

**ZİRKON-Y₂O₃ İLAVESİYLE MgO-SPİNEL
KOMPOZİT REFRAKTERLERİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Barış ŞAHİN
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz 2008

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

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Barış ŞAHİN'in "**Zirkon-Y₂O₃ İlavesiyle MgO-Spinel Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 30/05/2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. CEMAL AKSEL
Üye	: Prof. Dr. FERHAT KARA
Üye	: Yard. Doç. Dr. DİLEK TURAN

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZİRKON – Y₂O₃ İLAVESİYLE MgO – SPİNEL KOMPOZİT REFRAKTERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bariş ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cemal AKSEL

2008, 119 sayfa

MgO-spinel kompozit refrakterlere değişik miktarlarda zirkon ve Y₂O₃ ilavesiyle elde edilen farklı kompozisyonlardaki malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişim ve iyileştirmeler, nedenleriyle birlikte incelenerek, bu malzemelerin yüksek sıcaklık dayanımını etkileyen ısıl parametreler araştırılmıştır. Üretilen numunelerin yoğunlukları, mukavemeti, elastik modülü, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi, iş enerjisi, kritik çatlak boyutu ve ortalama MgO tane boyutu verileri ölçülerek değerlendirilmiştir. Ayrıca; mikroyapısal değişiklikler, XRD ölçümleri ve SEM analizleri ile incelenmiştir. Refrakter malzemelerin yüksek sıcaklık performansını tespit etmek için kullanılan ısıl stres/şok parametreleri (R , R'' , R''' , R_{st}) ve γ_{wof}/γ_S oranları hesaplanmıştır. Farklı kompozisyonların mekanik özellikleri ile yapısal değişimleri arasındaki ilişkiler ve bunları etkileyen faktörler araştırılmıştır. Kompozit refrakter malzemelere ilave edilen bileşenlerin optimum miktarları tespit edilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda servis ömrü daha uzun olabilecek malzemelerin optimizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: MgO, Spinel, Zirkon, Y₂O₃, Döner Çimento Fırın Refrakterleri, Mekanik Özellikler, Isıl Stres/Şok Parametreleri.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

EXAMINATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF MgO – SPINEL COMPOSITE REFRACTORIES WITH THE ADDITION OF ZIRCON – Y₂O₃

Barış Şahin

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal AKSEL

2008, 119 pages

The variations and improvements with the reasons on the mechanical properties of the materials containing different compositions that can be obtained with the addition of various amount of zircon and yttria into MgO–Spinel composite refractories were examined and thermal parameters affecting high temperature behaviour of those materials were investigated. The density, strength, Young's modulus, fracture toughness, fracture surface energy, work of fracture, critical crack length and mean MgO grain size values of the samples produced were measured and evaluated. In addition, microstructural changes using XRD measurements and SEM analysis were examined. Thermal stress/shock parameters (R , R'' , R''' , R_{st}) and γ_{wof}/γ_s ratios that are used for determining high temperature performance of refractory materials were calculated. The relationships between mechanical properties and structural variations for different compositions and the factors affecting this connection were investigated. The optimum amount of constituents incorporated into composite refractory materials has been determined. The optimisation of materials used for obtaining longer service life in industrial application has been carried out.

Keywords: MgO, Spinel, Zircon, Y₂O₃, Refractories of Rotary Cement Kilns, Mechanical Properties, Thermal Stress/Shock Parameters.

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleşmesinde yapıcı ve yönlendirici fikirleri, değerli birikimleri, destek ve yardımlarıyla büyük katkısı olan danışmanım Doç. Dr. Cemal Aksel'e, yaratıcı fikirleri ve değerli birikimleri, sabrı, güveni ile beni yönlendiren, çalışmalarım boyunca ihtiyacım olan her anda tereddütsüz yardımına koşan Arş. Gör. Rasim Ceylantekin'e, projemizde yer alan tüm takım arkadaşlarım olan ve taşıdığı genç enerjisini paylaşmaktan çekinmeyen, en zor koşullarda bile şikayet etmeden ve dinamik bir çalışkanlıkla beraber çalışıp, sorumluluk paylaştığımız ağan Berker İyi başta olmak üzere, Pınar Uğur ve Tuba Aksoy'a, öneri, yardım ve desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarıma ve diğer çalışanlara teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Eserleri olmaktan gurur duyduğum, fedakarlıkları, maddi manevi destekleri ve sabırları ile hayatımın her aşamasında varlıklarını hissettiğim değerli annem Ema şAHİN ve babam Turgut şAHİN'e, özellikle tez sürecinde göstermiş olduğu anlayış ve büyük manevi destekten ve hayatıma bir değer olarak, hayatın koşullarına karşı mekanik zelliklerimi iyileştiren, şok ve korozyon direncimi arttıran sevgili Ayşenur Ulupınar'a, şu an vatani görevini yapmakta olan ebedi dostum Murat Akbaş'a, izmeli Kedi Gitar Atölye'mizdeki güveninden dolayı Ufuk Biçer'e, anlayışı, sevgisi ve maddi-manevi desteğiyle yanımda yer alan tüm sevgili arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

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

Barış şAHİN
Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. REFRAKTER MALZEMELER	3
3. REFRAKTER MALZEME TÜRLERİ	4
3.1. Asidik Refrakterler.....	4
3.1.1. Silika.....	4
3.1.2. Şamot Refrakterler.....	5
3.2. Nötr Refrakterler.....	6
3.3. Bazik Refrakterler.....	7
3.3.1. CaO.....	7
3.3.2. MgO.....	8
4. ÇİMENTO DÖNER FIRIN UYGULAMALARI	10
5. ÇİMENTO DÖNER FIRININDAKİ SORUNLAR	13
6. SPİNEL	15
7. ZİRKON	22
7.1. Yapı.....	22
7.2. Uygulamalar.....	22
8. ZİRKONYA	23
8.1. Mekanik Özellikler.....	24
8.2. Dönüşüm.....	25
8.3. ZrO ₂ Toklaştırma.....	25
8.3.1. Mikroçatlaklar.....	26
8.3.2. Gerilim Uygulamalı Dönüşüm Toklaştırma.....	28
9. MEKANİK ÖZELLİKLER	30
9.1. Gevrek Katıların Mukavemeti.....	30
9.2. Elastik Modülü.....	30
9.3. Kırılma Tokluğu.....	30
9.4. İş Enerjisi.....	31
9.5. Kırılma Yüzey Enerjisi.....	32

9.6	Tane Sınırlarında Kırılma.....	33
9.7	Isıl Genleşme Uyumsuzluğunun Etkisi.....	34
9.8	Isıl Şok.....	35
9.8.1	Isıl Şok Parametreleri.....	36
9.8.2	Isıl Gerilme Parametreleri.....	37
9.8.3	Isıl Şok Hasar Direnç Parametreleri.....	38
10.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	40
10.1	Hammaddeler ve kompozisyonlar.....	40
10.2	Şekillendirme.....	42
10.3	Sinterleme.....	42
10.4	Yoğunluk ve Görünür Gözenek Ölçümleri.....	42
10.5	Parlatma (SEM).....	44
10.6	Dağlama.....	45
10.7	SEM – EDX Analizi.....	45
10.8	MgO Tane Boyutu Ölçümü.....	46
10.9	XRD.....	46
10.10	Parlatma (Mekanik Testler).....	46
10.11	Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	47
10.11.1	Mukavemet.....	47
10.11.2	Elastik Modülü.....	48
10.11.3	Kırılma Tokluğu.....	48
10.11.4	Kırılma Yüzey Enerjisi.....	49
10.11.5	Kritik Hata Boyutu.....	50
10.11.6	İş Enerjisi.....	50
10.12	$\gamma_{\text{wof}}/\gamma_s$ Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri.....	51
10.12.1	$\gamma_{\text{wof}}/\gamma_s$	52
10.12.2	R Parametresi.....	52
10.12.3	R''' Parametresi.....	53
10.12.4	R'''' Parametresi.....	54
10.12.5	R_{st} Parametresi.....	54
11.	DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	55
11.1	Toz Karakterizasyonu.....	55
11.2	Yoğunluk ve Gözenek Ölçümleri.....	59
11.3	SEM – EDX Analizi.....	62
11.4	MgO Tane Boyutu Ölçümü.....	70
11.5	XRD Faz Analizi.....	72
11.6	Mekanik Özellikler.....	75
11.6.1	Mukavemet.....	76
11.6.2	Elastik Modülü.....	79
11.6.3	Kırılma Tokluğu.....	80
11.6.4	Kırılma Yüzey Enerjisi.....	84
11.6.5	Kritik Hata Boyutu.....	85
11.6.6	İş Enerjisi.....	86
11.7	$\gamma_{\text{wof}}/\gamma_s$ Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri.....	87
11.7.1	$\gamma_{\text{wof}}/\gamma_s$	87
11.7.2	R Parametresi.....	88

11.7.3 R'''' Parametresi	89
11.7.4 R'''''' Parametresi	91
11.7.5 R_{st} Parametresi.....	92
12. GENEL SONUÇLAR.....	94
13. ÖNERİLER / YAPILABİLECEK ÇALIŞMALAR.....	99
KAYNAKLAR.....	100
EK-1.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1.	Çimento döner fırını çalışma şartları ve kullanılan refrakterler.....	12
6.1.	MgO numunelerindeki çatlak biçimleri.....	18
6.2.	Isıl şok sonrası MgO-S numunelerindeki çatlak biçimleri.....	19
6.3.	Spinel içeriğine bağlı olarak mukavemet değerlerindeki değişimler.....	20
6.4.	Spinel miktarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerlerindeki değişimler.....	20
6.5.a.	Spinel miktarına bağlı olarak R değerlerindeki değişimler.....	21
6.5.b.	Spinel miktarına bağlı olarak R''' değerlerindeki değişimler.....	22
8.1.	Zirkonya' nın sahip olduğu polimorflar.....	24
8.2.	Zirkonya partiküllerinin çevresindeki mikro-çatlaklar.....	27
8.3.	Zirkonya hacmine bağlı olarak Al ₂ O ₃ ' nın tokluk ve mukavemet değerleri....	28
8.4.	Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu t-m dönüşümü.....	30
9.1.	Çentik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı.....	32
9.2.	Partikül çevresindeki gerilim dağılımı ve çatlakların oluşumu.....	35
9.3.	Değişik Biot modülü değerleri için (A) – boyutsal olmayan zaman grafiği...36	
11.1.	Saf MgO malzemenin XRD grafiği.....	58
11.2.	Spinele ait XRD grafiği.	59
11.3.	Zirkona ait XRD grafiği.....	60
11.4.	Üretilen MgO-Spinel numunelere ait yoğunluk değerleri.....	61
11.5.	Üretilen MgO-Spinel numunelere ait açık gözenek değerleri.....	61
11.6.	Zirkon+Y ₂ O ₃ katkılı numunelere ait yoğunluk değerleri.....	62
11.7.	Zirkon+Y ₂ O ₃ katkılı numunelere ait açık gözenek değerleri.....	62
11.8.	Üretilen MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.....	64
11.9.	Üretilen M-%30 Spinel refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.....	65
11.10.	M-%30spinele (%20ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapısı.....	66
11.11.	M-%30S-(%20ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) refrakter malzemenin element dağılımı.....	67
11.12.	M-%5Spinel-(%20 ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) için EDX bölgesinin mikroyapısı.....	68
11.13.	Üretilen MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü.....	70
11.14.	M-%30spinel-(%20ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) malzemesinin kırık yüzey görüntüsü.....	71

11.15. %5 spinel içeren MgO-Spinel malzemenin XRD grafiği.....	73
11.16 M-%30 spinel -(%20 Zirkon+ Y ₂ O ₃) malzemesinin XRD grafiği.....	75
11.17. ZrO ₂ -MgO faz diyagramı.....	75
11.18. MgO-Spinele farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen mukavemet değerleri.....	79
11.19 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen elastik modülü değerleri.....	80
11.20 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri.....	81
11.21 MgO-%10Spinele %20(Zirkon+%3 mol Y ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü.....	83
11.22 MgO-%20Spinele%20(Zirkon+%3 mol Y ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü.....	83
11.23 MgO-%30Spinele-%20(Zirkon+%3 mol Y ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü.....	84
11.24 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	85
11.25 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri.....	86
11.26 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri.....	87
11.27 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen γ_{WOF}/γ_s değerleri.....	88
11.28. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R ısı şok parametresi değerleri.....	89
11.29 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R ^{'''} ısı şok parametresi değerleri.....	91
11.30 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R ^{''''} ısı şok parametresi değerleri.....	92
11.31 MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R _{st} ısı şok parametresi değerleri.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

8.1.	Zirkonyanın fiziksel ve mekanik özellikleri.....	25
10.1	MgO-Spinel kompozit malzemelere ait reçeteler.....	41
10.2	%20 Zirkon ilaveli MgO – %30 Spinel kompozit malzemeye ait reçete.....	42
10.3	ZrSiO ₄ +%3 mol Y ₂ O ₃ ilaveli MgO–Spinel kompozit malzemelere ait reçeteler.....	42
10.4	Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri için uygulanan parlatma prosedürü.....	45
10.5	Malzemelerin Elastik Modülü, Isıl Genleşme Katsayısı ve Poisson Oranı Değerleri.....	53
11.1.	Kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu analizi (d ₅₀) sonuçları.....	56
11.2	Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozların XRF kullanılmasıyla elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....	57
11.3	Şekil 11.12’de belirtilen bölgenin EDX analiz sonuçları.....	68
11.4	MgO, MgO-%30spinel ve MgO-%30spinele (%20ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemenin ortalama tane boyutları.....	72
11.5	Mekanik özelliklerin genel olarak karşılaştırması.....	77

1. GİRİŞ

MgO-spinel refrakter malzemeler ithalat yoluyla temini zorunlu olan girdiler arasındadır. Günümüzde yapılan ithalat yaklaşık 50,000 tonu aşmakta olup, maliyeti 70 milyon Amerikan Doları'nı aşmıştır [1]. Türkiye'de firmalar AR-GE'ye yeterince kaynak ayıramadıklarından hem teknolojik konuda bağımlılık, hem de yeni ürün geliştirme konusundaki bağımlılık kolaylıkla kırılamamaktadır. Ülkemizde de çeşitli fabrikalarda MgO-spinel refrakterlerin üretimi sınırlı ölçekli olarak gerçekleştirilmektedir.

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

Yapılan çalışmalar gelişme göstermesine rağmen, optimum partikül boyutu ve optimum spinel miktarı gibi sistem parametreleri ve fonksiyonları hakkında sayısal veriler çok azdır. Halen kompozitin optimum kompozisyon miktarını güvenle belirtmek zor olup, malzemedeki gelişme, deneme ve yanılma yöntemiyle belirlenmeye çalışılmaktadır [2, 3].

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

olan etkisi hakkındaki kaynaklar son derece sınırlıdır ve detay verilmemiştir. Özellikle bu malzemelerin yüksek sıcaklıktaki mekanik ve ısıl davranışları hakkındaki veriler yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmanın amacı; MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin optimum kimyasal kompozisyonunu tespit etmek ve bunları kontrol eden faktörleri incelemek; MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin mekanik özelliklerini ve bunlara etki eden temel parametreleri araştırmak, MgO-spinel kompozit malzemelere Zirkon ve Y_2O_3 bileşenlerinin ilave edilmesiyle, mekanik özelliklerinde meydana gelen değişikliklerinin tespit edilmesidir. Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin ilave bileşenlerle iyileştirilmesi, yüksek sıcaklıkta kullanılan bu malzemelerin ısıl şok performansının artırılması ve dolayısıyla da servis ömrünün geliştirilmesi hedeflenmektedir.

2. REFRAKTER MALZEMELER

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

Refrakter malzemedeki beklenen temel özellikler şunlardır [1]:

- 1.Yüksek sıcaklıklarda deforme olmadan, ergimeden kullanma amacına yönelik dayanıklılık sağlanmalıdır. Sıcaklığın yanında refrakter malzemenin kullanıldığı atmosfer de refrakter malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Dolayısıyla refrakter malzeme yüksek sıcaklıklarda bulunduğu fırın atmosferinde biçimini ve rijitliğini korumalı, mekanik etkilere veya fiziksel aşınmalara karşı dirençli olmalıdır.
- 2.Yüksek sıcaklıklarda yüklendiği ağırlığı deforme olmadan ve ezilmeden taşımalıdır.
- 3.Isıl şoklara dayanmalı, ufalanmamalı, çatlayıp dökülmemelidir.
- 4.Devamlı doldurulup boşaltılan şarjlardan doğan sürtünmeye ve erozyona karşı dirençli olmalıdır.
- 5.Bulunduğu ortamın kimyasal etkilerine direnç göstermelidir. Ortamdaki korozif kimyasallara karşı dirençli olmalıdır. Pişme ve ergime sırasında oluşan ergimiş metal, metal buharları SO_2 , SO_3 , CO, CO_2 , CO_3 gibi gazlara, su buharı, klor gibi malzeme ve kimyasalların etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır.
- 6.Yalıtkanlık veya iletkenlik, gaz geçirgenliği ve geçirmezliği gibi özel istekleri karşılamalıdır.
- 7.Yüksek sıcaklıkta ve ısı değişimlerinde boyut değişmesi hiç olmamalı veya çok az olmalıdır.

3. REFRAKTER MALZEME TÜRLERİ [1]

Refrakter malzemeler genel olarak 3 gruba ayrılmaktadırlar. i) Asidik, ii) bazik ve iii) nötr refrakterler. Asidik refrakterler yüksek miktarda SiO₂ içerirler ve bunlar yüksek sıcaklıklarda bazik refrakterler, cüruflar ve ergiticiler ile reaksiyona girerler. Bazik refrakterler, CaO ve MgO veya her ikisini de içermekte olup, yüksek sıcaklıklarda asidik refrakterlerle, cüruflar ve asitlerle reaksiyona girerler. Nötr refrakterler ise ne asidik ne de bazik karakterlidir. Nötr refrakterler, yüksek sıcaklıklarda asidik ve bazik malzemelere, cüruflara ve ergiticilere (flux) karşı dayanıklıdır.

3.1. Asidik Refrakterler

3.1.1. Silika

Silika hammaddeleri olarak genelde her yerde bulunabilen ganister (flintli başkalaşım kayacı), silika ve kil gibi silisli kayalar dâhil, kuvarsitler (alümina, kalsiyum oksit ve titanyum oksit gibi düşük miktarda safsızlık içerikli) ve flint (kolloidal silika) kullanılır. Silika tuğlaların SiO₂ içeriği %93' ten fazladır.

Dönüşüm reaksiyonları nedeniyle silika içeren malzemeler oda sıcaklığından 600°C'ye ısıtıldıklarında özel dikkat gerektirirler. Bununla birlikte silika içeren malzemeler 600°C'nin üzerine çıkarıldıklarında 1500°C'ye kadar çok düşük genleşme katsayıları ile mükemmel ısıl şok direncine sahip olurlar. Yumuşama sıcaklıklarının birkaç derece altına kadar yük altında oldukça dayanıklıdırlar. Yumuşama sıcaklığının başlama ve bitiş sıcaklıkları arasında sadece 10°C fark vardır. Yumuşama noktasına ulaştıklarında ise aniden çökerler.

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

Silika tuğlalar düşük sıcaklıklarda (<600°C) sıcaklık dalgalanmalarından oldukça etkilenir ve malzemedeki çatlaklar olur. Bu durumda tuğlalar fırın astarından dökülebilmektedir.

Tipik uygulama alanları ise aşağıda verilmiştir:

- Kok fırınlarında,
- Cam ergitme fırınlarında,
- Seramik endüstrisinde,
- Siemens-Martin fırın kapağında,
- Hot blast stoves (yüksek sıcaklık fırını).

3.1.2. Şamot Refrakterleri

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

Uygulama alanlarının çoğu aşağıda verilmiştir:

- Çelik endüstrisinde fırınların çatılarında ve tutma hendeklerinin (soaking pits) astarlarında,
- Cam tavlama fırınlarında,
- Rejeneratörlerde kafes yapımında,
- Çeliğin dökülmesinde aşınma malzemesi (kanal tuğlası, çarpma seti, yolluk ağzı olarak),
- Kazan tesislerinde ve ev pişirme fırınlarında, sobalarda, şöminelerde en ucuz malzeme olarak,
- Demir-dışı metallerdeki uygulamaları ise bakır reverbar fırınlarında ve kurşun cüruf fırınlarında,
- Yüksek fırınlarda, yüksek fırın ısıtma ünitelerinde,
- Çimento fırınlarında, kireç fırınlarında,
- Potalarda kullanılmaktadır.

3.2. Nötr Refrakterler

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

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

- Alümina

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

Kromit refrakterler demirli krom cevherinin ($\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$) kimyasal bağlayıcılarla karıştırılarak şekillendirilmesi ile elde edilir. Ancak Cr^{+6} iyonları deride alerji, ülser ve kansere yol açabilmekte olup, ayrıca çevresel bazı dezavantajları da mevcuttur.

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

3.3 Bazik Refrakter Ürünler

Bazik refrakter ürünler; MgO , CaO ve Cr_2O_3 içeren tuğlalar ve tozlardır. Çeşitleri, manyezit tuğla (periklas tuğla MgO) krom-manyezit tuğla, sinter dolomit tuğla (CaO.MgO) ve forsterit tuğla (2MgO.SiO_2) olarak sayılabilir. Bunlar büyük ölçüde metalürjide ve çimento endüstrisinde, özellikle bazik karakterli cüruflara karşı dayanıklı olduklarından dolayı kullanılırlar. Yüksek sıcaklık direncinden dolayı, fırında ergitme gücünü de önemli ölçüde arttırmaları.

3.3.1. Kalsiyum Oksit (CaO)

Kalsiyum oksit (CaO) yüksek ergime sıcaklığına sahiptir ($T_{\text{ergime}}=2570^\circ\text{C}$). Ancak, kalsiyum oksit atmosferde çok çabuk hidrate olur ve hacim artması

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

3.3.2. Magnezyum Oksit (MgO) [1, 2, 3]

Klasik manyezit tuğlalar, sinter magnezyadan (MgO) mümkün olduğunca yüksek ham özgül ağırlıkta (en az 3.2 g/cm^3) olacak şekilde üretilir, ufalanır, tasnif edilir, tuğla olarak preslenir ve $1600^\circ C$ 'nin üzerinde pişirilirlir. Fe_2O_3 , %4-7 arasında hammaddede mevcut olabilir yada sinterlemeyi kolaylaştırmak amacıyla ayrıca ilave edilir. Bundan dolayı, manyezit tuğlanın rengi koyu kahverengidir. Diğer arıtılmayan elemanlar, periklas taneleri aralarında bulunurlar, çeşit ve miktarlarına bağlı olarak tuğlanın sıcaklık dayanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Ateşe dayanımı kötüleştiren ve malzeme içinde bulunma olasılığı yüksek olan fazlar, özellikle düşük sıcaklıkta ergiyen montisellit ($CaO.MgO.SiO_2$) $1500^\circ C$ 'de ve mervinit ($3CaO. MgO.SiO_2$) $1577^\circ C$ 'de ergimektedir [1-3]. Manyezit tuğlalar bu silikat fazları çok az olarak içermesi gerektiğinden, SiO_2 miktarı düşük olmalı veya CaO/ SiO_2 oranı 1.8'den yüksek olmamalıdır. Böylece ateşe dayanıklı kalsiyum

silikatlar 2CaO.SiO_2 ($T_M \sim 2130^\circ\text{C}$) ve 3CaO.SiO_2 ($T_M > 2100^\circ\text{C}$) oluşumu meydana gelebilmektedir [1-3].

Manyezit tuğlalar geniş bir ergime sıcaklık aralığı gösterirler [1-3]. 20 ile 1500°C arasında ısıl genişleme katsayısı $\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olduğundan dolayı [7], sıcaklık değişimlerine karşı dayanımları düşüktür. Bu durum, uygun tane yapısıyla ya da %8'e kadar Al_2O_3 ilavesiyle iyileştirilebilir. Alüminyum oksit ilavesi ile, $\sim 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gibi nispeten düşük genişleme katsayılı spinel ($\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$) oluşur [7].

Manyezit tuğlalar; demir oksit, bazik cüruf ve alkalilere karşı üstün kimyasal dayanım gösterirler. Önemli miktarda kromit ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$) içeren krom cevheri ilavesiyle, ürünlerin cüruflara karşı dayanımı daha da artar ve bunun yanında, sıcaklık değişimlerine karşı dayanım artar ve hacimsel kararlılık oluşur [5].

Manyezit tuğlaların kullanım alanları aşağıda verilmiştir [3, 4, 5]:

- Siemens Martin fırınlarında,
- Bazik ark ocaklarında,
- Döner çimento fırınlarında [1, 8].

4. ÇİMENTO DÖNER FIRINI UYGULAMALARI

Çimento döner fırınları genel olarak beş bölgeye ayrılmaktadır (Şekil 4.1). Hammaddenin giriş bölgesinde sıcaklık 800-1000°C arasındadır ve bu bölge genellikle alümina-zengin ateş tuğlası ile kaplanır.

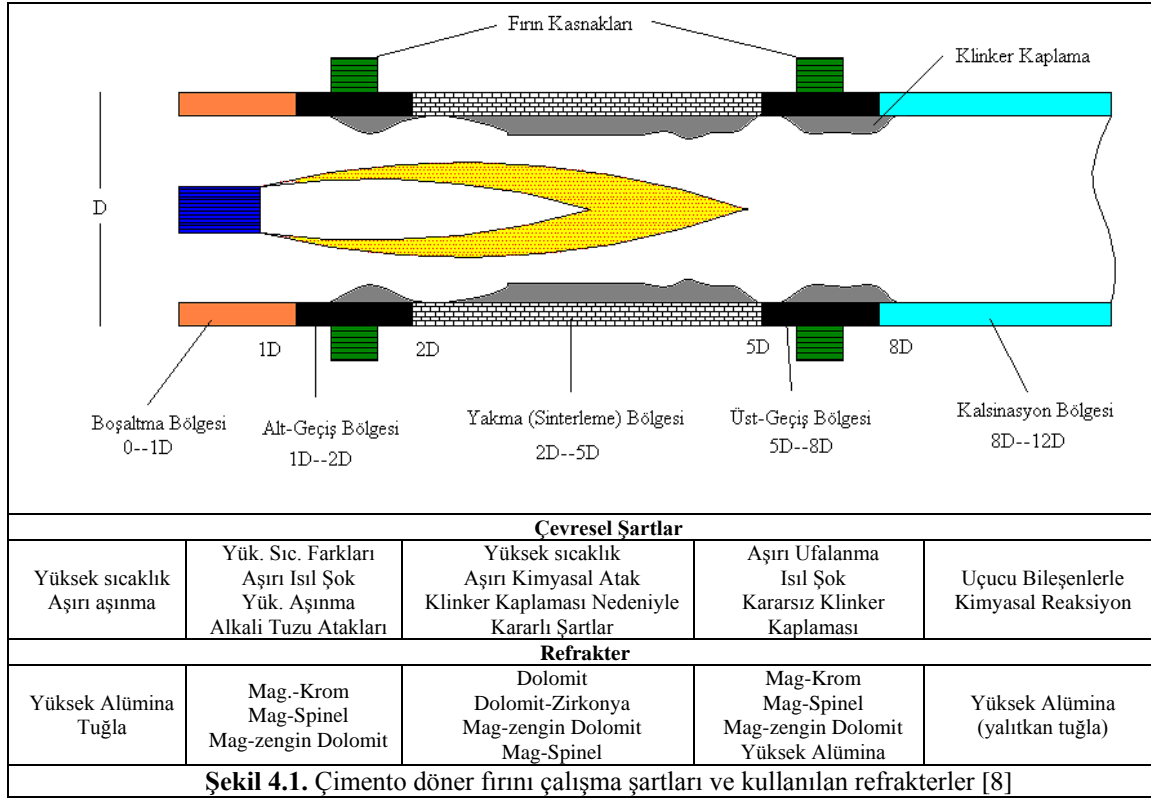
Isı iletiminin düşük olması gereken kalsinasyon bölgesinde MgO-spinel ve yüksek alümina tuğlalar kullanılır. Bu bölgede uçucu bileşenler ve alkali tuzları etkisi fazladır. Bu bölgede, mekanik özelliklerine bağlı olarak yarı-yalıtkan tuğlalar da kullanılabilir.

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

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

Geçiş bölgesinde çok daha zorlayıcı şartlar bulunur. Bu bölgede sıcaklık değişimlerinin yüksek olması sonucu kaplama tabakası daha incedir ve refrakterler yüksek ısıl şoka maruz kalırlar. Yüksek sıcaklık nedeniyle alt geçiş bölgesindeki refrakterlerin ömrü daha kısadır. Örneğin magnezya-spinel tuğla bir senede kalınlığının %60' ını kaybederken, magnezya-krom tuğlaların servis ömrü ancak sekiz aydır [4, 8, 9].

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



Döner fırınlarda katı yakıt kullanıldığında alev tam olarak kontrol edilemediği için kaplama daha fazla aşınmaktadır. Kaplama aşındığında refrakterlerin sıcaklığında ani artma meydana gelir ve refrakterler ısıl şoka maruz kalırlar [8].

Alkalilerin birikmesi ve indirgenmiş atmosfer oluşumu, ön-kalsinasyon işlemi sırasında karbonun bir miktarının yanmamasına neden olur. Yakma bölgesindeki yüksek sıcaklıkta alkali mineraller buharlaşır ve fırın içindeki gaz akımları ile besleme bölgesinde yoğunlaşır ve hammaddeye karışır. Bu döngü sonucu çimento fırınındaki alkali miktarı artar. Alkali tuzları gözeneklere nüfuz eder ve tuğlaların soğuk bölgelerinde katılaşır. Bazı tuğlada krom bulunduğu durumda alkali kromatlar oluşur. Alkali atağı ile magnezit-krom tuğlalarda bağlar bozulur ve

mukavemet düşer. Katı yakıt ve petrol yakıtları kullanılan çimento fırınlarında MgO-spinel refrakter diğer bazik refrakterlere göre, tüm bölgelerde daha iyi dayanım göstermektedirler.

5. ÇİMENTO DÖNER FIRININDAKİ SORUNLAR

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

- **Isıl:** Isıl şok, aşırı ısıl yüklenme, silikatların infiltrasyonu, silikatların göçü.
- **Mekanik:** Isıl genleşme, konsantre gerilim çatlakları, yer değiştirme, fırın kabuğunun deformasyonu, çentik oluşumu, tutucu halkalardan kaynaklanan kuvvetler.
- **Kimyasal:** Alkali tuzlarının infiltrasyonu, indirgenme etkileri, hidrasyon çatlakları, krom cevherinin korozyonu.

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

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

genleşme oranı ve yüksek elastik modülü, ısı gerilmelerin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Çimento fırının dengeli çalıştığı durumlarda yüksek ısı gerilmeler oluşmaz. Çatlak oluşumu için kritik ısı gerilim seviyesi, ısıtma ve soğutma dönemlerindeki ısı akışına bağlıdır. Sıcaklıktaki ani değişimler sonucu oluşan ısı gerilmeler tuğlaların kırılmasına neden olur. Isıtmanın başlangıcı safhasında sıcaklık dağılımları denge durumundan sapar ve refrakter duvar üzerinde sıcaklık farkları oluşur. Isıtma başlangıcında katı yakıt kullanıldığında sıcaklık aniden artar ve ısı şok hasarları ile birlikte genleşme meydana gelebilir. Bu problemin çözümü için fırın yaklaşık 800°C de birkaç saat tutularak üniform sıcaklık dağılımı elde edilebilir. Refrakter üzerinde kaplama oluşumu duvarın sıcaklık dağılımını azaltır ve kaplamanın aşınması sonucu alevin duvara direk teması ile ısı şok meydana gelir.

Tuğla kullanım ömrünü arttırmak için yakma bölgesinde uygun bir kaplama oluşturulmalı, tutucu halkaların ve fırının ovalliği kontrol edilmeli, fırın sık sık durdurulmamalı ve yavaş ısıtma ve soğutma hızları kullanılmalıdır [8].

6. SPİNEL

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

Magnezyum alümina spinel ($MgAl_2O_4$), magnezya bazlı refrakter malzemelerin temel bir bileşenidir. $MgAl_2O_4$ 'in ergime derecesi $2135^\circ C$ 'dir. $MgAl_2O_4$ doğal olarak oluşmadığı için magnezyumla alüminyum oksitlerin reaksiyonu ile üretilir. Magnezyum alüminat spinelin teorik stokiyometrik kompozisyonu (ağırlıkça) %71.68 Al_2O_3 ve %28.32 MgO 'dır. Ancak kısmi katı çözelti oluşturabildiği için kompozisyonda değişiklikler olabilir. Spinelin yoğunluğu $3.579 Mg.m^{-3}$ olup MgO 'nın yoğunluğu ($3.583 Mg.m^{-3}$) ile yaklaşık olarak aynıdır [7].

Spinel, çimento fırını duvarları gibi uygulamalarda magnezya tuğlalara katkı olarak kullanılır. Magnezya-zengin spinel tuğlalar çimento fırınlarının soğutma bölgelerinde ve sinterleme bölgesinin üst kısımlarında kullanılır. Ayrıca MgO tuğlalara değişik oranlarda spinel tanecikleri ilave edilerek tuğlaların ısıl şok dirençleri arttırılır. Magnezya-spinel tuğlaların kullanım ömrü geleneksel magnezya-krom tuğlalara göre 2-3 kat daha fazladır. Krom cevheri spinel karışımı olan kromit minerali içermektedir $(Mg,Fe)O.(Cr,Al,Fe)_2O_3$ [8].

