

**ZrSiO₄-ZrO₂-Y₂O₃ İLAVELİ MgO-MgAl₂O₄
İLE MgO-FeAl₂O₄ KOMPOZİT REFRAKTER
MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ,
ISIL ŞOK VE KOROZYON DAVRANIŞLARI**

Tuba AKSOY
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2012

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

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuba AKSOY'un “ZrSiO₄-ZrO₂-Y₂O₃ İlaveli MgO-MgAl₂O₄ İle MgO-FeAl₂O₄ Kompozit Refrakter Malzemelerin Mekanik Özellikleri, Isıl Şok ve Korozyon Davranışları” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki Doktora Tezi, 1 Haziran 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilip kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. CEMAL AKSEL	
Üye :	Doç. Dr. TANER KAVAS	
Üye :	Prof. Dr. ALPAGUT KARA	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. DİLEK TURAN	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. M.SERHAT BAŞPINAR	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

**ZrSiO₄-ZrO₂-Y₂O₃ İLAVELİ MgO-MgAl₂O₄ İLE MgO-FeAl₂O₄
KOMPOZİT REFRAKTER MALZEMELERİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİ,
ISIL ŞOK VE KOROZYON DAVRANIŞLARI**

Tuba AKSOY

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Cemail AKSEL
II. Danışman: Doç. Dr. Taner KAVAS
2012, 445 sayfa**

Yeni kompozit refrakter malzemeler: i) MgO-MgAl₂O₄'e değişen oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃, ZrO₂+Y₂O₃ ve hersinit ilaveleriyle; ve ayrıca ii) MgO-Hersinit'e farklı oranlarda spinel (MgAl₂O₄) ve zirkon (ZrSiO₄) katkılarının ilave edilmesiyle üretilmiştir. Üretilen bu malzemelerin mekanik özellikleri, 500 °C ile 1000 °C'lerde ısı şok direnci ve korozyon davranışları incelenmiş ve bu özellikleri etkileyen parametreler araştırılmıştır. Yoğunluk, relatif yoğunluk, açık gözenek, mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi, iş enerjisi, kritik hata boyutu, ortalama MgO tane boyutu değerleri ölçülmüştür, ve ısı stres/şok parametreleri R , R'' , R''' , R_{st} ile γ_{WOF}/γ_s oranları hesaplanmıştır. Korozyon testleri yapıldıktan sonra; kompozit refrakter malzemelerin penetrasyon mesafeleri ve yayılma alanları ölçülerek, korozyon dirençleri tespit edilmiştir. Ayrıca; yeni fazların oluşumları ve meydana gelen mikroyapısal değişiklikler, XRD ölçümleri ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. i) MgO-MgAl₂O₄'e ZrSiO₄+Y₂O₃, ZrO₂+Y₂O₃ ve hersinit ilaveleriyle ve ii) MgO-hersinite spinel ve zirkon ilaveleriyle elde edilen malzemelerin: mekanik özelliklerinde, ısı şok ve korozyon dirençlerinde önemli derecede iyileşmeler sağlanmıştır. Endüstriyel uygulamalarda servis ömrü daha uzun olabilecek yeni kompozit refrakter malzemelere ilave edilen bileşenlerin optimum miktarları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: MgO, MgAl₂O₄, ZrSiO₄, ZrO₂, Y₂O₃, FeAl₂O₄, kompozit, refrakter, mekanik özellikler, ısı stres/şok parametreleri, ısı şok ve korozyon.

ABSTRACT

PhD Dissertation

MECHANICAL PROPERTIES, THERMAL SHOCK AND CORROSION BEHAVIORS OF $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ AND $\text{MgO-FeAl}_2\text{O}_4$ COMPOSITE REFRACTORY MATERIALS INCORPORATED BY $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Tuba AKSOY

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal AKSEL

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Taner KAVAS

2012, 445 pages

New composite refractory materials were produced by incorporating i) $\text{ZrSiO}_4\text{+Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3$ and hercynite at different ratios into $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, and additionally ii) spinel (MgAl_2O_4) and zircon (ZrSiO_4) at various ratios into MgO-hercynite . The mechanical properties, thermal shock resistance at 500 °C and 1000 °C and corrosion behaviors of those materials produced were examined and the parameters affecting these features were investigated. The values of density, relative density, open porosity, strength, elastic modulus, fracture toughness, fracture surface energy, work of fracture, the critical flaw size and the average grain size of MgO were measured, and the thermal stress/shock parameters (R , R'' , R''' , R_{st}) and γ_{WOF}/γ_s ratios were calculated. After performing corrosion tests, the corrosion resistance of composite refractory materials were determined by measuring the penetration distances and spreading areas. In addition, the formation of new phases and the microstructural changes occurred were determined by XRD measurements and SEM analyses. Mechanical properties, thermal shock resistance and corrosion resistance of materials obtained by incorporating: i) $\text{ZrSiO}_4\text{+Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3$ and hercynite into $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, and ii) spinel and zircon into MgO-hercynite were improved significantly. The optimum amounts of constituents incorporated into new composite refractory materials used for obtaining longer service life in industrial applications were determined.

Keywords: MgO , MgAl_2O_4 , ZrSiO_4 , ZrO_2 , Y_2O_3 , FeAl_2O_4 , composite, refractory, mechanical properties, thermal stress/shock parameters, thermal shock and corrosion.

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleşmesinde yönlendirici fikirleri, destek ve yardımlarıyla büyük katkısı olan danışmanım Doç. Dr. Cemail AKSEL'e, danışmanım Doç. Dr. Taner KAVAS'a; her zaman desteği ve yardımları ile yanımda olan çok sevdiğim ve örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Bekir KARASU'ya, projemizde desteğinden dolayı Pınar Uğur'a, tez çalışmalarım boyunca yardımlarından ve desteklerinden dolayı Yrd. Doç. Dr. Ali İssi'ye, Aslı Çakır'a, Öğr. Gör. Pınar Uyan'a; tez izlemelerimde bana önerilerini esirgemeyen Prof. Dr. Alpagut Kara ve Yar. Doç. Dr. Dilek Turan'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hayatımın tüm aşamalarında sabırları, fedakârlıkları ve maddi-manevi desteklerinden dolayı değerli annem Hatice AKSOY, babam Kadir AKSOY ve ablalarım Ayşe AKSOY, Ayten AKSOY ve Emine AKSOY'a ve kardeşim Mustafa AKSOY'a; can dostum Arzu CANTAŞ'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

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

Ağustos 2012

Tuba AKSOY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxxii
1. GİRİŞ	1
1.1. Manyezit Özellikleri	1
1.2. Spinel Özellikleri ve Oluşumu	3
1.2.1. MgO-Al ₂ O ₃ faz denge sistemi	5
1.2.2. MgAl ₂ O ₄ üretim yöntemleri	6
1.2.3. MgAl ₂ O ₄ üretimi.....	7
1.3. Demir Cevherleri	8
1.3.1. Manyetit (Magnetite): Fe ₃ O ₄	8
1.3.2. Hematit: (Hematite): Fe ₂ O ₃	8
1.3.3. Limonit	9
1.3.4. Siderit	9
1.4. Demir-Oksitlerin İndirgenme Termodinamiği	9
1.5. Hersinit Oluşumu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	11
1.6. Magnezya-Hersinit Tuğlaların Özellikleri.....	15
1.7. Zirkon	18
1.8. Zirkonya.....	18
1.8.1. ZrO ₂ toklaştırma	19
1.8.1.1. Mikroçatlak	20
1.8.1.2. Gerilim uygulamalı dönüşüm toklaştırma	21
1.9. MgO esaslı refrakterler içindeki ilavelerin tipi ve etkileri (CaO, SiO ₂ , ve Fe ₂ O ₃).....	22

1.10. Çimento Döner Fırınları	24
1.10.1. Çimento Döner Fırınlarda Problemler.....	28
1.11. MgO-MgAl ₂ O ₄ -FeAl ₂ O ₄ Tuğlalarının Hazırlanması ve Özellikleri.....	29

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **33**

2.1. Hammaddeler ve Kompozisyonlar	38
2.2. Mekanik ve Isıl Şok Testleri İçin Şekillendirme	51
2.3. Mekanik ve Isıl Şok Testleri İçin Sinterleme	51
2.4. Parlatma.....	52
2.5. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	52
2.5.1. Mukavemet ve elastik modül	52
2.5.2. Kırılma tokluğu	53
2.5.3. Kırılma yüzey enerjisi	54
2.5.4. Kritik hata boyutu.....	54
2.5.5. İş enerjisi	54
2.6. Fiziksel incelemeler/karakterizasyon	55
2.6.1. Gözenek ve yoğunluk ölçümü	55
2.7. Modelleme.....	56
2.7.1. İş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi.....	56
2.7.2. Isıl şok parametreleri	57
2.7.2.1. R parametresi	58
2.7.2.2. R ^{'''} parametresi.....	58
2.7.2.3. R ^{''''} parametresi.....	59
2.7.2.4. R _{st} parametresi.....	59
2.7.3. SEM ve XRD	60
2.7.3.1. SEM (taramalı electron mikroskobu).....	60
2.7.3.2. XRD	61
2.7.4. Kristal boyutu ölçümü	61
2.8. Isıl Şok Deneyleri	62
2.8.1. Mekanik özellikler (parlatma ve testleri)	62

2.8.2. Fiziksel incelemeler/karakterizasyon (SEM ile kırık yüzey incelemeleri)	63
2.9. Korozyon Deneyleri.....	64
2.9.1. Korozyon testleri için şekillendirme	66
2.9.2. Korozyon testleri için sinterleme.....	67
2.9.3. Yoğunluk ve gözenek	67
2.9.4. Korozyon testi	67
3. SONUÇLAR VE İRDELEME	69
3.1. Mekanik Test Sonuçları.....	69
3.1.1. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	69
3.1.2. Laboratuar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	75
3.1.3. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO ₂ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	80
3.1.4. Laboratuar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO ₂ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	84
3.1.5. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler	89
3.1.6. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler	94
3.1.7. MgO-Hersinit-ZrSiO ₄ refrakter malzemeler	99
3.2. Yoğunluk, Modelleme ve Karakterizasyon Sonuçları.....	104
3.2.1. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	104
3.2.2. Laboratuar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	125
3.2.3. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO ₂ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	145
3.2.4. Laboratuar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO ₂ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	155
3.2.5. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler	165

3.2.6. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler	183
3.2.7. MgO-Hersinit-ZrSiO ₄ refrakter malzemeler	200
3.3. Isıl Şok Deneyleri Sonuçları	210
3.3.1. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	211
3.3.2. Laboratuar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	224
3.3.3. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO ₂ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	235
3.3.4. Laboratuar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO ₂ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	242
3.3.5. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler	249
3.3.6. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler	259
3.3.7. MgO-Hersinit-ZrSiO ₄ refrakter malzemeler	268
3.4. Korozyon Deneyleri Sonuçları	274
3.4.1. MgO-Spinel-(ZrSiO ₄ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	275
3.4.2. MgO-Spinel-(ZrO ₂ +%3mol Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler	311
3.4.3. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler	332
3.4.4. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler	359
3.4.5. MgO-Hersinit-ZrSiO ₄ refrakter malzemeler	385
4. GENEL SONUÇLAR	400
5. ÖNERİLER	433
KAYNAKLAR	434
Ek-1 Fabrika şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri	441

Ek-2 Fabrika şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri	442
Ek-3 Laboratuvar şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri	443
Ek-4 Laboratuvar şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri	444
Ek-5 MALİYET ANALİZİ	445

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Magnezya'nın yapısı	2
1.2. Spinel yapısı	4
1.3. MgO-Al ₂ O ₃ sisteminin faz diyagramı	5
1.4. Magnezyum alüminatın katı hal sinterlemesi.....	6
1.5. Döner fırın prosesinde karbon ile indirgenme.....	10
1.6. O ₂ kısmi basıncı sırasıyla a) 1, b) 0.2, c) 0.03, d) 0.03 altı olmak üzere Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ faz diyagramları.....	11
1.7. FeO-Al ₂ O ₃ faz diyagramı	12
1.8. 1700 °C'de, sıvı demir içeren alümina potadaki değişimler	13
1.9. Magnezya'nın yapısı Argon atmosferinde ısıtılarak uygulanan malzemelerin XRD sonuçları a) 750 °C, b) 1200 °C. M: Magnetit, h: Hematit, W: Wüstit, H: Hersinit.....	14
1.10. MA, MCr ve MH malzemelerinin kopma mukavemetleri.....	15
1.11. MA, MCr ve MH malzemelerinin ısıtılma dayanımları	16
1.12. MA, MCr ve MH malzemelerinin korozyon dayanımları.....	17
1.13. Zirkonya'nın sahip olduğu polimorfların şematik gösterimi, (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik	19
1.14. 900-1100°C aralığında meydana gelen t-m dönüşümüyle %3-5 hacim genleşmesi sonucunda zirkonya partiküllerinin çevresinde mikro-çatlakların oluşumu.....	21
1.15. Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu tetragonal-monoklinik dönüşümü.....	22
1.16. Çimento döner fırınlarında kullanılan çeşitli refrakterler ve çevresel özellikleri	26
1.17. Shulong Ma, Yong Li, Jialin Sun, Yue Li, Wenbin Xia'nın yaptığı çalışmadaki yapılaşma mukavemeti test düzeneği	31
1.18. Shulong Ma, Yong Li, Jialin Sun, Yue Li, Wenbin Xia'nın yaptığı çalışmadaki SEM görüntüleri	32

2.1. Tez çalışması akım şeması	34
2.2. İri-ince MgO oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri.....	36
2.3. MgO-Hersinit tuğlaya ait XRD analiz sonucu (M: Magnesioferrit, H: Hersinit, P: Periklas).....	40
2.4. MgO-Hersinit refrakter malzemede belirlenen tanelere ait SEM görüntüleri.....	40
2.5. MgO-Hersinit refrakter tuğlaya ait mikroyapı görüntüsü.....	42
2.6. MgO-hersinit malzemeye ait element dağılımı	42
2.7. Kullanılan hammaddelere ait XRD analiz sonuçları.....	45
2.8. Klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgenin ölçülen boyutları (i: penetrasyon mesafesi, d: derinlik ve w: genişlik)	68
3.1. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri	69
3.2. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri	70
3.3. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri	71
3.4. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri	72
3.5. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri	73
3.6. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri	74
3.7. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen mukavemet değerleri	75
3.8. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri	76
3.9. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri	77
3.10. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri	78

3.11. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri	79
3.12. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri	79
3.13. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen mukavemet değerleri	80
3.14. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri	81
3.15. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri	82
3.16. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri	82
3.17. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri	83
3.18. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri	84
3.19. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen mukavemet değerleri	85
3.20. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri	85
3.21. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri	86
3.22. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri	87
3.23. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri	88
3.24. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri	88
3.25. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri.....	90

3.26. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen elastik modül değerleri	90
3.27. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri	91
3.28. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri	92
3.29. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri.....	93
3.30. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri.....	94
3.31. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri.....	95
3.32. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen elastik modül değerleri	96
3.33. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri	97
3.34. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri	97
3.35. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri.....	98
3.36. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri.....	99
3.37. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri.....	100
3.38. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen elastik modül değerleri	100
3.39. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri	101
3.40. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri	102

3.41. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri.....	103
3.42. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri.....	104
3.43. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri.....	104
3.44. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri	105
3.45. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri.....	105
3.46. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	106
3.47. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R ısı şok parametresi değerleri	107
3.48. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' değerleri	108
3.49. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R'''' değerleri.....	109
3.50. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R_{st} değerleri	110
3.51. Fabrika şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü (a) 500x (b) 1000x	111
3.52. Fabrika şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin element dağılımı.....	112
3.53. Fabrika şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü	114
3.54. Fabrika şartlarında MgO'e %10 spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin mikroyapı görüntüsü (750x), (M: MgO, S: Spinel)	115
3.55. Fabrika şartlarında üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı	115

3.56. Fabrika şartlarında MgO'e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin kırık yüzey görüntüsü (M: MgO, S: Spinel)	117
3.57. a) MgO ve b) M-%10S malzemelerine ait XRD analizi (M: MgO, S: Spinel, Mo: Montisellit)	118
3.58. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (1500x)	119
3.59. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı	119
3.60. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü	122
3.61. MgO-SiO ₂ faz diyagramı	123
3.62. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ faz diyagramı.....	123
3.63. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemenin XRD sonucu (F: Forsterit, Zr: Kübik ZrO ₂ , P: Periklas, S: Spinel)	124
3.64. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri	126
3.65. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri	126
3.66. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri	127
3.67. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	128
3.68. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R ısıl şok parametresi değerleri	129
3.69. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R ^{'''} ısıl şok parametresi değerleri	130
3.70. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R ^{''''} ısıl şok parametresi değerleri.....	131
3.71. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R _{st} ısıl şok parametresi değerleri	132

3.72. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü	133
3.73. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin element dağılımı	134
3.74. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü	135
3.75. Laboratuvar şartlarında MgO' e %10 spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin mikroyapı görüntüsü (750x), (M: MgO, S: Spinel)	136
3.76. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı	138
3.77. Laboratuvar şartlarında MgO'e %10 spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin kırık yüzey görüntüsü (M: MgO, S: Spinel).....	139
3.78. Laboratuvar şartlarında MgO-%30spinele (%20ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (750x).....	140
3.79. Laboratuvar şartlarında MgO-%30spinele (%20ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin element dağılımı	141
3.80. Laboratuvar şartlarında MgO-%30spinele (%20ZrSiO ₄ +%3molY ₂ O ₃) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü	143
3.81. MgO-%30spinel-(%20Zirkon+%3molY ₂ O ₃) kompozisyonuna ait XRD sonucu (F: Forsterit, S: Spinel, Zr: Kübik ZrO ₂ , P: Periklas).....	144
3.82. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri.....	145
3.83. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri	146
3.84. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri.....	146
3.85. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	147
3.86. MgO-spinel malzemeye farklı oranlarda ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen R ısıl şok parametresi değerleri	148

3.87. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' ısıl şok parametresi değerleri.	148
3.88. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R'''' ısıl şok parametresi değerleri.....	149
3.89. MgO malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R_{st} ısıl şok parametresi değerleri	150
3.90. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10 ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüleri (a) 500x (b) 1000x	151
3.91. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10 ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile üretilen malzemenin element dağılımı.....	152
3.92. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10 ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü.....	154
3.93. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10 ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile üretilen malzemenin XRD analizi (S: Spinel, Zr: Kübik ZrO_2 P: Periklas).....	155
3.94. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri.....	156
3.95. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri	156
3.96. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri	157
3.97. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	158
3.98. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+1Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R ısıl şok parametresi değerleri	159
3.99. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' ısıl şok parametresi değerleri	159
3.100. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R'''' ısıl şok parametresi değerleri.....	160
3.101. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R_{st} ısıl şok parametresi değerleri	161

3.102. Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele ($\%20\text{ZrO}_2+\%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (1000x).....	162
3.103. Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele ($\%20\text{ZrO}_2+\%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin element dağılımı	162
3.104. Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele ($\%20\text{ZrO}_2+\%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü	164
3.105. Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele ($\%20\text{ZrO}_2+\%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin XRD analizi (P: Periklas, S: Spinel, Zr: Kübik ZrO_2)	165
3.106. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri	166
3.107. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri.....	166
3.108. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri	167
3.109. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	168
3.110. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R ısıl şok parametresi değerleri	169
3.111. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R''' değerleri.....	170
3.112. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R'''' değerleri.....	171
3.113. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R_{st} değerleri.....	172
3.114. MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü (1000x)	173
3.115. MgO refrakter malzemenin element dağılımı	173
3.116. MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü	175
3.117. MgO'e %10spinel ilavesi ile üretilen M-%10S (500x) malzemenin mikroyapı görüntüsü (M: MgO, S: Spinel).....	176

3.118. MgO'e %10spinel ilavesi ile üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı.....	176
3.119. Fabrika şartlarında MgO'e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemesinin kırık yüzey görüntüsü (1000x)	178
3.120. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüleri (500x)	179
3.121. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5 Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı.....	180
3.122. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5 Hersinit ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü (1000x)	182
3.123. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5 Hersinit ilavesi ile üretilen malzemenin XRD analizi (S: Spinel, Mo: Montisellit, H: Hersinit, P: Periklas).....	182
3.124. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri	183
3.125. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri.....	184
3.126. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri	184
3.127. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	185
3.128. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R ısııl şok parametresi değerleri	186
3.129. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R ^{'''} değerleri.....	187
3.130. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R ^{''''} değerleri.....	188
3.131. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R _{st} değerleri.....	189
3.132. Fabrika şartlarında üretilen Demirli MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü (500x)	190

3.133. Fabrika şartlarında üretilen Demirli MgO refrakter malzemenin element dağılımı	190
3.134. Fabrika şartlarında üretilen Demirli MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü	192
3.135. Fabrika şartlarında MgO'e %10 Hersinit ilavesi ile üretilen M-%10H malzemesinin mikroyapı görüntüsü (500x)	193
3.136. Fabrika şartlarında üretilen MgO-%10Hersinit refrakter malzemenin element dağılımı	193
3.137. Fabrika şartlarında demirli-MgO'e %10 oranında hersinit ilavesi ile üretilen M-%10H malzemesinin kırık yüzey görüntüsü (1000x)	195
3.138. Fabrika şartlarında a) demirli-MgO ve b) MgO-hersinit kompozisyonlarına ait X-ışınları difraksiyonu sonuçları (Mo: Montisellit, M: Magnesioferrit, P: Periklas, H: Hersinit).....	196
3.139. Fabrika şartlarında MgO-%10Hersinite %5Spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüleri a) (1000x), b) (500x).....	197
3.140. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5Spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı.....	198
3.141. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5Spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü.....	199
3.142. M-%10H-%5S kompozisyonuna ait XRD sonucu (P: Periklas, H: Hersinit, S: Spinel, M: Magnesioferrit, Mo: Montisellit).....	200
3.143. MgO-hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri	201
3.144. MgO-hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri.....	201
3.145. MgO-hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri	202
3.146. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri.....	203
3.147. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen R ısıt şok parametresi değerleri	204

3.148. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen R''' değerleri	205
3.149. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen R'''' değerleri.....	205
3.150. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen R_{st} değerleri	206
3.151. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5 $ZrSiO_4$ ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (500x).....	207
3.152. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5 $ZrSiO_4$ ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı.....	207
3.153. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5 $ZrSiO_4$ ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü (1000x)	209
3.154. MgO-%10hersinit-%5zirkon kompozisyonuna ait XRD sonuçları (F: Forsterit, M: Magnesioferrit, H: Hersinit, Zr: Kübik ZrO_2 , P: Periklas).....	210
3.155. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri	214
3.156. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri.....	216
3.157. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri	218
3.158. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000°C’de ısı şok testi yapılan MgO refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	219
3.159. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan MgO-%10Spinel refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	219

3.160. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%20S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemenin a) ısı şok öncesi ve b) ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri.....	222
3.161. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri	226
3.162. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri	228
3.163. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri	230
3. 164. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan MgO refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	231
3.165. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000°C’de ısı şok testi yapılan MgO-%10Spinel refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	231
3.166. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%30S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemenin a) ısı şok öncesi ve b) ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri.....	233
3.167. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrO_2 +%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri	237
3.168. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrO_2 +%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri.....	238

3.169. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrO ₂ +%3molY ₂ O ₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri	239
3.170. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan M-%5S-%20(ZrO ₂ +%3molY ₂ O ₃) kompozit refrakter malzemenin a) ısıl şok öncesi ve b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri.....	240
3.171. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrO ₂ +%3molY ₂ O ₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri	243
3.172. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrO ₂ +%3molY ₂ O ₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri.....	244
3.173. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrO ₂ +%3molY ₂ O ₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri	246
3.174. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan M-%20S-%20(ZrO ₂ +%3molY ₂ O ₃) kompozit refrakter malzemenin a) ısıl şok öncesi ve b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri.....	248
3.175. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Hersinit içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri.....	250
3.176. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Hersinit içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri	252
3.177. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Hersinit içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri	254

3.178. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000°C’de ısı şok testi yapılan MgO refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	255
3.179. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan MgO-%10Spinel refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	256
3.180. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5S-%5H kompozit refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri	258
3.181. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Spinel içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri.....	260
3.182. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Spinel içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri	262
3.183. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Spinel içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri.....	264
3.184. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000°C’de ısı şok testi yapılan demirli-MgO refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	265
3.185. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan MgO-%10Hersinit refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü	266
3.186. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5H-%5S kompozit refrakter malzemenin a) ısı şok öncesi ve b) ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri (1000x).....	268
3.187. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrSiO ₄ içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri.....	270

3.188. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $ZrSiO_4$ içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri	271
3.189. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $ZrSiO_4$ içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri.....	272
3.190. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5H-%5 $ZrSiO_4$ kompozit refrakter malzemenin a) ısı şok öncesi ve b) ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri	273
3.191. Çimento klinkeri faz analizi sonuçları (C_3S : $3CaO.SiO_2$, Ca_2S : $2CaO.SiO_2$, L: Kireç (CaO), C_4AF : $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	275
3.192. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) MgO, b) M-%10S, c) M-%30S, d) M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)	276
3.193. MgO’e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri.....	277
3.194. MgO’e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri	277
3.195. MgO’e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri.....	278
3.196. MgO’e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri	279
3.197. MgO’e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri	280
3.198. MgO’e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri	281
3.199. M-S ve M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	282
3.200. M-S ve M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi	283

3.201. M-S ve M-S-(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi	283
3.202. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı	286
3.203. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	288
3.204. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı	289
3.205. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı.....	291
3.206. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	293
3.207. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı	294
3.208. %20S-%20(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı	297
3.209. %20S-%20(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı.....	299
3.210. %20S-%20(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı.....	301
3.211. Korozyona uğrayan M-%20S-%20(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) kompozit refrakter malzemesine ait XRD analiz sonucu (F: Forsterit, CZ: Kalsiyum Zirkonat-CaZrO ₃ , Zr: Kübik ZrO ₂ , S: Spinel, P: Periklas).....	303
3.212. ZrO ₂ – CaO faz diyagramı.....	304
3.213. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) MgO, b) M-%10S, c) M-%30S, d) M-%20S-%20(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) ve e) M-%10S-%10(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm).....	304
3.214. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri.....	306
3.215. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri.....	306

3.216. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri	307
3.217. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri	308
3.218. MgO'e spinel ve M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	309
3.219. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm).....	311
3.220. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri	312
3.221. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri.....	312
3.222. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri	313
3.223. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri	314
3.224. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri.....	315
3.225. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri	315
3.226. M-S ve M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	316
3.227. M-S ve M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	317
3.228. M-S ve M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	317
3.229. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı	318

3.230. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı.....	321
3.231. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı	323
3.232. Korozyona uğrayan M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemenin XRD analizi (S: Spinel, CZ: Kalsiyum Zirkonat- $CaZrO_3$, Zr: Kübik ZrO_2 , P: Periklas)	327
3.233. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm)	327
3.234. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri	328
3.235. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri.....	329
3.236. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri	329
3.237. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri.....	331
3.238. MgO'e spinel ve M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi	331
3.239. Kare prizma şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) MgO b) M-%10S c) M-%5S-%5H refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm).....	332
3.240. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri.....	333
3.241. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri	334
3.242. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri	335
3.243. M-S ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	336
3.244. M-S ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	336

3.245. M-S ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	337
3.246. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı	337
3.247. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	339
3.248. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı	341
3.249. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı.....	343
3.250. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	344
3.251. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı.....	346
3.252. a) M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan 1. bölgenin mikroyapı görüntüsü (500x), b) M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı	349
3.253. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	351
3.254. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı	353
3.255. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) MgO, b) M-%10S ve c) M-%5S-%5H refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm).....	355
3.256. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri	357
3.257. MgO'e spinel ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	358

3.258. Kare prizma şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan	
a) Demirli MgO b) M-%10H c) M-%5H-%5S refrakter malzeme	
(Ölçek: 1 mm).....	359
3.259. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı	
oranlarda spinel ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri	360
3.260. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı	
oranlarda spinel ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri.....	361
3.261. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı	
oranlarda spinel ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri.....	362
3.262. M-H ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon	
mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	363
3.263. M-H ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde derinlik	
değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	363
3.264. M-H ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde genişlik	
değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	364
3.265. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda	
klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı.....	365
3.266. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda	
klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	367
3.267. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda	
refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı	368
3.268. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere	
yakın olan 1. bölgenin element dağılımı.....	370
3.269. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda	
klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	372
3.270. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere	
yakın olan 3. bölgenin element dağılımı.....	373
3.271. a-b) M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan	
1. bölgenin mikroyapı görüntüsü (1000x), c-i) M-%5H-%5S refrakter	
malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin	
element dağılımı	376

3.272. a) M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan 2.bölgenin mikroyapı görüntüsü (500x), b) M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	378
3.273. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı.....	380
3.274. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) Saf demirli-MgO ve b) M-%10H c) M-%5H-%5S refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)	382
3.275. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda spinel ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri.....	383
3.276. MgO'e hersinit ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi	384
3.277. Kare prizma şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm).....	385
3.278. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri	386
3.279. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri	387
3.280. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri.....	387
3.281. M-H ve M-H-ZrSiO ₄ kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	388
3.282. M-H ve M-H-ZrSiO ₄ kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	389
3.283. M-H ve M-H-ZrSiO ₄ kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.....	389
3.284. M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı.....	391
3.285. M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı	393

3.286. M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı	395
3.287. Korozyona uğrayan M-%5H-%5ZrSiO ₄ kompozit refrakter malzemesine ait XRD analiz sonucu (F: Forsterit, M: Magnesioferrit, Z: Kübik ZrO ₂ , CZ: Kalsiyum Zirkonat-CaZrO ₃ , P: Periklas)	397
3.288. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm).....	397
3.289. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrSiO ₄ ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri	398
3.290. MgO'e hersinit ve M-H-ZrSiO ₄ kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi	399

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. MA (Magnezya-spinel), MCr (Magnezya-krom) ve MH (magnezya-hersinit) malzemelerinin ısı iletkenlikleri	17
1.2. Bazık magnezya–spinel tuğlaların kompozisyonları ve CaO/SiO ₂ oranının değışimi ile oluşan etkiler.....	23
2.1. Süreye bağlı 0-1 mm boyutlu MgO için kaydedilen yükseklik değişimleri	36
2.2. Hazırlanan kompozisyon oranlarına göre paketleme yoğunlukları.....	38
2.3. MgO-Hersinit tuğlasına ait kimyasal analiz sonuçları	39
2.4. MgO-hersinit refrakter malzemede a ile gösterilen tanenin EDX analizi	41
2.5. MgO-hersinit refrakter malzemede b ile gösterilen tanenin EDX analizi.....	41
2.6. Kullanılan hammaddelerin elek analizleri sonuçları.....	44
2.7. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait kimyasal analiz sonuçları.....	45
2.8. Fabrika koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler	46
2.9. Laboratuar koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler	47
2.10. Fabrika ve laboratuar koşullarında üretilen MgO–(ZrO ₂ +Y ₂ O ₃) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler	47
2.11. Fabrika ve Laboratuar koşullarında üretilen MgO-(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler	48
2.12. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler	49
2.13. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Hersinit-ZrSiO ₄ ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler.....	49
2.14. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Hersinit-Spinel ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler.....	50
2.15. Fabrika koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler	50

2.16. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Spinel-Hersinit ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler.....	50
2.17. Malzemelerin Elastik modül (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) Değerleri	57
2.18. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri için uygulanan parlatma prosedürü	61
2.19. Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-spinel kompozit malzemelere ait reçeteler	65
2.20. Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler.....	65
2.21. Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-(ZrO ₂ +Y ₂ O ₃) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler.....	66
3.1. Çimento klinkerinin XRF analizi	275
3.2. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	287
3.3. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	289
3.4. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi.....	291
3.5. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	293
3.6. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	295
3.7. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi.....	297
3.8. M-%20S-%20(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi	299
3.9. %20S-%20(ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker- refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi.....	301

3.10. %20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi	303
3.11. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi	320
3.12. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi.....	322
3.13. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi	325
3.14. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	339
3.15. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	340
3.16. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi.....	342
3.17. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	344
3.18. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	346
3.19. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi.....	347
3.20. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	350
3.21. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	352
3.22. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi	354
3.23. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	366
3.24. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	368

3.25. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi	370
3.26. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	371
3.27. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	373
3.28. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi.....	375
3.29. M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	377
3.30. M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	379
3.31. M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi	381
3.32. M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi.....	392
3.33. M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi	394
3.34. M-%5H-%5ZrSiO ₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi	396
4.1. Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler	423
4.2. Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-ZrSiO ₄ +Y ₂ O ₃ malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler	425
4.3. Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler	427
4.4. Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler	428
4.5. MgO-Spinel-Hersinit malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler.....	430
4.6. MgO- Hersinit-Spinel malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler.....	431
4.7. MgO-Hersinit-ZrSiO ₄ malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler.....	432

1. GİRİŞ

Refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklara dayanabilen, yüksek sıcaklıklarda ve bulunduğu atmosfer ortamında fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyabilen malzemelerdir [1].

Refrakter malzemelerden beklenen özellikler; yüksek sıcaklıklarda deforme olmadan kullanma amacına yönelik dayanıklı olmaları, fırın atmosferinde biçimini ve rijitliğini korumaları, yüksek sıcaklıklarda yüklendikleri ağırlığı taşımaları, ısıl şoklara dayanmaları ve ufalanmamaları, çatlayıp dökülmemeleri, bulunduğu ortamın kimyasal etkilerine karşı direnç göstermeleri yani korozyon dirençlerinin yüksek olması, yüksek sıcaklıkta ve ısı değişimlerinde boyut değişimlerinin çok az olması hatta hiç olmaması, kullanım yerine göre ısıyı izole etmeleri yada iyi iletmeledir [1].

1.1. Manyezit Özellikleri

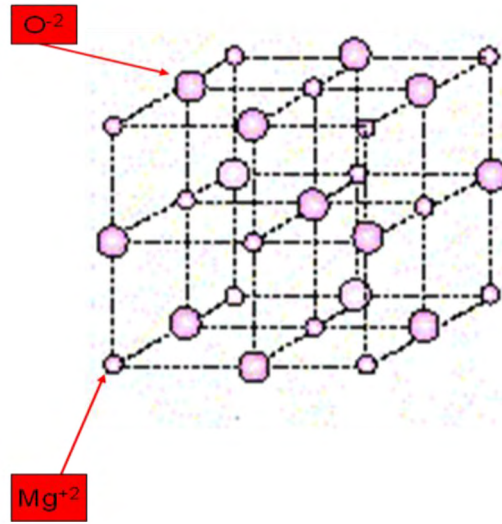
Manyezit; formülü $MgCO_3$ olup, teorik olarak bileşiminde % 52.3 CO_2 , % 47.7 MgO ve çok az miktarda Fe_2O_3 bulunan, sertliği 3.4-4.5 arasında, özgül ağırlığı 2,9–3,1 olan mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir.

Kalsit ve dolomit'te olduğu gibi, manyezit ısıtılınca CO_2 içeriğini kaybetmektedir (dekompoze olmaktadır). 700 °C ile 1000 °C arasında ısıtılarak kalsine manyezit, 1450-1750 °C arasında yapılan ısıl işlemi ile % 0,5 CO_2 ihtiva eden oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, % 0.1'in altında Fe içeren saf manyezit elektrik fırınlarında 1700 °C'nin üstünde ısıl işleme tabi tutularak çakmaktaşına benzer yoğun bir madde olan ergitilmiş magnezyum oksit (fused magnesit) elde edilir. Fused manyezitin özgül ağırlığı 3.65 olup çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir.

Dünya tüketiminin % 80'ini Magnezya adı verilen MgO (Sinter Manyezit) kapsamaktadır. MgO yüksek ergime noktası nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır [2].

MgO , $NaCl$ kristal yapısına sahiptir; her magnezyum iyonu altı tane O^{2-} iyonu ile ve her O^{2-} iyonu, altı tane Mg^{+2} iyonu ile bağlanmıştır (Şekil 1.1).

α - Al_2O_3 'ün yapısında ise O^{2-} iyonlarının sıkı paketlenmiş levhaları A-B-A-B sırasıyla istiflenmiştir ve anyonlar hekzagonal sıkı paketlenmiştir. Katyonlar, oktahedral boşluklarda yerleşmiştir. α - Al_2O_3 'ün yapısı, katyon ve anyonların koordinasyon numaralarının (sırasıyla 6 ve 4) sonucudur [3].



Şekil 1.1. Magnezya'nın yapısı

Bazık refrakter malzeme üretiminin temel hammaddesi olan manyezit cevherinin, refrakter malzeme üretiminde kullanılabilmesi için;

- Jel manyezitte ortalama : max % 1 SiO_2 , max % 1.5 CaO ve max % 0.5 Fe_2O_3 ,
- Kristalli manyezitte : max % 3 SiO_2 , max % 2.0 CaO ve max % 6.0 Fe_2O_3 bulunması istenmektedir. İstenen bu rakamlar cevher zenginleştirme tekniklerinin gelişmesiyle değişebilir. Bu oranların artması halinde cevher kullanılmaz hale gelir.

Manyezit'te genellikle Fe_2O_3 oranının % 20, Al_2O_3 oranının ise % 0.10 civarında olması istenmektedir. Son yıllarda özellikle tamir harçları ile Forsterit tuğla üretiminde kullanılmak amacıyla SiO_2 / CaO oranı $\frac{1}{2}$ olan (SiO_2 = %1-1.5, CaO = % 0.50 – 0.75) manyezit'te alıcı bulunmaktadır.

Kalsine üretiminde kullanılan manyezitte ise demir (Fe_2O_3) % 0.10 ‘dan az olmak zorundadır. Bu Sektörde SiO_2 % 3’e kadar kullanılabilirken CaO % 1-1.5 civarında istenmektedir [2, 4].

Cevherin kalitesi ve niteliği oluşum şartlarına bağlıdır. Manyezit üretiminde, yüksek oranda SiO_2 ve CaO bulunuşu veya bunların birbirlerine oranının istenilenden farklı oluşu ve bu yüzden pişirme sonucu serbest kireç teşekkülü problem yaratmaktadır. Bu maddelerin yüksek oranda bulunması cevherin kalitesini düşürmektedir.

Kalsine manyezit geniş bir tüketim alanı vardır. Kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Tarım endüstrisinde; ince tarım şeklinde hayvan yemine katılarak, iri taneliler gübre endüstrisinde kok oluşturmeyan ince tozlar pastörize tossuzlaştırma malzemesi olarak.
- 2) İnşaat endüstrisinde; askı taban, izolasyon inşaat blokları ve hafif yapı elemanı olarak.
- 3) İlaç endüstrisi ve tıpta.
- 4) Genel kimya ve kağıt endüstrisinde.
- 5) Lastik ve plastik endüstrisinde; stabilizatör madde vulkanizör madde olarak.
- 6) Otomotiv yağlama yağlarında; hızlı çalışan motorlar için etkin olarak asitlerin nötrleştirilmesinde katkı maddesi olarak.
- 7) Uranyum cevherlerinden uranyum oksit eldesindeki karbonat devrelerinde absorbent ve katalizör olarak kullanılmaktadır [2].

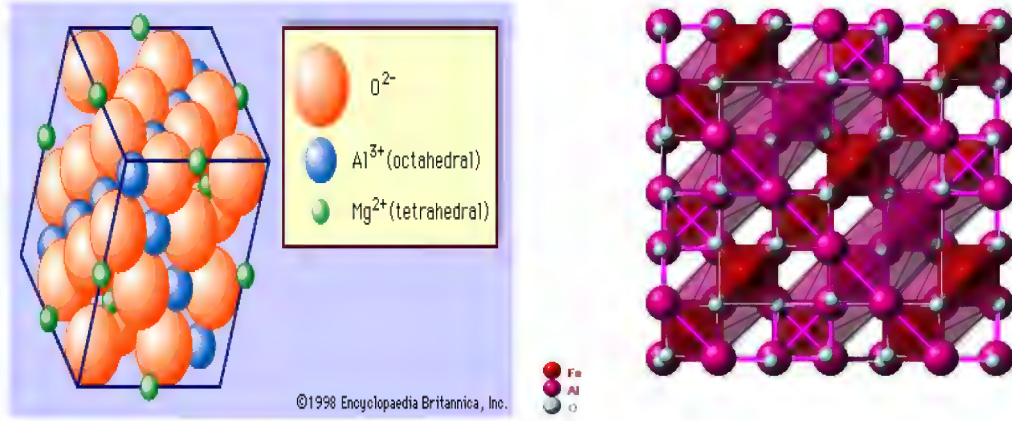
Üretilen manyezit cevherinin % 90’dan fazlası kostik kalsine manyezit ve sinter manyezit’e dönüştürülerek bazik refrakter tuğla yapımında kullanılmaktadır. %10 oranındaki ham manyezit ise, magnezyum tuzları ve bazı ilaç yapımı ile çimento, kağıt ve şeker sanayiinde kullanılır.

1.2. Spinel Özellikleri ve Oluşumu

Magnezyum alüminat spinel (MgAl_2O_4), magnezya kökenli refrakter malzemelerin önemli bir bileşenidir. MgAl_2O_4 doğal bir malzeme değildir.

Magnezyum ve alüminyum oksitlerin karışımının reaksiyonu sonucunda oluşur. MgAl_2O_4 'ün ergime sıcaklığı 2135°C 'dir.

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



Şekil 1.2. Spinel yapısı

AB_2O_4 genel formülüne sahip spineller (MgAl_2O_4 gibi), O^{2-} iyonlarının dizilişinde yüzey merkezli kübik şeklinde yerleşmiştir. İki tip spinel vardır: *Normal* spinelde A^{+2} iyonları tetrahedral boşluklarda ve B^{+3} iyonları oktahedral boşluklardadır (MgAl_2O_4); *ters* spinelde, A^{+2} iyonları ve B^{+3} iyonlarının yarısı oktahedral boşluklarda, B^{+3} iyonlarının yarısı tetrahedral boşluklardadır $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$; örneğin FeMgFeO_4 . Sıkı paket latiste iki çeşit boşluk vardır. Oktahedral boşluk, altı iyon tarafından belirlenir, ve tetrahedral boşluk dört iyon tarafından belirlenir. MgAl_2O_4 'de oksijen iyonları yüzey merkezli kübik veya sıkı paket kübik şeklinde dizilmiştir. Bir birim kafes 8 Mg^{+2} , 16 Al^{+3} ve 32 O^{2-} iyonu içerir, 32 oktahedral, 64 tetrahedral boşluk vardır [5].

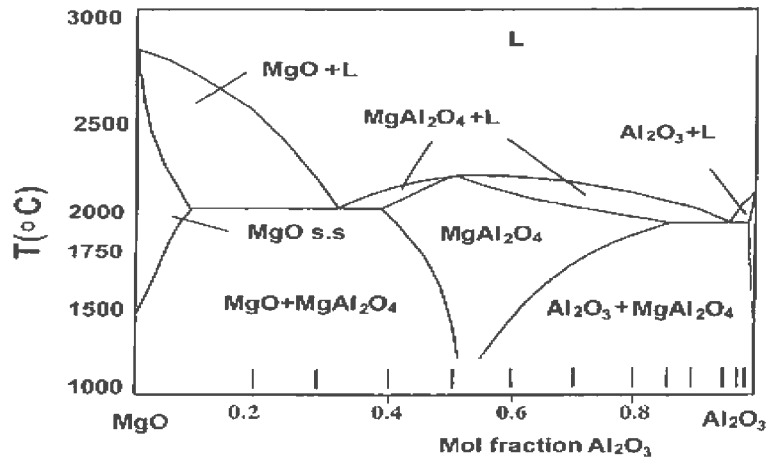
Normal spinelde oktahedral boşluklar daha küçük üç değerlikli, tetrahedral boşluklar ise daha büyük iki değerlikli iyonlar tarafından işgal edilmişlerdir. Oktahedral ve tetrahedral boşlukların bir kısmı uygun sayıda 3 ve 2 değerlikli iyonlar tarafından doldurulmuştur. MgAl_2O_4 'de tetrahedral boşlukların $1/8$ 'i ve oktahedral boşlukların $1/2$ 'si doludur [5].

Ticari olarak sinterlenmiş magnezya-spinel refrakter malzemeler üç gruba ayrılır: Magnezya bakımından zengin, stokiyometrik, alümina bakımından zengin. Magnezyum alüminat spinelin teorik olarak stokiyometrik kompozisyonu % 71.68 Al_2O_3 ve % 28.32 MgO 'dur (ağırlıkça) fakat kompozisyon değişebilir. Spinelin yoğunluğu 3.579 mg/m^3 'tür ve yaklaşık olarak MgO 'nun yoğunluğu (3.583 mg/m^3) ile aynıdır.

Magnezyum alüminat spinel (MgAl_2O_4), magnezya kökenli refrakter malzemelerin önemli bir bileşenidir. MgAl_2O_4 'ün ergime sıcaklığı 2135°C 'dir. MgAl_2O_4 doğal bir malzeme değildir. Magnezyum ve alüminyum oksitlerin karışımının reaksiyonu sonucunda oluşur [6].

1.2.1. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ faz denge sistemi

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramında görüldüğü gibi MgAl_2O_4 'ün normal ergime noktası 2135°C 'dir (Şekil 4), iki ötektik noktası vardır. MgO -spinel ötektiği ağırlıkça % 45 MgO içerir, 2050°C 'de oluşur. Al_2O_3 -spinel ötektiği ağırlıkça % 97 Al_2O_3 içeriğinde, 1925°C sıcaklıkta oluşur [7].



Şekil 1.3. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramı [8]

Spinel birim hücresinin boyutları, daha fazla Al^{+3} iyonunun başka iyonların yerine geçmesiyle birlikte küçülür. Üç tane daha büyük Mg^{+2} iyonu, iki tane daha küçük Al^{+3} iyonu ve bir boşlukla yer değiştirir. Birim hücre boyutları,

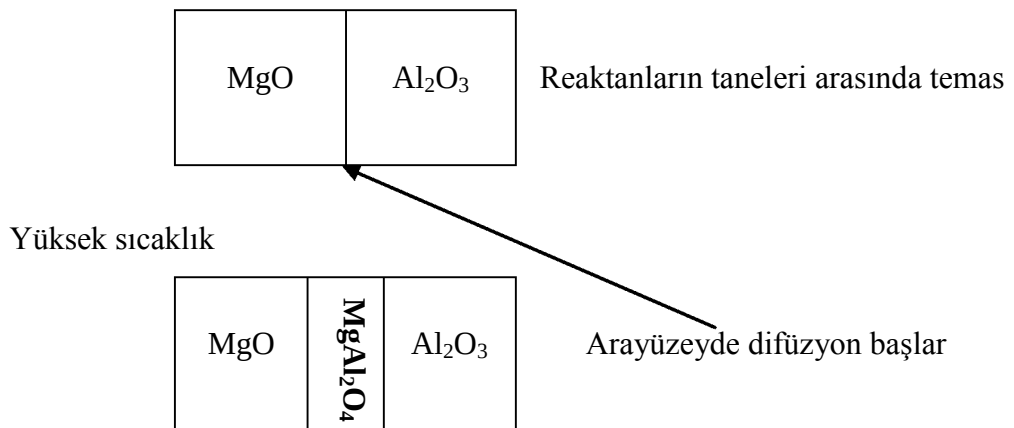
stokiyometrik $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ için 806 pm'den $\text{MgO-5.7 Al}_2\text{O}_3$ için 793.5 pm'ye ve $\text{MgO-7.3 Al}_2\text{O}_3$ için 793 pm'ye düşer. Maksimum noktasından sonra katı çözelti molce % 86 (ağ. ~ % 94) Al_2O_3 miktarına ulaşır, hücre boyutlarında daha fazla değişim olmaz ve korundum ikinci faz durumunda olur [9].

1.2.2. MgAl_2O_4 üretim yöntemleri

MgAl_2O_4 spineli çeşitli tekniklerle hızlı bir şekilde üretilebilir. Bu teknikler:

1. Katı Hal Reaksiyonu
2. Ortak (birlikte) Çekirdekleşme
3. Alkoksit
4. Dondurma ve Kurutma İşlemleri
5. Kuvvetli Yük Boşalması
6. Spray Piroliz Tekniği

Katı hal reaksiyon tekniğini, yalnız MgAl_2O_4 fazı elde etmek için uzun süreli ısıtma işlemine dayanır. Bunun yanında ısıtma esnasındaki ani tane büyümesi yüzey aktivitesini düşürür. Sonuç olarak elde edilen tozun sıcak pres dışında başka bir teknikle sinterlenmesi çok zorlaşır. 2. ve 4. teknikler, kalsinasyon prosesine dayanır. Neticede hazırlanan tozun sinterlenebilirliği sert aglomerelere ve sıkı paketlemeye karşı dirençlerine bağlıdır.



Şekil 1.4. Magnezyum alüminatın katı hal sinterlemesi

Bu tekniklerin yanında, buhar fazı oksidasyon tekniği (VPO-T) Mg ve Al buharlarının direkt olarak oksitlenmesi şeklindedir. Spinel tozu üretiminde son zamanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknikle homojen kompozisyona sahip, az aglomere içeren, benzer boyutta toz üretilir. Fakat VPO-T tekniği ile üretilen $MgAl_2O_4$ tozu henüz sinterlenebilmiş değildir [10].

1.2.3. $MgAl_2O_4$ 'ün üretimi

Ticari olarak yapay spinel dört farklı şekilde üretilir :

1. Elektrikle ergitilmiş spinel
2. Sinterlenmiş spinel klinker ⁷⁰
3. Sinterlenmiş magnezya-spinel klinker
4. Kalsine edilmiş spinel

Ergitme prosesinde, kalsine edilmiş Bayer Al_2O_3 ve MgO tozları stokiyometrik oranda karıştırılır ve elektrik ark fırınında 2200 °C'de ergitilir. Soğutmadan ve öğütmeden sonra yoğun spinel elde edilir.

Sinterlenmiş spinel klinker, ergitilmiş spinelden daha ekonomik bir hammadde olarak geliştirilmiştir. Birçok uygulamada ergitilmiş spinelin yerini alır. Al_2O_3 , MgO ve seçilen bağlayıcı (organik polimer veya inorganik) ezilir ve bir tüp değirmende karıştırılır. Şekillendirme ve kurutmadan sonra karışım 1600 °C'nin üzerinde döner fırında tamamen yoğunlaşınca kadar sinterlenir.

MgO-spinel klinker aynı prosedürle elde edilir, ancak serbest MgO bulunur (% 75-85). MgO-spinel 1600-1800 °C sıcaklıkta sinterleme ile üretilir ve yoğun ürün elde edilir. MgO-spinel refrakter, ark fırın tavanı uygulamalarında magnezya-krom refrakterlerle karşılaştırıldığında daha iyi yüksek sıcaklık mekanik özellikleri gösterir, ancak yüksek alümina içeren refrakterler kadar yüksek mukavemete sahip değildir. Yüksek yoğunluktaki spinel refrakter tuğla

⁷⁰ Klinker :

- 1) İçinde yapıldığı döner fırın veya şaft fırınından (düşey fırın) çıkan, öğütülmemiş haldeki suda sertleşen çimento.
- 2) Tam yanmış refrakter malzeme.
- 3) Genellikle geniş camlaşma aralığına sahip killerden oluşan, düşük su emme ve yüksek kırılma mukavemet değerlerine sahip tuğlalar.
- 4)

sıkıştırılmış tozların kalsinasyonu (1200-1300 °C’de 3 saat) ile üretilir ve sonra 1700 °C’de sinterlenir. Spinel oluşumunun miktarı kalsinasyon ile artar; bununla birlikte toz karışımı tamamen spinele dönüşmez. Sıcaklık, zaman ve bileşenlerin tane boyutuna bağlı olmak üzere tipik olarak % 10-15 α -Al₂O₃ ve % 5-10 MgO XRD’de tanımlanır [11].

1.3. Demir Cevherleri

Demir oksitlendiğinden tabiatta serbest olarak ender bulunurlar. Demir ve çelik sanayinde en fazla kullanılan Manyetit, Hematit, Limonit, Siderittir.

1.3.1. Manyetit (Magnetite): Fe₃O₄

Magnetik özelliği vardır. Siyah ve koyu esmer renktedir. Yağlı metal parlaklığında porselen üzerinde siyah çizgi bırakan gevrek yapılı kuvvetli manyetik özelliği gösteren bir mineraldir. Sertliği 5.5 ve yoğunluğu 4.9-5.2 arasındadır. Saf halde % 72 Fe ihtiva eder. Kübik sistemde kristaller verir. Yoğun HCl de yavaş, üfleçte güç ergir ve oksitleyici alevde manyetik hassasını kaybederek olijiste dönüşür. Ekseri ilmenit, olijist ve kromitle karıştırılabilir [12].

1.3.2. Hematit: (Hematite): Fe₂O₃

Hematit iki cins olarak tanınır. Birincisi Spekulant (Olijist) ve diğeri kırmızı hemattitir. Kırmızı hematit, kırmızı renkli, mat, porselen üzerinde kırmızı ve kahverengi bir renk bırakan bir mineraldir. Kırmızı renkli olduğu için kırmızı demir taşı da denir. Hematit filizlerinin fosforu ve kükürdü az olduğundan demir elde edilmesinde en çok tercih edilen filizlerden biridir. Sertliği muhtelif olup yoğunluğu 4.6-5.3 arasında değişir. Saf halde % 70 Fe ihtiva eder. Tabiatta kütle halinde, lifi, pullu, toprağımsı ve oolitik olarak bulunur. Spekülarit (Olijist), Demir siyahı rengine kuvvetli metal parlaklığında, porselen üzerinde kırmızı ve kırmızı kahverengi bir çizgi bırakan gevrek yapılı bir mineraldir. Sertliği 6.5 ve

yoğunluğu 5.2-5.3 arasındadır. HCl de yavaş yavaş erir, pullu cinsi demir mikası adını almaktadır [12].

1.3.3. Limonit

Limonit koyu kahverengiden açık sarıya kadar çeşitli renklerde, mat, porselen üzerinde kahverengi - sarı, kahverengi bir çizgi bırakan gevrek bir mineraldir. Sertliği 5-5.5 arasında olup yoğunluğu 3.8-4.3 arasındadır [12].

1.3.4. Siderit

Siderit, sarımsı beyaz ve bezelye rengine mat ve porselen üzerinde beyaz veya açık gri bir renk bırakan ve çok iyi dilinimi olan bir mineraldir. Sertliği 4-4.5 ve yoğunluğu 3.7-3.9 arasında olup saf halde % 48'e kadar Fe ihtiva eder. Toz halinde asitlerde erir [12].

1.4. Demir-Oksitlerin İndirgenme Termodinamiği

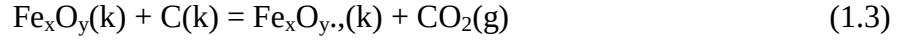
Döner fırında kömür kullanılarak gerçekleştirilen doğrudan indirgenmede, 570 °C üzerindeki sıcaklıklarda demir oksitlerin indirgenmesi işlemlerinde karbonmonoksitin etken olduğu bilinmektedir. Demiroksitlerin CO ile indirgenme tepkimesi Eşitlik 1.1'de verilmektedir.



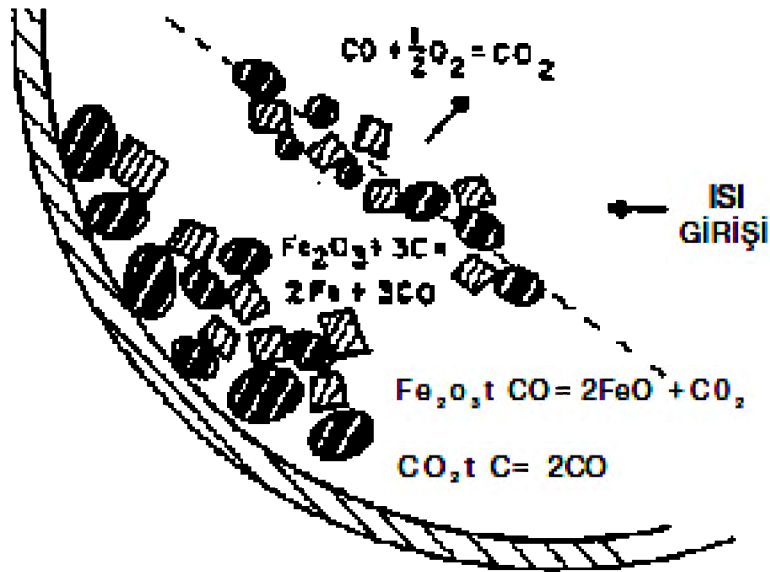
Bu tepkimeden de görüldüğü gibi katı demir-oksit CO gazı ile tepkimeye girerek metalik demir veya wüstit (FeO) gibi alt demir-oksitler ile CO₂ gazı oluşturur. Oluşan CO₂ gazı aşağıdaki Eşitlik 1.2'de verilen karbonun gazlaşması yada Boudouard tepkimesi olarak bilinen tepkime uyarınca katı karbon ile tepkimeye girerek yeniden CO gazı oluşturur [13-15].



Sonuç olarak her iki tepkime toplandığında Eşitlik 1.3'de verilen tepkimenin toplam tepkime olacaktır.



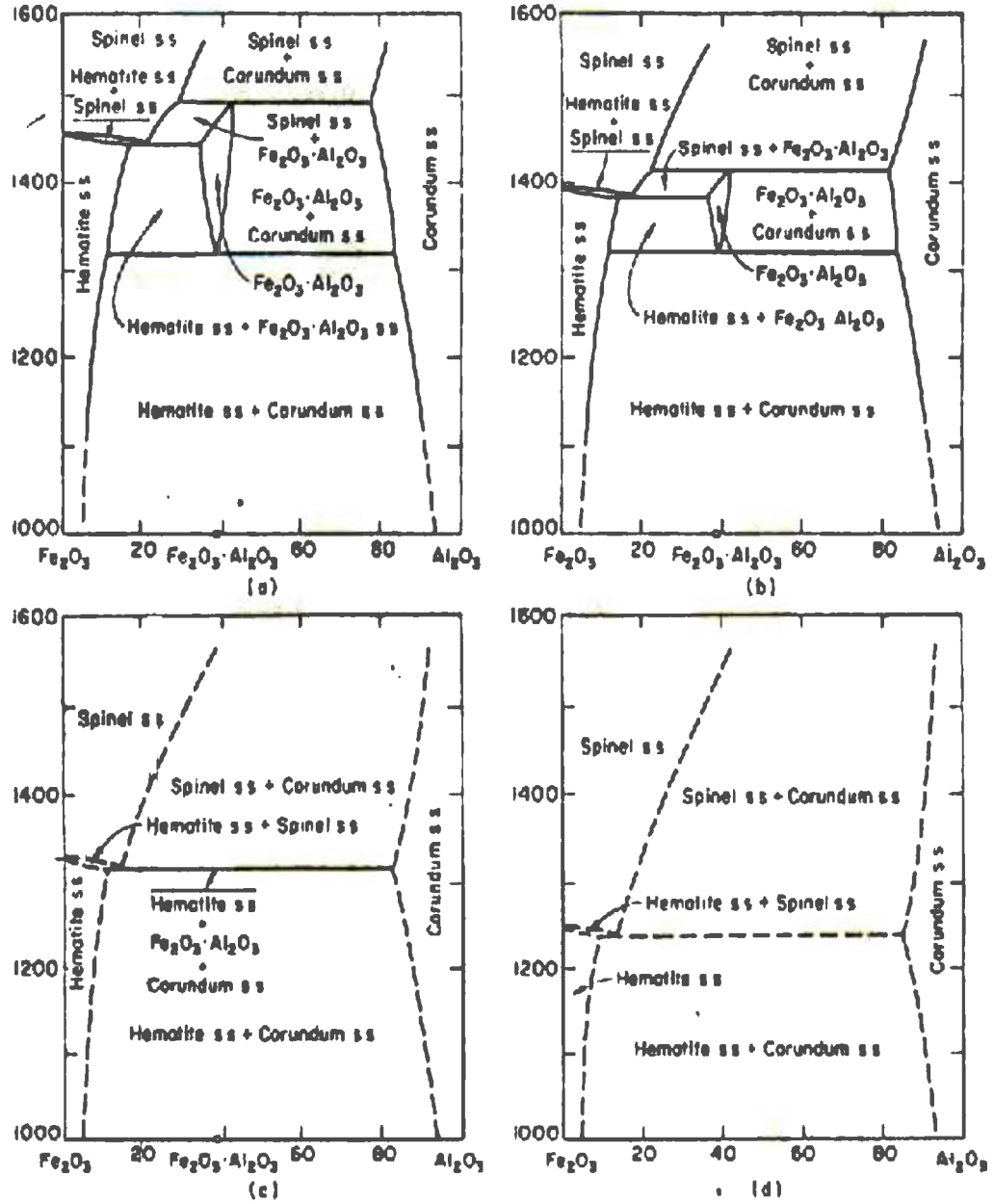
Döner fırın içerisinde indirgenme ve proses için gerekli olan ısının üretilmesi eş zamanlı olarak gerçekleşir. Döner fırın prosesinde karbon ile indirgenme şematik olarak Şekil 1.5'de gösterilmektedir. Şekil 1.5'de görüldüğü gibi döner fırına kömür ile demir-oksitler beraber yüklendikten sonra yukarıdaki tepkimeler ve fırının ısı gereksinimi katı yataktan çıkan CO gazının bir kısmının hava ile yanmasıyla sağlanır. Fırının ilave ısı ihtiyacı kömürün veya diğer uygun hidrokarbon yakıtlarının (fuel-oil gibi), fırının çıkış ucunda yakılması veya fırına fazladan kömür yüklenmesiyle sağlanır [13].



