fused spinel içeren refrakterin elastik modülü 4,44GPa iken %4 (S3) sinter spinel içeren refrakterin elastik modül değeri 7,85GPa'dır. Fused spinel içeren refrakterlerde bu düşüş daha yüksektir. Bu durum, fused spinelin ısı genleşme katsayısının, sinter spinelin ısı genleşme katsayısından daha düşük olmasından dolayı sistemde daha fazla çatlak oluşmasından kaynaklanabilir. %8 fused ve sinter spinel ilavesinden sonra elastik modül değerindeki düşüş azalmıştır. Elastik modül ve mukavemet sonuçları birbirine benzer eğilim göstermektedir.

Üretilen refrakterlerin kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde fused spinel kullanılan refrakterlerde %14 (F8) spinel içeriğine sahip refrakterin kırılma tokluğu 0,13 MPa/m², sinter spinel kullanılan refrakterlerde ise %20 (S11) spinel içeriğine sahip refrakterin kırılma tokluğu 0,29 MPa/m² çıkmıştır. MgO içeren numuneye göre kırılma tokluğu fused spinel içeren refrakterlerde 5 kat, sinter spinel içeren refrakterlerde 2,3 kat azalma göstermiştir. Sonuç olarak yapılan çalışmada MgO-spinel refrakterler sadece MgO içeren refrakterlere göre daha düşük kırılma tokluğuna sahip olduğu görülmektedir. MgO'e spinel ilavesi ile malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direncin azaldığı belirlenmiştir. Fused

spinel kullanılan refrakterlerde kırılma tokluğunda bu düşüş daha fazla gerçekleşmiştir.

Son ürünlerin kırılma yüzey enerjisi değerleri incelendiğinde, spinel ilavesi arttıkça kırılma yüzey enerjisinde düşme gerçekleşmiştir. Sinter spinel kullanılan refrakterlerin kırılma yüzey enerjisinde %8 (S5)'den %14 (S8)'e kadar fazla bir değişim görülmemiştir. Fakat S9, S10 ve S11 nolu numunelerin kırılma yüzey enerjisi MgO içeren refraktere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç birkaç sebepten kaynaklanabilir. Bunlardan bir tanesi eğme testi sırasında kuvvetin MgO tanesi üzerine gelmesinden ve yapılan çalışmada standart sapma değerlerinin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Fused spinel içeren numunelerin kırılma yüzey enerjisi %8 spinel ilavesinden sonra bir değişiklik görülmemiştir. Sinter spinel içeren refrakterlerde ise dalgalanmalar mevcuttur.

Yapılan çalışmada fused ve sinter spinel kullanılarak hazırlanan refrakterlerin iş enerji (γ_{WOF}) değerleri, spinel miktarının artmasıyla düzenli bir artış göstermemekle birlikte artmaktadır. Fakat her iki spinel ilavesinde de literatürdeki çalışmalarla karşılaştığımızda [15, 25, 27] yapılan çalışmada standart sapmaların çok yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni numunelerin fabrika şartların hazırlanması ve kullanılan MgO'in tane boyutunun çok geniş aralıkta olmasından ($63\mu\text{m}-4\text{mm}$) kaynaklanabilir. İş enerjisinin en yüksek olduğu refrakterler %20 (F11) fused ve %8 (S5) sinter spinel kullanımında görülmektedir. Spinel miktarının artmasıyla tane içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki değişiklik iş enerjisindeki artışın temel nedenidir.