Çimento fırınlarında magnezya-spinel refrakterin kullanılmasının temel avantajları şunlardır [8]:

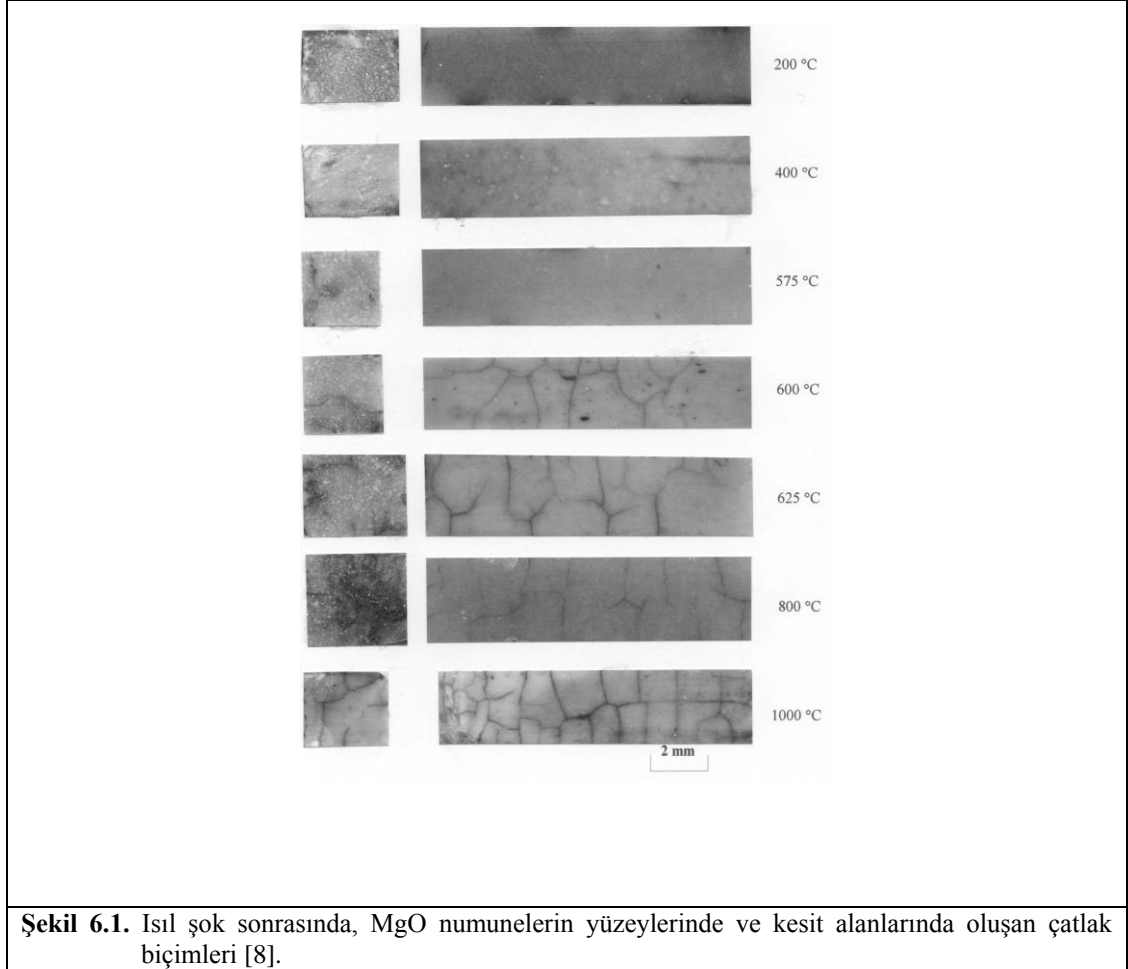
- 1) Magnezya-spinel tuğlaların düşük genleşme katsayıları,
- 2) Termo-mekanik gerilmelere karşı yüksek direnç,
- 3) Yakıt ve kül tortularına karşı kimyasal direnç,
- 4) Korozyona ve fırın atmosferindeki değişimlere yüksek direnç,
- 5) İkincil oksit içeriğinin düşük olması, Serviste kullanım esnasında tuğlanın sıcak yüzeyinin yapısında oluşabilecek değişimlerin minimum olmasına neden olmaktadır,

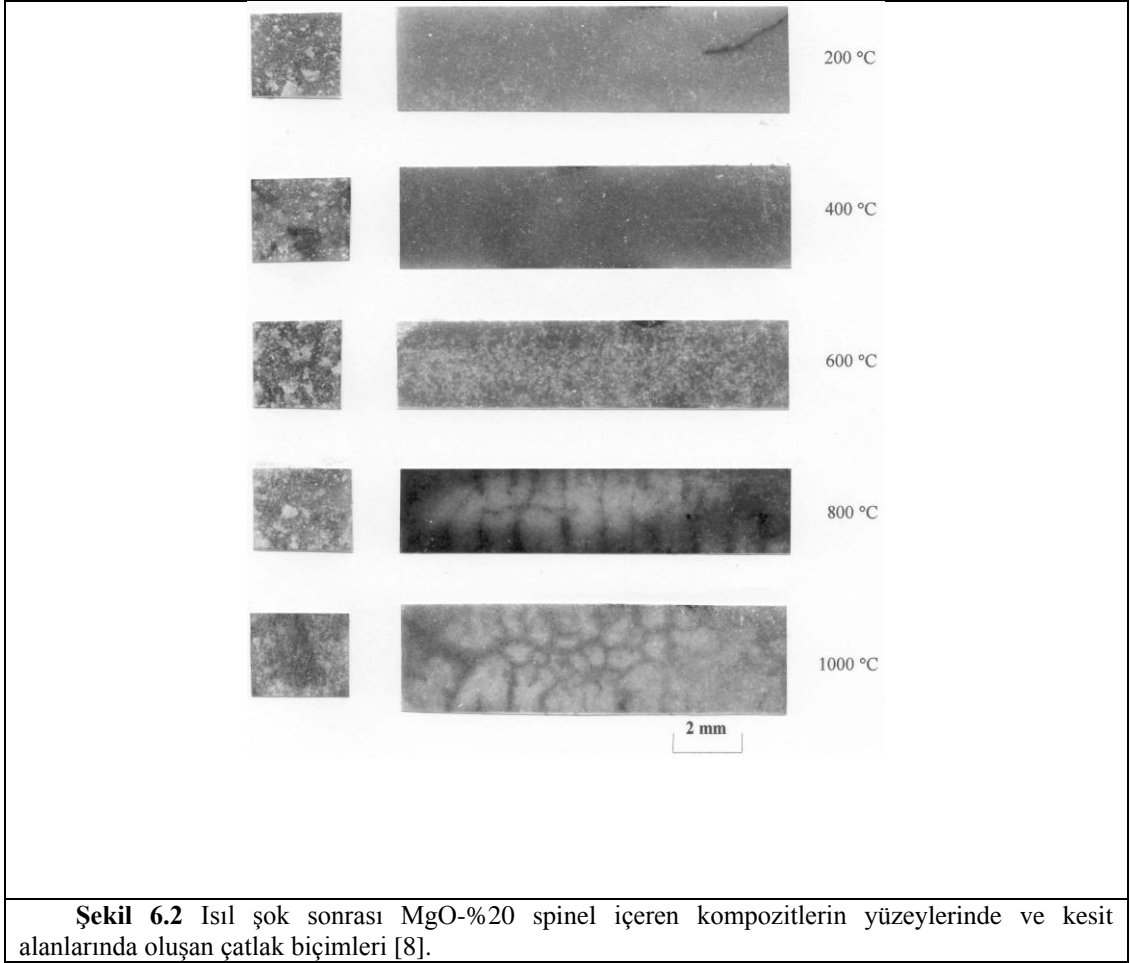
- 6) Krom'un elimine edilmesi, tuğlanın kullanım sırasında alkali ataklarından daha az etkilenmesine yol açmaktadır,
- 7) Atık malzemeden toksik Cr^{VI} iyonlarının ayrışması engellenir,
- 8) Geçiş metal katyonlarının neden olduğu çimentoda renklenme sorunu engellenir.

MgO-spinel kompozit malzemelerin performansındaki artışın nedeni tokluk ve elastiklik parametrelerinin geliştirilmesidir. Bunun nedeni; öncelikli olarak MgO ve spinelin ısı genleşme katsayılarının [7] çok farklı olmasıdır ($MgO = \sim 13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $spinel = \sim 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Üretimin yapıldığı sıcaklıkta, $\sim 1650 \text{ } ^\circ\text{C}$ civarında, soğuma esnasında bu ısı genleşme katsayıları arasındaki farklılıktan dolayı spinel partiküllerin etrafında büyük 'hoop' (dairesel) çekme gerilimleri oluşur ve bunlar çok büyük miktarda mikroçatlaklara yol açmaktadır. Mikroçatlaklar toplam mukavemet ve sertliği (stiffness) azaltır fakat buna rağmen ya daha sonra serviste oluşan mikroçatlakların ilerlemesinde bariyer görevi yapar, ya da ısıtma işlemi sırasında oluşan stresin hafiflemesine yardımcı olurlar [10].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda yüksek saflıkta ve yüksek yoğunlukta model MgO-spinel kompozit malzemelerde partikül boyutu ve miktarının etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Malzeme yüksek sıcaklıkta ısıtılarak, $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'deki yağa aniden atılarak ısı şoktan dolayı oluşan hasar miktarı mukavemet ve elastik modülündeki değişimlere bağlı olarak tespit edilmiştir. Şekil 6.1 (MgO) ve 6.2 (MgO-spinel)'de ısı şok sonrası numunelerin yüzeylerinde ve kesit alanlarında oluşan çatlak biçimleri görülmektedir. MgO esaslı numunelerde ısı şok sıcaklığı $600 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'ye arttırıldığında numunelerin yüzeylerinde ve kesit alanlarında mevcut çatlak sayısı önemli derecede artmış olup (Şekil 6.1), mikroçatlakların oluşumu ve birbirine bağlanmasından dolayı mukavemet değerinde çok belirgin seviyede (başlangıç değerinin %20'sine kadar) bir düşüş gözlenmiştir. Başlangıç mukavemeti daha düşük olan spinel kompozitte (Şekil 6.3), MgO'dan farklı olarak, mukavemette ani bir düşüş olmaksızın, önceden mevcut olan çatlaklar ile yeni

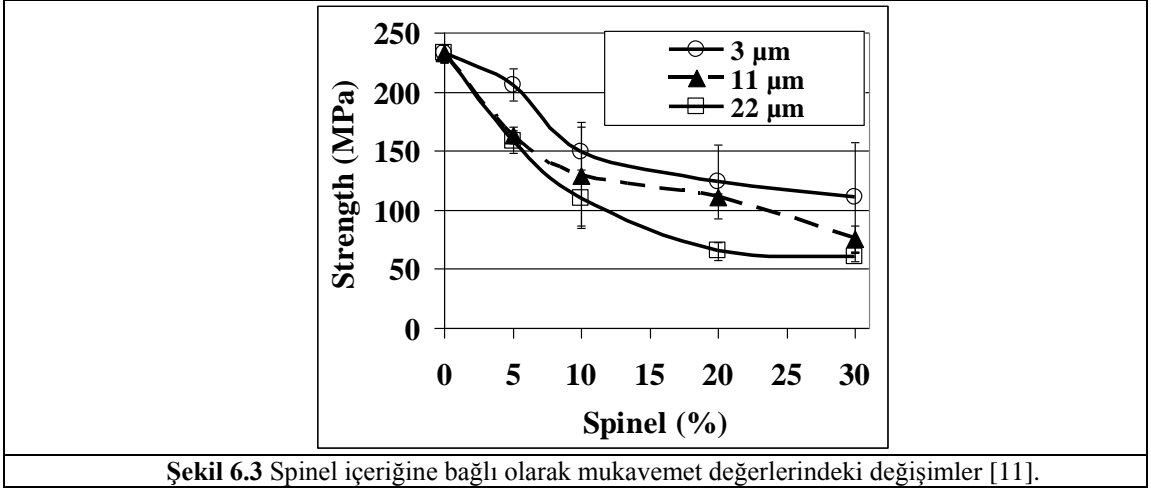
oluşan çatlaklar, 1000 °C ısıl şok sıcaklığında bile ancak çok kısa mesafede ilerlemektedirler (Şekil 6.2).



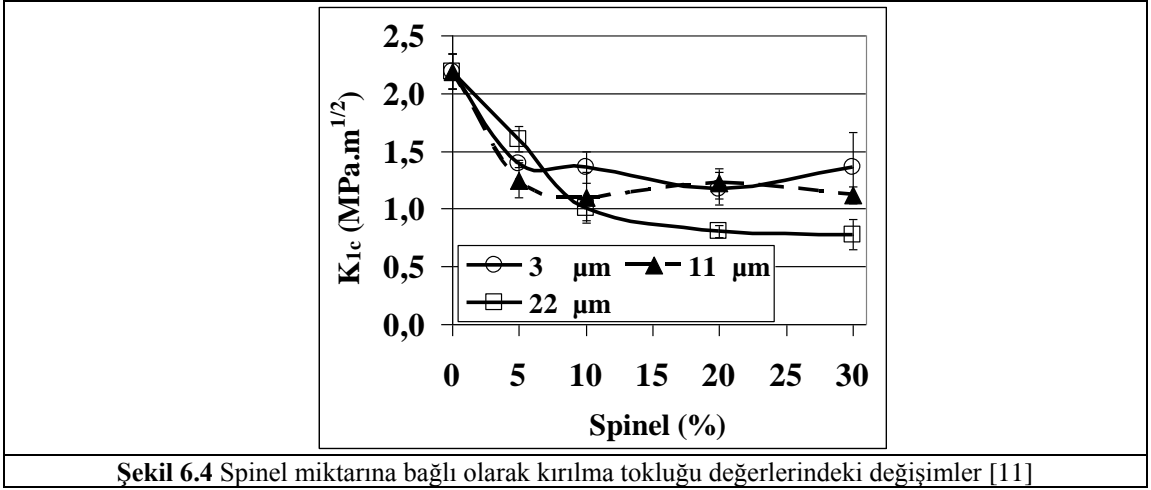


Şekil 6.2 Isıl şok sonrası MgO-%20 spinel içeren kompozitlerin yüzeylerinde ve kesit alanlarında oluşan çatlak biçimleri [8].

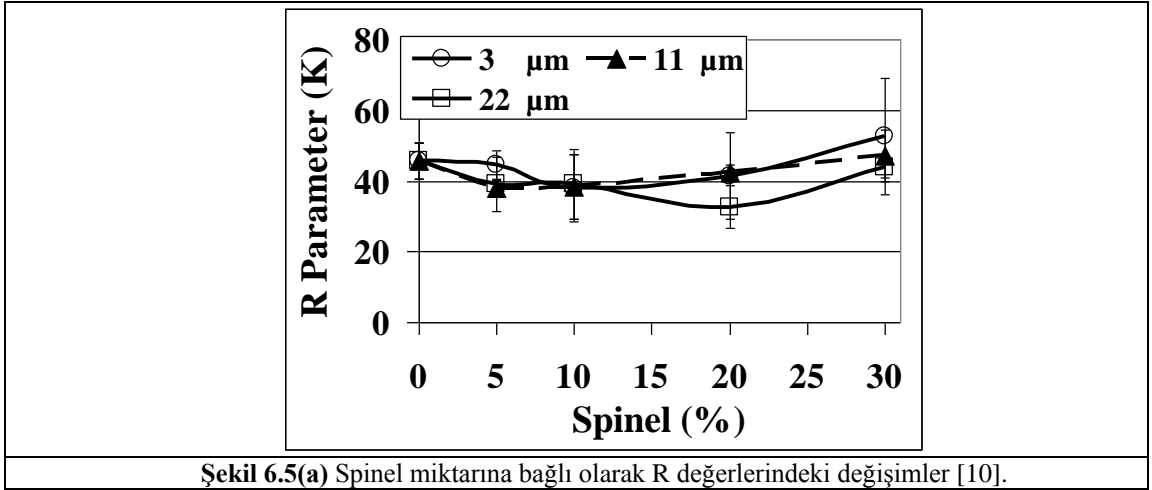
Bu nedenle, ısıl şoka maruz kalan spinel kompozitin mukavemet değerleri aynı seviyede kalmış olup, çatlaklar ilerlese bile çok küçük mesafede olduğu gözlenmiştir. MgO için kritik ısıl şok sıcaklığı 600 °C olarak bulunmuştur. Bu sıcaklığın üzerinde MgO'nun yüzeylerinde aniden yayılan çok sayıda çatlak gözlenmiş olup, çatlaklar numunenin kesit alanının merkezine kadar ilerlemişlerdir. Buna rağmen spinel kompozitte kritik ısıl şok sıcaklığı oluşmayıp, mikroçatlaklar yüzeyde yavaşça yayılmış ve 1000 °C'de bile kesit alanı merkezine doğru önemli derecede bir ilerleme gözlenmemiştir. Spinel kompozitlerde çatlakların ilerlemesine karşı direncin, saf MgO'ya göre çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir.



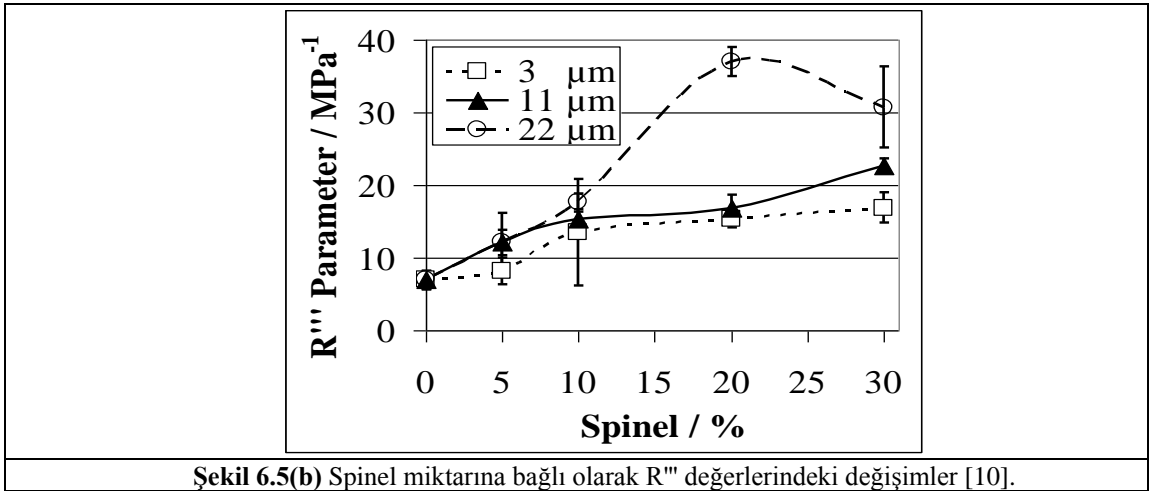
MgO-spinel kompozitlerin kırılma tokluğu (kırılmaya karşı direnç) diğer seramik/refrakter malzemelerle karşılaştırıldığında göreceli olarak daha düşüktür. (Şekil 6.4)



Spinel ilavesiyle oluşan mikroçatlaklar hem mukavemet hem de elastik modülü değerlerini azaltır. Spinel partikül boyutunun artışı veya çatlakın başlamasına karşı direnci ifade eden ısıl stres parametresi R'deki bu değerlerin değişmesinde görülen eğilim, ısıl streslere karşı olan direncin azaldığını gösterir (Şekil 6.5-a).



Şekil 6.5(a) Spinel miktarına bağlı olarak R değerlerindeki değişimler [10].



Şekil 6.5(b) Spinel miktarına bağlı olarak R''' değerlerindeki değişimler [10].

Buna rağmen diğer bir ısıl şok parametresi olan R''' (çatlakın ilerlemesine karşı direnç) önce artar, sonra azalır ve ısıl şoktan dolayı oluşan sonraki hasara karşı oluşan maksimum direnç 22 μm tane boyutunda spinel içeren kompozit ve %20 oranında spinelin MgO'ya katılmasıyla optimum miktar olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.5-b). Kırılma tokluğu sürekli olarak artan spinel ilavesiyle düzenli bir

azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 6.4). Mekanik özelliklerin sonuçları ısı şok deney sonuçları ile uyumluluk göstermiştir [5,8,10,12].

7. ZİRKON

7.1. Yapı

Zirkon $ZrO_2.SiO_2$ kimyasal formülüne sahip ve teorik olarak (ağırlıkça) %67.23 ZrO_2 ve %32.77 SiO_2 içeren kimyasal bir bileşiktir. Tetrahedral kristal yapısına ve $a=6.60\text{\AA}$, $c=5.88\text{\AA}$ kafes parametrelerine sahiptir. Ortalama yoğunluğu 4.6 g/cm^3 tür [13].

7.2. Uygulamaları

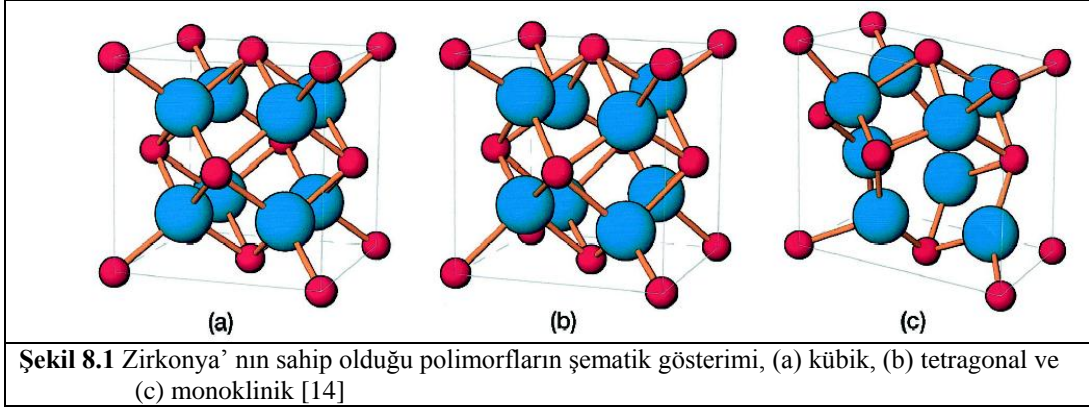
$ZrSiO_4$ veya $ZrO_2.SiO_2$ olarak gösterilen zirkon veya zirkonyum silikat minerali (i) oldukça saf ve kaliteli olması, (ii) kimyasal ve fiziksel özellikleri ve (iii) araştırmalar sonucu ortaya çıkan teknolojik gelişmeler nedeniyle, uzun yıllardır refrakter ve geleneksel seramik sektöründe opaklaştırıcı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

Zirkon tuğlalar cam fırınlarında ve potaların iç kaplamalarında kullanılır. Mükemmel dökülme (spalling) ve korozyon dirençleri, eriyik çelik ile ıslanmaması gibi özellikleri nedeniyle tandış memelerinde (nozül) zirkon kompozisyonları kullanılır. Zirkon; iyi ısıl şok direnci, yüksek erozyon direnci, boyut kararlılığı ve eriyik metal nüfuzuna karşı yüksek direnç gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenle metalürji sanayi ve çeşitli seramik endüstrilerinde diğer refrakterlere göre daha fazla tercih edilmektedir [14].

8. ZİRKONYA (ZrO_2)

Zirkonya yüksek sıcaklık direnci fazla olan ve mükemmel yalıtım özelliğine sahip bir refrakter malzemedir. Özellikle sürekli dökümde bazik cüruflara karşı yüksek korozyon direncine sahiptir. Sinterlenmiş zirkonya sıcaklık ve kimyasal etkilere karşı yüksek kararlılığa sahiptir. Sinterlenmiş yoğun ZrO_2 'dan üretilmiş potalar ve ateşleme boruları (firing boats) $2500^\circ C$ 'ye kadar kullanılabilir. Kararlaştırıcı bileşenin tipine bağlı olarak, stabilize ZrO_2 'nın ergime sıcaklığı saf ZrO_2 'dan düşüktür [14].

Zirkonyanın bilinen 3 tane polimorfu bulunur (Şekil 8.1, Tablo 8.1).



Tablo 8.1 Zirkonyanın fiziksel ve mekanik özellikleri [14].

Fiziksel ve Mekanik Özellikler				
Faz dönüşüm sıcaklığı (°C)	Monoklinik-Tetragonal	Tetragonal-Kübik	$T_{m(\text{tetragonal})}$	$T_{m(\text{kübik})}$
	950-1200	2370	2677	2500-2600
Kristal Yapı		Monoklinik	Tetragonal	Kübik
	Uzay Grubu:	P ₂ ₁ /c	P ₄ ₂ /nmc	F _{m3m}
	a (Å)	5.156	5.094	5.124
	b (Å)	5.191		
	c (Å)	5.304	5.177	
	β (°)	98.9		
Teorik Yoğunluk (kg.m ⁻³)	Monoklinik	Tetragonal	Kübik	
	5560	6100	5830	
Termal Genleşme Katsayısı (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Monoklinik		Kübik	
	A	1.03	(0-1000°C) 7.5-13	
	B	0.135		
	C	1.47		

8.1. Mekanik Özellikler

ZrO₂'nin 20°C'deki basma mukavemeti 2100 kg/cm² ve 1500°C'de 200 kg/cm²'dir. Ayrıca (hacimce) %10' luk gözenek basma mukavemetini yarı yarıya azaltır. ZrO₂'nin 20°C'deki çekme mukavemeti 1485 kg/cm² ve 1540°C'deki ise 130 kg/cm²'dir. 20°C'deki elastik modülü 1.72 x 10⁶ kg/cm², 1360°C'deki ise 0.96 x 10⁶ kg/cm²'dir. Elastik modülünün düşük olması sinterlenmiş ZrO₂'ya geniş bir deforme olabilme olanağı sağlar. Bu şekilde sinterlenmiş zirkonya bilyeler kauçuk bilyeler gibi herhangi bir kırılmaya uğramadan değirmen tabanında zıplar. Dairesel kübik ZrO₂ fazı çevresinde monoklinik faz oluşumu kırılma mukavemetini ve elastik modülünü artırır.

Sinterlenmiş zirkonya yüksek refrakterlik ile birlikte yüksek sıcaklıkta yük altında da kararlıdır: 2 kg/cm²'lik yük altında, 2000°C'de ve 0.5-1 saat süreyle neredeyse hiç plastik deformasyon göstermezler [15].

8.2. Dönüşüm

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

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

8.3. ZrO₂ Toklaştırma [16]

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

Zirkonyanın tetragonalden monokliniğe dönüşümü ile seramik malzemelerin mukavemet ve tokluğunun artması yaygın olarak bilinen bir olaydır. Zirkonyanın toklaştırması birçok seramiğe uygulanmış olmasına rağmen üzerinde en çok çalışılan sistem zirkonya toklaştırılmış alüminadır. Sinterlenmiş alüminaya zirkonyanın ikinci bileşen olarak ilave edilmesi alüminanın nihai tane boyutunun küçük olmasına neden olmaktadır. Ayrıca tane sınırlarında bulunan ikinci faz, yüksek sıcaklıktaki plastik deformasyon sırasında eş zamanlı tane büyümesini engeller. Diğer taraftan taneler arası ikinci faz dislokasyon oluşumuna neden olur

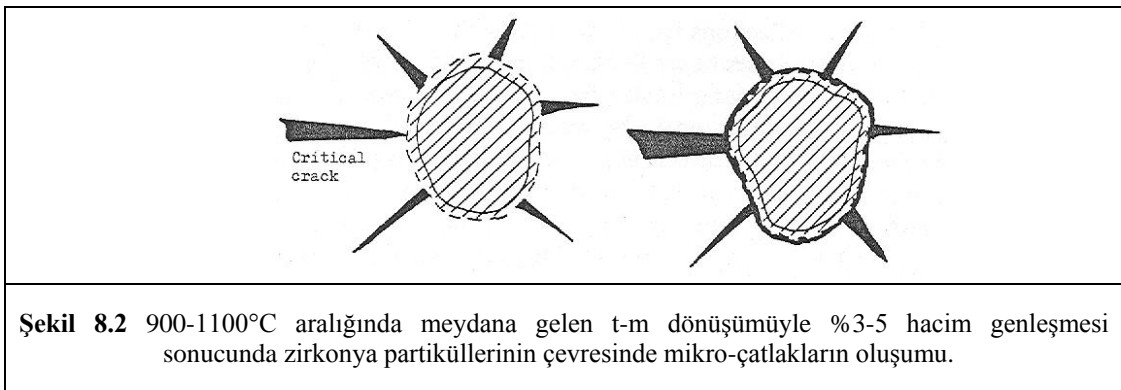
ve soğutma sırasında sabitleyici (pinning) bir etki gösterir. Alümina gibi spinel de ($MgAl_2O_4$) zirkonya ilavesi ile toklaştırılabilir. Spinelin ısıl genleşme davranışı alüminaya benzer fakat elastik modülleri farklı olmasına rağmen, benzer toklaştırma mekanizması beklenebilir. Ayrıca potansiyel uygulamaları nedeniyle süper plastik deformasyona sahip $MgAl_2O_4$ malzemeler üzerinde çalışmalar devam etmektedir [15].

Zirkonya'dan beklenen özelliklerin elde edilmesi için çeşitli kararlılaştırıcılar ile istenen kristal yapıya ulaşmak gereklidir. ZrO_2 'nin bilinen kararlılaştırıcıları ise MgO , CaO , CeO_2 ve Y_2O_3 'tür. Bu katkıların, ancak, her biri aynı seviyede bir kararlılaştırma sağlamaz. Kararlılaştırıcı miktarının da önemli bir etkisi mevcuttur. Bu ilaveler ayrıca martensitik dönüşüm sıcaklığı üzerinde de ciddi etkiye sahiptirler. Zirkonya içine yapılan ilavelerde, kararlılaştırma açısından en iyi etkiyi Y_2O_3 'ün yaptığı bilinmektedir. Örneğin molce %1 Y_2O_3 ilavesinin nihai kararlılığa olan getirisi, molce %3'lük CeO_2 'den daha fazladır. CaO ve MgO 'nın etkisi Y_2O_3 'e göre daha da düşüktür [17].

Tetragonal-monoklinik dönüşümü sonucu mekanik özelliklerin iyileşmesi 2 farklı mekanizma sonucu gerçekleşmektedir.

8.3.1. Mikro Çatlak

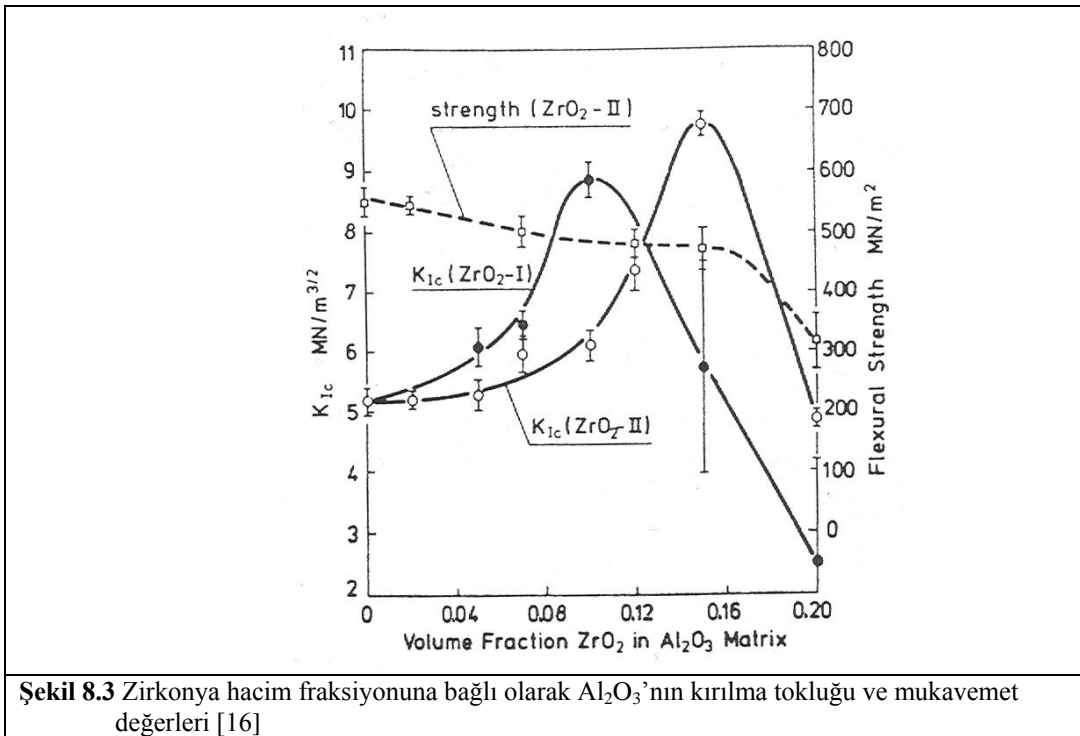
ZrO_2 partikülleri seramik matris içine dağıtılır. Dönüşüm sıcaklığındaki soğutma ile ZrO_2 partiküllerinde meydana gelen %3-5 hacim değişimi çatlak oluşturur (Şekil 8.2).