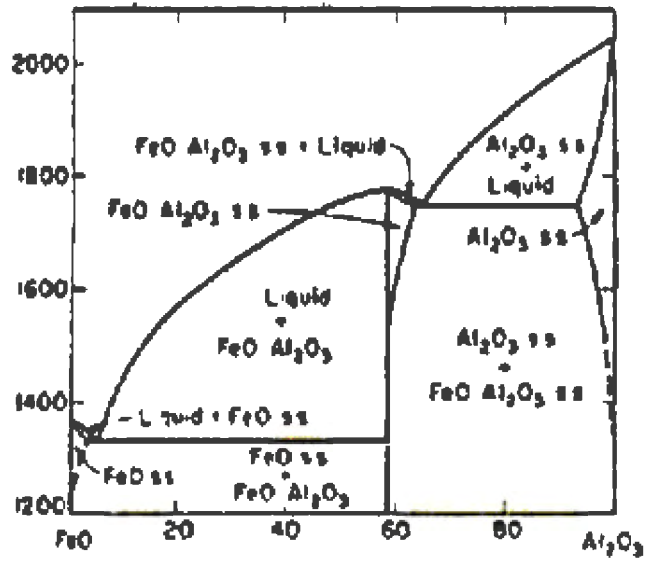
Şekil 1.5. Döner fırın prosesinde karbon ile indirgenme

1.5. Hersinit Oluşumu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Genel olarak ticari anlamda hersinit üretimi; oksitlerin, yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürede (16 saat gibi), oldukça düşük oksijen basıncı altında/kontrollü atmosferde katı hal reaksiyonu ile gerçekleştirilir [16].

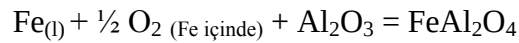


Şekil 1.6. O_2 kısmi basıncı sırasıyla a) 1, b) 0.2, c) 0.03, d) 0.03 altı olmak üzere Fe_2O_3 - Al_2O_3 faz diyagramları



Şekil 1.7. FeO-Al₂O₃ faz diyagramı

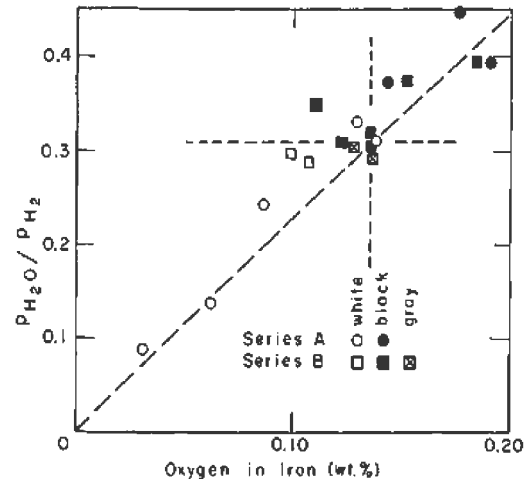
a) Pıllay, D'entremont ve Chipman'ın yapmış olduğu çalışmada; 1700 °C'de kontrollü su buharı/H₂ atmosferinde, bir alümina pota içerisinde farklı oksijen içeriğine sahip demir eriyiği konulmuş ve belirli bir oksijen konsantrasyonunun üzerinde, alümina potanın siyahlaştığı ve ayrıca pota-cüruf temas bölgelerinin dışında kalan kısımların ise beyaz olduğu gözlenmiştir. XRD analizi sonucunda siyahlaşan bölgelerin hersinit fazına ait olduğu belirlenmiştir [17]. Hersinit spineli, demiroksit içeren metalurjik cüruf ile yüksek alümina refrakterlerin temas bölgelerinde meydana gelmektedir [17].



$$\Delta G = -3490 \text{ cal.}$$

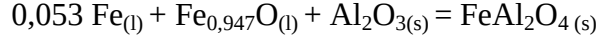
Hersinit oluşumu için gerekli serbest enerji değeri, korundum-hersinit-sıvı metal-gaz dörtlü faz dengesindeki çözünen oksijenin aktivitesi değerinden hesaplanmıştır.

P_{H_2O}/P_{H_2}	Oxygen (wt. %)	Crucible
Series A		
0.448	0.176	Black
.243	.086	White
.138	.062	White
.331	.129	White
.393	.194	Black
.373	.143	Black
.310	.138	White
.077	.031	White
Series B		
0.395	0.184	Black
.375	.152	Black
.350	.110	Black
.320	.135	Black
.311	.122	Black
.288	.107	White
.298	.098	White
.304	.128	Gray
.306	.136	Black
.292	.137	Gray



Şekil 1.8. 1700 °C’de, sıvı demir içeren alümina potadaki değişimler [17]

b) Venkatadri yapmış olduğu çalışmada, argon atmosferinde magnezya potası içerisinde, FeO içeren kireç/alümina cürufu ile Fe kullanarak 1550 °C’de $FeAl_2O_4$ oluşumu ve oluşum için gerekli olan serbest enerji değerini belirlemeye çalışmıştır [18].



$$G_{Fe} = -25005 \text{ cal/g*atom}$$

$$G_{FeO} = -2109861 \text{ cal/g*atom}$$

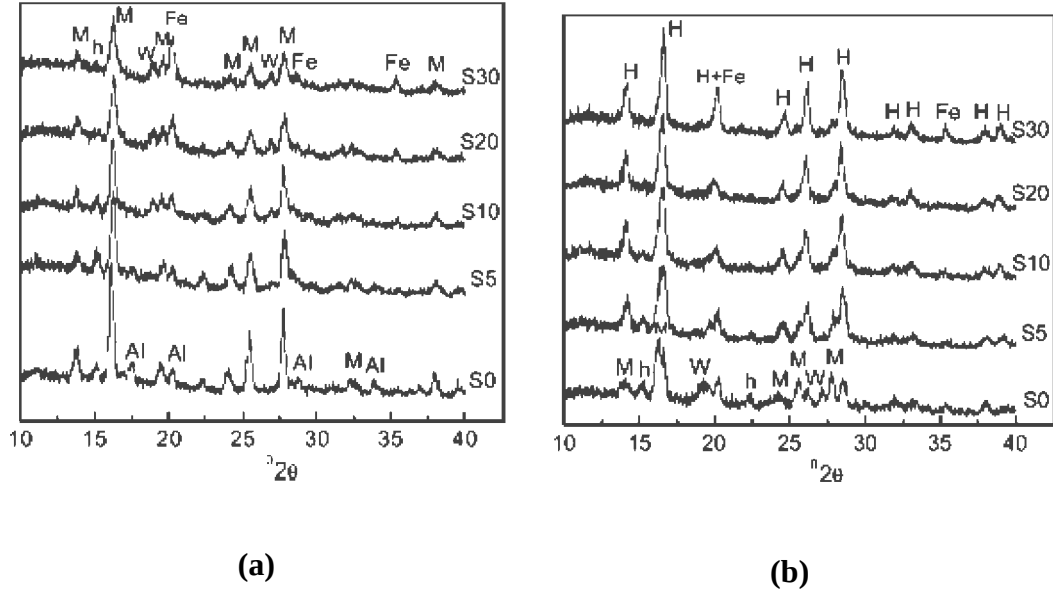
$$G_{Al_2O_3} = -463341 \text{ cal/g*atom}$$

$$\Delta G = -7644 \text{ cal.}$$

c) McLean ve Ward, Helyum atmosferinde sıvı Fe ile alümina etkileşimi ile hersinit oluşumu üzerine yaptıkları çalışmada, 1550-1700 °C arasında sıvı demir içerisindeki oksijen miktarını ölçmüşlerdir. Demir içerisindeki silikon, titanyum gibi safsızlıkların, hersinit ile dengeye ulaşan oksijeni önemli derecede engellediğini belirtmişlerdir. Muhtemelen daha düşük tespit edilen oksijen miktarı ve daha yüksek K değeri sebebi ile daha negatif bir serbest enerji değeri tespit edilmiştir (-5256 cal) [19].

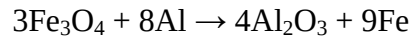
d) Botta, Aglietti, Lopez, magnetik uygulamalar açısından hersinitin mekanokimyasak sentezi üzerine bir çalışma yapmışlardır. % 99.9 saflıkta metalik

Al ve ≥ 97.5 Fe₂O₃ içeren demir cevheri kullanılmıştır. Al:Fe₂O₃ mol oranı 2.67:1 olacak şekilde tartım yapılmış ve karıştırılmıştır. Argon atmosferinde aktive edilmiştir [16].



Şekil 1.9. Argon atmosferinde ısıtıl işlem uygulanan malzemelerin XRD sonuçları a) 750 °C, b) 1200 °C. M: Magnetit, h: Hematit, W: Wüstit, H: Hersinit

750 °C’de malzemelerde muhtemelen oksijenin kısmı basıncı bulk malzemedan daha yüksek olduğu için hematit fazının oluştuğu gözlenmiştir. Aktivasyon süresinin artması ile hematit fazının da azaldığı görülmüştür. Ayrıca, aktivasyon süresi ile birlikte arttığı belirlenen wüstit fazı (FeO) ve metalik Fe belirlenmiştir. Bu durum, bu sıcaklıklarda Al metalinin oksitlendiği ve oldukça ekzotermik olan aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşmesi ile açıklanmıştır [16].



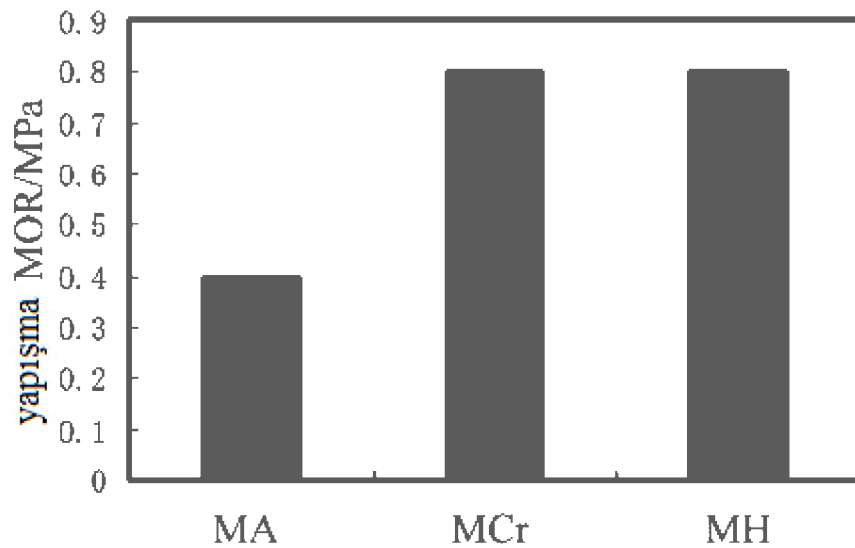
1200 °C’deki XRD sonucuna göre, yukarıdaki ekzotermik reaksiyon sonucu demir, fırın içindeki oksijen tarafından oksitlenmiş; magnetit ile Al ve/veya kristal olmayan Al₂O₃ birleşerek hersinit oluşturmuş; hematit fazı da azalarak sitemden kaybolmuştur. Metalik Fe’in kalması durumu ise, oluşan Fe miktarının çok olduğu ve tamamının oksitlenmediğini göstermiştir [16].

1.6. Magnezya-Hersinit Tuğlaların Özellikleri

Çimento teknolojisinin gelişimi ve çevre korumasının öneminin artması ile, çimento döner fırınlarının sinterleme bölgelerinde kullanılan magnezya-krom tuğlalarının yerini kromsuz tuğlaların almıştır. Bu anlamda yapılan araştırma çalışmaları genel olarak, magnezya-spinel ($\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$), dolomit ve magnezya-zirkonya tuğlalarının geliştirilmesi üzerinedir. Ancak performansları ve maliyetleri bakımından bu tuğlaların uygulamaları kısıtlanmaktadır. Yeni araştırmalar göstermiştir ki, magnezya-hersinit tuğlaları kaplanabilirlik ve esneklik özellikleri bakımından üstün performans göstermektedir [20].

Liu Huilin'in yaptığı çalışmada, sinterleme bölgesinde kullanılan magnezya-krom (MCr) tuğlalar ile geçiş bölgesinde kullanılan magnezya-spinel (MA) tuğlalar seçilmiş ve bunların magnezya-hersinit (MH) tuğlası ile özellikleri karşılaştırılmıştır. Yüksek saflıkta sinter-manyezit ile ergitilmiş hersinit kullanılarak üretim yapılmış, refrakter 1600 °C'de sinterlenmiştir [20].

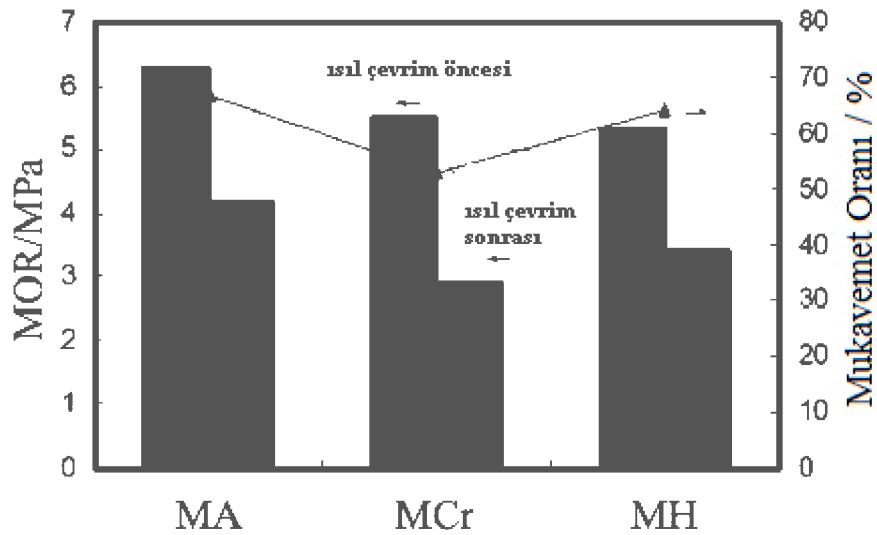
Kaplanabilirlik testi, malzemelerin kopma/kırılma (rupture) mukavemetinin ölçülmesi metodudur. Öncelikle, aynı malzemeden iki parça arasına çimento klinkeri ve katkı malzemeleri ile yapılan kaplama (coating) malzemesi sürülmüştür. Daha sonra dik konumda fırına konulara 1500 °C'de 3 saat boyunca pişirilmiştir. Son olarak da, malzemelerin kaplanabilirliğinin göstergesi olarak kopma mukavemetleri test edilmiştir.



Şekil 1.10. MA, MCr ve MH malzemelerinin kopma mukavemetleri [20]

Yapılan bu test sonucunda Magnezya-kromit ve magnezya-hersinit tuğlaların benzer kaplanabilirlik özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca magnezya-hersinit tuğlaları magnezya-spinel tuğlalardan daha iyi kaplanabilirlik özelliğine sahiptir. Fe_2O_3 'ün MgO 'in tane sınırlarında mevcut olan ve sıvı fazın katılaştığı bölgelerde tercihli olarak dağılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Fe_2O_3 ve Al_2O_3 'ün, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sistem bileşeni olarak yer alması, C_4AF ve C_2F gibi, çimento malzemesinin kaplanabilirliğini arttırmıştır. Reaksiyon bölgesinde Fe_2O_3 'ün difüzyonu sebebi ile kaplamanın kararlılığı da artarak daha iyi kaplama elde edilmiştir [20].

1000 °C'de yapılan ısı şok testi sonucunda ise, magnezya-hersinit tuğlalarının magnezya-spinel tuğlalara yakın ve magnezya-kromit tuğlalardan daha iyi dayanım gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Spinel ve/veya hersinit malzemenin ısı genleşme katsayısı periklas fazından farklıdır. Isı genleşme katsayıları arasındaki bu uyumsuzluk sebebi ile, magnezya-spinel ve magnezya-hersinit tuğlalarında periklas fazı ile spinel veya hersinit arasında mikroçatlaklar oluşmaktadır. Bu mikroçatlaklar ısı şok sonucu oluşan ısı gerilmeleri absorbe ederek tuğlaların ısı şoka daha fazla dayanmalarını sağlamıştır [20].



Şekil 1.11. MA, MCr ve MH malzemelerinin ısı şok dayanımları [20]

Çimento klinkerine dayanım testi için ise, $65 \times 65 \times 65 \text{ mm}^3$ ebatlarında hazırlanan malzemelere 25 mm genişliğinde 30 mm derinliğinde delikler açılmış ve içerisine çimento klinkeri/cürufu konularak 1500 °C'de korozyon testleri

yapılmıştır. Bu test sonucunda, magnezya-krom tuğlanın cürüftan ciddi şekilde etkilendiği ancak magnezya-spinel ve magnezya-hersinit tuğlaların daha yüksek korozyon dayanımı gösterdiği belirtilmiştir [20].



Şekil 1.12. MA, MCr ve MH malzemelerinin korozyon dayanımları [20]

400 °C, 700 °C, 1000 °C ve 1200 °C’de gerçekleştirilen ısı iletkenlik test sonuçlarına göre ise, magnezya-hersinit tuğlaları magnezya-krom tuğlalarına yakın ve magnezya-spinel tuğlalarından daha düşük ısı iletkenlik göstermiştir [20].

Çizelge 1.1. MA (Magnezya-spinel), MCr (Magnezya-krom) ve MH (magnezya-hersinit) malzemelerinin ısı iletkenlikleri

Isıl iletkenlik / $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	400 °C	700 °C	1000 °C	1200 °C
MA	5.27	4.36	4.13	3.94
MCr	4.28	4.06	3.81	3.27
MH	4.46	4.10	3.62	3.28

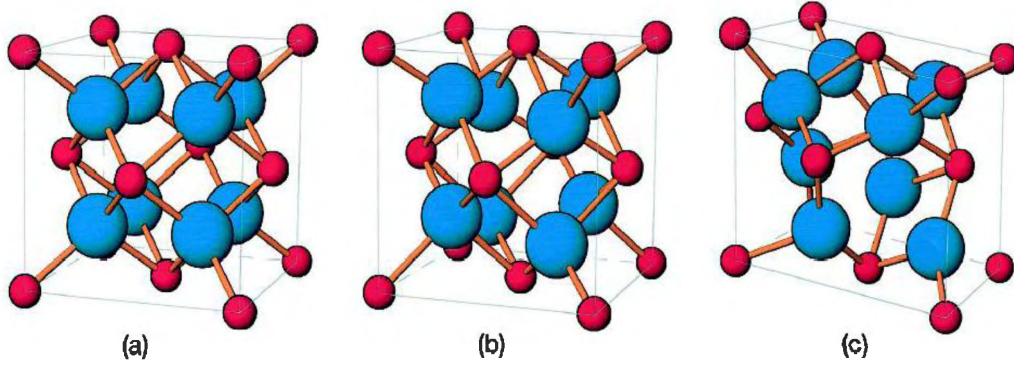
1.7. Zirkon

Zirkon, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 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 [21].

ZrSiO_4 veya $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 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 ergiyik metal nüfuzuna karşı yüksek direnç gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenle metalürji sanayi ve çeşitli seramik endüstrilerinde diğer refrakterlere göre daha fazla tercih edilmektedir [22].

1.8. Zirkonya (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) $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kullanılabilir. Kararlaştırıcı bileşenin tipine bağlı olarak, stabilize ZrO_2 'nin ergime sıcaklığı saf ZrO_2 'dan düşüktür [22]. Zirkonyanın bilinen 3 tane polimorfu bulunur (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Zirkonya'nın sahip olduğu polimorfların şematik gösterimi, (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik

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 300Å° luk kritik kristal boyutunun üzerinde tetragonal faz kararsızdır. 300Å° kritik kristal boyutunda monoklinik ve tetragonal fazlar birlikte bulunuyorsa, bunların serbest enerjileri de eşit olmalıdır.

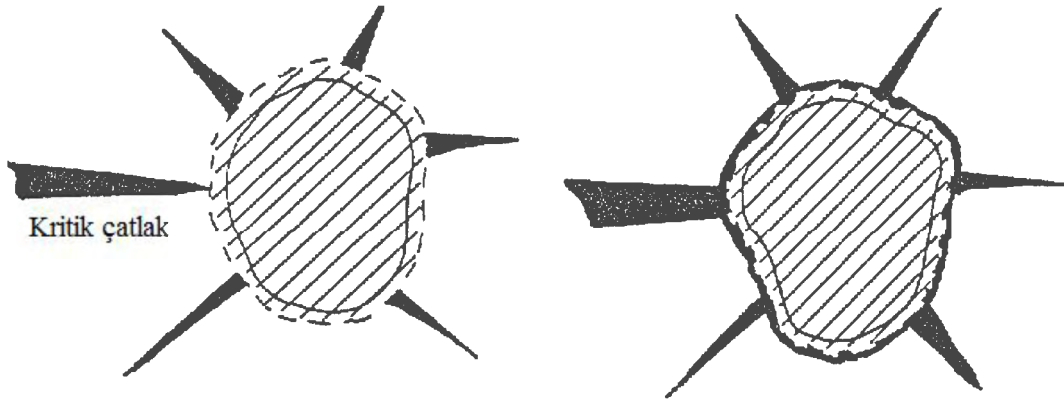
1.8.1. ZrO_2 toklaştırma

Son 20 yılda zirkonya malzeme içindeki monoklinik faz miktarının kontrol edilmesi ile tokluk ve mukavemet oldukça geliştirilmiştir. Dönüşüm toklaştırma zirkonyanın zorlu şartlarda kullanılmasını sağlamıştır. Bununla birlikte dönüşüm toklaştırma yüksek sıcaklıklarda etkili değildir ve ısı 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) [23].

Zirkonyanın tetragonalinden 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 ısı 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 [24]. 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 'in 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. Tetragonal-monoklinik dönüşümü sonucu mekanik özelliklerin iyileşmesi 2 farklı mekanizma sonucu gerçekleşmektedir.

1.8.1.1. Mikroçatlak

ZrO_2 partikülleri seramik matris içine dağıtılır. Dönüşüm sıcaklığındaki soğutma ile ZrO_2 partiküllerinde meydana gelen % 3-5 hacim değişimi çatlak oluşturur (Şekil 1.14).



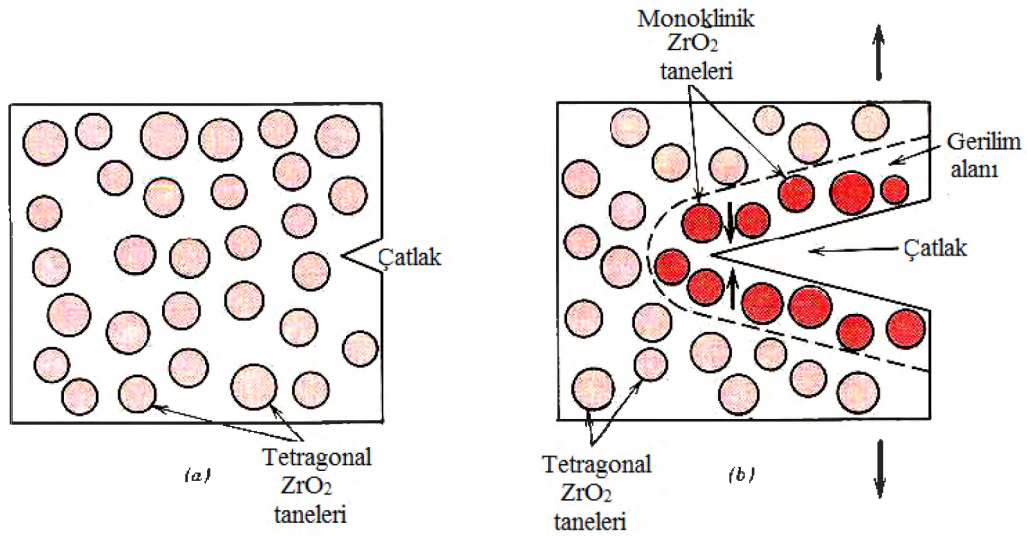
Şekil 1.14. 900-1100 °C aralığında meydana gelen t-m dönüşümüyle % 3-5 hacim genişlemesi sonucunda zirkonya partiküllerinin çevresinde mikro-çatlakların oluşumu

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. Kırılma tokluğu maksimuma ulaştıktan sonra daha fazla ZrO_2 ilavesi ile mikroçatlaklar birbiriyle etkileşerek mukavemette düşüşe neden olmaktadır.

1.8.1.2. Gerilim uygulamalı dönüşüm toklaştırma

ZrO_2 'nin 1200 °C'nin üzerinden oda sıcaklığına soğutulması ile tetragonal-monoklinik dönüşümü gerçekleşir. Bununla birlikte ZrO_2 iyi dağıtılsa veya matris faz tarafından bir baskı uygulanırsa, ZrO_2 partikülleri yarı kararlı tetragonal fazda bulunabilir. Yarı kararlı partiküller, üretim başlangıcında ikincil faz olarak ilave edilebileceği gibi, ısıtılma sonrasında da üretilebilirler.

Toklaştırma mekanizması ise yarı kararlı tetragonal partiküllerin gerilim ile monoklinik faza dönüşümüne dayanmaktadır (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Çatlak ucundaki gerilim alanının neden olduğu tetragonal-monoklinik dönüşümü

Çatlağın 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 çatlağın çevresinde olduğu için çatlak ilerlemesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur ve böylece tokluk ve mukavemet artar. Dönüşüm toklaşması için ZrO_2 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 [23].

1.9. MgO esaslı refrakterler içindeki ilavelerin tipi ve etkileri (CaO , SiO_2 ve Fe_2O_3)

CaO miktarı, magnezya spinel tuğla içinde pişirme sırasında kaplamada kırılma ve yıkılmalara neden olan düşük ergime noktalı kalsiyum alüminatların oluşumunu engellemek için düşük tutulmalıdır. Dikkatli ayarlanmış CaO

sinterleme bölgesinde bir koruyucu tabaka oluşturur. Mikroyapıda büyük miktarda silikat, çatlak yayılma yolu gibi davranan, birbirine bağlanmış silikat ağı oluşturur ve cüruf akışına karşı dayanımı azaltır. Optimum CaO/SiO_2 oranı değerleri ve nedenleri Çizelge 1.2’de verilmiştir [25, 26].

Tuğlaların performansı için redükleyici/oksitleyici atmosfer özellikle akaryakıt (mazot) ile yanan fırınlarda Çizelge 1.2’de görülen reaksiyonlardan dolayı önemlidir. Bu reaksiyonlar hacim değişikliklerine ve pişmemiş tanelerin neden olduğu redükleyici atmosferde tuğlaların parçalanmasına neden olur. Bu durum tuğlaları ciddi şekilde etkiler ve erken aşınmaya neden olabilir. Çimento endüstrisinde kullanılan bir magnezya–spinel tuğla çok az miktarda Fe_2O_3 içerebilir (tercihen % 1’in altında) [27]. Döner çimento fırınının geçiş ve soğutma bölgelerindeki kullanım süresi, diğer temel tuğlalarla karşılaştırıldığında daha uzundur. Magnezya–spinel tuğlanın bu tipi çimento fırınlarının sinterleme bölgesinin üst kısımlarında kullanılır.

Çizelge 1.2. Bazik magnezya–spinel tuğlaların kompozisyonları ve CaO/SiO_2 oranının değişimi ile oluşan etkiler [28].

$\text{CaO} / \text{SiO}_2$ (C/S) oranı (ağ. %)	Etkileri	
$\text{C/S} \gg 1.87$ $\text{CaO}_{\text{serbest}} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{kalsiyum alüminatlar}$ $\text{CaO}_{\text{serbest}} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$	Refrakterliğin azalması, aşınma, infiltrasyon	
$\text{C/S} = 1.87$	Yüksek refrakter bileşiklerinin oluşumu; bazı reaksiyonları	Şayet $\text{S(C+S)} > 1.25$ ise tuğladaki C / S oranı $\sim 1.7 - 2.2$
$\text{C/S} \ll 1.87$ $2 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow 2 (\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$	Refrakterliğin azalması	

Bağlanmış yapıda MgO-FeO 'dan $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 'e faz değişimi yüksek sıcaklıkta cüruf akışına karşı direncin gelişimini kötü yönde etkileyebilir. İndirgeyici atmosferde, korozif etkilerinin azalması nedeni ile alkali tuzlarının bozunumu hızlanır. MgO ve FeO oksitlendiğinde FeO miktarına bağlı olarak %8–23 hacimsel genleşme olur. Fe_2O_3 'ün MgAl_2O_4 içinde çözünmesi, latiste hatalara yol açan katyon yüklerinin oluşumuna yol açar. Ferrit oluşumu sırasında reaksiyon oranı sıcaklığa, yoğunluğa ve kısmi oksijen basıncına (azalması konsantrasyon değişkenlerinin artmasına neden olur) bağlıdır. Nihai ürünlerdeki demir içeriği başlangıç tozunun homojenliğine bağlıdır. Demir iyonlarının bir kısmının azalması, oksijen kaybına da neden olur [29-32]. Diğer taraftan, magnezya–spinel tuğlaların kaplama kararlılığı ve korozyon dayanımı ~ %1 saf demiroksit ilavesi ile arttırılır. Ayrıca tuğlalar $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ oluşumu ile birlikte bağlanmada önemli gelişmeler gösterir. Ferrikoksitin diğer bir fonksiyonu da alüminanın magnezya içine difüzyonunu arttırmasıdır. Bundan dolayı Fe_2O_3 ilave edilmiş direk bağlı magnezya–spinel tuğla geliştirilmiştir ve artan demir oksit miktarı ile magnezya–krom tuğlalardan daha yüksek korozyon dayanımı gösterir [33, 34].

1.10. Çimento Döner Fırınları

Spinel, magnezya bakımından zengin tuğlalarda bir ilave malzeme olarak kullanılır (örneğin çimento fırını kaplamasında). Magnezyaca zengin spinel tuğlalar, çimento fırınında soğutma bölgesinde ve sinterleme bölgesinin üst kısmında kullanılırlar [35, 36]. Buna ilave olarak, spinel taneleri MgO 'nun ısıl şok direncini arttırmak için MgO 'ya çeşitli oranlarda ilave edilir. Magnezya–spinel malzemeler, alışılmış magnezya krom gibi diğer temel tuğlalardan daha uzun kullanım süresine (2-3 kat) sahiptir [37]. Isıl şok, özellikle sıcaklığın hızlı ve büyük oranda değiştiği fırın ısıtma ve soğutma periyotları sırasında etkilidir ve önemli ısıl gerilmelere neden olur. Refrakterin kullanımı sırasında daha sonraki yeniden ısıtmada çatlakların geçici olarak iyileştirilmesi sağlanabilir [26].

Magnezyum–alüminat spinelin stokiyometrik tipi de benzer olarak çimento fırın kaplamasında kullanılır [38]. Alüminaca bakımından zengin spinelin cüruf

etkisine dayanımını arttırmak için alümina kökenli dökülebilir refrakterlerde kullanımı çalışılmaktadır; ağ. %85-90 Al_2O_3 optimum olarak önerilmektedir. Yüksek alümina içeriği spinel bağlanmayı ve mukavemeti artırır ve artan spinel bağlanması sıcaklık değişimine karşı direncin daha iyi olmasına neden olur [39]. Alümina bakımından zengin magnezya spinel, çelik ve alüminyum üretiminde, petrokimyasal uygulamalarda ve cam ergitme fırınlarında da kullanılır [35].

Diğer spinellerle (örneğin magnezya-krom) karşılaştırıldığında $MgAl_2O_4$ kullanımının en büyük nedeni, $MgAl_2O_4$ 'ün ısı ve şok alkali etkilerine dayanımının daha iyi olmasıdır. $MgAl_2O_4$ kullanılmasının ikinci önemli nedeni krom oksit içeren refrakterlerin kullanılmasından kaçınılmasıdır. Çözünmeyen üç değerlikli kromun, artık magnezit krom refrakterlerden sızan altı değerlikli, çözünebilir durumuna dönüşmesi çevresel bir tehlikeye neden olur. Krom madeni alkalilerle reaksiyona girdiğinde Cr^{6+} iyonu içeren potasyum kromat veya potasyum dikromat oluşturur bu da tuğlalarda parçalanmaya neden olur [40]. Altı değerlikli krom, refrakterlerden çimento klinkeri içine difüze olur ve çimentonun işlenmesi boyunca zehirli reaksiyon riskini artırır. Magnezyum alüminat spineller bu nedenle magnezya-spinel ve alümina-spinel refrakterlerin alternatif ikinci fazı olarak, geniş bir kompozisyon aralığında ve çok sayıda uygulamalar için farklı tiplerde kullanılmaktadır [41, 42].

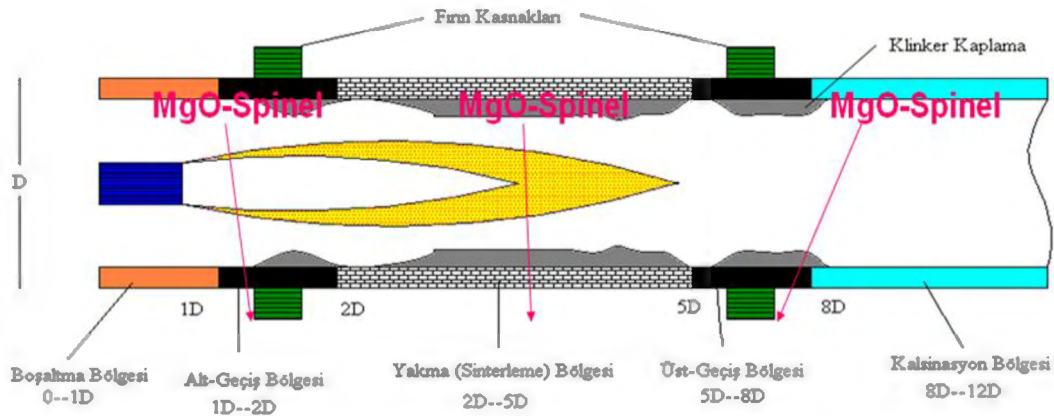
Çimento fırınında, düşük viskoziteli klinker magnezya krom spinel ile reaksiyona girebilir ve relatif olarak daha düşük ergime noktasına sahip bileşik oluşturabilir [özellikle montisellit ($CaO.MgO.SiO_2$)]. Montisellit bölgesinde 1360 ve 1490 °C'de ötektik noktaları vardır. Bu nedenle spinel içeriğinde minimum oranı korumak ve gerekli olduğunda optimum miktarı kullanmak gerekir. Refrakterlerin geniş oranda kullanılan bir tipi de mikron boyutunda magnezit spinel bağlı iri tane boyutuna sahip manyezitten oluşan malzemedir [43-46].

Magnezya alümina spinel tuğlalar, magnezit sinteri ile sentetik magnezya alümina spinel sinterinin farklı kombinasyonları ile üretilmiş üstün termo-mekanik (ısı ve şok, yapısal kararlılık ve elastisite) özelliklere sahip tuğlalar grubudur [47, 48]. Çimento döner fırınları üst geçiş bölgelerinde özellikle alkali bileşiklerinin fazla olduğu fırın ortamında magnezya alümina spinel tuğlalar üstün performans göstermektedir [47, 48].

Çimento fırınlarında magnezya spinel tuğla kullanılması ana avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir [47-53]:

- Magnezya spinel tuğlaların düşük ısı genleşme katsayıları
- Termomekaniksel gerilmelere yüksek dayanım
- Yağ ve kül artıklarına kimyasal dayanım
- Fırın atmosferinin değişmesine ve korozyona yüksek dayanım
- Kullanım sırasında sıcak yüzeyin yapısının değişmesine neden olan ikinci oksitin miktarının düşük olması
- Kromitin azaltılmasıyla kullanım sırasında alkali saldırılarından daha az etkilenen tuğla yapımını sağlaması
- Artık malzemelerden sızan zehirli Cr^{6+} iyonları olmaması
- Metal katyonlarının dönüşümünden kaynaklanan renk değişimi problemi olmadan beyaz çimento üretilebilmesi.

Şekil 1.16'da görüldüğü gibi, çimento döner fırınları 5 bölgeye ayrılmaktadır [54]:



Şekil 1.16. Çimento döner fırınlarında kullanılan çeşitli refrakterler ve çevresel özellikleri

Kalsinasyon bölgesinde sıcaklık aralığı 800-1000 °C olup, uçucuların ve alkali tuzların korozyon etkileri kendilerini açıkça göstermektedir. Bu bölgede yüksek alümina tuğlanın düşük ısı transfer özelliğinden yararlanır. Ayrıca yarı iletken tuğlalar da mekanik özelliklerine bağlı olarak bu bölgede astar olarak kullanılır. Üst geçiş bölgesi kimyasal saldırı, mekanik gerilmeler ve ısı şok ile karakterize edilir. Kimyasal saldırı, klinker ergimesi içindeki silika ile refrakter

arasındaki reaksiyon sonucu oluşur, ayrıca fırın atmosferindeki uçucu bileşenler ile alkali sülfat birbirine tesir etmektedir. Kararlı olmayan klinker kaplama refrakter astarın ufalanmasına yol açar. Magnezya-krom, magnezya-spinel, yüksek alüminalı tuğlalar bu bölgelerde kullanılmaktadır. Sinterleme bölgesi yüksek sıcaklık (1500-1800 °C) korozyonu ve refrakter astarın üzerinde aşırı aşınma ile karakterize edilir. Bu bölge için, magnezya-spinel, magnezya-krom tuğlalar ve dolomit esaslı tuğlalar kullanılır. Çimento döner fırınlarının yanma bölgeleri, bazik tuğlalar ile kaplanır. Bu bölgede sıcaklık en yüksek olmasına rağmen, ısıl değişkenlik aşırı değildir ve bu bölgede astar amaçlı kullanılan refrakterler aynı derecede ısıl şoka maruz kalmazlar. Dolomit esaslı refrakterler, bu bölgede baskın olarak kullanılan tuğla türüdür. Bu tuğlalar klinker kaplamayı korur ve yüksek refrakterlik derecesine sahiptirler. Daha az sıklıkta magnezya-spinel ve magnezya-krom tuğlalar kullanılır. Soğuma (alt geçiş bölgesi) bölgesi MgO-spinel tuğlaların aşınma ve ufalanma dayanımına bağlıdır. Geçiş bölgesinde kaplama daha ince ve daha az kararlıdır. Bu bölgede ısıl farklılık diğer bölgelere göre daha fazladır. Bu durum aşırı ısıl şok zararına neden olur ve bu bölgelerde magnezya-spinel, magnezya-krom tuğlalar ve MgO-dolomit tuğlalar kullanılır. Kaplama kaybının, çimento döner fırınlarının geçiş bölgesinde sıklıkla olduğu göz önüne alınmalıdır. Kaplama kaybı olduğu zaman refrakter malzeme çok ani sıcaklık yükselmesine maruz kalır bu durum refrakter astarın zarar görmesine yol açar. Boşaltma bölgesinde ise yüksek sıcaklık ve aşırı aşınma gözlenir. Bu bölgede yüksek alümina içerikli tuğlalar kullanılmaktadır [55, 56].

Kullanılan yakıttan dolayı alkali birikimi ve redükleyici atmosfer, ön kalsine edilen bölgeden gelen yanmamış karbondan kaynaklanır. Alkali mineralleri, yüksek sıcaklık bölgesinde gaz haline geçer ve gaz bulutu ile döner fırının sonuna taşınarak beslenir, burada yoğunlaşır ve beslemeye geri döner. Çimento fırınındaki bu çevrim, alkaliler üzerinde yoğun etkiye sahiptir. Alkali tuzlarının önemli konsantrasyonları, tuğla porlarına çöker. Bazik tuğla içinde krom bulunuyorsa, alkali kromatların oluşması mümkündür. Magnezit-krom tuğlanın alkali saldırısı, bağları bozar ve mukavemeti azaltır. Katı yakıt kullanılan ve yağ yakılan çimento fırınlarında MgO-spinel tuğlaların kullanılması daha iyidir.

MgO–spinel tuğlaların sinterleme bölgesinde de kullanılacağı göz önüne alınmalıdır [55].

Çimento döner fırınlarında, hammadde ve yakıttan gelen alkali bileşikleri fırının üst geçiş bölgesine ulaştığında sıcaklığa bağlı olarak buhar haline geçerler. Buhar halindeki alkali bileşikleri, tuğla gözeneklerinden sızarak tuğla bünyesinde soğuk bölgelere doğru ilerler. Kalsiyum silikatların da yardımı ile hem kendi aralarında hem de tuğla bileşenleri ile reaksiyon yaparak tuğla gözeneklerine yerleşirler. Bunun sonucunda bakiye alkali bileşikleri tuğla bünyesinde ilerlemeye devam ederek yoğunlaşırlar ve uygun sıcaklıkları bulduklarında kristalleşirler. Bundan dolayı tuğlanın bağ yapısı bozularak; ısı şok direnci, yapısal kararlılığı ve elastisite özellikleri değişir. Bu etkileşim değişik çimento fabrikalarında ve aynı fabrikanın fırınlarında da farklı olabilir.

Çimento döner fırınları üst geçiş bölgelerinde kullanılacak tuğlalarda aşağıdaki temel özelliklerin bulunması gereklidir:

- Fırın atmosferindeki redoks şartlarına direnç
- Alkali sıvılarının sızmalarına karşı optimum gözeneklilik ve optimum elastik modül
- Yeterli ısı şok direnci
- Yüksek refrakterlik
- Yapısal kararlılık
- Alkali bileşiklerine karşı direnç

Magnezya alüminat tuğlalar, dengeli alkali ortama sahip fırınlarda alkali bileşiklerinden önemli ölçüde etkilenmezler. Ancak, bünyesine sızan alkali bileşiklerin niteliği ve miktarına bağlı olarak kısmen veya önemli ölçüde etkilenirler. Fırın şartlarında ortaya çıkacak ısı ve/veya mekanik değişimlerin şiddetine bağlı olarak bu etkileşim sırasında termo-mekanik özellikleri değişen tuğlalarda aşınmalar görülmektedir.

1.10.1. Çimento Döner Fırınlarında Problemler

Servis durumları, refrakterlerin seçimi ve yerleştirilmesi, hammaddelerin kalitesi refrakterlerin yaşam süresini arttırmada önemli parametreleridir. Çimento

döner fırınlarda problemler üç bölüme ayrılır: 1) ısı, 2) mekaniksel, 3) kimyasal aşınmalar [47, 57-59].

1. ısı şok, aşırı ısı yük, silikatların filtrasyonu ve silikatların taşınması.
2. ısı genleşme, gerilme çatlakları, yer değiştirmeler, fırın kabuğunda deformasyon, olukların oluşması.
3. alkali tuzlarının filtrasyonu, redoks etkileri, hidratasyon çatlakları, krom cevherinin korozyonu.

Döner fırınlarda, refrakter astarın fonksiyon, ısıl gerilmelere ve çimento klinkerlerin aşındırıcı etkilerine katlanmaktır. Ani ısıtma ve soğutma sırasında sıcaklık değişimi oluşur ve bu ısıl gerilmeleri artırır. Isıtma boyunca astar maksimum çekme gerilmelerini azaltır, ve astarın soğuması esnasında sıcak yüzeyde merkezden daha hızlı büzülme gözlenir. Maksimum çekme gerilmesi soğutulan yüzeyde oluşur. Soğuma ile oluşan çatlaklar, ısıtma ile oluşandan daha karardır. Çatlağın başlaması için yüksek sıcaklık farkı gerekse de çatlağın ilerlemesi daha anidir [60].

Düşük sıcaklıklarda, gerilmeler sıcak yüzeye yakın yerlerde oluşur. Maksimum gerilme, sıcak yüzey sıcaklığı arttıkça, tuğlanın içine doğru transfer edilir. Gerilmeler tuğlanın sıcak yüzeyine doğru artar. Isıl iletkenlik azaldıkça, elastik modül artar ve gerilmeler büyür [61].

Tuğlanın yaşam süresini artırma metodu, yanma bölgesinde kullanmak için kararlı kaplamalar üretmek, fırının durdurulmasından sakınmak ve ısıtma ve soğutma hızını yavaş yapmaktır [62].

1.11. $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ Tuğlalarının Hazırlanması ve Özellikleri

Çimento fırınında kullanılan magnezya-krom tuğlalardan kaynaklanan çevresel kirliliğin çözümlenmesi için son 20 yıldır krom içermeyen refrakter tuğlalar üretilmektedir, tercih edilmektedir. MgO -spinel tuğlalar aşınma dayanımları, ısı şok dirençleri sebebi ile çimento döner fırınlarında geçiş bölgelerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. MgO -spinel tuğlalar ayrıca yüksek ısıl iletkenlik ve yeterli korozyon dayanımına sahiptir [63].

Fırın kabuğuna yapışma mukavemetinin kötü olması ve dolayısıyla kararlı fırın kabuğu oluşturmalarının zor olması sebebi ile fırında her zaman klinker halkası oluşmaktadır, ve fırın astarında ısı ve mekanik yükler oluşacak, aşınmalar meydana gelecektir.

Bu çalışmada $MgAl_2O_4$ ve $FeAl_2O_4$ avantajları birleştirilerek, MgO-spinel tuğlalarının ısı şok direnci düşürülmeden yüksek yapışma mukavemeti sağlanması amaçlanmıştır. Bunun için farklı boyutlarda sinter MgO, fused- $MgAl_2O_4$, fused- $FeAl_2O_4$ kullanılmıştır. Endüstriyel uygulamalarda ağırlıkça ~%14-20 $MgAl_2O_4$ içeren MgO-spinel tuğlalar, ~%6-10 $FeAl_2O_4$ içeren MgO-hersinit tuğlalar kullanılmaktadır.

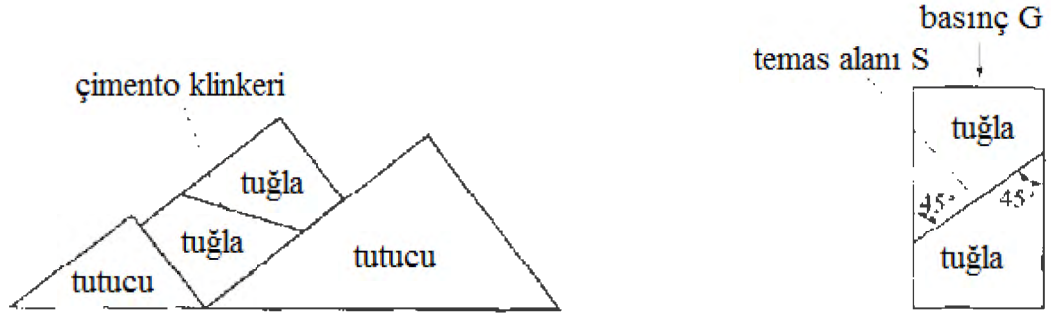
Hazırlanan reçeteler aşağıdaki şekildedir:

Reçete	Sinter magnezya (ağ.%)			$MgAl_2O_4$ (ağ.%)	$FeAl_2O_4$ (ağ.%)
	1-3.5 mm	0-1 mm	< 0.088 mm	1-3 mm	1-3 mm
1	20	20	40	20	0
2	22	20	40	16	2
3	25	20	40	10	5
4	28	20	40	4	8
5	30	20	40	0	10

Reçetelere Ağ.% 2.5 lignosülfat, % 0.5 maltodextrin bağlayıcıları ilave edilmiştir. 20 dakika karıştırıldıktan sonra 300t sürtünme basıncı ile kalıba doldurulmuş, 120 °C’de 24 saat kurutulduktan sonra, 1530 °C’de 10 saat sinterlenmiştir ve aşağıdaki analizler ve testler yapılmıştır:

- XRD-Faz analizi
- SEM
- Görünen porozite, hacim ağırlığı,
- Soğuk Basma Mukavemeti (S.B.M)
- Isıl şok testi (1100±10 °C’de 1, 3, 5 çevrim yapılarak S.B.M oranları alınıyor.)
- Yapışma mukavemeti

Sıcak fırın tuğlaları ile fırın kabuğu arasındaki kayma mukavemetine bakılmıştır. Çimento klinkeri gliserin ile karıştırılarak iki tuğla arayüzeyi arasına sürülmüştür ve daha sonra tutucuya yerleştirilmiştir.



Şekil 1.17. Shulong Ma, Yong Li, Jialin Sun , Yue Li, Wenbin Xia'nın yaptığı çalışmadaki yapışma mukavemeti test düzeneği

1500 °C'de 5 saat sinterlendikten sonra oda sıcaklığına doğal olarak soğutulmuştur. Tuğlaların sıcak yüzeyleri arasındaki açı 45° olup, dikey yönde tuğlalara basınç uygulanmıştır.

$$P = \frac{\sqrt{2}G}{2S} \quad (1.1)$$

P: Yapışma mukavemeti,

G: Uygulanan basınç

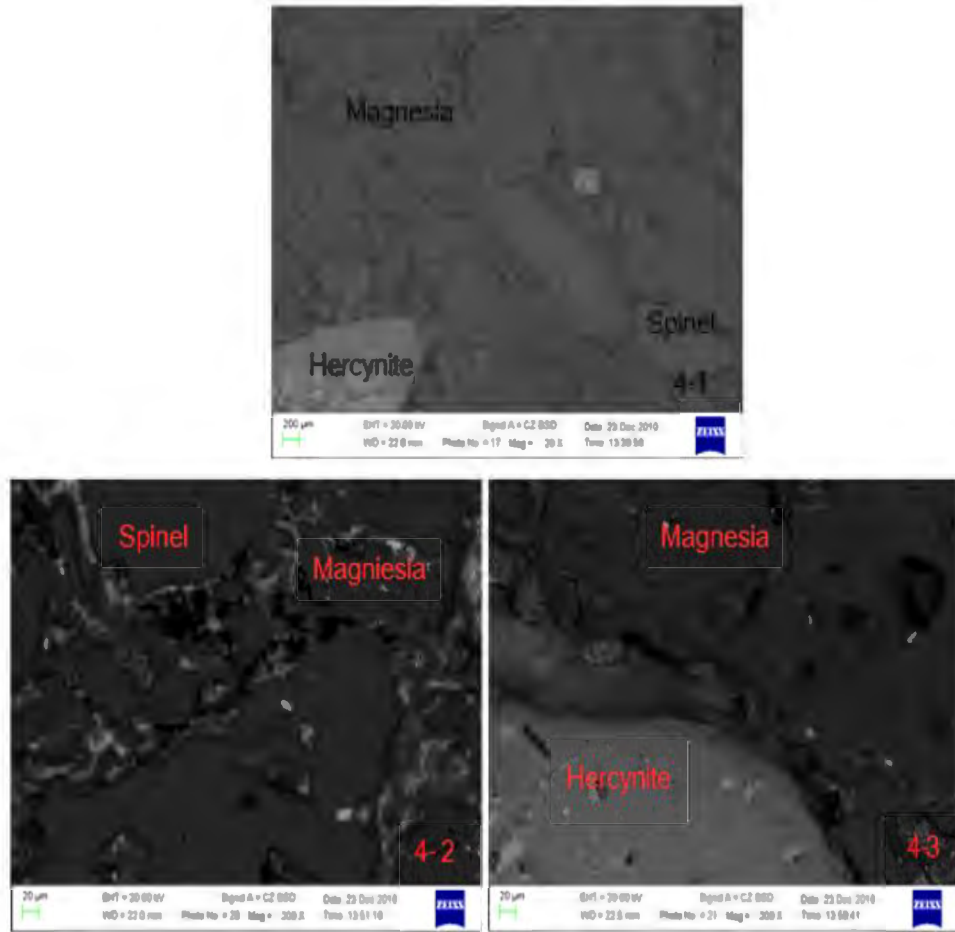
S: Çimento klinkeri ile sıcak tuğla yüzeyi arasındaki temas alanı

Sonuçlar:

XRD analizine göre FeAl_2O_4 oranı arttıkça MgAl_2O_4 spinel fazına ait pik şiddeti zayıflamakta ancak FeAl_2O_4 pik şiddeti artmamaktadır. Ana sebep, FeO 'nun MgO ile sürekli katı çözelti oluşturması, kristal latisini aktive etmesidir. Fe^{+2} MgO 'e sürekli difüz eder ve katı çözelti oluşturur. Diğer taraftan oksitleyici atmosferde sinterlenen numunelerde, bazı Fe^{+2} oksitlenerek Fe^{+3} yapısına dönüşerek MgFe_2O_4 oluştururlar. FeAl_2O_4 piklerinin artmadığı ama biraz genişlediği gözlenmiştir [63].

SEM görüntüleri incelendiğinde, düşük büyütme ölçeklerinde sinter MgO relatif olarak daha gevşek, fused MgAl_2O_4 ve FeAl_2O_4 daha kompakt yapıdadır. MgO ile birlikte sinterlenerek mozaik yapı oluşturmaları zordur. Daha büyük büyütme ölçeklerinde, MgO ve spinelin daha kompakt sinterlendiği görülmektedir. Çünkü, magnezit içinde bir miktar CaO ve SiO_2 mevcuttur, bir miktar ötektik fazı oluşturarak MgO ve spinel taneleri arasını doldururlar. FeAl_2O_4 ile MgO

arasındaki sinterleme durumu SEM görüntüsünde incelendiğinde, çatlak oluşumları görülmektedir. FeO MgO içerisinde sonsuz kez çözünürken, Al_2O_3 'ün MgO içerisinde çözünürlüğü sınırlıdır ve Fe^{+2} daha hızlı difüz eder. Fe^{+2} ile Mg^{+2} arasındaki difüzyon sırasında Fe^{+2} difüzyonu ile oluşan boşluğu Mg^{+2} doldurarak, difüz etmeyen Al_2O_3 bölgelerinde MgAl_2O_4 geçiş bölgesi oluştururlar. Bazı Fe^{+2} oksitlenerek Fe^{+3} 'e dönüşür, kübik genleşme ve kırılmalara yol açar. Fe^{+3} MgO içerisinde yüksek sıcaklıkta çözünür, düşük sıcaklıkta ayrışabilir ve transgranuler ikincil-spinel oluştururlar. Yüksek sıcaklıklardan soğutulan numunelerde çok sayıda transgranuler ikincil-spinel ayrışması oluşur ve genleşmeler, kırılmalar gözlenir.



Şekil 1.18. Shulong Ma, Yong Li, Jialin Sun , Yue Li, Wenbin Xia'nın yaptığı çalışmadaki SEM görüntüleri

Görünen porozite, hacim ağırlığı, soğuk basma mukavemeti değerleri incelenmiştir. FeAl_2O_4 %5'den az ilave edildiğinde görünen poroziteler yaklaşık aynı iken, %5 üzerinde ilave edildiğinde biraz artmıştır. FeAl_2O_4 hacim

yoğunluğu fused-MgO-spinelden fazla olmasına rağmen, hacim yoğunluklarında önemli bir değişme gözlenmiştir sebebi FeAl_2O_4 sinterlenmesi sırasında oluşan kübik genleşmedir.

Numunelerin S.B.M değerleri, FeAl_2O_4 ilavesi ile azalmakta, %8 oranında ilavesinde azalma belirgin şekildedir. Sebebi çatlak oluşumudur.

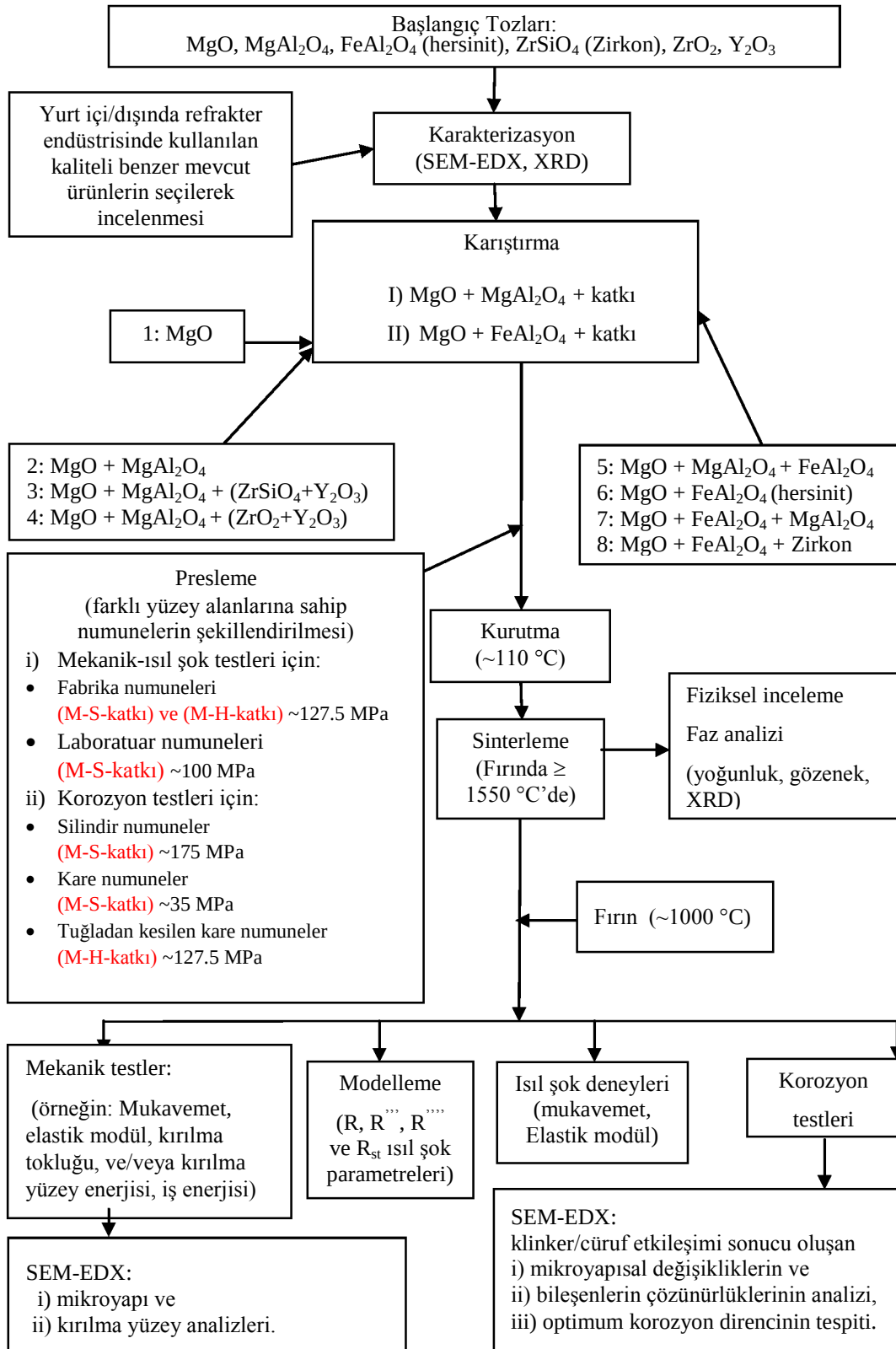
MgO-spinel tuğlaların ısı genleşme katsayılarındaki uyumsuzluk sebebi ile (MgAl_2O_4 : $7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, MgO: $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ısı şok direnci yüksektir [47]. FeAl_2O_4 'ün ısı genleşme katsayısı $8.2 \sim 9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olup, MgO'dan düşüktür ve MgO-spinel gibi ısı şok direnci yüksektir. %5'den az hersinit ilavesinde ısı şok dirençleri birbirine yakın ve daha yüksek iken, daha fazla hersinit ilavesinde ısı şok direnci daha düşüktür. Oriyantasyon ve ısı genleşme katsayıları farkı sebebi ile tane sınırlarda ve tanelerde gerilmeler oluşur ve çatlaklar meydana gelir. FeAl_2O_4 'ün %5 üzerinde ilavesinde daha fazla Fe^{+2} , Fe^{+3} 'e dönüşür, daha fazla Fe^{+3} MgO içinde çözünür, $\text{Mg}(\text{Fe Al})_2\text{O}_4$ ve MgAl_2O_4 spinelleri oluşumu gözlenir, kritik çatlak oluşumuna ve S.B.M azalmasına sebep olur.

MgO-spinel tuğlaların yüzeyleri kararlı fırın kabuğu oluşturmazlar, çimento klinkeri ile reaktiviteleri kötüdür. Sıcak yüzeyde de belirgin bir yapışma gözlenmemektedir. FeAl_2O_4 'ün artması ile yapışma mukavemeti de artmaktadır [63].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Mekanik özellikleri, ısı şok dirençleri ve korozyon dirençleri incelenen malzemeler ve tez çalışmasında izlenen akım şeması Şekil 2.1'de belirtilmiştir.