Refrakter malzemelerin ısıl şoklara karşı yüksek direnç gösterebilmesi için iş enerjisi/ kırılma yüzey enerjisi değerinin yüksek olması istenir. Fused spinel içeren refrakterlerin γ_{WOF}/γ_s oranının sinter spinel içeren refrakterlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sadece MgO içeren refraktere göre, %14 (F8) ve %16 (F9) fused spinel içeren refrakterlerde 2 kat, %14(S8) ve %8 (S5) sinter spinel içeren numunelerde ise 1,5 kat γ_{WOF}/γ_s değerinde artış meydana gelmiştir. Genel olarak fused spinel içeren refrakterlerin ısıl şoklara karşı daha yüksek dayanım göstermesi beklenmektedir. Isıl şok testinin sonucunda bu doğrulanmaktadır. Fused spinel içeren refrakterlerin ısıl şok uygulama sayısının

sinter spinel içeren refrakterlerin ısı şok sayısından daha yüksek olduğu görülmüştür.

Spinel miktarının değişimiyle R parametrelerinde düzenli bir değişim görülmemekle birlikte spinel miktarının artmasıyla R parametresi yükselmiştir. Fakat spinel cinsinin değişimi R parametresi üzerindeki etkisi net bir şekilde görülmektedir. Sadece MgO kullanılan refraktere göre R parametresinde %20 fused spinel kullanılan refrakterlerde 5 kat, %20 sinter spinel kullanılan refrakterlerde 3 kat artış meydana gelmiştir. Fused spinel içeren numunelerde çatlak başlamasına karşı direnç sinter spinel içeren numunelerden daha fazla olduğunu söylenebilir.

Yapılan çalışmada R'' değerleri incelendiğinde fused spinel içeren refrakterlerin R'' değerleri, sinter spinel içeren refraktere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç bize fused spinel içeren numunelerde daha fazla taneler arası kırılmanın mevcut olduğunu göstermektedir. Ancak yapılan hesaplamalar sonucunda %10 sinter spinel ilavesinden sonra R'' değerlerinin, MgO içeren refraktere göre düşük çıkmıştır. Bu beklenmedik bir durumdur. Fused spinel içeren numunelerde düzenli bir artış görülmemesine rağmen genel eğilim artış şeklinde gerçekleşmiştir. R'' maksimum değerini %14 (F8) fused spinel içeren numunede almıştır. Sadece MgO kullanılan malzemenin değerine göre yaklaşık 2 kat artış gerçekleşmiştir.

Yapılan çalışmada R'''' değerleri incelendiğinde R'''' değerleri ile benzer eğilim gösterdiği görülmüştür. Fused spinel içeren refrakterlerin R'''' değerleri sinter spinel içeren refrakterlere göre daha yüksek bulunmuştur. Fused spinel içeren refrakterlerde mikroçatlakların daha fazla miktarda birleştiği ve ağ yapıyı oluşturduğu tahmin edilmektedir. Sinter spinel içeren numunelerde artış meydana gelmiştir fakat bu artış beklendik seviyede değildir. Fused spinel içeren refrakterlerde en yüksek R'''' değeri %14 spinel içeren numunede görülmektedir. R'''' değeri sadece MgO içeren refraktere göre yaklaşık 3 kat artış göstermiştir. Isıl şok uygulandıktan sonra fused spinel içeren refrakterlerin daha dayanıklı olduğu düşünülmektedir.

Refrakter numunelere uygulanan dilatometre testinin sonucunda fused spinel içeren refrakterlerin sinter spinel içeren refrakterlere göre genişemesinin

daha küçük olduğu görülmüştür. 1000°C’de %18 fused spinel içeren numune % 1,23 genleşme gösterirken, %18 sinter spinel içeren numune % 1,30 genleşme göstermiştir.