Dönüşüme uğrayan partiküller etrafında oluşan teğetsel gerilim matris fazda mikroçatlaklar oluşturur. Mikroçatlaklar çatlakın enerjisini absorplayarak veya çatlak çevresindeki gerilim alanını dağıtarak çatlak ilerlemesini engeller ve tokluk değerlerinin artmasına yol açarlar.

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

Optimum kırılma tokluğunun elde edilebilmesi için ZrO_2 'nin hacimsel fraksiyonu kontrol edilmelidir. Örneğin şekil 8.3'te görüldüğü gibi, kırılma tokluğu maksimuma ulaştıktan sonra daha fazla ZrO_2 ilavesi ile mikroçatlaklar birbiriyle etkileşerek mukavemette düşüşe neden olmaktadır.



Mikroçatlak içeren mikroyapılar yüksek ısıl şok direncine sahip malzemeler için istenilen bir özelliktir. Isıl şok hakkında bilgi veren 2 çeşit parametre bulunmaktadır:

R : çatlak başlamasına karşı direnç

$$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} \quad (8.1)$$

σ_f = kırılma mukavemeti

α = ısıl genleşme katsayısı

E = elastik modülü

ν = poisson oranı

R parametresini arttırmak için σ_f artırılmalı veya α ile E değerleri azaltılmalıdır. Pratikte her üç parametre de değiştirilebilmektedir.

İkinci parametre ise oluşan çatlağın ilerlemesine karşı gösterilen dirençtir.

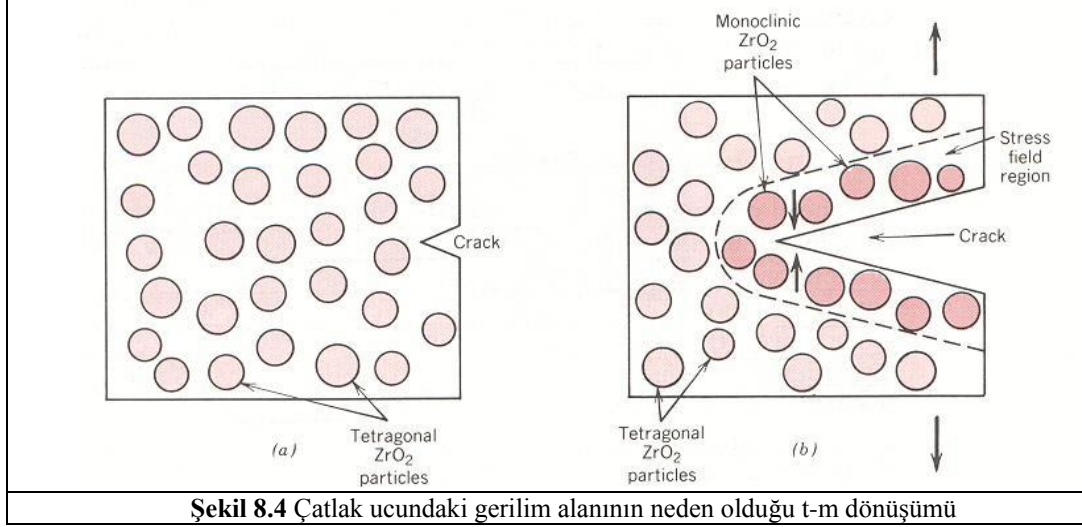
$$R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1 - \nu)} \quad (8.2)$$

Bu durumda yüksek R'''' değeri elde edebilmek için tokluğu yüksek ama göreceli olarak zayıf bir refrakter malzeme tercih edilmelidir.

8.3.2. Gerilim Uygulamalı Dönüşüm Toklaştırma

ZrO₂'nin 1200°C'nin üzerinden oda sıcaklığına soğutulması ile tetragonal-monoklinik dönüşümü gerçekleşir. Bununla birlikte ZrO₂ iyi dağıtılırsa veya matris faz tarafından bir baskı uygulanırsa, ZrO₂ partikülleri yarı kararlı tetragonal fazda bulunabilir. Yarı kararlı partiküller, üretim başlangıcında ikincil faz olarak ilave edilebileceği gibi, ısıl işlem sonrasında da üretilebilirler.

Toklaştırma mekanizması ise yarı kararlı tetragonal partiküllerin gerilim ile monoklinik faza dönüşümüne dayanmaktadır (Şekil 8.4).



Şekil 8.4 Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu t-m dönüşümü

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

Dönüşüm toklaşması için ZrO₂ kritik bir tane boyutuna sahip olmalıdır, eğer küçük olursa dönüşüm gerçekleşmez. Büyük olursa taneler eş zamanlı dönüşüme uğrar. Kritik tane boyutu ise matris fazın uyguladığı baskıya ve zirkonyanın kompozisyonuna bağlıdır. Eğer kübik stabilize edici oksit miktarı artarsa, faz dönüşümünün serbest enerjisi azalır ve partiküller dönüşmeden yarı kararlı tetragonal formda kalırlar [16].

9. MEKANİK ÖZELLİKLER

9.1. Gevrek Katıların Mukavemeti

Griffith, gevrek bir katıda keskin bir çentiğin ilerlemesi için gerekli olan gerilim (σ) ile kırılma yüzey enerjisi arasında bir ilişki türetmiştir. Bu işlem, bir çatlağın ilerlemesi için yapması gereken iş ile oluşan yeni yüzeylerin enerjileri arasındaki enerji dengesine bağlıdır ve mukavemet için şu denklemlerle ifade edilir:

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

E=Elastik modülü, γ =çatlağın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan birim alan başına düşen kırılma yüzey enerjisi, c=çatlak uzunluğu, Y=çatlak geometrisine ve uygulanan yüke bağlı sabit bir değer.

9.2. Elastik Modülü

Seramiklerin mekanik davranışını elastik özellikleri belirler ve kristal yapısı ile atomlar arası bağlanmaya bağlıdır. Sıcaklık arttıkça kafes yapının genişmesi ile elastik modülü azalır. MgO-spinel sisteminde, %30-40 spinel içeriğinde minimum elastik modülü değerine ulaşılırken, %40'ın üzerinde spinel içeriğinde tekrar artmaya başlar. Spinelin sürekli faz olmaya başlaması ile elastik modülü sabitlenir [18].

9.3. Kırılma Tokluğu

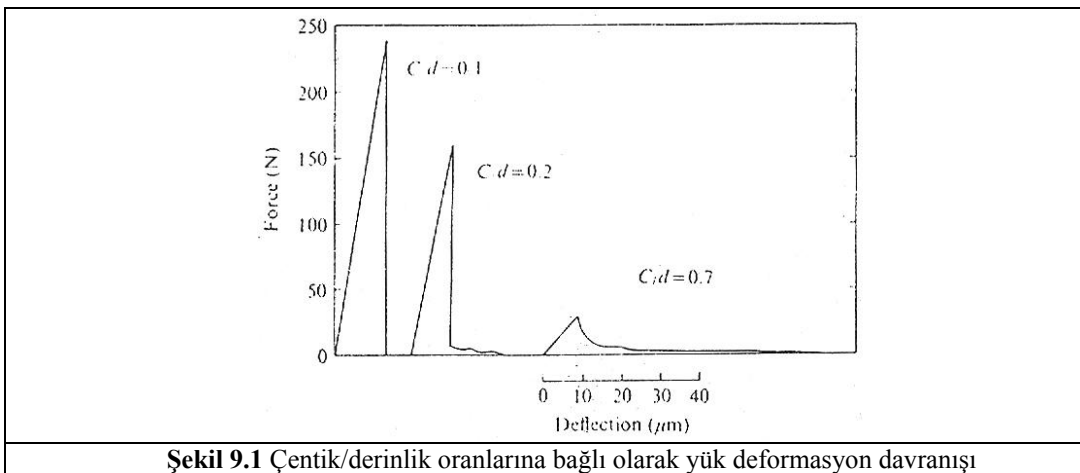
K, gerilim şiddet faktörü keskin bir çatlağın ucundaki gerilimi gösterir. K_{I1} , birinci mod'da kırılma için gerilim şiddet faktörüdür ve çekme gerilmesi ve çatlak uzunluğu ile ilişkilidir.

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

K_{Ic} , K_I için kritik değerdir ve ideal bir kırılma için $(2E\gamma)^{1/2}$, ye eşittir. Seramiklerde genellikle $K_I=K_{Ic}$ değerinde kararsız hatalar ve katastrofik (ani) kırılmalar meydana gelmektedir. K_{Ic} “kritik gerilim şiddet faktörü” veya “kırılma tokluğu” olarak tanımlanır ve malzemenin kırılmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür. Örneğin (ağır.) %72 Al_2O_3 içeren magnezya-spinel refrakter malzemeler için oda sıcaklığında kırılma tokluğu $1.9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak belirlenmiştir [8].

9.4. İş Enerjisi

İş Enerjisi (γ_{WOF}) malzemenin tamamının kırılması esnasında çatlakın ilerleyerek malzemede iki ayrı yüzey oluşana kadar gerekli olan enerji miktarıdır. Yük-deformasyon eğrisi altında kalan alan çentik derinliğine bağlıdır ve çentik derinliği kırılma davranışını ve sonuçları etkileyebilir (Şekil 9.1). Yeterli çentik derinliği olduğunda, depolanan toplam enerji, malzemeyi kırmak için gerekli olan yüzey enerjisine göre daha küçük olur. Çentik derinliği arttıkça γ_{WOF} ve çatlak hızı azalır. Küçük çentik oranlarında çatlak ilerlemesi hızlı olur. Hızlı ilerleyen çatlaklar yavaş ilerleyenlere göre daha fazla enerji sönümlenmektedir [18].



Şekil 9.1 Çentik/derinlik oranlarına bağlı olarak yük deformasyon davranışı

İş enerjisi bir çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarını gösterir. R'''' parametresi çatlak başlangıcından ziyade, oluşabilecek birim çatlak uzunluğunun ilerleme zorluğunu ölçmede kullanılır. Benzer γ_{WOF} ve çatlak ilerleme özelliklerine sahip malzemelerin ısıl şok hasarlarını karşılaştırmak için R'''' parametresi kullanılır (Çatlağın ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir). Tamamen farklı γ_{WOF} değerlerine sahip gevrek ve sünek malzemelerde çatlak boyutu oluşumu zorluğu derecelerini karşılaştırmak için R'''' parametresi kullanılır. Çatlak çevresindeki gerilim alanından açığa çıkan elastik enerji, etkin yüzey enerjisi oluşturacak enerjiden büyük olduğu sürece çatlak ilerlemeye başlar ve devam eder. Çatlak durduğunda bünyede hiç gerilim bulunmadığı varsayılır. Çatlaklar durdurulduğunda, ısıl denge sağlanana kadar malzeme içinde elastik enerji kalmaktadır [18].

9.5. Kırılma Yüzey Enerjisi

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

$$\gamma_i = \eta\gamma_0 + \gamma_p + \gamma_u \quad (9.3)$$

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 ve γ_u ; klivaj oluşumu, yardımcı çatlaklar ve çatlak köreltmesinin yol açtığı ölçülemeyen bir değerdir.

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

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

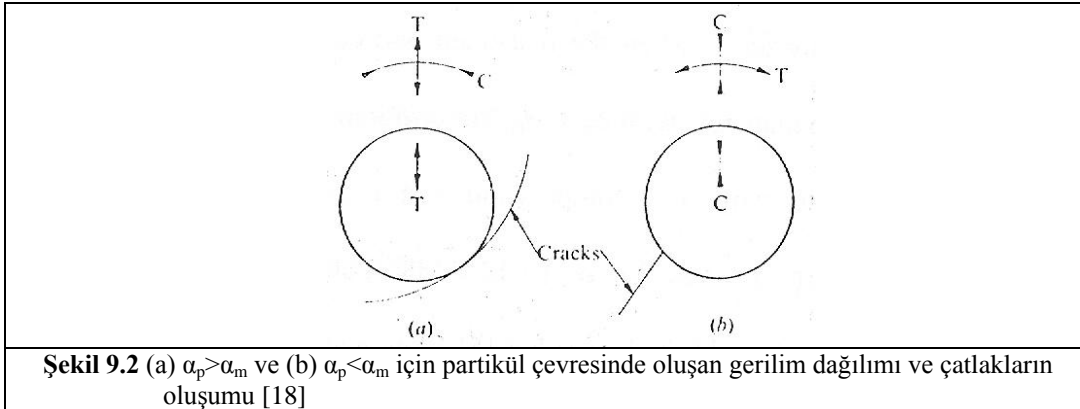
γ_i tane boyutu ve saflığa büyük oranda bağımlı iken, sıcaklık ve poroziteye daha az bağılıdır. Tamamen yoğun bir malzemede hiç gözenek bulunmaz ve hata boyutu genellikle tane boyutu ile kontrol edilir. Seramiklerin yüzeyinde bulunan hatalar düşük yüzey enerjisi değeri ile ($\sim\gamma_0$) ilk tane veya tane sınırı boyunca kolaylıkla ilerlerken, daha fazla ilerleyebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Örneğin alümina için 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 katastrofik 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 ($\gamma_i < \gamma_{WOF}$). R'''' parametresine benzer şekilde γ_{WOF}/γ_i oranı çatlak ilerlemesine karşı direnci gösterir. γ_{WOF}/γ_i oranı arttıkça malzemenin ısıl şok sonucu kaybettiği mukavemet değeri azalır. Yüksek bir ısıl şok hasar direnci için büyük γ_{WOF}/γ_i oranları gerekmektedir [8, 18].

9.6. Tane Sınırlarında Kırılma

Kırılma sonucu iki yeni yüzey oluşturmak için gerekli olan enerji miktarı, $\gamma_{WOF} = 2\gamma'$ dir. Kırılma yüzey enerjisi, sıcaklık ve basınç gibi harici faktörlerden ve tane boyutu ve kristal oriyantasyonu gibi dahili faktörlerden etkilenir. Tane anizotropisi ve safsızlıklar nedeniyle tane sınırlarındaki atomik bağlanma mükemmel değildir. Klivaj kırılması için tane sınırı kırılmasına göre daha fazla enerji gerekir. Büyük tane boyutları için tane sınırı kırılma enerjisi küçük tanelere göre daha azdır, çünkü büyük tane boyutlarında safsızlık, gözenek ve gerilim enerjisi konsantrasyonu daha büyüktür. Polikristal malzemelerde hata tipi tane boyut dağılımına bağılıdır. Küçük tane boyutlu için taneler-arası (intergranular) iken, büyük taneler için tane-içi (transgranular) kırılma meydana gelir [8, 18].

9.7. Isıl Genleşme Uyumsuzluğunun Etkisi

Takviye partiküller (p) ile matris (m) fazın ısıl genleşme uyumsuzluğu sonucu kompozit malzemede kalıntı gerilimler meydana gelir. Takviye partikül boyutu kritik bir değerden büyük olduğunda belirli bir sıcaklıkta mikroçatlaklar oluşur. $\alpha_p > \alpha_m$ olan kompozit malzemede, teğetsel (tangential) basma ve yarıçapsal (radial) çekme gerilmeleri altında dairesel çatlaklar oluşur. Magnezya–spinel ($\alpha_p: \sim 7.6 \text{ MK}^{-1}$, $\alpha_m: \sim 13.5 \text{ MK}^{-1}$) kompozitlerin mukavemeti düşüktür, çünkü oluşan dairesel çatlaklar birbirine bağlanır. Soğutma sırasında partikül çevresindeki matris faz üzerinde teğetsel çekme ve yarıçapsal basma gerilmeleri oluşur (Şekil 9.2). Küresel partikül ve matris üzerindeki basınç P, dairesel olarak ($-PR^3/r^3$) ve teğetsel olarak ($PR^3/2r^3$) değerlerine sahiptir. Burada R; partikül boyutu ve r; partikül merkezinden matris içindeki herhangi bir nokta arasındaki mesafedir [8, 18].



Şekil 9.2 (a) $\alpha_p > \alpha_m$ ve (b) $\alpha_p < \alpha_m$ için partikül çevresinde oluşan gerilim dağılımı ve çatlakların oluşumu [18]

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

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

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

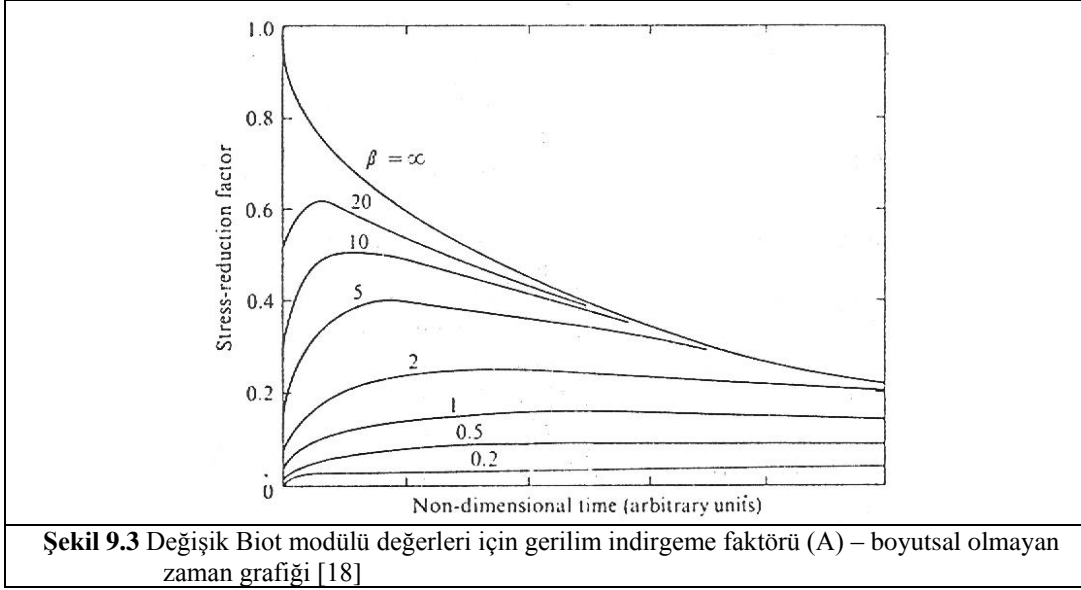
9.8. Isıl Şok

Seramik malzemelerin en önemli özelliklerinden biri yüksek sıcaklıkta kullanılabilir olmalarıdır. Refrakterlerin kullanımı kontrol eden parametrelerden biri çatlak başlangıcıdır. Çünkü tek bir çatlak mukavemette düşüşe neden olarak malzemeyi kullanılamaz hale getirebilir. Seramik malzemelerin kırılabilmesi için malzeme içinde çekme gerilmeleri olmalıdır ve soğutma sırasında malzeme yüzeyinde çekme gerilmeleri maksimumdur: çatlak genellikle yüzeyden başlar. Sıcaklık değişimi çatlak oluşturmaya yeterli olduğunda meydana gelen maksimum ısıl gerilmeler (σ_{max}) yüzey kırılma gerilmelerine (σ_f) eşit olur [19].

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

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

Yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığındaki suya atılarak ısıl şoka maruz bırakılan çeşitli oksit ve oksit olmayan malzemelerin ısıl şok direnci büyük oranda boyuta bağlıdır. Kalınlık arttıkça malzeme içindeki sıcaklık farkı ve ısıl gerilmelere bağlı olarak ısıl şok hasarı artar [8]. Çok büyük boyutlu malzemeler için kritik ΔT değeri boyuttan ve dolayısıyla Biot modülünden bağımsızdır. Artan β değeri ile maksimum gerilim değeri artar, ancak β değeri azaldıkça maksimum gerilim değerine ulaşma için gerekli zaman artar (Şekil 9.3).



Çatlağı etkileyecek olan sıcaklık farkı olarak tanımlanan ısı şok direnci aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

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

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

9.8.1. Isıl Şok Parametreleri

Çatlak oluşumu ve ısı şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için iki tip test uygulanır. Bu testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılır: i) ısı stres direnci/ısı şok kırılma direnci ve ii) ısı şok hasar parametreleri olarak tanımlanmaktadır. “Isıl stres direnci/ısı şok kırılma direnci” terimi olan R, ısı stresler/şoklar nedeniyle meydana gelen çatlakların başlama direncini kapsamaktadır. Diğer parametreler de “ısı şok hasar direnci” (R''' , R'''' , R_{st}) parametreleri olarak kullanılmaktadır. İlk metot çatlak başlangıç zorluğunu

tanımlarken ikincisi ise çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. Elde edilen ısıl şok değerleri ile bu parametreler arasında korelasyon kurmada kullanılır. Bu metotlar sadece ısıl şok hasar derecesinin nispi değerlendirilmesinde kullanılır [18].

9.8.2. Isıl Gerilim Direnç Parametreleri

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

$$\boxed{R = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{E\alpha} \quad R' = \frac{\sigma_f (1-\nu)k}{E\alpha} \quad R'' = \frac{\sigma_f (1-\nu)A}{E\alpha}} \quad (9.8)$$

Burada; σ_f : mukavemet (genellikle eğme mukavemeti kullanılır), E: Elastik modülü, α : kompozit malzemenin ortalama ısıl genleşme katsayısı, ν : Poisson oranı, k: ısıl iletkenlik katsayısı, A: gerilim indirgeme terimidir.

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

Hasselman'ın ısıl şok kırılmasıyla ilgili yaklaşımı; açığa çıkan elastik enerjinin yüzey enerjisine dönüşmesi ve çatlak başlangıcı için gerekli ısıl şartların oluşmasına dayanır. Çatlağın ilerlemesi için çatlak uzunluğu ve şartları da önemlidir. Mukavemet ve ısıl iletkenliği arttırıp, ısıl genleşme ve Elastik modülünü azaltarak çatlak başlamasına karşı direnç arttırılabilir. Ancak mukavemeti arttırarak

ıslıl kırılma direncini arttırma sorunludur. Çünkü çatlak bir şekilde başladıktan sonra ilerlemesi hızlı ve katastrofik olur [18].

9.8.3. ıslıl Şok Hasar Direnci Parametreleri

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

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

$$\boxed{R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1-\nu)} \quad R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1-\nu)}} \quad (9.9)$$

σ ; mukavemet, E; elastik modülü, ν ; Poisson oranıdır. R'''' parametresi, gevrek ve sünek malzemeler gibi birbirinden tamamen farklı γ_{WOF} değerlerine sahip malzemelerin hasar derecesini karşılaştırmak için ve R''' benzer γ_{WOF} değerleri ile çatlak ilerleme özelliğine sahip malzemelerin hasar direncini karşılaştırmak için kullanılır.

Çatlak ilerlemesini azaltmak ve daha az hasar oluşmasını sağlamak için Elastik modülü, Poisson oranı ve yüzey enerjisi artırılmalı, mukavemet ise azaltılmalıdır. Sıfıra yakın mukavemete sahip malzemede çok küçük hasar meydana gelir ve ısıl şok sonrasındaki mukavemet kaybı da çok küçüktür. Yüksek R'' ve R'''' değerleri isteniyor olsa da bu değerlere sıfır mukavemet (σ_f) ile ulaşamayacağı açıktır. Bu nedenle ortalama bir mukavemet değeri ile ısıl şok sonrası minimum hasar derecesi hedeflenmelidir [8, 18, 19].

10. MATERYAL ve YÖNTEMLER

10.1. Hammaddeler ve Kompozisyonlar

Çalışmalarda kullanılan tozlardan iri-orta boyutlu MgO, iri-orta boyutlu spinel ve ince boyutlu MgO Konya Selçuklu Krom Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş.'den ve ilave bileşenler olarak kullanılan zirkon ile Y_2O_3 ise Colorobbia Kimya San. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada üretilen i) MgO–spinel, ii) $ZrSiO_4$ katkılı MgO–spinel, iii) $ZrSiO_4+Y_2O_3$ katkılı MgO–spinel malzemelere ait reçeteler Tablo 10.1, 10.2 ve 10.3'te verilmiştir. Ayrıca kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu (Mastersizer, İngiltere) ve XRF analizi (Rigaku ZSX Primus, Japonya) sonuçları Tablo 11.1 ve 11.2'de verilmiştir.

MgO-spinel kullanılarak üretilen ve söz konusu katkı malzemelerini içeren çeşitli kompozisyonlarda harmanlar hazırlanmıştır. MgO içerisine %5, %10, %20 ve %30 spinel ilave edilerek farklı kompozisyonlar hazırlanmıştır (Tablo 10.1).

Tablo 10.1 MgO-Spinel kompozit malzemelere ait reçeteler

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

Y_2O_3 ilave edilmeksizin, reçetesi Tablo 10.2'de görülen, örnek bir kompozisyon (MgO-%30 Spinel-%20Zirkon) seçilerek üretilmiş ve mekanik testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 10.2 %20 Zirkon ilaveli MgO – %30 Spinel kompozit malzemeye ait reçete

MgO-%30 Spinel - %20 ZrSiO₄	İnce Boyutlu Toz		Orta-İri Boyutlu Toz	
	MgO (%)	ZrSiO₄ (%)	MgO (%)	Spinel (%)
	20	20	30	30

Y₂O₃ ilavesinin mekanik özelliklere olan etkisini gözlemek ve iyileştirmek açısından yukarıda Tablo 10.1’de verilen MgO-spinel kompozisyonlarına %5, %10, %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde ZrSiO₄+%3 mol Y₂O₃ ilave edilerek farklı reçeteler hazırlanmıştır (Tablo 10.3).

Tablo 10.3 ZrSiO₄+%3 mol Y₂O₃ ilaveli MgO–Spinel kompozit malzemelere ait reçeteler

Katkı	İnce Boyutlu Toz			Orta-İri Boyutlu Toz	
	MgO (%)	ZrSiO₄ (%)	Y₂O₃ (%)	MgO (%)	Spinel (%)
%5 Spinel	34.83	5	0.17	55	5
	29.66	10	0.34	55	5
	19.31	20	0.69	55	5
	8.97	30	1.03	55	5
%10 Spinel	34.83	5	0.17	50	10
	29.66	10	0.34	50	10
	19.31	20	0.69	50	10
	8.97	30	1.03	50	10
%20 Spinel	34.83	5	0.17	40	20
	29.66	10	0.34	40	20
	19.31	20	0.69	40	20
	8.97	30	1.03	40	20
%30 Spinel	34.83	5	0.17	30	30
	29.66	10	0.34	30	30
	19.31	20	0.69	30	30
	8.97	30	1.03	30	30

Yapılan çalışmalarda MgO yerine M, Spinel yerine S, Zirkon için Z ve Y₂O₃ için Y kısaltmaları kullanılmıştır. İlave edilen Y₂O₃ miktarı, zirkonun ayrışmasıyla açığa çıkan ZrO₂ miktarına göre molce %3 olarak hesaplanmıştır.

Uygun laboratuvar koşullarında harmanlar hazırlanırken; ilk olarak hammaddeler, ardından da katkı maddeleri, verilen reçeteye uygun olarak tartıldıktan sonra plastik bir kap içine alınarak, ağırlıkça % 1 MgSO₄ , %1 totanin (% 93 MgO ve Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, CaO) içeren bağlayıcı çözeltili ilave edilerek 5 dakika süreyle mikserde (IKA labortechnik, Almanya) 7000 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

10.2 Şekillendirme

Laboratuvar ölçekli üretimdeki reçetelere göre hazırlanan harmanlar, Gabrielli marka otomatik preste yaklaşık 40 bar (~100 MPa) pres basıncı uygulanarak ~ 8 x 8 x 60 mm boyutlarında numuneler halinde şekillendirilmiştir. Şekillendirme sırasında numuneler maksimum basınçta yaklaşık olarak 10 sn süreyle tutulmuştur.

10.3 Sinterleme

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

10.4 Yoğunluk ve Görünür Gözenek Ölçümleri

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

Yoğunluk; birim hacme düşen kütle miktarı olarak tanımlanıp, g/cm³ olarak ifade edilmektedir. Yoğunluk ölçüm metodu; Arşimet prensibine dayanır. Arşimet prensibine göre, katı bir madde bir sıvı içine daldırıldığında bu maddenin taşıyacağı suyun ağırlığı kadar bir kaldırma kuvveti söz konusudur. Yığmsal (bulk) yoğunluk ise; kuru veya pişmiş ağırlığın, numune içindeki boşluklarına ihtiva eden dış hacmi ile bölünmesi yoluyla hesaplanır. Başka bir ifade ile yığmsal (bulk) yoğunluk bir tane sisteminde tanelerin ve ara boşlukların ağırlığının birim hacme oranıdır. Yani, bütün gözenekleri, latis hatalarını içeren yoğunluktur.

Bu çalışmada, farklı kompozisyonda hazırlanan her bir numuneye ait üçer parça kesilerek, bu parçalar 2 saat kaynatılmıştır. Böylece gözeneklerde yer alan havanın çıkarılması ve yerlerine su ile dolması sağlanmıştır. Su ile dolu bir beher içine Arşimet düzeneği hazırlanmıştır. Numuneler düzeneğe yerleştirilerek hassas terazide tartılmıştır ve kaynatılan numunelerin su içerisindeki ağırlıkları (W₃) belirlenmiştir. Daha sonra sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi kağıt mendil ile silinerek yüzeylerindeki suyu alınıp, yağ ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (W₂). Son aşama olarak parçalar etüvde 105°C'de kurutulduktan ve desikatör içinde oda sıcaklığına ulaştıktan sonra, kuru ağırlıkları (W₁) Ohaus marka hassas terazide tartılarak belirlenmiştir .

$$\rho_b = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \cdot \rho_w \quad (10.1)$$

$$P_a = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} \cdot 100 \quad (10.2)$$

ρ_b : kütleli-hacim yoğunluğu

ρ_w : askıda ölçüm alınan sıvı yoğunluğu

P_a : görünür gözenek (%)

10.5 Parlatma (SEM)

Sinterlenmiş numuneler elmas disk (Metacome) ile kalıp boyutlarına uygun olacak şekilde kesilmiştir. Uygun boyutlarda kesilen numuneler kaba ve ince parlatma işlemlerinin yapılabilmesi için soğuk kalıba alınmıştır. Numuneler kalıp içine yerleştirildikten sonra, 3 dakika süreyle karıştırılmış olan 20 ml polyester reçine, 1 ml hızlandırıcı ve 1 ml sertleştirici karışımı kalıp içine doldurulmuştur. Reçinenin efektif olarak sertleşmesi için 1 gece bekletilmiştir. Kaba ve ince parlatma işlemleri Struers marka otomatik parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir. Yüksek gritten ince grite doğru gerekli parlatma diskleri ve solüsyonları kullanılarak kaba ve ince parlatma işlemleri tamamlanmıştır (Tablo 10.4).

Tablo 10.4 Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri için uygulanan parlatma prosedürü.

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

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

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

10.6 Dağlama

Mikroyapı, mikroçatlaklar ve faz dağılımının incelenmesi için hazırlanan numunelere ısıtma 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 dağlama işlemleri 1450°C'de 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve soğutma hızı oranları 10°C/dk olarak ayarlanmıştır. Isıtma dağlama yapıldıktan sonra 30 saniye süreyle altın kaplama işlemi yapılarak SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

10.7 SEM – EDX Analizi

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

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

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

10.8 MgO Tane Boyutu Ölçümü

Tane boyutları; parlatılmış ve ısıl dağlama yapılmış malzeme yüzeylerinden alınan iki veya üç SEM fotoğrafının ortalaması alınarak ölçülmüştür. Ortalama MgO tane boyutu değeri taramalı elektron mikroskopunda gözlenen yüzey üzerinden aşağdaki standart eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [20];

$$D = 1,57 * L \quad (10.3)$$

D: ortalama tane boyutu,

L: ortalama intercept uzunluğu.

10.9 XRD

Sinterlenmiř numuneler halkalı öğütücüde 3 dakika süreyle öğütülerek, malzemenin tamamının 63 µm'nin altına geçmesi sağlanmıştır. Cam tutucu üzerine yerleştirilen <63 µm tozları tutucunun cihaz üzerinde dikey durmasından dolayı, tozların düşmesini engellemek için yeterli miktarda etil alkol kullanılmıştır. Çekimler Rigaku RİNT2000 cihazında, Cu K_α radyasyonu ile 10-70° 2 teta aralığında 2°/dk'lık çekim hızı ile gerçekteştirilmıştir. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır. Programa ilgili bileşenler girildikten sonra en yüksek olasılık sečilerek eşitirme tamamlanmıştır.

10.10. Parlatma (Mekanik Testler)

Yüzeyde bulunan mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerin daha sağlıklı belirlenmesi amacıyla, üretilen numunelerin tüm yüzeyleri kabadan inceye doğru 5 dk süreyle 800'lük zımpara kağıdıyla ve 1dk süreyle de 1200'lük zımpara

kağıdı ile mekanik testler için parlatma yapılmıştır. Parlatılan bu numuneler daha sonra etüvde >100°C’de kurutularak mekanik testler gerçekleştirilmiştir.