Bu tez çalışmasında, MgO-krom tuğlalarına alternatif olarak bulunan MgO-spinel ve MgO-hersinit tuğlalarına farklı oranlarda Şekil 2.1'de belirtilen farklı katkı ilaveleri yapılarak elde edilen yeni refrakter malzemelerin mekanik özellikleri (özellikle kırılma tokluğu), ısı şok direnci ve korozyon direncinde iyileşme sağlanması hedeflenmiştir.



Şekil 2.1 Tez çalışması akım şeması

Tez çalışması akım şemasında (Şekil 2.1) 1-8 aralığında numaralandırılarak belirtilen kompozisyonlar aşağıdaki şekildedir :

- 1) MgO
- 2) MgO + %5, %10, %20, %30 Spinel
- 3) MgO + %5, %10, %20, %30 Spinel + %5, %10, %20, %30 ZrSiO₄ + %3mol Y₂O₃
- 4) MgO + %5, %10, %20, %30 Spinel + %5, %10, %20, %30 ZrO₂ + %3mol Y₂O₃
- 5) MgO + %5, %10, %20 Hersinit
- 6) MgO + %5, %10, %20 Hersinit + %5, %10, %20 ZrSiO₄
- 7) MgO + %5, %10, %20 Hersinit + %5, %10, %20 Spinel
- 8) MgO + %5, %10, %20 Spinel + %5, %10, %20 Hersinit

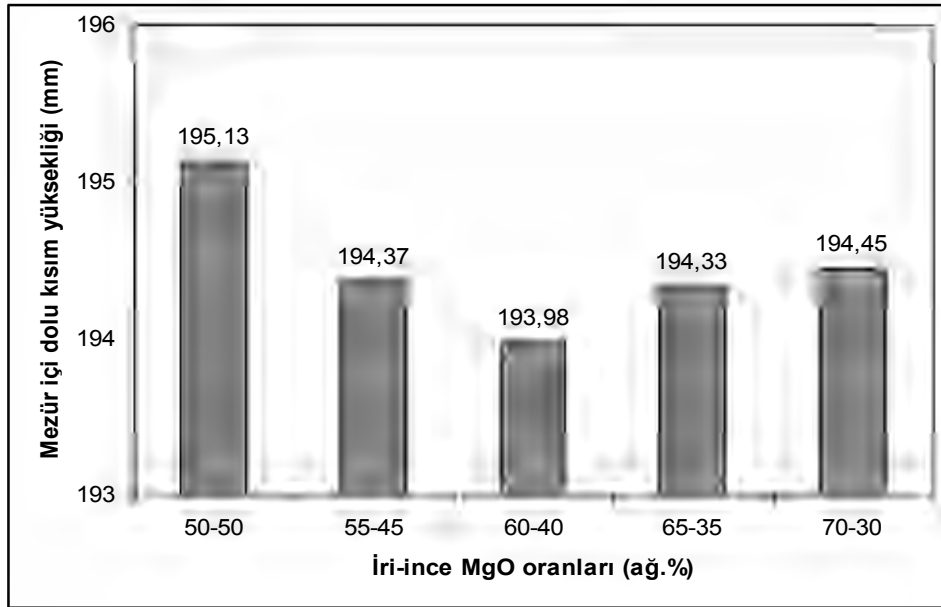
Refrakter malzemenin, istenilen özellikler bakımından, kullanım sıcaklığında minimum seviyede sıvı faz içermesi gerektiğinden, katı faz sinterlemesi ile yoğunlaştırılmaktadır. Ham tuğlanın (şekillendirme sonrası) yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, ürünün yoğunluğu da o kadar yüksek olmaktadır. Buna bağlı olarak özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılacak olan orta iri boyutlu (0-1mm) MgO ile ince boyutlu MgO (< 63 µm) tozunun maksimum paketlenme oranı tespit edilmiş ve çalışmaların tümünde reçeteler bu orana bağlı kalınarak oluşturulmuştur.

Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi, 0-1 mm MgO 100 ml’lik (yükseklik 247 mm) mezür içine doldurularak artan sürelerde titreşimli eleme cihazında (Retsch, titreşim genliği 1000) titreşime maruz bırakılmış ve mezür içindeki dolu kısmın yükseklikleri ölçülerek, uygulanacak titreşim süresi tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 5 dakikalık titreşim uygulamasının yeterli olacağı tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1. Süreye bağlı 0-1 mm boyutlu MgO için kaydedilen yükseklik değişimleri

Süre	Yükseklik (mm)
10 saniye	216.25
60 saniye	212.18
2 dakika	211.30
3 dakika	210.95
4 dakika	210.87
5 dakika	210.86
6 dakika	210.87
7 dakika	210.85

Optimum süre tespitinden sonra farklı oranlardaki ince ($< 63 \mu\text{m}$) ve iri (0-1 mm) boyutlu MgO 20 dakika süre ve 7000 devir/dak ile mikserde (IKA Labortechnik, Almanya) karıştırılarak, 5 dakika süreyle titreşim uygulanmış ve dolu kısım yükseklikleri ölçülmüştür (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. İri-ince MgO oranlarına bağlı mezür içi dolu kısım yükseklikleri

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilere göre; %60 iri-orta (0-1 mm) ve %40 ince ($< 63 \mu\text{m}$) boyutlu karışımın en

yüksek paketlenmeye sahip olduğu tespit edilmiş olup (Şekil 2.2), hem laboratuvar bazlı ve hem de fabrika koşullarında hazırlanan MgO-spinel ve MgO-spinel-katkı reçetelerinde (Şekil 2.1’de 1, 2, 3, 4 ve 8 numaraları ile belirtilen) bu oran kullanılarak çeşitli kompozisyonlardaki harmanlar hazırlanmıştır. (Not: Fabrika ve laboratuvar koşullarında üretilen malzemelere ait reçeteler Çizelge 2.8-2.16’da verilmiştir.)

Magnezya-spinel ve magnezya-spinel-katkı refrakter kompozit malzemelere benzer şekilde magnezya-hersinit ve magnezya-hersinit-katkı kompozit refrakter malzemeleri (Şekil 2.1’de 5, 6, 7 numaralar ile belirtilen) için de yüksek ham yoğunluk tespit edilmeye çalışılmıştır. Paketleme yoğunluğu tespit cihazının haznesine her bir reçeteden 250 gram konularak, seri şekilde kol 10 defa çevrilmiştir. Sıkıştırma sonunda yükselmiş bulunan kolonun boyu kumpasla ölçülmüş, ölçüm değerine göre tablo haline getirilmiş değerlere bakılarak Çizelge 2.2’de belirtilen paketleme yoğunlukları tespit edilmiştir.

Çizelge 2.2’de en yüksek paketleme yoğunluğunun elde edildiği 8, 13 ve 18 numaralı reçetelerden, yaklaşık 1500 kg/cm^2 (150 MPa) basınç ile şekillendirilen ham tuğlaların soğukta basma mukavemetleri sırası ile 39 kg/cm^2 , 32 kg/cm^2 , 28 kg/cm^2 olarak bulunmuş elde edilen sonuçlara göre ve sinterleme kolaylığı ve sonrasında daha yüksek yoğunluk değeri elde edilmesi düşünülerek 8 numaralı reçetenin uygunluğuna karar verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre % 60 iri-orta ve % 40 ince boyutlu karışımın en yüksek paketlenmeye sahip olduğu tespit edilmiş olup, fabrika koşullarında hazırlanan reçetelerde bu oran kullanılmıştır.

Çizelge 2.2. Hazırlanan kompozisyon oranlarına göre paketlenme yoğunlukları

Deneme	0-3 mm Hersinit	3-5 mm Demirli MgO	1-3 mm Demirli MgO	0-1 mm Demirli MgO	< 63 μ m Demirli MgO	Paketleme yoğunluğu (g/cm ³)
1	5	5	30	20	40	2.521
2	5	10	30	15	40	2.534
3	5	15	30	10	40	2.560
4	5	10	25	20	40	2.521
5	5	15	20	20	40	2.587
6	5	5	35	15	40	2.534
7	5	5	40	10	40	2.573
8	5	10	35	10	40	2.627
9	5	10	30	20	35	2.547
10	5	15	30	20	30	2.573
11	5	25	40	10	30	2.587
12	5	15	40	20	20	2.484
13	5	10	40	20	25	2.600
14	5	10	40	15	35	2.496
15	5	25	35	10	30	2.435
16	5	30	35	10	20	2.447
17	5	35	30	10	20	2.435
18	5	25	25	15	30	2.614
19	5	20	30	15	30	2.560
20	5	20	20	15	40	2.573

2.1. Hammaddeler ve Kompozisyonlar

Spinel kullanılarak üretilen MgO+Spinel ve MgO+Spinel+Katkı tuğlalar için kullanılan temel hammadde *sinter manyezittir*. Çimtaş aracı firmasından getirtilen magnezya-hersinit tuğlasına kimyasal analiz (XRF), faz analizi (XRD) ve SEM’de EDX analizi yapılmıştır. XRF ve XRD analiz sonuçları sırası ile

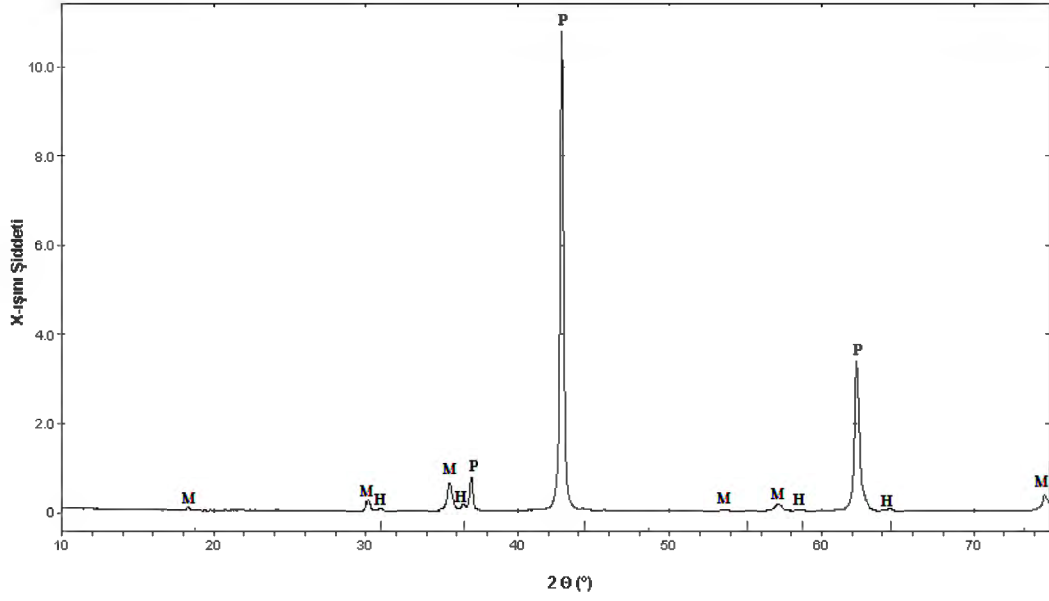
Çizelge 2.3'te ve Şekil 2.3'te belirtilmiştir. XRD analizinde periklas ve hersinit fazlarının yanısıra magnesioferrit fazı tespit edilmiş olup, MgO+Hersinit ile MgO+Hersinit+Katkı tuğlalar için **demirli sinter manyezit** kullanılacağı belirlenmiştir.

Çizelge 2.3. MgO-Hersinit tuğlasına ait kimyasal analiz sonuçları

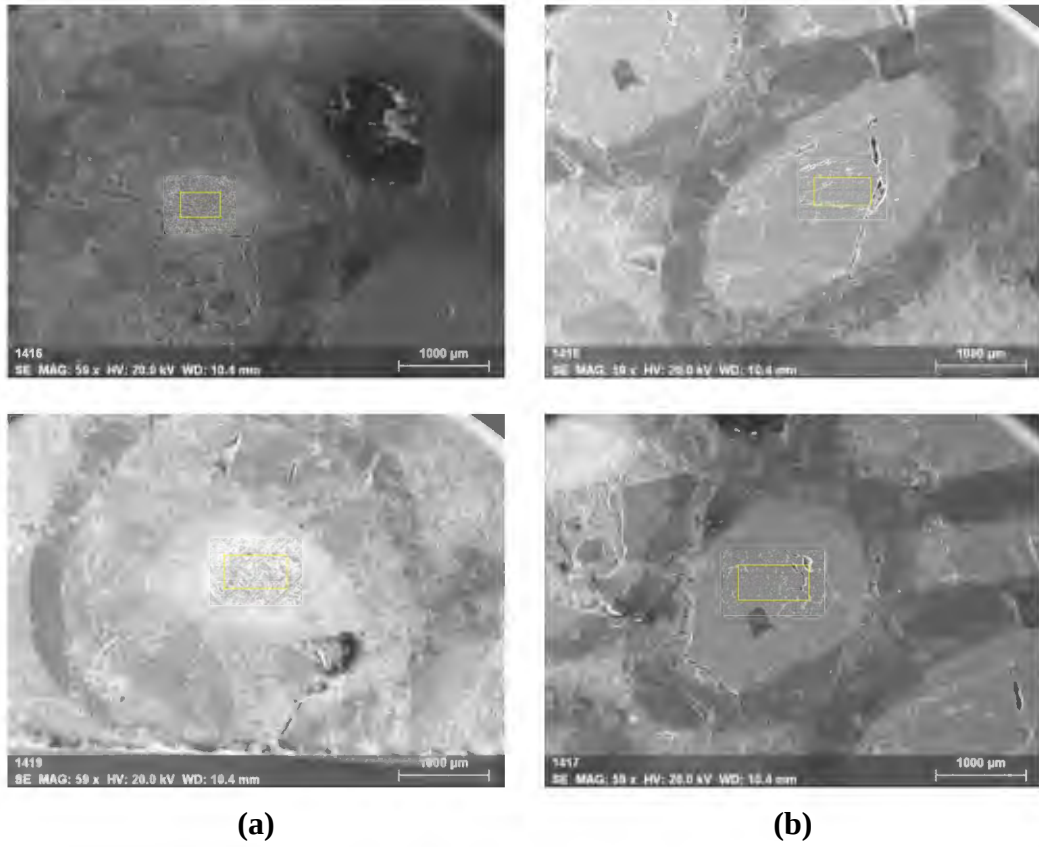
Malzeme	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Toplam
MgO-Hersinit	0.99	2.67	86.99	1.99	-	7.25	99.89

MgO-spinel refrakter malzemede belirli tanelere ait mikroyapı görüntüleri (Şekil 2.4), EDX analizi sonuçları (Çizelge 2.4-2.5) ile MgO-hersinit malzemenin mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı (Şekil 2.5, 2.6) aşağıda belirtilmiştir. Şekil 2.4'te a ile belirtilen parlak tanelerin hersinit tanelerine, b ile belirtilen tanelerin ise demir oranı yüksek sinter magnezite ait olduğu tespit edilmiştir. SEM-EDX analiz sonuçları ve XRD analiz sonuçları birbirini desteklemiş olup, kullanılacak hammaddelerin demirli MgO ve hersinit olduğuna karar verilmiştir (Şekil 2.4-2.6, Çizelge 2.4-2.5).

Belirli tanelere ait EDX analizleri ve XRD analiz sonucu birbirini destekler nitelikte olup; malzeme demirli MgO ve Hersinit hammaddelerinden üretilmiştir. Ayrıca, MgO-hersinit tuğlanın mikroyapı görüntüsünde ise, ısı genleşme katsayıları farkından dolayı oluşan mikroçatlaklar görülmektedir.



Şekil 2.3. MgO-Hersinit tuğlaya ait XRD analiz sonucu (M: Magnesioferrit (MgFe_2O_4), H: Hersinit, P: Periklas)



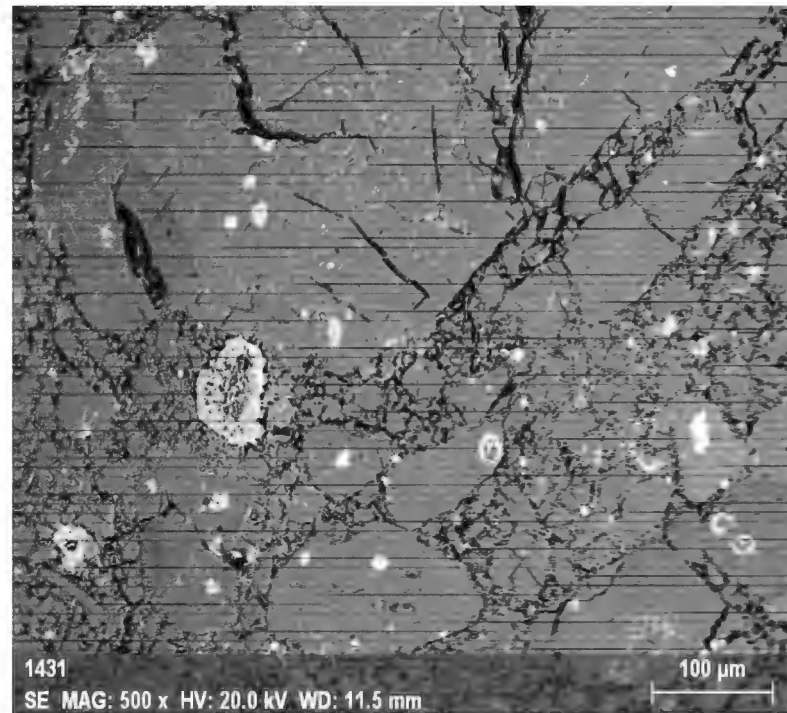
Şekil 2.4. MgO-Hersinit refrakter malzemede belirlenen tanelere ait SEM görüntüleri

Çizelge 2.4. MgO-hersinit refrakter malzemede a ile gösterilen tanenin EDX analizi

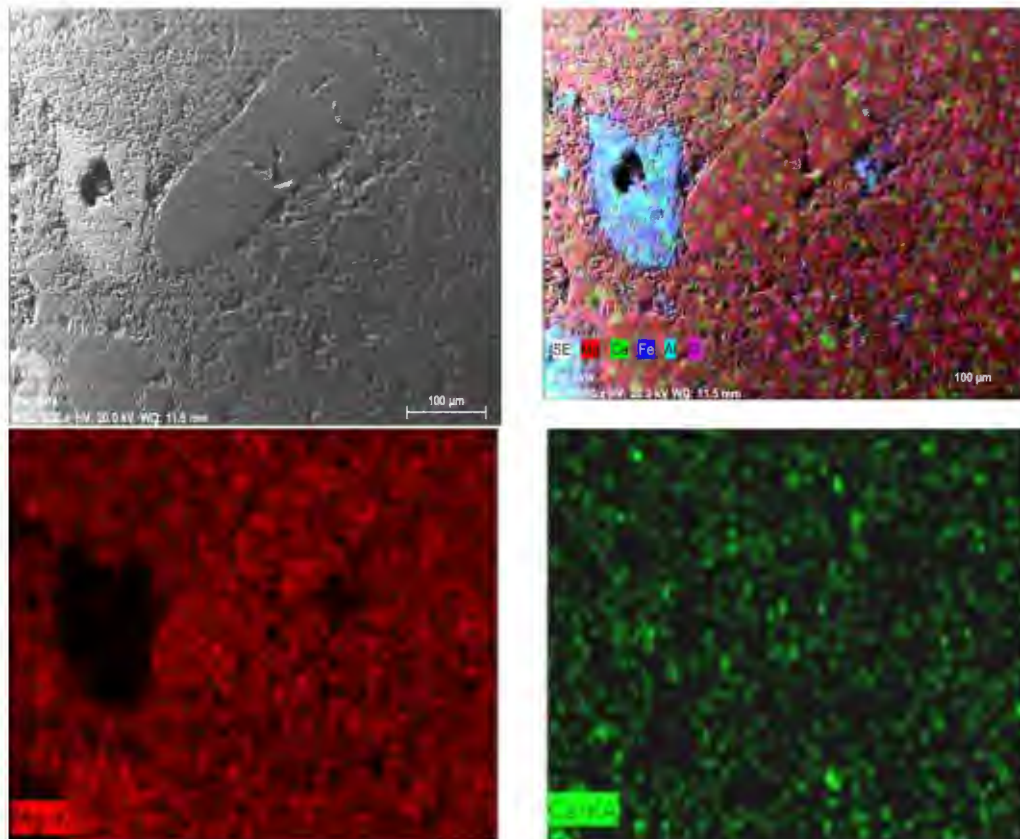
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	2.02	MgO	3.35
Alüminyum	24.81	Al ₂ O ₃	46.89
Silikon	0.17	SiO ₂	0.40
Kalsiyum	0.27	CaO	0.37
Mangan	0.26	MnO	0.34
Demir	34.31	Fe ₂ O ₃	48.65
Oksijen	38.16		0.00
Toplam:	100.00		100.00

Çizelge 2.5. MgO-hersinit refrakter malzemede b ile gösterilen tanenin EDX analizi

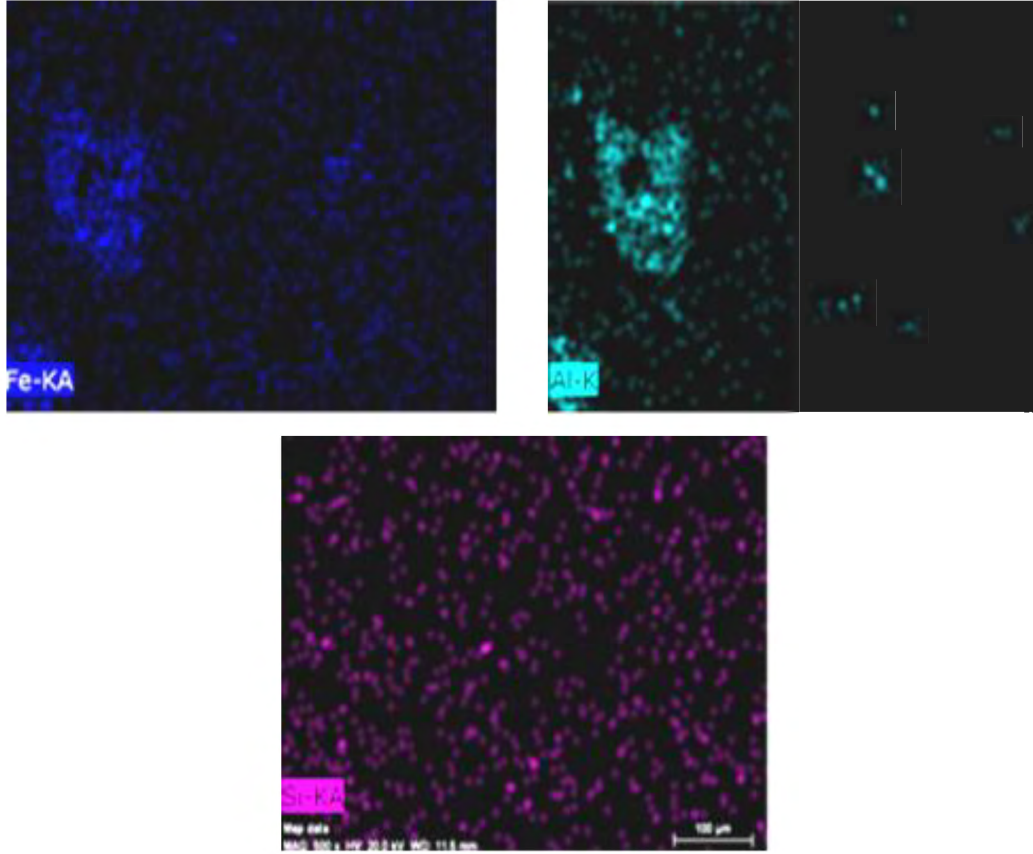
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	53.92	MgO	89.42
Alüminyum	0.10	Al ₂ O ₃	0.19
Silikon	0.36	SiO ₂	0.78
Kalsiyum	1.43	CaO	2.00
Mangan	0.44	MnO	0.57
Demir	4.92	Fe ₂ O ₃	7.04
Oksijen	38.82		0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 2.5. MgO-Hersinit refrakter tuğlaya ait mikroyapı görüntüsü



Şekil 2.6. MgO-hersinit malzemeye ait element dağılımı



Şekil 2.6. (Devam) MgO-hersinit malzemeye ait element dağılımı

Kullanılan hammaddelerden sinter manyezit ve demirli sinter manyezit ile spinel Konya Krom Manyezit A.Ş.'den; hersinit Yiyuan Minerals firmasından; Zirkon, Zirkonya ve Y_2O_3 tozları Colorobbia firmasından temin edilmiştir. Kullanılan hammadde ve tozların kimyasal ve tane boyutu analizleri sırasıyla dalga boyu saçılımlı X-ışınları floresanı cihazı (Rigaku marka ZSX Primus, Japonya) ve Malvern tane boyutu cihazı (Mastersizer, İngiltere) ile belirlenmiştir. Orta-iri boyutlu MgO ($< 63 \mu m$ toz MgO hariç), spinel ve hersinitin tane boyut dağılımının belirlenmesinde ise sırasıyla $4000 \mu m$, $3150 \mu m$, $2500 \mu m$, $2000 \mu m$, $1000 \mu m$, $500 \mu m$, $250 \mu m$, $100 \mu m$ ve $63 \mu m$ 'lik elek seti kullanılmıştır.

Orta-iri boyutlu tozlar için her bir hammaddeden 1 kg'lık temsili numune en üstteki eleğe konulduktan sonra elek seti 20 dakika süreyle titreşime maruz bırakılmış ve elek üstünde kalan malzeme miktarı tartılarak elde edilen elek analizi Çizelge 2.6'da belirtilmiştir.

Çizelge 2.6. Kullanılan hammaddelerin elek analizleri sonuçları

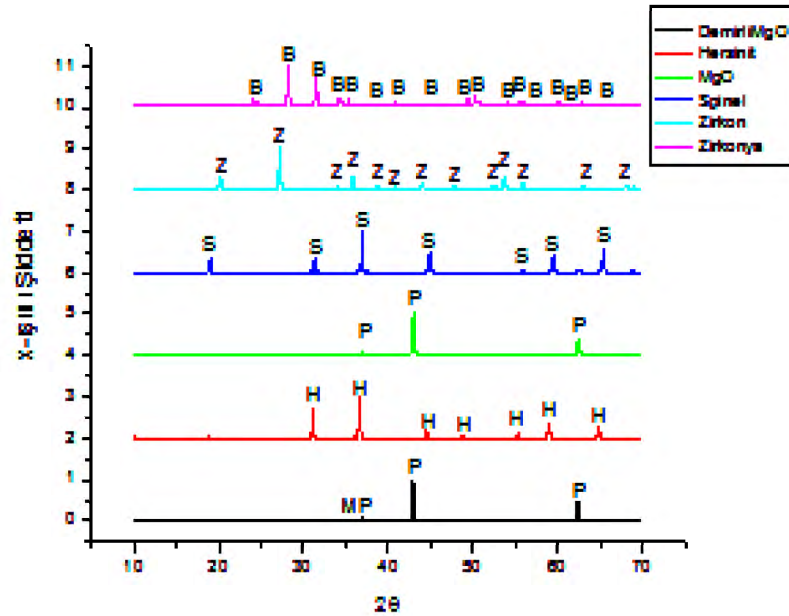
Elek Açıklığı (μm)	Hammaddeler ve Besleme Tane Boyutları (mm)									
	1-4 MgO	1-2 MgO	0-1 MgO	3-5 Demirli MgO	1-3 Demirli MgO	0-1 Demirli MgO	0-3 Spinel	0-2 Spinel	0-1 Spinel	0-3 Hersinit
5000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4000	3.0	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—
3150	26.4	—	—	18.7	—	—	7.3	—	—	0.4
2500	32.5	—	—	38.6	2.0	—	8.5	—	—	10.2
2000	22.4	4.4	—	25.0	17.8	—	8.1	—	—	9.8
1000	14.7	91.4	—	11.2	64.2	—	20.9	24.4	—	30.0
500	1.0	4.2	18.2	—	15.8	20.4	20.3	21.3	18.2	21.1
250	—	—	17.8	—	0.2	24.1	20.0	12.4	17.8	13.0
100	—	—	24.1	—	—	36.8	11.4	17.1	24.1	5.0
63	—	—	27.8	—	—	7.3	1.5	20.9	27.8	7.4
- 63	—	—	12.1	—	—	11.4	2.0	3.9	12.1	3.1
Toplam	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Temin edilen hammadde ve katkı malzemelerinin ortalama tane boyutu aşağıdaki şekildedir:

- MgO (ince: $< 63 \mu\text{m}$) = $\sim 45 \mu\text{m}$
- MgO (orta: 0-1 mm) = $\sim 145 \mu\text{m}$
- MgO (iri: 1-2 mm) = $\sim 1510 \mu\text{m}$
- MgO (iri: 1-4 mm) = $\sim 2750 \mu\text{m}$ (2.75 mm)
- Spinel (orta-iri: 0-1 mm) = $\sim < 275 \mu\text{m}$
- Spinel (iri: 0-2 mm) = $\sim 400 \mu\text{m}$
- Spinel (orta-iri: 0-3 mm) = $\sim 800 \mu\text{m}$
- Demirli MgO (ince: $< 63 \mu\text{m}$) = $\sim 45 \mu\text{m}$
- Demirli MgO (orta: 0-1 mm) = $\sim 200 \mu\text{m}$
- Demirli MgO (iri: 1-3 mm) = $\sim 1500 \mu\text{m}$ (1.5 mm)
- Demirli MgO (iri: 3-5 mm) = $\sim 2700 \mu\text{m}$ (2.70 mm)
- Hersinit (orta-iri: 0-3 mm) = $\sim 1000 \mu\text{m}$ (1 mm)
- ZrSiO_4 için $d_{50} = 12.6 \mu\text{m}$
- Y_2O_3 için $d_{50} = 4 \mu\text{m}$
- ZrO_2 için $d_{50} = 2.3 \mu\text{m}$

Çizelge 2.7. Çalışmalarda kullanılan hammadde ve tozlara ait kimyasal analiz sonuçları

Tozlar	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	HfO ₂ (%)	Y ₂ O ₃ (%)	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
Demirli MgO (ince)	2.84	0.55	90.31	2.24	-	4.04	99.98		
Demirli MgO (orta-iri)	1.84	0.59	92.47	1.96	-	3.12	99.98		
Hersinit (orta-iri)	0.54	49.64	1.19	0.23	-	48.19	99.79		
ZrO ₂	0.16	-	-	-	97.87	0.05	1.94	-	100.02
Zirkon	34.23	1.70	-	0.08	62.30	0.15	-	-	98.46
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	99.97	99.97



Şekil 2.7. Kullanılan hammaddelere ait XRD analiz sonuçları

Şekil 2.7’de; deneysel çalışmalarda kullanılan sinter manyezit (MgO), demirli sinter manyezit, spinel, hersinit, zirkon ($ZrSiO_4$), zirkonya (ZrO_2) hammaddelerinin faz analizleri belirtilmiştir. P: Periklas, M: Magnesioferrit, H: Hersinit, S: Spinel, Z: Zirkon, B: Badeleyit (Hf safsızlığı içeren monoklinik ZrO_2) fazlarını göstermektedir. Kullanılan hammaddelerde, beklenen fazların haricinde diğer fazlar tespit edilmemiş ve dolayısı ile önemli miktarda safsızlıkların olmadığı belirlenmiştir.

Şekil 2.1’de verilen akım şemasında 1, 2, 3, ve 4 numaralar ile gösterilen i) MgO, ii) MgO-spinel ($MgAl_2O_4$), iii) MgO-Spinel- $(ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3)$, iv) MgO-Spinel- $(ZrO_2 + \%3molY_2O_3)$ kompozit refrakter malzemeler fabrika koşullarında ve laboratuvar koşullarında olmak üzere iki şekilde üretilmiştir. Fabrikada üretilen ürünlerin iyileştirilmesi ve üretimi mevcut olmayan ürünlerin laboratuvar şartlarında üretilerek yüksek performanslı yeni malzemelerin elde edilebilmesi amacıyla, fabrikada üretilen ve üretilemeyen tüm kompozisyonlara laboratuvar ölçekli çalışmalar uygulanarak üretim gerçekleştirilmiştir. MgO-spinele $ZrSiO_4 + Y_2O_3$, $ZrO_2 + Y_2O_3$ katkı malzemeleri ilave edilerek laboratuvar ölçekli üretim sağlanmıştır. Hazırlanan reçetelere ait detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.8-2.11).

Çizelge 2.10 ve Çizelge 2.11’de ince boyutlu tozlar, $< 63 \mu m$ olarak ifade edilen MgO, ZrO_2 , $ZrSiO_4$ ve Y_2O_3 katkı tozlarıdır; orta-iri boyutlu tozlar olarak ifade edilen tozlar ise fabrika koşulları için 1-2 mm MgO ile 0-1 mm MgO toplamı ve 0-2 mm spinel iken, laboratuvar koşulları için 0-1 mm MgO ve 0-1 mm spineldir.

Çizelge 2.8. Fabrika koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları	$< 63 \mu m$ toz MgO (%)	0-1 mm MgO (%)	1-2 mm MgO (%)	0-2 mm Spinel (%)
% 5 Spinel	40	19.25	35.75	5
% 10 Spinel	40	17.50	32.50	10
% 20 Spinel	40	14.00	26.00	20
% 30 Spinel	40	10.5	19.50	30

Hazırlanan reçetelerde MgO'ye ilave edilen i) spinel (MgAl_2O_4) ve MgO-spinel'e ilave edilen ii) $\text{ZrSiO}_4 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ ile iii) $\text{ZrSiO}_4 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ katkı malzemeleri %5, %10, %20 ve %30 oranlarındadır.

Çizelge 2.9. Laboratuvar koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları	< 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

Çizelge 2.10. Fabrika ve laboratuvar koşullarında üretilen MgO-($\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları		İnce Boyutlu (< 63 μm) Tozlar			Orta-İri Boyutlu Tozlar	
Spinel (%)	Farklı Katkılar (%)	MgO (%)	ZrO_2 (%)	Y_2O_3 (%)	MgO (%)	Spinel (%)
5	5	34.74	5	0.26	55	5
	10	29.49	10	0.51	55	5
	20	18.98	20	1.02	55	5
	30	8.47	30	1.53	55	5
10	5	34.74	5	0.26	50	10
	10	29.49	10	0.51	50	10
	20	18.98	20	1.02	50	10
	30	8.47	30	1.53	50	10
20	5	34.74	5	0.26	40	20
	10	29.49	10	0.51	40	20
	20	18.98	20	1.02	40	20
	30	8.47	30	1.53	40	20
30	5	34.74	5	0.26	30	30
	10	29.49	10	0.51	30	30
	20	18.98	20	1.02	30	30
	30	8.47	30	1.53	30	30

Çizelge 2.11. Fabrika ve Laboratuar koşullarında üretilen MgO-(ZrSiO₄+Y₂O₃) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları		İnce Boyutlu ($< 63 \mu\text{m}$) Tozlar			Orta-İri Boyutlu Tozlar	
Spinel (%)	Farklı Katkılar (%)	$< 63 \mu\text{m}$ MgO (%)	ZrSiO ₄ (%)	Y ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Spinel (%)
5	5	34.83	5	0.17	55	5
	10	29.66	10	0.34	55	5
	20	19.31	20	0.69	55	5
	30	8.97	30	1.03	55	5
10	5	34.83	5	0.17	50	10
	10	29.66	10	0.34	50	10
	20	19.31	20	0.69	50	10
	30	8.97	30	1.03	50	10
20	5	34.83	5	0.17	40	20
	10	29.66	10	0.34	40	20
	20	19.31	20	0.69	40	20
	30	8.97	30	1.03	40	20
30	5	34.83	5	0.17	30	30
	10	29.66	10	0.34	30	30
	20	19.31	20	0.69	30	30
	30	8.97	30	1.03	30	30

Şekil 2.1’de verilen akım şemasında 5, 6, 7 ve 8 numaralar ile gösterilen i) Demirli MgO-hersinit (FeAl₂O₄), ii) Demirli MgO-Hersinit-Zirkon (ZrSiO₄), iii) Demirli MgO-Hersinit-Spinel ve iv) MgO-Spinel-Hersinit kompozit refrakter malzemeler fabrika koşullarında üretilmiştir. MgO-spinele hersinit ilave edilerek üretilen refrakter malzemelerin mekanik, ısıl şok ve korozyon dirençlerini kıyaslayabilmek için aynı tane boyut dağılımına sahip hammaddeler kullanılarak MgO ve MgO-%5, %10 ve %20 spinel refrakter kompozit malzemeleri de üretilmiştir. Hazırlanan reçetelere ait bilgiler Çizelge 2.12-2.16’da verilmiştir.

Çizelge 2.10 ve Çizelge 2.11’de ince boyutlu tozlar olarak ifade edilen $<63 \mu\text{m}$ demirli-MgO ve varsa katkı tozu (zirkon); orta-iri boyutlu tozlar olarak ifade edilen tozlar ise (3-5 mm) + (1-3 mm) + (0-1 mm) demirli-MgO toplamı ile 0-3 mm hersinit ve 0-3 mm spineldir. Benzer şekilde, Çizelge 2.13’te ince boyutlu tozlar olarak ifade edilen $<63 \mu\text{m}$ MgO, orta-iri boyutlu tozlar olarak ifade edilen

tozlar ise (1-4 mm) + (0-1 mm) MgO toplamı ile 0-3 mm hersinit ve 0-3 mm spineldir.

Çizelge 2.12. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları	< 63 μ m Demirli MgO (%)	3-5 mm Demirli MgO (%)	1-3 mm Demirli MgO (%)	0-1 mm Demirli MgO (%)	0-3 mm Hersinit (%)
% 5 Hersinit	40	10	35	10	5
%10 Hersinit	40	10	32,5	7,5	10
% 20 Hersinit	40	10	27,5	2,5	20

Çizelge 2.13. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Hersinit-ZrSiO₄ ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları		İnce Boyutlu (< 63 μ m) Tozlar		Orta-İri Boyutlu Tozlar	
Hersinit (%)	Farklı Katkılar (%)	Demirli MgO (%)	ZrSiO ₄ (%)	Demirli MgO (%)	Hersinit (%)
5	5	35	5	55	5
	10	30	10	55	5
	20	20	20	55	5
10	5	35	5	50	10
	10	30	10	50	10
	20	20	20	50	10
20	5	35	5	40	20
	10	30	10	40	20
	20	20	20	40	20

Çizelge 2.14. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Hersinit-Spinel ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları		Orta-İri Boyutlu Tozlar			İnce Boyutlu Tozlar
Hersinit (%)	Spinel (%)	Demirli MgO (%)	Spinel (%)	Hersinit (%)	Demirli MgO (%)
5	5	50	5	5	40
	10	45	10	5	40
	20	35	20	5	40
10	5	50	5	10	40
	10	45	10	10	40
	20	35	20	10	40
20	5	50	5	20	40
	10	45	10	20	40
	20	35	20	20	40

Çizelge 2.15. Fabrika koşullarında üretilen MgO-spinel kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları	< 63 µm toz MgO (%)	0-1 mm MgO (%)	1-4 mm MgO (%)	0-3 mm Spinel (%)
% 5 Spinel	40	19.25	35.75	5
% 10 Spinel	40	17.50	32.50	10
%20 Spinel	40	14.00	26.00	20

Çizelge 2.16. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Spinel-Hersinit ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları		Orta-İri Boyutlu Tozlar			İnce Boyutlu Tozlar
Spinel (%)	Hersinit (%)	MgO (%)	Hersinit (%)	Spinel (%)	MgO (%)
5	5	50	5	5	40
	10	45	10	5	40
	20	35	20	5	40
10	5	50	5	10	40
	10	45	10	10	40
	20	35	20	10	40
20	5	50	5	20	40
	10	45	10	20	40
	20	35	20	20	40

Üretim aşamasının ilk basamağı olan harman hazırlanması ile başlanmıştır. Fabrika ölçekli tüm üretimlerde, verilen reçetelere uygun olarak hammaddeler tartıldıktan sonra, ağırlıkça %1 $MgSO_4$ ve %1 totanin (% 93 MgO ve Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO) içeren bağlayıcı çözeltiler ilave edilmiş ve yaklaşık 10 dk karıştırılarak harmanlar oluşturulmuştur.

Laboratuar koşullarında harmanlar hazırlanırken; ilk olarak katkı maddeleri ve hammaddeler verilen reçeteye uygun olarak tartıldıktan sonra plastik bir kap içine alınarak, ağırlıkça % 1.5 $MgSO_4$, % 1 totanin (% 93 MgO ve Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO) içeren bağlayıcı çözelti ilave edilerek 5 dakika süreyle mikserde (IKA labortechnik) 7000 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

2.2. Mekanik ve Isıl Şok Testleri İçin Şekillendirme

Fabrikada hazırlanan tüm reçeteler $\sim 230 \times 115 \times 65 \text{ mm}^3$ ölçülerinde tuğlalar olacak şekilde, $\sim 127.5 \text{ MPa}$ ($\sim 300 \text{ bar}$) basınç uygulanarak presleme yöntemi ile şekillendirilmiştir. Laboratuar ölçekli üretimde ise, reçetelere göre hazırlanan harmanlar, $\sim 100 \text{ MPa}$ ($\sim 40 \text{ bar}$) pres basıncı uygulanarak $\sim 8 \times 8 \times 60 \text{ mm}^3$ boyutlarında numuneler şeklinde şekillendirilmiştir.

2.3. Mekanik ve Isıl Şok Testleri İçin Sinterleme

Mekanik ve ısıl şok testleri için üretilen numunelerin sinterlenmesi, fabrika ve laboratuar ölçekli olmak üzere iki aşamada gerçekleşmiştir.

Fabrika şartlarında üretilen test numunelerinin sinterleme sıcaklığı yaklaşık $\geq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ olup bekleme süresi ≥ 10 saat civarındadır.

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

2.4. Parlatma

Yüzeyde bulunan mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerin daha sağlıklı belirlenmesi amacıyla, fabrikada üretilen numunelerin tüm yüzeyleri öncelikli olarak 180'lik zımpara kağıdı ile yaklaşık 5 dk kaba parlatmaları yapıldıktan sonra 800'lük zımpara kağıdı ile 2 dk parlatılmıştır.

Laboratuarda sinterlenmiş numunelerin tüm yüzeyleri ilk olarak 800'lük zımpara kağıdı ile parlatılmıştır. Son olarak numunelerin tüm yüzeyleri 1200'lük zımpara kağıdı ile 2 dk süre ile parlatılmıştır.

2.5. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

2.5.1. Mukavemet ve elastik modül

Standart testler dahilinde mukavemet değerleri (σ) ve elastik modül (E), Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir [64, 65]. Yapılan testler en az 5-6 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınmıştır.

Fabrika şartlarında üretilen ve Şekil 2.1'de verilen akım şemasında 1, 2, 3 ve 4 numaralı MgO, MgO + % 5, 10, 20, 30 Spinel, MgO + % 5, 10, 20, 30 Spinel + % 5, 10, 20, 30 ZrSiO₄ (zirkon) + Y₂O₃, MgO + % 5, 10, 20, 30 Spinel + % 5, 10, 20, 30 ZrO₂+Y₂O₃ malzemeler nispeten daha küçük tane boyutlu hammaddeler kullanılması ve üretilen refrakter sayısının az olması sebebi ile 1.25 cm×1.25cm×10 cm ebatlarında çubuklar şeklinde kesilmiştir. Şekil 2.1'de belirtilen hem fabrika hem de laboratuvar şartlarında üretilen 1, 2, 3 ve 4 numaralı malzemeler için yapılan mekanik testlerde, 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN'luk yük hücresi kullanılmıştır.

Tez çalışması akım şemasında (Şekil 2.1) 5, 6, 7 ve 8 numaralı demirli-MgO + % 5, 10, 20 Hersinit, demirli-MgO + % 5, 10, 20 Hersinit + % 5, 10, 20 Zirkon, demirli-MgO + % 5, 10, 20 Hersinit + % 5, 10, 20 Spinel, demirli-MgO + % 5, 10, 20 Spinel + % 5, 10, 20 Hersinit malzemeler standarta uygun olarak 2.5 cm × 2.5 cm × 15 cm boyutlarında çubuklar şeklinde kesilmiştir. Bu malzemeler için

gerçekleştirilen mekanik testlerde 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 5 kN' luk yük hücresi kullanılmıştır.

Numuneler kırıldıktan sonra, kırık yüzey yakınından genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür.

3-nokta eğme testi ile mukavemet ve elastik modül sıra ile aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir:

$$\text{Mukavemet: } \sigma_3 = \frac{3}{2} \cdot \frac{P.L}{W.D^2} \quad (2.1)$$

$$\text{Elastik modül: } E = \frac{L^3}{4 * W * D^3} * m \quad (2.2)$$

P : Kırılma yükü (N)

L : Destekler arası mesafe (m)

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

m : Gerilme-deformasyon ($\sigma - E$) eğrisinin eğrisi eğimi (N/m)

2.5.2. Kırılma tokluğu

Kırılma Tokluğu (K_{1C}) malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile hesaplanmıştır. Malzeme üzerine 700 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 1, 2, 3, 4 numaralı refrakter malzemeler için 2 kN' luk; 5, 6, 7, 8 numaralı malzemeler için ise 5 kN'luk yük hücresi ile gerçekleştirilmiştir. Çentik derinliği Olympus BX60M marka optik mikroskopla ölçülmüştür (büyütme: 50x). Kırılma tokluğu değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [66-68]:

$$K_{1C} = \frac{3.P.L.\sqrt{c}}{2..W.D^2} . Y \quad (2.3)$$

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

P: Kırılma yükü (N)

L: Destekler arası mesafe (m)

W: Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

c : Çentik derinliği (m)

Y: Geometriye bağlı sabit

L/D~8 için

$A_0 = +1.96, A_1 = -2.75, A_2 = +13.66, A_3 = -23.98, A_4 = +25.22$

2.5.3. Kırılma yüzey enerjisi

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

γ_i değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmektedir [68, 69]:

$$\gamma_i = \frac{K_{1C}^2}{2 * E} \quad (2.4)$$

K_{1C} : Kırılma Tokluğu

E: Elastik modül

2.5.4. 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 [67]:

$$\sigma = \frac{K_{1c}}{Y * \sqrt{c}} \quad (2.5)$$

K_{1c} : Kırılma tokluğu

σ : Mukavemet

Y: Geometriye bağlı sabit

2.5.5. İş enerjisi

İş Enerjisi (γ_{wof}) malzemenin tamamının kırılması esnasında çatlakın ilerleyerek malzemede 2 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 yüksek servis ömrü ile bütünleşmektedir.

γ_{WOF} değeri ise aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmektedir [68, 70]:

$$\gamma_{WOF} = \frac{U}{2 * W * (D - c)} \quad (2.6)$$

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

W : Numunenin genişliği (m)

D : Numunenin kalınlığı (m)

c : Çentik Boyu (m)

2.6. Fiziksel incelemeler/karakterizasyon

Yukarıda belirtilen farklı katkı malzemeleri kullanılarak; üretimi, mekanik testleri ve modellemesi gerçekleştirilen fabrika ve laboratuvar numunelerinin yoğunluk ve gözenek ölçümleri standart metotlarla ölçülmüştür. XRD analizleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, numunelerin EDX ile element analizi yapılmış olup, mikroyapılar ve kırılma yüzeyleri tüm ayrıntılarıyla incelenerek, çatlak paternleri gözlenmiş, ve kristal boyutları (tane sınırı boyutları) belirlenmiştir.

2.6.1. Gözenek ve yoğunluk ölçümü

Porozite bir malzeme içerisinde yer alan porların toplam miktarı olarak tanımlanabilir. Bir malzemede yer alan porozite miktarı malzemenin sahip olduğu mukavemet, elastisite gibi mekanik özelliklerini, ısıl özelliklerini, korozyon ve mekanik davranışlarını etkiler. Bundan dolayı seramik malzemeler için yüksek mukavemet ve sıcaklık uygulamalarında malzemelerin yoğunlukları önem taşımaktadır. Yoğunluk; birim hacme düşen kütle miktarı olarak tanımlanıp, g/cm^3 olarak ifade edilmektedir. Yoğunluk ölçüm metodu; Archimedes prensibine dayanır. Archimedes prensibine göre, katı bir madde bir sıvı içine daldırıldığında bu maddenin taşıracığı suyun ağırlığı kadar bir kaldırma kuvveti söz konusudur. Yığınsal (bulk) yoğunluk ise; kuru veya pişmiş ağırlığın, numune içindeki

boşluklarına ihtiva eden dış hacmi ile bölünmesi yoluyla hesaplanır. Başka bir ifade ile yığınsal (bulk) yoğunluk bir tane sisteminde tanelerin ve ara boşlukların ağırlığının birim hacime oranıdır. Yani, bütün poroziteleri, latis hatalarını içeren yoğunluktur.

Bu çalışmada, farklı kompozisyonda hazırlanan her bir malzemeye ait üçer parça kesilerek, bu parçalar 2'şer saat kaynatılmıştır. Böylece porlarda yer alan havanın çıkarılması ve porların su ile dolması sağlanmıştır. Su ile dolu bir beher içine Archimedes düzeneği hazırlanmıştır. Numuneler düzeneğe yerleştirilerek hassas terazide tartılmıştır ve kaynatılan numunelerin su içerisindeki ağırlıkları belirlenmiştir (W_b). Daha sonra sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi kağıt mendil ile silinerek yüzeylerindeki suyu alınıp, yaş ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (W_c). Son aşama olarak parçalar etüvde kurutulduktan sonra, kuru ağırlıkları hassas terazide tartılarak belirlenmiştir (W_a). % görünen porozite ve bulk yoğunluk aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [71].

$$\% \text{ Görünen Porozite} = [(w_c - w_a) / (w_c - w_b)] * 100 \quad (2.7)$$

$$\text{Yığınsal (Bulk) Yoğunluk} = [w_a / (w_c - w_b)] \quad (2.8)$$

2.7. Modelleme

Farklı kompozisyonlarda üretilen refrakter malzemelerin mekanik testlerinin verileri kullanılarak iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri ile ısıl şok tahmin parametreleri (R , R'' , R''' , R_{st}) her bir malzeme için hesaplanarak modellemeleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her bir malzemedeki ilave fazın miktarının ısıl şoklara karşı direnci nasıl etkilediği ve malzemenin yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini ne şekilde etkileyebileceği/değiştirebileceği tespit edilmiştir.

2.7.1. İş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi

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

2.7.2. Isıl şok parametreleri

Hasselman Isıl Şok Parametreleri malzemelerin yüksek sıcaklıktaki davranışı hakkında bilgi vermektedir. Çatlağın/kırılmanın başlaması için gerekli olan minimum şok miktarını tespit etmek için ve ısı şok ile meydana gelen hasarın belirlenmesi için yapılan testlere bağlı olarak iki tip parametre kullanılmaktadır: i) ısı stres direnci/ısı şok kırılma direnci ve ii) ısı şok hasar parametreleri. “Isı stres direnci/ısı şok kırılma direnci” terimi “R” ısı şok sonucu meydana gelen çatlak başlangıcını ve hasarı 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. Bu parametreler ile elde edilen ısı şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin ısı şok davranışları değerlendirilmektedir [72].

Çizelge 2.17. Malzemelerin Elastik modül (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) Değerleri.

Malzeme	E (GPa)	$\alpha \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	ν
MgO	210.3 ^[73]	13.6 ^[74,75]	0.29 ^[74]
Spinel	237.8 ^[74,75]	8.4 ^[74,75]	0.294 ^[75]
Zirkon	165.5 ^[74,75]	4.6 ^[74,75]	0.24*
ZrO ₂	152 ^[74]	7.6 ^[75]	0.331 ^[75]
Y ₂ O ₃	175 ^[76]	60.3 ^[77]	—**

Bu çalışmada test edilen kompozit malzemelerin Hasselman ısı şok parametreleri hesaplanırken kullanılan elastik modül, ısı genleşme katsayısı ve poisson oranı değerleri ve ayrıca kompozitin Poisson oranı ve kompozitin ısı

* Zirkon malzemesinin Poisson oranı $\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ reaksiyonuna göre teorik olarak hesaplanmıştır (SiO_2 malzemesinin Poisson oranı = 0,17).

** Kullanılan Y₂O₃ miktarı ihmal edilebilir seviyede çok az olduğundan dolayı, Poisson oranı hesabında Y₂O₃ haricindeki diğer katkı bileşenleri hesaba katılmıştır.

genleşme katsayılarının hesaplanması için kullanılan formüller aşağıda sırasıyla Çizelge 2.17 ile Eşitlik 2.9 ve 2.10'da belirtilmiştir:

$$v_c = v_1 V_1 + v_2 V_2 + v_3 V_3 + \dots \quad (2.9)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2 + \alpha_3 V_3 E_3 + \dots}{V_1 E_1 + V_2 E_2 + V_3 E_3 + \dots} \quad (2.10)$$

v_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

V = Kullanılan katkı malzemelerinin hacimsel kesiri

E = Elastik modül (Pa)

2.7.2.1. R parametresi:

$$R = \frac{\sigma_f (1 - v_c)}{E \alpha_c} \quad (2.11)$$

σ_f = Kompozitin Mukavemeti

v_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

E = Kompozitin Elastik modül (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 çatlağın başlamasına karşı direnci göstermektedir [72].

2.7.2.2. R''' ısıl şok parametresi:

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1 - v_c)} \quad (2.12)$$

E = Kompozitin Elastik modül (Pa)

σ_f = Kompozitin Mukavemeti (Pa)

v_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

$$\underline{\text{Birim}} = \text{Pa}^{-1}$$

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

2.7.2.3. R'''' ısı şok parametresi:

$$R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1 - \nu_c)} \quad (2.13)$$

γ_{WOF} = İş Enerjisi (J.m^{-2})

E = Elastik modül (Pa)

σ_f = Mukavemet (Pa)

ν = Poisson Oranı (Birimsiz)

$$\underline{\text{Birim}} = \text{m}$$

R'''' parametresi oluşabilecek birim çatlak uzunluğunun ilerleme zorluğunu ölçmekte kullanılır, ve ısı şoklardan dolayı çatlakların ilerlemesiyle oluşabilecek ekstra hasar ve mukavemet kaybı hakkında bilgi vermektedir. Başka bir ifadeyle; R'''' parametresi, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve ısı streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır [72].

2.7.2.4. R_{st} ısı şok parametresi:

$$R_{st} = [\gamma_i / (\alpha_c^2 \cdot E)]^{1/2} \quad (2.14)$$

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

E = Kompozitin Elastik modül (Pa)

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

$$\underline{\text{Birim}} = \text{K}\sqrt{\text{m}}$$

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 [72].

2.7.3. SEM ve XRD

2.7.3.1. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) çalışmaları Zeiss Evo 50 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde kullanılan hammadde ve tozların sinterleme işlemi sonrasında tane boyutlarında meydana gelebilecek değişimleri, MgO dışında kullanılan bileşenlerin ana faz ile etkileşimleri ve yapı içindeki dağılımları incelenmiştir ve elementel haritalama ile sonuçlar doğrulanmaya çalışılmıştır. Uygun boyutlarda kesilen numuneler kaba ve ince parlatma işlemlerinin yapılabilmesi için soğuk kalıba alınmıştır. Soğuk kalıplama işleminde 20 ml reçineye 1 ml hızlandırıcı ve 1 ml sertleştirici ilave edilerek hazırlanan karışım kullanılmıştır. Kaba ve ince parlatma işlemleri Struers marka otomatik parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir. Yüksek gritten ince grite doğru gerekli parlatma diskleri ve solüsyonları kullanılarak kaba ve ince parlatma işlemleri tamamlanmıştır (Çizelge 2.18). Mikroyapı, mikroçatlaklar ve faz dağılımının incelenmesi için hazırlanan numunelere ısı dağlama uygulanmıştır. Sertleşmiş reçine içinde bulunan numuneler 105 °C’de kurutucuda yaklaşık bir saat bekletildikten sonra, sivri uçlu bir metal yardımıyla yumuşayan reçine içinden çıkarılmış ve numune yüzeyleri iyice temizlenmiştir. Fabrika numunelerinin ısı dağlama işlemleri 1350 °C’de ve laboratuvar numunelerinin ısı dağlama işlemleri 1450 °C’de 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve soğutma oranları 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır. Isı Dağlama yapıldıktan sonra 30 saniye süreyle altın kaplandıktan sonra incelemelere geçilmiştir.

Kırık yüzey incelemelerinde, mekanik özelliklerin belirlenmesi sırasında ortaya çıkan kırılma yüzeyleri kullanılmıştır. Malzemelerin kırılma yüzeyleri

ikincil elektron modunda incelenerek, kullanılan katkı malzemelerinin MgO ile MgO-spinel refrakterlerin kırılma karakteri üzerine etkileri araştırılmıştır. Kırılma karakterinin mekanik özelliklere ve dolayısıyla ısıl şok davranışlarına olabilecek etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Kırık yüzey incelemelerinde parlatma işlemi uygulanmamıştır. Dikdörtgen kesitli malzemelerden uygun boyutlu numune kesilerek iletkenliği sağlamak üzere 30 saniye süreyle altın kaplama yapıldıktan sonra kırık yüzey incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.18. 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

2.7.3.2. XRD

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

2.7.4. Kristal boyutu ölçümü

Kristal tane boyutları; parlatılmış ve ısıtılma yapılmış malzeme yüzeylerinden alınan iki veya üç SEM fotoğrafının ortalaması alınarak ölçülmüştür. Ortalama MgO kristal boyutu değeri taramalı elektron

mikroskobunda gözlenen yüzey üzerinden aşağıdaki standart eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [78]:

$$D = 1.57 * L \quad (2.15)$$

D: ortalama tane boyutu,

L: ortalama intercept uzunluğu.

2.8. Isıl Şok Deneyleri

Üretilen tüm kompozisyonlardan hazırlanan ve mekanik test için kesilen aynı ölçülerdeki dikdörtgen prizma şeklindeki numuneler 500 °C’de (Reta Bağlayıcı Giderme Fırını) ve 1000 °C’de (Protherm Ergitme Kamara Fırını) ısıtılarak, belirtilen ısı şok sıcaklıklarının dengede olması yani kararlı/yatışkın hale gelmesi için yaklaşık 20 dk süre ile bekletildikten sonra, oda sıcaklığındaki sürekli akış halindeki suya aniden atılarak ısı şok deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fırınlarda uygulanan ısıtma ve soğutma hızları ise 10 °C/dk olarak gerçekleştirilmiştir.

Isıl şok deneyleri, standart testler göz önüne alınarak [47, 79, 80], belirtilen kompozit refrakter malzemeler için öncelikle 500 °C’de gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda döner çimento fırınlarında ısı şoklara yol açan sıcaklık farkının yaklaşık >1000 °C üzerindeki sıcaklıklara ulaşabilmesi nedeniyle belirtilen bu malzemelerin ısı şok hasar direncini daha güvenilir bir şekilde tespit edebilmek için ısı şok testleri daha sonra yüksek sıcaklıkta (1000 °C) da gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra, hem fabrika hem de laboratuvar koşullarında üretilen tüm malzemeler etüvde ~110 °C’de kurutulduktan sonra oda sıcaklığındaki mekanik ölçümleri (mukavemet ve elastik modül) her bir farklı kompozit malzeme için yapılmış ve kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

2.8.1. Mekanik özellikler (parlatma ve testleri):

Yüzeyde bulunan mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerin daha sağlıklı belirlenmesi amacıyla, fabrikada üretilen numunelerin tüm yüzeyleri

öncelikli olarak 180'lik zımpara kâğıdı ile yaklaşık 5 dk kaba parlatmaları yapıldıktan sonra 800'lük zımpara kâğıdı ile 2 dk parlatılmıştır. Laboratuarda sinterlenmiş numunelerin tüm yüzeyleri ilk olarak 800'lük zımpara kâğıdı ile parlatılmıştır. Son olarak numunelerin tüm yüzeyleri 1200'lük zımpara kâğıdı ile 2 dk süre ile parlatılmıştır.

500 °C ve 1000 °C'de ısı şokları yapılan kompozisyonların mukavemet (σ) ve elastik modül (E) değerleri, standart testler dahilinde Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir [64, 65]. Yapılan testler en az 5–6 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınmıştır. Tez çalışması akım şemasında 1, 2, 3, 4 numaralı malzemeler için 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN'luk; 5, 6, 7, 8 numaralı malzemeler için ise 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 5 kN'luk yük hücresi kullanılmıştır. Numunelerin genişlik (W) ve kalınlık (D) değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür.

Ayrıca; ısı şok direnci tespit etmekte kullanılan yaygın metotlardan birisi de, malzeme ısı şoka maruz kaldıktan sonra kaybedilen veya korunan mukavemet değerlerinin ısı şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmesidir. Bu da "mukavemet oranı" olarak tanımlanmaktadır. Mukavemet oranı; ısı şok sonrası elde edilen mukavemet değerlerinin, ısı şok öncesi başlangıç değerlerine bölünmesiyle ifade edilmektedir. Mukavemet oranı değerleri belirtilen her bir kompozisyon için, ısı şok sonrasında tespit edilen mukavemet değerlerinden hesaplanarak elde edilen sonuçlar analiz edilerek değerlendirilmiştir.

Fabrika ve laboratuvar koşullarında üretilen tüm kompozisyonların mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerlerinin, ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak grafikleri çizilmiş olup, elde edilen veriler değerlendirilerek, sonuçlar ve irdeleme bölümünde detaylarıyla belirtilmiştir.