Numunelere uygulanan üç nokta eğme testi sonucu kırılan numunelerin kırık yüzeyleri incelenmiştir. SEM analizleri sonucunda MgO kullanılarak hazırlanan refrakterde tane içi kırılmanın baskın olduğu gözlemlenmiştir. %20 fused ve sinter spinel içeren refrakterlerin kırılma yüzeyleri karşılaştırıldığında %20 sinter spinel içeren numunede taneler içi kırılmanın fused spinel içeren numuneye göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Bütün veriler göz önüne alınarak fused spinel içeren refrakterlerden seçilen F1, F5, F8 ve F11 nolu numunelere 500 °C ve 1000°C’de ısı şok uygulanıp, ısı şok sonrası mukavemet ve elastik modüllerindeki değişim incelenmiştir. Sadece MgO içeren refrakterin mukavemetinin 500°C’de yapılan ısı şoktan çok fazla etkilenmediği belirlenmiştir. Fakat 1000°C’de yapılan ısı şok sonrası MgO refrakterin mukavemeti ilk değerine göre yaklaşık 4 kat azalma göstermiştir. Bunun nedeni kırılma başladıktan sonra çatlak sayısında artış meydana gelmesidir. Fused spinel içeren refrakterlerin mukavemetlerindeki düşüş, MgO refrakterlere göre çok düşüktür. Spinel ilavesi ile sistemde varolan mikroçatlakların ilerlemesinin kısa mesafede olmasından yani çatlakların uzamasının küçük olmasından kaynaklanabilir. Yapılan çalışmanın sonucunda F8 (%14) nolu numunenin F1, F5 ve F11 nolu numunelerle karşılaştırdığımızda ısı şok sıcaklığının değişmesiyle mukavemetteki değişimin çok fazla olmadığı görülmüştür. %14 fused spinel (F8) içeren numunenin çatlağın ilerlemesine karşı direnci ve ısı şok sonrası hasarının düşük olacağı R'''' ve R'''''' parametrelerinden düşünülmekteydi. Isıl şok sonrası yapılan testlerle de bu düşünce doğrulanmıştır.

Bilindiği üzere relatif mukavemet, ısı şok sonrası mukavemetin başlangıç mukavemetine bölünmesiyle hesaplanır. Isıl şok sonrası MgO ve MgO-fused spinel içeren refrakterlerin relatif mukavemet değerleri incelendiğinde sadece MgO kullanılarak üretilen refrakterin 500°C’ye kadar relatif mukavemetinde çok fazla bir değişiklik görülmemiştir. Isıl şok sıcaklığının artmasıyla (1000°C) relatif mukavemet %75 oranında keskin bir düşüş görülmüştür. %14 fused spinel içeren

(F8) refrakterinin relatif mukavemetinin diğer kompozisyonlarla (F5, F11) karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak fused spinel içeren refrakterlerin, MgO kullanılan refrakterlerle karşılaştırıldığında ısı şok hasarına karşı dirençlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü fused spinel içeren refrakterlerin kritik sıcaklık sonrasında relatif mukavemetleri, sadece MgO içeren refraktere göre çok yüksektir.

MgO ve fused spinel içeren refrakterlere 500 ve 1000 °C de ısı şok uygulandıktan sonra elastik modülleri ölçülmüştür. Hazırlanan refrakter malzemeler için elastik modül değeri 500°C'ye kadar belirgin bir şekilde düşmüştür. Yapılan çalışmada sadece MgO içeren refrakterin elastik modül değeri 500°C'ye kadar belirgin bir şekilde düşüş göstermiştir. Buna karşı fused spinel içeren refrakterler kararlı bir eğilim gözlenmiştir. Bunun nedeni ısı şok ile çatlakların başlaması ve ilerlemesi kısa bir mesafede meydana gelmesi ve çatlakların birbirine bağlanmasıdır. Sonuç olarak elastik modül değerlerinde çok fazla bir düşüş gözlenmemiştir. F8 nolu numunenin elastik modül değerlerini diğer spinel ilaveleri ile karşılaştırdığımızda daha kararlı olduğu görülmüştür.

Bütün bu verilerin ışığında MgO'e sinter spinel yerine fused spinel kullanımı ile ısı şok direncini ve dolayısıyla servis ömrünü arttırmakta olup, malzemenin tamamıyla kırılması için gerekli iş enerjisi miktarının MgO-spinel malzemelerde yüksek olmasıyla bütünleşmektedir. Buna rağmen, yapılan çalışmada da görüldüğü gibi MgO-spinel refrakter malzemeler düşük mekanik özelliklere sahiptir. Özellikle kırılma tokluğu değerleri önemli derecede düşüktür. Bu özelliği iyileştirmek için önlem alınması gerekir. Bu önlem MgO-spinel refrakterde katkı malzemelerinin kullanılması olabilir. Böylece yeni refrakter ürünlerin kırılmaya karşı direnci, ısı şoklara karşı daha yüksek dayanım ve servis ömürleri MgO-spinel refrakterlere göre daha fazla artar.