10.11. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

10.11.1. Mukavemet

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

3-nokta eğme testi ile mukavemet (σ) değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P.L}{W.D^2} \quad (10.4)$$

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

10.11.2. Elastik Modülü

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

3-nokta eğme testi ile elastik modülü verileri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir:

$$E_m = \frac{L^3}{4.W.D^3}.m \quad (10.5)$$

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

10.11.3. Kırılma Tokluğu

Kırılma Tokluğu (K_{Ic}) malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile hesaplanmıştır. 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 gerçekleştirilmiştir. Çentik derinliği Olympus BX60M marka optik mikroskopla ölçülmüştür (büyütme:50x).

Kırılma tokluğu değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

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

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

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

L/D~8 için

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

10.11.4. Kırılma Yüzey Enerjisi

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

γ_i değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir:

$$\gamma_i = \frac{K_{1c}^2}{2.E} \quad (10.9)$$

K_{1c} : Kırılma Tokluğu

E : Elastik Modülü

10.11.5. Kritik Hata Boyutu

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

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot \sqrt{c}} \quad (10.10)$$

K_{Ic} : Kırılma tokluğu

σ : Mukavemet

Y : Çatlak geometrisine bağlı birimsiz sabit değer

10.11.6. İş Enerjisi

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

γ_{wof} değeri ise aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir:

$$\gamma_{wof} = \frac{U}{2 \cdot W \cdot (D - c)} \quad (10.11)$$

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

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

c : Çentik Boyu (m)

10.12. γ_{wof} / γ_s Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri

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

Hasselman Isıl Şok Parametreleri malzemelerin yüksek sıcaklıktaki davranışı hakkında bilgi vermektedir. Çatlağın/kırılmanın başlaması için gerekli olan minimum şok miktarını tespit etmek için ve ısıl şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için yapılan testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılmaktadır: i) ısıl stres direnci/ısıl şok kırılma direnci ve ii) ısıl şok hasar parametreleri olarak tanımlanmaktadır. “Isıl stres direnci/ısıl şok kırılma direnci” terimi olan R, ısıl stresler/şoklar nedeniyle meydana gelen çatlakların başlama direncini kapsamaktadır. Diğer parametreler de “ısıl şok hasar direnci” (R'' , R''' , R_{st}) parametreleri olarak kullanılmaktadır. İlk metot çatlak başlangıç zorluğunu tanımlarken ikincisi ise çatlak başlangıç ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. Bu parametreler ile elde edilen ısıl şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin ısıl şok davranışları değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada test edilen kompozit malzemelerin Hasselman ısıl şok parametreleri hesaplanırken kullanılan elastik modülü, ısıl genleşme katsayısı ve poisson oranı değerleri ve ayrıca kompozitin poisson oranı ve kompozitin ısıl genleşme katsayılarının hesaplanması için kullanılan formüller aşağıda sırasıyla Tablo 10.5 ile Eşitlik 10.12 ve 10.13'te belirtilmiştir.

Zirkonun poisson oranı $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$ reaksiyonuna göre teorik olarak hesaplanmıştır* (SiO_2 'nin poisson oranı = 0,17) [21]. Kullanılan Y_2O_3 miktarı ihmal edilebilir seviyede çok az olduğundan dolayı, Poisson oranı hesabında Y_2O_3 haricindeki diğer katkı bileşenleri hesaba katılmıştır**.

Tablo 10.5 Malzemelerin Elastik Modülü (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) Değerleri [7, 21 - 25]

Malzeme	E (GPa)	$\alpha \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	ν
MgO	210,3 [22]	13,6 [7, 22]	0,29 [22]
Spinel	237,8 [7, 22]	8,4 [7, 22]	0,294 [7]
Zirkon	165,5 [7, 22]	4,6 [7, 22]	0,24*
ZrO ₂	152 [22]	7,6 [7]	0,331 [7]
Y ₂ O ₃	175 [21]	60,3 [24]	—**

$$\nu_c = \nu_1 V_1 + \nu_2 V_2 + \nu_3 V_3 + \dots \quad (10.12)$$

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

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

V = Kullanılan katkı malzemelerinin hacimsel kesiri

E = Elastik Modülü (Pa)

10.12.1. γ_{wof} / γ_s

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

10.12.2 R Parametresi

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

σ_f = Kompozitin Mukavemeti

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

Birimi = K (Kelvin)

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

10.12.3 R''' Parametresi

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

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Kompozitin Mukavemeti (Pa)

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

Birimi = Pa^{-1}

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

10.12.4 R'''' Parametresi

$$R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1 - \nu_c)} \quad (10.16)$$

γ_{WOF} = İş Enerjisi ($J.m^{-2}$)

E = Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Mukavemet (Pa)

ν = Poisson Oranı (Birimsiz)

Birimi = m

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.

10.12.5 R_{st} Parametresi

$$R_{st} = [\gamma_i / (\alpha_c^2 \cdot E)]^{1/2} \quad (10.17)$$

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

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

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

Birimi = $K \sqrt{m}$

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

11. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

11.1. Toz Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılan tozlardan iri-orta boyutlu MgO, iri-orta boyutlu spinel ve ince boyutlu MgO, Konya Selçuklu Krom Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş.' den, ve ilave bileşenler olarak kullanılan zirkon ile Y₂O₃ Colorobbia Kimya San. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu ve XRF analizi sonuçları Tablo 11.1 ve 11. 2'de verilmiştir.

Tablo 11.1. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait tane boyutu analizi (d₅₀) sonuçları.

Toz	D ₅₀
MgO (ince)	~45 µm
MgO (orta-iri)	~0-1 mm
Spinel (orta-iri)	~0-1 mm
Zirkon	~12,6 µm
Y ₂ O ₃	~4 µm

Refrakter malzemenin, istenilen özellikler bakımından, kullanım sıcaklığında minimum seviyede sıvı faz içermesi gerektiğinden, katı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılmaktadır. Ham tuğlanın (şekillendirme sonrası) yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, ürünün yoğunluğu da o kadar yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak laboratuvar çalışmalarında kullanılacak olan orta iri boyutlu (0-1 mm) MgO ile spinel ve ince boyutlu MgO (d₅₀=45µm) tozunun maksimum paketlenme oranı kaynaklardan [26] yaklaşık olarak %60 orta-iri tozlar ve %40 ince tozlar olmak üzere tespit edilmiş ve çalışmaların tümünde reçeteler bu orana bağlı kalınarak oluşturulmuştur (Tablo 10.1- 10.3).

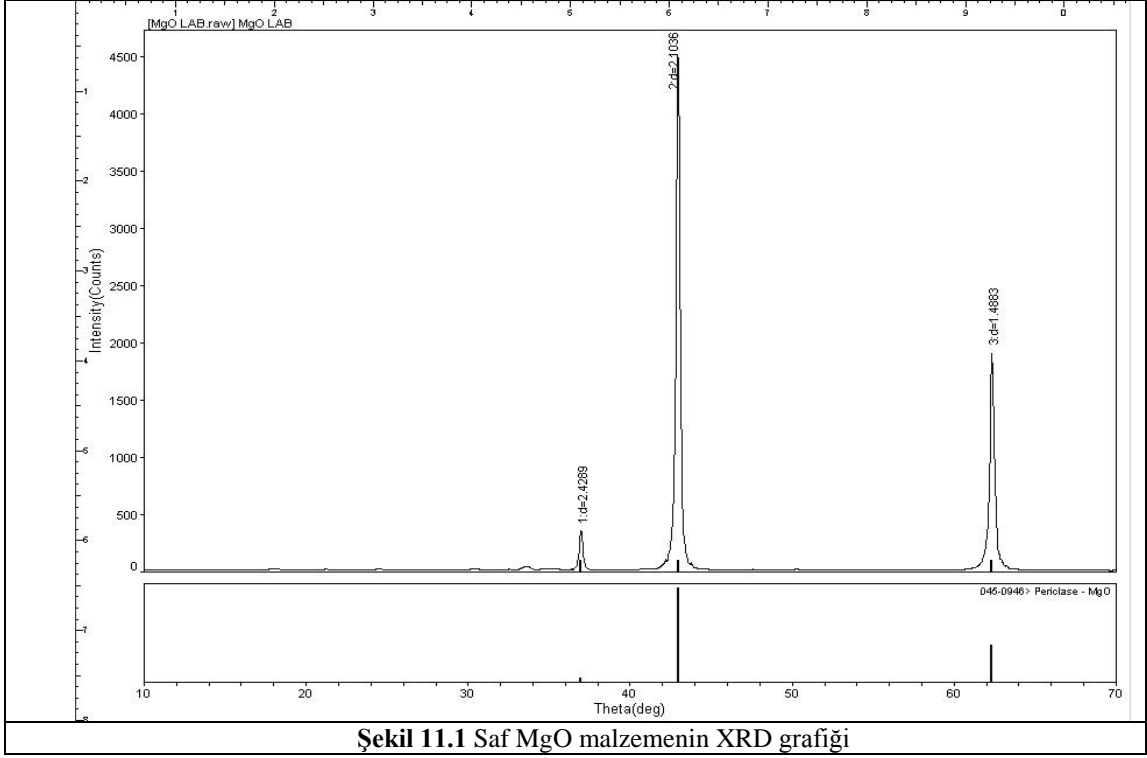
Tablo 11.2 Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozların XRF kullanılmasıyla elde edilen kimyasal analiz sonuçları.

TOZ	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	ZrO₂ (%)	Fe₂O₃ (%)	Y₂O₃ (%)	Toplam %
MgO (ince)	1.16	0.35	95.61	1.33	-	0.93	-	99.38
MgO (orta-iri)	1.00	0.36	95.78	1.25	-	0.93	-	99.32
Spinel (orta-iri)	0.44	64.05	34.13	0.54	-	0.53	-	99.69
Zirkon	34.23	1.70	-	0.08	62.30	0.15	-	98.46
Y₂O₃	-	<0,005	-	<0,003	-	<0,005	99,9	99,913

Çalışmalarda kullanılan ve matris fazını oluşturan ince ve orta-iri boyutlu MgO ~%96 saflıktadır ve refrakterlik derecesini negatif yönde etkileyecek alkali oksit içermemektedir. Ayrıca ~%2.5'luk SiO₂+CaO içeriğinin; refrakter malzemenin çimento (kalker+kuvars) üretim fırınlarında kullanılacağından, refrakter malzemeyi koruyucu tabaka oluşumuna pozitif etki göstereceği düşünülmektedir.

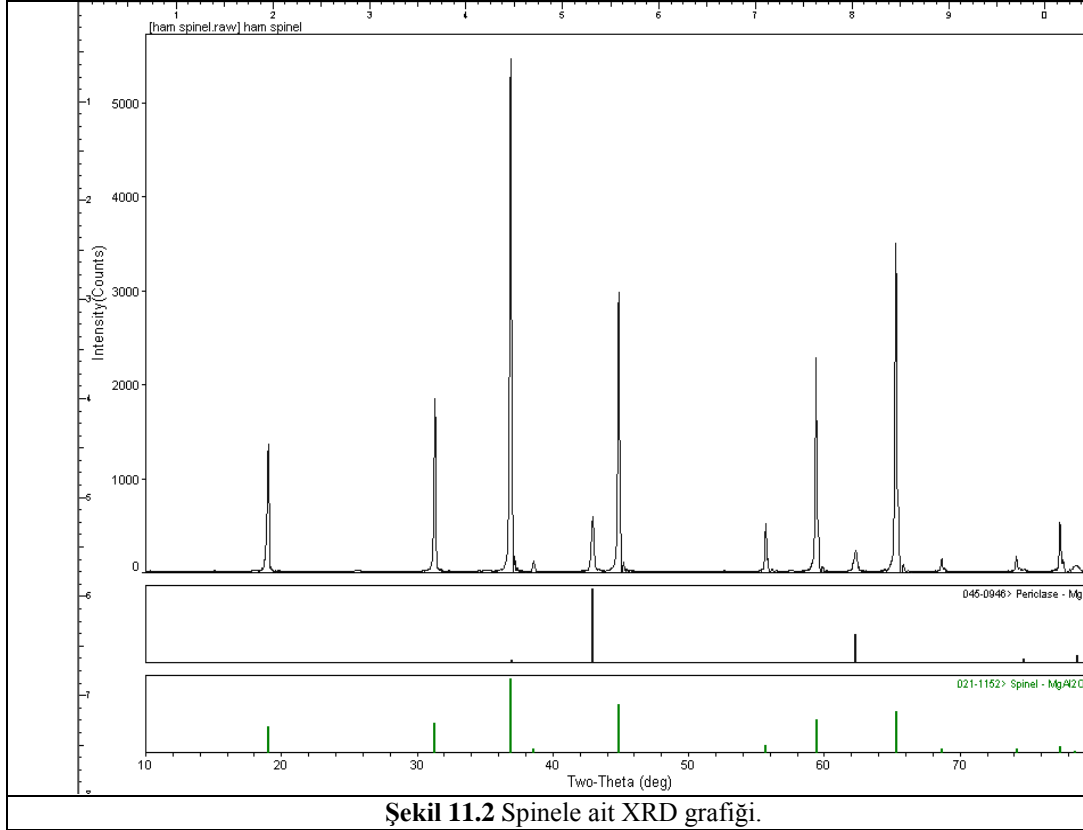
Üretilen reçetelere ait x-ışınları difraksiyonu analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Katkı içermeyen saf MgO refrakter malzemenin x-ışınları difraksiyonu analizi sonucunda herhangi bir yabancı faz tespit edilememiştir. Kullanılan MgO'in ~%96 saflıkta olması bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 11.1).



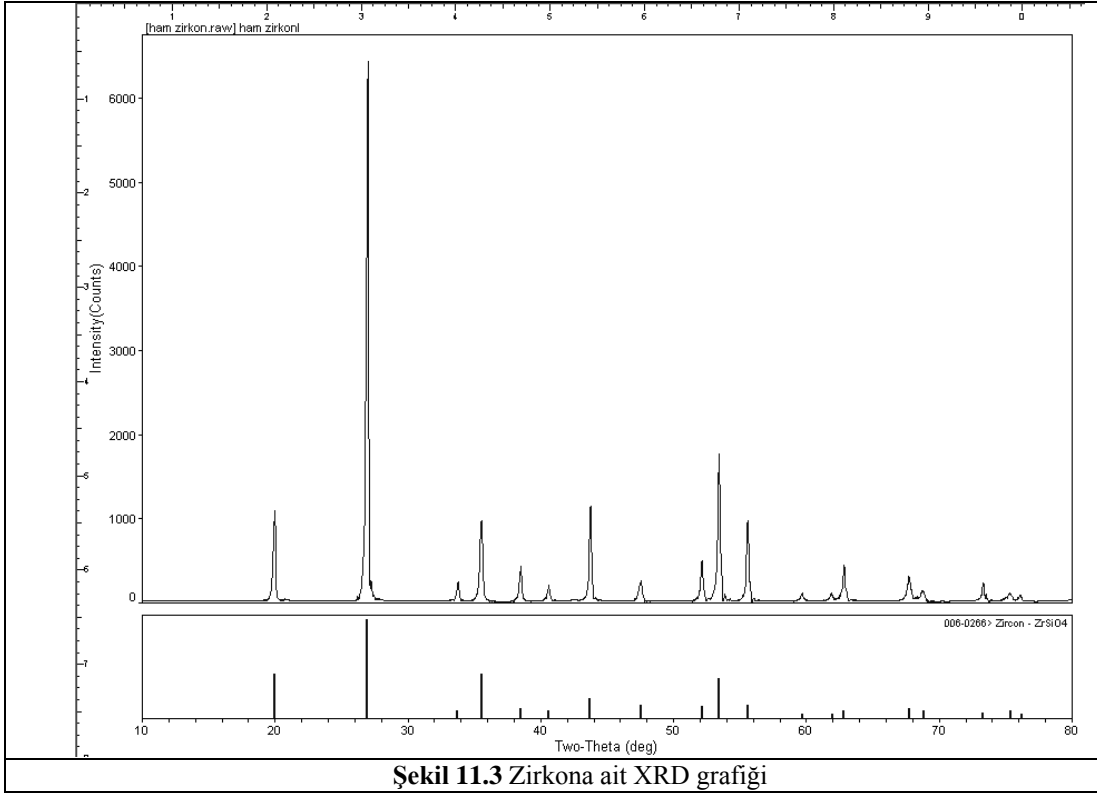
Şekil 11.1 Saf MgO malzemenin XRD grafiği

Spinel' in ($MgAl_2O_4$) EDX analizinde de refrakterliđi dūřurecek oksitlerin minimum dūzeyde olduđu tespit edilmiřtir. Kimyasal kompozisyona gōre spinel %71.83 Al_2O_3 ve %28.17 MgO 'den oluřmaktadır. Hammaddeye uygulanan X- iřınları difraksiyonu analizinde, dūřuk miktarda periklas (MgO) fazı varlıđı tespit edilmiřtir (řekil 11.2).



şekil 11.2 Spinele ait XRD grafiği.

Benzer şekilde zirkon'un ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) kimyasal kompozisyonuna göre kullanılan toz teorik olarak %67.22 ZrO_2 ve %32.78 SiO_2 içermektedir. Hammaddeye uygulanan x-ışınları difraksiyonu analizinde ikinci bir fazın varlığı tespit edilmemiştir (Şekil 11.3).



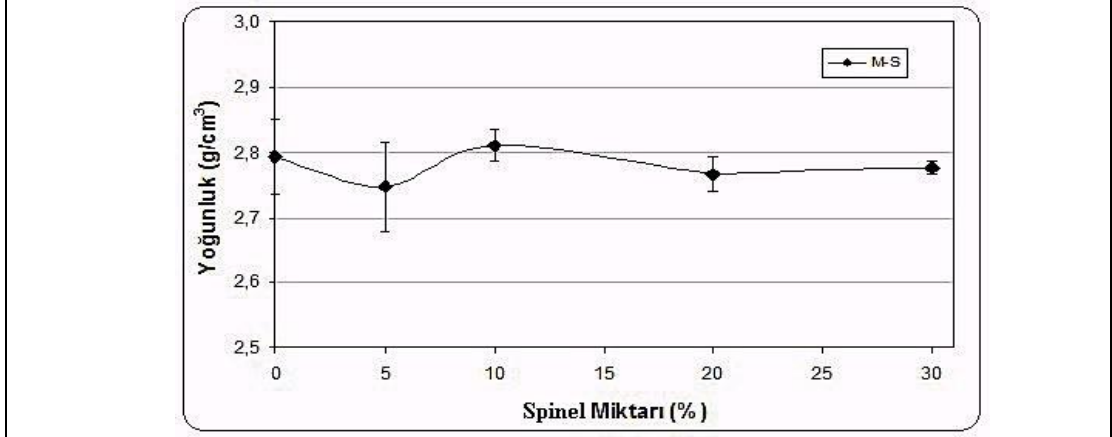
Şekil 11.3 Zirkona ait XRD grafiği

11.2. Yoğunluk ve Gözenek Ölçümleri

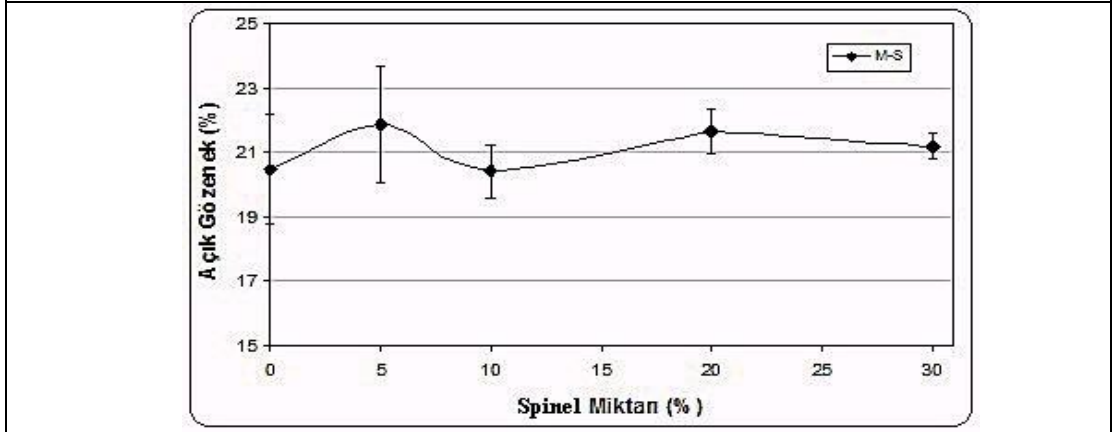
Saf MgO malzemeye % 5, % 10, % 20 ve % 30 oranlarında spinel ilave edilerek, laboratuvar şartlarında üretilen ve mekanik testleri yapılan bu kompozit malzemelere ait yoğunluk ve % açık gözenek sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 11.4, Şekil 11.5).

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde; MgO'ya spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin % açık gözenek ve yoğunluk değerlerinde önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. MgO ile spinelin yoğunluk değerleri birbirine çok yakın olduğu için MgO'ya artan spinel ilavesiyle elde edilen gözenek-yoğunluk sonuçları

birbirine uyumludur. Küçük orandaki değişimlerin ise numune hazırlama sırasında hammaddelerin mikserde homojen karıştırılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 11.4 Üretilen MgO-Spinel numunelere ait yoğunluk değerleri.



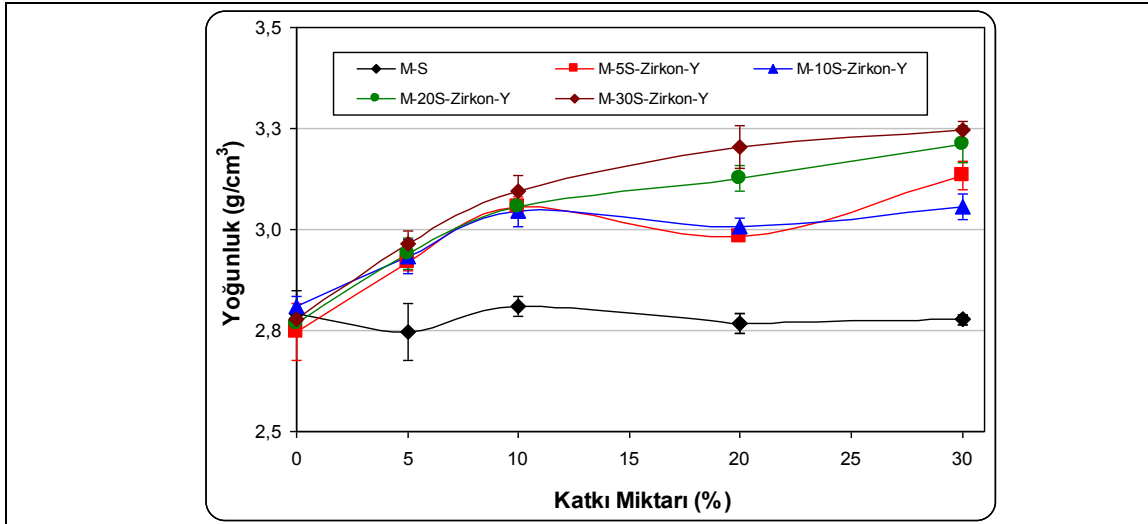
Şekil 11.5 Üretilen MgO-Spinel numunelere ait açık gözenek değerleri.

MgO-Spinel kompozit malzemeye değişen oranlarda $ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$ ilavesi sonucu laboratuvar koşullarında üretilen ve mekanik testleri yapılan kompozit malzemelere ait yoğunluk ve % açık gözenek sonuçları aşağıda grafiklerde (Şekil 11.6, Şekil 11.7’de) verilmiştir.

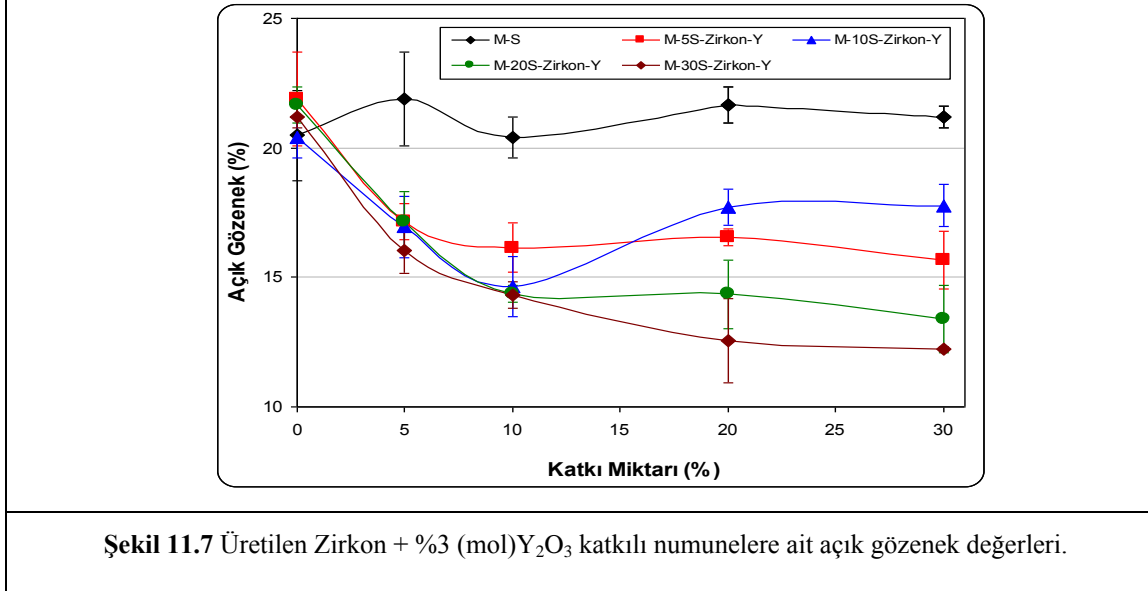
Üretilen tüm $ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$ ilaveli malzemelerde % açık gözenek değerlerinin azaldığı kompozisyonlarda, yoğunluk değerleri artmış olup, sonuçlar birbiriyle uyumludur. Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel- $(ZrSiO_4 + Y_2O_3)$ kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre daha yüksektir. % 5, % 10, % 20 ve % 30

oranlarında spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemelerinin yoğunluk değerleri artan $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ ilaveleri ile artmaktadır.

En yüksek yoğunluk değerine M-30S-%30($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) malzemesinde ulaşılmıştır.



Şekil 11.6 Üretilen Zirkon + %3 (mol) Y_2O_3 katkılı numunelere ait yoğunluk değerleri.



Şekil 11.7 Üretilen Zirkon + %3 (mol) Y_2O_3 katkılı numunelere ait açık gözenek değerleri.

Zirkon + Y_2O_3 ilavesinde, zirkonun ayrışmasının ürünü olan SiO_2 'nin sistem içindeki safsızlıklarla reaksiyona girerek sıvı faz oluşturması, yoğunluk artışı ile bütünleşmektedir. Bununla birlikte diğer ayrışma ürünü olan ZrO_2 'nin Y_2O_3 ile

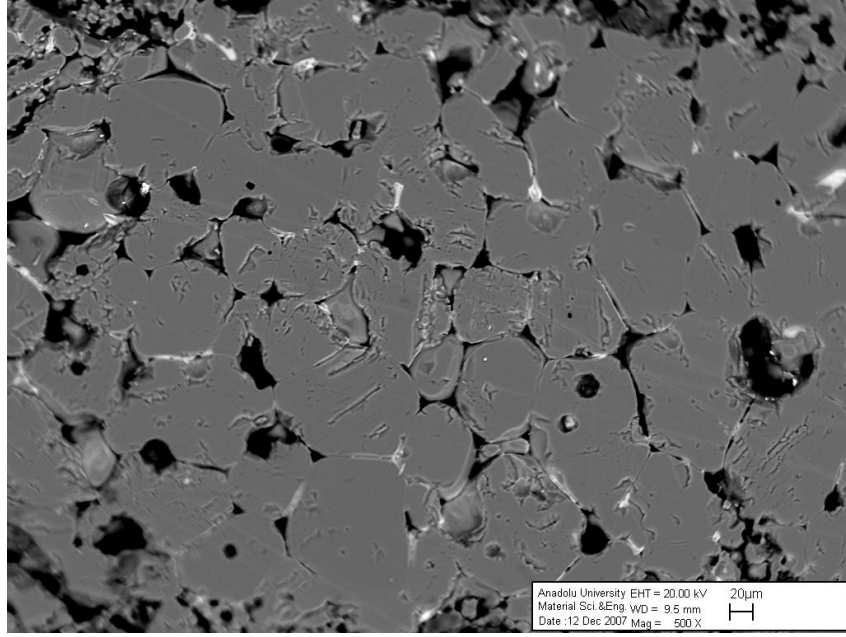
birlikte aynı bölgelerde (Şekil 11.10, 11.11, 11.12) bulunarak sinterleme etkinliğini arttırdığı ve yoğunlaşmaya katkı sağladığı düşünülmektedir.

11.3. SEM - EDX Analizi

SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) çalışmaları Zeiss Evo 50 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde; kullanılan hammadde ve tozların sinterleme işlemi sonrasında tane boyutlarında meydana gelebilecek değişimleri ve MgO dışında kullanılan bileşenlerin ana faz ile etkileşimleri ve yapı içindeki dağılımları incelenmiş olup, ayrıca elementel haritalama ile sonuçlar doğrulanmaya çalışılmıştır.

Kırık yüzey incelemelerinde, mekanik özelliklerin belirlenmesi sırasında ortaya çıkan kırılma yüzeyleri kullanılmıştır. Malzemelerin kırılma yüzeyleri birincil ve ikincil elektron modunda incelenerek, kullanılan katkı malzemelerinin MgO ile MgO-spinel refrakterlerin kırılma karakteri üzerine etkileri araştırılmıştır. Kırılma karakterinin mekanik özelliklere ve dolayısıyla ısıl şok davranışlarına olabilecek etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Katkı içermeyen MgO ile üretimi gerçekleştirilen refrakter malzemelere ait mikroyapı görüntüleri aşağıda verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu 67,2 µm olarak hesaplanmıştır. Gözlenen siyah bölgelerin bir kısmı yapıda oluşan gözenekleri göstermekte diğer bir kısmının da parlatma işlemi sırasında tane çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 11.8).



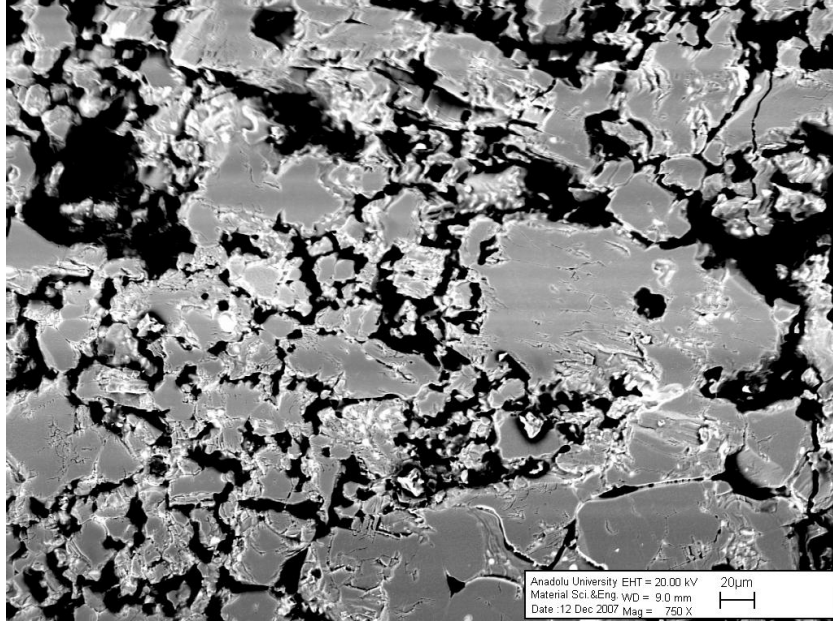
Şekil 11.8 Üretilen MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü (500x)

MgO'e %30 spinel ilavesiyle üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü Şekil 11.9'da verilmiştir ve MgO-%30 spineliçerikli malzemenin ortalama MgO tane boyutu $31,2 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. MgO'e %30 spinel ilave edilerek üretilen MgO-spinel sisteminin geri yansıyan elektron görüntülerine göre spinelin (beyaz bölgeler) ana faz içinde nispeten homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Spinel taneleri, MgO tanelerinin hem içinde hem de tane sınırlarında gözlenmiştir. 1600°C 'de gerçekleştirilen sinterleme sıcaklığında, spinelin MgO içindeki çözünürlüğü minimum seviyededir.

MgO'in ısı genleşme katsayısı ile ($\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) spinelin ısı genleşme katsayısı ($7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasındaki fark nedeniyle spinel katkılı kompozit malzemelerin sinterleme sonrası soğutulmaları sırasında büyük çekme gerilmeleri ve buna bağlı olarak da yapı içinde mikroçatlaklar oluşmaktadır. Mikroçatlaklar malzemenin kırılması sırasında birbirleriyle bağlanmakta veya çatlak spinel tanelerine ulaşıncaya kadar yön değiştirmektedir (Şekil 11.9).