2.8.2. Fiziksel incelemeler/karakterizasyon (SEM ile kırık yüzey incelemeleri):

Malzemelerin kırık yüzeylerinin incelenmesi esnasında uygulanan SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) çalışmaları Zeiss Evo 50 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kırık yüzey incelemelerinde, 1000°C'de malzemelerin ısı

şokları yapıldıktan sonra mekanik özelliklerin belirlenmesi sırasında ortaya çıkan kırılma yüzeyleri kullanılmıştır. Malzemelerin kırılma yüzeyleri ikincil elektron modunda incelenerek, kullanılan katkı malzemelerinin MgO, MgO+spinel ve demirli-MgO+hersinit refrakterlerin kırılma karakteri üzerine etkileri araştırılmıştır. Kırılma karakterinin mekanik özelliklere ve dolayısıyla ısı şok davranışlarına olabilecek etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Dikdörtgen kesitli malzemelerden uygun boyutlu numune kesilerek, parlatma işlemi uygulanmadan, iletkenliği sağlamak üzere 30 saniye süreyle altın kaplama yapıldıktan sonra kırık yüzey incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

2.9. Korozyon Deneyleri

Farklı oranlarda farklı katkı bileşenleri içeren MgO esaslı kompozit refrakter malzemelerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından korozyon testleri DIN standartı (No:1069) baz alınarak [81, 82] iki şekilde hazırlanmıştır:

- Akım şemasında 1, 2, 3, 4 numaralı malzemeler silindir şeklinde (Çap: ~50mm, yükseklik: ~50 mm boyutlarında) ve 5, 6, 7, 8 numaralı refrakter kompozit malzemeler için ise kare prizma şeklinde (50 mm×50 mm×50 mm) üst kısmına delik (çap: ~18 mm, derinlik: ~20 mm) açılarak hazırlanmış olan numuneler, ve
- Tüm malzemeler için kare şeklinde (10x10 cm²) hazırlanan numuneler.

Silindir ve kare şeklindeki MgO esaslı kompozit refrakterlerin üretimine ilk olarak harman hazırlanması ile başlanmıştır. Fabrika koşullarında, gerçekleşen üretimde MgO içerisine %5, %10, %20 ve %30 spinel (MgAl₂O₄) ilave edilerek farklı kompozisyonlar hazırlanmış olup bu kompozisyonlara %5, %10, %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde ZrSiO₄+Y₂O₃, ve ZrO₂+Y₂O₃ katkı malzemeleri ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır (Çizelge 2.19-2.21).

Ayrıca, i) Demirli-MgO + (% 5, 10, 20) Hersinit, ii) Demirli-MgO + (% 5, 10, 20) Hersinit + (% 5, 10, 20) Zirkon, iii) Demirli-MgO + (% 5, 10, 20) Hersinit + (% 5, 10, 20) Spinel, iv) Demirli-MgO + (% 5, 10, 20) Spinel + (% 5, 10, 20)

Hersinit malzemeler için Çizelge 2.12-2.16'da belirtilen reçetelere göre hazırlanmıştır.

Çizelge 2.19. Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-spinel kompozit malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları	< 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

Çizelge 2.20. Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-(ZrSiO₄+Y₂O₃) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları		İnce Boyutlu (< 63 μm) Tozlar			0-1 mm Boyutlu Tozlar	
Spinel (%)	Farklı Katkılar (%)	< 63 μm MgO (%)	ZrSiO ₄ (%)	Y ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Spinel (%)
5	5	34.83	5	0.17	55	5
	10	29.66	10	0.34	55	5
	20	19.31	20	0.69	55	5
	30	8.97	30	1.03	55	5
10	5	34.83	5	0.17	50	10
	10	29.66	10	0.34	50	10
	20	19.31	20	0.69	50	10
	30	8.97	30	1.03	50	10
20	5	34.83	5	0.17	40	20
	10	29.66	10	0.34	40	20
	20	19.31	20	0.69	40	20
	30	8.97	30	1.03	40	20
30	5	34.83	5	0.17	30	30
	10	29.66	10	0.34	30	30
	20	19.31	20	0.69	30	30
	30	8.97	30	1.03	30	30

Çizelge 2.21. Fabrika koşullarında üretilen silindir ve kare şeklindeki MgO-(ZrO₂+Y₂O₃) ilaveli kompozit refrakter malzemelere ait reçeteler

Katkı Oranları		İnce Boyutlu (< 63 µm) Tozlar			0-1 mm Boyutlu Tozlar	
Spinel (%)	Farklı Katkılar (%)	MgO (%)	ZrO ₂ (%)	Y ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Spinel (%)
5	5	34.74	5	0.26	55	5
	10	29.49	10	0.51	55	5
	20	18.98	20	1.02	55	5
	30	8.47	30	1.53	55	5
10	5	34.74	5	0.26	50	10
	10	29.49	10	0.51	50	10
	20	18.98	20	1.02	50	10
	30	8.47	30	1.53	50	10
20	5	34.74	5	0.26	40	20
	10	29.49	10	0.51	40	20
	20	18.98	20	1.02	40	20
	30	8.47	30	1.53	40	20
30	5	34.74	5	0.26	30	30
	10	29.49	10	0.51	30	30
	20	18.98	20	1.02	30	30
	30	8.47	30	1.53	30	30

2.9.1. Korozyon testleri için şekillendirme

Şekil 2.1 ve Çizelge 2.19-2.21’de belirtilen reçetelere göre, fabrika koşullarında hazırlanan tüm reçetelere ~175 MPa basınç uygulanarak presleme yöntemi ile ~50x50 mm² ölçülerinde olacak şekilde silindir tuğlalar şekillendirilmiştir. Kare şeklindeki kompozit refrakter malzemelerin üretiminde ise, hazırlanan harmanlara, ~35 MPa pres basıncı uygulanarak ~10x10 cm² boyutlarında olacak şekilde numunelerin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 2.1 ve Çizelge 2.12-2.16’da belirtilen reçetelere göre ~127.5 MPa basınç uygulanarak presleme yöntemi ile üretilen Demirli MgO + % 5, 10, 20 Hersinit, demirli MgO + % 5, 10, 20 Hersinit + % 5, 10, 20 Zirkon, demirli MgO + % 5, 10, 20 Hersinit + % 5, 10, 20 Spinel, demirli-MgO + % 5, 10, 20 Spinel + % 5, 10, 20 Hersinit tuğlalardan; 10 cm × 10 cm kare numuneler ile 50 mm × 50 mm × 50 mm kare prizma numuneler şeklinde kesilerek, kare prizma numunelere çapı ~18 mm, derinliği ~20 mm delik açılmıştır.

2.9.2. Korozyon testleri için sinterleme

Korozyon testleri için numunelerin sinterleme sıcaklığı fabrika şartlarında, ~1600 °C olup; maksimum sıcaklıkta bekleme süresi ≥ 10 saat civarındadır.

2.9.3. Yoğunluk ve Gözenek

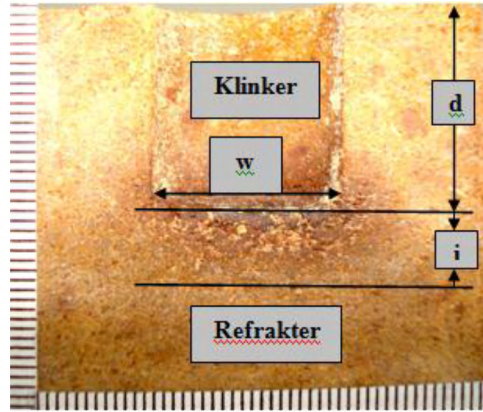
Tez çalışmasında üretilen farklı kompozisyonlardaki her bir malzeme için üçer parça numune kesildikten sonra suda 2 saat kaynatılarak standart yöntemle yoğunluk ve açık gözenek değerleri ölçülmüştür ve ortalama değerleri alınmıştır.

2.9.4 Korozyon Testi

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

i) İlkinde; silindir (Çap: ~50 mm, yükseklik: ~50 mm boyutlarında) ve 50 mm × 50 mm × 50 mm kare prizma şeklinde olan, üst kısmına delik (çap: ~18 mm, derinlik: ~20 mm) açılarak hazırlanmış numunelere 8 g (63 µm elek altı) çimento klinkeri/cürufu konularak fırında (Nabertherm HT16/18) 1500 °C’de 72 saat süreyle bekletilerek (ısıtma ve soğutma hızları 10 °C/dk’dır.) statik olarak korozyon testleri yapılmıştır. Klinkerin refraktere nüfuz ettiği kesit alanını incelemek için numuneler ortadan ikiye 1.5 mm kalınlığında elmas disk ile kesildikten sonra sırasıyla 320, 800 ve 1200’lük zımpara kağıtları ile ~ 2 dk süreyle yüzeyleri temizlenmiş ve parlatılmıştır. Korozyona uğrayan bölgelerin boyutları; penetrasyon mesafesi ‘i’ (klinkerin refraktere sızdığı uzunluk), deliğin derinlik ‘d’ ve genişlik ‘w’ değerleri); ‘Dijital Ölçüm Mikroskobu’ (MAHR GmbH, Model: WMS) ile ölçülerek, hassas bir şekilde tespit edilmiştir (Şekil 2.8). Daha sonra; refrakter malzemenin korozyona uğradığı alanda: i) klinkerin refraktere nüfuz etmeye başladığı kısım (klinkere yakın olan 1. Bölge), ii) klinker-refrakter arasında kalan orta bölge (2. Bölge) ve iii) klinkerin refraktere yaptığı penetrasyonun bittiği kısım (refraktere yakın olan 3. Bölge) olmak üzere klinker-refrakter ara yüzeyindeki bölgelerde meydana gelebilecek mikroyapısal

değişimler detaylı olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Klinker-refrakter ara yüzeyindeki farklı bileşenlerin çözünürlükleri, farklı bölgelerin EDX analizleri yapılarak değerlendirilmiştir. Bileşenlerin klinker-refrakter ara yüzeyindeki çözünürlükleri ile oluşabilecek mikroyapısal değişikliklerin korozyon direncine olan etkisi araştırılmıştır.



Şekil 2.8. Klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgenin ölçülen boyutları (i: penetrasyon mesafesi, d: derinlik ve w: genişlik)

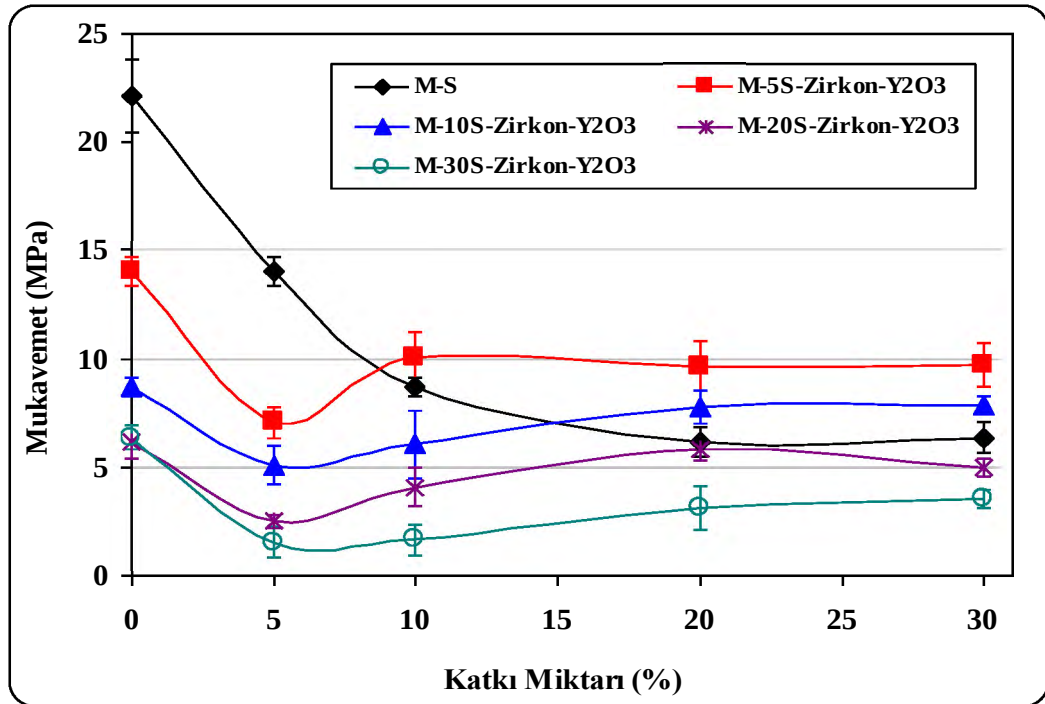
ii) İkinci olarak; refrakter malzemeler $10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarında kare numuneler şeklinde hazırlanmıştır. Çimento klinkerinin refrakterlerdeki yayılma miktarının belirlenmesinde başlangıç yüzey alanının sabitlenmesi için 4 g (63 μm elek altı) halindeki çimento klinkeri her bir farklı kompozisyondaki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

3. SONUÇLAR ve İRDELEME

3.1 Mekanik Test Sonuçları

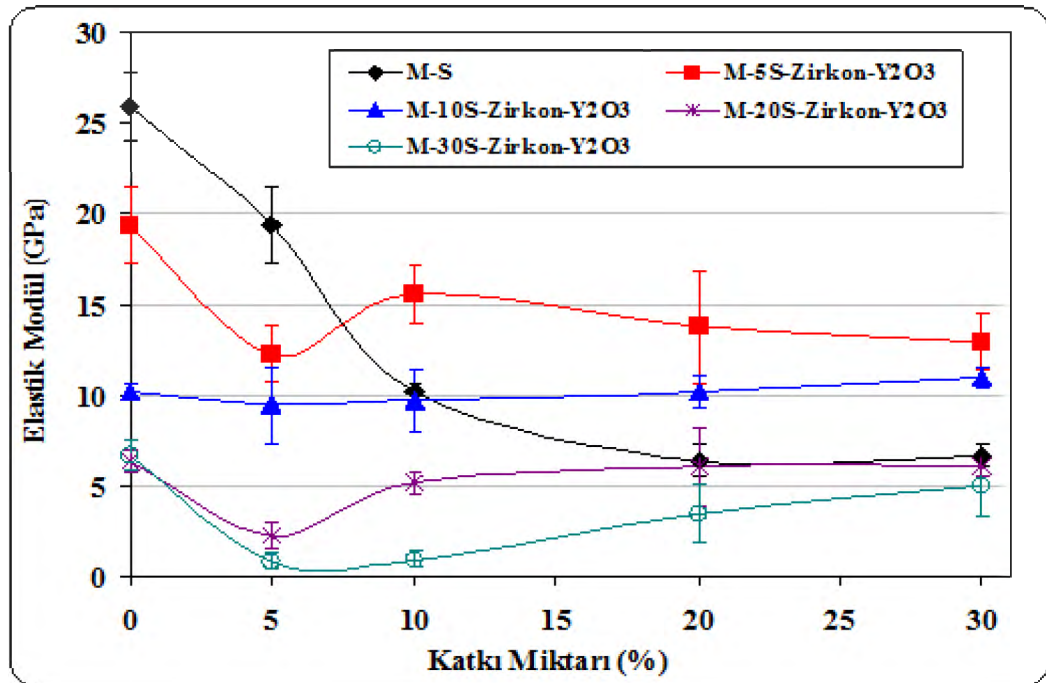
3.1.1. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) refrakter malzemeler

MgO'e spinel ilave edilmesi ile, fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel (M-S) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülleri, MgO malzemeye göre daha düşük olup; artan spinel ilavesiyle genelde azalmasına rağmen, %30 spinel ilavesi ile hemen hemen değişmemektedir. %20 spinel ilavesi ile oluşan mikroçatlakların birbirine bağlanması ile daha yüksek spinel ilavelerinde daha fazla mikroçatlak oluşmamaktadır ve mikroçatlakların ilerlemesi sınırlı seviyede kaldığından dolayı mukavemet değerleri daha fazla düşmemektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+Y₂O₃ ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri

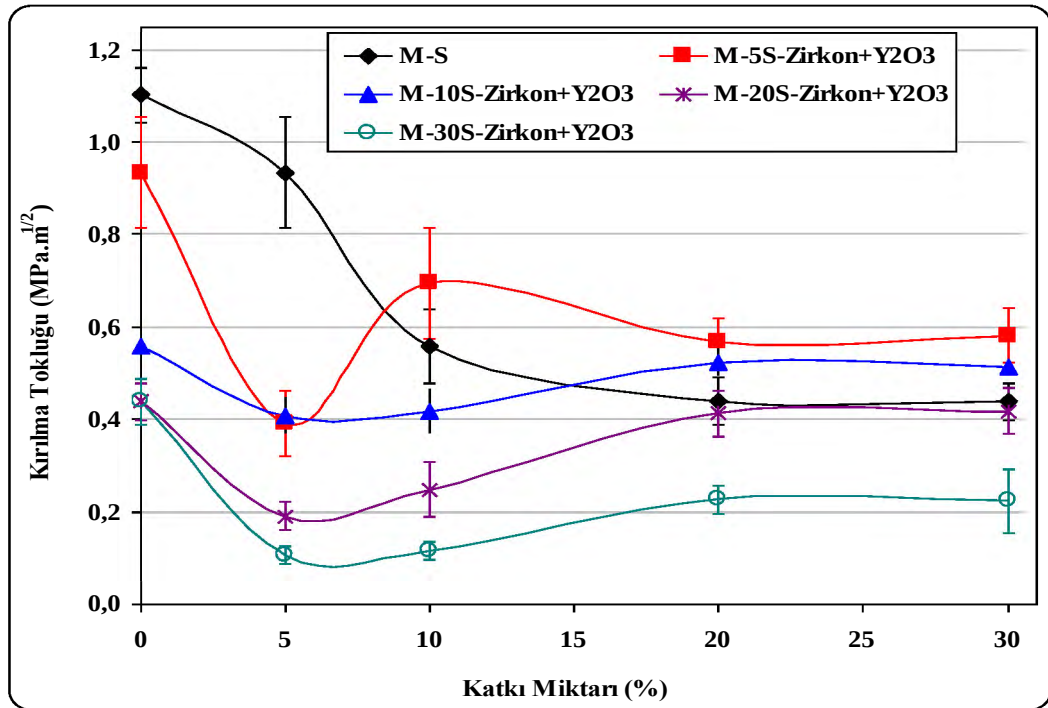
Fabrika ölçekli yapılan çalışmalara göre genel olarak MgO-spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemeler katkısız MgO-spinel (M-S) refrakter malzemelerden daha düşük mukavemet değerlerine sahiptir. %5 spinel içeren M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelere $\geq$ %10, ve %10 spinel içeren M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelere $\geq$ %20 (ZrSiO₄+Y₂O₃) ilavesi yapıldığında, mukavemet değerleri katkısız M-S kompozit malzemenin mukavemet değerinden yüksektir (Şekil 3.1). Mukavemet değerindeki bu azalmanın sebebi muhtemelen MgO-spinel-zirkon ve Y₂O₃'ün ısı genleşme katsayıları farklılığından kaynaklanan mikroçatlaklardır (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{Zirkon}} = 4.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). 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 oluşturmalar, ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikro çatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO-spinel kompozitler düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahiptir (Şekil 3.1, 3.2).



Şekil 3.2. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon+Y₂O₃ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri

Genel olarak, MgO-spinele % 10 - % 20'ye kadar ($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemelerde elastik modül değerleri, katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modül değerlerinden daha düşüktür. MgO-spinele % 20 oranlarında $\text{ZrSiO}_4+(\text{molce } \%3)\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin elastik modül değerleri katkısız MgO-spinel refrakter malzemeden yüksektir (Şekil 3.2). Örneğin, M-%5S-%20($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) kompozisyonu katkısız MgO-spinelin elastik modül değerine göre yaklaşık 3 kat artış göstermiştir.

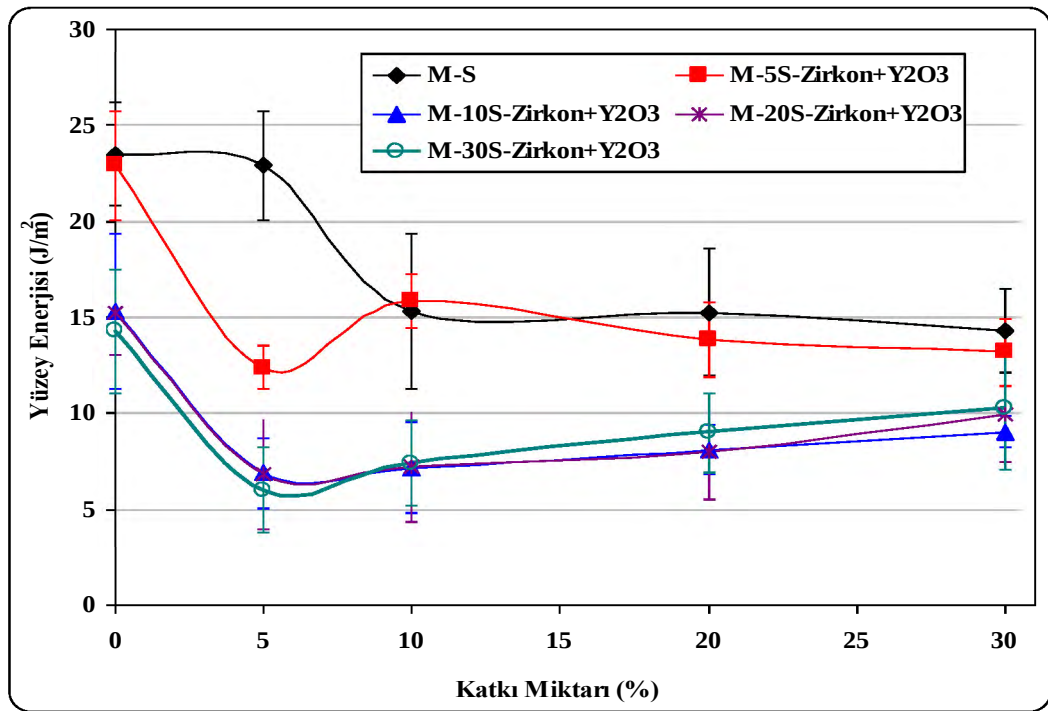
Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, MgO-Spinel kompozit malzemeler genel olarak, MgO malzemeye göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Başka bir ifade ile açıklandığında; MgO'e spinel ilavesiyle malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnç düşmüştür. Ayrıca, M-S refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri de MgO malzemeye göre daha düşüktür.



Şekil 3.3. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri

MgO-spinele $\text{ZrSiO}_4+(\text{molce } \%3)\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerleri ise, genel olarak katkısız

M-S refrakter malzemenin kırılma tokluğu değerinden düşük iken; %5 spinel içeren M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelere $\geq$ %10, ve %10 spinel içeren M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelere $\geq$ %20 ilavesi ile elde edilen kırılma tokluğu değerleri, katkısız MgO-spinel kompozit malzemedan daha yüksektir (Şekil 3.3). MgO-spinele ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesi ile üretilen tüm refrakter malzemelerin { %5spinel+%10ZrSiO₄+Y₂O₃ } içeren kompozit malzemeler hariç} kırılma yüzey enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel malzemedan daha düşüktür (Şekil 3.4).



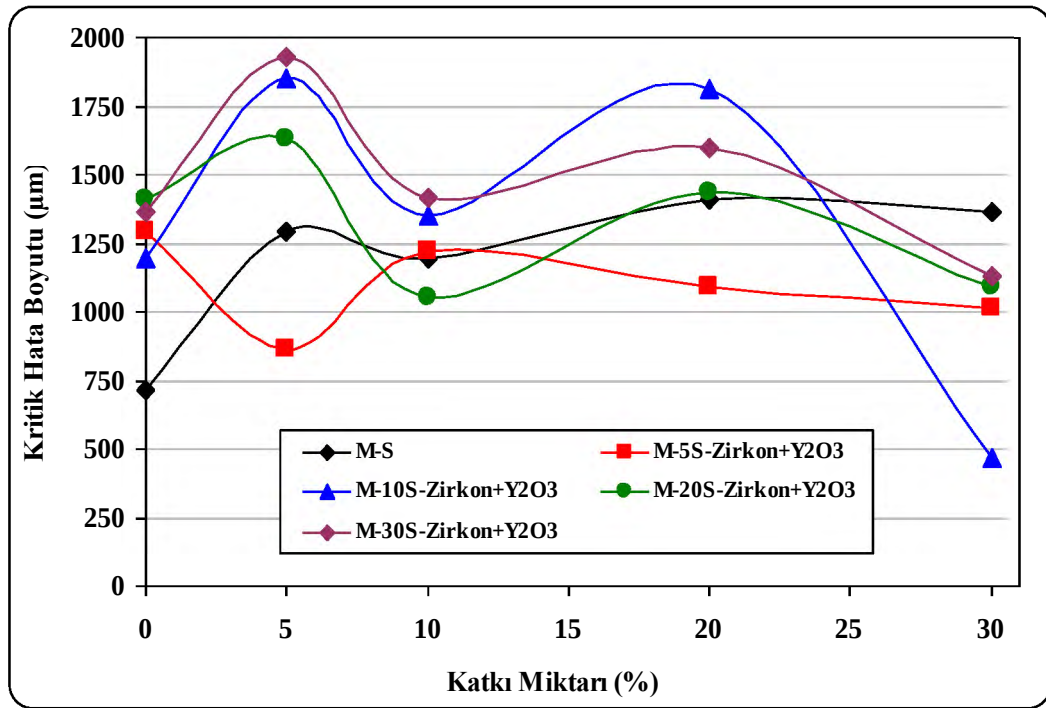
Şekil 3.4. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri.

Kullanılan katkıların kompozit refrakter malzeme içinde mikroçatlak oluşturması ve mikroçatlakların birbirine bağlanması ile elastik modül değerlerinde meydana gelen değişimler kırılma tokluğu eğilimini de etkilemektedir. Ayrıca zirkonun ayrışmasıyla açığa çıkan SiO₂ bileşeni ile ana fazı oluşturan MgO'in forsterit (2MgO.SiO₂) fazını oluşturması ile kırılma yüzey

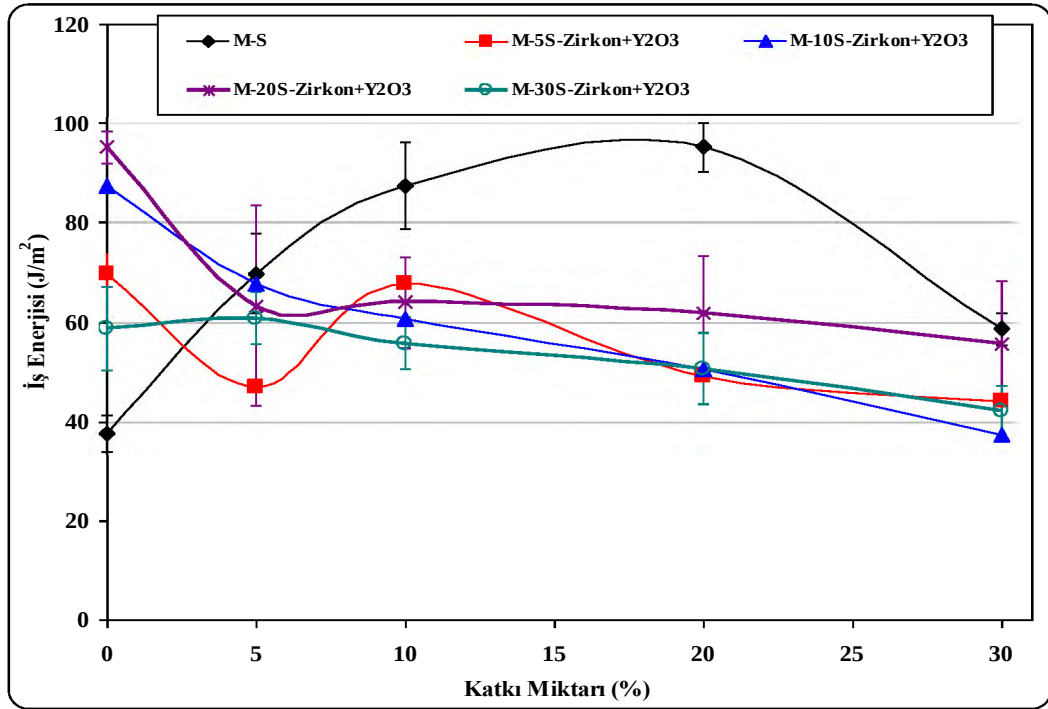
enerjisi ve mukavemet değerlerinin artması, MgO-spinel-ZrSiO₄+Y₂O₃ refrakter malzemelerin kırılma tokluğunu yükseltmektedir.

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi, yapılan çalışmalara göre genel olarak artan spinel miktarı ile, M-S kompozit refrakter malzemenin kritik hata boyutu değerleri artmaktadır. %20 ve %30 spinel ilaveleri ile kritik hata boyutu değerleri, yaklaşık aynı değerlerde kalmıştır. MgO'e spinel ilavesiyle elde edilen yüksek kritik hata boyutu değerleri malzemenin kırılması için gerekli olan yüksek iş enerjisi değerleriyle de bütünleşmektedir (Şekil 3.6).

MgO-spinele %10, %20 ve %30 ZrSiO₄+(molce %3)Y₂O₃ ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerleri genel olarak katkısız M-S refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinden daha yüksektir. En yüksek kritik hata boyutu değerine M-%30S-%5(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.5).



3.5. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri



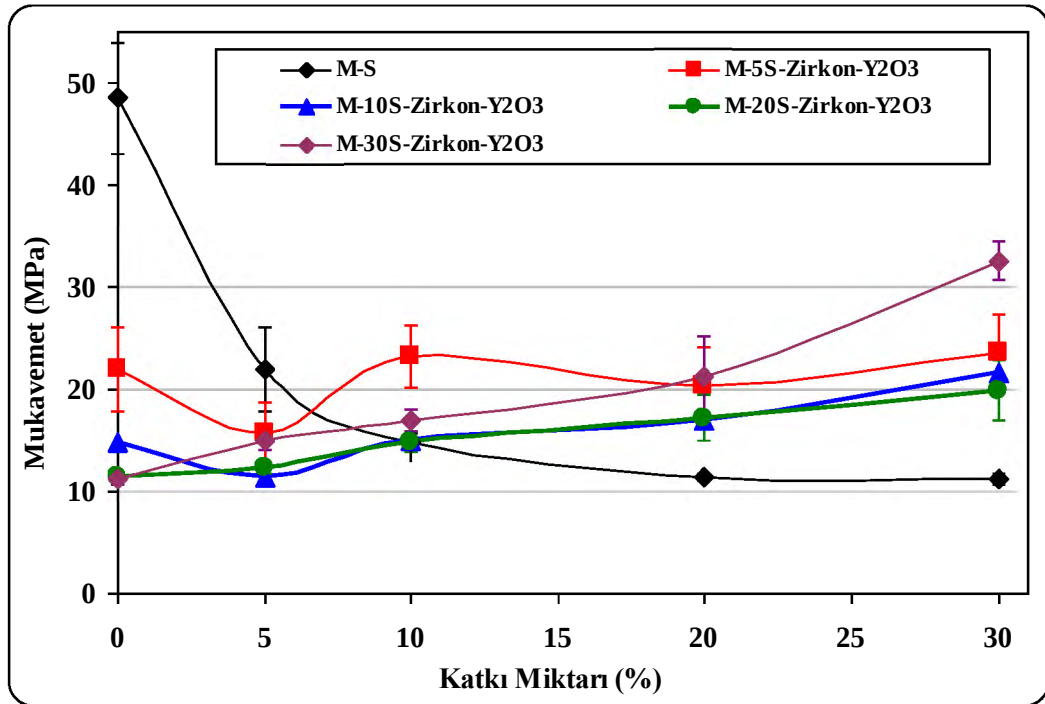
Şekil 3.6. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

Malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri, genel olarak artan spinel oranı ile artmaktadır. İş enerjisi, malzemede çatlakların ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve iş enerjisi değeri ne kadar yüksek ise malzemede çatlak ilerlemesi o kadar güçtür ve dolayısıyla malzemenin servis ömrü o kadar uzundur. Isıl genleşme katsayıları farklılığından dolayı spinel taneleri etrafında oluşan mikroçatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olurlar ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederler. Bu nedenlerden dolayı, malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının spinel içeren kompozit malzemede, saf MgO malzemeye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Sonuçlara göre genel olarak, MgO-Spinel-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) refrakter kompozit malzemelerinin iş enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel refrakter malzemedan daha düşüktür ve artan zirkon miktarıyla genel olarak azalmaktadır (Şekil 3.6). Spinel, mikroçatlak oluşumuyla tane sınırlarını zayıflatırken, zirkon ise forsterit oluşumu sonucu tane sınırlarını kuvvetlendirmektedir. Mekanik

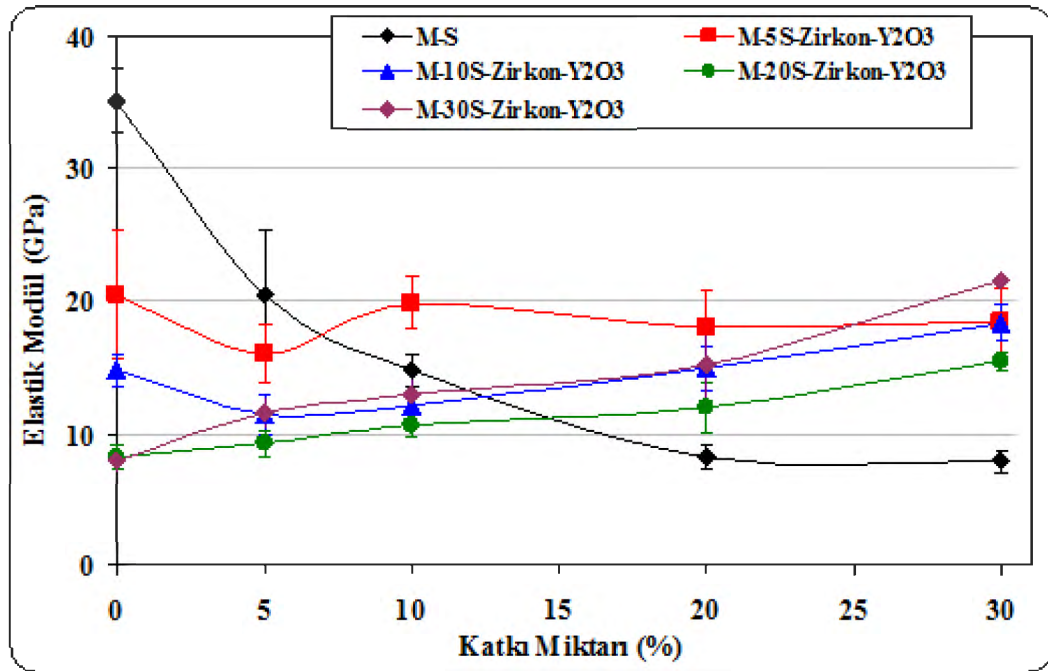
gerilme sonucu oluşan çatlak, zayıf olan tane sınırlarını takip etmekte, bunun sonucunda da taneler-arası kırılma meydana gelmekte ve malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan enerji miktarı MgO-spinel refrakterlerde yükselmektedir.

3.1.2 Laboratuvar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+%3mol Y₂O₃) refrakter malzemeler



Şekil 3.7. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesiyle değişen mukavemet değerleri

Fabrika koşullarında üretilen M-S kompozit malzemelere benzer şekilde, laboratuvar ölçekli üretilen M-S kompozit malzemelerin saf MgO malzemeye göre daha düşük mekanik mukavemet ve daha düşük elastik modül değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Genel olarak MgO'e % 20 ve % 30 spinel ilavesiyle mukavemet ve elastik modül değerleri yaklaşık olarak aynı değerlerde kalmış olup, bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 3.7, 3.8).



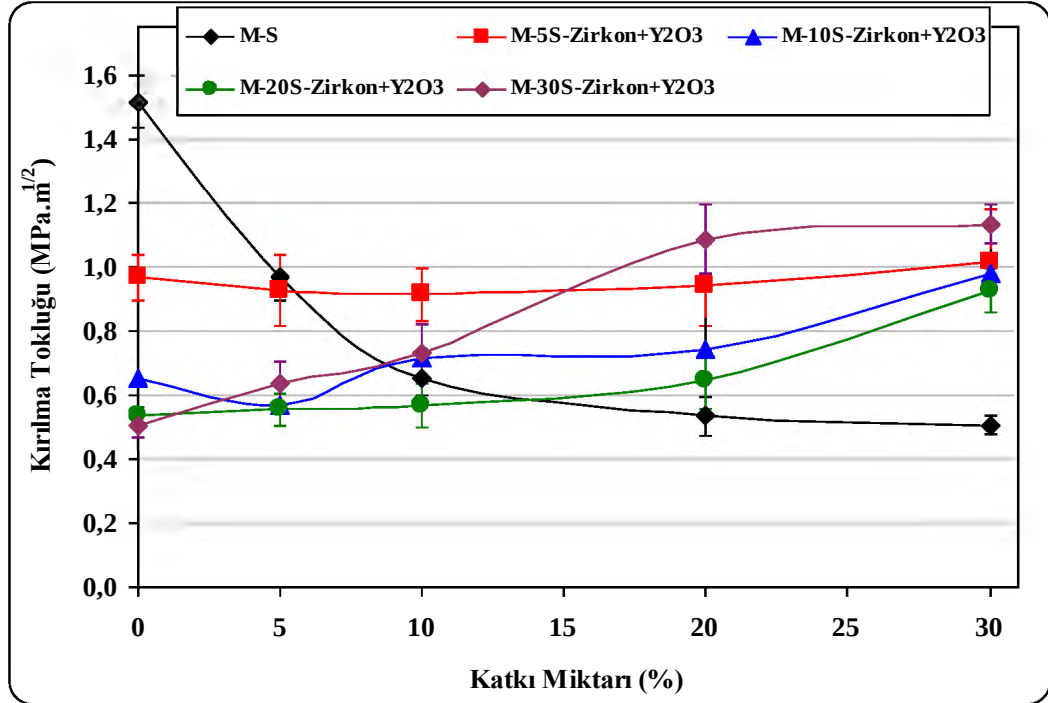
Şekil 3.8. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri

Farklı oranlarda spinel içeren malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+(molce \%3)Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen malzemeler incelendiğinde, $\geq \%10$ $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile mukavemet değerleri ve $\geq \%20$ $ZrSiO_4+(molce \%3)Y_2O_3$ ilavesi ile de elastik modül değerlerinin katkısız MgO-spinel malzemenin mukavemet ve elastik modül değerlerinden yüksek olduğu gözlenmiştir.

En yüksek mukavemet değerine ve elastik modül değerlerine M-%30S-%30($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozisyonunda ulaşılmıştır ve mukavemet değerinde katkısız MgO-spinel malzemeye göre ~3 kat iyileşme gözlenmiştir. M-%30S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesine %30 $ZrSiO_4+(molce \%3)Y_2O_3$ ilavesi ile elastik modül değerinde ~2.5 kat iyileşme gözlenmiştir (Şekil 3.7, 3.8) .

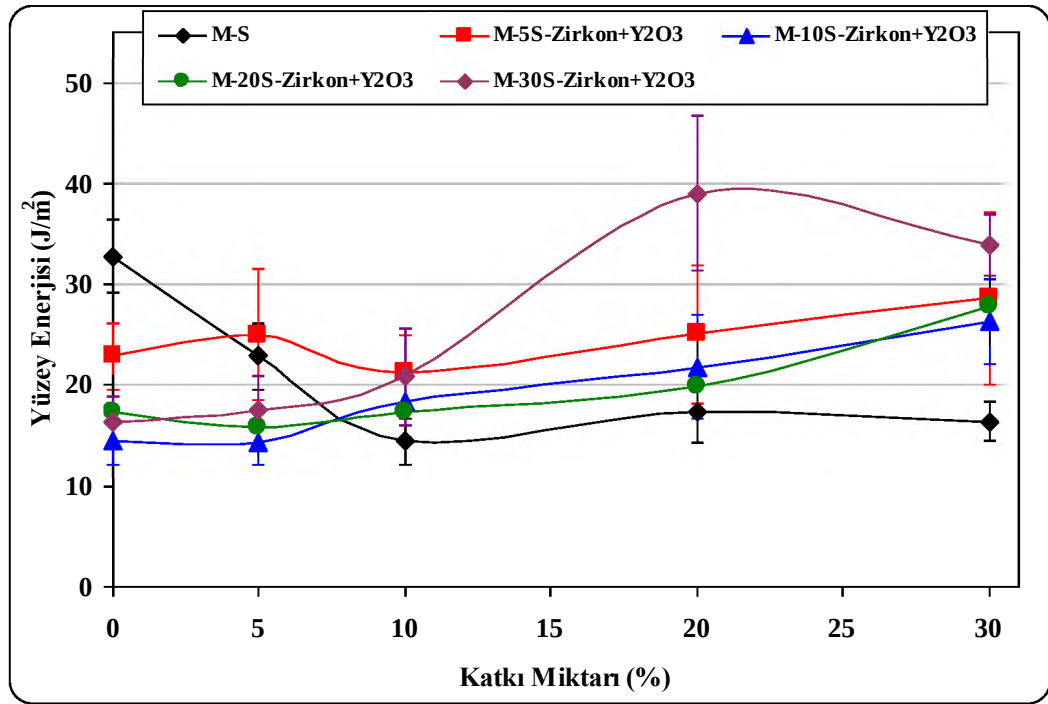
MgO-spinele $\geq \%10$ $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile elde edilen ürünlerin kırılma tokluğu değerleri katkısız MgO-spinel malzemenin kırılma tokluğu değerlerinden daha yüksektir. %30 katkı malzemesi içeren tüm kompozit refrakter malzemelerinin kırılma tokluğu değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. M-%30S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozisyonuna %30 $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile kırılma

tokluğu değeri katkısız MgO-spinel malzemenin kırılma tokluğu değerinden yaklaşık % 40 oranında iyileşme göstermiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri

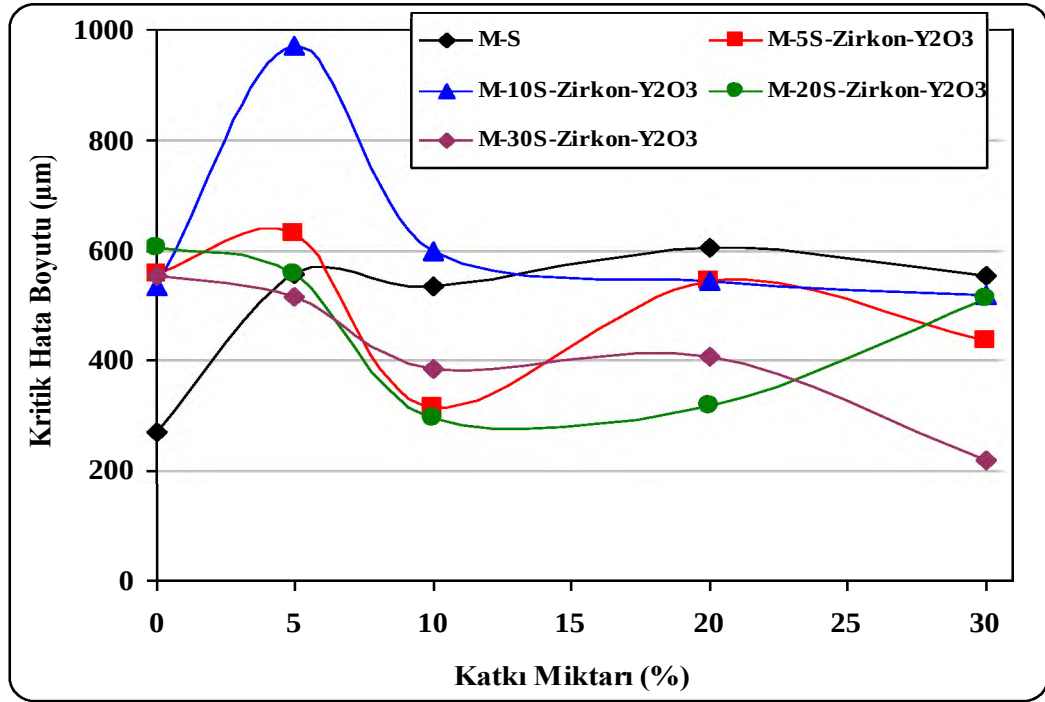
MgO-Spinel- $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ refrakter kompozit malzemelerinin kırılma yüzey enerjisi değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerlerinden daha yüksektir ve artan zirkon miktarıyla değerler de artmaktadır. Zirkonun ayrışması neticesinde forsterit oluşumu ile birlikte matris tanelerinin birbirine bağlanması sonucu, çatlakların yapı içinde zayıf bölge bulma ihtimali azalacağı için, çatlak ilerlemesini başlatmak için daha fazla enerji gerekmektedir. M-%30S- $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ kompozisyona %20 $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile kırılma yüzey enerjisi değerinde yaklaşık 2 kat iyileşme sağlanmıştır (Şekil 3.10).



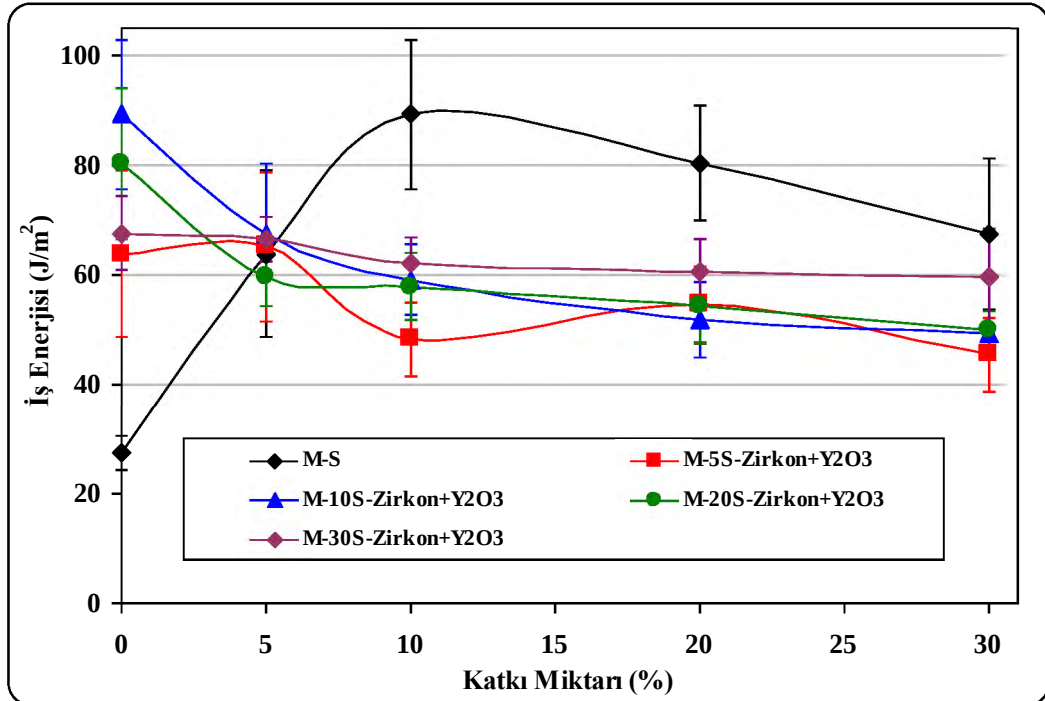
Şekil 3.10. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri

Kritik hata boyutu değerleri incelendiğinde; MgO-Spinel-%5($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter kompozit malzemelerin katkısız MgO-spinel malzemelerinden daha yüksek kritik hata boyutu değerlerine sahip oldukları, M-%10S-($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) kompozisyona % 5 katkı ilavesi ile kritik hata boyutu değerinde ~ 3 kat iyileşme sağlandığı belirlenmiştir (Şekil 3.11). Ancak, >%5 oranlarında katkı ilavesi ile bu refrakter kompozit malzemelerin kritik hata boyutu değerleri katkısız MgO-spinel malzemenin kritik hata boyutu değerlerinden düşüktür.

İş enerjisi değerleri ise; % 5 katkı içeren malzemelerde yaklaşık aynı değerde olup, diğer katkı oranlarında iş enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel malzemenin iş enerjisi değerlerinden düşüktür (Şekil 3.12).



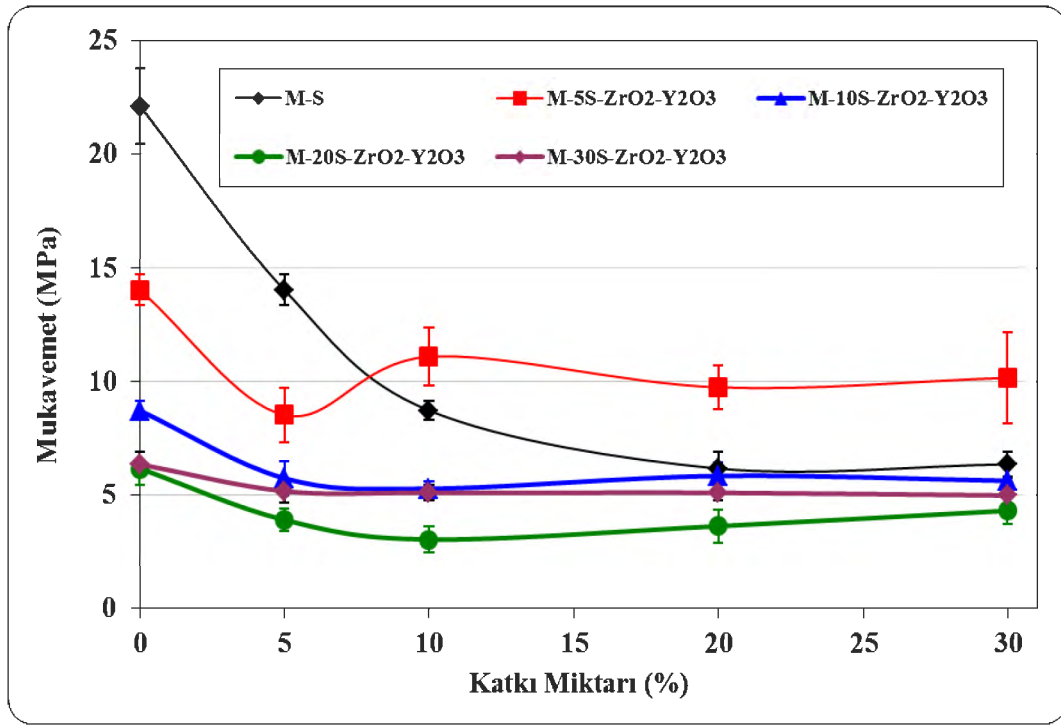
Şekil 3.11. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri



Şekil 3.12. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

3.1.3. Fabrika koşullarında üretilen MgO-Spinel-(ZrO₂+%3molY₂O₃) refrakter malzemeler

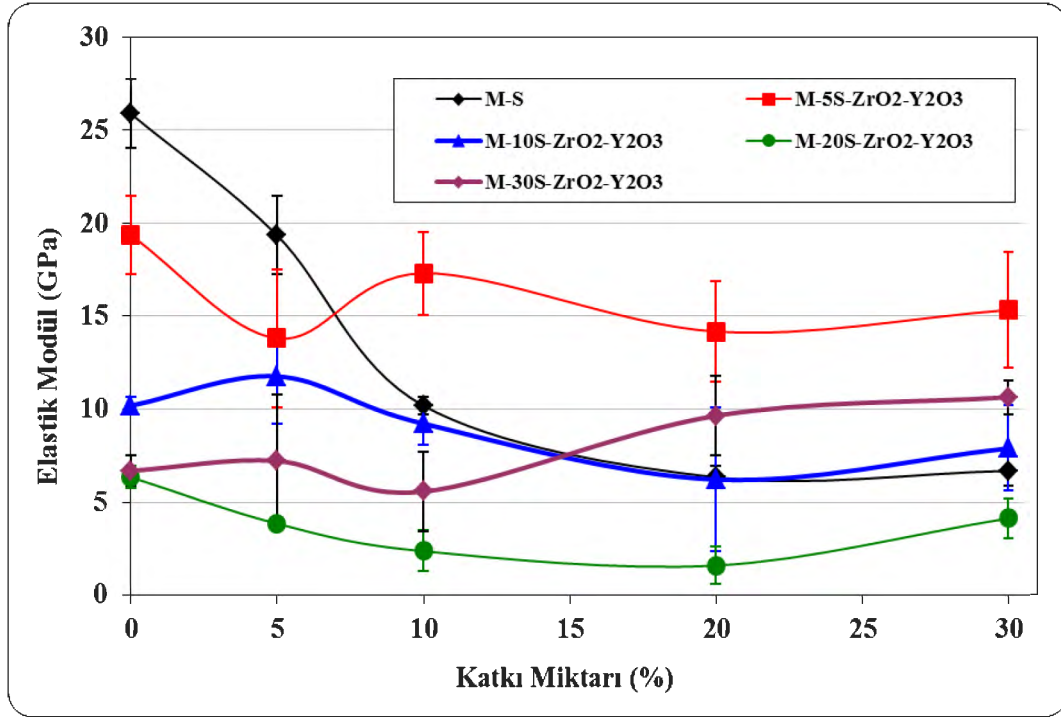
Yapılan çalışmalara göre MgO-spinele farklı oranlarda (ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen ve mekanik testleri gerçekleştirilen kompozit malzemelerin mukavemet değerleri birbirine yakın olup, katkısız MgO-spinel malzemenin mukavemet değerinden genel olarak daha düşük mukavemet değerlerine ulaşmış olup; M-%5S-(ZrO₂+Y₂O₃) malzemeleri $\geq$ %10(ZrO₂+Y₂O₃) ilavesi ile M-S malzemelerden daha yüksek mukavemet değerlerine sahiptir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen mukavemet değerleri.

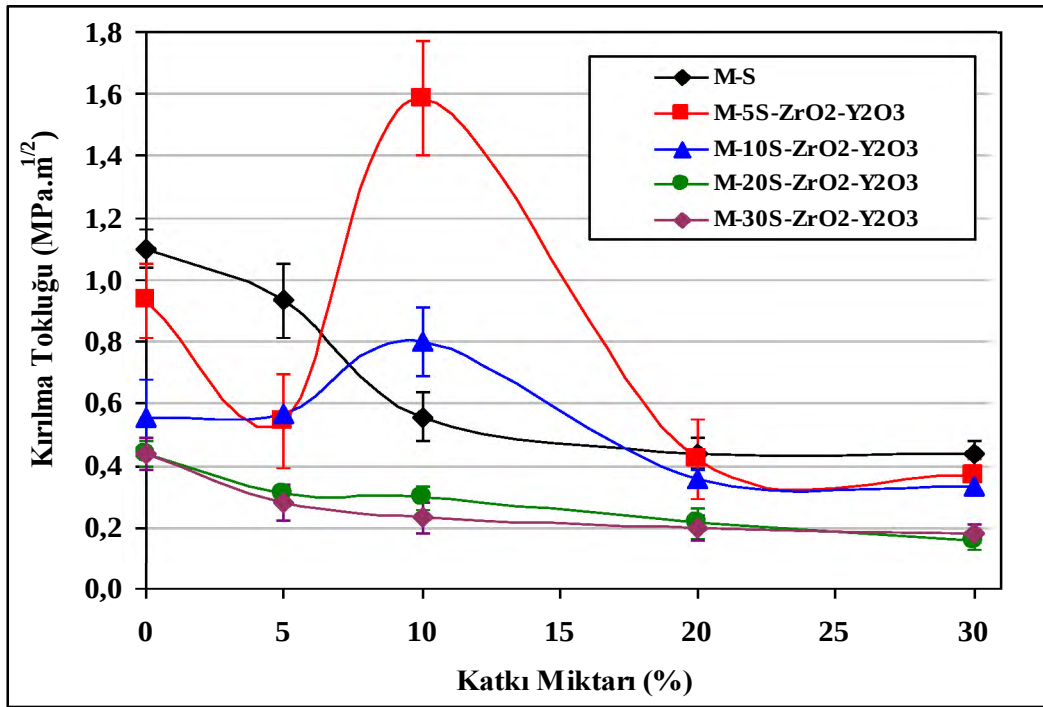
MgO-Spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerinin elastik modül değerleri ise %5(ZrO₂+Y₂O₃) ilavesi ile, katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modül değerlerinden daha düşüktür. Genel olarak, artan ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle M-S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonlarının elastik modül değerleri de artış göstermiştir. M-%5S-%10(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonunun elastik modül

değerinde katkısız MgO-spinel malzemeye göre ~1,7 kat iyileşme gözlenmiştir (Şekil 3.14).

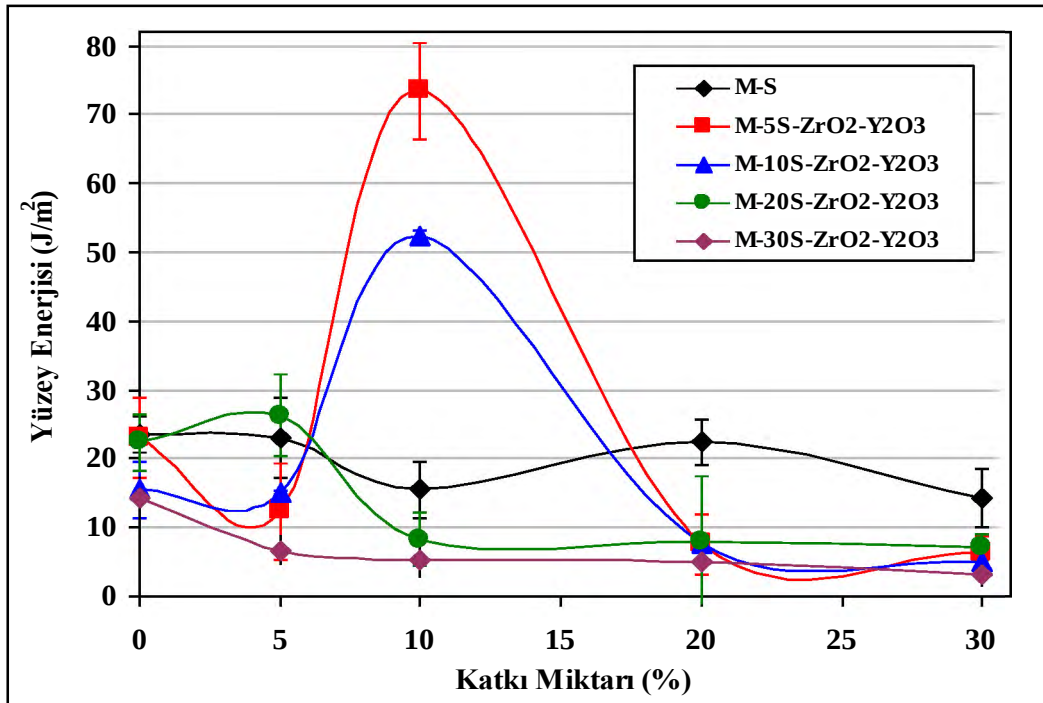


Şekil 3.14. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri.

MgO-Spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit malzemelerinin kırılma tokluğu değerleri ve kırılma yüzey enerjisi değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel malzemeden daha düşüktür. Ancak %5 ve %10 spinel içeren kompozitlerde %10 katkı ilavesinde, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerleri MgO-%10spinel malzemeden daha yüksektir. Artan ZrO₂ ilavesi ile kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.15, 3.16). M-%5S-%10(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonunda kırılma tokluğu değeri, katkısız M-%10S malzemeye göre ~ 2.8 kat artarken; yüzey enerjisi değerinde ~4 kat artma gözlenmiştir.