KAYNAKLAR

- [1] Gruver, P.S., *Magnesia spinel refractory brick*, US Patent No: 6261983 B1, 2001.
- [2] Köksal, S.N., *Refrakter malzemelerin termal şok dayanımının kırılma mekaniği açısından incelenmesi*, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2004.
- [3] Oltulu., F., “Bazik refrakter hammaddeleri”, *Uluslar Arası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, No:1, 264-275, 1992.
- [4] Topaç., C., *Magnezya karbon refrakterlerde oksitlenme ve cüruf korozyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
- [5] King, R.J., “The spinels”, *Geology Today*, **20**, 194-196, 2004.
- [6] Racher, R.P., McConnell, R.W. ve Buhr., A., *Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles*, Alcoa yayınları.
- [7] Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R., *Introduction to ceramics*, Wiley-Interscience Publication, New York, A.B.D., 1975.
- [8] Eryılmaz, Ö., *Magnezya alümina spinel dökülebilir refrakterlerin sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [9] <http://www.britannica.com/eb/art-2418>
- [10] www.modlab.lv/publications/2000/deposit.htm
- [11] Aksel, C., Warren, P.D. ve Riley, F.L., “*Magnesia-spinel microcomposites*”, *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3119-3128 (2004).
- [12] www.freepatentsonline.com/7045223-0-large.jpg
- [13] Maryasev, G., Koptelov, V.N., Kaplan, S.F. ve Koreshkova, M.Y., “Effect of precursor raw materials on the structure of fused alumomagnesian spinel”, *Refractories and Industrial Ceramics*, **44**, 405-410, 2003.
- [14] Hamzaçebi, C., *Spinel refrakterlerde proses parametrelerinin özellikler üzerindeki etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1991.

- [15] Aksel, C., *Thermal shock behaviour and mechanical properties of magnesia-spinel composites*, PhD Thesis, University of Leeds, 1998.
- [16] Ata, M., *Çimento üretiminde döner fırınlarda kullanılan refrakter malzemelerin ömrüne etki eden faktörlerin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta, 1998.
- [17] Shubin, V.I., “Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns”, *Refractories and Industrial Ceramics*, **42**, 130-135, 2001.
- [18] Guo, Z., *Coatability of cement clinker on basic refractories*, Département De Génie Physique Et De &Nne Des Matériaux École Polytechnique De, Montréal, Mars 2001.
- [19] Özşahin, H., “Çimento döner fırınlarında manyezit krom refrakterlerin aşınma mekanizmaları”, *I. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, 12 329-341, 1992.
- [20] Nievoll, J., *Use of refractory ceramic brick for lining cement rotary kilns*, US patent No:5565390,1996.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L.ve Warren, P.D., “Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites”, *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2839-2845, 2004.
- [25] Aksel, C., Riley, F.L.ve Warren, P.D., “Fracture behaviour of magnesia and magnesia–spinel composites before and after thermal shock”, *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2407-2416, 2004.

- [26] Aksel, C. ve Warren, P.D., “Thermal shock parameters [R, R’” and R’””] of magnesia-spinel composites”, *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 301-308, 2003.
- [27] Aksel, C. ve Warren, P.D., “Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites”, *Composites Science and Technology*, **63**, 1433-1440, 2003.
- [28] Nakagava, Z., *Refractories Handbook*, The Technical Association of Refractories, Tokyo, Japan, 1998.
- [29] Iseki, T., *Refractories Handbook*, The Technical Association of Refractories, Tokyo, Japan, 1998.