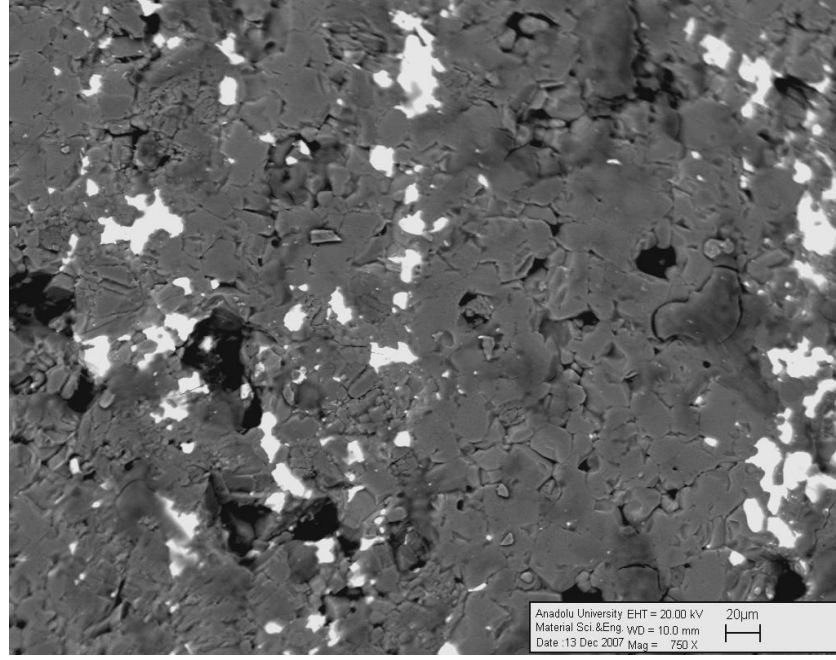
Spinel ile MgO arasındaki ısı genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan mikroçatlaklar, MgO tanelerinin hem içinde hem de tane sınırlarında oluşmaktadır (Şekil 11.9). MgO-spinel sisteminde büyük MgO tanelerinin üzerinde oluşan mikroçatlakların MgO tanelerini hiçbir engelle karşılaşmadan kırıp,

gözeneğe ulaştığında durduğu görülmektedir. MgO tanelerinde oluşan mikroçatlaklar spinel tanelerine veya gözeneğe ulaştığında durmakta veya sapma göstermektedirler (Şekil 11.9)

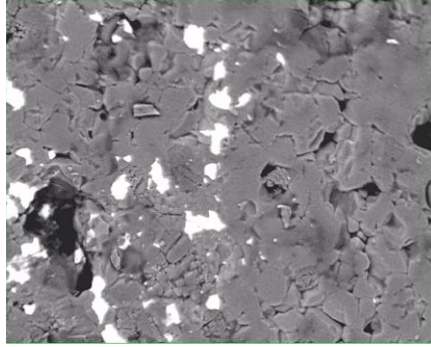


Şekil 11.9 Üretilen MgO-%30 Spinel refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü (750x).

MgO-%30spinel'e %20ZrSiO₄+%3molY₂O₃ ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 11.10 ve Şekil 11.11'de verilmiştir. Ortalama MgO tane boyutu 25,3 µm olarak hesaplanmıştır.



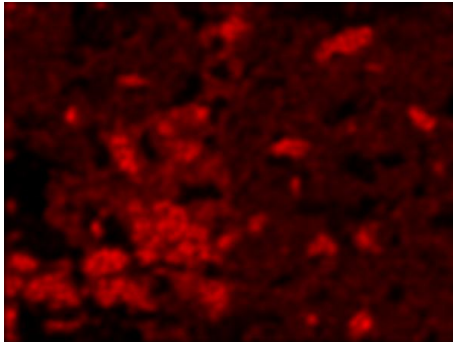
Şekil 11.10 MgO-%30spinele ($\%20\text{ZrSiO}_4+\%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (750x).



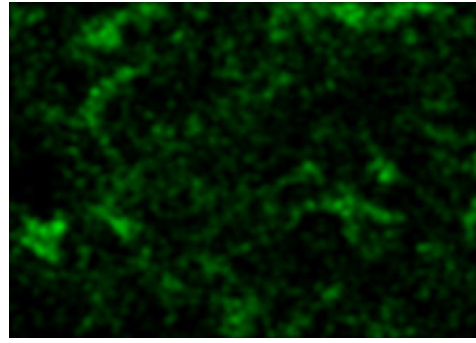
(a)



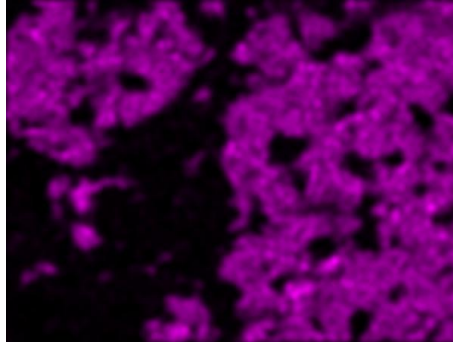
(b)



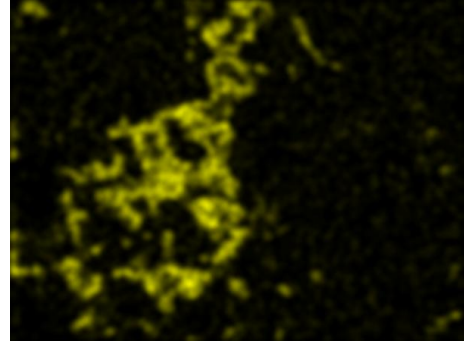
(c)



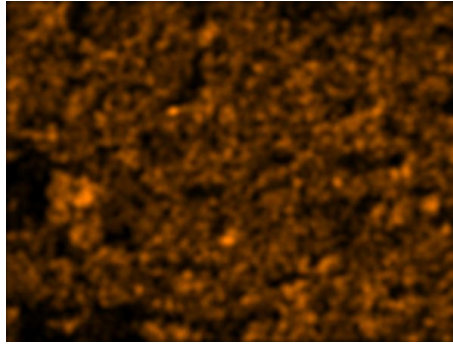
(d)



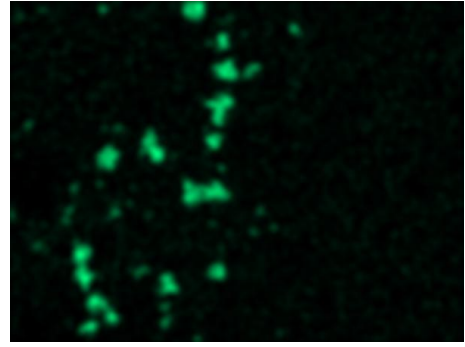
(e)



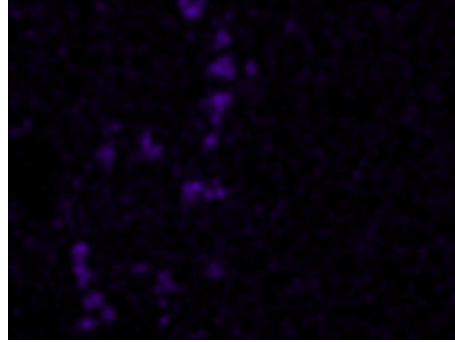
(f)



(g)



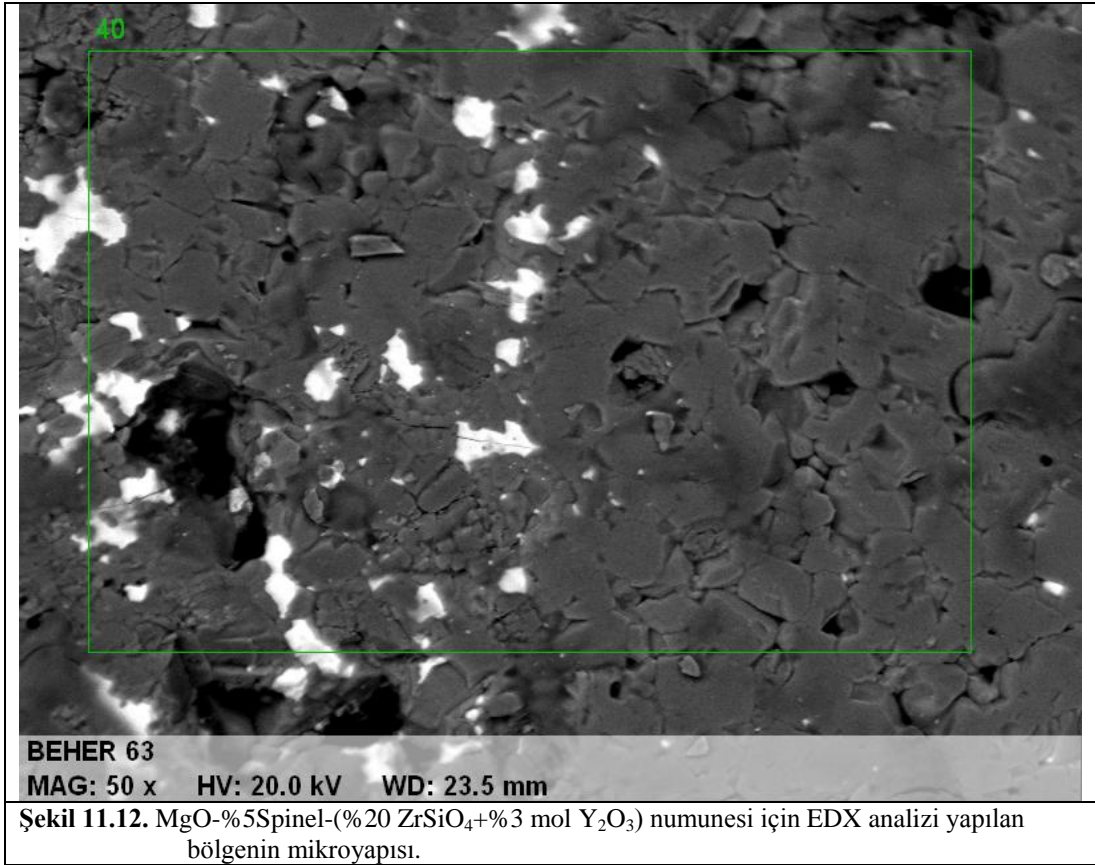
(h)



(i)

Şekil 11.11 Üretilen MgO-%30spinel-(%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) refrakter malzemenin element dağılımı.

Şekil 11.12’de belirtilen bölgenin BEI görüntüsü ve EDX ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 11.12 ve Tablo 11.4’te verilmiştir.



Tablo 11.3 Şekil 11.12’de belirtilen bölgenin EDX analiz sonuçları.

Spectrum: 40

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Oxide	Oxid. C [wt.-%]
Magnesium	K-series	19.74	19.52	17.93	MgO	35.23
Aluminium	K-series	19.17	18.95	15.69	Al ₂ O ₃	38.98
Silicon	K-series	2.95	2.92	2.32	SiO ₂	6.79
Calcium	K-series	1.74	1.72	0.96	CaO	2.62
Iron	K-series	0.69	0.68	0.27	Fe ₂ O ₃	1.05
Yttrium	L-series	0.31	0.30	0.08	Y ₂ O ₃	0.42
Zirconium	L-series	3.71	3.67	0.90	ZrO ₂	5.39
Palladium	L-series	1.41	1.39	0.29	Pd	1.52
Gold	M-series	7.43	7.35	0.83	Au	8.00
Oxygen	K-series	44.00	43.50	60.73	O	8.85
Total:		101.14	100.00	100.00		

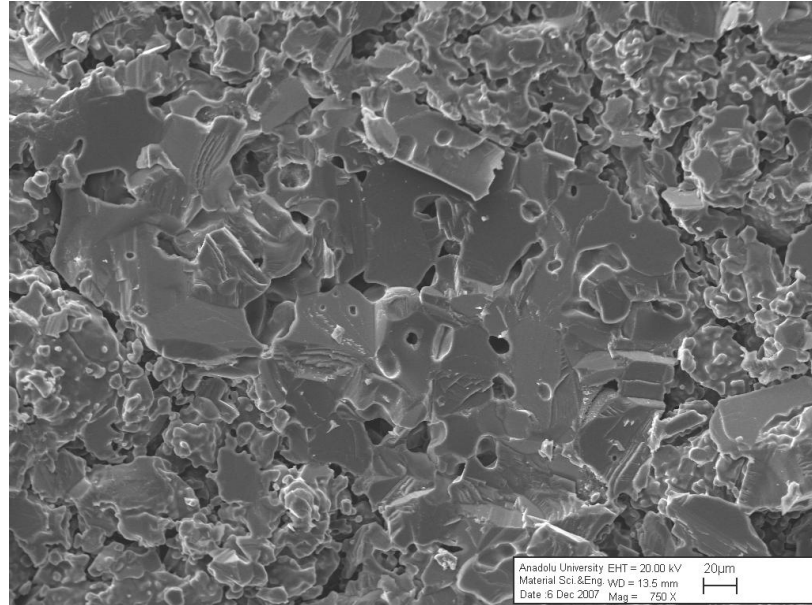
Tablo 10.3 temel alınarak hazırlanan reçetelerin oranlarına benzer şekilde, MgO ile Al₂O₃ yüksek miktarlarda ve Y₂O₃ düşük miktarlarda tespit edilmiştir (Tablo 11.3). Katkı olarak ilave edilen zirkonun sinterleme sonrasında ayrışmasıyla açığa çıkan SiO₂ ve ZrO₂ fazları gözlenmiştir. Ayrıca paladyum ve altının, SEM numunelerinin şarjlanmasını önlemek için yapılan iletken kaplamadan, demir oksitin şekillendirme ve genel üretim sürecinden ve hammadde safsızlıklarından ve ilaveten kalsiyum oksitin hammaddesel safsızlıklardan meydana geldiği düşünülmektedir.

Şekil 11.11’de verilen elementel analizde Si elementi SiO₂’yi, Mg elementi MgO’i, göstermekte olup, bu iki elementin aynı bölgelerde bulunduğu kısımlarda forsterit fazının oluşumu gözlenmiştir. Al elementi Al₂O₃’i göstermekte olup, MgO ile birlikte bulunduğu bölgeler ise spinel fazını belirtmektedir. Zr elementi ise; zirkonun sinterleme sonrası ayrışmasından dolayı oluşan ZrO₂ fazını belirtmektedir. EDX incelemeleri sonucunda; hammaddelerin XRF analizlerinde de görüldüğü gibi, mikroyapıda CaO varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca belirtilen kompozisyona ilave edilen Y₂O₃ miktarının çok düşük olmasından dolayı XRD sonuçlarında tespit edilememesine rağmen, Y₂O₃ varlığı SEM-EDX analizleri sonucunda tespit edilmiştir ve özellikle ZrO₂ taneleri ile beraber buldukları gözlenmiştir (Şekil 11.10, 11.11 ve 11.12).

(ZrSiO₄+Y₂O₃)’nın katkı olarak kullanıldığı MgO-%30spinel-(%20ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) kompozit malzemelerinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde kullanılan bileşenlerin genel olarak homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Şekil 11.10, 11.11 ve 11.12’nin sağ tarafındaki gözenek şeklindeki boşluklar muhtemelen, yeterince uygun parlatma rejiminin sağlanamamasından dolayı ZrO₂ tanelerinin MgO-spinel kristallerinin arasından parlatma esnasında koparak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Zirkonun ayrışması sonucunda açığa çıkan kübik formdaki ZrO₂’nin üzerine gelen çatlağı durdurduğu gözlenmektedir (Şekil 11.10, 11.11)

Herhangi bir katkı malzemesi kullanılmadan üretilen MgO malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 11.13’te verilmiştir.

Katkı içermeyen MgO kırık yüzey görüntülerine göre; küçük boyutlu tanelerle birlikte özellikle orta-iri boyutlu tanelerin daha belirgin bir şekilde tane-içi kırılmaya maruz kaldığı görülmektedir. MgO'in tek başına kullanıldığı malzemelerde oluşan çatlakların ilerlemesini engelleyecek herhangi bir bileşen olmadığından, çatlak başladıktan sonra herhangi bir sapmaya uğramadan tüm malzeme boyunca devam etmektedir. Örneğin çatlak ilerleme direncinin göstergeleri olan R'' ve R''' parametreleri değerleri (Bölüm 11.7) bu sonucu doğrulamaktadır. MgO tek başına kullanıldığında çatlak başlangıcına direnci yüksek ancak çatlak ilerlemesine karşı direnci düşük bir malzemedir.



Şekil 11.13 Üretilen MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü.

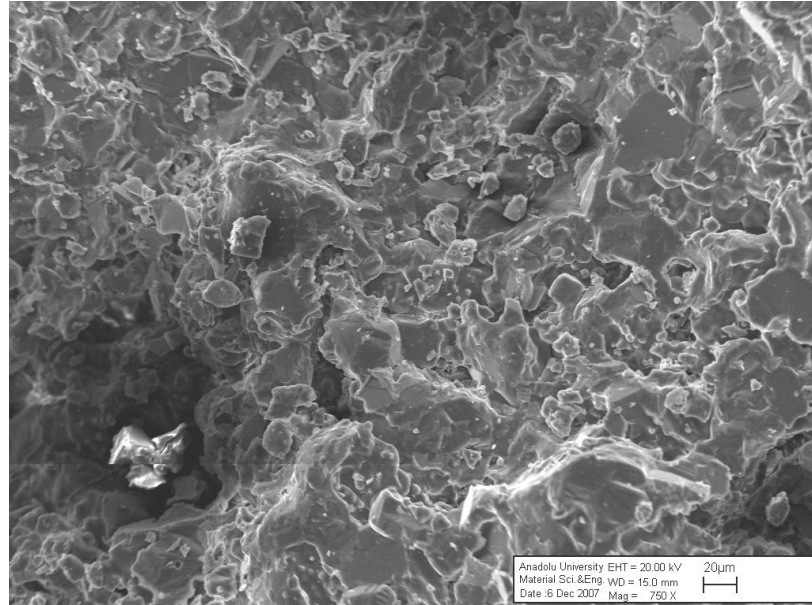
MgO-%30spinele (%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 11.14'te verilmiştir.

Kırık yüzey incelemelerine göre artan spinel miktarına bağlı olarak kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 11.13, 11.14).

(ZrSiO₄+Y₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüleri detaylı olarak incelendiğinde, mikroyapıda çoğunlukla taneler-arası ve tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir. Zirkonun; ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi

sonucu forsterit ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir (Şekil 11.11). Mikroyapıda görülen mikroçatlakların sinterleme sonrası oluşan yeni fazların üzerine geldiğinde durduğu gözlenmektedir.

Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde tane-içi kırılmanın yanında baskın olarak taneler-arası kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve tane boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel- $(\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3)$ kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.



Şekil 11.14 MgO-%30spinele ($\%20\text{ZrSiO}_4+\%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü.

11.4. MgO Tane Boyutu Ölçümü

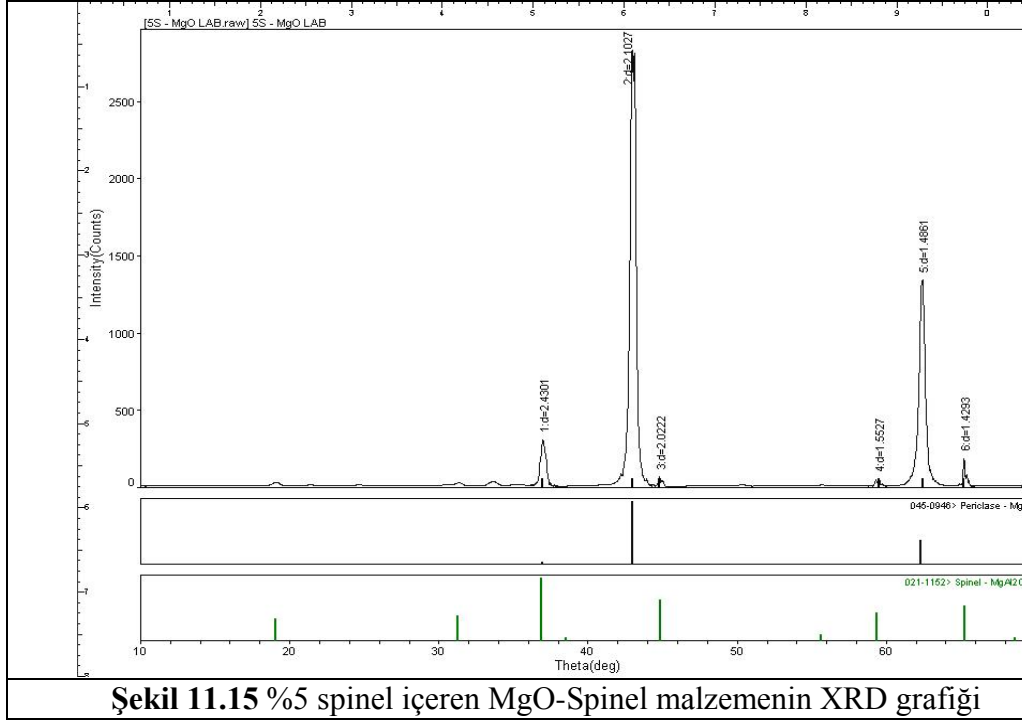
Şekil 11.8, 11.9 ve 11.10'da gözlenen tane boyutları; parlatılmış ve ısıtılma yapılmış malzeme yüzeylerinden alınan iki veya üç SEM fotoğrafının ortalaması alınarak ölçülmesiyle elde edilen veriler Tablo 11.4'te verilmiştir.

Tablo 11.4 MgO, MgO-%30spinel ve MgO-%30spinele (%20ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃)ilavesi ile üretilen malzemenin ortalama tane boyutları	
MgO için ortalama tane boyutu	67,2 µm
MgO'ya %30spinel ilavesi ile üretilen malzemenin ortalama MgO tane boyutu	31,2 µm
MgO-%30spinele (%20ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemenin ortalama MgO tane boyutu	25,3 µm

Tablo 11.4'te görüldüğü gibi katkı miktarı ilavesi ile MgO tane boyutu azalmaktadır. Katkı malzemesinin tane sınırı hareketini engelleyerek, MgO tanelerinin büyümesini engellediği ve ortalama MgO tane boyutunun azalmasına yol açtığı düşünülmektedir.

11.5. XRD Faz Analizi

%5 spinel içeren malzemelerde spinel ($MgAl_2O_4$) ve periklas (MgO) fazları tespit edilmiştir (Şekil 11.15).

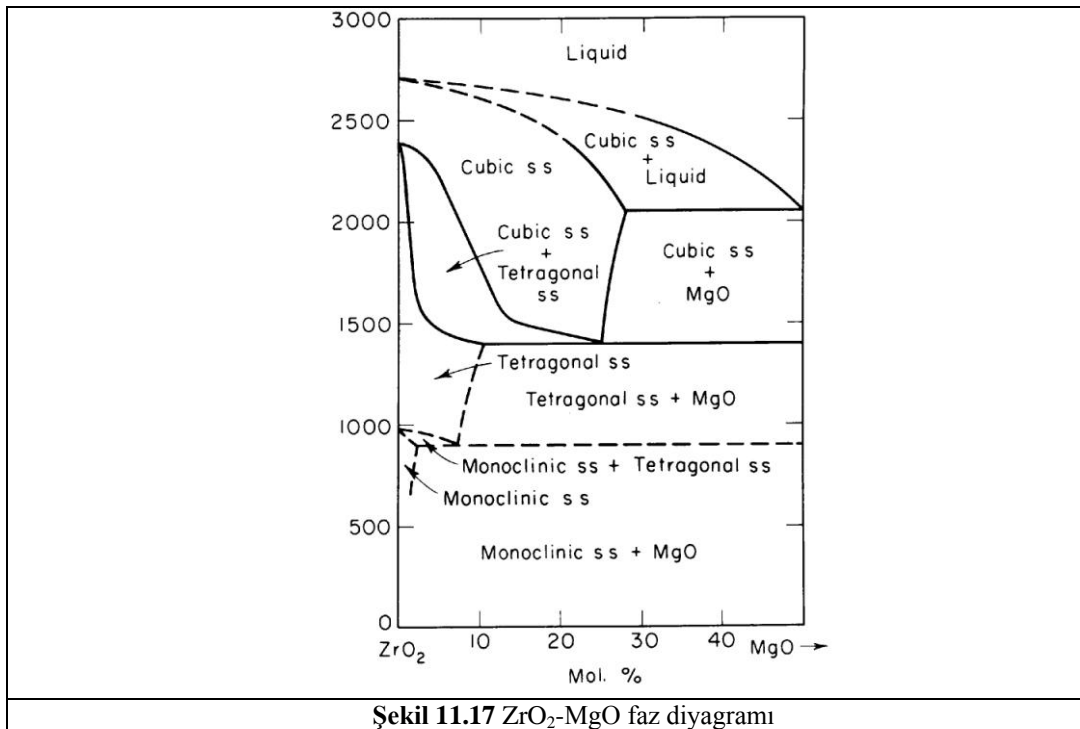
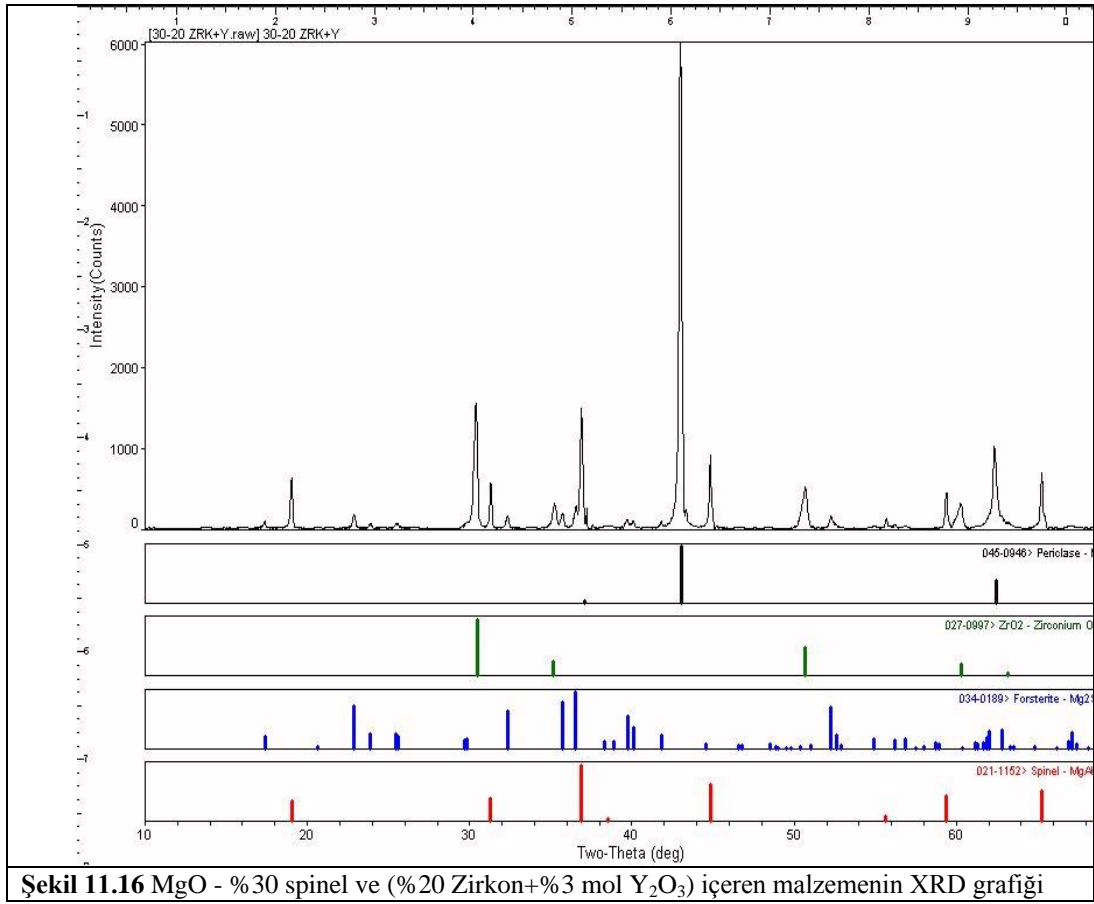


ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesi ile üretilen MgO-%30spinel-(%20zirkon+%3molY₂O₃) kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonuçları Şekil 11.16'da verilmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre MgO-spinel-zirkon sisteminde periklas ve spinel fazlarının yanında forsterit (2MgO.SiO₂) ve kübik zirkonya fazları tespit edilmiştir. Zirkonun (ZrSiO₄) SiO₂ ve ZrO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'nin ana fazı oluşturan MgO ile reaksiyonu sonrasında forsterit fazı oluşmaktadır. Forsterit, bu tip sistemlerde oluşması muhtemel montisellit tarzı fazlardan daha yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğu için, istenen bir fazdır. Bununla birlikte bu tip refrakterlerin çimento üretiminde kullanılacağı düşünülürse, yüksek sıcaklıkta çimento fazında bulunan CaO ile forsterit fazının reaksiyona girebileceği ihtimali de düşünülerek bu tip refrakter malzemelerde oluşabilecek fazların korozyon direncine olan etkisi de araştırılmalıdır. Zirkonun ayrışmasıyla

ortaya çıkan SiO_2 , mevcut sisteme hem pozitif hem de negatif katkılar sağlayabilir. Örneğin forsteritin oluşumu ve bu fazın yüksek ergime noktasına sahip olması malzemenin mekanik özelliklerinde, ısıl şok davranışlarında ve korozyon direncinde iyileşmeye yol açabilecekken, yapıda kalabilecek SiO_2 'nin kullanım sıcaklığında çimentonun ana bileşenlerinden olan CaO ile reaksiyona girebilecek olması ihtimali korozyon direncinin düşmesine yol açabilir. Bununla birlikte çimento bileşenlerinden CaO kaynağı olarak kullanılan CaCO_3 'ün bozunma sonrasında SiO_2 ile reaksiyona girmeden ana faz olan MgO ile birleşerek dolomit fazı da oluşabilir. Bu durumda ısıl iletkenliği yüksek olan dolomit ısıl şok direncini de arttırabilir. Ayrıca yeni fazların oluşumuna bağlı olarak malzemede sinterleşmenin etkin olması, yoğunluk, mekanik özellikler ve ısıl şok parametrelerinin de artması ile mevcut malzemenin kullanım ömrünün de artması beklenmektedir. Zirkonun ayrışmasıyla ortaya çıkan zirkonya ise kübik formda olup, yapıda yarı-kararlı tetragonal zirkonyaya rastlanmamıştır. MgO , CaO , Y_2O_3 gibi oksitler zirkonyayı yüksek sıcaklıkta kararlı kılmaktadır. Kullanılan ana faz MgO olduğu için zirkonya beklenenden daha düşük sıcaklıkta (sinterleme sıcaklığı 1600°C) kübik formda kararlı kalmaktadır. Faz diyagramları üzerine yapılan incelemeler de bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 11.17).

Y_2O_3 ilavesi ile oluşturulan numunelerde Y_2O_3 'e bağlı bir faz tespit edilememiş olup, muhtemelen Y_2O_3 'ün hazırlanan kompozisyonlarda çok az miktarda ($\leq\%1,5$) kullanılması ve kullanılan çok düşük miktardaki Y_2O_3 için (diğer fazlarla karşılaştırıldığında) çekim hızının yüksek olabileceği düşünülmektedir. Analizlerin yapıldığı XRD Rind 2000 cihazının gerçekleştirilen tarama hızına bağlı olarak çok düşük miktarda kullanılan fazları tespit etmekte yeterli hassasiyeti gösteremediği düşünülmektedir (Şekil 11.16).

Ayrıca; farklı kompozisyonlarda üretilen MgO -Spinel-(zirkon+%3mol Y_2O_3) içerikli kompozit refrakter malzemelerin XRD sonuçları tezin sonunda EK 1.1 - EK 1.8'de sunulmuş olup, Şekil 11.16 ile benzer sonuçlar göstermektedirler.



11.6 Mekanik Özellikler

MgO'ya farklı oranlarda spinel ilave edilerek üretilen numunelerin mekanik testleri 3-nokta eğme testiyle yapılmıştır. Ayrıca, Y_2O_3 ilave edilmeksizin, reçetesi Tablo 10.2'de görülebilen, örnek bir kompozisyon (MgO - %30 Spinel - %20 Zirkon) seçilerek üretilmiş ve mekanik testleri gerçekleştirilmiştir. Y_2O_3 ilavesinin mekanik özelliklere olan etkisini gözlemek ve iyileştirmek açısından Tablo 10.1'de verilen MgO-spinel kompozisyonlarına %5, %10, %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde $ZrSiO_4$ +%3 mol Y_2O_3 ilave edilerek farklı reçeteler hazırlanmıştır (Tablo 10.3) ve mekanik testleri yapılmıştır. Seçilmiş örnek numunelerden elde edilen mekanik testlerin sonuçları aşağıda Tablo 11.5'te verilmiş ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Üretilen MgO-Spinel-($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemelerinin mekanik özelliklerinde genel olarak katkısız MgO-spinele göre önemli ölçüde artma gözlenmiştir. Tablo 11.5'te verilen karşılaştırma verilerine göre M-%30 spinel sistemine, %20 zirkon ilave edilmesiyle mukavemette 1,8 kat, kırılma tokluğunda 1,6 kat, γ_s 'de 1,5 kat artış gözlenmiştir. M-%30 spinel sistemine, % 20 (zirkon+%3 mol Y_2O_3) ilaveli sistemde gözlenen değişim ise mukavemette 1,9 kat, kırılma tokluğunda 2,1 kat, γ_s 'de 2,4 kat iyileşme gözlenmiştir (Tablo 11.6).