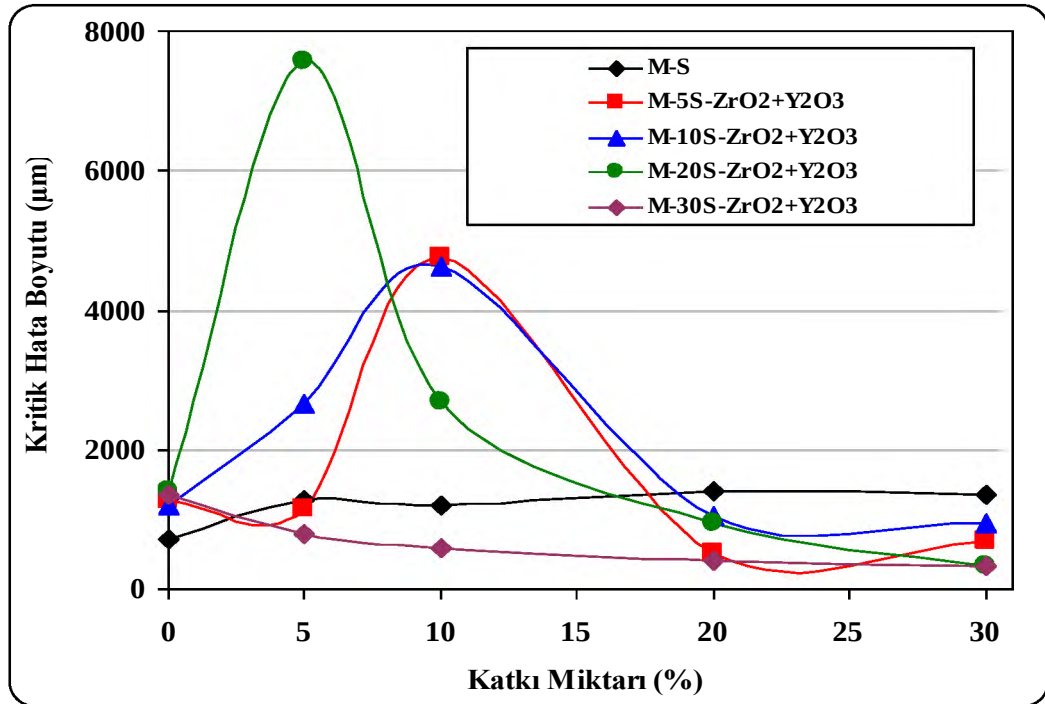


Şekil 3.15. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri



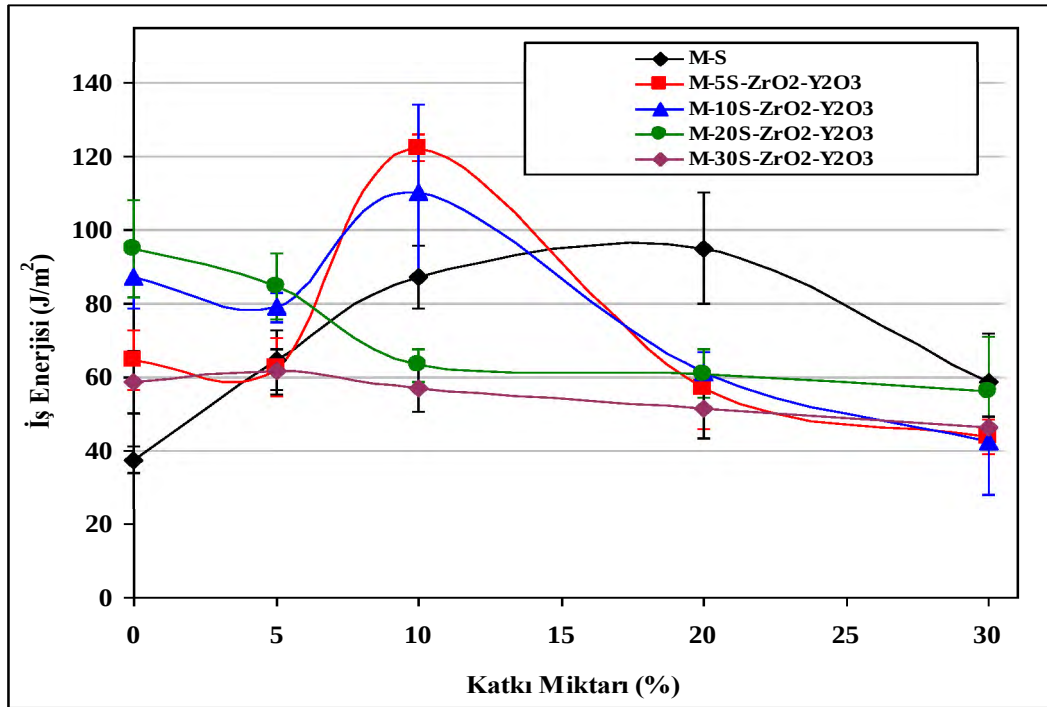
Şekil 3.16. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri

M-S-($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) kompozit malzemelerinin kritik hata boyutu değerleri genel olarak % 5 ve % 10 ($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) ilavesinde, katkısız MgO-spinel malzemenin kritik hata boyutu değerlerinden yüksektir (Şekil 3.17). İlave edilen katkı miktarı %20-%30'lara doğru arttıkça, kritik hata boyutu değerleri azalmakta olup, genel olarak katkılı ve katkısız malzemelerin kritik hata boyutu değerleri birbirine yakındır. M-%20S-%5($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) kompozisyonunda kritik hata boyutu değeri, MgO-%5spinel malzemeye göre ~18 kat artmıştır.



Şekil 3.17. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri

Şekil 3.18'de görüldüğü gibi; MgO-spinele farklı oranlarda ($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemelerin iş enerjisi değerleri %10 ve üzeri katkı miktarlarında, katkısız MgO-spinel malzemenin iş enerjisi değerlerinden genel olarak daha düşüktür (M-%5S-%10($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) ve M-%10S-%10($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) hariç). % 5 katkı ilavesinde ise iş enerjisi değerleri M-S ile karşılaştırıldığında genel olarak daha yüksektir. M-%5S-%10($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) kompozisyonunun iş enerjisi değerinde MgO-%10spinel malzemeye göre ~ 1.4 kat artma gözlenmiştir.

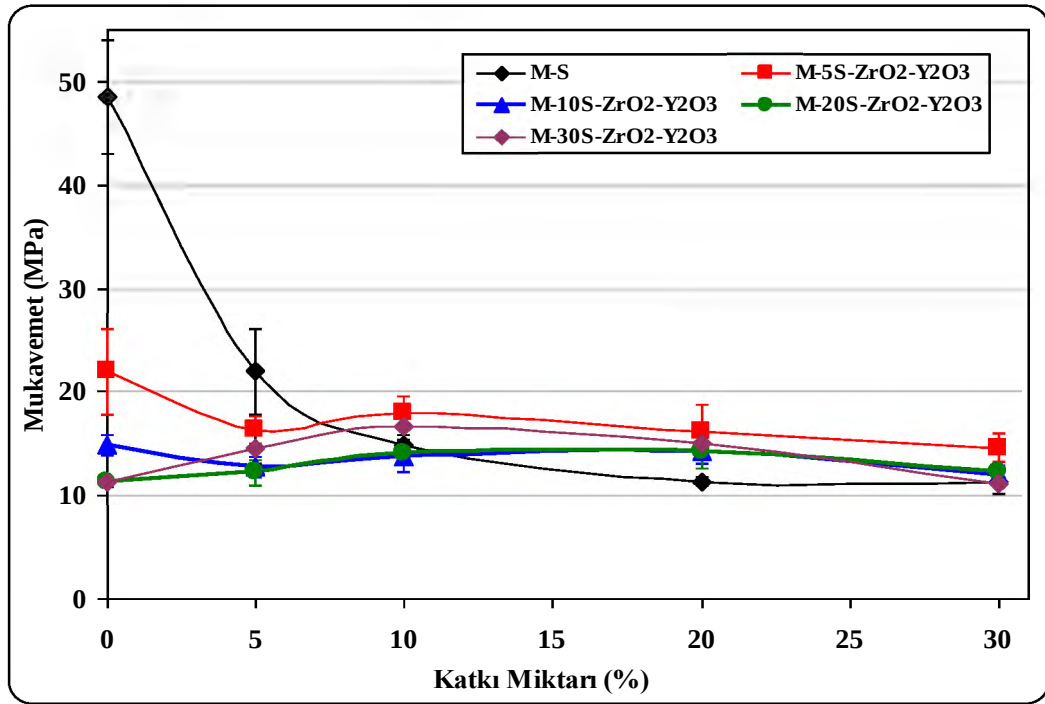


Şekil 3.18. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

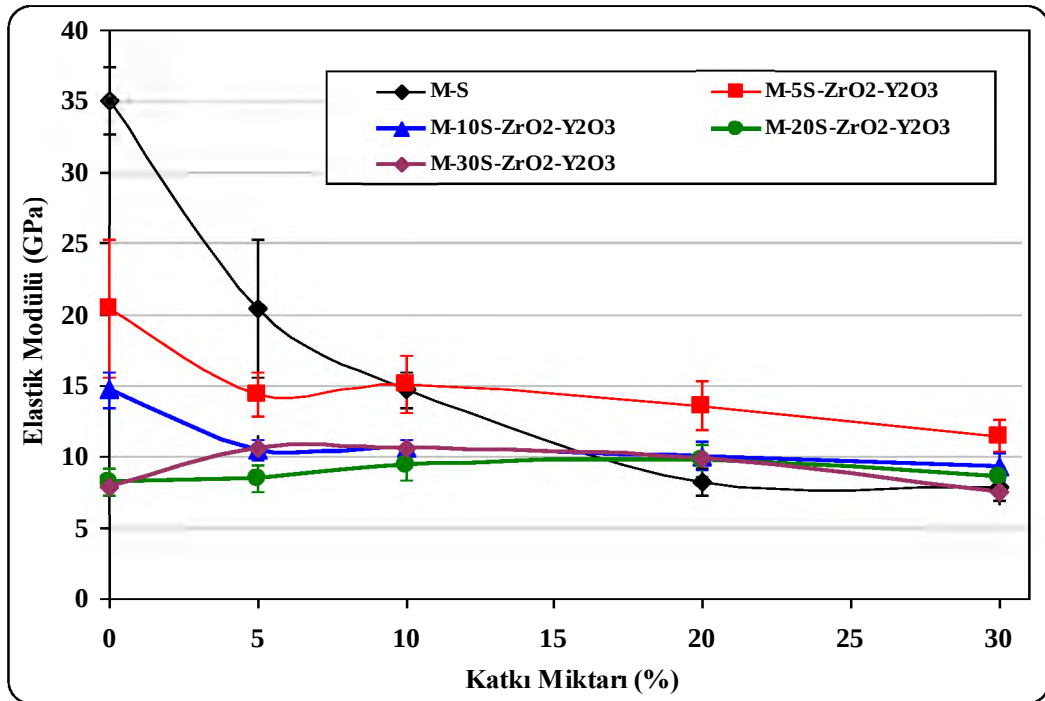
3.1.4. Laboratuvar koşullarında üretilen MgO-Spinel-($ZrO_2+3molY_2O_3$) refrakter malzemeler

Yapılan çalışmalara göre MgO-spinele farklı oranlarda ($ZrO_2+Y_2O_3$) ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin mukavemet değerleri birbirine yakın olup, %10 ve üzeri katkı ilavesinde, katkısız MgO-spinel malzemenin mukavemet değerinden daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 3.19).

%5 katkı içeren MgO-Spinel-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerinin elastik modül değerleri katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modül değerlerinden düşük, %10 katkı içeren bu kompozit malzemelerin elastik modül değerleri ise katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modül değerlerine yakındır (Şekil 3.20). %20 ve %30 katkı ilaveleri ile elastik modül değerlerinde artış gözlenmiştir. M-%5S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozisyonlarına %20 katkı ilavesi ile elastik modül değerinde katkısız MgO-spinel malzemeye göre ~1.5 kat iyileşme gözlenmiştir (Şekil 3.20).

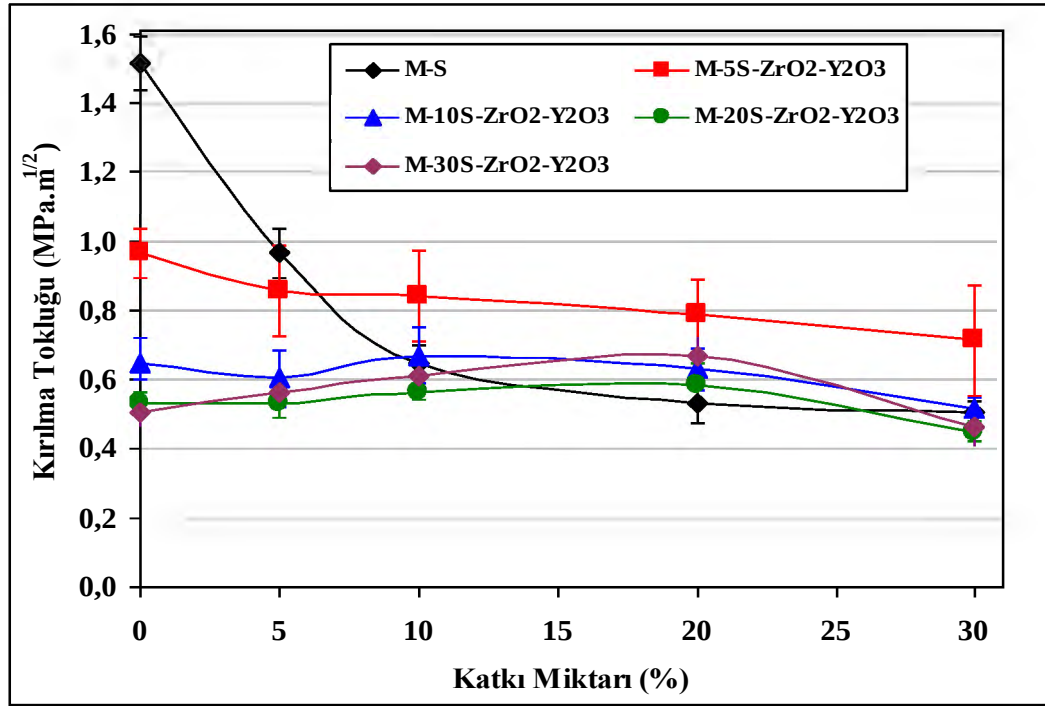


Şekil 3.19. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen mukavemet değerleri



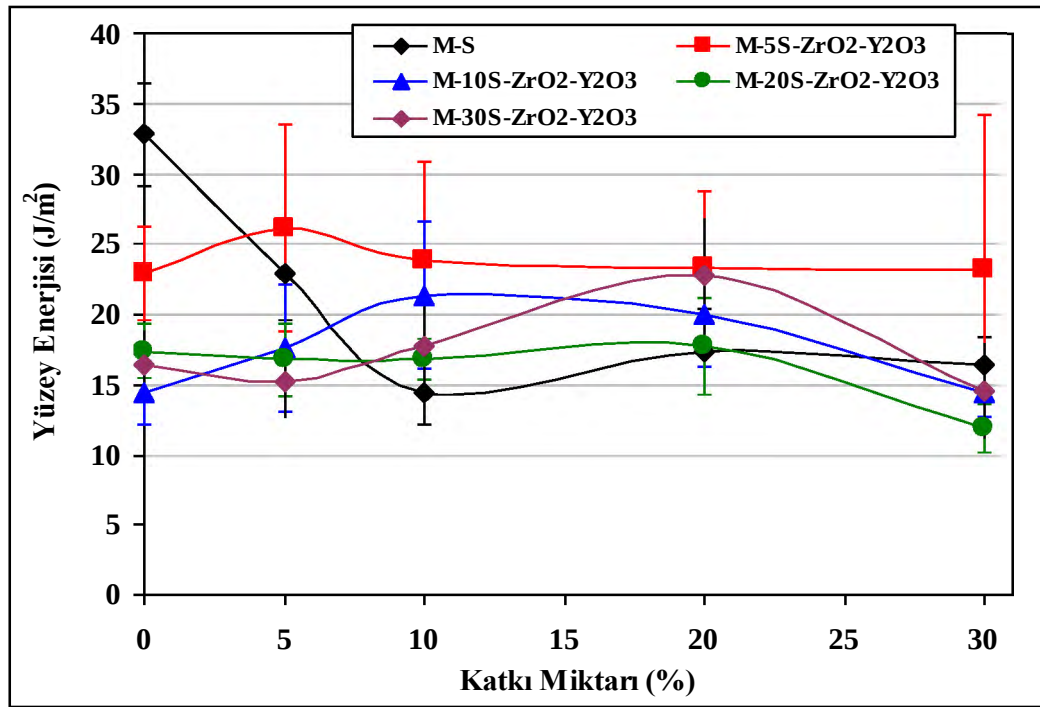
Şekil 3.20. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen elastik modül değerleri

MgO-Spinel-ZrO₂ kompozit malzemelerine $\geq\%10$ katkı ilaveleri yapıldığında, kırılma tokluğu değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel malzemeden daha yüksektir (Şekil 3.21). M-%5S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonuna %20 katkı ilave edilmesi ile kırılma tokluğu değeri katkısız MgO-spinel malzemeye göre ~ 1.5 kat artmıştır.



Şekil 3.21. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri

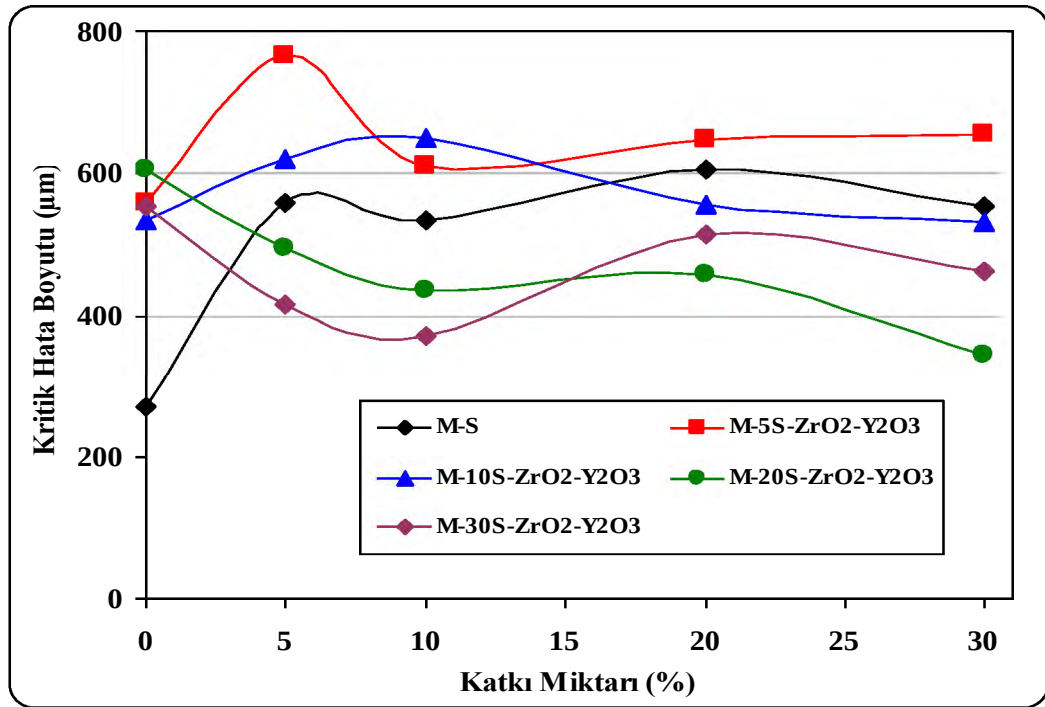
M-%5S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonları %5 ve üzerinde katkı ilavesi yapıldığında, katkısız MgO-spinel malzemeden daha yüksek kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir, bu kompozisyona %30 katkı ilavesi yapıldığında kırılma yüzey enerjisi değerinde ~%45 artış gözlenmiştir (Şekil 3.22).



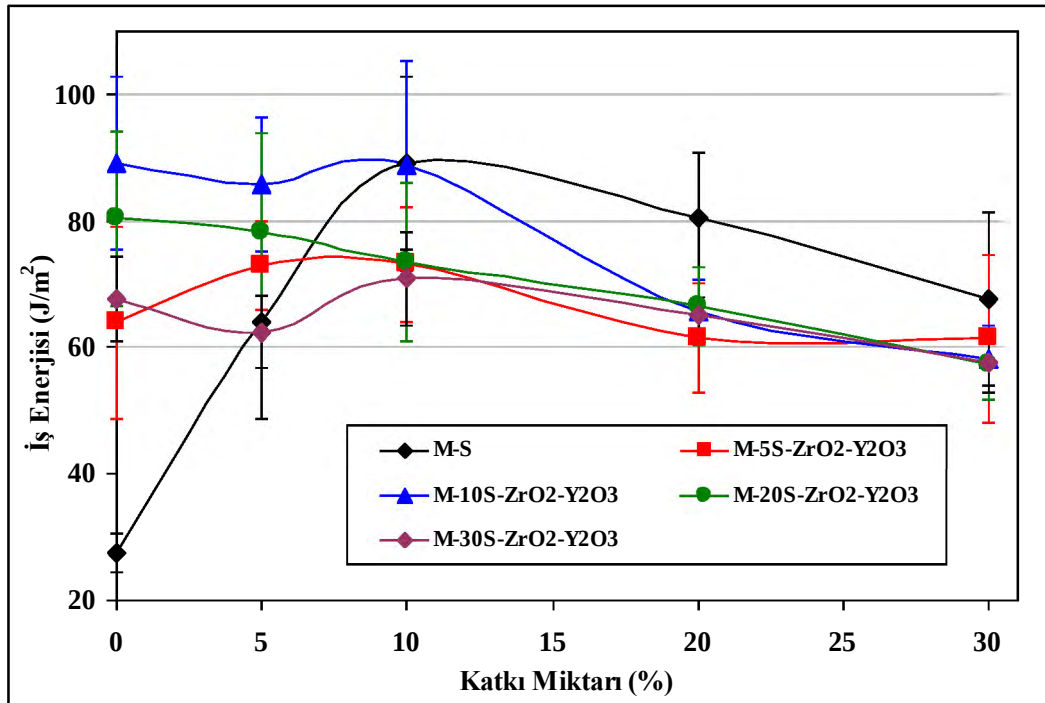
Şekil 3.22. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri

Diğer kompozisyonlarda ise kırılma yüzey enerjisi değerleri %5 ve %30 katkı miktarları için katkısız MgO-spinel malzemeden daha düşük iken, %10 ve %20 katkı miktarlarında MgO-spinel malzemeden daha yüksektir. Bu kompozit malzemelerin kritik hata boyutu değerleri de genel olarak %5 ($ZrO_2+Y_2O_3$) ilavesinde katkısız MgO-spinel malzemenin kritik hata boyutu değerlerinden yüksek olup; %5'in üzerinde katkı içeren malzemelerin kritik hata boyutu değerleri, katkısız MgO-spinel malzemenin kritik hata boyutu değerlerinden daha düşüktür (Şekil 3.23). M-%10S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozisyonlarına %5 katkı ilave edildiğinde kritik hata boyutu değeri ~ 2 kat artmıştır.

Yapılan çalışmalara göre MgO-spinele farklı oranlarda ($ZrO_2+Y_2O_3$) ilavesi ile üretilen malzemelerin iş enerjisi değerleri %10 ve üzeri katkı miktarlarında, katkısız MgO-spinel malzemenin iş enerjisi değerlerinden daha düşüktür, %5 katkı ilavesinde ise iş enerjisi değerleri daha yüksektir (Şekil 3.24). M-%10S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozisyonlarına %5 katkı ilave edildiğinde iş enerjisi değerinde ~ 1,5 kat artma gözlenmiştir.



Şekil 3.23. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri

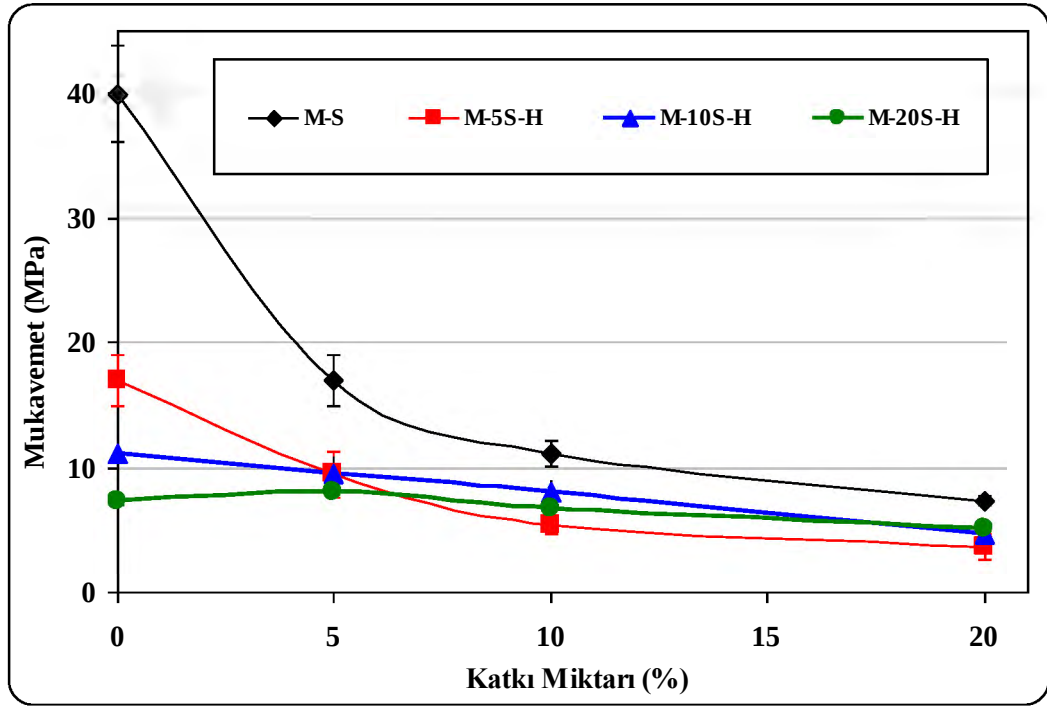


Şekil 3.24. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

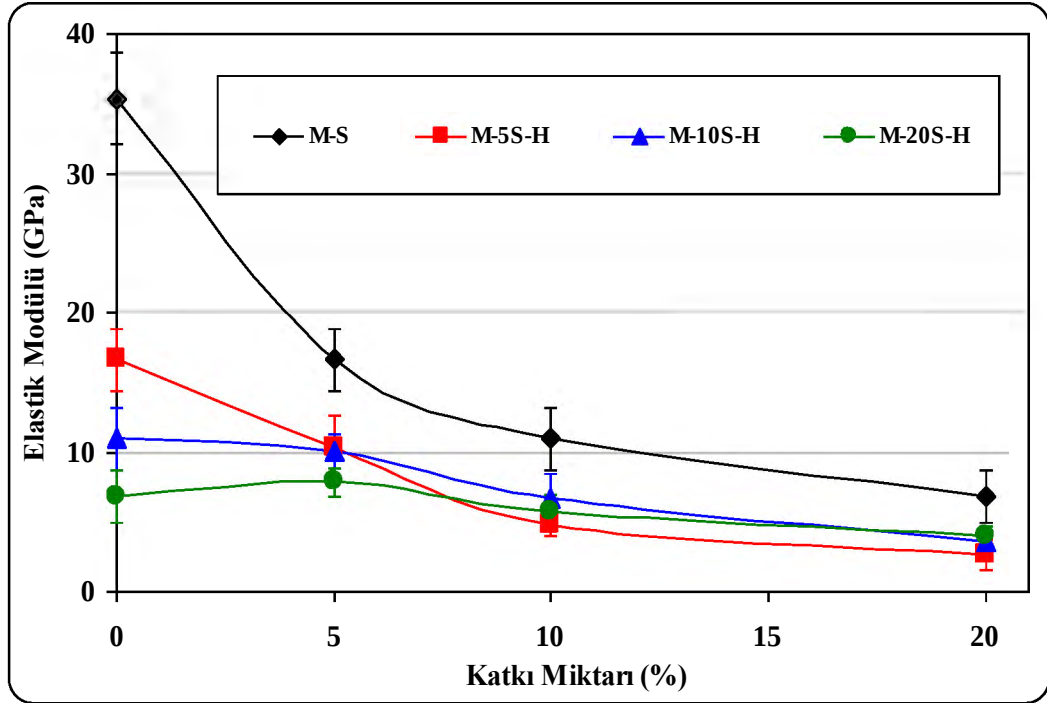
3.1.5. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler

MgO-Spinel (M-S) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülleri, MgO malzemeye göre daha düşük olup; artan spinel ilavesiyle genelde azalmaktadır. 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 ve elastik modül değerlerine sahiptir.

MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemeler ise birbirlerine yakın ve katkısız MgO-spinel (M-S) refrakter malzemelerden daha düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahiptir. Hersinit miktarının artması ile birlikte mukavemet ve elastik modül değerlerinde azalma gözlenmiştir (Şekil 3.25, 3.26). Mukavemet ve elastik modül değerlerindeki bu azalmanın sebebi muhtemelen MgO-spinel-hersinitin ısı genleşme katsayıları farklılığından kaynaklanan mikroçatlaklardır (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).



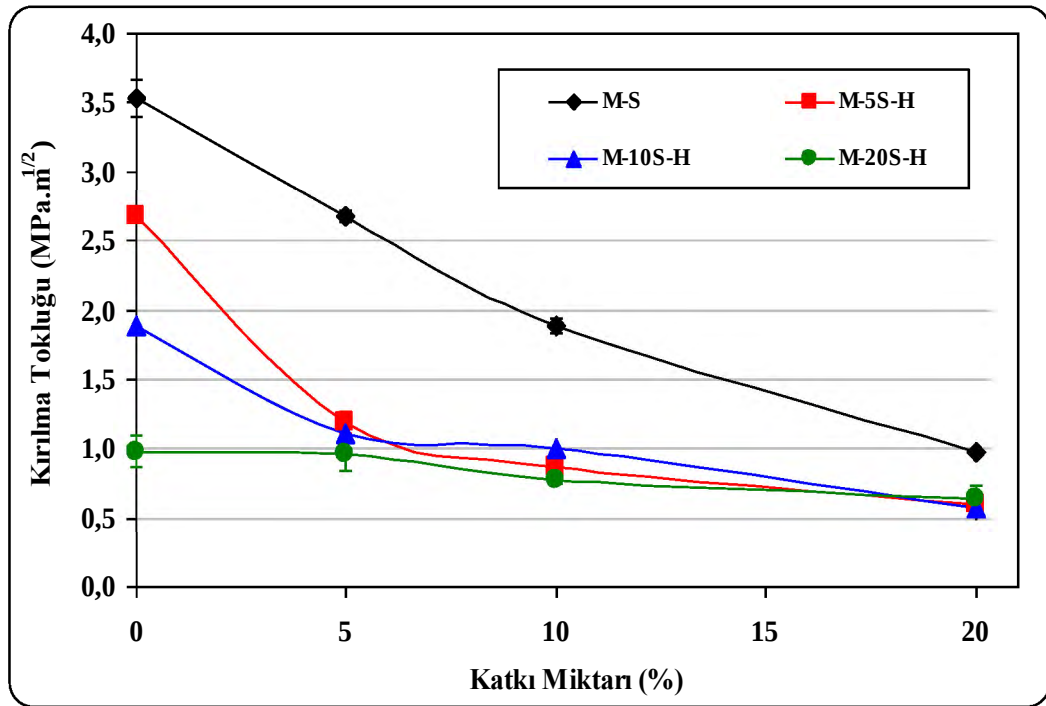
Şekil 3.25. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri



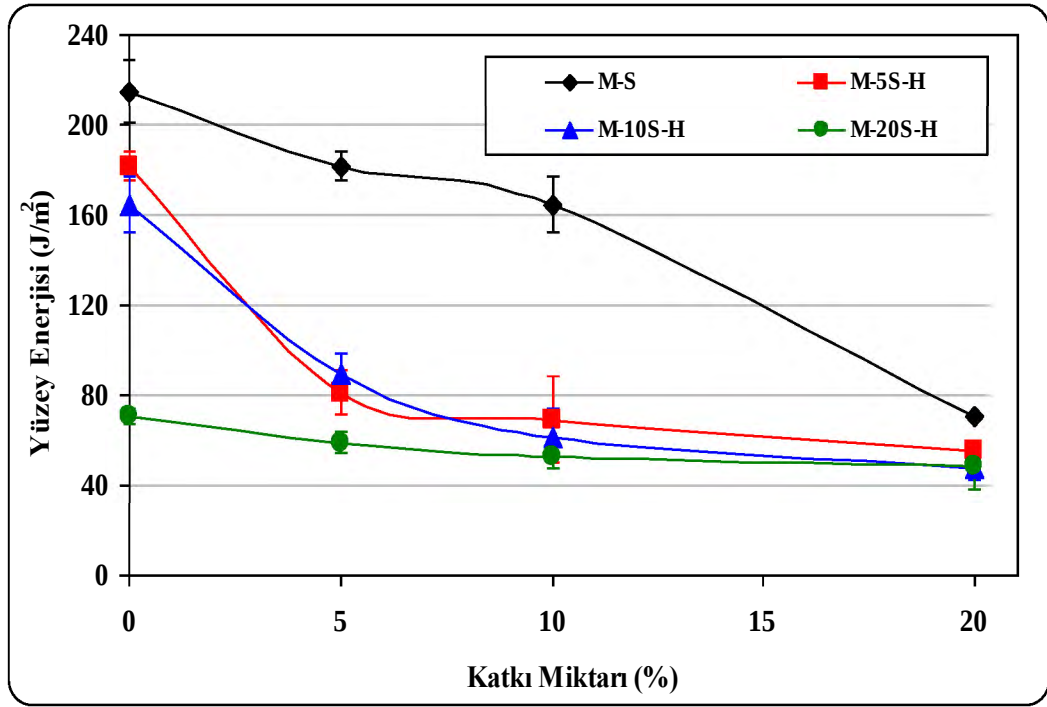
Şekil 3.26. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen elastik modül değerleri

MgO-Spinel kompozit malzemeler genel olarak, MgO malzemeye göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Başka bir ifade ile malzemeye spinel ilavesi ile malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnç düşmüştür. Ayrıca, M-S refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri de MgO malzemeye göre daha düşüktür.

MgO-spinele hersinit ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerleri ve kırılma yüzey enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel malzemedan daha düşüktür ve artan hersinit miktarı ile azalmaktadır (Şekil 3.27, 3.28). Kullanılan katkıların kompozit refrakter malzeme içinde mikroçatlak oluşturmaları, mikroçatlakların birbirine bağlanması ile mukavemet ve elastik modül değerlerinde meydana gelen değişimler, kırılma tokluğu eğilimini de etkilemektedir.



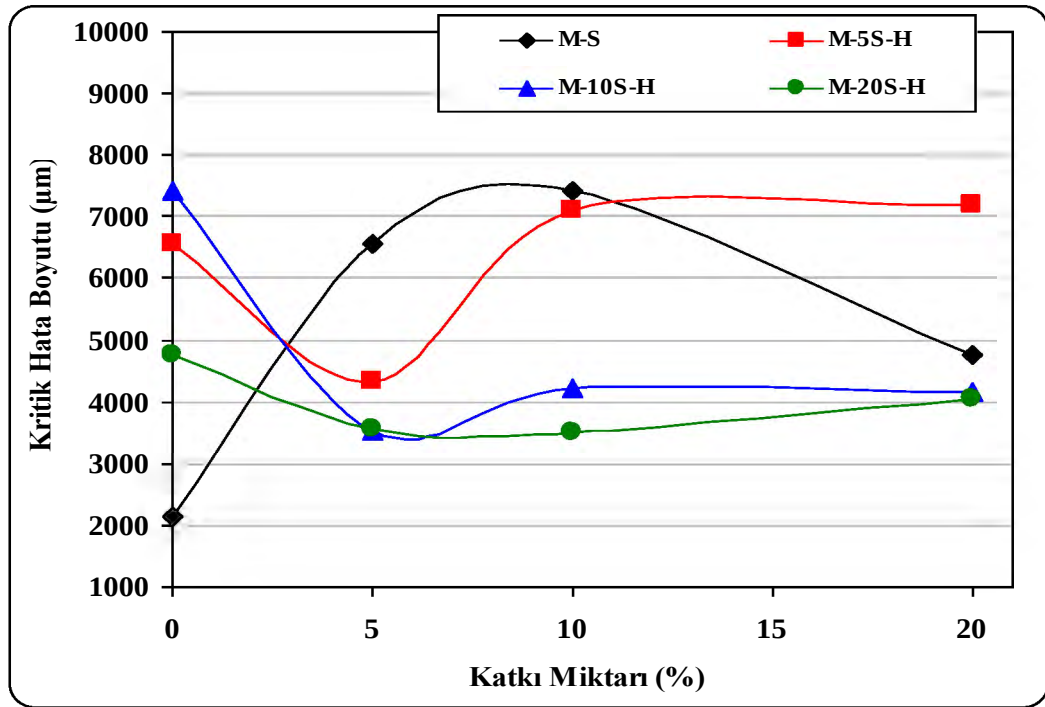
Şekil 3.27. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri



Şekil 3.28. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri

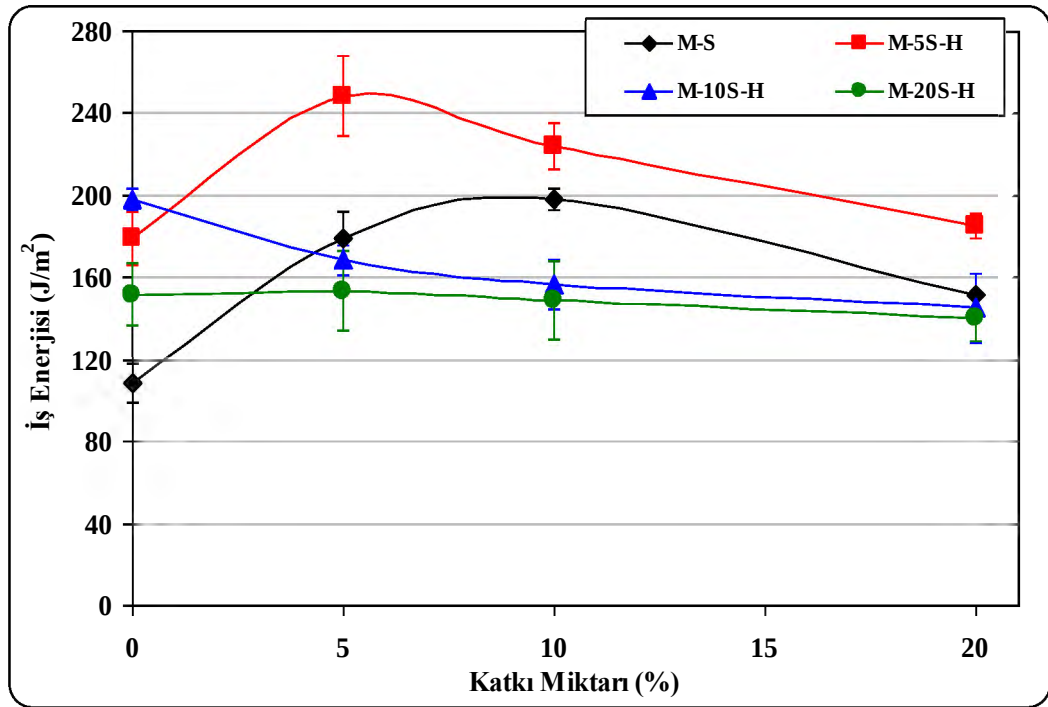
Yapılan çalışmalara göre $\geq 10\%$ spinel miktarı ile, M-S kompozit refrakter malzemenin kritik hata boyutu değerleri artmaktadır (Şekil 3.29). MgO'e spinel ilavesiyle elde edilen yüksek kritik hata boyutu değerleri malzemenin kırılması için gerekli olan yüksek iş enerjisi değerleriyle bütünleşmektedir (Şekil 3.30).

MgO-spinele farklı oranlarda hersinit ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerleri genel olarak katkısız M-S refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinden daha düşüktür (M-%5S-%30H malzemesi hariç). En yüksek kritik hata boyutu değerine M-%5S-%30H kompozit malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.29).



Şekil 3.29. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri

Malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri genel olarak $\geq 10\%$ spinel oranlarında, artan spinel miktarı ile artmaktadır (Şekil 3.30). İş enerjisi, malzemede çatlakların ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve iş enerjisi değeri ne kadar yüksek ise malzemede çatlak ilerlemesi o kadar güçtür ve dolayısıyla malzemenin servis ömrü o kadar uzundur. Isıl genleşme katsayıları farklılığından dolayı spinel taneleri etrafında oluşan mikroçatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olurlar ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederler. Bu nedenlerden dolayı, malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının spinel içeren kompozit malzemede, saf MgO malzemeye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.30. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

Sonuçlara göre genel olarak, MgO-Spinel-Hersinit refrakter kompozit malzemelerinin iş enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel refrakter malzemeden daha düşüktür (%5 Spinel içeren M-S kompozit refrakter hariç) ve artan hersinit miktarıyla genel olarak azalmaktadır (Şekil 3.30).

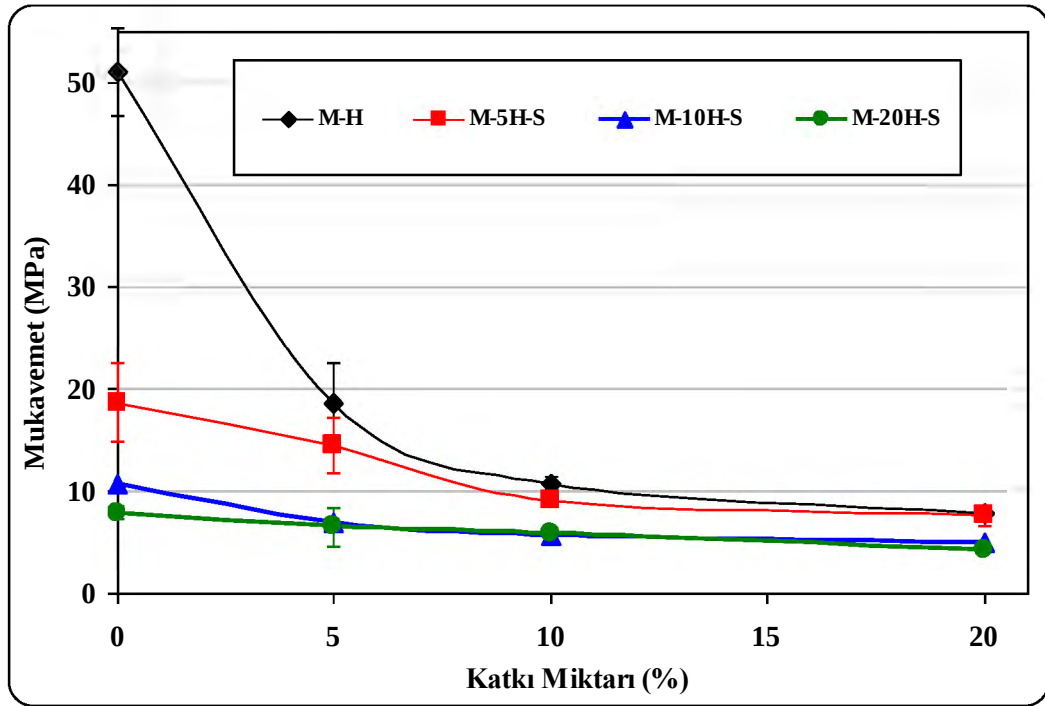
Mikroçatlak oluşumuyla tane sınırlarını zayıflarken; mekanik gerilme sonucu oluşan çatlak, zayıf olan tane sınırlarını takip etmekte, bunun sonucunda da taneler-arası kırılma meydana gelmekte ve malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan enerji miktarı MgO-spinel-hersinit refrakterlerde yükselmektedir.

3.1.6. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler

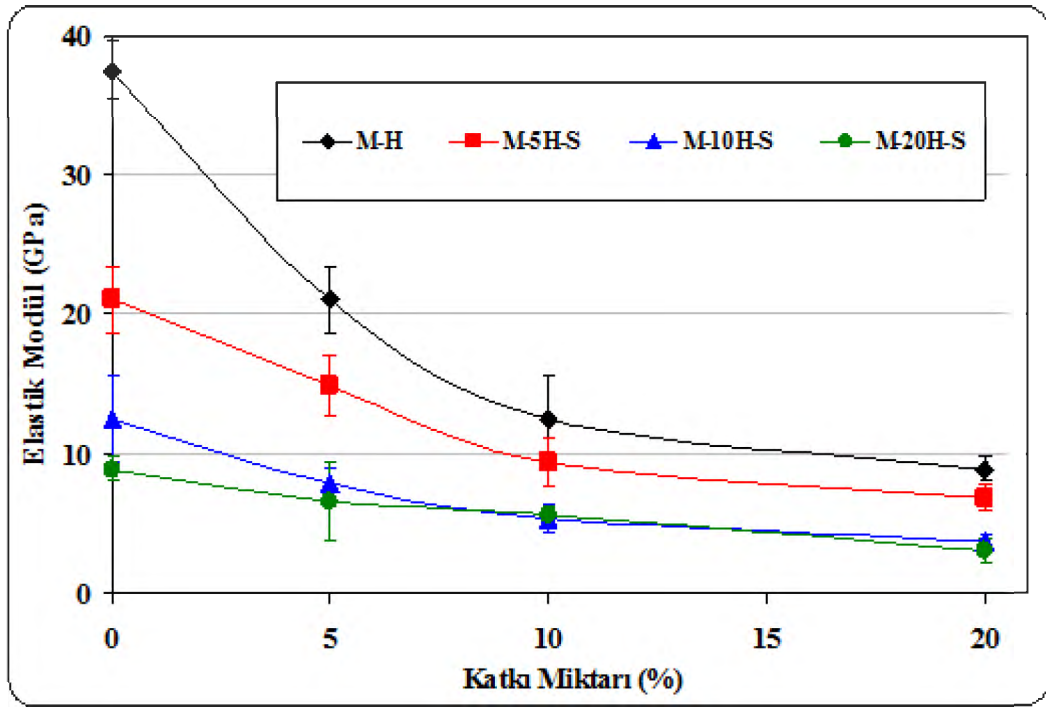
MgO-Hersinit (M-H) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülleri, MgO malzemeye göre daha düşük olup; artan hersinit ilavesiyle azalmaktadır. MgO-hersinit kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve hersinitin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı

(25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) hersinit taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluşturlar, ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO-hersinit kompozitler düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahiptir (Şekil 3.31, 3.32).

MgO-hersinit-spinel kompozit refrakter malzemeler ise birbirlerine yakın ve katkısız MgO-hersinit (M-H) refrakter malzemelerden daha düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahiptir. Hersinit miktarının artması ile birlikte mukavemet ve elastik modül değerlerinde azalma gözlenmiştir (Şekil 3.31 ve 3.32). Mukavemet ve elastik modül değerlerindeki bu azalmanın sebebi muhtemelen MgO-hersinit-spinelin ısı genleşme katsayıları farklılığından kaynaklanan mikroçatlaklardır (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{Spinel}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).



Şekil 3.31. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri

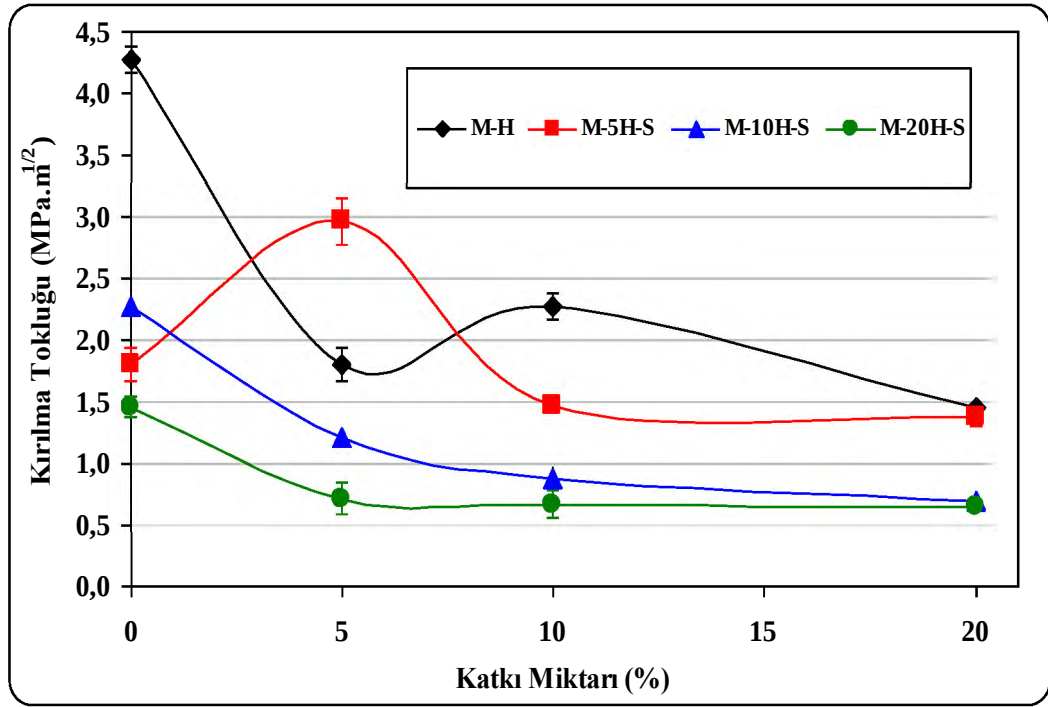


Şekil 3.32. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen elastik modül değerleri

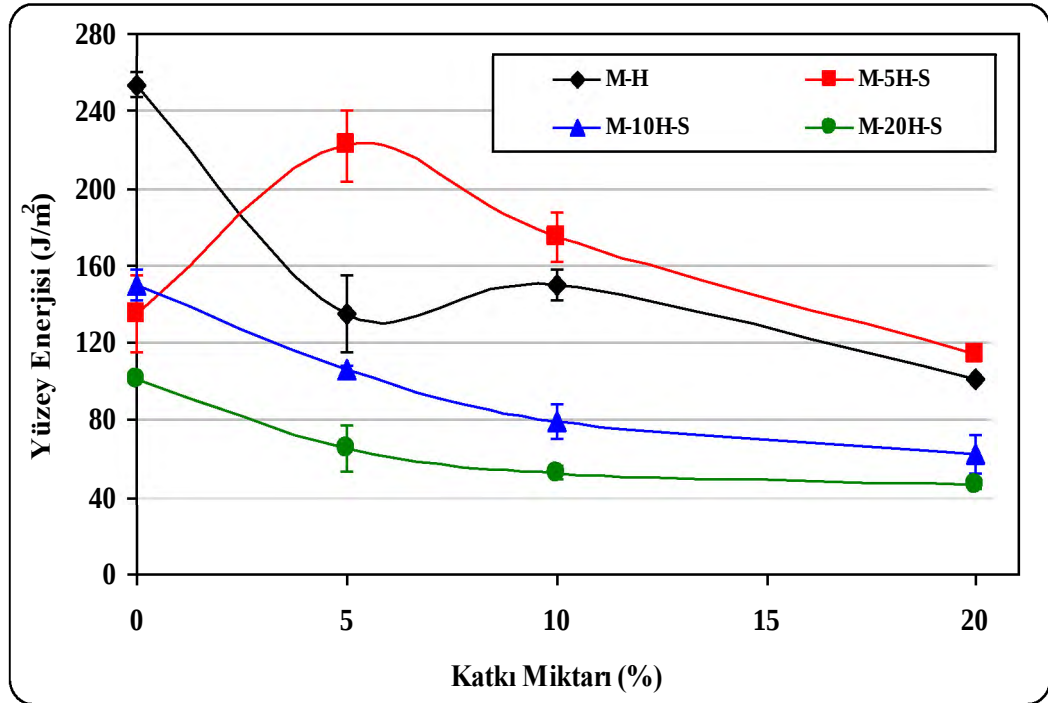
MgO-Hersinit kompozit malzemeler genel olarak, MgO malzemeye göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptir (Şekil 3.33). Başka bir ifade ile MgO'e spinel ilavesi ile malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnç düşmüştür. Ayrıca, M-H refrakter malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri de MgO malzemeye göre daha düşüktür (Şekil 3.34).

MgO-hersinite spinel ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin (M-%5H-%5S hariç) kırılma tokluğu değerleri katkısız MgO-hersinit malzemedan daha düşüktür (Şekil 3.33). M-%5H malzemeleri hariç M-H-S kompozit refrakterler, katkısız M-H malzemelere göre daha düşük kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir (Şekil 3.34). Artan hersinit miktarı ile kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerleri azalmaktadır.

M-%5H-%5S malzemesinin kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerinde M-%5H malzemesinine göre yaklaşık 1.5 kat iyileşme gözlenmiştir (Şekil 3.33, 3.34).



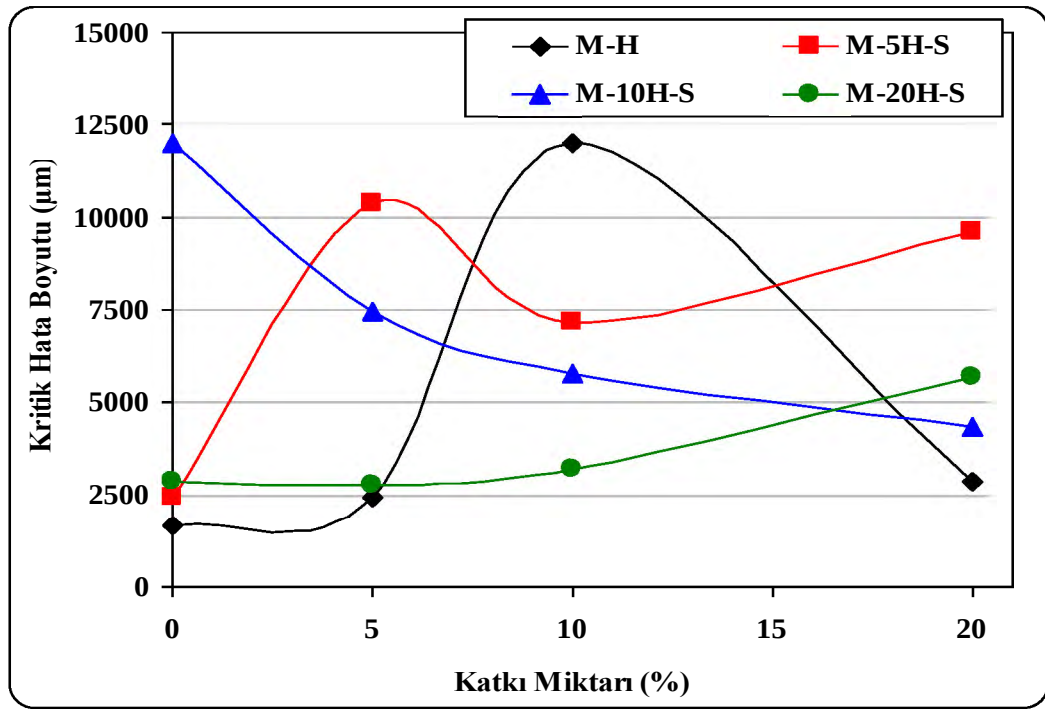
Şekil 3.33. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri



Şekil 3.34. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri

Yapılan çalışmalara göre MgO'e ilave edilen %10 hersinit miktarına kadar, M-H kompozit refrakter malzemenin kritik hata boyutu değerleri artmaktadır. %20 hersinit ilavesi ile kritik hata boyutu değeri azalmıştır (Şekil 3.35).

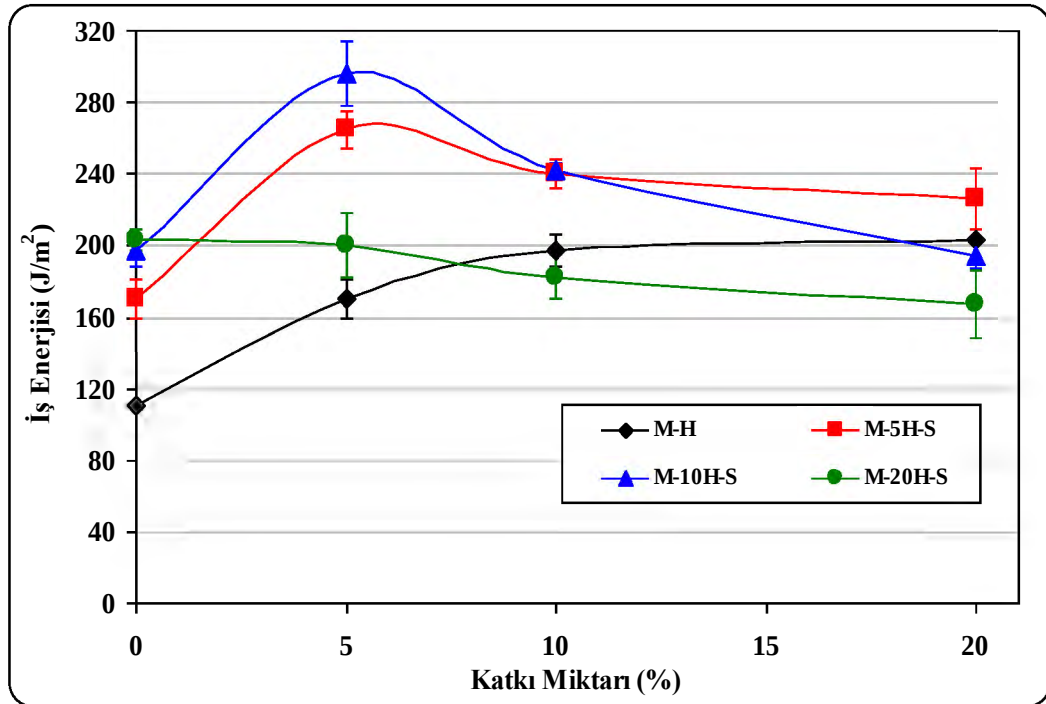
MgO-hersinit'e %5 ve %20 spinel ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerleri genel olarak katkısız M-H refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinden daha yüksektir. M-H-S malzemeler arasında en yüksek kritik hata boyutu değerine M-%5H-%5S kompozisyonunda ulaşılmıştır (Şekil 3.35).



Şekil 3.35. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri

Malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri genel olarak, artan hersinit miktarı ile artmaktadır. Isıl genleşme katsayıları farklılığından dolayı oluşan mikroçatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olurlar ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederler. Bu nedenlerden dolayı, malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının hersinit içeren kompozit malzemede, saf MgO malzemeye göre daha

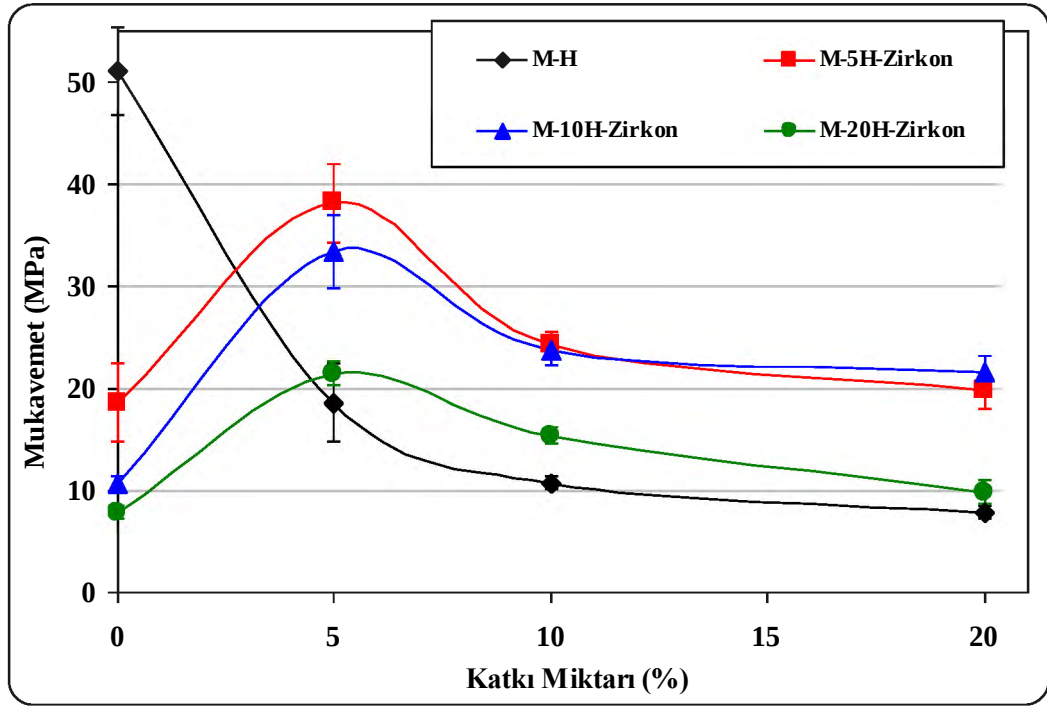
yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.36). Sonuçlara göre genel olarak, MgO-Hersinit-Spinel refrakter kompozit malzemelerinin iş enerjisi değerleri, düşük katkı miktarlarında (%5, %10) katkısız MgO-hersinit refrakter malzemeden daha yüksek iken daha yüksek katkı miktarlarında MgO-hersinit malzemeden daha düşüktür ve artan hersinit miktarıyla iş enerjisi değerleri genel olarak azalmaktadır. M-%10H-%5S malzemede M-%5H refrakterinin iş enerjisi değerine göre ~ 2 kat iyileşme sağlanmıştır (Şekil 3.36).



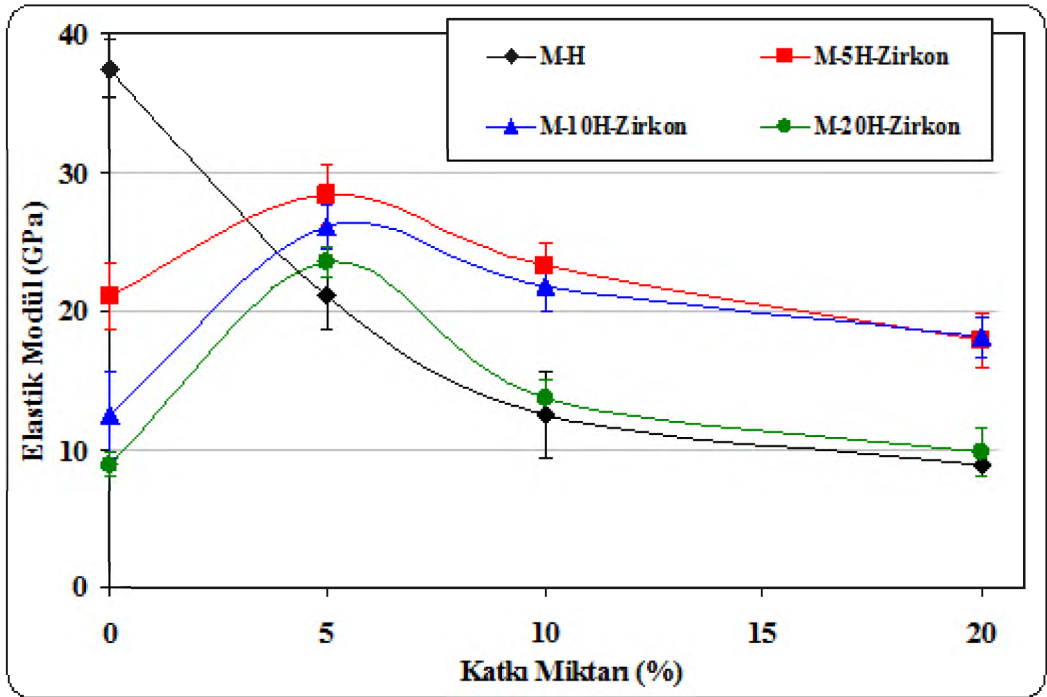
Şekil 3.36. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

3.1.7. MgO-Hersinit-ZrSiO₄ refrakter malzemeler

Yapılan çalışmalara göre, MgO-hersinit malzemeye farklı oranlarda zirkon ilavesi ile üretilen refrakter kompozit malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerleri genel olarak katkısız MgO-hersinit malzemenin mukavemet ve elastik modül değerlerinden yüksektir. M-%5H-%5Zirkon malzemesinin mukavemet değeri M-%5H malzemesine göre ~2 kat artış gösterirken, elastik modül değeri M-%5H malzemesine göre ~1.5 kat artış göstermiştir (Şekil 3.37, 3.38).

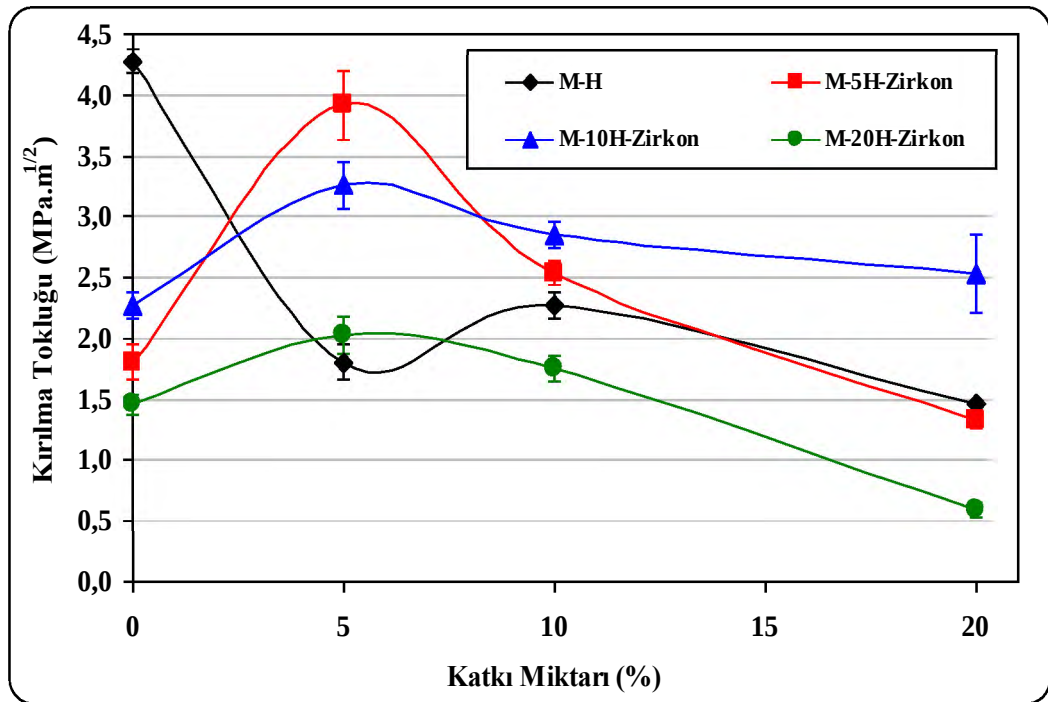


Şekil 3.37. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen mekanik mukavemet değerleri

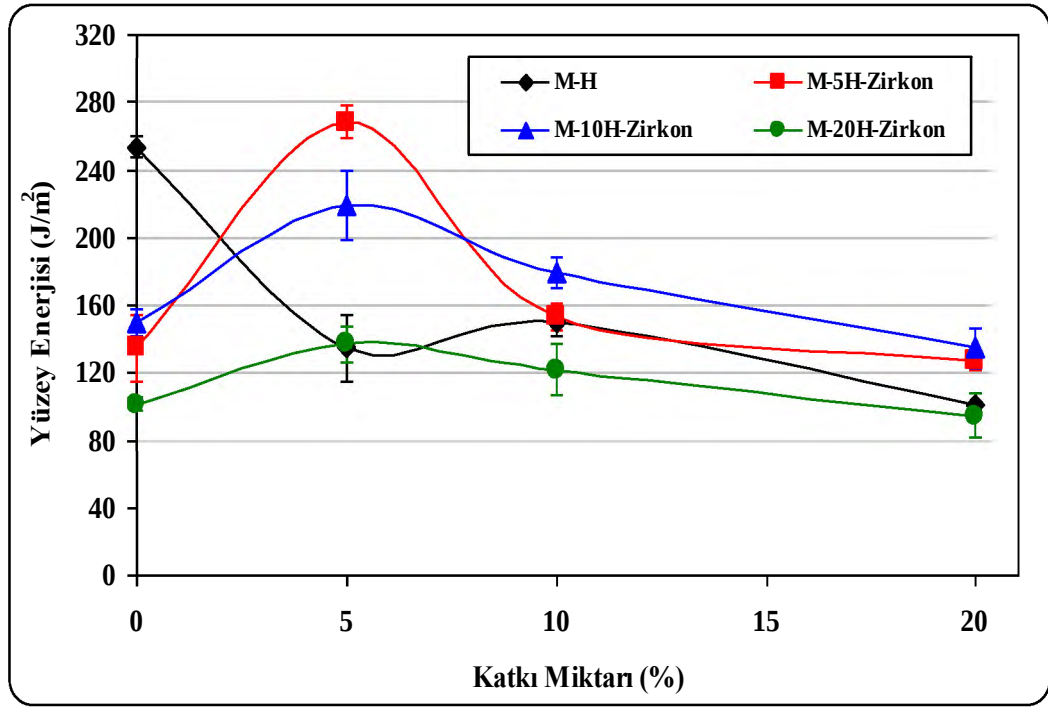


Şekil 3.38. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen elastik modül değerleri

Yapılan çalışmalara göre, MgO-Hersinit-Zirkon refrakter kompozit malzemelerinin kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde; farklı oranlarda zirkon ilaveli M-%5H ve M-%10H malzemeleri genel olarak katkısız MgO-Hersinit kompozit malzemesinden daha yüksek kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahip iken M-%20H-Zirkon malzemeleri daha düşük kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir. M-%5H-%5Zirkon malzemesinin kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinde M-%5H malzemesine göre ~2 kat iyileşme sağlanmıştır (Şekil 3.39, 3.40).



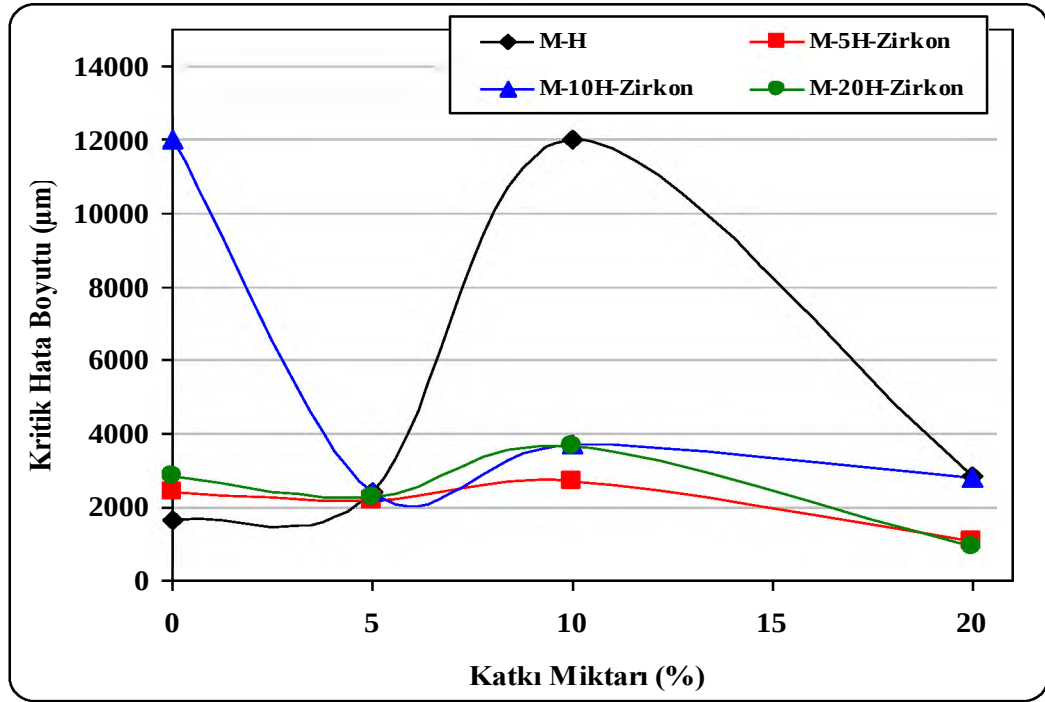
Şekil 3.39. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen kırılma tokluğu değerleri



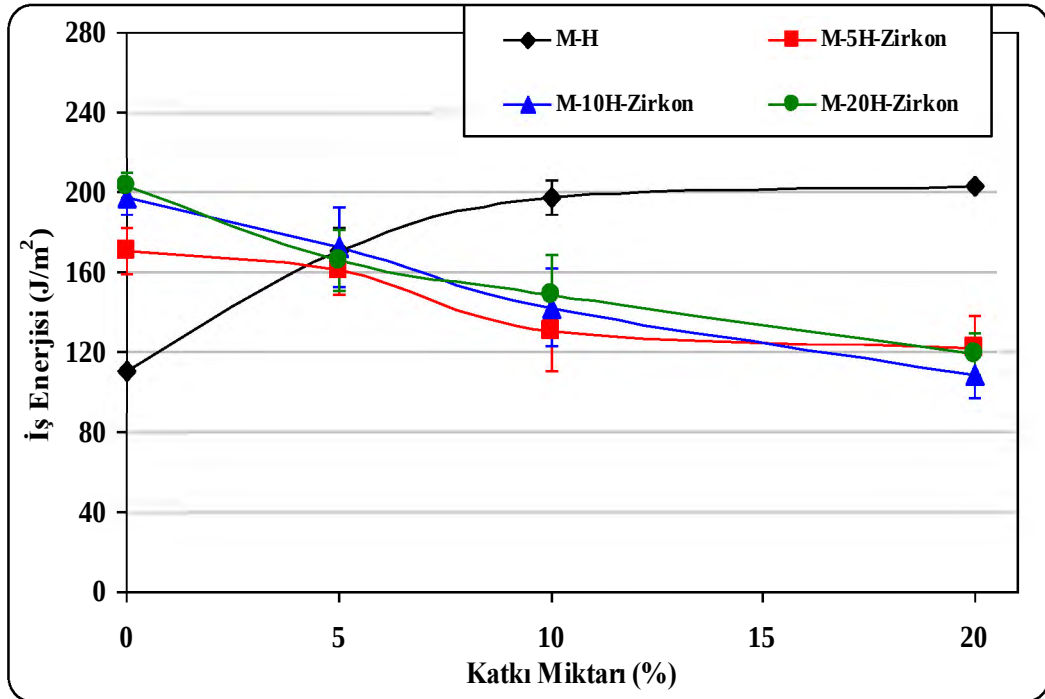
Şekil 3.40. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen kırılma yüzey enerjisi değerleri

MgO-hersinite farklı oranlarda zirkon ($ZrSiO_4$) ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerleri genel olarak katkısız M-H refrakter malzemelerin kritik hata boyutu değerlerinden daha düşüktür (Şekil 3.41).

Yapılan çalışmalara göre, MgO-Hersinit-Zirkon malzemelerinin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri birbirlerine yakın olup, genelde katkısız MgO-Hersinit malzemelerden daha düşüktür (Şekil 3.42).



Şekil 3.41. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri



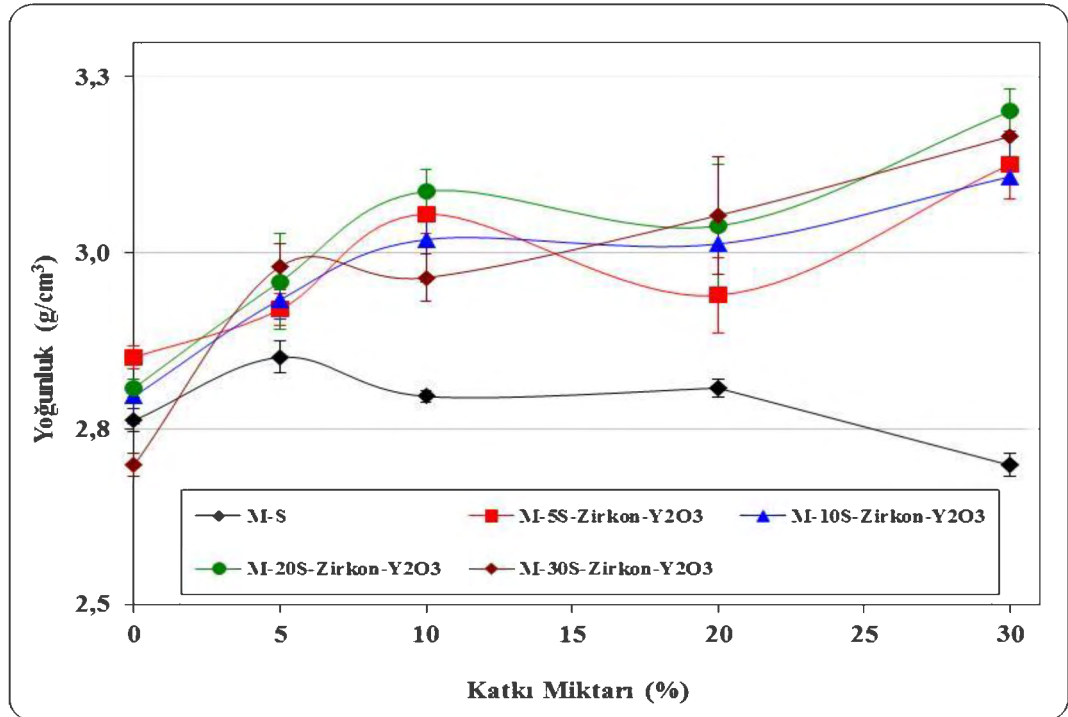
Şekil 3.42. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Zirkon ilavesiyle değişen iş enerjisi değerleri

3.2. Yoğunluk, Modelleme ve Karakterizasyon Sonuçları

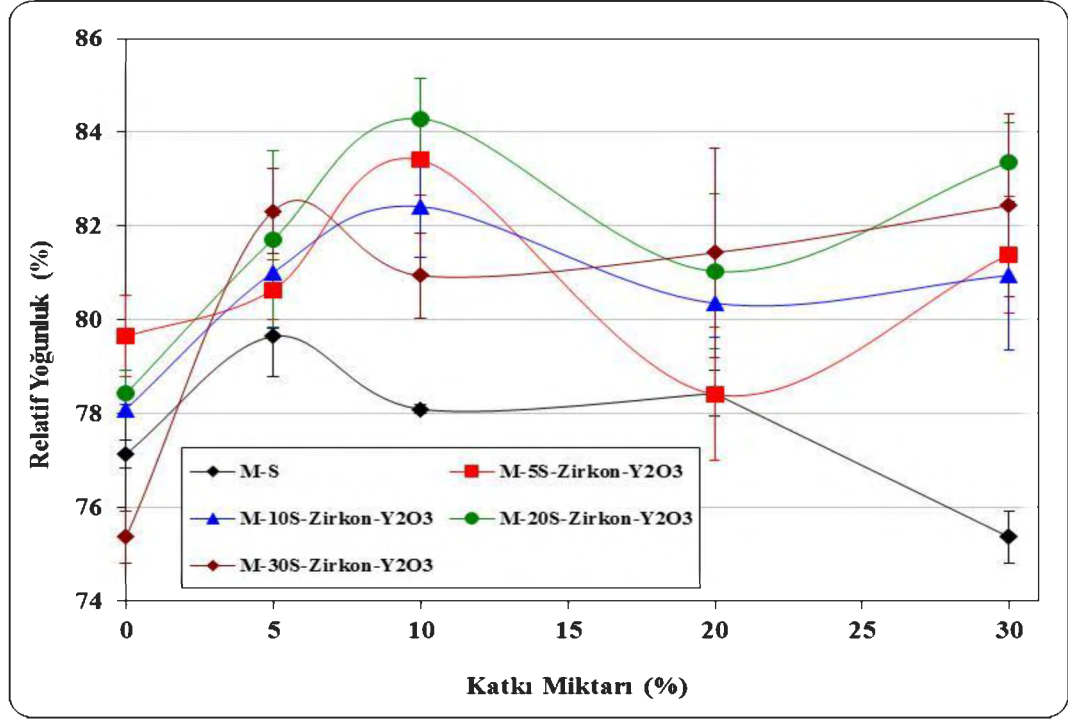
3.2.1. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) refrakter malzemeler

Fabrika ölçekli, MgO-Spinel kompozit malzemeye değişen oranlarda ZrSiO₄+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen ve mekanik testleri yapılmış olan tüm bu kompozit malzemelere ait yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek sonuçları aşağıda (Şekil 3.43-3.45) verilmiştir.

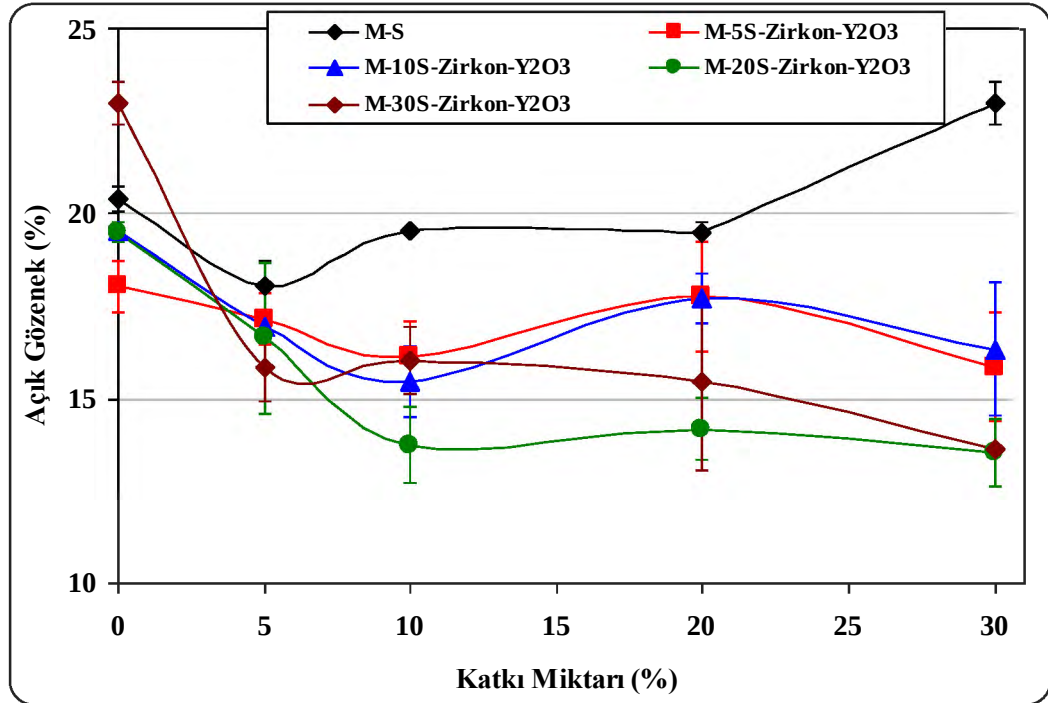
Üretilen tüm malzemelerde açık gözenek değerlerinin azalma gösterdiği kompozisyonlarda yoğunluk değerleri artmıştır. Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre daha yüksektir. En yüksek yoğunluk değerlerine M-%30S-%30(ZrSiO₄+Y₂O₃) ve M-%20S-%30(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemelerinde ulaşılmıştır.



Şekil 3.43. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



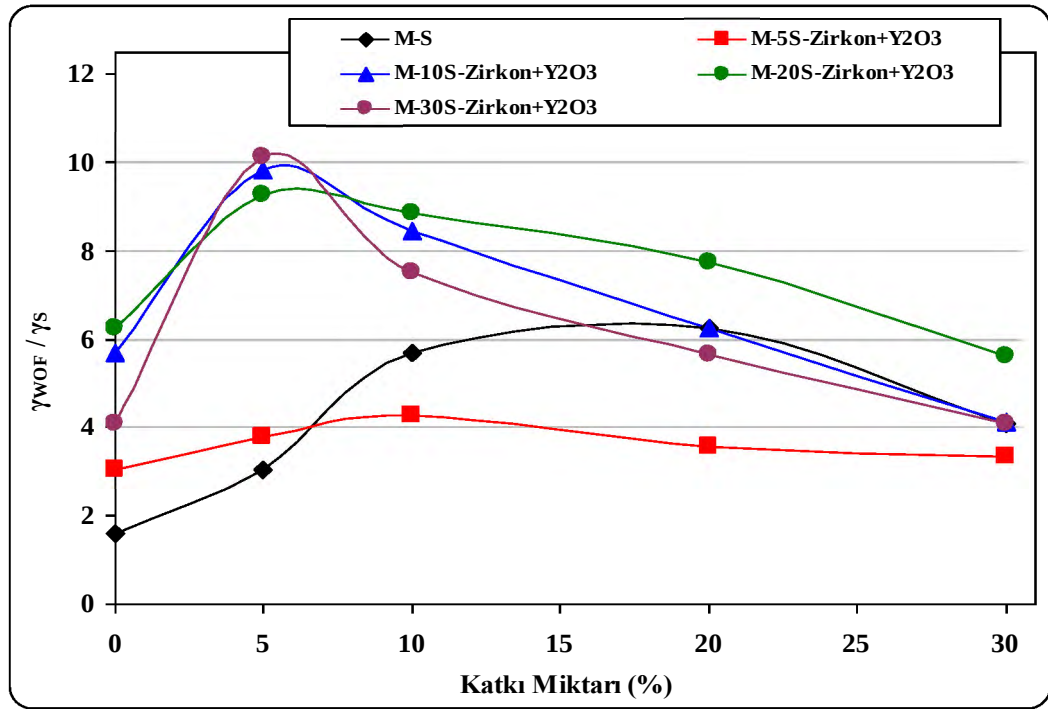
Şekil 3.44. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.45. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

Refrakter malzemelerde yüksek ısı şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilir. Magnezya-spinel kompozit malzemeler için çatlak ilerlemesi çatlak başlamasına oranla daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı, MgO-spinel malzemeler saf MgO gibi ani kırılma göstermezler.

MgO-Spinel-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde, genel olarak γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha yüksek iken; M-%5S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemelerin ≥ 10 ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilavesi ile γ_{WOF}/γ_s değerleri, MgO-spinel refrakterlerin γ_{WOF}/γ_s değerlerinden düşüktür (Şekil 3.46). Ayrıca, artan katkı ilavesi ile γ_{WOF}/γ_s değerleri azalmaktadır.

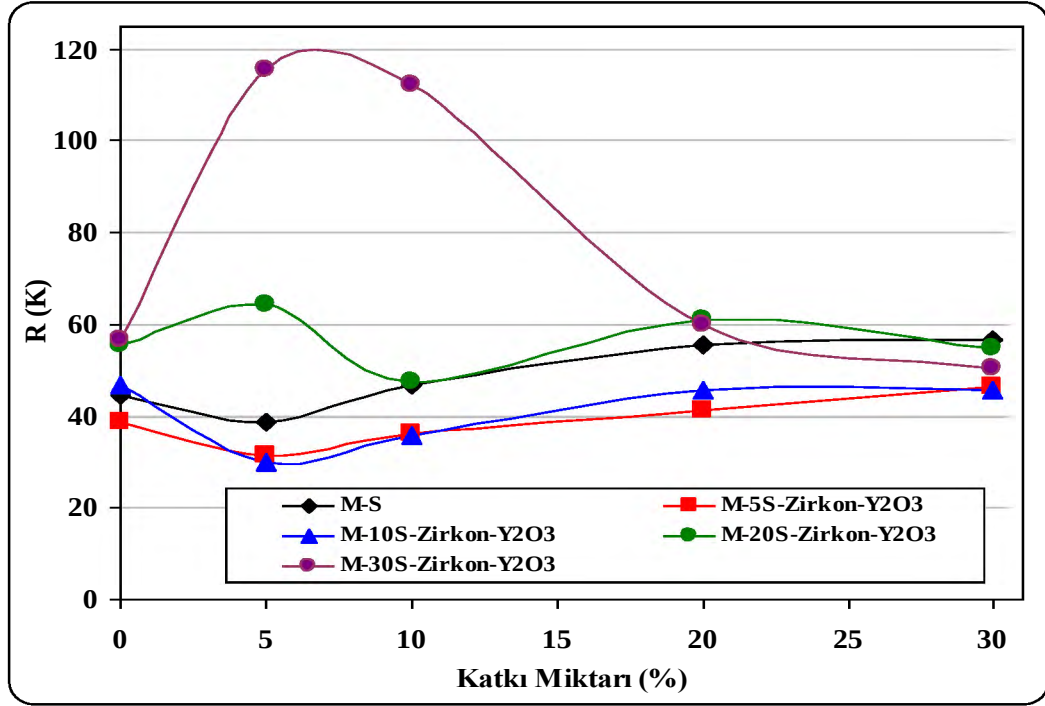


Şekil 3.46. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

En yüksek γ_{WOF}/γ_s değerleri M-%30S-%5($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmış olup, MgO'e ilave edilen %5 spinel ilaveli malzeme ile karşılaştırıldığında yaklaşık 3 kata varan artış gözlenmiştir (Şekil 3.46).

R parametresi değerleri sonuçları incelendiğinde; M-%5S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ile M-%10S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemelerin R parametresi değerleri genel olarak

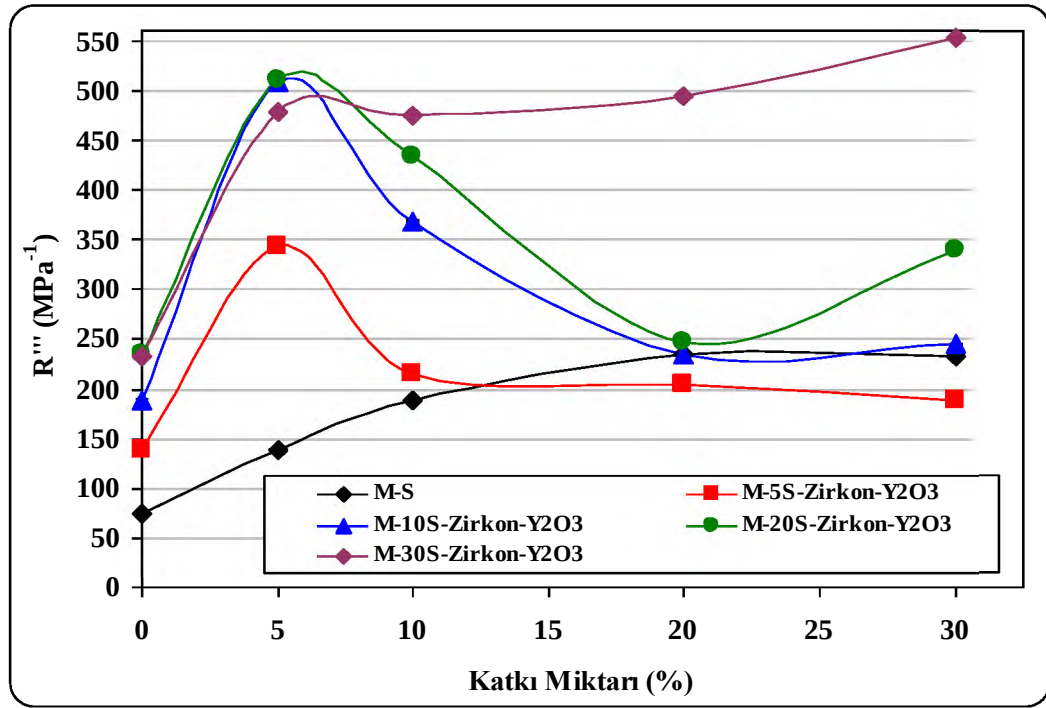
MgO-spinel malzemelerden düşüktür. M-%20S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) ile M-%30S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemelerde ise $\geq$ %20 (ZrSiO₄+Y₂O₃) ilavesinden sonra R parametresi değerleri genel olarak MgO-spinel malzemelerden düşük olmuştur. En yüksek R parametresi değerine M-%30S-%5-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.47).



Şekil 3.47. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesiyle değişen R parametresi değerleri

R''' parametresi çatlağın ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir. R''' parametresi kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olup, çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R''' değerleri malzemenin ısı şok direncindeki artışı göstermektedir. MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısı şok değerleri, saf MgO malzemeye göre yüksek olup artan spinel ilavesi ile bu değer artmıştır. R''' parametresi ise çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir. % 30 spinel içeren kompozit için bu değer saf malzemenin değerinden yaklaşık 3.2 kat daha fazladır (Şekil 3.48).

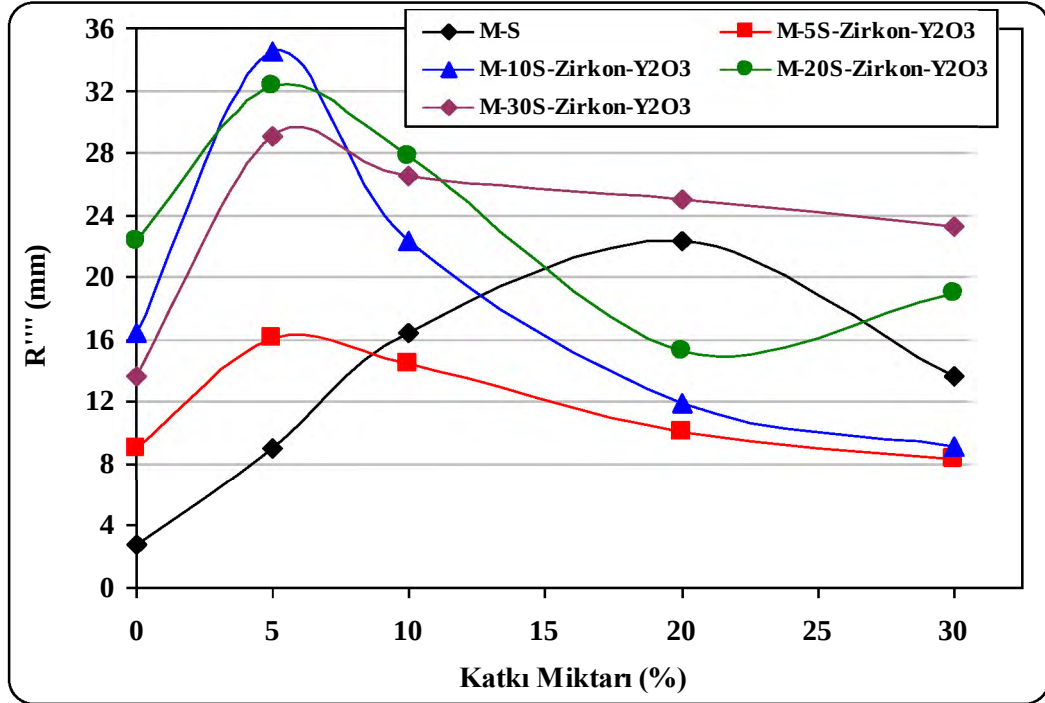
Farklı oranlarda ($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) içeren MgO-spinel- $(\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3)$ kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametre değerleri MgO-spinel malzemelerden genel olarak yüksektir. En yüksek R''' ısıl şok parametresi değerine M-%30S-%30($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) kompozit malzemede ulaşılmıştır, ve M-%30spinelin R''' değeriyle karşılaştırıldığında yaklaşık 2 kat artış gözlenmiştir (Şekil 3.48).



Şekil 3.48. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesiyle değişen R''' değerleri

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. MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısıl şok değerleri, saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup artan spinel ilavesi ile R''' ısıl şok değerleri artmıştır. Örneğin; M-%10S içerikli kompozit malzeme saf MgO'ya göre, çatlakların

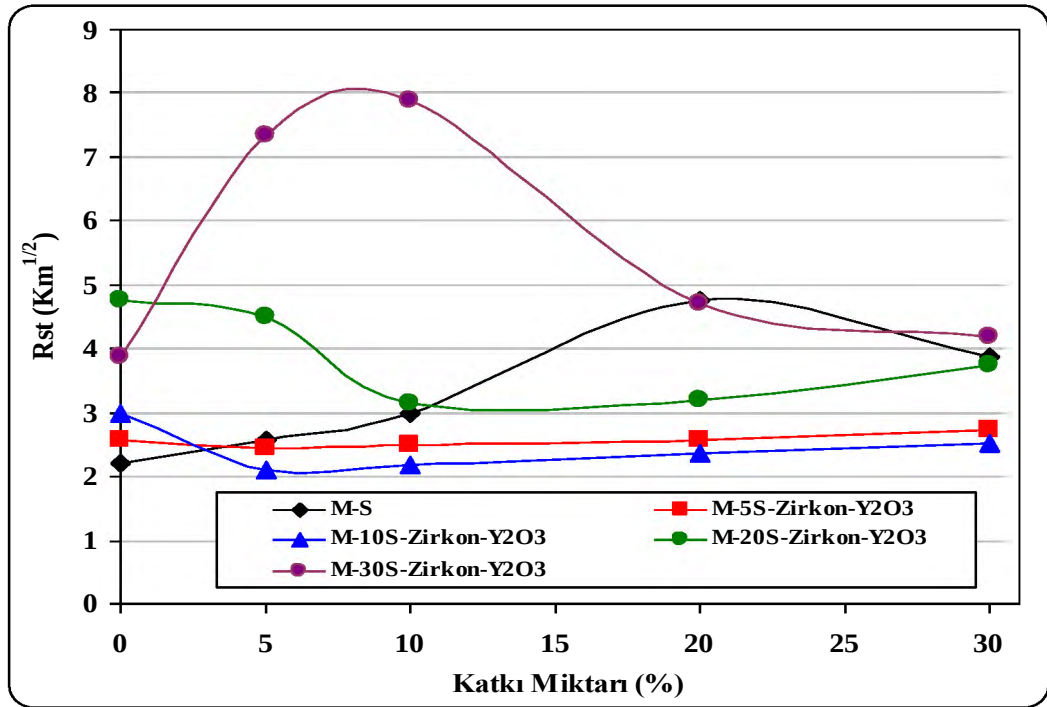
ilerlemesine karşı yaklaşık 5.3 kat daha yüksek direnç göstermektedir (Şekil 3.49).



Şekil 3.49. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' değerleri

R''' ısı şok parametresi değerleri sonuçlarına göre; %5 ve %10 katkı ilaveli M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemelerinin R''' ısı şok parametresi değerlerinin, MgO-spinel malzemelerin R''' ısı şok parametresi değerlerinden genelde daha yüksek olduğu söylenebilir. En yüksek R''' ısı şok parametresi değerine M-%10S-%5($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmış olup, M-S malzemesi ile kıyaslandığında yaklaşık olarak 4 kat artış gözlenmiştir (Şekil 3.49).

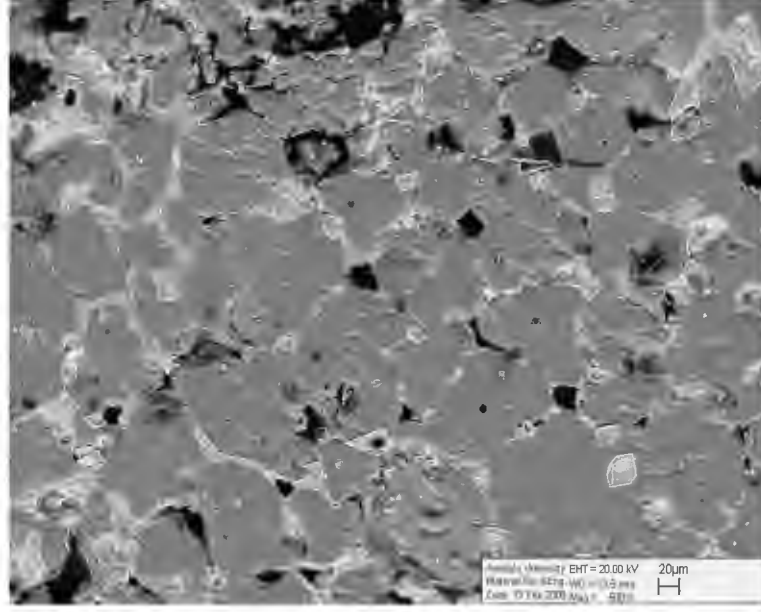
R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. MgO-spinel malzemelerin R_{st} ısı şok değerleri artan spinel ilavesiyle %20 spinel ilavesine kadar önemli ölçüde artmakta; daha sonra %30 spinel ilavesinde nispeten daha az miktarda düşme göstermektedir (Şekil 3.50). Sonuçlara göre en yüksek R_{st} değerine sahip olan %20 spinel ilaveli sistemin R_{st} parametresi değeri, katkı içermeyen MgO'nin yaklaşık 2.5 katı kadardır.



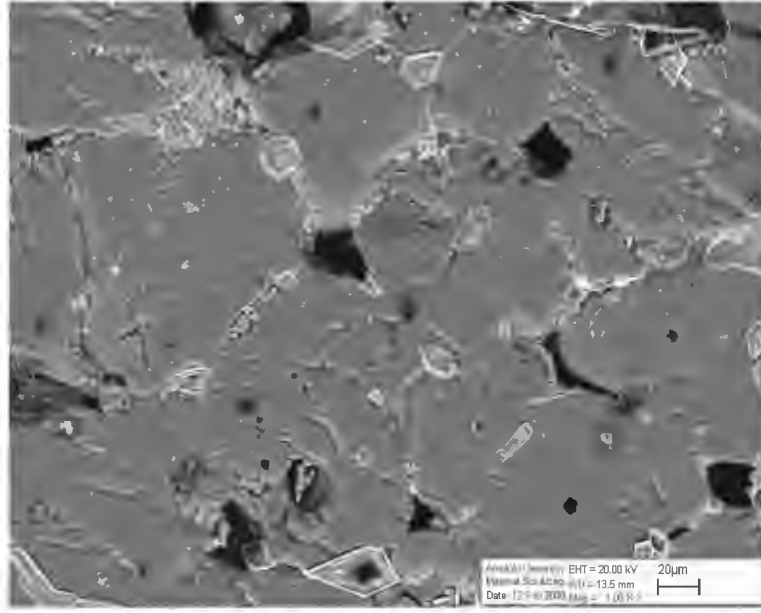
Şekil 3.50. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R_{st} değerleri

Hesaplanan R_{st} parametresi değerleri sonuçlarına göre (Şekil 3.50); M-S- $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ malzemelerin R_{st} parametresi değerleri genel olarak M-S malzemelerden düşük olmasına rağmen, %5 ve %10 $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ içeren M-%20S- $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ ile M-%30S- $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ malzemelerinin R_{st} değerleri M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. En yüksek R_{st} ısı şok parametresi değerine M-%30S-%10 $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ malzemesinde ulaşılmıştır.

Fabrika şartlarında üretilen, katkı içermeyen MgO malzemelere ait mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.51, 3.52'de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu $80.9 \mu m$ olarak hesaplanmıştır.

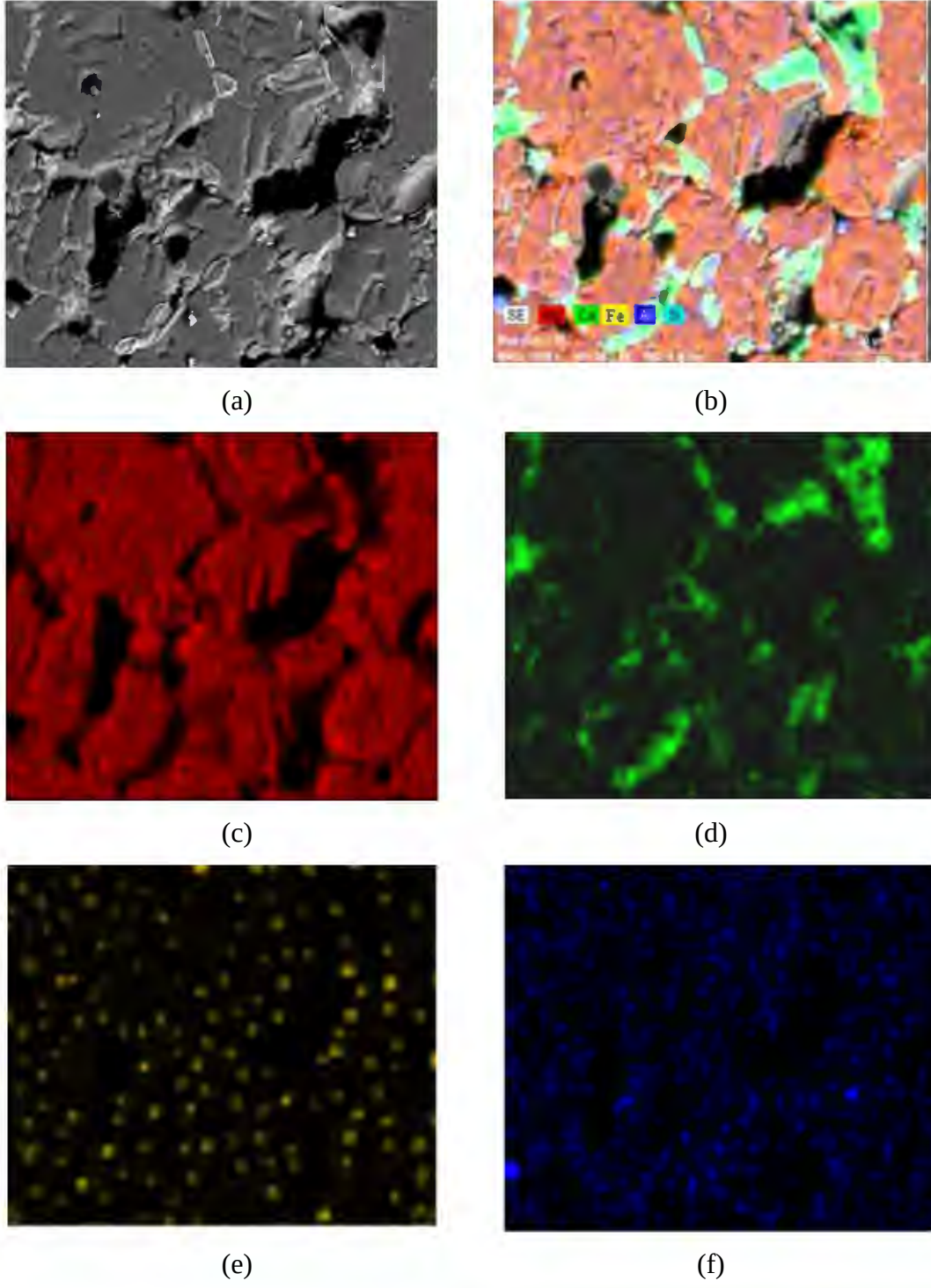


(a)

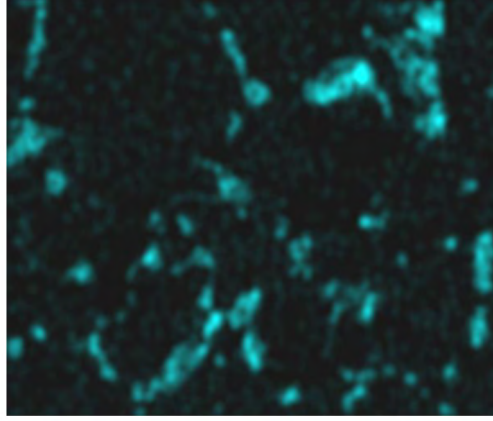


(b)

Şekil 3.51. Fabrika şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü
(a) 500x (b) 1000x



Şekil 3.52. Fabrika şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin element dağılımı



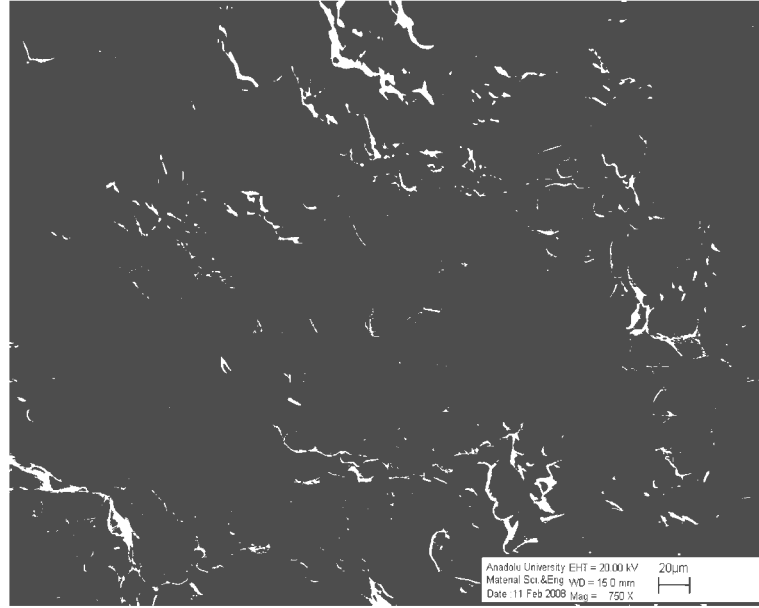
(g)

Şekil 3.52. (Devam) Fabrika şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin element dağılımı

Gözlenen siyah bölgelerin bir kısmı yapıda oluşan gözenekleri göstermekte, diğer bir kısmının da parlatma işlemi sırasında tane çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 3.51, 3.52).

MgO malzeme içinde sıvı faz oluşumu düşüktür (Şekil 3.51) ve yapılan EDX analizi sonucunda MgO %89.4 saflıkta bulunmuştur. Bununla birlikte Şekil 3.50’de gözlenen küçük beyaz bölgeler %10.6’lık safsızlıklardan veya kirlenmeden kaynaklanmaktadır. MgO malzemeye yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre sinter manyezit içinde ~%1.5 CaO ve ~%1.25 SiO₂ bulunmaktadır. Bu oksitlerin yarı kantitatif analiz sonuçları laboratuvar şartlarında hazırlanan numuneler ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek olup, fabrika şartlarında daha iri (1-2 mm) boyutlu tanelerin de kullanılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

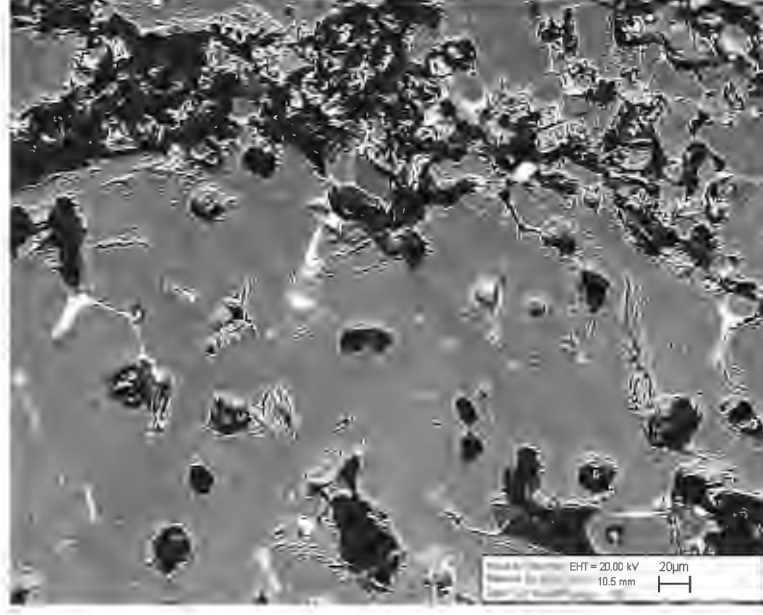
Fabrika şartlarında herhangi bir katkı malzemesi kullanılmadan üretilen MgO malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.53’te verilmiştir.



Şekil 3.53. Fabrika şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü

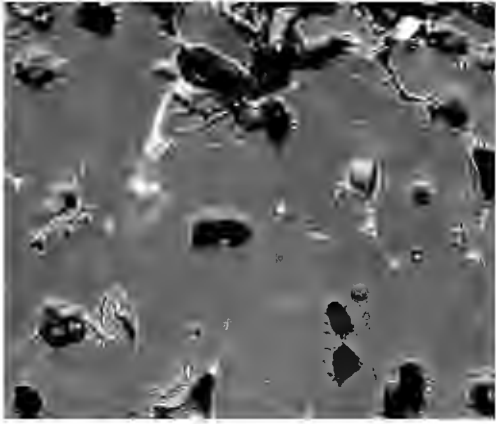
Herhangi bir katkının kullanılmadığı MgO refrakter malzemeler genel olarak tane-içi kırılmaya maruz kalmaktadır. Özellikle orta-iri boyutlu kristal tanelerde kırılma tipi baskın olarak tane-içi kırılma şeklinde gerçekleşmekte olup, gözenek çevresinde bulunan bazı küçük boyutlu tanelerde taneler-arası kırılma da gözlenmiştir. Bu tip kırılma karakterine bağlı olarak malzeme çatlak başlangıcına karşı göreceli olarak yüksek dirence sahipken, çatlak oluşuktan sonra ilerlemesine karşı direnci düşük olmaktadır. Örneğin çatlak başlama ve ilerleme direncinin göstergeleri olan R ve R'' ısı şok parametreleri değerleri de elde edilen sonuçlar ile uyumludur (Şekil 3.47, 3.48).

Fabrika şartlarında MgO'e %10 spinel ilavesi ile üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin mikroyapı görüntüleri Şekil 3.54'te ve element dağılımı ise Şekil 3.55'de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu spinel ilavesiyle birlikte önemli ölçüde azalma göstermiştir (M-%10S: 58.5 μm).

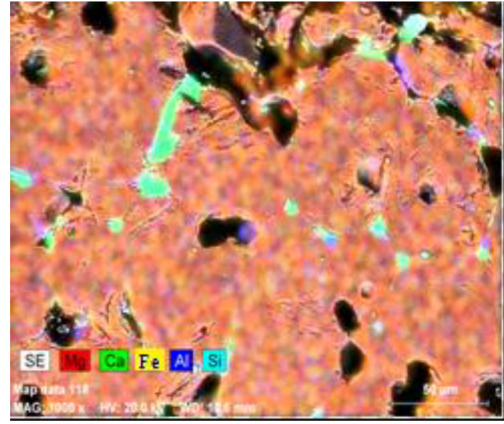


(a)

Şekil 3.54. Fabrika şartlarında MgO'e %10 spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin mikroyapı görüntüsü (750x), (M: MgO, S: Spinel)

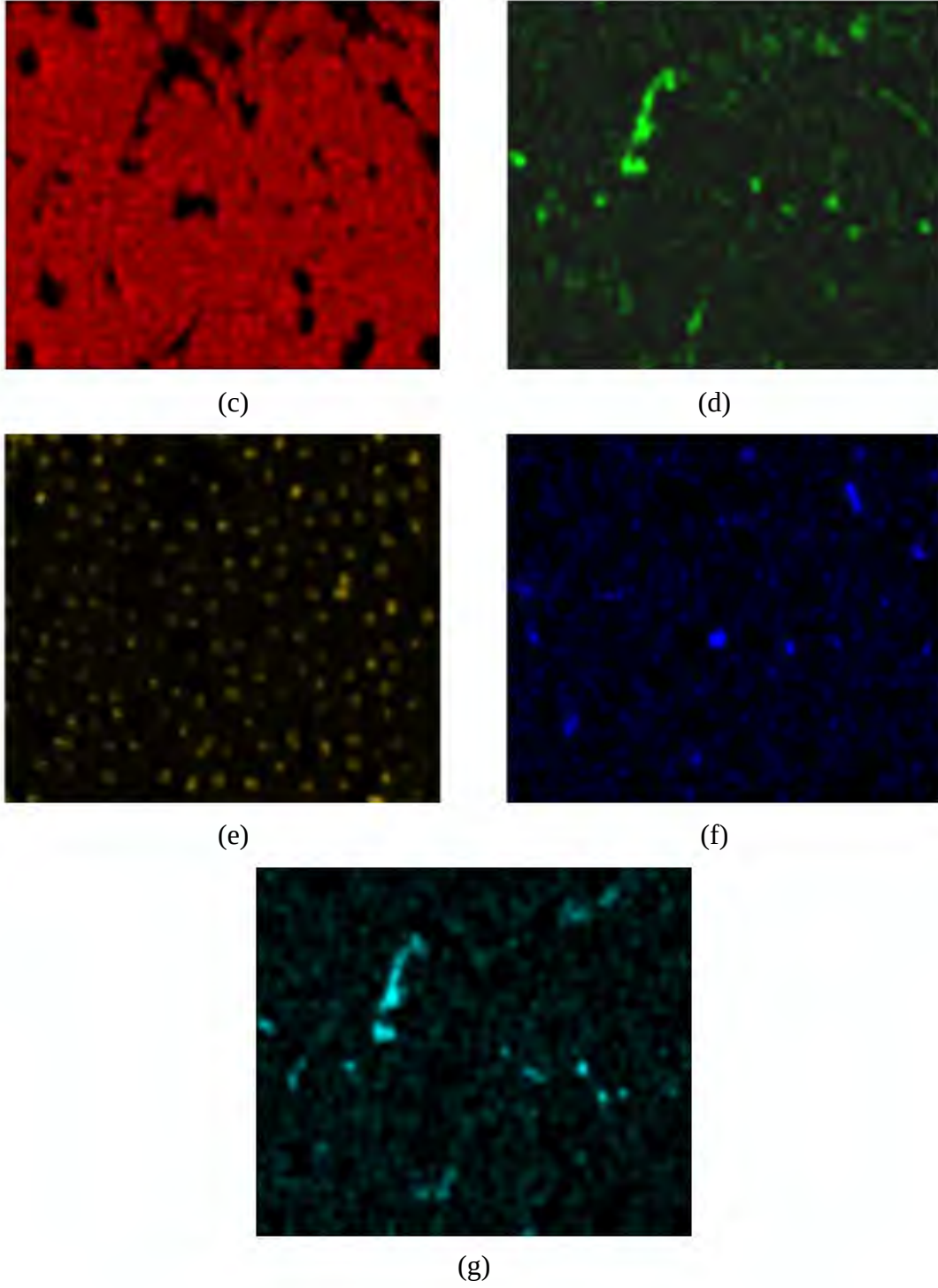


(a)



(b)

Şekil 3.55. Fabrika şartlarında üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı

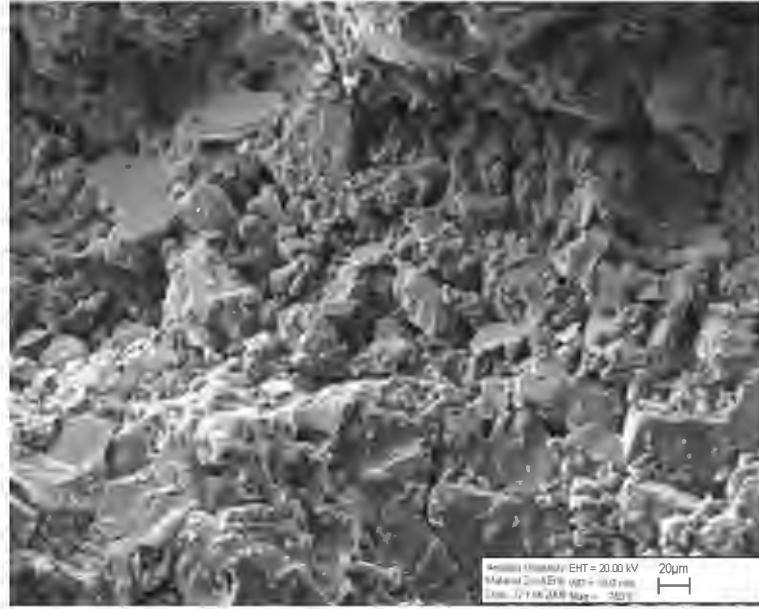


Şekil 3.55. (Devam) Fabrika şartlarında üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı

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. Spinel ile MgO arasındaki ısı genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan mikroçatlaklar, MgO kristal tanelerinin hem içinde hem de tane sınırlarında oluşmaktadır (Şekil 3.54). MgO kristal tanelerinde oluşan mikroçatlaklar spinel tanelerine veya gözeneğe ulaştığında durmakta veya sapma göstermektedirler (Şekil 3.54).

Fabrika şartlarında MgO’e farklı oranlarda spinel ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 3.56’da verilmiştir.

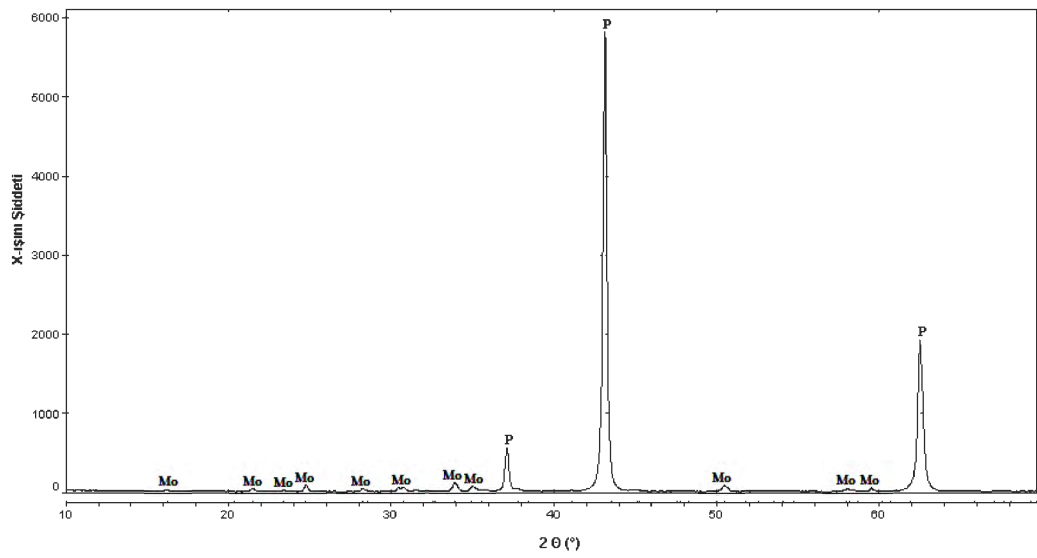


Şekil 3.56. Fabrika şartlarında MgO’e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin kırık yüzey görüntüsü (M: MgO, S: Spinel)

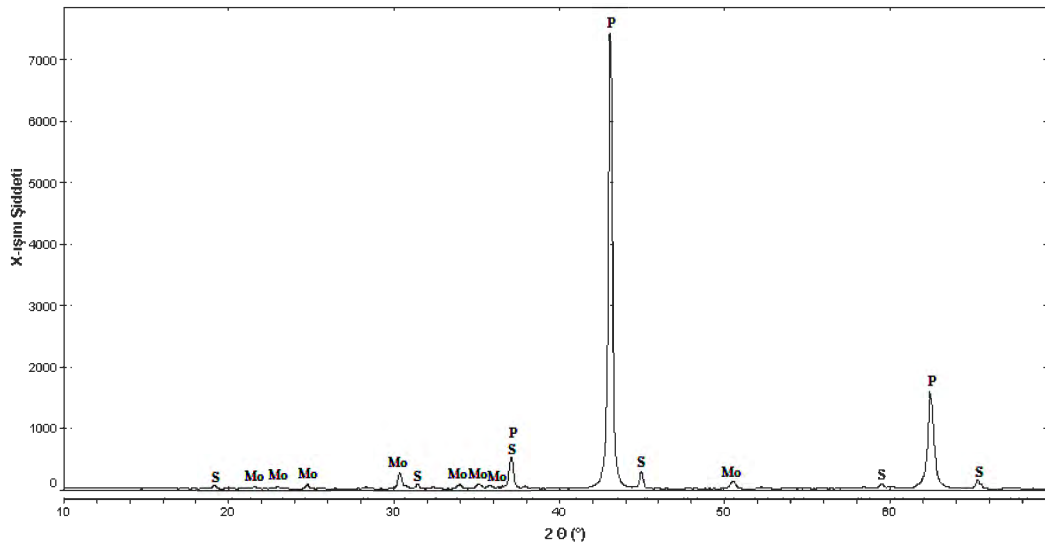
MgO’in ısı genleşme katsayısı ile ($\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) spinelin ısı genleşme katsayısı ($7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasındaki fark nedeniyle spinel katkılı kompozit malzemelerin sinterleme sonrası soğutulmaları sırasında büyük çekme gerilmeleri ve buna bağlı olarak da yapı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

ilavesine bağılı olarak kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 3.56).