MgO-Spinele ilave edilen zirkon ve Zirkon+ Y_2O_3 katkıları, elde edilen yeni kompozisyonların yoğunluk değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır. MgO-%30 spinel-%20 zirkon ile MgO-%30 spinel-%20(Zirkon+%3mol Y_2O_3) kompozisyonları karşılaştırıldığında; Y_2O_3 ilavesinin özellikle kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinde sırasıyla >%30 ve >%70 iyileşme gösterdiği gözlenmiştir.

Tablo 11.5 Mekanik özelliklerin genel olarak karşılaştırması

	MgO	M-%30 Spinel	M-%30 Spinel-%20 Zirkon	M-%30 Spinel-%20 Zirkon+%3mol Y ₂ O ₃
σ (MPa)	48,51±5,50	11,32±0,54	20,69±2,05	21,25±3,96
E (GPa)	35,07±2,37	7,88±0,87	13,82±1,36	15,20±2,87
K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	1,52±0,08	0,51±0,04	0,81±0,01	1,09±0,11
γ_s (J/m ²)	32,81±3,65	16,40±2,60	24,20±5,09	39,02±7,65
γ_{wof} (J/m ²)	27,43±3,09	67,62±6,16	61,29±11,81	59,76±1,53
ρ (g/cm ³)	2,80±0,03	2,79±0,01	3,04±0,04	3,20±0,05

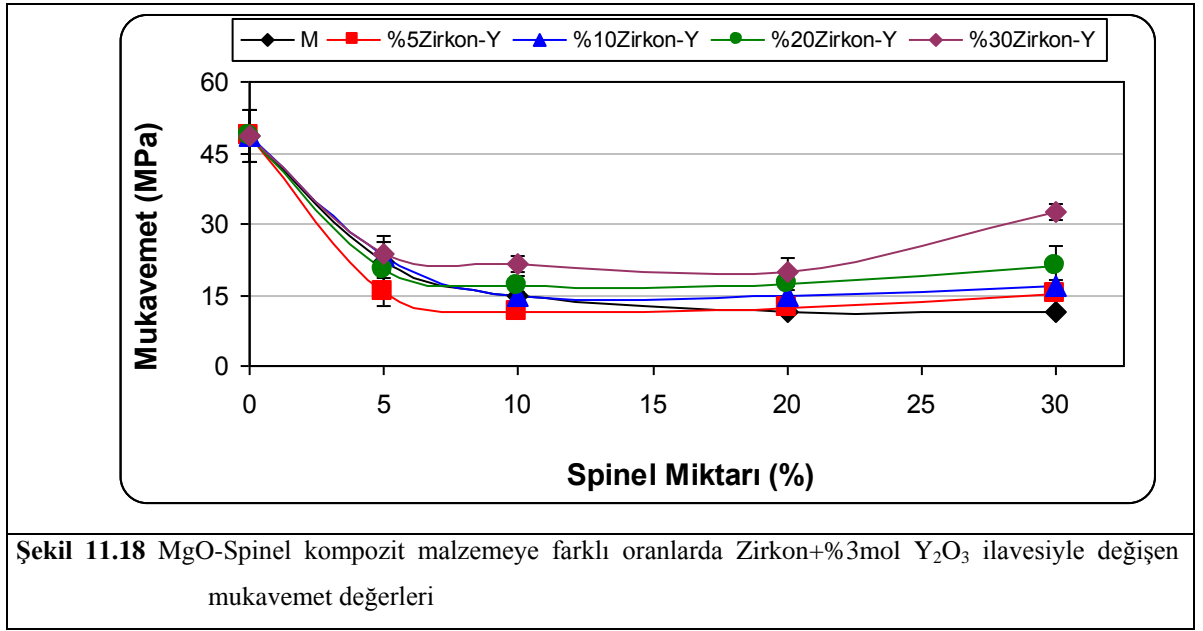
Genel olarak; MgO-spinel malzemelere ilave edilen (Zirkon+Y₂O₃) katkı malzemeleri, sadece zirkon ilavesi ile karşılaştırıldığında, mekanik özellikleri önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir (Tablo 11.5). Bu nedenle, yapılan çalışmanın bundan sonraki kısımlarda MgO-spinel malzemelere farklı oranlarda (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) ilave edilerek mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Mekanik özellikleri iyileştirmek açısından optimum kompozisyonlar tespit edilerek, bunlara etki eden temel parametreler araştırılmıştır. Ayrıca, ısıl stres/şok parametrelerinin hesaplanmasıyla yüksek sıcaklıkta kullanılan bu malzemelerin ısıl şok performansının artırılması ve dolayısıyla da servis ömrünün geliştirilmesi hedeflenmiştir.

11.6.1 Mukavemet

MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin mukavemet değerleri genel olarak, MgO malzemeye göre daha düşüktür. Şekil 11. 18'den de görülebileceği gibi; MgO'e yapılan spinel ilaveleriyle mukavemet yaklaşık olarak 3 kat civarında azalmış olup, buna rağmen %30 spinel, %30 (zirkon+%3mol Y₂O₃) ilavesinde ve daha az miktarlardaki zirkon+%3 mol Y₂O₃ ilaveleriyle nispeten tekrar yükselmiştir.

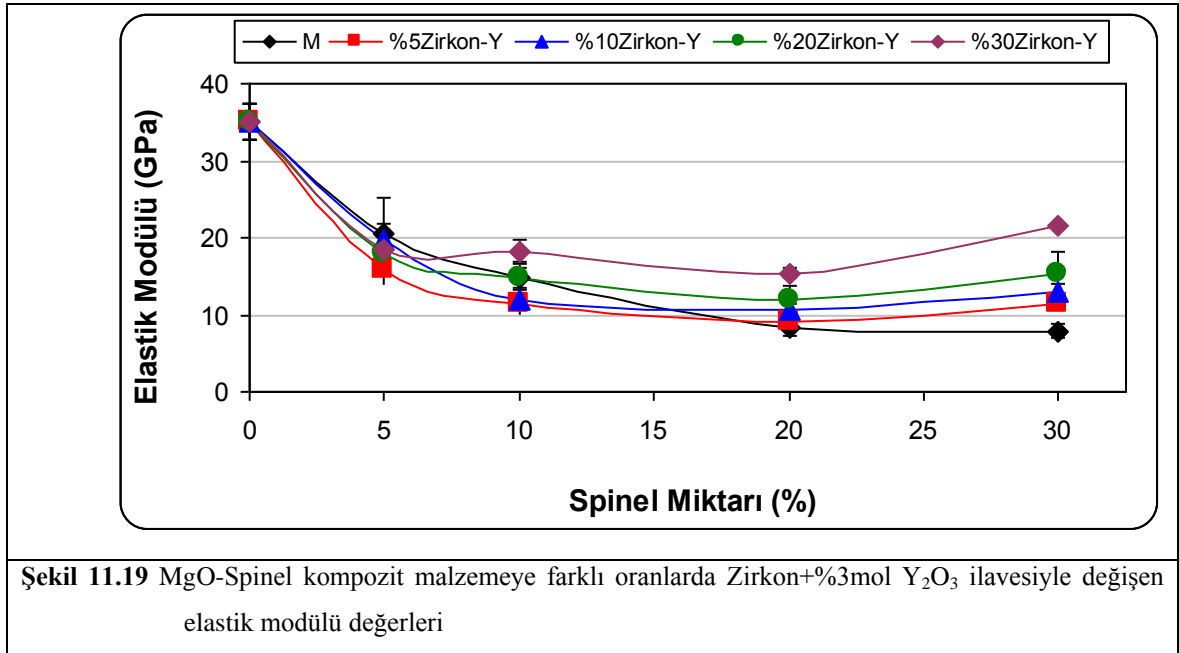
MgO-spinel kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{MgO}} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Spinel}} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluştururlar, ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO-spinel kompozitler düşük mukavemet değerlerine sahiptir. Mikroçatlaklar toplam mukavemeti ve sertliği azaltır. Fakat buna rağmen, ya daha sonra serviste oluşan mikroçatlakların ilerlememesi için bariyer görevi yapar, ya da ısıtma işlemi sırasında oluşan streslerin hafiflemesine yardımcı olurlar. Katkı ilavesinin artmasıyla oluşan mikroçatlaklar sapma, köprüleme ile veya birbirlerine bağlanarak, katkı fazının da etkisiyle mikroçatlakların artmasını engeller ve tokluk mekanizmalarının artışına yol açmaktadırlar. Bu nedenle maksimum katkı ilavesinde mukavemet değerlerinde göreceli olarak artış gözlenmektedir.

Farklı oranlarda spinel içeren malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen malzemeler incelendiğinde; %5'in üzerinde $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile elde edilen mukavemet değerlerinin, katkısız MgO-spinel malzemenin mukavemet değerlerinden yüksek olduğu gözlenmiştir. En yüksek mukavemet değerine M-%30S kompozisyonuna %30 ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilavesi ile ulaşılmıştır ve mukavemet değerinde katkısız MgO-spinel malzemeye göre, yaklaşık olarak 3 kat iyileşme gözlenmiştir (Şekil 11.18).



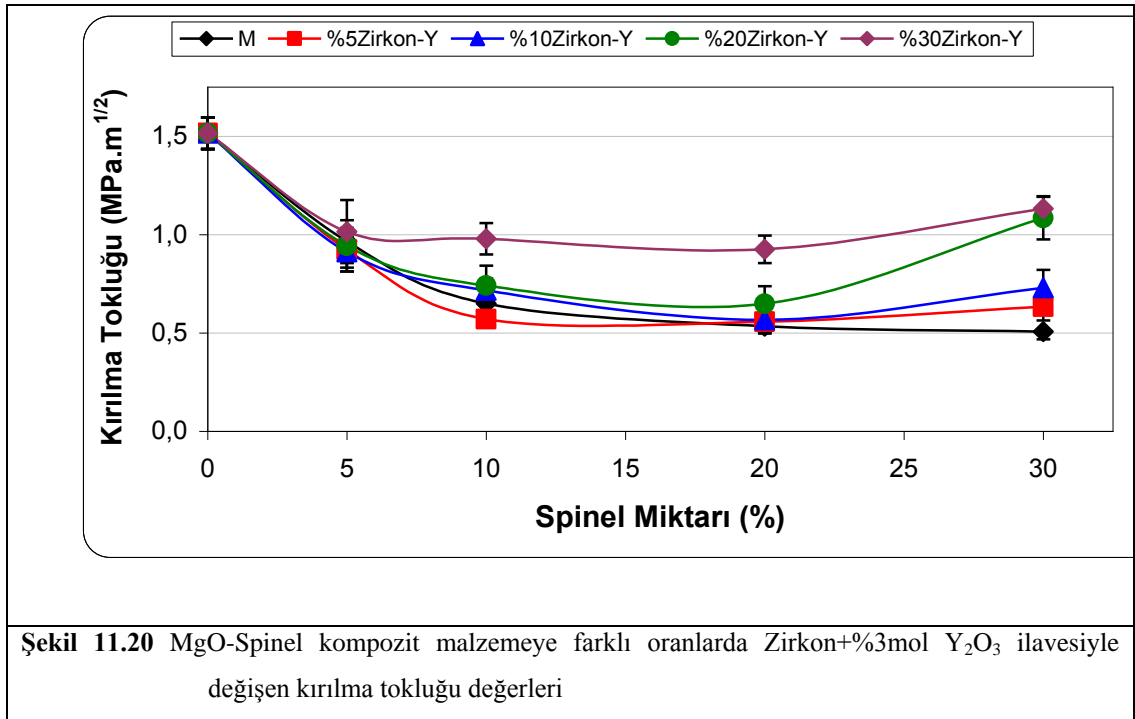
11.6.2 Elastik Modülü

MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin elastik modülü değerleri ise genelde, MgO malzemeye göre daha düşüktür. MgO-spinel malzemelerin elastik modülü değerleri ise, genel olarak artan $ZrSiO_4+Y_2O_3$ katkı miktarı ile yükselmektedir. $\geq 10\%$ katkı ilavesi ile elde edilen elastik modülü değerleri, katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modülü değerlerine göre önemli ölçüde artış göstermiştir. M-%30S malzemesine %30 ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilavesi ile elde edilen elastik modülü, M-%30Spinel kompozisyonu ile karşılaştırıldığında ~2,5 kat iyileşme gözlenmiştir (Şekil 11.19).



11.6. 3. Kırılma Tokluğu

Üretilen MgO-spinel kompozit malzemelerinin kırılma tokluğu değeri, saf MgO ile karşılaştırıldığında, artan spinel miktarıyla azalmaktadır. (Şekil 11.20). MgO-spinel sistemi için K_{1C} eğrilerinin gösterdiği eğilim, mukavemet sonuçları ile örtüşmektedir (Şekil 11.18, 11.20). Genel olarak MgO-spinele yapılan (Zirkon+%3 mol Y_2O_3) katkısı ile kırılma tokluğu değerlerinde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Katkısız MgO-spinel kompoziti için kırılma tokluğu değeri, saf MgO ile karşılaştırıldığında ~3 kata kadar azalma göstermiştir. M-%30Spinel malzemesine %30 ($ZrSiO_4$ +%3 mol Y_2O_3) ilavesi ile kırılma tokluğu değerinde 2 kattan daha fazla iyileşme gözlenmiştir.



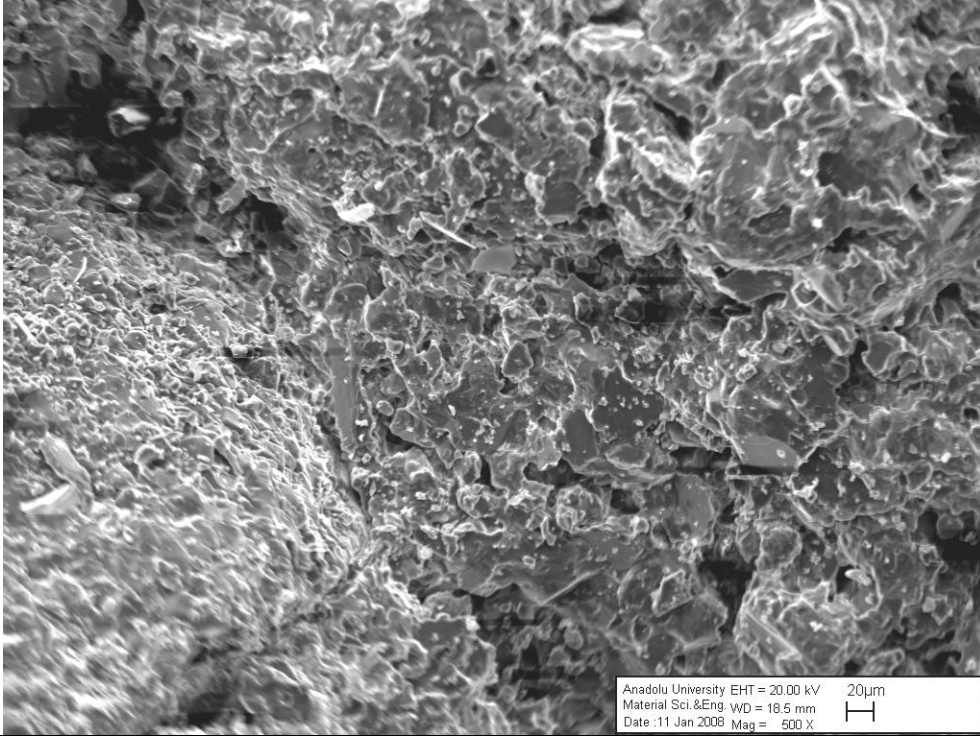
MgO-spinele \geq %10 ($ZrSiO_4$ +%3 mol Y_2O_3) ilavesi ile elde edilen ürünlerin kırılma tokluğu değerleri, katkısız MgO-spinel malzemenin kırılma tokluğu değerlerinden daha yüksektir. %30 katkı malzemesi içeren tüm kompozit refrakter malzemelerinin kırılma tokluğu değerlerinin, ($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) ilavesi içermeyen MgO-spinel sistemine göre çok önemli ölçüde artmış olduğu

gözlenmiştir. %30 spinel içeren kompozisyona %30 ($ZrSiO_4 + \%3 \text{ mol } Y_2O_3$) ilavesi ile elde edilen kırılma tokluğu değeri, katkısız MgO-spinel malzemenin kırılma tokluğu değerinden yaklaşık 2,5 kat daha fazla iyileşme göstermiştir

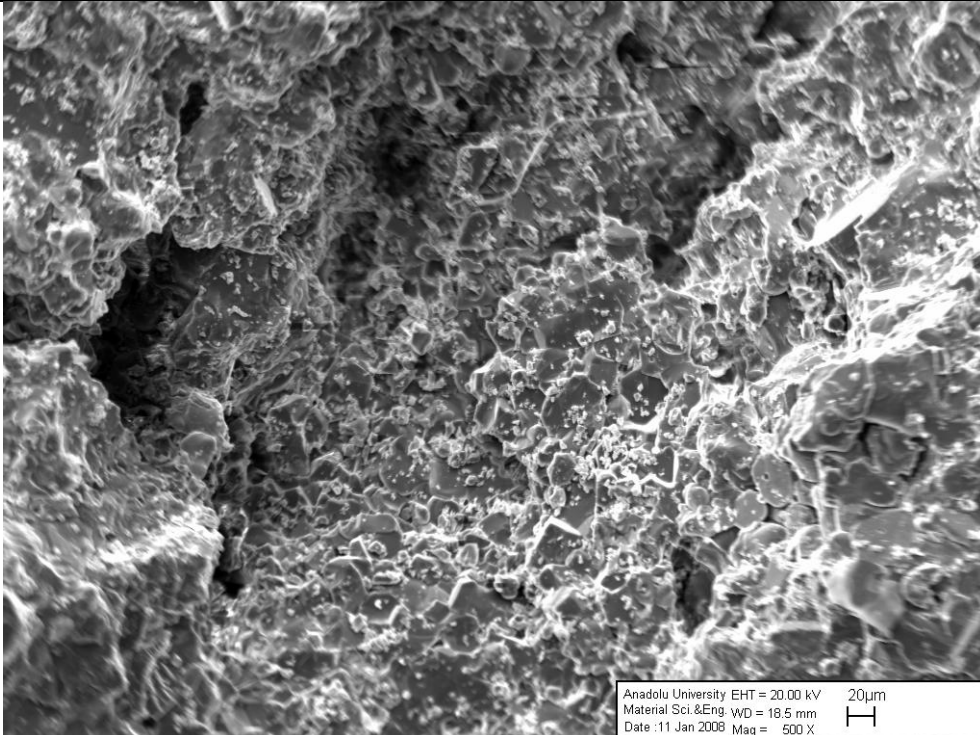
Üretilen numuneler için düşük spinel içeriklerinde $ZrSiO_4 + Y_2O_3$ ilave miktarı çok etkili değildir. Ancak yüksek spinel içeriklerinde zirkon miktarı önem kazanmaktadır. Zirkon miktarı arttıkça kırılma tokluğu da artmakta ve %30 spinel- $\%30 (ZrSiO_4 + \%3 \text{ mol } Y_2O_3)$ ilavesinde en yüksek değere ulaşmaktadır

($ZrSiO_4 + \%3 \text{ mol } Y_2O_3$) ilaveli malzemelerin faz analizinde ayrışma ürünü olan zirkonya'nın kübik formda bulunduğu tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak zirkonya'nın bilinen toklaştırma mekanizmalarını sağlaması beklenmemektedir. %20'ye kadar yapılan $ZrSiO_4$ ve Y_2O_3 ilavesinin özellikle düşük spinel içeriklerinde herhangi bir etki göstermemesi bu sonucu doğrulamaktadır. Ancak %30 ($ZrSiO_4 + \%3 \text{ mol } Y_2O_3$) ilavesi kırılma tokluğu üzerinde önemli bir artışa neden olmaktadır. Sistemdeki $ZrSiO_4 + Y_2O_3$ varlığı ile sinterleme etkinliği artmıştır. Bunun yanı sıra, zirkonun sinterleme sonrası ayrışmasıyla ortaya çıkan ZrO_2 'nin muhtemelen hacimsel genişlemesinden dolayı, mikroçatlak oluşumu ve mikroçatlakların ilerlemesi engellenmiştir. Ayrıca, forsterit fazının oluşumu gözlenmiştir ve kırılma yüzey morfolojisinde değişiklikler oluşmuştur (Şekil 11.13, 11.14, 11.21-11.23). Kırık yüzeylerde tane-içi kırılmanın yanında baskın olarak taneler-arası kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve tane boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel-($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

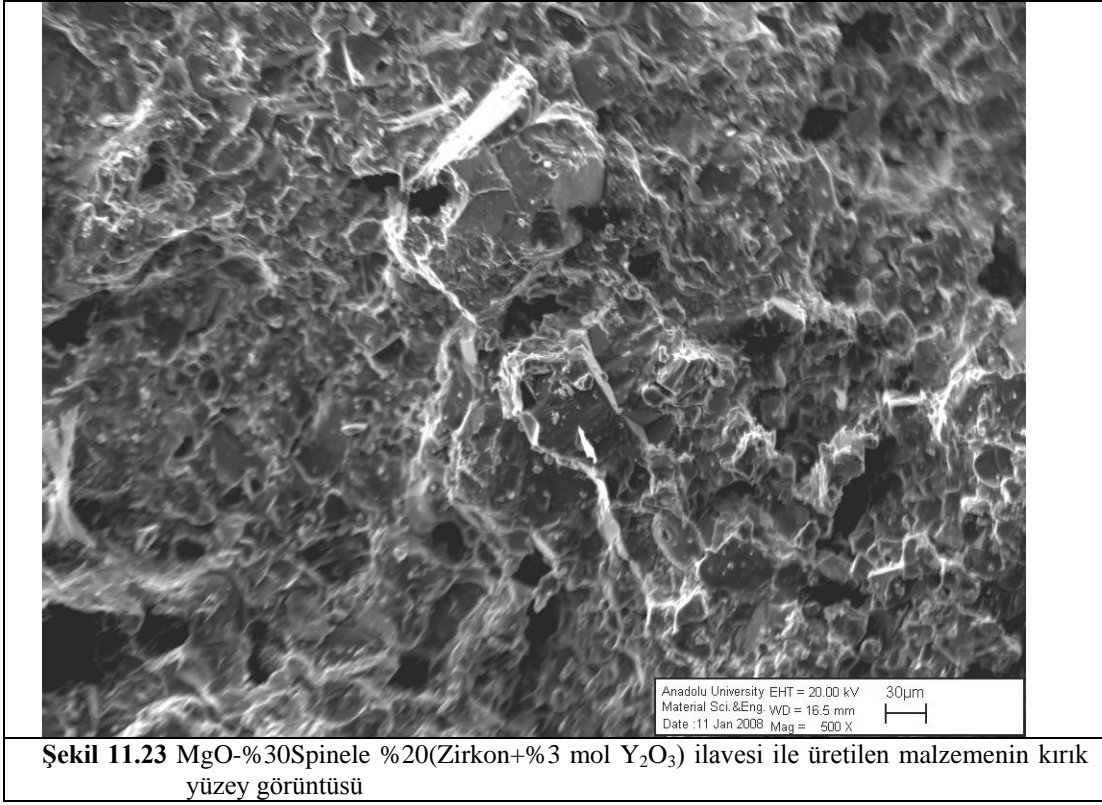
$ZrSiO_4 + Y_2O_3$ ilaveli tüm reçetelerde, MgO-spinel malzemelere göre yüksek kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. Genel anlamda kırılma tokluğu değerleri, $K_{1C} = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{c}$ formülünde belirtildiği gibi mukavemet değerleri ile uyumludur.



Şekil 11.21 MgO-%10Spinele %20(Zirkon+%3 mol Y₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü



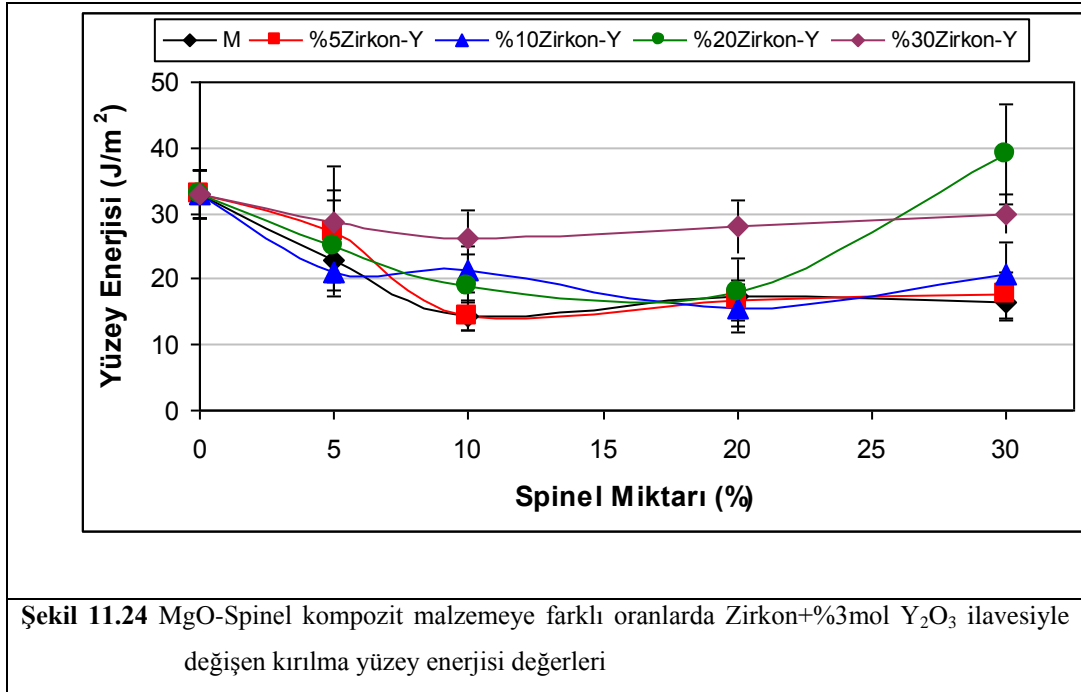
Şekil 11.22 MgO-%20Spinele %20(Zirkon+%3 mol Y₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü



11.6.4 Kırılma Yüzey Enerjisi

Katkı içermeyen MgO-spinel malzemelerde kırılma yüzey enerjisi değerleri saf MgO'ya göre %10 ilaveye kadar önemli ölçüde azalma göstermiş olup, %20 ve %30 ilavede önemli bir değişim göstermeden yaklaşık aynı kalmıştır (Şekil 11.24). MgO' e spinel ilavesi ile malzemelerin kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 11.13, 11.14).

MgO-Spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerinin kırılma yüzey enerjisi değerleri, genel olarak katkısız MgO-spinel malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinden daha yüksektir. M-%30S-(ZrSiO₄+%3 mol Y₂O₃) kompozisyonuna %30(ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) ilavesi ile oluşan kırılma yüzey enerjisi değerinde MgO–spinele kıyasla, yaklaşık 2 kat iyileşme sağlanmıştır (Şekil 11.24).

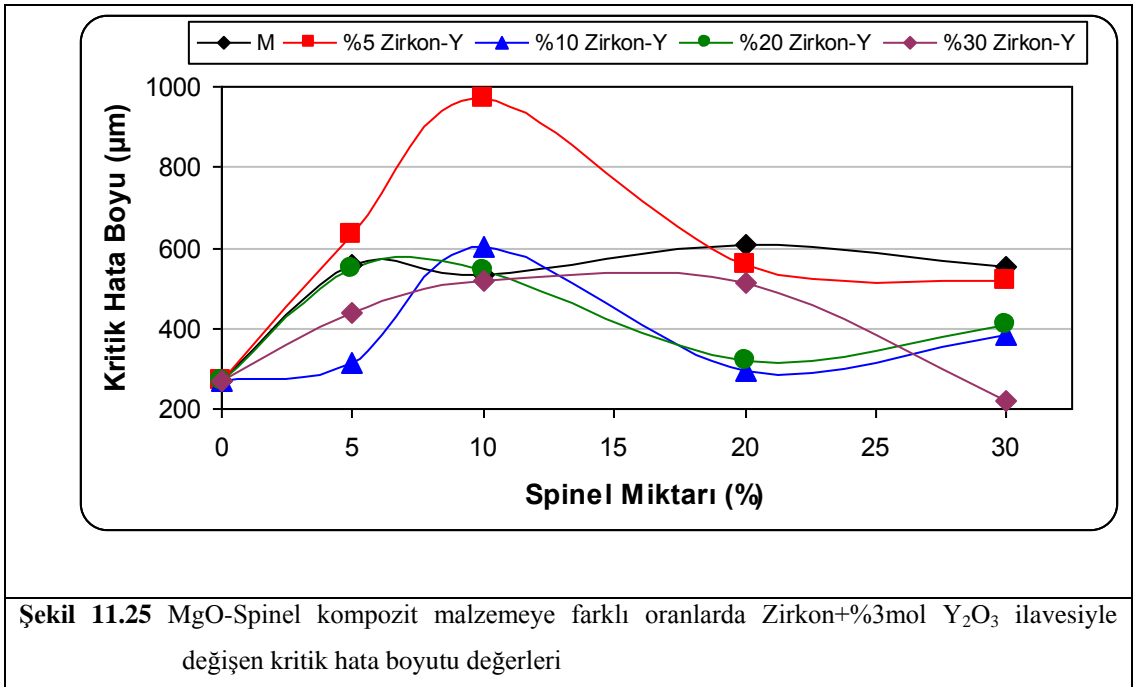


Sonuçlar, ($K_{IC} = \sqrt{2.E.\gamma_s}$) formülüyle doğru orantılı olacak şekilde genel olarak kırılma tokluğunun izlediği eğilimi göstermektedir (Şekil 11.24). MgO-

spinel malzemelerin kırılma yüzeylerinden farklı olarak, MgO-spinel malzemeye Zirkon+Y₂O₃ ilavesi ile kırılma karakterinin taneler-arası kırılmadan, göreceli olarak tekrar tane-içi kırılmaya dönüşmesi bu sonuç ile bütünleşmektedir (Şekil 11.13, 11.14, 11.21-11.23).

11.6.5 Kritik Hata Boyutu

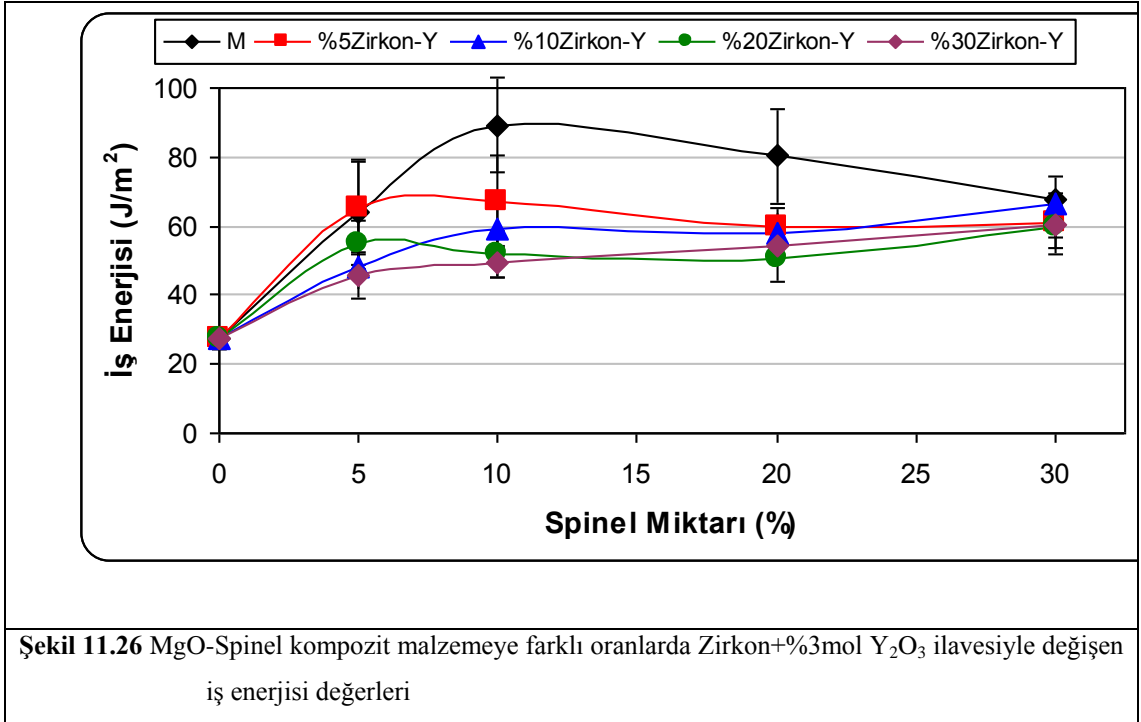
Kritik hata boyutu değerleri incelendiğinde; MgO-%10 spinel içeren malzemeye ilave edilen %10 (ZrSiO₄+%3 mol Y₂O₃) içerikli kompozit refrakter malzemelerin, katkısız MgO-spinel malzemelerinkinden daha yüksek kritik hata boyutu değerlerine sahip olup, MgO-%10Spinel kompozisyonuna %10 (ZrSiO₄+%3 mol Y₂O₃) ilavesi ile kritik hata boyutu değerinde, MgO-%10Spinele göre ~ 2 kat iyileşme sağlandığı belirlenmiştir (Şekil 11.25). Ancak, ≥%20 oranlarında yapılan ZrSiO₄+Y₂O₃ katkı ilavesi ile elde edilen bu kompozit malzemelerin kritik hata boyutu değerleri, katkısız MgO-spinel malzemenin kritik hata boyutu değerlerinden daha düşüktür.