Fabrika şartlarında üretilen ve katkı içermeyen MgO ve spinel ilavesi ile üretilen MgO-spinel kompozisyonlarına ait X-ışınları difraksiyonu sonuçları Şekil 3.57’de verilmiştir. Sonuçlara göre herhangi bir katkı içermeyen MgO refrakter malzemelerin içinde periklas fazı (MgO) ve montisellit fazı (CaMgSiO_4) tespit edilmiştir. Spinel ilavesi ile üretilen MgO-spinel malzemelerde de ilave olarak spinel fazı ile karşılaşılmıştır.



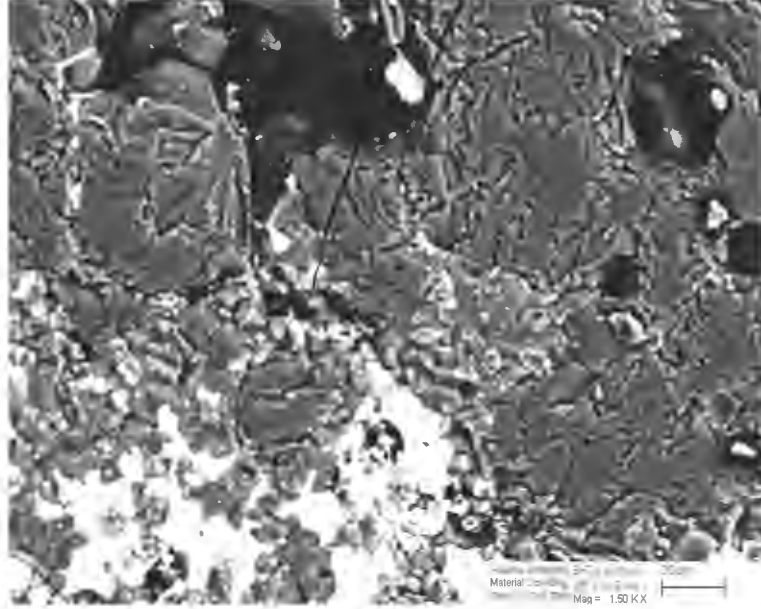
(a)



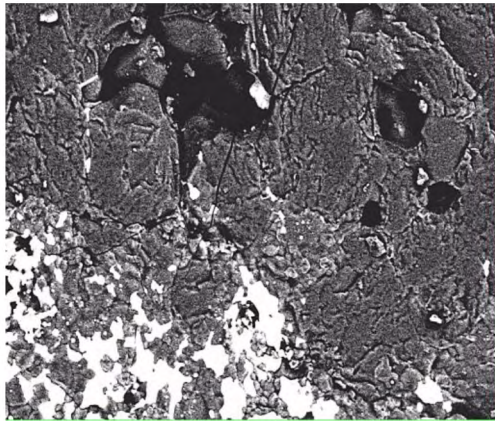
(b)

Şekil 3.57. a) MgO ve b) M-%10S malzemelerine ait XRD analizi (M: MgO, S: Spinel, Mo: Montisellit)

Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.58 ve Şekil 3.59'da verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu 39 µm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.58. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (1500x)

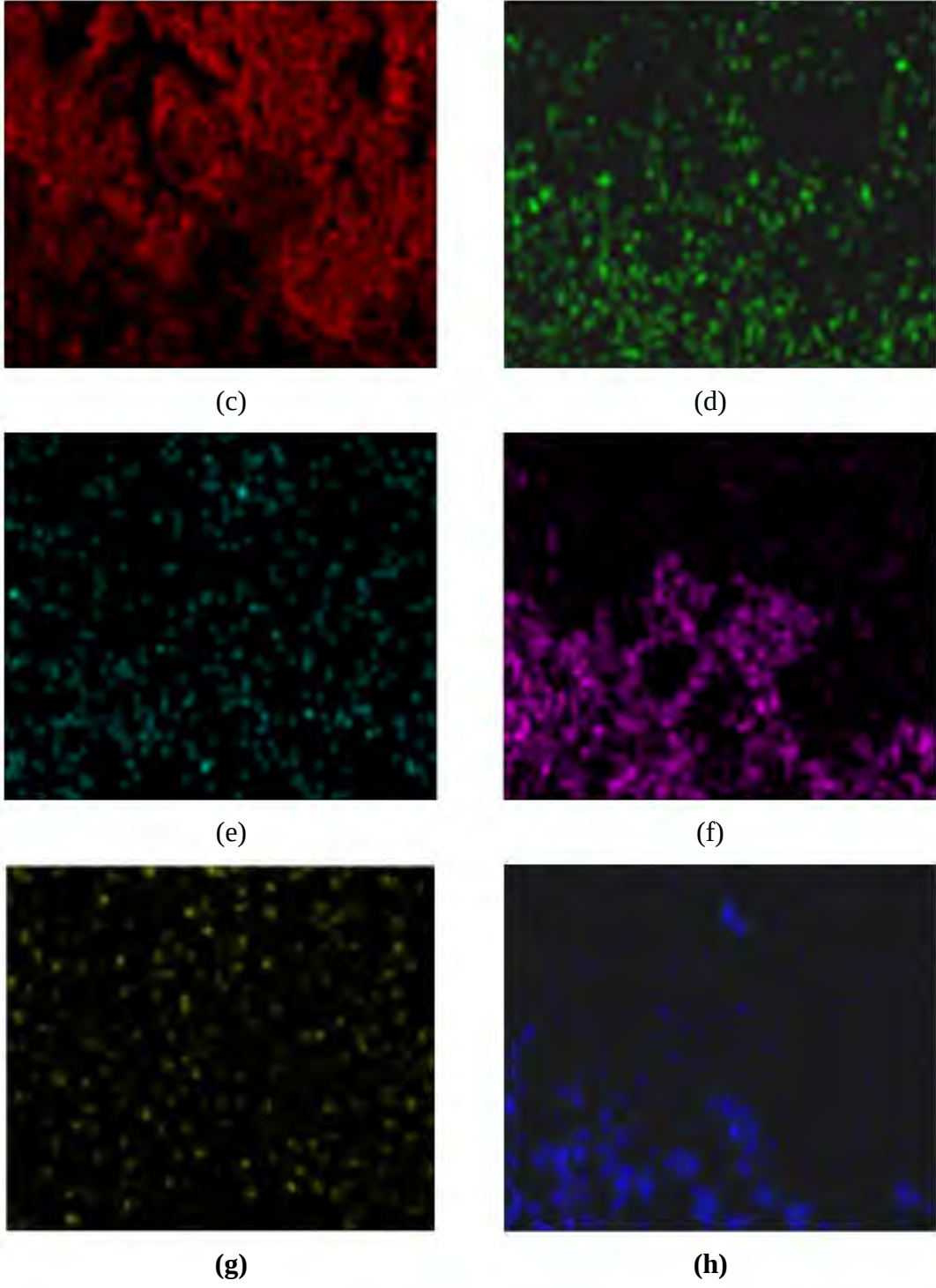


(a)

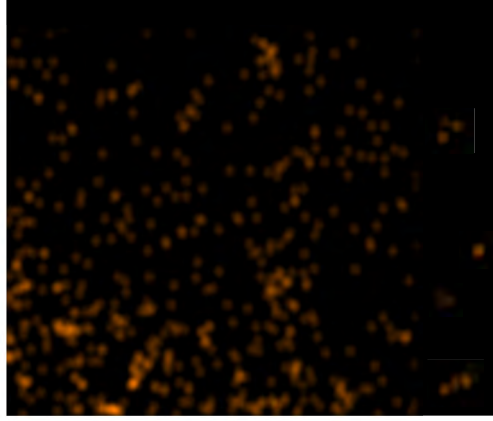


(b)

Şekil 3.59. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı



Şekil 3.59. (Devam) Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı

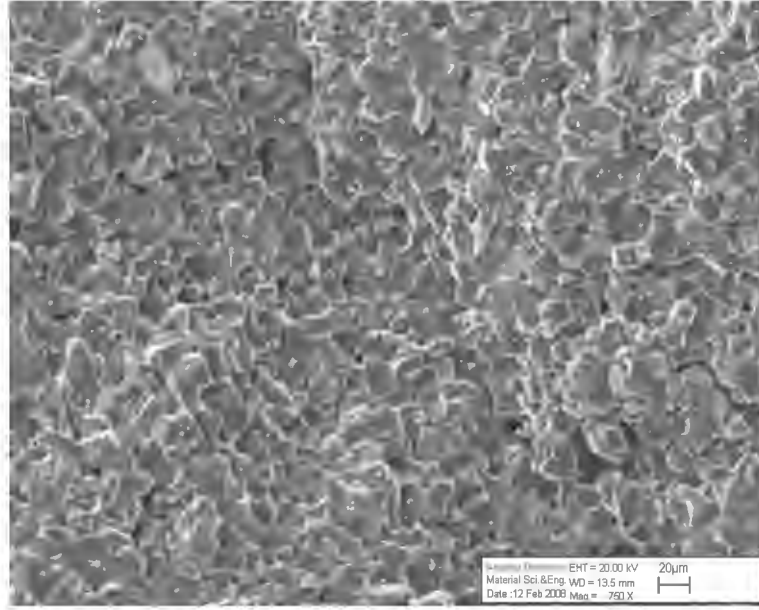


(i)

Şekil 3.59. (Devam) Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı

MgO-%5spinel-(%10ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit malzemelerinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde kullanılan bileşenlerin homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Genel olarak; zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan zirkonya tanecikleri küçük MgO kristal taneleri arasında homojen bir dağılım gösterirken, büyük MgO tanelerinin çevresinde bulunmadığı görülmektedir, ve orta-iri boyutlu MgO kristal tanelerinin kendi aralarında sinterleşmeye uğradığı, zirkonyanın büyük MgO kristalleri arasında önemli ölçüde yayılmadığı gözlenmektedir (Şekil 3.58, 3.59).

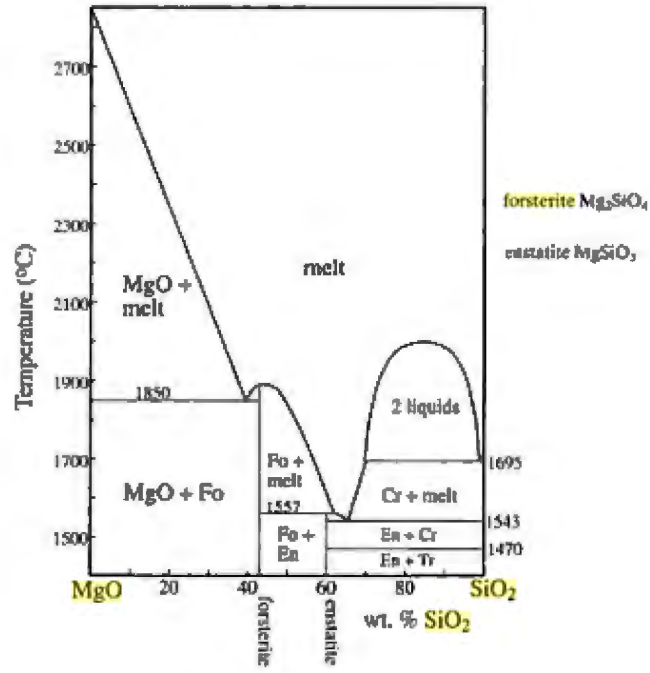
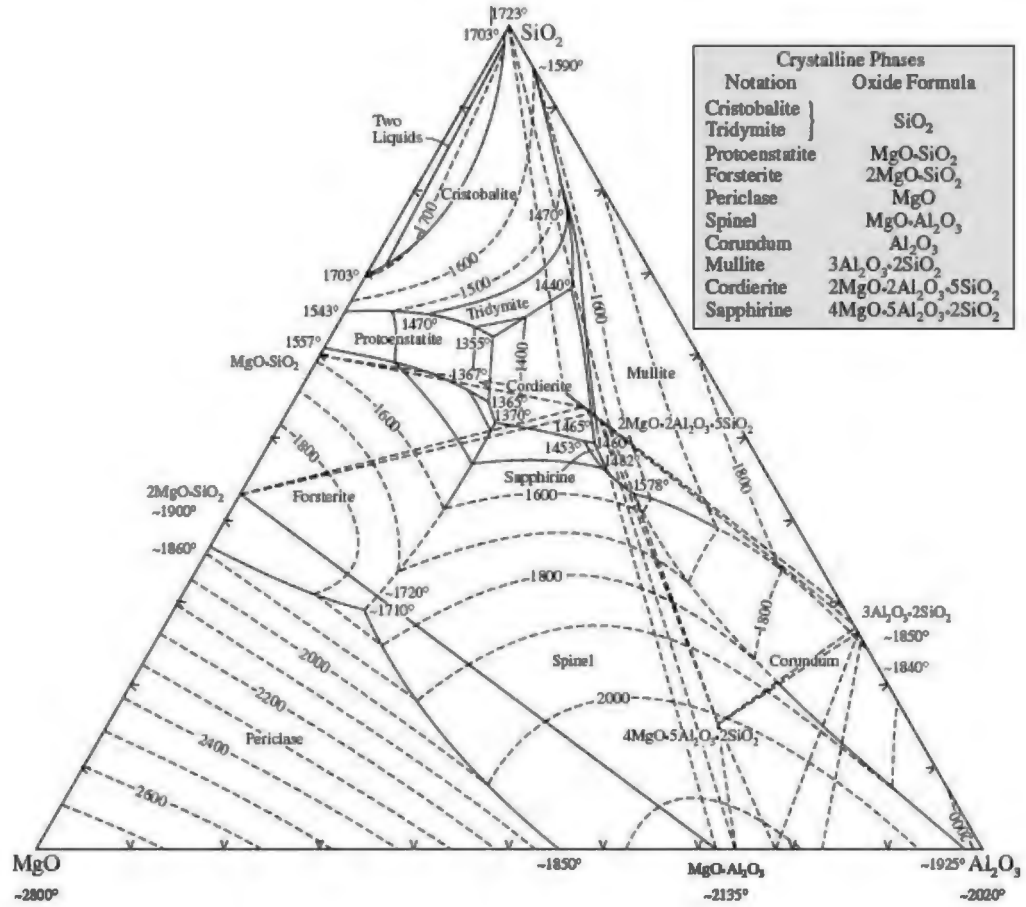
Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.60'ta verilmiştir. ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre mikroyapıda hem taneler-arası hem de tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir.



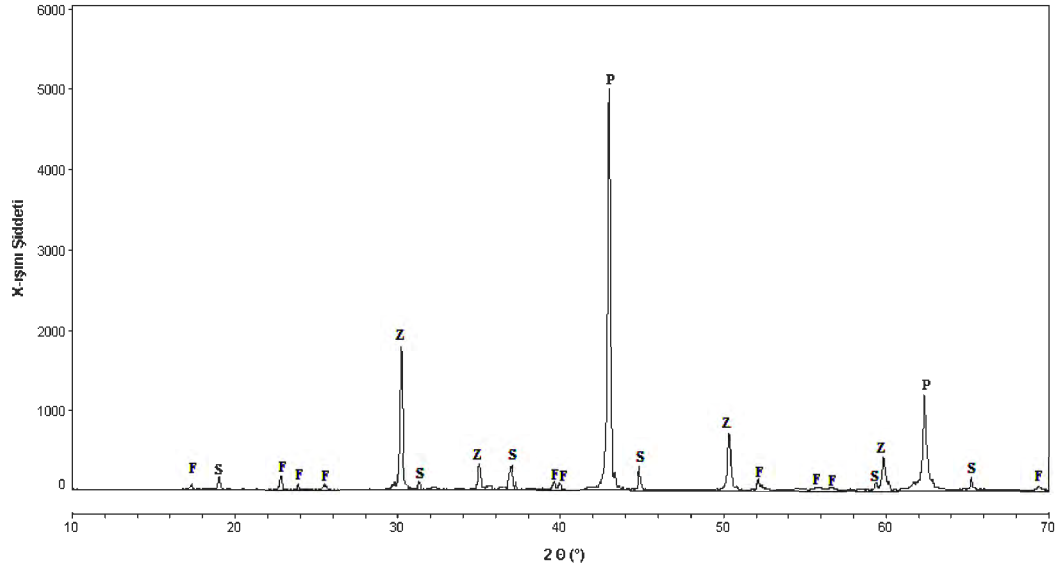
Şekil 3.60. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele ($\%10\text{ZrSiO}_4 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü

Zirkonun; ZrO_2 ve SiO_2 olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 'in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) fazının oluşmasından (Şekil 3.61, 3.62) dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir. Mikroyapıda görülen mikroçatlakların sinterleme sonrası oluşan yeni fazların üzerine geldiğinde durduğu veya sapma gösterdiği gözlenmektedir (Şekil 3.58, 3.59). Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde taneler-arası kırılmanın yanında tane-içi kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel- $(\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

MgO ile spinel arasındaki ısı genleşme katsayısı farkından dolayı malzeme içinde meydana gelen mikroçatlaklar, artan spinel miktarıyla baskın olarak taneler arasında ilerlemekte ve çatlakların ilerlemesini başlatmak için daha az enerji gerekmektedir.

Şekil 3.61. MgO-SiO₂ faz diyagramı [83]Şekil 3.62. MgO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramı [84]

Fabrika şartlarında $\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesi ile üretilen MgO -%5spinel-(%10zirkon+%3mol Y_2O_3) kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonucu Şekil 3.63’de verilmiştir.



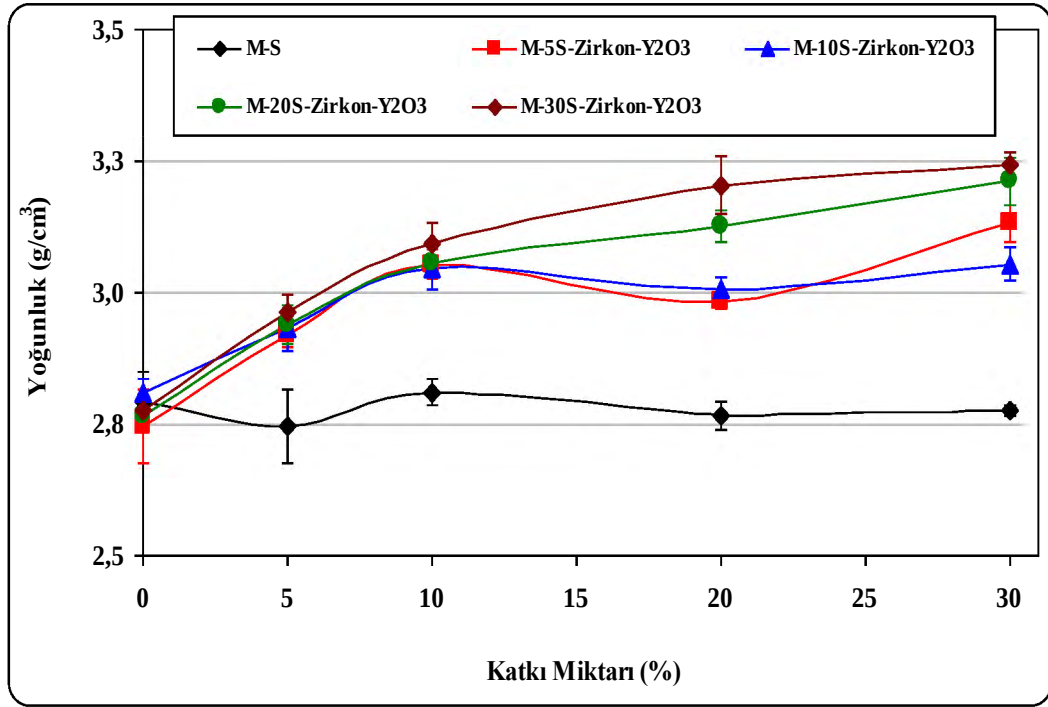
Şekil 3.63. Fabrika şartlarında MgO -%5spinele (%10 ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile üretilen malzemenin XRD sonucu (F: Forsterit, Z: Kübik ZrO_2 , P: Periklas, S: Spinel)

Faz analizi sonuçlarına göre MgO -spinel-zirkon sisteminde periklas ve spinel fazlarının yanında forsterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) ve kübik zirkonya fazları tespit edilmiştir. Zirkonun (ZrSiO_4) i) SiO_2 ve ii) ZrO_2 olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 ’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

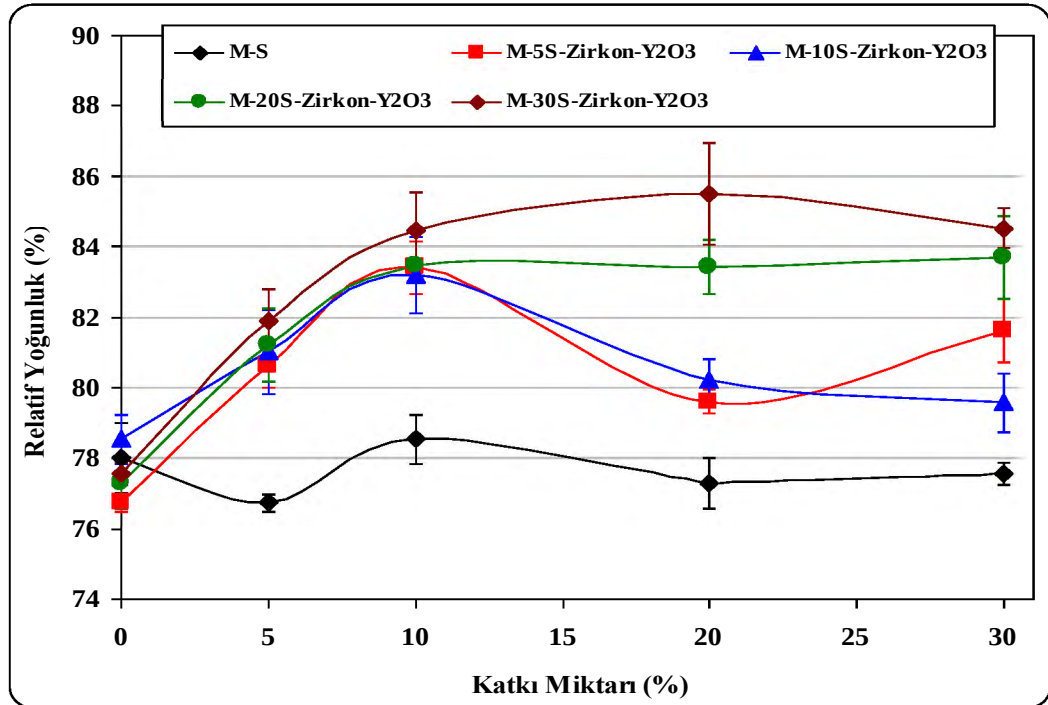
CaO ile reaksiyona girebilecek olması ihtimali korozyon direncinin düşmesine yol açabilir. Bununla birlikte çimento bileşenlerinden CaO kaynağı olarak kullanılan CaCO_3 'ün bozunma sonrasında SiO_2 ile reaksiyona girmeden ana faz olan MgO ile birleşerek dolomit fazı da oluşabilir. Bu durumda ısı iletkenliği yüksek olan dolomit ısı şok direncini de arttırabilir. Ayrıca yeni fazların oluşumuna bağlı olarak malzemede sinterleşmenin etkin olması, yoğunluk, mekanik özellikler ve ısı 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. 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.

3.2.2. Laboratuvar ölçekli üretilen MgO-Spinel-($\text{ZrSiO}_4 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) refrakter malzemeler

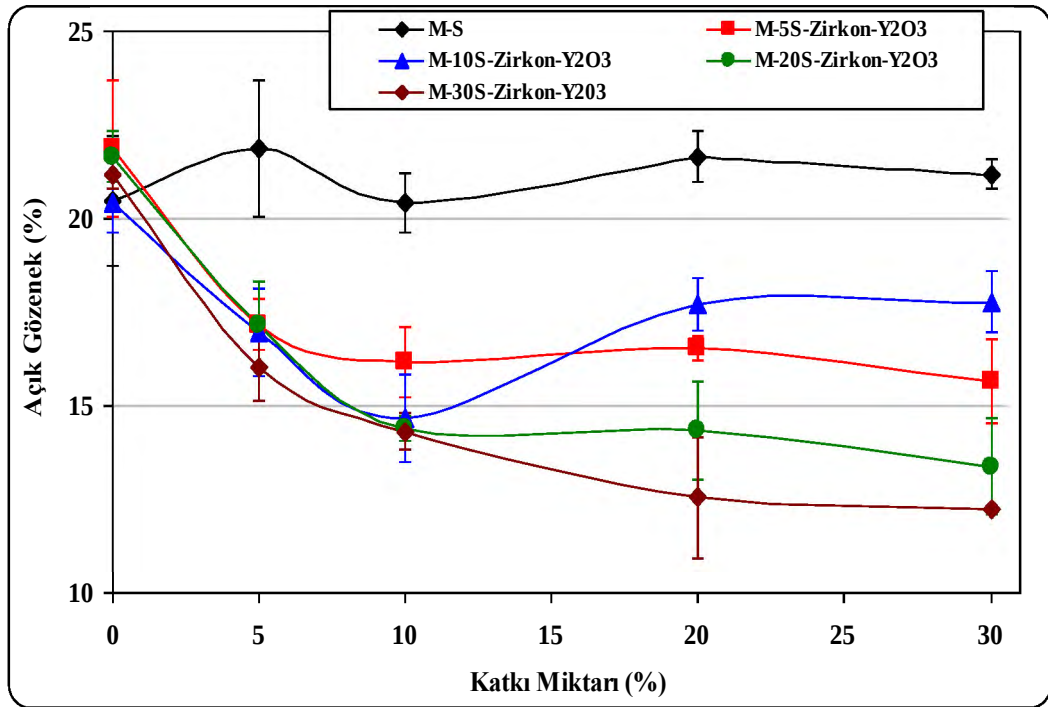
MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek değerlerinde önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 3.64-3.66). MgO ile spinelin yoğunluk değerleri birbirine çok yakın olduğu için MgO'e artan spinel ilavesiyle elde edilen gözenek ile yoğunluk sonuçları birbirine uyumludur.



Şekil 3.64. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



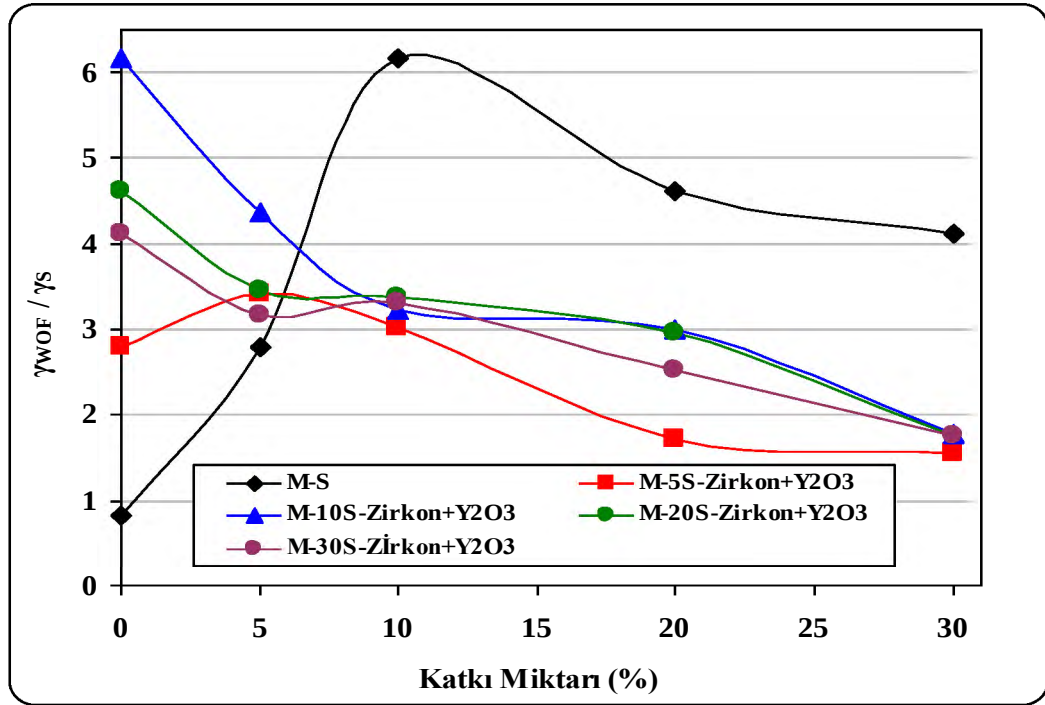
Şekil 3.65. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.66. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

Üretilen tüm malzemelerde açık gözenek değerlerinin azaldığı kompozisyonlarda, yoğunluk değerleri artmış olup, sonuçlar birbiriyle uyumludur (Şekil 3.64, 3.65). 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 $(ZrSiO_4+Y_2O_3)$ malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.64).

Refrakter malzemelerde yüksek ısı şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilir. Yapılan çalışmalarda MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerde en yüksek γ_{WOF}/γ_s oranına %10 spinel ilavesiyle ulaşılmıştır (Şekil 3.67). Spinel miktarının artması ile (>%10) bu değer azalmaya başlamıştır. Magnezya-spinel kompozit malzemeler için çatlak ilerlemesi çatlak başlamasına oranla daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı, MgO-spinel malzemeler saf MgO gibi ani kırılma göstermezler.



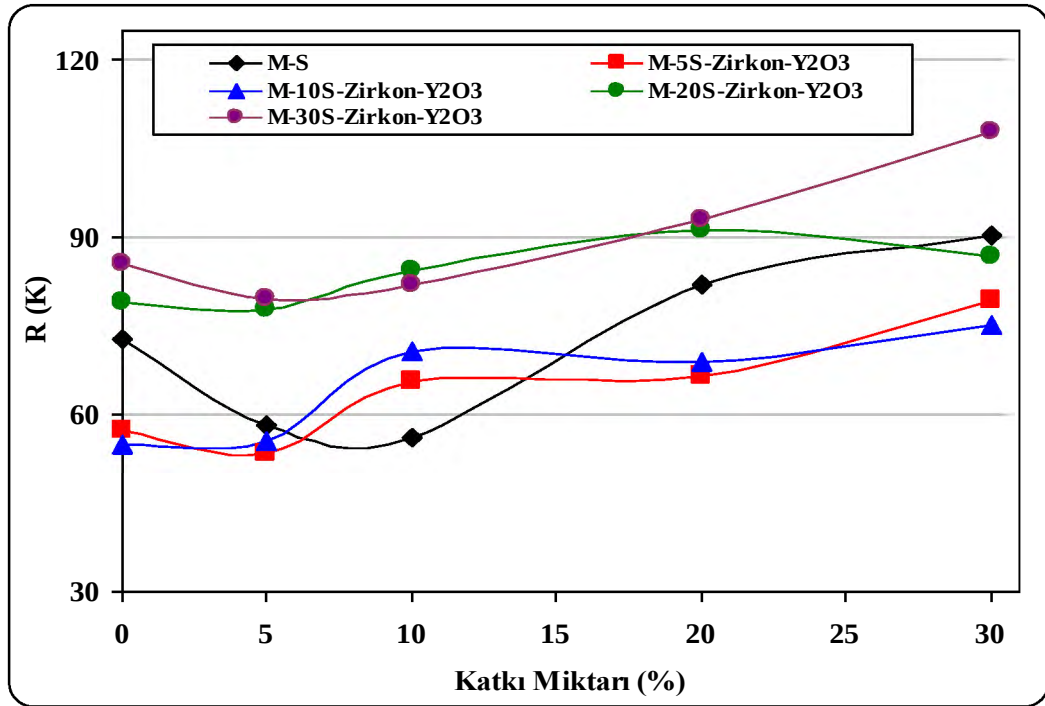
Şekil 3.67. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

MgO-Spinel-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde, %5($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilaveli malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değerleri, MgO-%5spinel refrakterlerinkinden daha yüksektir; % 10 ve üzeri oranlarda ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilaveli kompozitlerde ise γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-spinel refrakterler malzemelerinkinden daha düşüktür (Şekil 3.67).

R parametresi değerleri incelendiğinde (Şekil 3.68); MgO-spinel kompozit malzemelerin % 10 spinel ilavesine kadar R parametresi değerinin saf MgO malzemeye göre daha düşük olduğu, artan spinel ilavesi (>%10) ile birlikte MgO-spinel kompozit malzemelerin R parametresi değerlerinin artmaya başladığı sonucuna ulaşılmıştır. Farklı oranlarda ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ile % 20 ve % 30 spinel içeren kompozitler genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre daha yüksek R parametresi değerlerine sahiptirler. ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilaveli % 5 ve % 10 spinel içeren malzemeler ise genel olarak MgO-spinel malzemelerden daha düşük R değerlerini göstermektedir (% 10($ZrSiO_4+Y_2O_3$) içeren kompozitler hariç). R

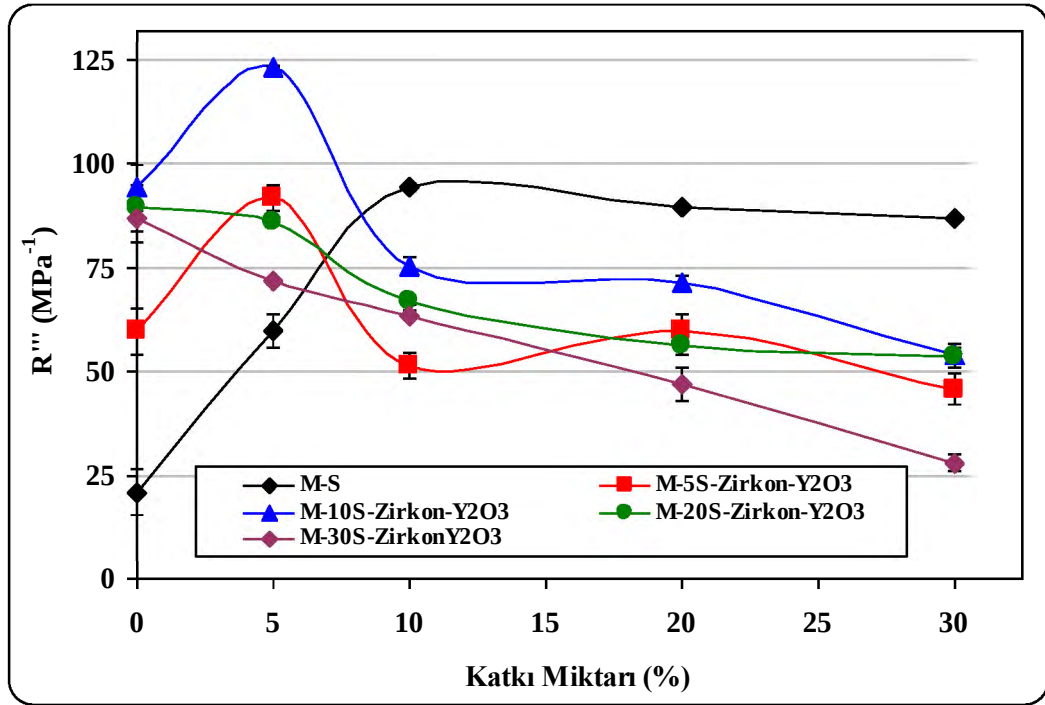
parametresinin artmasında hem ($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) miktarının ve hem de daha baskın olarak spinel ilavelerinin etkin olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.68).

($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) katkılarının ilave olarak kullanıldığı kompozit malzemeler için, zirkonun yaklaşık 1400°C 'de ZrO_2 ve SiO_2 'ya ayrışması nedeniyle açığa çıkan SiO_2 'nin MgO ile birleşerek forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) oluşturmalarının sonucunda MgO taneleri arasındaki bağlanma ve buna bağlı olarak da çatlak başlangıcına karşı direnç artmaktadır.



Şekil 3.68. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesiyle değişen R parametresi değerleri

MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerleri, saf MgO malzemeye göre yüksek olup % 10 spinel ilavesi ile R''' parametresi maksimum değere ulaşmıştır (Şekil 3.69). M-%10S kompozit malzemesi saf MgO'e göre çatlakların ilerlemesine karşı ~4.5 kat daha yüksek direnç göstermektedir.

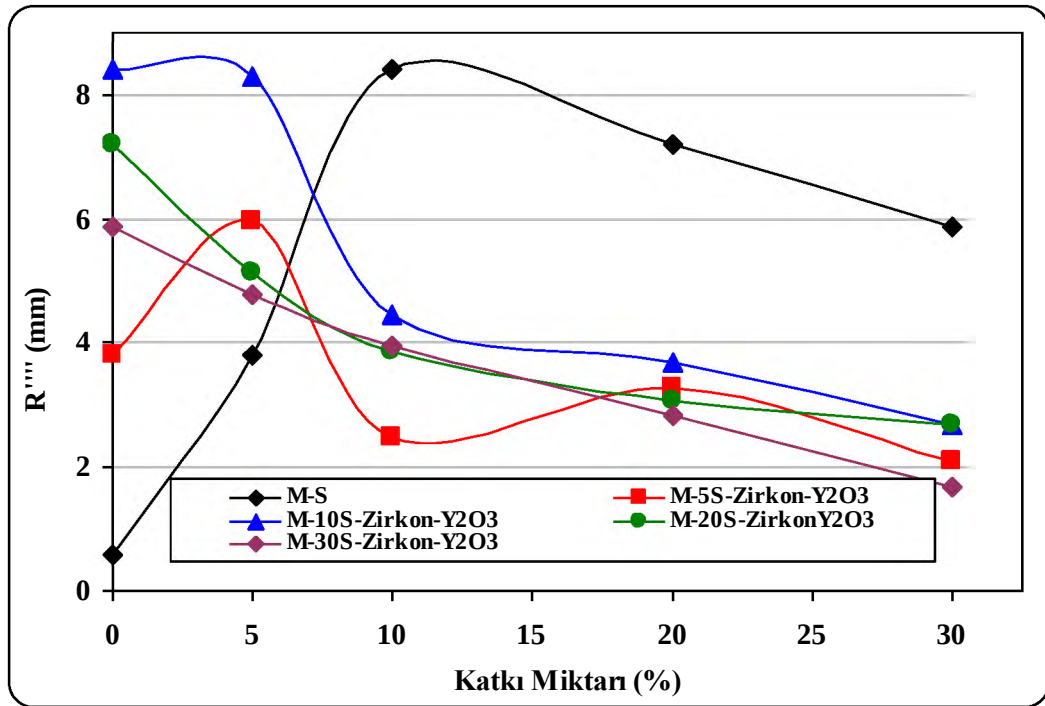


Şekil 3.69. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' ısı şok parametresi değerleri

($ZrSiO_4+Y_2O_3$)'in kullanıldığı kompozit malzemelerde R''' değeri artan katkı ilavesi ile azalmaktadır (Şekil 3.69). %5 ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) içeren M-S- $ZrSiO_4$ kompozit malzemelerin R''' ısı şok parametresi değerleri, MgO-%5spinel refrakterden daha yüksektir; % 10 ve üzeri oranlarda ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilaveli kompozitlerde ise R''' değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha düşüktür. En yüksek R''' ısı şok parametresi değerine M-%10S-%5($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozitte ulaşılmıştır. 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 ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) içeren kompozisyonların R''' değeri de yükselmektedir. Yüksek oranda spinel ilavesiyle; M-S malzemelerde mukavemet değerlerindeki azalma elastik modülne göre genelde daha fazla olduğundan dolayı R''' değerlerinde artma gözlenmiştir. Artan ($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ilavesiyle; M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$)

malzemelerde genel olarak mukavemet değerlerindeki artış elastik modülne göre daha fazla olduğundan dolayı R'''' değerlerinde azalma meydana gelmiştir.

MgO-spinel kompozit malzemelerin R'''' ısıl şok değerleri artan spinel ilavesiyle önemli ölçüde yükselmektedir. MgO-spinel kompozitlerin R'''' değeri saf MgO malzemeye göre yüksektir. En yüksek R'''' değerine % 10 spinel ilavesi ile ulaşılmış olup, bu değer üzerinde spinel ilavesi ile R'''' ısıl şok değerlerinde azalma eğilimi gözlenmiştir. M-%10S kompozitin R'''' değeri saf MgO malzemeye göre ~15 kat daha yüksektir. M-S-ZrSiO₄+Y₂O₃ kompozit malzemelerinde R'''' ısıl şok parametresi değerleri, R'' ısıl şok parametresi değerleri ile benzer eğilim göstermiş olup; en yüksek R'''' ısıl şok parametresi değerine M-%10S-%5(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.70).

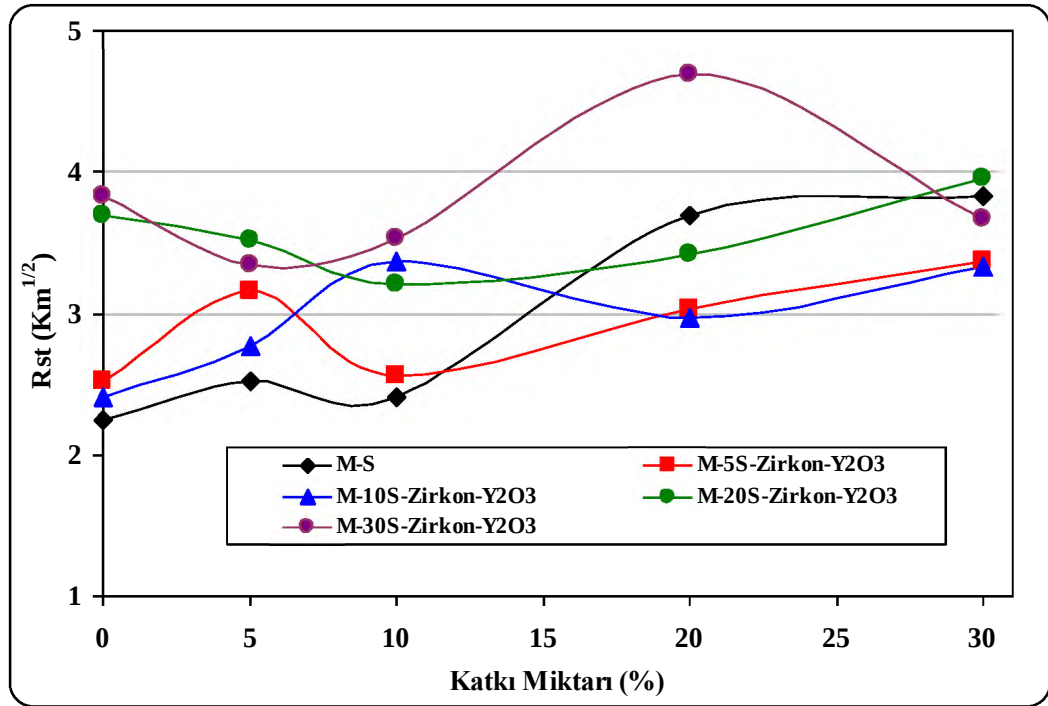


Şekil 3.70. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesiyle değişen R'''' ısıl şok parametresi değerleri

MgO-spinel malzemelerin R_{st} ısıl şok değerleri, R değerleri ile benzer eğilimdedir. Şekil 3.71 incelendiğinde; R_{st} değerleri %10 spinel ilavesine kadar küçük miktarda artma göstermiş olup, %10 üzerindeki spinel ilavelerinde önemli derecede artış gözlenmiştir. M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelerinin R_{st} ısıl

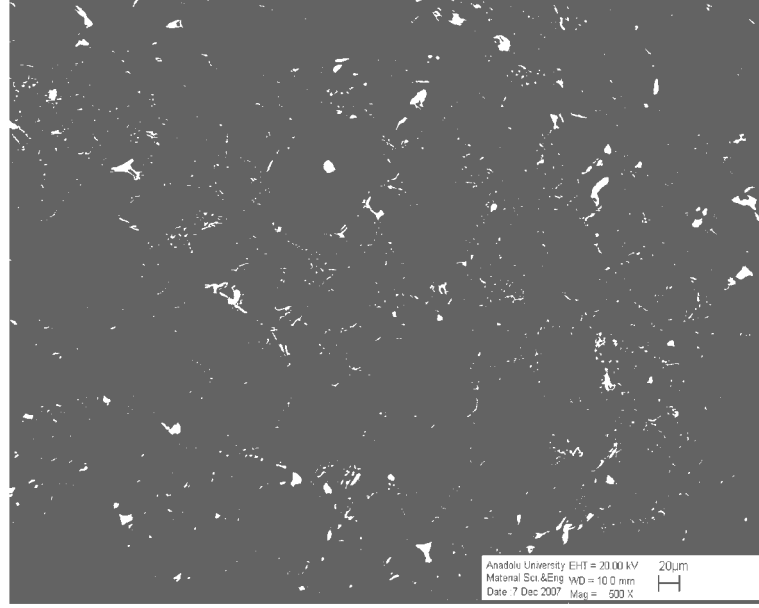
şok parametresi değerleri %10 katkı ilavesine kadar genel olarak MgO-spinel malzemelerin R_{st} değerlerinden daha yüksek iken; % 20 ve % 30 katkı ilavelerinde ise R_{st} değerleri katkısız MgO-spinel malzemelere göre genel olarak daha düşüktür {M-%30S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ve M-%20S-%30($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemeleri hariç}.

En yüksek R_{st} parametresi değerine M-%30S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.71).

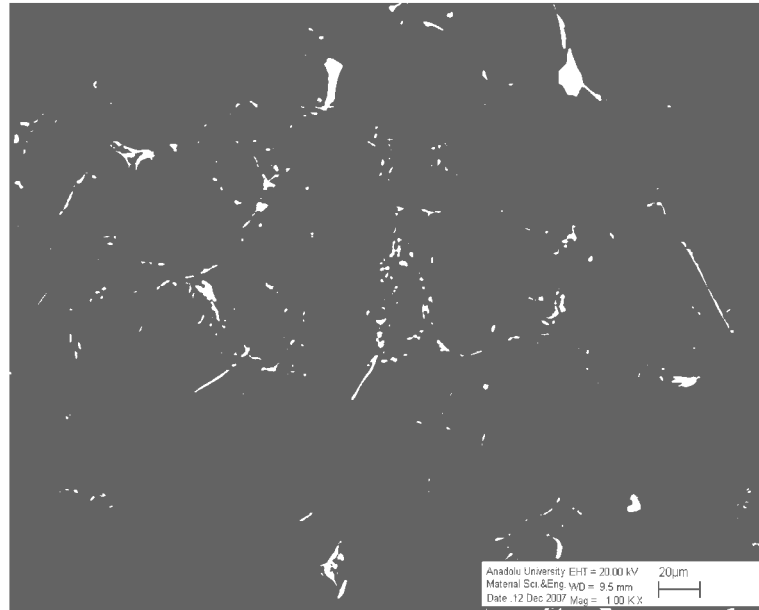


Şekil 3.71. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R_{st} ısı şok parametresi değerleri

Laboratuar şartlarında üretilen katkı içermeyen MgO ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüleri Şekil 3.72’de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu 67.2 μm olarak hesaplanmıştır.



(a)

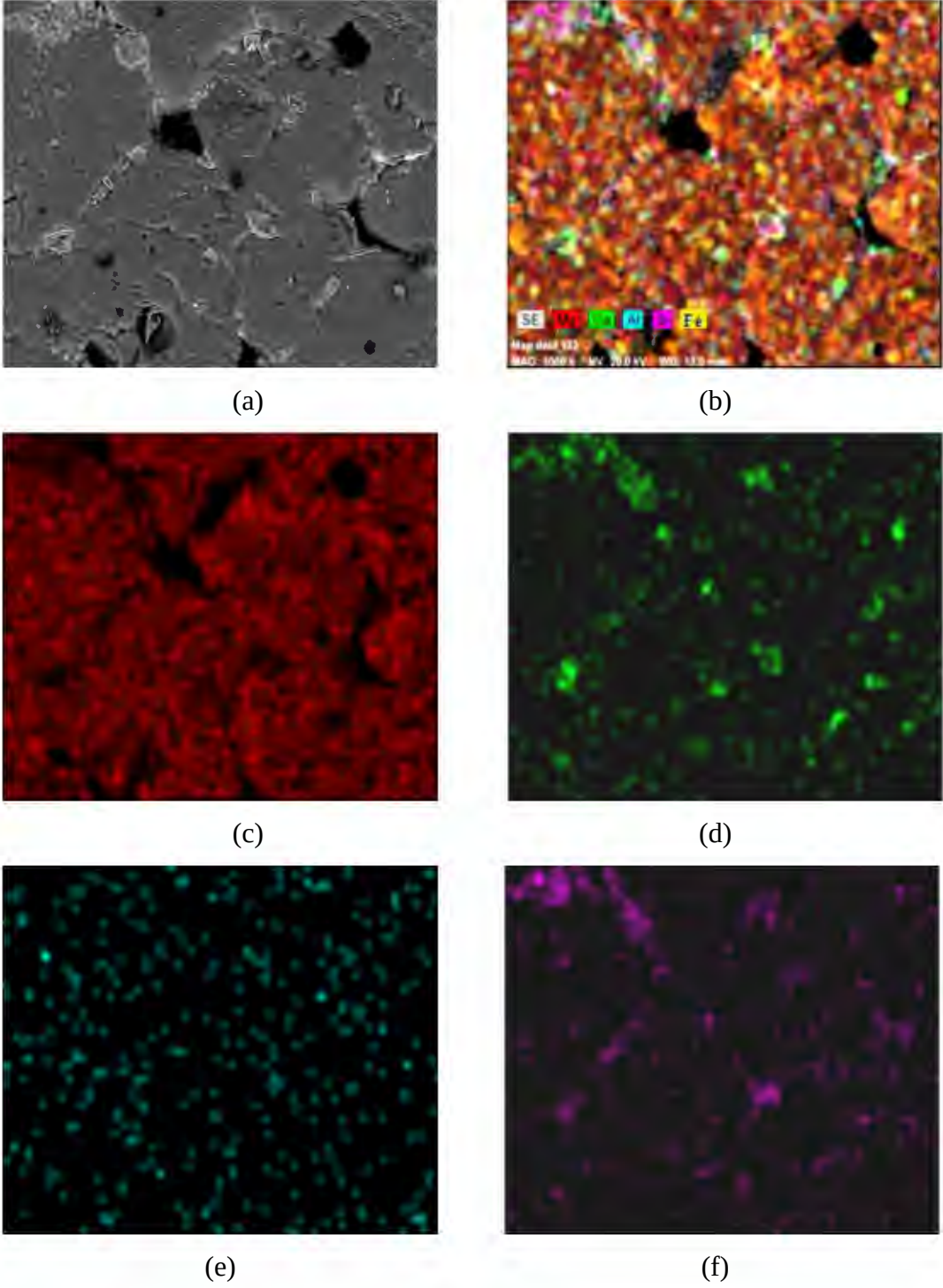


(b)

Şekil 3.72. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü
(a) 500x (b) 1000x

Gözlenen siyah bölgelerin bir kısmı yapıda oluşan gözenekleri göstermekte diğer bir kısmının da parlatma işlemi sırasında tane çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 3.72). MgO malzeme içinde sıvı faz oluşumu minimum derecededir ve yapılan EDX analizi sonucunda MgO ~%97.5 saflıkta

bulunmuştur. Bununla birlikte Şekil 3.72’de gözlenen beyaz bölgeler %2.5’luk safsızlıklardan veya kirlenmeden kaynaklanmaktadır. Şekil 3.73’de MgO refrakter malzemenin element dağılımı gösterilmektedir.



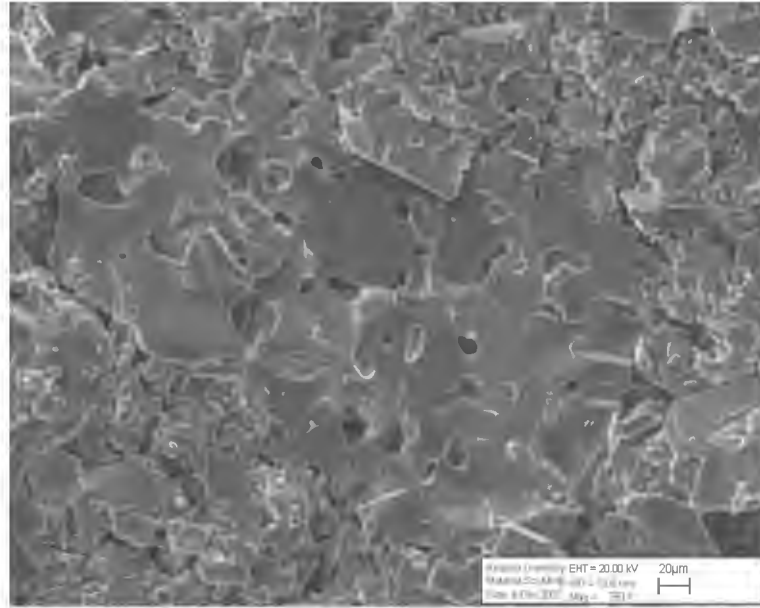
Şekil 3.73. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin element dağılımı



(g)

Şekil 3.73. (Devam) Laboratuvar şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin element dağılımı

Laboratuvar şartlarında herhangi bir katkı malzemesi kullanılmadan üretilen MgO malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.74'te verilmiştir.

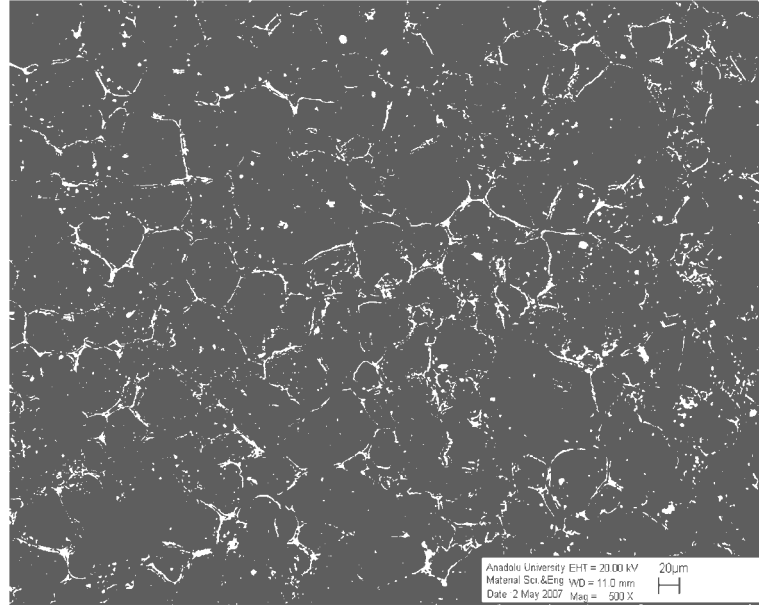


Şekil 3.74. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü

Katkı içermeyen MgO kırık yüzey görüntülerine göre; küçük boyutlu tanelerle birlikte özellikle orta-iri boyutlu kristal tanelerin daha belirgin bir şekilde tane-içi kırılmaya maruz kaldığı görülmektedir. MgO'ın tek başına kullanıldığı

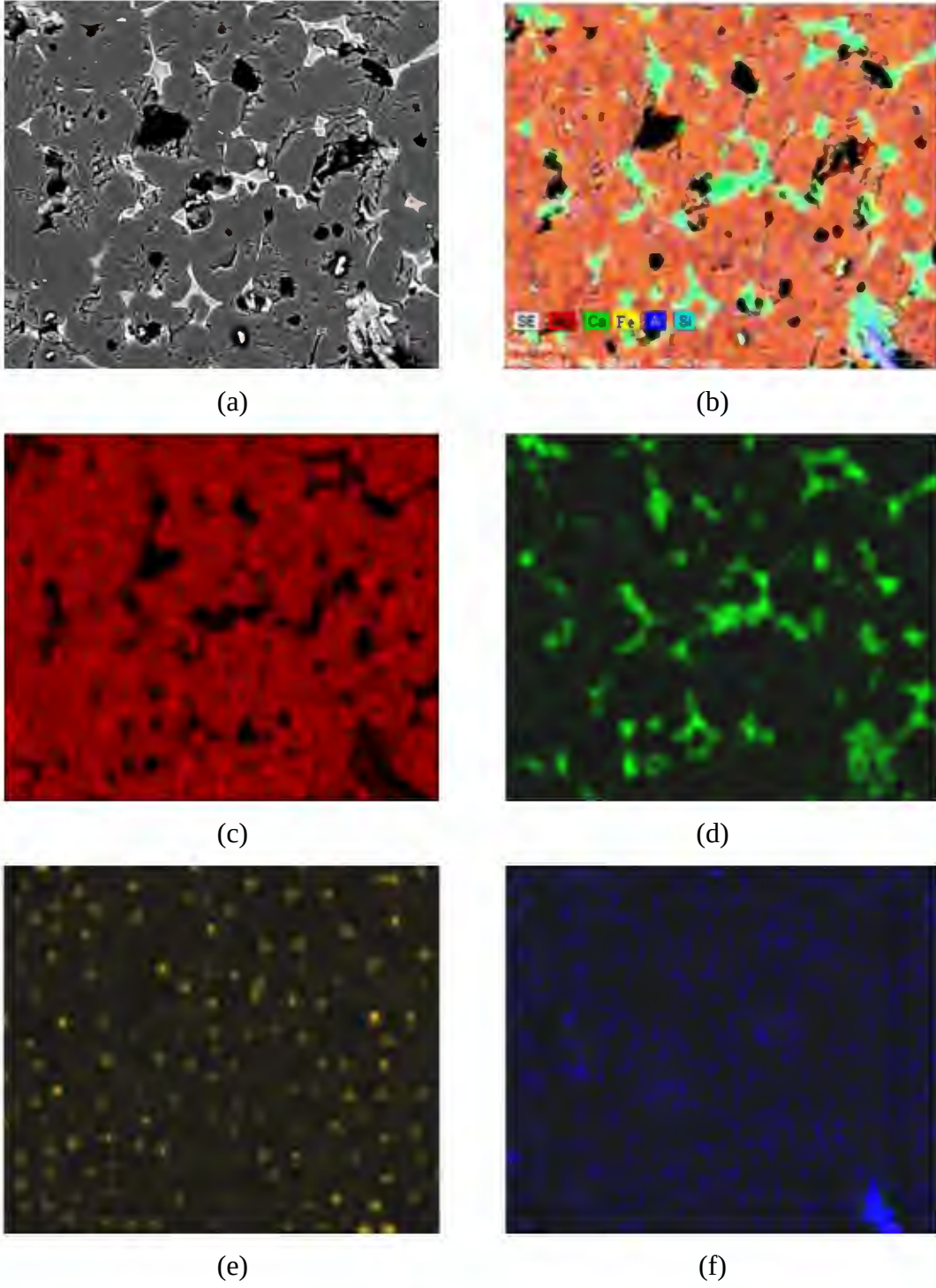
malzemelerde oluşan çatlağın ilerlemesini engelleyecek herhangi bir bileşen olmadığından, çatlak başladıktan sonra herhangi bir sapmaya uğramadan tüm malzeme boyunca devam etmektedir. Örneğin çatlak ilerleme direncinin göstergeleri olan R'' ve R'''' parametreleri değerleri bu sonucu doğrulamaktadır. MgO tek başına kullanıldığında çatlak başlangıcına direnci yüksek ancak çatlak ilerlemesine karşı direnci düşük bir malzemedir.

Laboratuvar şartlarında MgO'e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen malzemeye ait mikroyapı görüntüleri Şekil 3.75'de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu $37.38 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

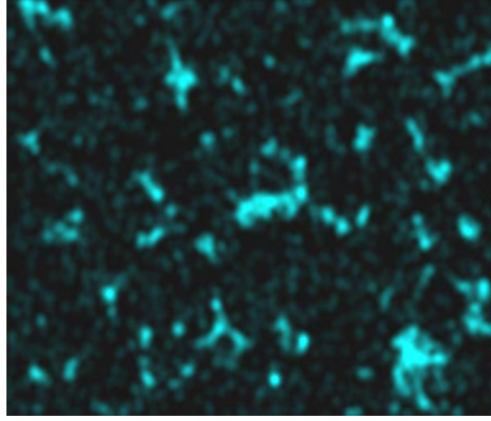


(a)

Şekil 3.75. Laboratuvar şartlarında MgO' e %10 spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin mikroyapı görüntüsü a) (500x), b) (750x), (M: MgO, S: Spinel)



Şekil 3.76. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı



(g)

Şekil 3.76. (Devam) Laboratuvar şartlarında üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı

Laboratuvar şartlarında MgO'e %10 spinel ilavesi ile üretilen malzemeye ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.77'de verilmiştir.