11.6.6 İş Enerjisi

Malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri, katkı içermeyen MgO-spinel sistemi için genel olarak %10 spinel ilavesine kadar maksimum değerine ulaşmakta ve \geq %20 spinel ilavesiyle ise azalmaktadır (Şekil 11.26). MgO'ya spinel ilavesi ile oluşan mikroçatlaklar özellikle ısıl şoktan kaynaklanan çatlakların birbirlerine bağlanmasıyla daha fazla ilerlemesi engellenmiş olup, malzemenin daha uzun servis ömrüne sahip olmasını sağlarlar.

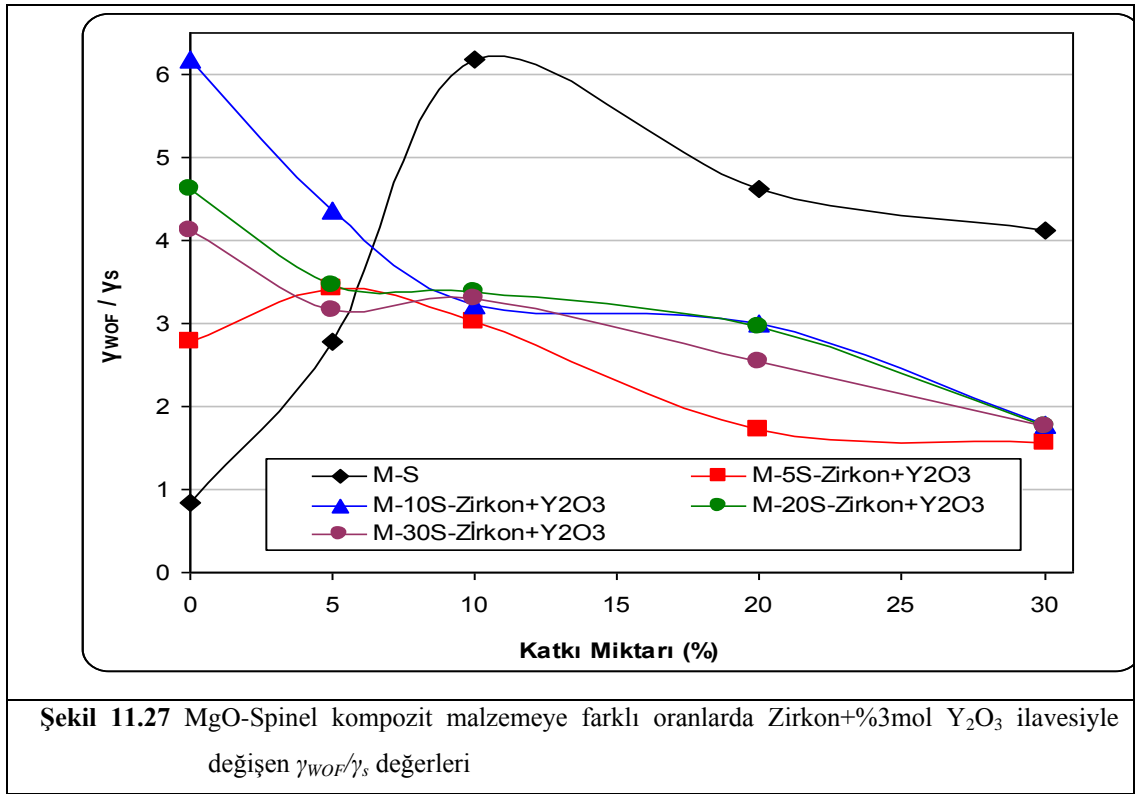
İş enerjisi değerleri; MgO-%5S-%5(ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) içeren kompozisyonda MgO-%5S ile yaklaşık aynı değerde olup, diğer katkı oranları için belirlenen iş enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel malzemenin iş enerjisi değerlerinden daha düşüktür (Şekil 11.26).



11.7. γ_{WOF}/γ_s Oranları ve Isıl Stres/Şok Parametreleri

11.7.1 γ_{WOF}/γ_s

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir. MgO-Spinel-(ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerde, %5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilaveli malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değerleri, MgO-%5spinel refrakterlerinkinden daha yüksektir; % 10 ve üzeri oranlarda (ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) ilaveli kompozitlerde ise γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-spinel refrakterler malzemelerinkinden daha düşüktür (Şekil 11.27).

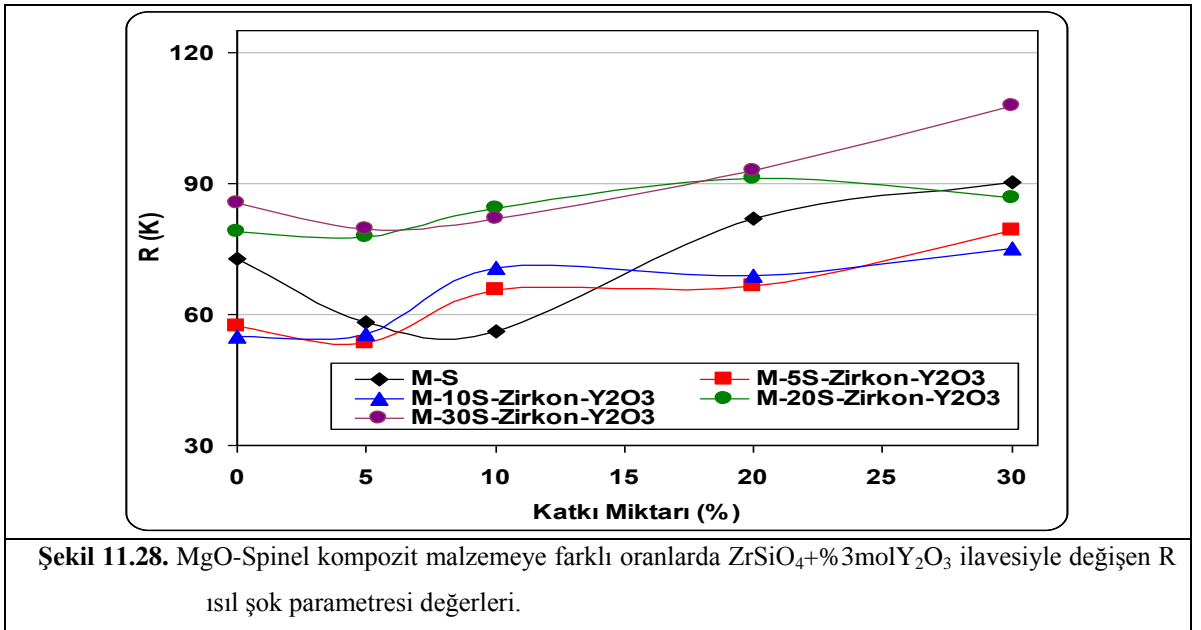


11.7.2 R Parametresi

R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkı olup, kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir. R parametresi malzemede çatlakların başlamasına karşı direnci göstermektedir.

R ısıl şok parametresi değerleri sonuçları incelendiğinde (Şekil 11.28); M-%20spinel ile M-%30 spinele farklı oranlarda ($ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$) ilave edilerek üretilen kompozitler, katkısız MgO-spinel malzemelere göre daha yüksek R ısıl şok parametresi değerlerine sahiptirler. M-%5 spinel ve M%10 spinel içerikli malzemelere farklı oranlarda ilave edilen ($ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$) içerikli örnekler ise, genel olarak katkısız MgO-spinel malzemelerden daha düşük R değerlerini göstermektedir (%10 $ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$ içeren kompozitler hariç). R parametresinin artmasında hem ($ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$) miktarının ve hem de daha baskın olarak spinel ilavelerinin etkin olduğu gözlenmiştir.

($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) katkılarının ilave olarak kullanıldığı kompozit malzemeler için, zirkonun yaklaşık $>1400^\circ C$ 'de ZrO_2 ve SiO_2 'ya ayrışması nedeniyle açığa çıkan SiO_2 'nin MgO ile birleşerek forsterit ($2MgO.SiO_2$) oluşturmasının sonucunda, MgO taneleri arasındaki bağlanma ve buna bağlı olarak da çatlak başlangıcına karşı direnç artmaktadır.

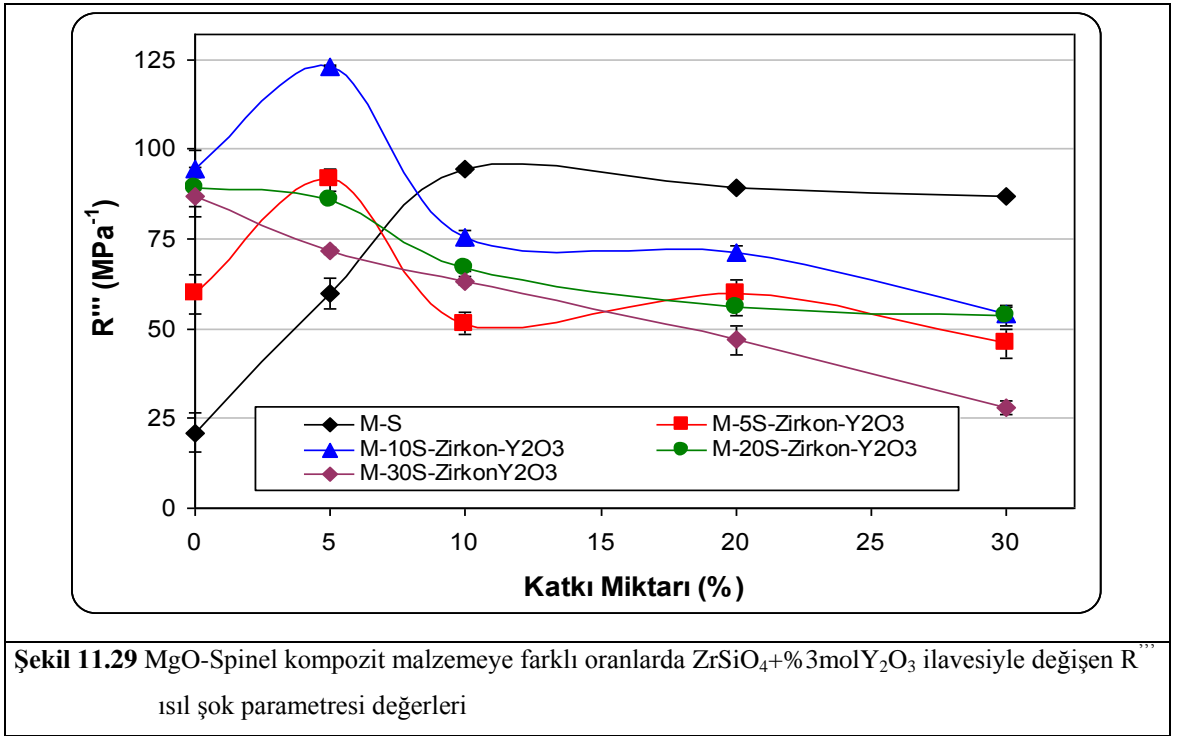


11.7.3 R''' Parametresi

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 ısı şok direncindeki artışı göstermektedir.

ZrSiO₄+Y₂O₃'nin kullanıldığı kompozit malzemelerde artan katkı miktarıyla R''' değeri düşük ilavelerde artarken, daha yüksek ilavelerde ise azalmaktadır (Şekil 11.29). Genel olarak R''' değerinin artmasındaki en büyük neden; kullanılan katkı maddeleri ile ana faz arasındaki ısı genleşme katsayıları farkı nedeniyle çekme gerilmeleri oluşması ve dolayısıyla yapı içinde mikroçatlakların oluşması ve buna bağlı olarak da mukavemette meydana gelen azalmadır. Spinelin az miktarda kullanıldığı kompozisyonlarda yapı içinde oluşan mikroçatlaklar henüz birbirine bağlanmadığından, sisteme ilave edilen üçüncü bileşen mikroçatlakların uzamasına ve birbirine bağlanmasına yol açmaktadır. Buna bağlı olarak da düşük oranda spinel ve düşük oranda (ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) içeren kompozisyonlarının R''' değerleri de yükselmektedir. Yüksek oranda spinel ilavesiyle; M-S malzemelerde mukavemet değerlerindeki azalma, elastik modülüne göre genelde daha fazla olduğundan dolayı R''' değerlerinde artma gözlenmiştir. Artan (ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) ilavesiyle; M-S-(ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) malzemelerde genel olarak mukavemet değerlerindeki artış, elastik modülüne göre daha fazla olduğundan dolayı R''' değerlerinde azalma meydana gelmiştir.

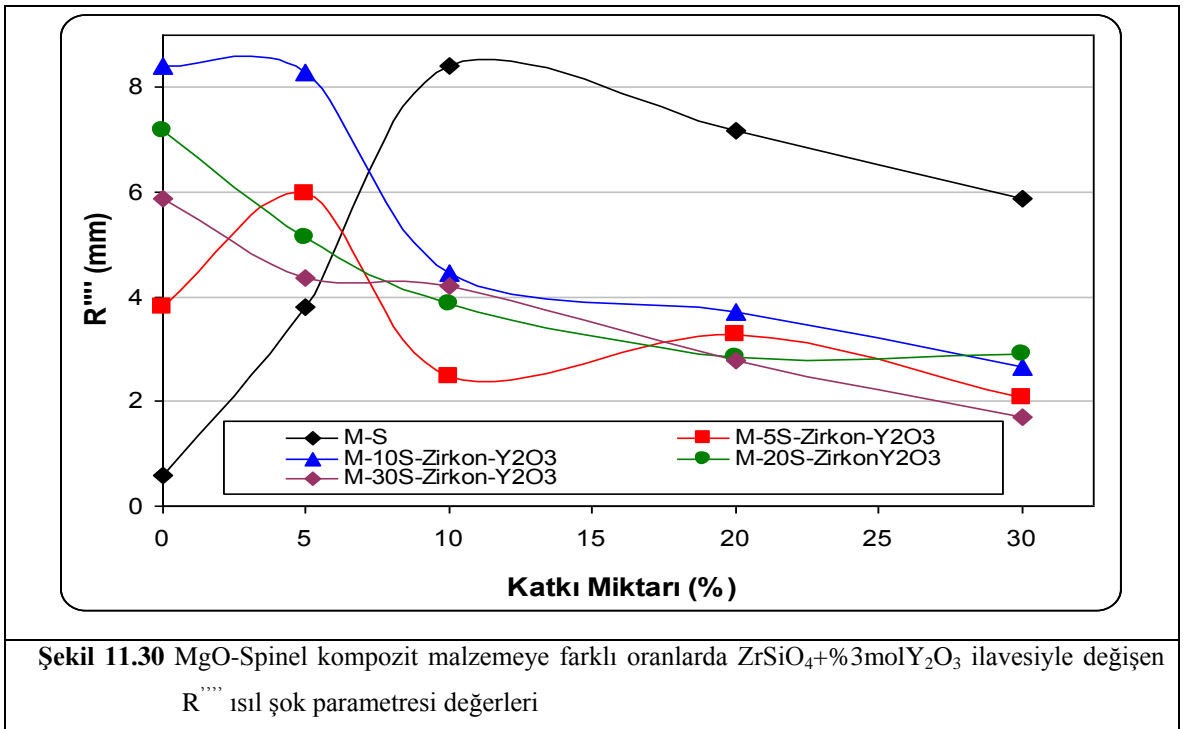
Şekil 11.29’da görüldüğü gibi; %5 ($ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$) içeren MgO-spinel- ($ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$) kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerleri, MgO-%5spinel refrakterden daha yüksektir; % 10 ve üzeri oranlarda ($ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$) ilaveli kompozitlerde ise R''' değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha düşüktür. En yüksek R''' ısıl şok parametresi değerine M-%10S-%5($ZrSiO_4 + \%3mol Y_2O_3$) kompozitte ulaşılmıştır.



11.7.4 R^{'''} Parametresi

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 çatlakların ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve ısıl streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır.

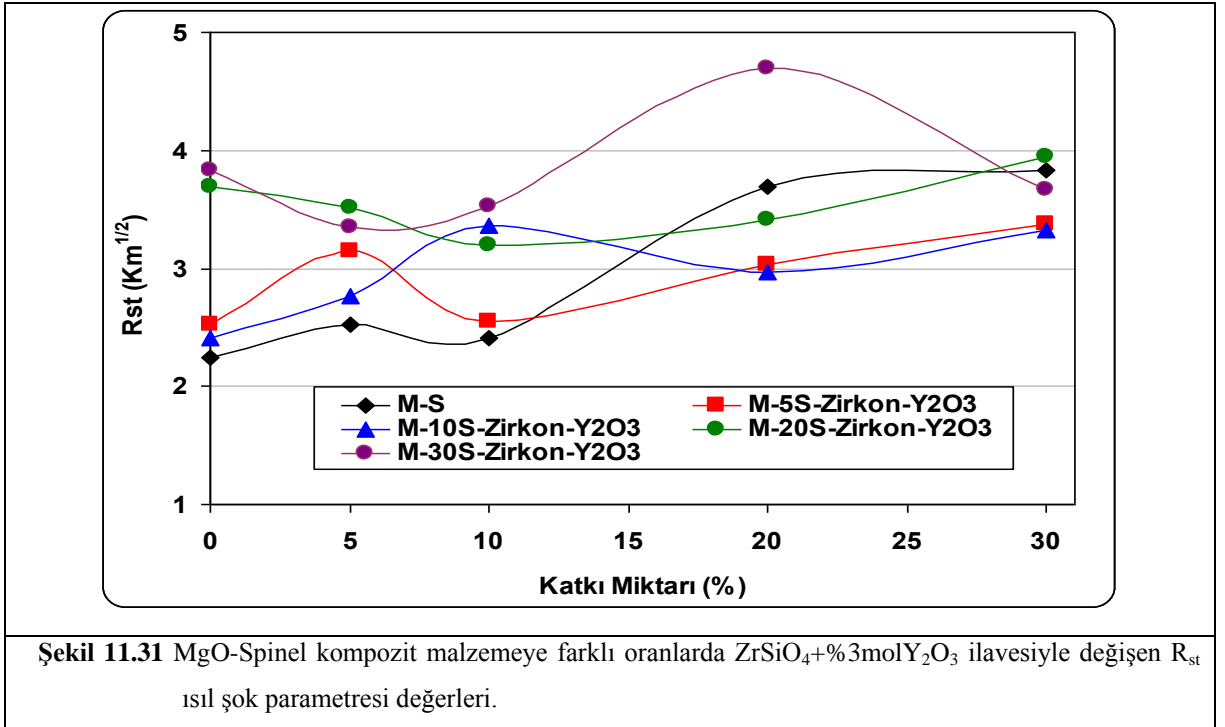
R^{'''} ısıl şok parametresi değerleri, R^{''} ısıl şok parametresi değerleri ile benzer eğilim göstermiş olup; katkı miktarı ilavesiyle oluşan değişikliklerin nedenleri yukarıda (R^{''} Parametresi kısmında) açıklanmıştır. En yüksek R^{'''} ısıl şok parametresi değerine M-%10S-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 11.30).



11.7.5 R_{st} Parametresi

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

M-S-($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) kompozit malzemelerinin R_{st} ısı şok parametresi değerleri %10 katkı ilavesine kadar genel olarak MgO-spinel malzemelerin R_{st} değerlerinden daha yüksek iken; % 20 ve % 30 katkı ilavelerinde ise R_{st} değerleri katkısız MgO-spinel malzemelere göre genel olarak daha düşüktür [M-%30S-%20($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) ve M-%20S-%30($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) malzemeleri hariç]. En yüksek R_{st} parametresi değerine M-%30S-%20($ZrSiO_4$ + Y_2O_3) malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 11.31)



Bu çalışmada mekanik testlerden elde edilen veriler doğrultusunda (γ_{WOF}/γ_s) oranları ve ısı stres/şok parametreleri hesaplanarak, kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin ilave bileşenlerle iyileştirilmesi ve yüksek sıcaklıkta kullanılan bu refrakter malzemelerin ısı şok performanslarının artırılması ve dolayısıyla da servis ömrünün geliştirilmesi hedeflenmiştir. Farklı kompozisyonların mekanik özellikleri ve ısı stres/şok parametreleri ile yapısal değişimleri arasındaki ilişkiler ve bunları etkileyen faktörler araştırılmıştır. Endüstriyel uygulamalarda servis ömrü daha uzun olabilecek malzemelerin optimizasyonu yapılarak, kompozit refrakter malzemelere ilave edilen bileşenlerin optimum miktarları tespit edilmiştir.

Isı stres/şok parametreleri verileri temel alınarak iyileşme gözlenen kompozisyonlar aşağıda sunulmuştur:

- i) R Parametresi: M-%30S-%30($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%20S-%20($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%20S-%10($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3)
- ii) R''' Parametresi: M-%10S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%5S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%20S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3)
- iii) R'''' Parametresi: M-%10S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%5S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%20S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3)
- iv) R_{st} Parametresi: M-%30S-%20($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%20S-%30($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3), M-%20S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3)

Yukarıda belirtilen ($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) ilaveli kompozisyonların mekanik özellikleri; özellikle mukavemet, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerleri, katkısız MgO-spinel malzemelere göre oldukça yüksektir. Belirtilen bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında yüksek kırılma direnciyle birlikte daha uzun servis ömrüne sahip olabileceği ısı stres/şok parametreleriyle tespit edilmiştir. Bu da endüstriyel kullanımda yüksek sıcaklıklarda ($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) katkılı malzemelerde oluşabilecek düşük mukavemet kaybıyla, yüksek ısı şok hasar direnciyle ve daha uzun servis ömrüyle bütünleşmektedir.

12. GENEL SONUÇLAR

MgO'e farklı oranlarda spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin % açık gözenek değerleri ile yoğunluk değerleri birbirine yakın olup, spinel ilavesiyle önemli bir değişiklik göstermemiştir. Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre daha yüksektir. % 5, % 10, % 20 ve % 30 oranlarında spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemelerinin yoğunluk değerleri artan (ZrSiO₄+Y₂O₃) ilaveleri ile artmaktadır. (ZrSiO₄+Y₂O₃) ilavesinde, zirkonun ayrışmasının ürünü olan SiO₂'nin sistem içindeki safsızlıklarla reaksiyona girerek sıvı faz oluşturması, yoğunluk artışı ile bütünleşmektedir. Bununla birlikte diğer ayrışma ürünü olan ZrO₂'nin Y₂O₃ ile birlikte aynı bölgelerde bulunarak sinterleme etkinliğini arttırdığı ve yoğunlaşmaya katkı sağladığı düşünülmektedir.

Üretilen numuneler üzerinde yapılan XRD ölçümlerinde, (ZrSiO₄+Y₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin periklas, spinel, forsterit ve kübik zirkonya fazlarını içerdiği gözlenmiştir. Y₂O₃'ya bağlı bir faz tespit edilememiştir. Y₂O₃'in hazırlanan kompozisyonlarda çok az miktarda (\leq %1,5) kullanılması ve analizlerin yapıldığı XRD cihazının gerçekleştirilen tarama hızına bağlı olarak çok düşük miktarda kullanılan fazları tespit etmekte yeterli hassasiyeti gösteremediği düşünülmektedir. Bununla birlikte Y₂O₃ varlığı SEM-EDX analizinde gözlenmiştir.

SEM analizleri sonucunda MgO tane boyutunun, saf MgO numune için 67,2µm'dan, M-%30S kompozisyonuna % 30 zirkon+Y₂O₃ ilave edilmiş olan numune için 25,3µm'ye düştüğü ölçülmüştür. Katkı malzemesinin tane sınırı hareketini engelleyerek, MgO tanelerinin büyümesini engellediği ve ortalama MgO tane boyutunun azalmasına yol açtığı düşünülmektedir.

MgO'in ısı genleşme katsayısı ile ($\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) spinelin ısı genleşme katsayısı ($7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasındaki fark nedeniyle spinel katkılı kompozit malzemelerin sinterleme sonrası soğutulmaları sırasında büyük çekme gerilmeleri ve buna bağlı olarak da yapı içinde mikroçatlaklar oluşmaktadır. Mikroçatlaklar malzemenin kırılması sırasında birbirleriyle bağlanmakta veya çatlak spinel

tanelerine ulaşınca yön değiştirmektedir. Kırık yüzey incelemelerine göre artan spinel miktarına bağlı olarak kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir. Ayrıca, MgO-spinelle ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre mikroyapıda çoğunlukla taneler-arası ve tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmüştür. Zirkonun; ZrO_2 ve SiO_2 olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 'nin ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit ($2MgO.SiO_2$) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir. Mikroyapıda görülen mikroçatlakların sinterleme sonrası oluşan yeni fazların üzerine geldiğinde durduğu gözlenmiştir. Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde tane-içi kırılmanın yanında baskın olarak taneler-arası kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve ortalama MgO tane boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel- ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

MgO-spinel refrakter malzemeler incelendiğinde; MgO'e farklı oranlarda spinel ilave edilmesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, elastik modülü, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi (γ_i) değerleri, genel olarak saf MgO malzemeye göre daha düşüktür. MgO'e ilave edilen spinel miktarı arttıkça kritik hata boyutu değerleri ve malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi (γ_{WOF}) değerleri önemli ölçüde artmıştır.

MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere yapılan $ZrSiO_4$ +%3 mol Y_2O_3 ilavesi mekanik özellikleri çok önemli ölçüde arttırmıştır. MgO-%30 spinel sistemine, %20 zirkon ilave edilmesiyle, M-%30spinel içerikli örneğe göre, mukavemette 1,8 kat, kırılma tokluğunda 1,6 kat, γ_s 'de 1,5 kat artış gözlenmiştir. M-%30 spinel sistemine, %20($ZrSiO_4$ +% 3mol Y_2O_3) ilaveli sistemde gözlenen değişim ise mukavemette 1,9 kat, kırılma tokluğunda 2,1 kat, γ_s 'de 2,4 kat iyileşme olarak gözlenmiştir. M-%30 spinel sistemine, %30 ($ZrSiO_4$ +% 3mol Y_2O_3) ilaveli sistemde ise, M-%30spinel içerikli örneğe göre, mukavemette ~3kat, elastik

modülünde ~2,5 kat, kırılma yüzey enerjisi değerlerinde ise ~1,8 kat, kırılma tokluğunda ~2 kat iyileşme olduğu gözlenmiştir.

Genel olarak; MgO-spinel malzemelere ilave edilen (zirkon+%3mol Y₂O₃) katkı malzemeleri, sadece zirkon ilavesi ile karşılaştırıldığında, mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirdiği gözlenmiştir.

MgO'e spinel ve zirkon+Y₂O₃ ilave edilmesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülü değerleri genel olarak, MgO malzemeye göre daha düşüktür. MgO-spinel-(zirkon+%3mol Y₂O₃) kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel, zirkon ve Y₂O₃'in ve spinelin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{MgO} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Spinel} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{zirkon} = 4,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Y_2O_3} = 60,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) katkı olarak ilave edilen tanelerin etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluştururlar, ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO'e belirtilen katkıların ilave edilmesi ile üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+% 3mol Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülü değerleri genel olarak, MgO malzemeye göre daha düşüktür. Katkı ilavesinin artmasıyla oluşan mikroçatlaklar sapma, köprüleme ile veya birbirine bağlanarak, katkı fazının da etkisiyle mikroçatlakların artmasını engeller ve tokluk mekanizmalarının artışına yol açmaktadırlar.

Genel olarak MgO-spinele yapılan (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) katkısı ile kırılma tokluğu değerlerinde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. M-%30Spinel malzemesine %30 (ZrSiO₄+%3 mol Y₂O₃) ilavesi ile kırılma tokluğu değerinde 2 kattan daha fazla iyileşme gözlenmiştir.

MgO-Spinel (ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerinin kırılma yüzey enerjisi değerleri, genel olarak katkısız MgO-spinel malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinden daha yüksektir. M-%30S-(ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) kompozisyonuna %30 (ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) ilavesi ile oluşan kırılma yüzey enerjisi değerinde MgO–spinele kıyasla, yaklaşık 2 kat iyileşme sağlanmıştır.

MgO-%10 spinel içeren malzemeye ilave edilen %10 (ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) içerikli kompozit refrakter malzemelerin, katkısız MgO-spinel malzemelerinden daha yüksek kritik hata boyutu değerlerine sahip olup, MgO-%10Spinel

kompozisyonuna %10 ($ZrSiO_4 + 3mol Y_2O_3$) ilavesi ile kritik hata boyutu değerinde, MgO-%10Spinele göre ~ 2 kat iyileşme sağlandığı belirlenmiştir.

İş enerjisi değerleri; M-%5Spinel-%5($ZrSiO_4 + 3mol Y_2O_3$) içeren kompozisyonda MgO-%5spinel ile yaklaşık aynı değerde olup, diğer katkı oranları için belirlenen iş enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel malzemenin iş enerjisi değerlerinden daha düşüktür.

MgO-Spinel-($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) kompozit refrakterlerde % 5 $ZrSiO_4 + (Y_2O_3)$ ilaveli malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değerleri, MgO-%5spinel refrakterlerden daha yüksektir; % 10 ve üzeri oranlarda ($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) ilaveli kompozitlerde ise γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha düşüktür.

Üretilen M-%20S-($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) ile M-30S-($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) kompozitlerin R ve R_{st} ısı şok parametre değerlerinin MgO-spinel malzemelere göre daha yüksek oldukları gözlenmiştir. $ZrSiO_4 + Y_2O_3$ içerikli M-%5S ile M-%10S malzemeler ise genel olarak MgO-spinel malzemelere yakın veya daha düşük R ve R_{st} ısı şok değerleri göstermektedir.

Üretilen %5($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) ilaveli MgO-spinel kompozitlerin R''' ve R'''' ısı şok parametre değerleri, katkı içermeyen MgO-%5spinel refrakterlerden daha yüksektir; % 10 ve üzeri oranlarda ($ZrSiO_4 + Y_2O_3$) ilaveli kompozitlerde ise R''' ve R'''' değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha düşüktür.

Isıl stres/şok parametreleri verileri temel alınarak iyileşme gözlenen kompozisyonlar aşağıda sunulmuştur:

R Parametresi:	M-% 30S-% 30($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$), M-% 20S-% 20($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$), M-% 20S-% 10($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$),
R''' Parametresi:	M-% 10S-% 5($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$), M-% 5S-% 5($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$), M-% 20S-% 5($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$),
R'''' Parametresi:	M-% 10S-% 5($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$), M-% 5S-% 5($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$), M-% 20S-% 5($ZrSiO_4 + 3molY_2O_3$),

R_{st} Parametresi: M-%30S-%20(ZrSiO₄+%3molY₂O₃),
M-%20S-%30(ZrSiO₄+%3molY₂O₃),
M-%20S-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃).

Yukarıda belirtilen (ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilaveli kompozisyonların mekanik özellikleri; özellikle mukavemet, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerleri, katkısız MgO-spinel malzemelere göre oldukça yüksektir. Belirtilen bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında yüksek kırılma direnciyle birlikte daha uzun servis ömrüne sahip olabileceği ısı stres/şok parametreleriyle tespit edilmiştir. Bu da endüstriyel kullanımda yüksek sıcaklıklarda (ZrSiO₄+%3molY₂O₃) katkılı malzemelerde oluşabilecek mukavemet kaybı değerlerinin düşük olmasına, ısı şok hasar direncinin yüksek olmasına ve yukarıda belirtilen bu tip refrakter malzemelerin servis ömrünün daha uzun olmasına yol açacağı tespit edilmiştir.

13. ÖNERİLER / YAPILABİLECEK ÇALIŞMALAR

- Isıl şok deneyleri ile ısıl stres/şok parametrelerinin desteklenmesi,
- Farklı ısıl şok sıcaklıklarında denemelerin yapılması,
- Yüksek sıcaklıkta kararlı optimum kompozisyonların tespit edilmesi,
- Optimum kompozisyonların korozyon testleri,
- Refrakter cüruf penetrasyon ölçümü,
- Oluşabilecek mikroyapısal değişimlerin elektron mikroskopuyla incelenmesi ve analizi,
- Islatma oranlarının tespiti,
- Tane boyutu ve kimyasal kompozisyona göre optimum korozyon direncinin tespit edilmesi.

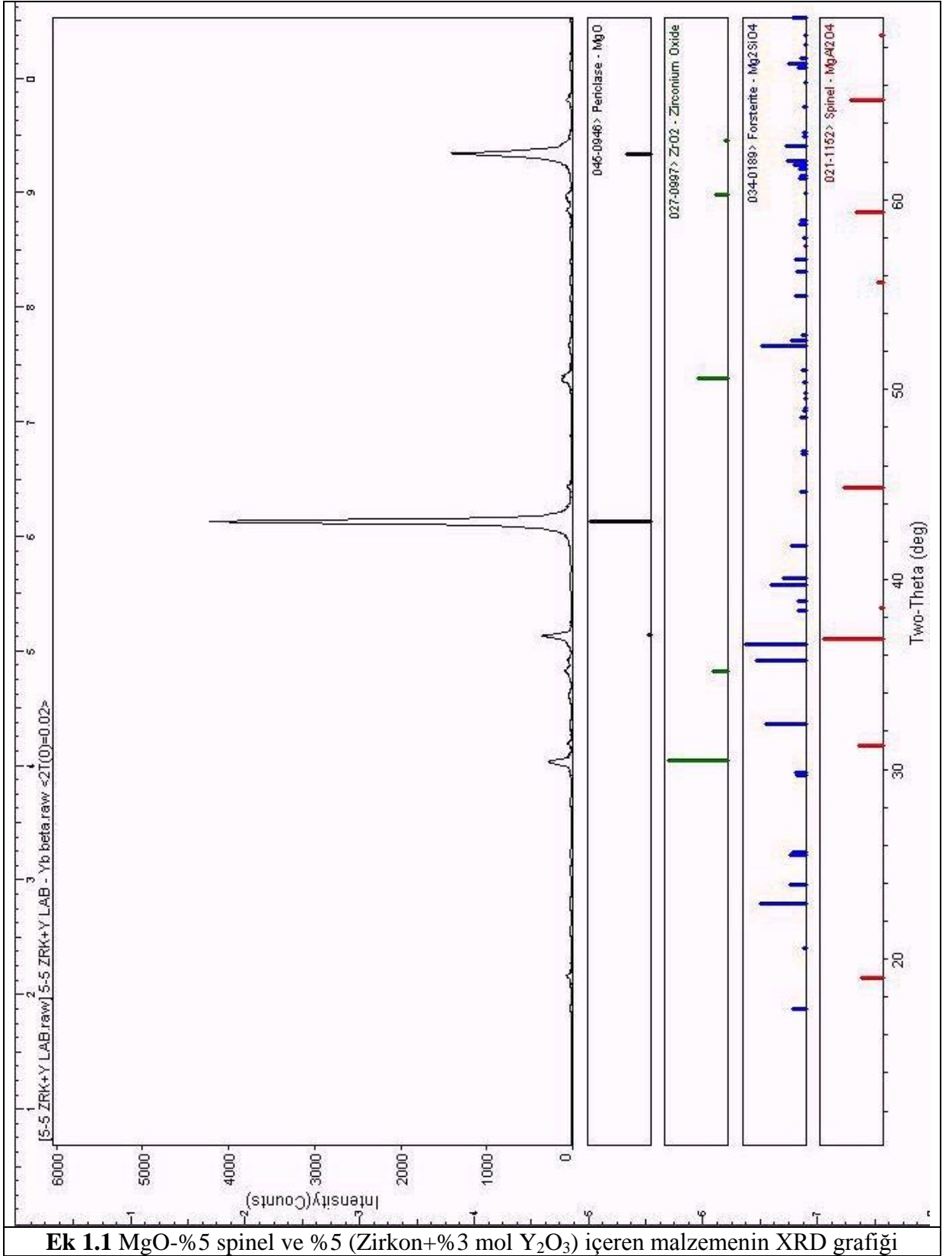
KAYNAKLAR

- [1] Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- [2] Routschka, G., Pocket Manual Refractory Materials: Basics – Structures – Properties, 2nd Edition, Germany, 2004.
- [3] Chesters, J. H., Refractories: Production and Properties, England, 1973.
- [4] Benbow, J., “Cement Kiln Refractories-Down to Basic”, Industrial Minerals, 1990, 37-45.
- [5] Mosser, J., Buchebner, G., Dosinger, K., “New High Quality MgO-Cr₂O₃ Bricks and Cr-Free alternatives for the Lining of RH/DH-vessels”, Veitsch-Radex Rundschau, No:1, pp. 11-23 (1997).
- [6] Schulle, W., Khanh, P. G., “Periclase-Spinel Products with Improved Properties by Effective Addition of TiO₂”, Veitsch-Radex Rundschau, No:1, pp. 563-564 (1995).
- [7] Shackelford James F., Alexander, W., CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition, 2000.
- [8] Aksel, C., “Thermal Shock Behaviour and Mechanical Properties of Magnesia-Spinel Composites”, PhD Thesis, University of Leeds, 1998.
- [9] Burnet S.J., Properties of Refractory Materials, Engineering Division, Atomic Energy Research Establishment, 1969.
- [10] Aksel, C., Warren, P.D., “Thermal Shock Parameters [R, R''' and R'''] of Magnesia-Spinel Composites”, J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003), 301-308.
- [11] Aksel, C., and Riley, F.L., “Effect of Particle Size Distribution of Spinel on the Mechanical Properties and Thermal Shock Performance of MgO-Spinel Composites”, J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003), 3079-87.

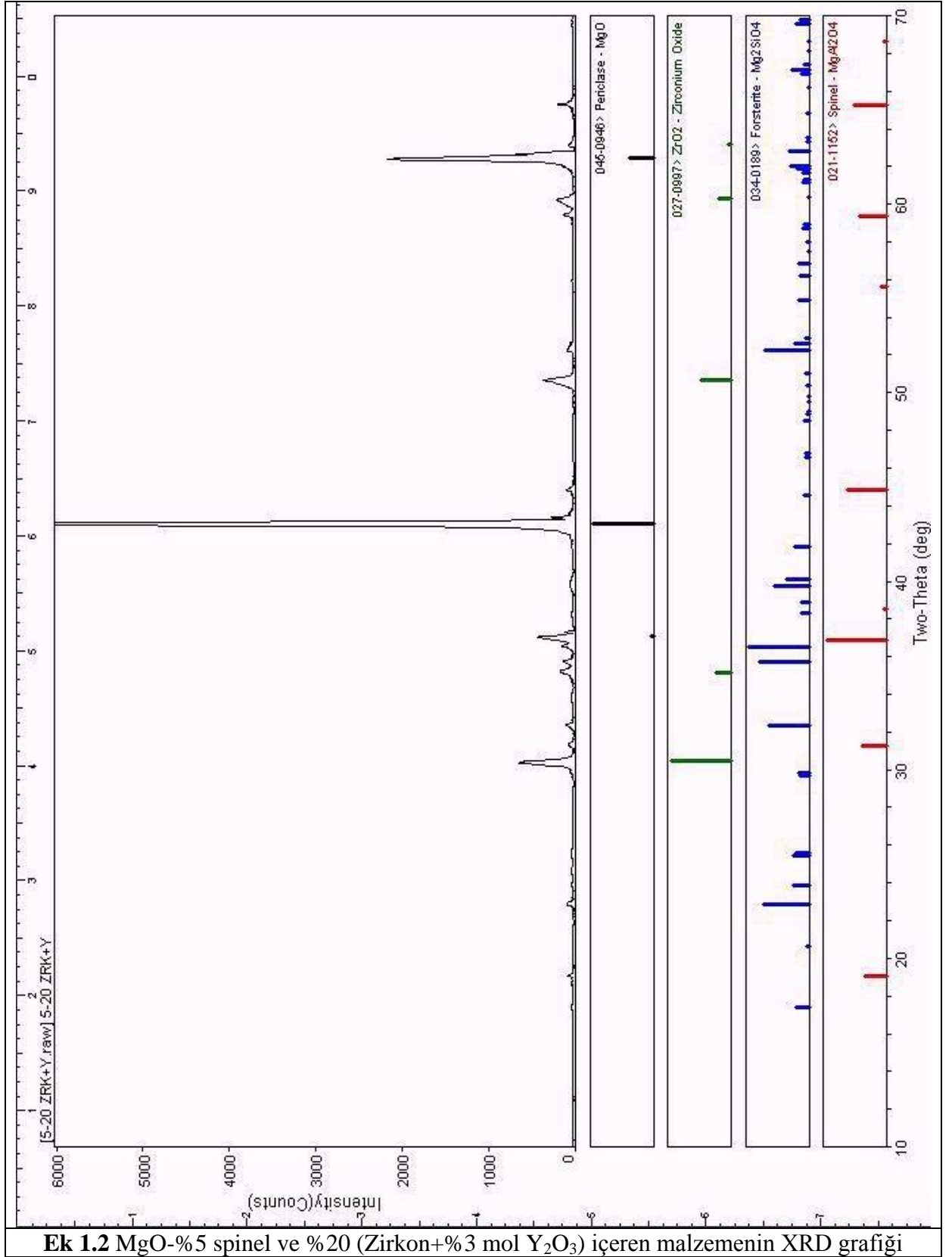
- [12] Ghosh, A., Sarkar, R., Mukherjee, B., Das, S. K., “Effect of Spinel Content on the Properties of Magnesia-Spinel Composite Refractory”, *J. Ceram. Soc.*, 24 (2004), pp. 2079-85.
- [13] Anonim, General Properties of Zircon, 2007. www.webminerals.com
- [14] *Ceramics and Glasses Handbook*, ASM International, 1991.
- [15] Hannick, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C., “Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics”, *J. Am. Soc.*, **83** (3) (2003) 461-87.
- [16] Stevens, R., “Zirconia and Zirconia Ceramics”, Magnesium Elektron Ltd., U.K., 2000.
- [17] Şahin, B., “Seramiklerin Toklaştırma Mekanizmaları”, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü Bitirme Tezi, 2003.
- [18] Davidge, R.W., “Mechanical Behaviour of Ceramics”, Cambridge University Pres, 1999.
- [19] Hasselman, D.P.H., “Elastic Energy at Fracture and Surface Energy as Design Criteria for Thermal Shock”, *J. Am. Soc.*, **46** (11) 1963, 535-540.
- [20] Mendelson, M. I., “Average grain size in polycrystalline ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, pp. 443-446, (1969).
- [21] Barsoum, Michel W., *Fundamentals of Ceramics*, Chapter 11, 1997, pp 401.
- [22] Burnet S.J., *Properties of Refractory Materials*, Engineering Division, Atomic Energy Research Establishment, 1969.
- [23] Gladysz G.M., Chawla K.K., ‘Coefficients of Thermal Expansion of Some Laminated Ceramic Composites’, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, pp 173-178.
- [24] Hideko, H., Tetsuya, S., Naotaka, M., Hideaki, I., Katsuyuki, K., Masashi, M., “Thermal Expansion Coefficient of Yttria Stabilized Zirconia for Various Yttria Contents”, *Solid State Ionics*, 2005, pp. 613-619.
- [25] Waag A., Gruber Th., Thonke K., Sauer R., Kling R., Kirchner C., Ress H., “ZnO metal–organic vapor phase epitaxy: present state and prospective applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, syf. 77–81.

[26] Reed, J. S., "Principles of Ceramic Processing", Wiley-Interscience Publication, 1994.

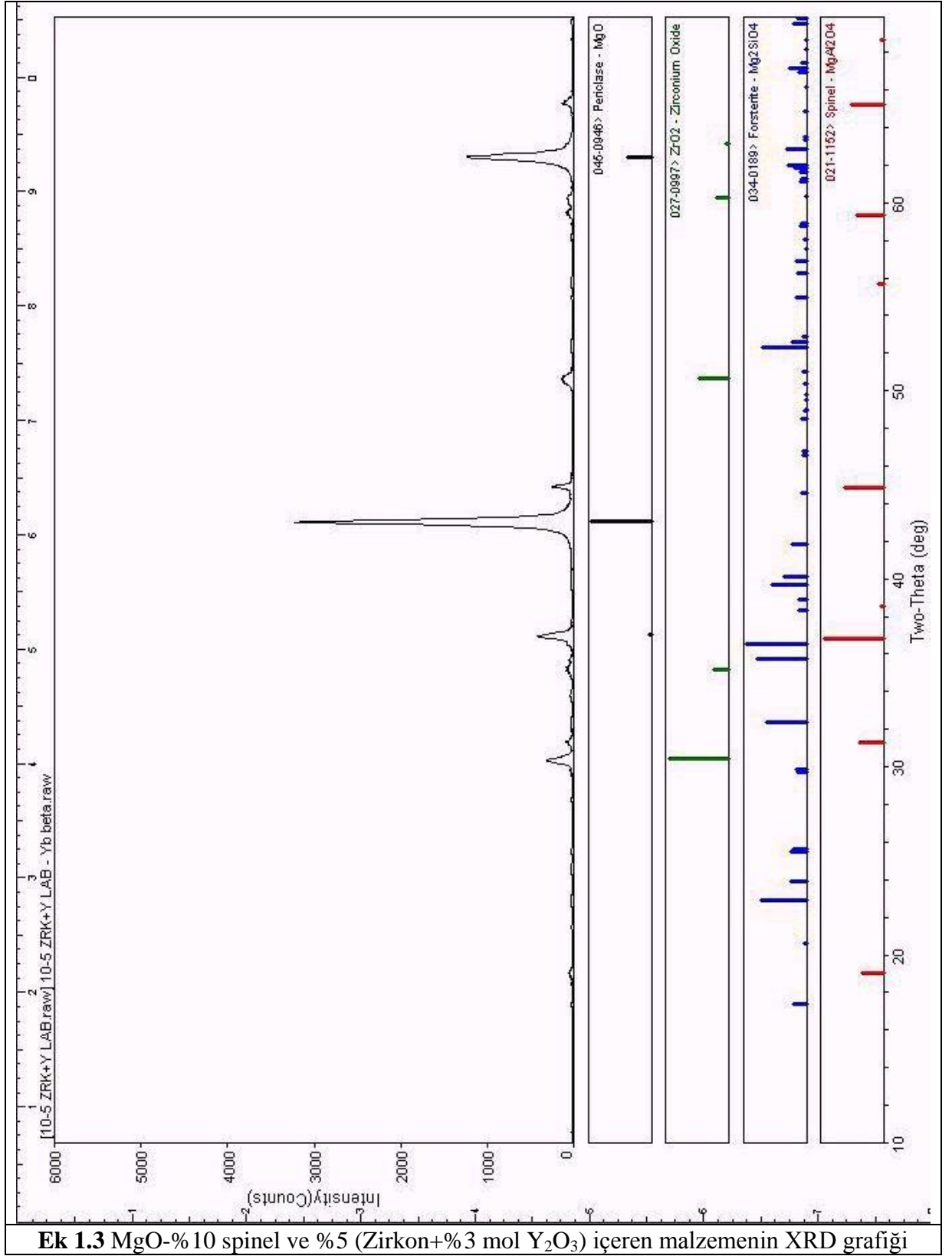
EK 1



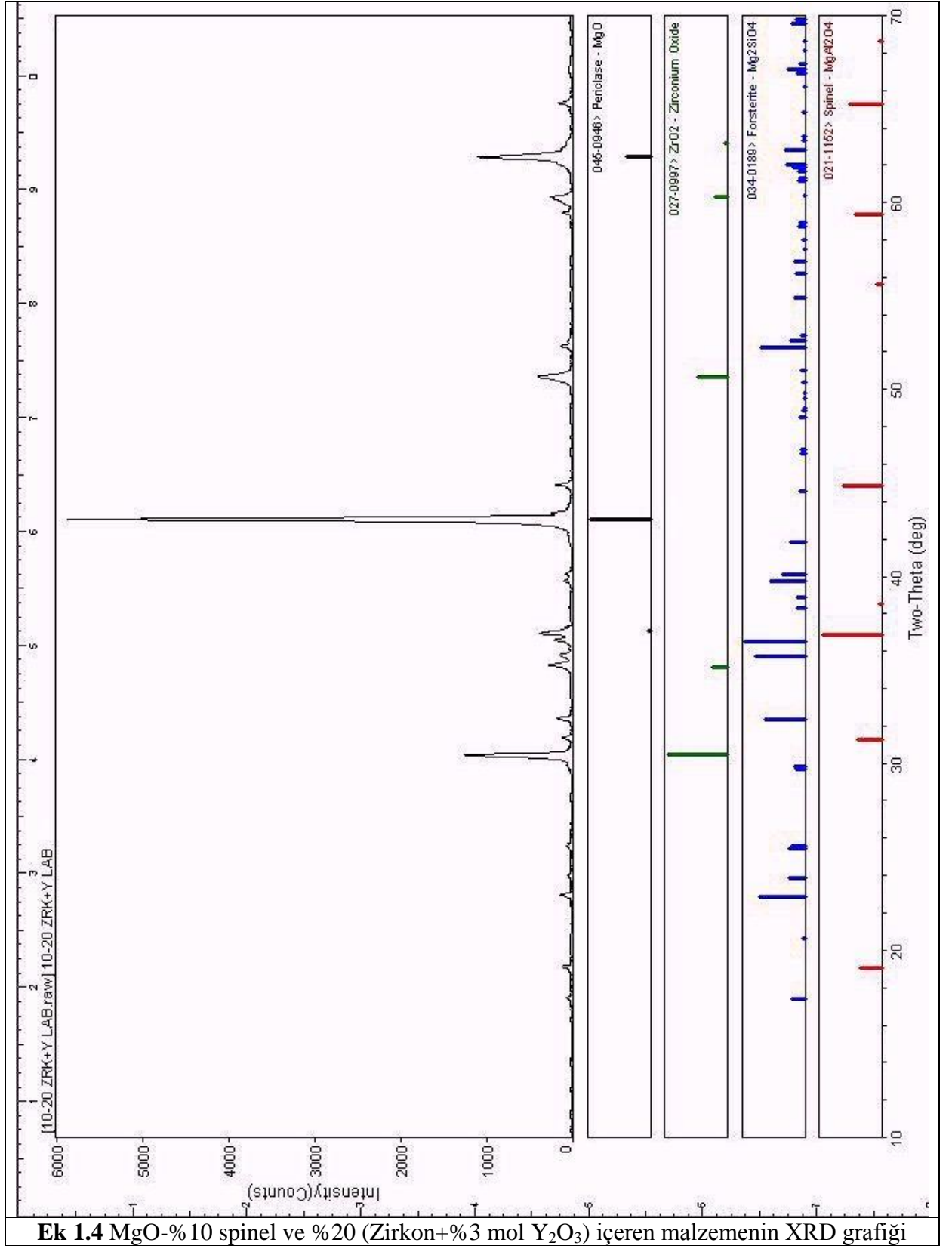
Ek 1.1 MgO-%5 spinel ve %5 (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) içeren malzemenin XRD grafiği



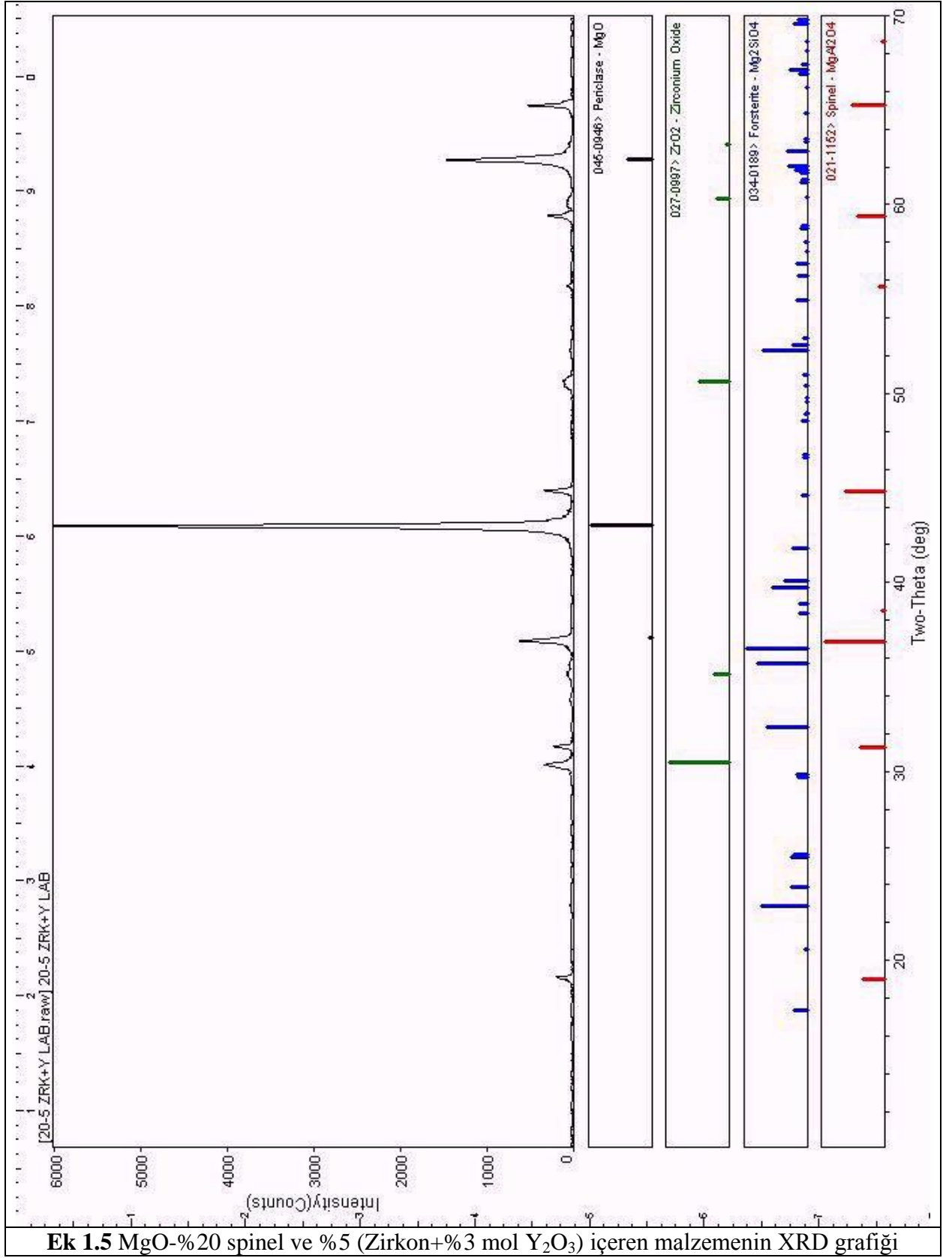
Ek 1.2 MgO-%5 spinel ve %20 (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) içeren malzemenin XRD grafiği



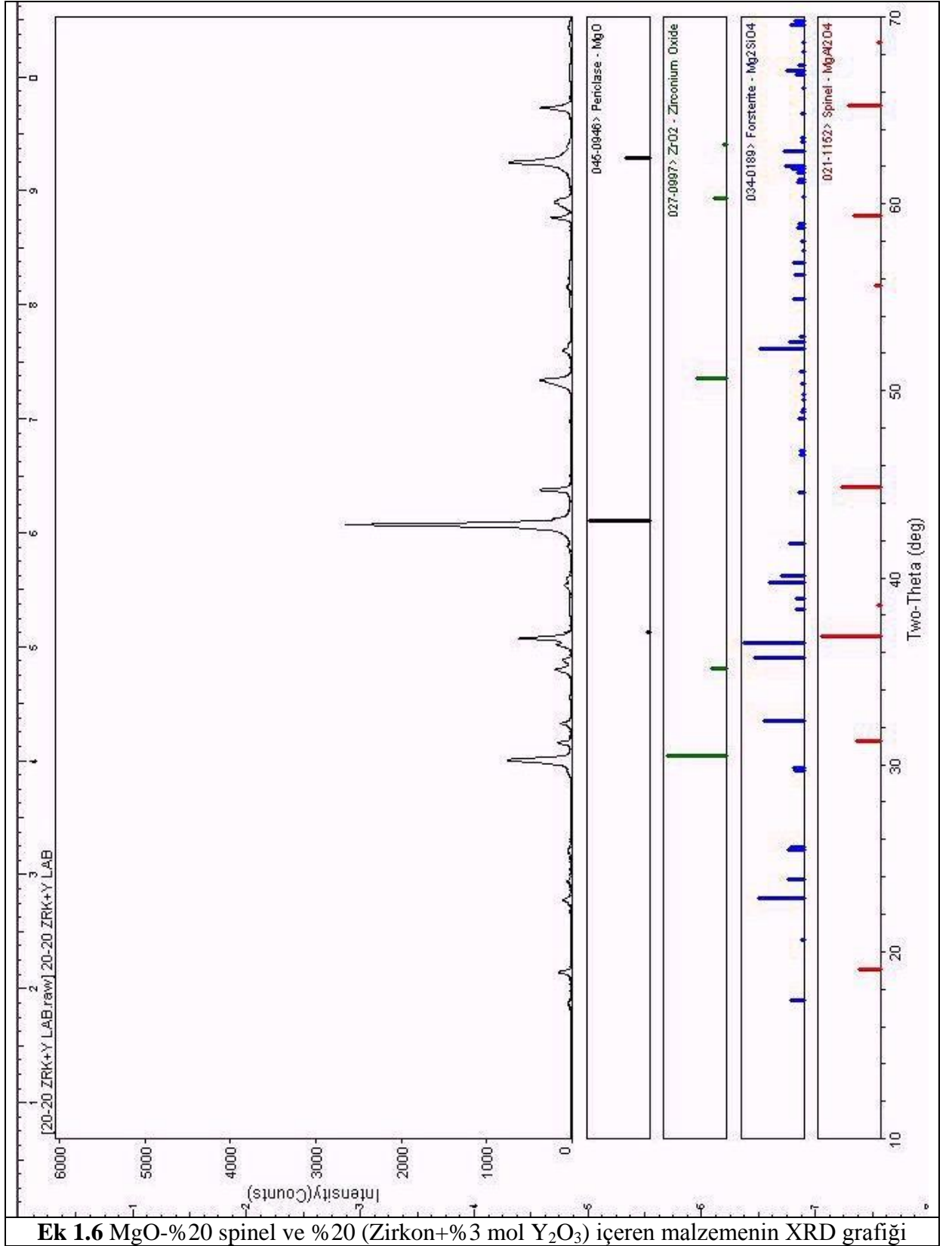
Ek 1.3 MgO-%10 spinel ve %5 (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) içeren malzemenin XRD grafiği



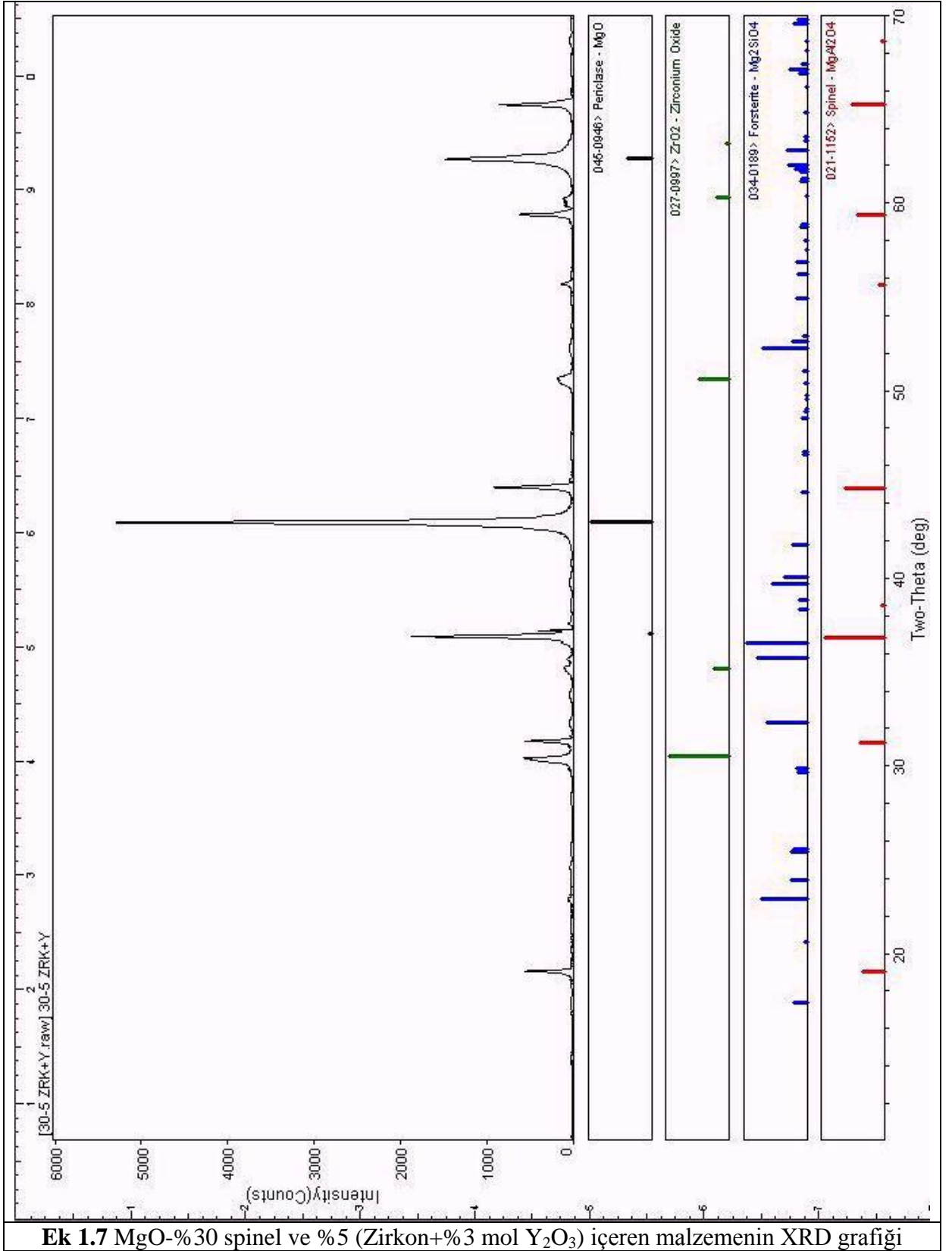
Ek 1.4 MgO-%10 spinel ve %20 (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) içeren malzemenin XRD grafiği

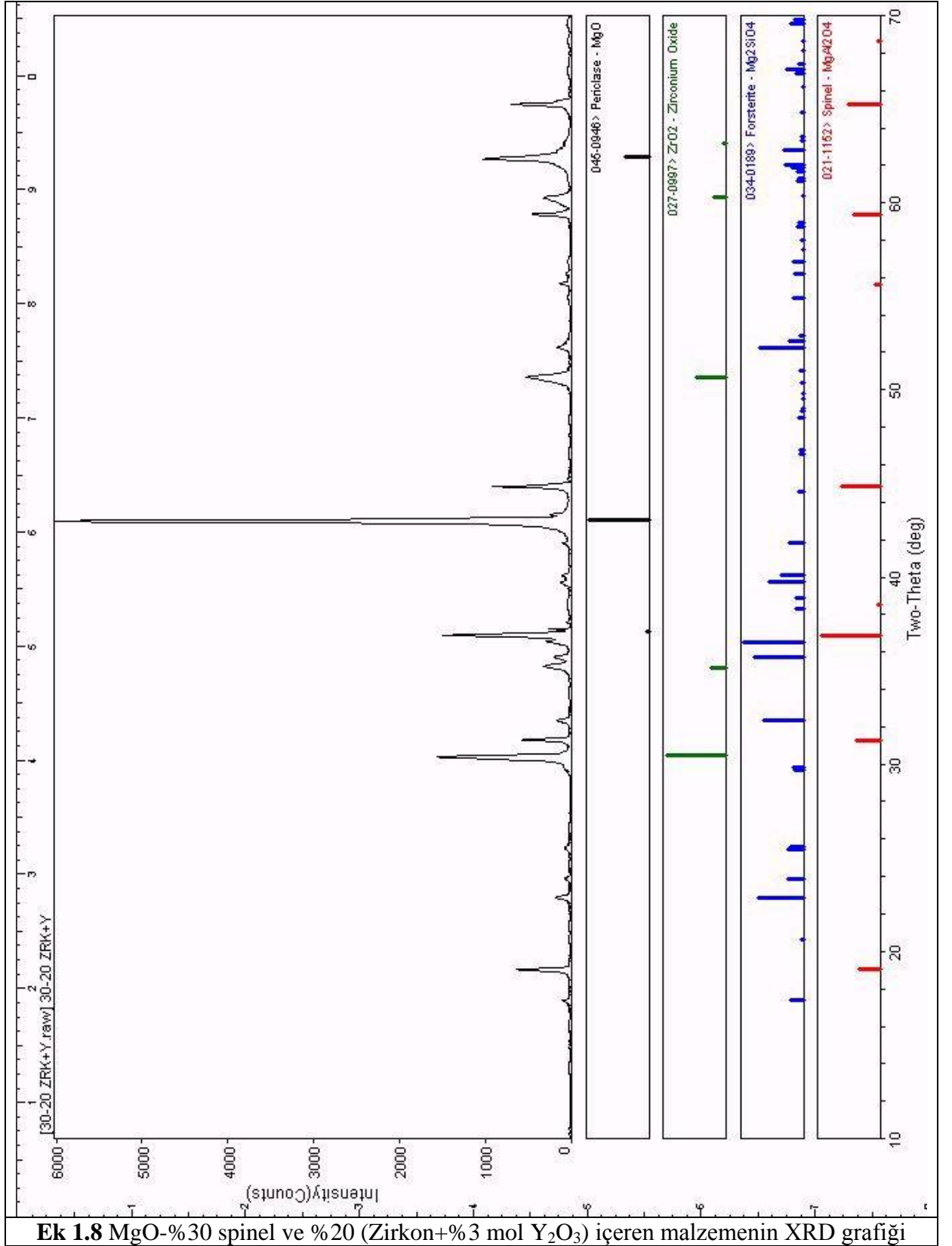


Ek 1.5 MgO-%20 spinel ve %5 (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) içeren malzemenin XRD grafiği



Ek 1.6 MgO-%20 spinel ve %20 (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) içeren malzemenin XRD grafiği





Ek 1.8 MgO-%30 spinel ve %20 (Zirkon+%3 mol Y₂O₃) içeren malzemenin XRD grafiği