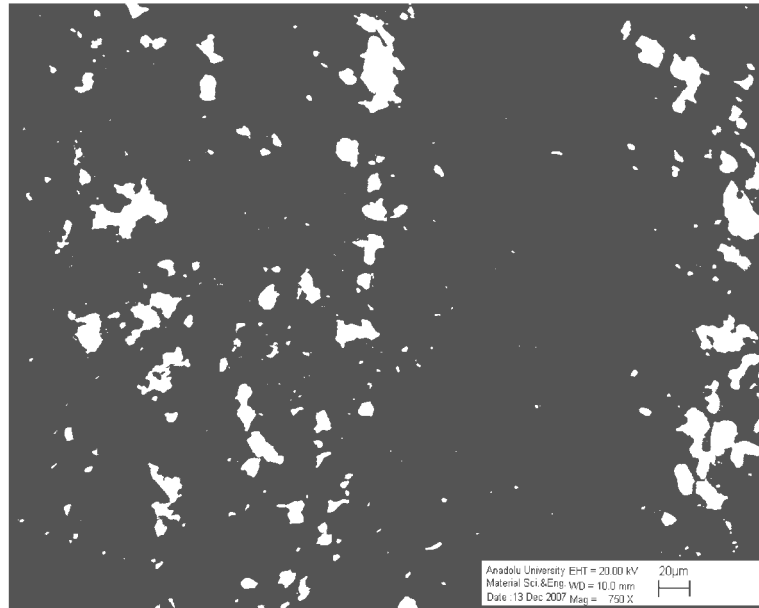
Şekil 3.77. Laboratuvar şartlarında MgO'e %10 spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemenin kırık yüzey görüntüsü (M: MgO, S: Spinel)

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

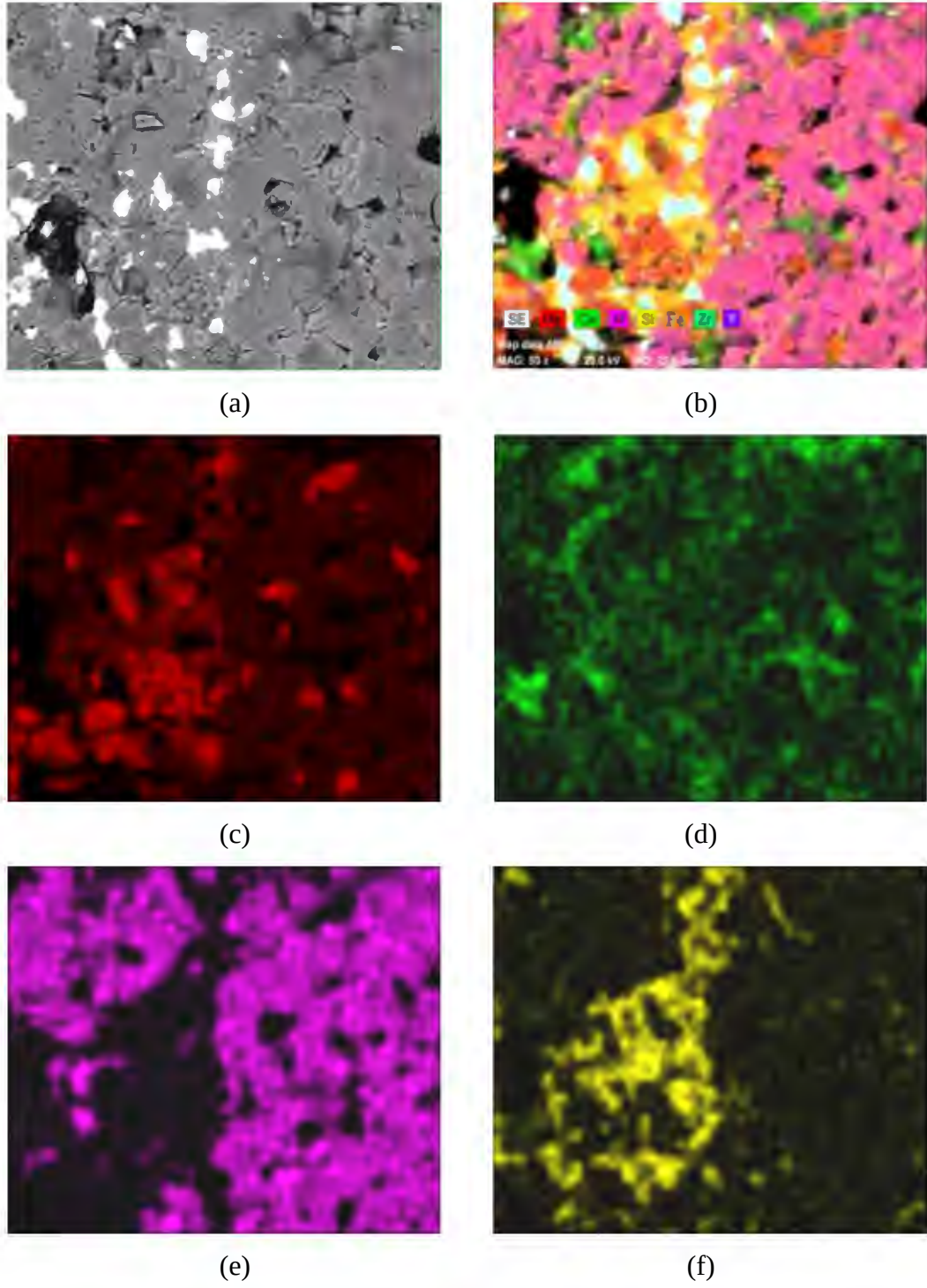
malzemelerin sinterleme sonrası soğutulmaları sırasında büyük çekme gerilmeleri ve buna bağlı olarak da yapı içinde mikroçatlaklar oluşmaktadır. Mikroçatlaklar malzemenin kırılması sırasında birbirleriyle bağlanmakta veya çatlak spinel tanelerine ulaşınca yön değiştirmektedir. Kırık yüzey incelemelerine göre spinel ilavesine bağlı olarak kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 3.77).

Sonuçlara göre herhangi bir katkı içermeyen MgO refrakter malzemelerin içinde periklas (MgO), montisellit (CaMgSiO_4) fazları tespit edilmiştir. Spinel ilavesi ile üretilen MgO-spinel malzemelerde de benzer sonuçla karşılaşmıştır, ilave olarak spinel fazı tespit edilmiştir.

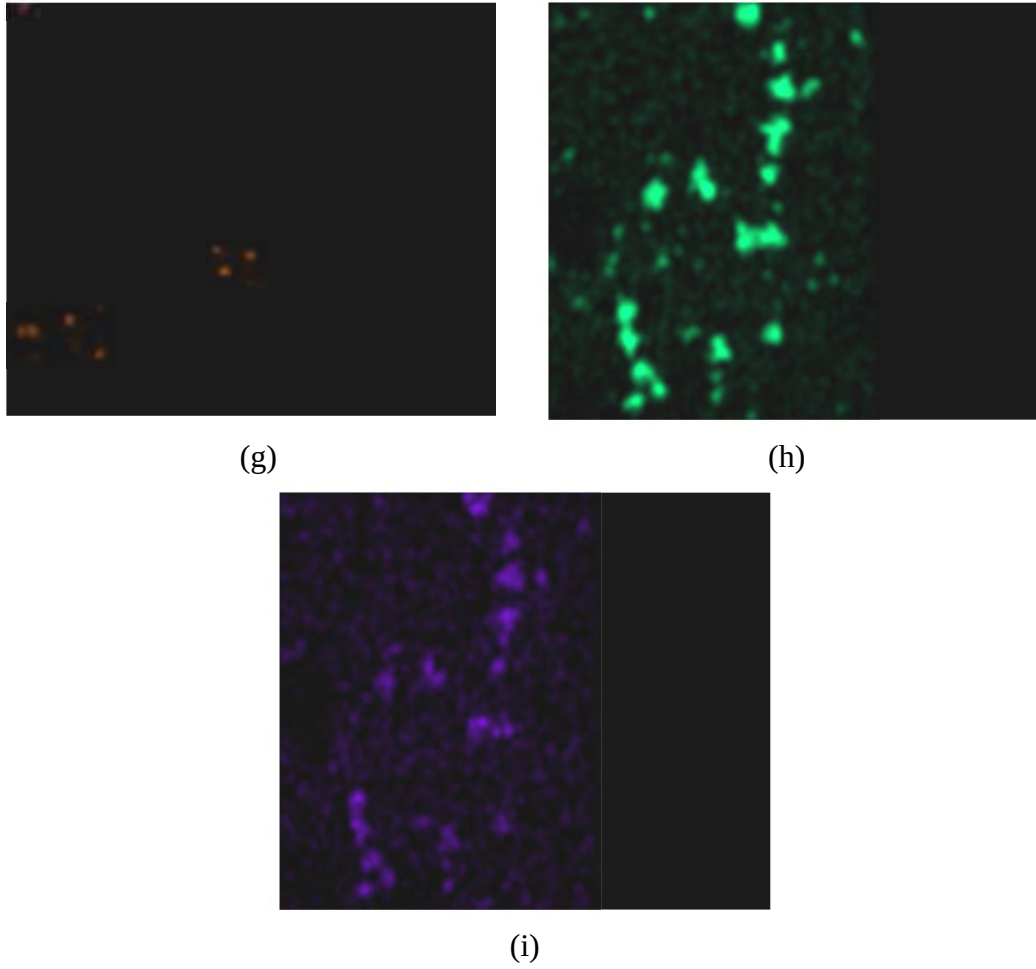
Laboratuar şartlarında MgO-%30spinel'e (%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.78 ve Şekil 3.79'da verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu 25.3 µm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.78. Laboratuar şartlarında MgO-%30spinele (%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (750x)



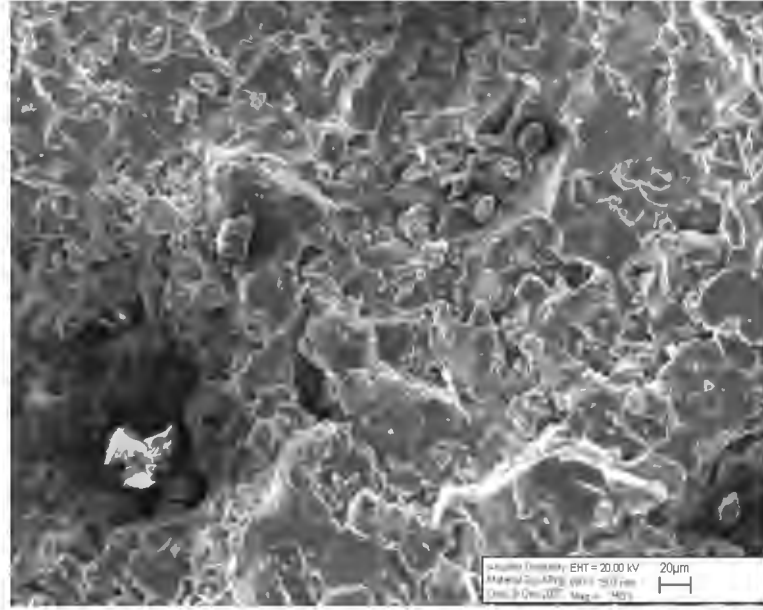
Şekil 3.79. Laboratuvar şartlarında MgO-%30spinele ($\%20\text{ZrSiO}_4 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin element dağılımı



Şekil 3.79. (Devam) Laboratuvar şartlarında MgO-%30spinele (%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin element dağılımı

MgO-%30spinel-(%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit malzemelerinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde kullanılan bileşenlerin genel olarak homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.78 ve 3.79'daki 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.

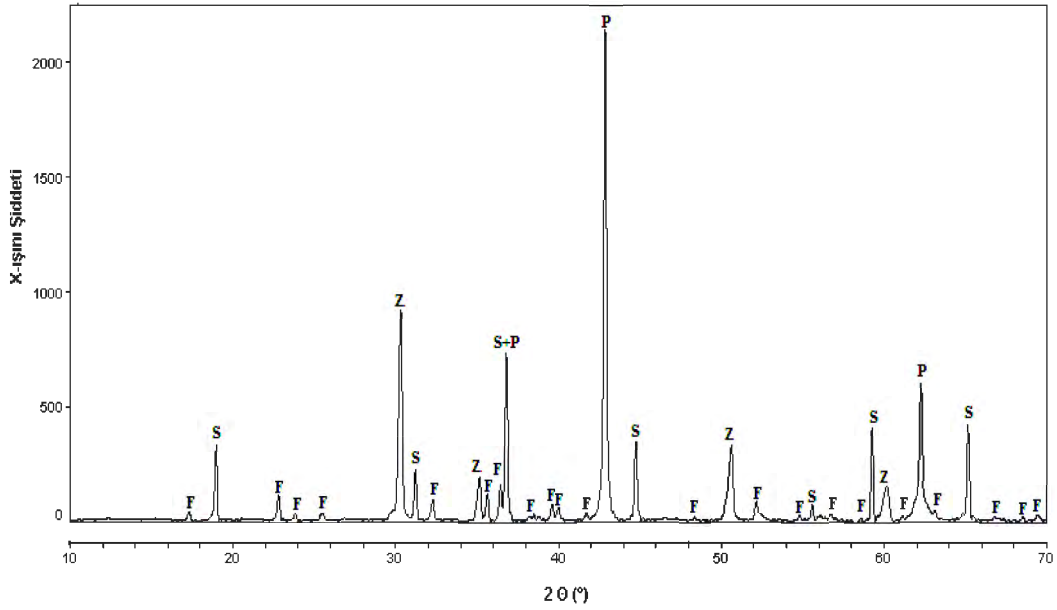
Laboratuvar şartlarında MgO-%30spinele (%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.80'de verilmiştir.



Şekil 3.80. Laboratuvar şartlarında MgO-%30spinele (%20ZrSiO₄+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü

(ZrSiO₄+Y₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre mikroyapıda çoğunlukla taneler-arası ve tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir (Şekil 3.80). Zirkonun; ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit (2MgO.SiO₂) 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 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 kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

Laboratuvar şartlarında üretilen MgO-%30spinel-(%20zirkon+%3molY₂O₃) kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonucu Şekil 3.81'de verilmiştir.



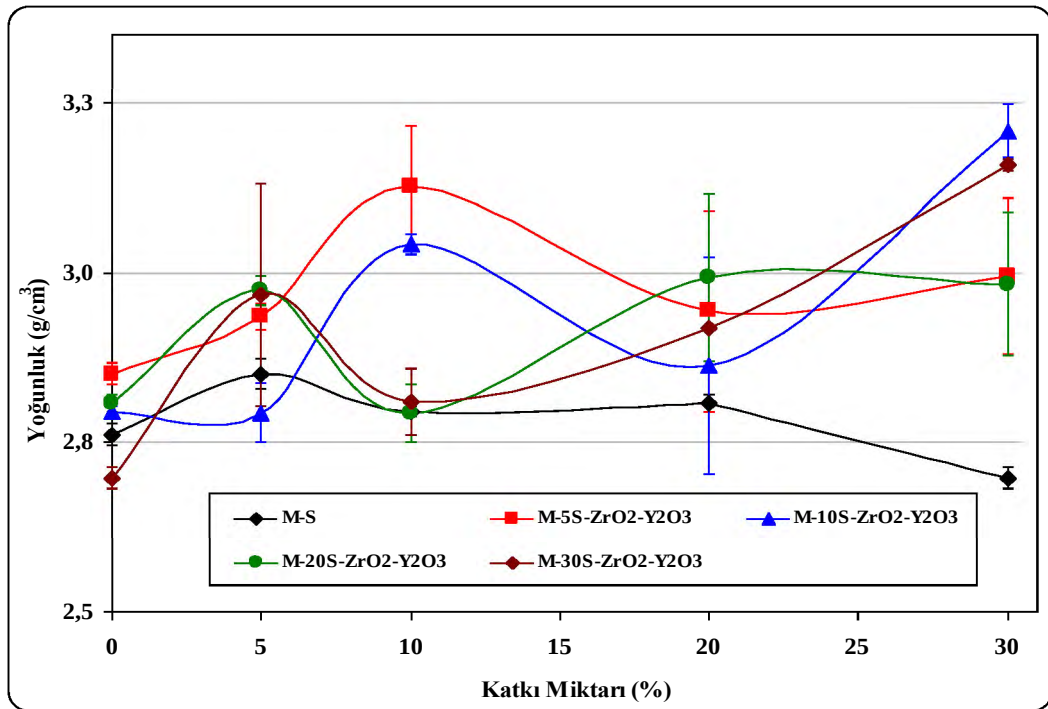
Şekil 3.81. MgO-%30spinel-(%20Zirkon+%3molY₂O₃) kompozisyonuna ait XRD sonucu (F: Forsterit, S: Spinel, Z: Kübik ZrO₂, P: Periklas)

Faz analizi sonuçlarına göre MgO-spinel-zirkon sisteminde periklas ve spinel fazlarının yanında forsterit (2MgO.SiO₂) ve kübik zirkonya fazları tespit edilmiştir. Fabrika şartlarında üretilen M-S-(Zirkon+Y₂O₃) malzemelerine benzer şekilde, zirkonun (ZrSiO₄) i) SiO₂ ve ii) ZrO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'nin ana fazı oluşturan MgO ile reaksiyonu sonrasında forsterit fazı oluşmaktadır. Zirkonun ayrışmasıyla ortaya çıkan zirkonya ise kübik formda olup, yapıda yarı-kararlı tetragonal zirkonyaya rastlanmamıştır. MgO, CaO, Y₂O₃ 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.

Y₂O₃ ilavesi ile oluşturulan numunelerde Y₂O₃'e bağlı bir faz tespit edilememiş olup, muhtemelen Y₂O₃'in hazırlanan kompozisyonlarda çok az miktarda (≤ 1.5) kullanılması ve kullanılan çok düşük miktardaki Y₂O₃ için (diğer fazlarla karşılaştırıldığında) çekim hızının yüksek olabileceği düşünülmektedir.

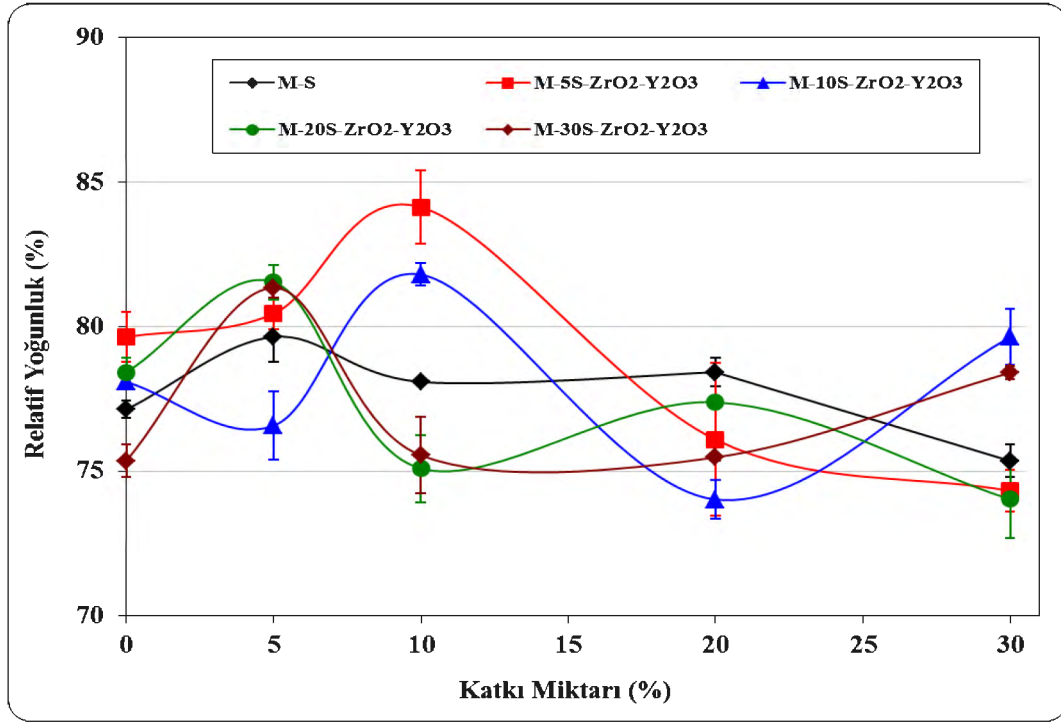
3.2.3. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO₂+%3molY₂O₃) refrakter malzemeler

Yapılan fabrika ölçekli çalışmada, MgO-Spinel kompozit malzemeye değişen oranlarda ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen kompozit malzemelere ait yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek sonuçları aşağıda grafiklerde (Şekil 3.82-3.84) verilmiştir.

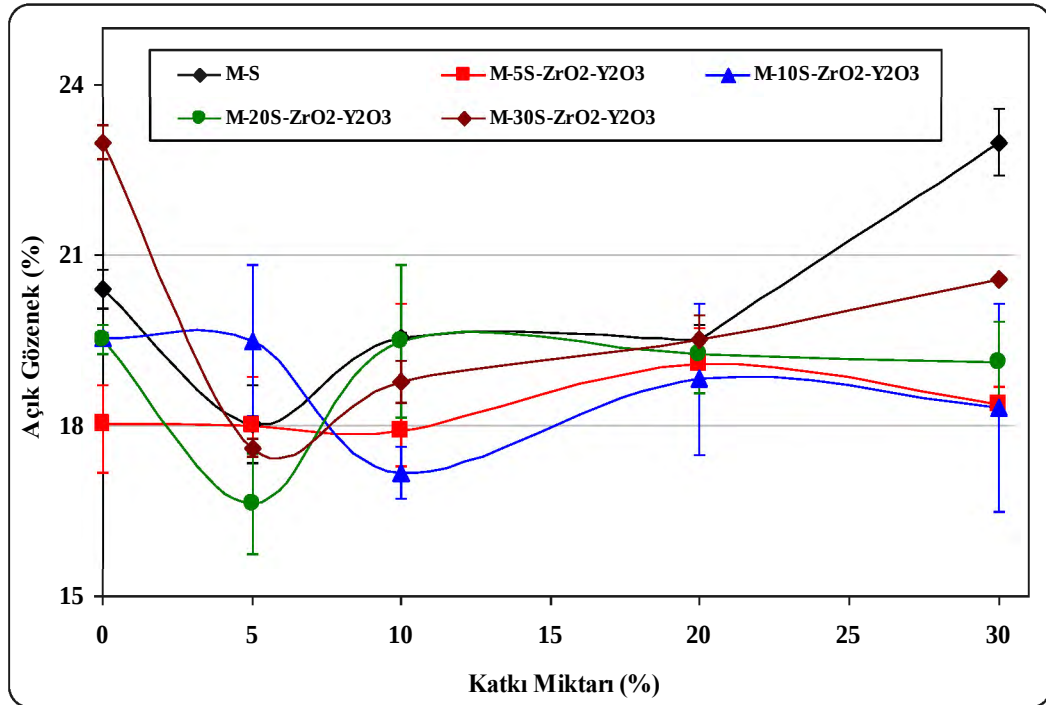


Şekil 3.82. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri

Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, M-S malzemelere göre daha yüksektir. En yüksek yoğunluk değerlerine; M-%10S-%30(ZrO₂+Y₂O₃), malzemelerinde ulaşılmıştır (Şekil 3.82).

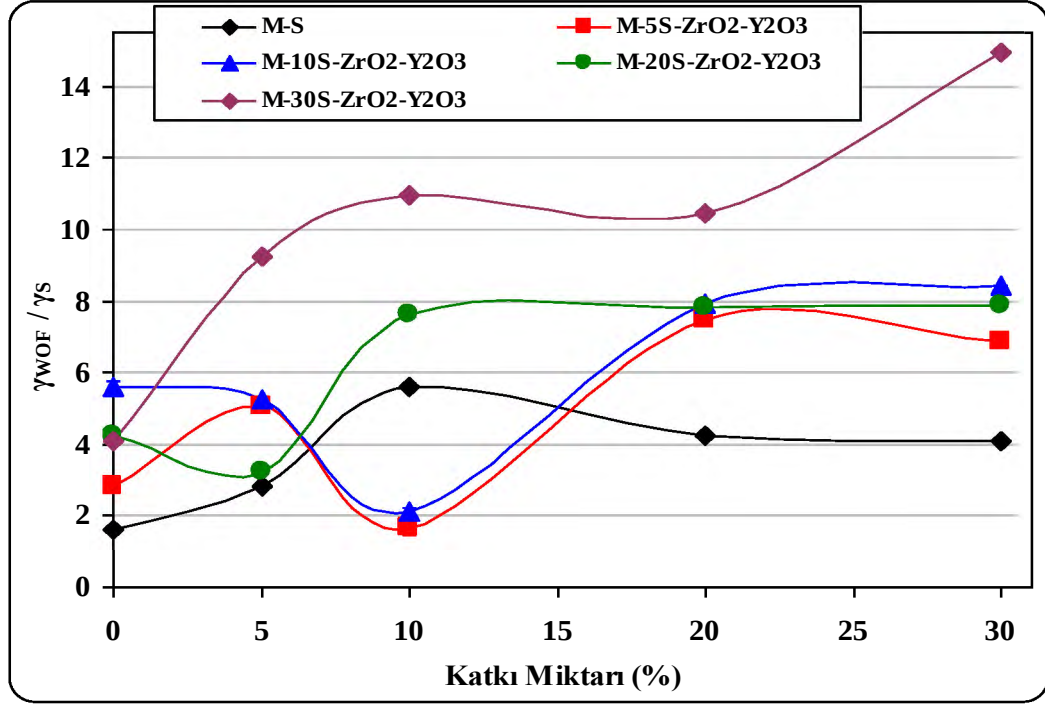


Şekil 3.83. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.84. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

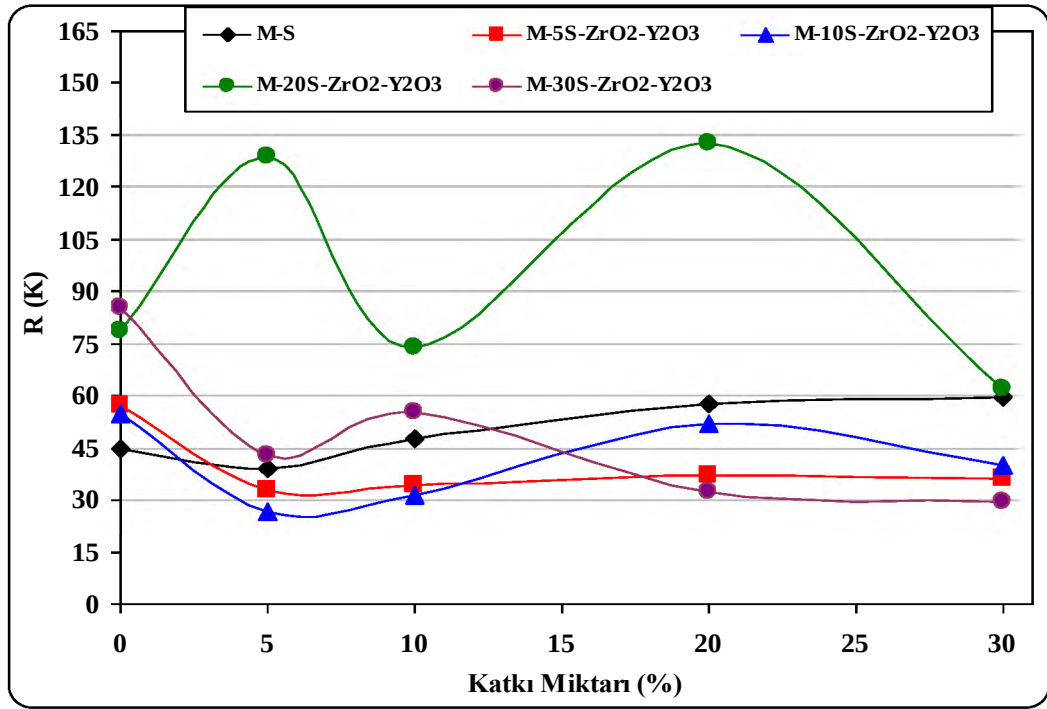
MgO-spinel-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel refrakterlerden daha yüksek iken; M-%5S-%10($ZrO_2+Y_2O_3$) ve M-%10S-%10($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-spinel malzemedan daha düşüktür (Şekil 3.85).



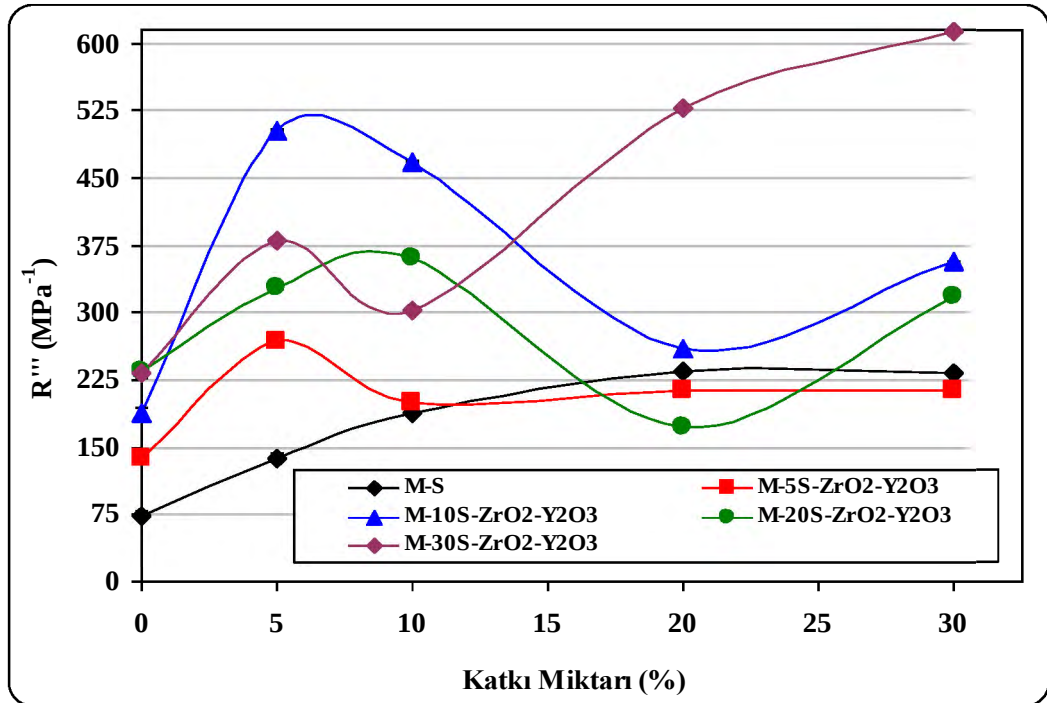
Şekil 3.85. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerinin R parametresi değerleri genel olarak MgO-spinel malzemelerin R değerlerinden daha düşük iken; M-%20S-($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemenin R parametresi değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemenin R değerlerinden daha yüksektir (Şekil 3.86). En yüksek R parametresi değerlerine M-%20S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) ve M-%20S-%20($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemelerinde ulaşılmıştır.

MgO-spinel-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin R''' ısı şok parametresi değerleri, MgO-spinel refrakterden genel olarak daha yüksektir (Şekil 3.87). En yüksek R''' ısı şok parametresi değerlerine M-%30S-%20($ZrO_2+Y_2O_3$) ve M-%30S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerinde ulaşılmış olup, M-%30S malzemesi ile karşılaştırıldığında ~2.6 kat daha artış gözlenmektedir.

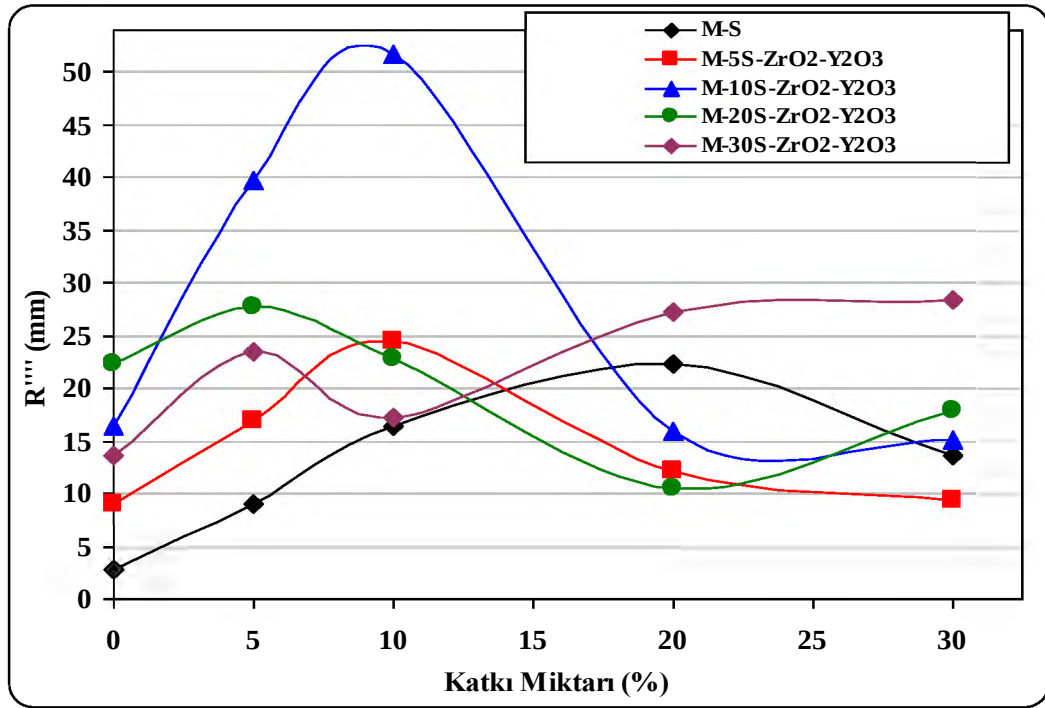


Şekil 3.86. MgO-spinel malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R parametresi değerleri



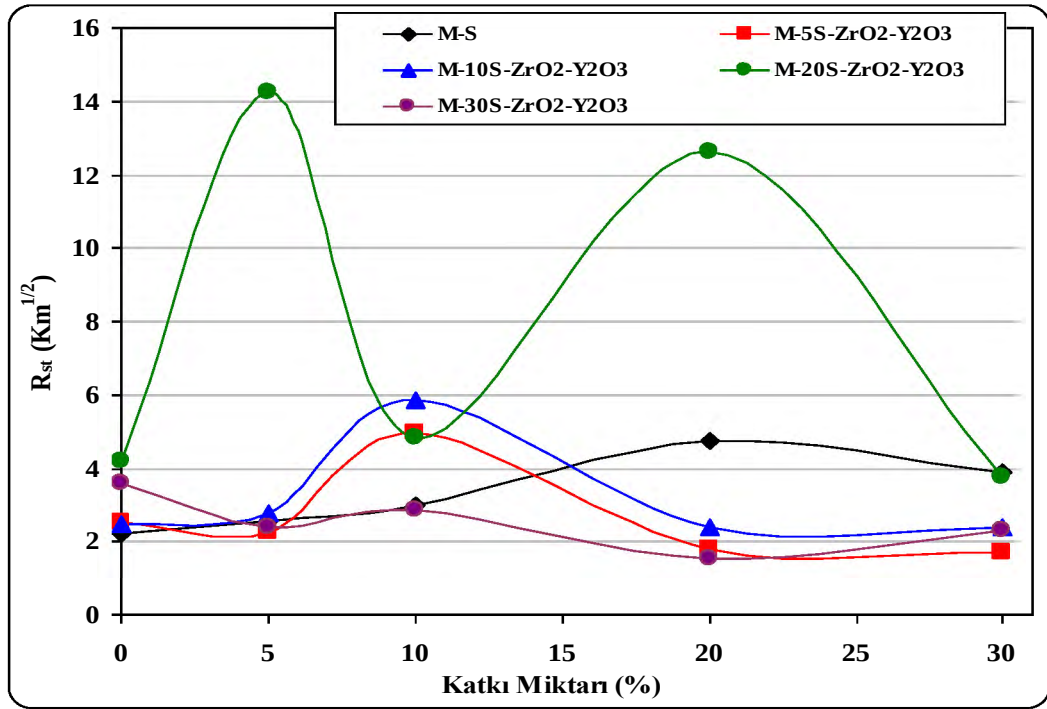
Şekil 3.87. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' ısıl şok parametresi değerleri

R''' ısıl şok parametresi değerleri, R'' ısıl şok parametresi değerlerine benzer şekilde katkısız MgO-spinel malzemelere göre genelde daha yüksektir; en yüksek R''' ısıl şok parametresi değerine M-%10S-%10($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmış olup, M-%10S malzemesi ile karşılaştırıldığında çatlakların ilerlemesine karşı yaklaşık 3 kat daha yüksek direnç göstermektedir (Şekil 3.88).



Şekil 3.88. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' ısıl şok parametresi değerleri

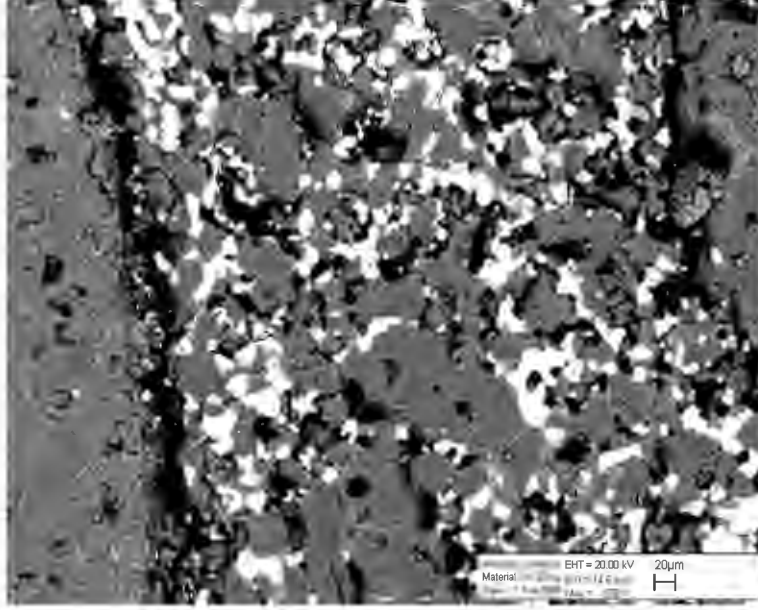
M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerinin R_{st} ısıl şok parametresi değerleri < %20 katkı ilavesine kadar genel olarak MgO-spinel malzemelerin R_{st} değerlerinden daha yüksek iken; % 20 ve % 30 katkı ilavelerinde ise R_{st} değerleri katkısız MgO-spinel malzemelere göre genel olarak daha düşüktür. En yüksek R_{st} parametresi değerlerine M-%20S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) ve M-%20S-%20($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemelerinde ulaşılmıştır; M-%20S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde R_{st} parametresi değerlerinde M-%5Spinel malzemesine göre yaklaşık 5.5 kat artış gözlenmiştir (Şekil 3.89).



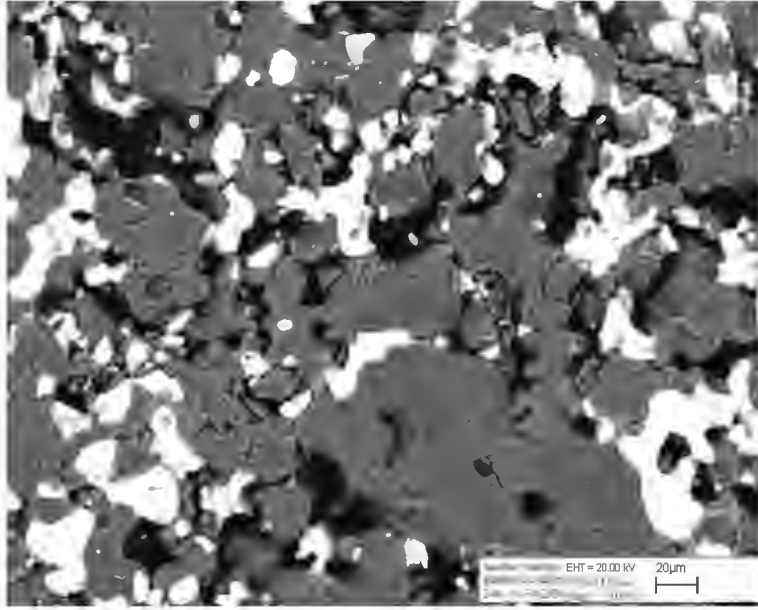
Şekil 3.89. MgO malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R_{st} ısıl şok parametresi değerleri

Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10 ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.90 ve Şekil 3.91’de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu 95.3 μm olarak hesaplanmıştır.

($ZrO_2+Y_2O_3$) ilavesi ile hazırlanan kompozisyonların geri yansıyan elektron görüntülerine göre kullanılan katkı malzemesinin yapı içinde yeterince homojen dağılmadığı gözlenmektedir. Şekil 3.90(a)’daki görüntünün orta kısımlarında ilave edilen katkı malzemelerini gösteren beyaz renkli bölgeler bulunmasına rağmen, özellikle görüntünün sol ve sağ-üst kısımlarında katkı malzemelerini gösteren beyaz bölgeler yok denecek kadar azdır. Mikroyapıda özellikle MgO kristal tanelerinin içinde mikroçatlaklar gözlenmiştir. Mikroyapıda görülen bu mikroçatlakların $ZrO_2+Y_2O_3$ tanelerinin üzerine geldiğinde durduğu gözlenmektedir.

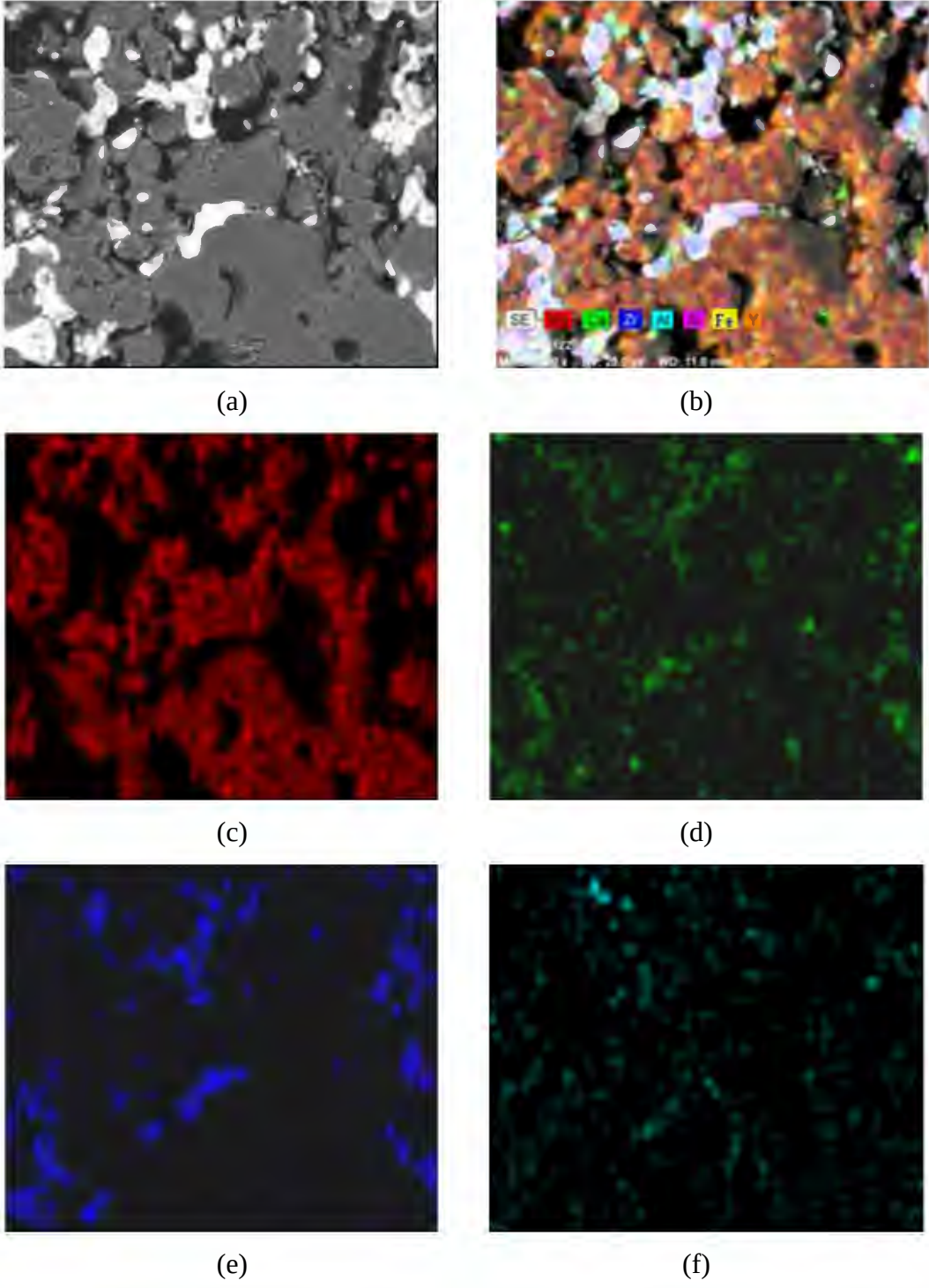


(a)

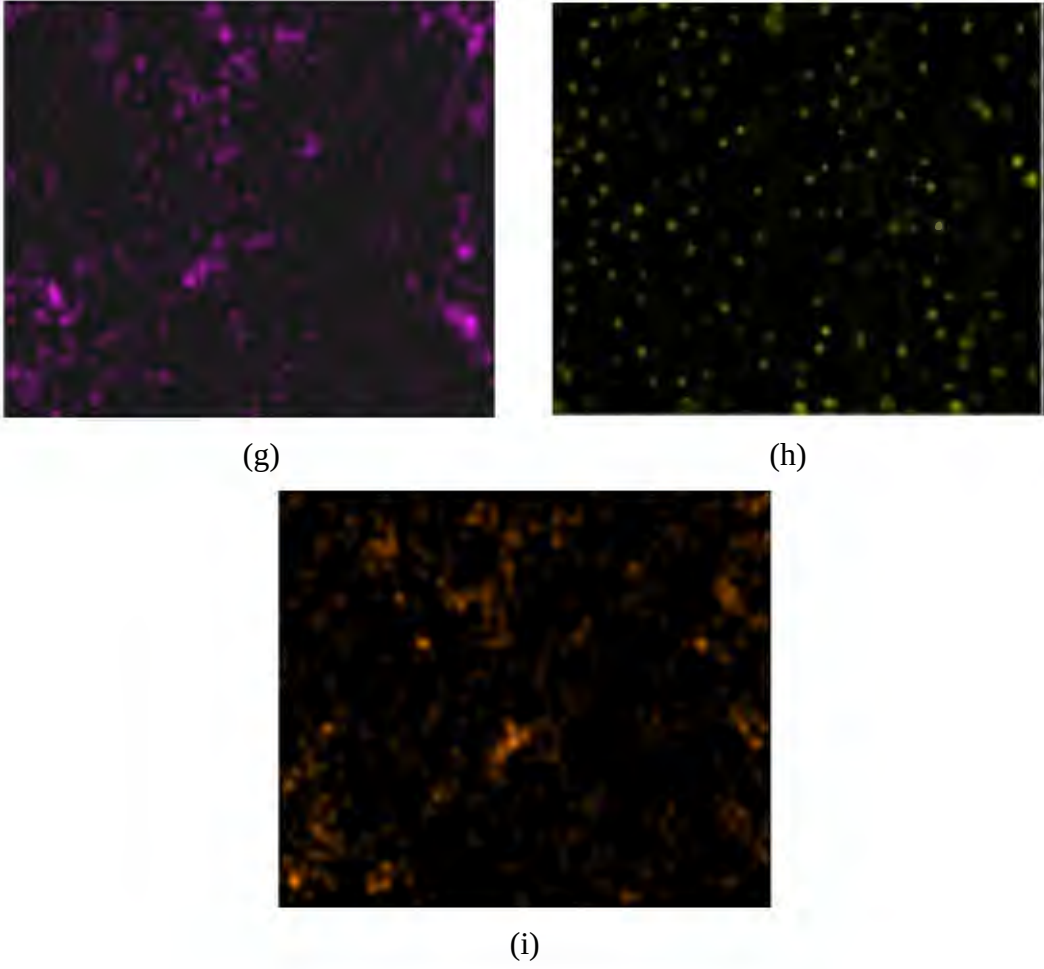


(b)

Şekil 3.90. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüleri (a) 500x (b) 1000x

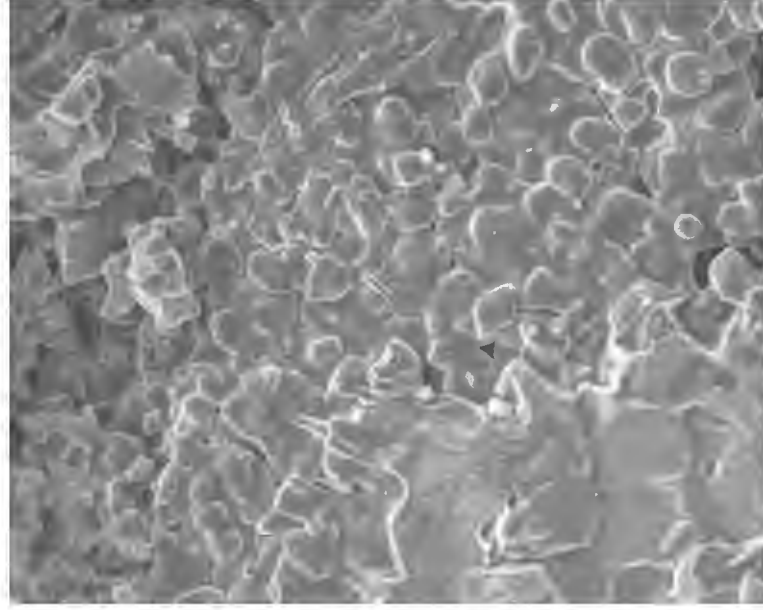


Şekil 3.91. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemenin element dağılımı



Şekil 3.91. (Devam) Fabrika şartlarında MgO-%5spinele ($\%10\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin element dağılımı

Fabrika şartlarında MgO-%5spinele ($\%10\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.92’de verilmiştir.

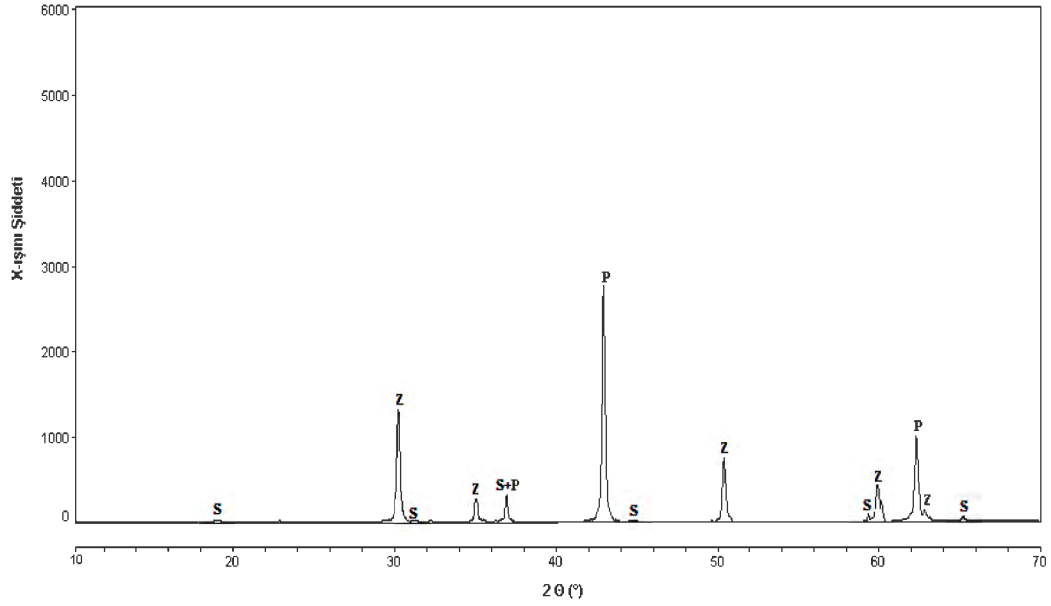


Şekil 3.92. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele ($\%10\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü

ZrO_2 sistemine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Görüntülere göre orta-iri boyutlu MgO taneleri tane-içi kırılmaya uğrarken, daha homojen dağılıma sahip ince boyutlu bileşenlerin bulunduğu bölgelerde taneler-arası kırılma meydana gelmektedir. Katkı malzemeleri her ne kadar MgO tanelerinin etrafını sarsa da, orta-iri boyutlu tanelerin içine penetrasyon olmadığı için, bu taneler katkı malzemesinden etkilenmemektedir.

Genel olarak kırık yüzeylerde tane-içi kırılmanın yanında taneler-arası kırılmanın da meydana gelmesi yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması, yapıda oluşan mikroçatlakların $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ tanelerinin üzerine geldiğinde durması ve kristal boyutunun da artan katkı miktarıyla artması MgO-spinel- $(\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir.

Fabrika şartlarında üretilen MgO-%5spinel- $(\%20\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3)$ kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonuçları Şekil 3.93'da verilmiştir.



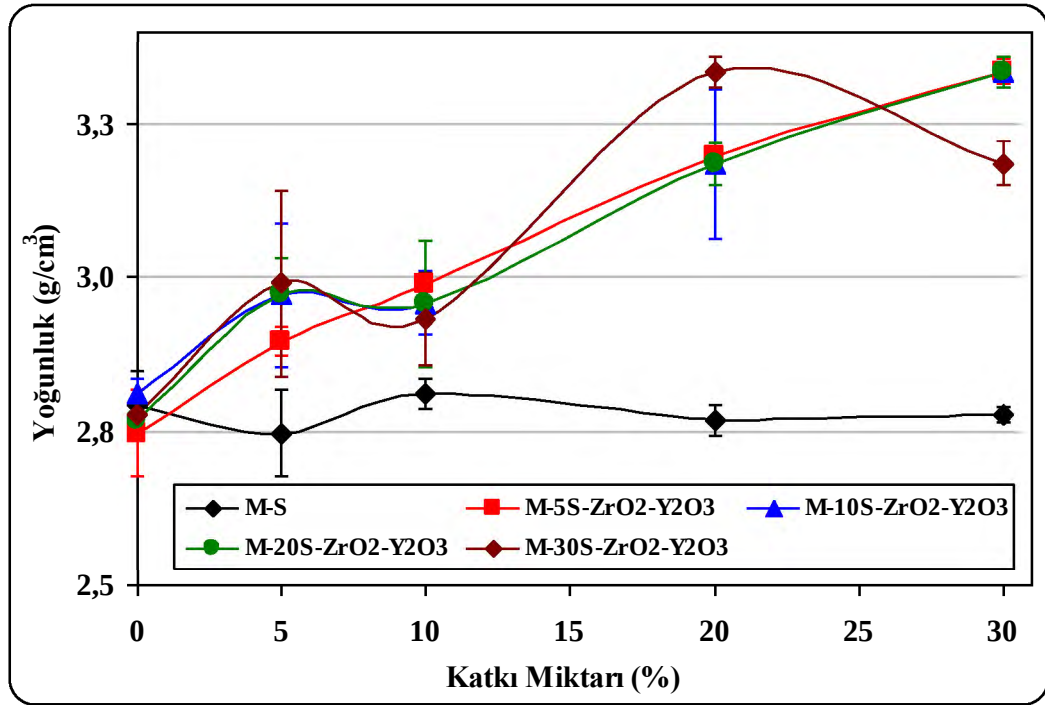
Şekil 3.93. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele (%10ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemenin XRD analizi (S: Spinel, Z: Kübik ZrO₂, P: Periklas)

Zirkonya'nın katkı olarak kullanıldığı sistemde de, MgO-spinel-zirkon sistemine benzer sonuçlar elde edilmiştir. XRD sonuçlarına göre sinterlenmiş üründeki zirkonya kübik formdadır. MgO-spinele zirkon ilave edilmesi ile forsterit fazı gözlenmesine rağmen, MgO-spinele zirkonya ilavesi ile başka yeni bir faz oluşumu gözlenmemiştir. MgO-spinele yapılan katkı ilavesi mikroyapısal değişikliklere yol açarak mekanik özellikleri ve ısı şok parametreleri etkileyen önemli bir faktör olarak bulunmuştur.

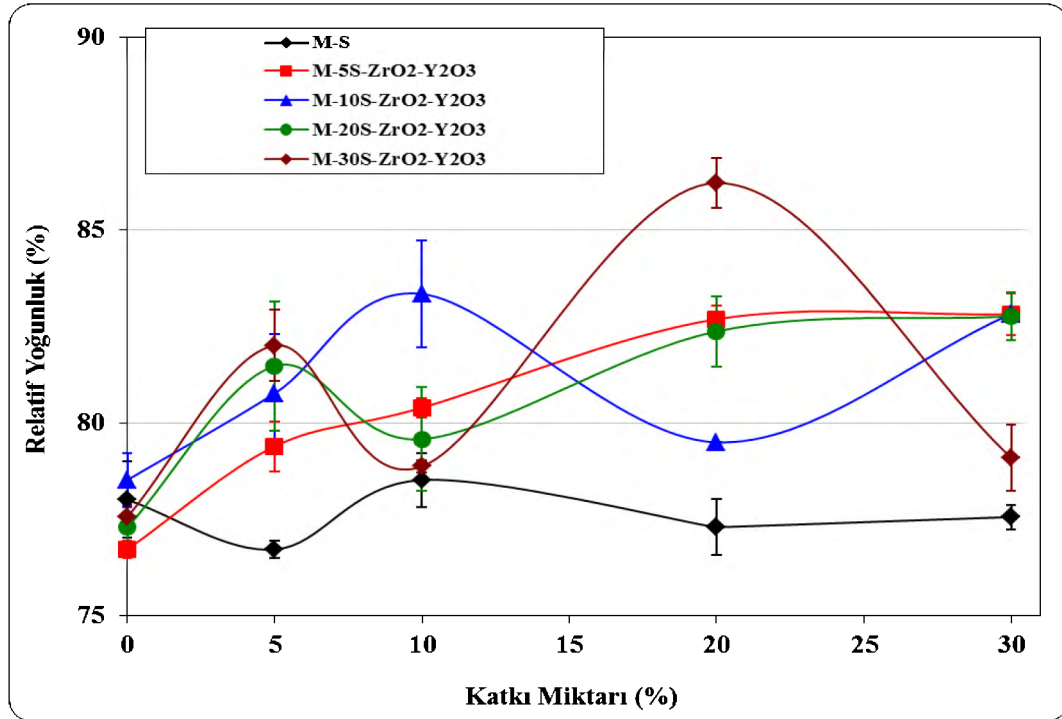
Y₂O₃ ilavesi ile oluşturulan numunelerde Y₂O₃'e bağlı bir faz tespit edilememiş olup, muhtemelen Y₂O₃'in hazırlanan kompozisyonlarda çok az miktarda ($\leq$ %1,5) kullanılması ve analizlerin yapıldığı XRD Rind 2000 cihazının gerçekleştirilen tarama hızına bağlı olarak çok düşük miktarda kullanılan fazları tespit etmekte yeterli hassasiyeti gösterememesi düşünülmektedir.

3.2.4. Laboratuvar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO₂+%3molY₂O₃) refrakter malzemeler

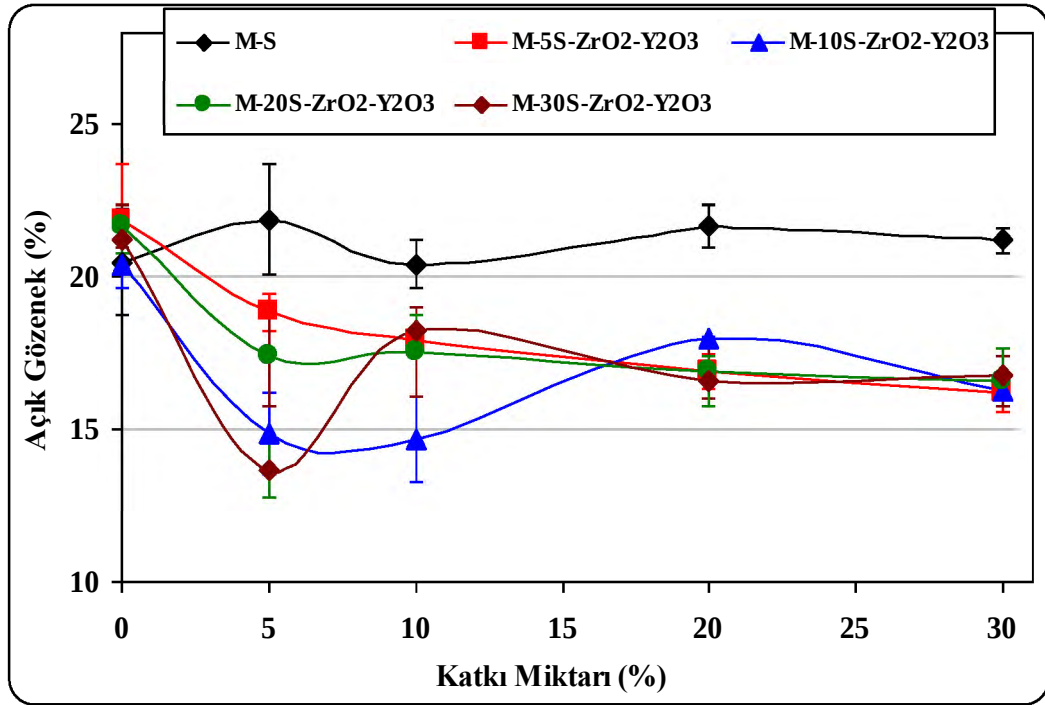
MgO-Spinel-(ZrO₂+%3molY₂O₃) kompozit malzemelere ait yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek sonuçları Şekil 3.94-3.96'da verilmiştir.



Şekil 3.94. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



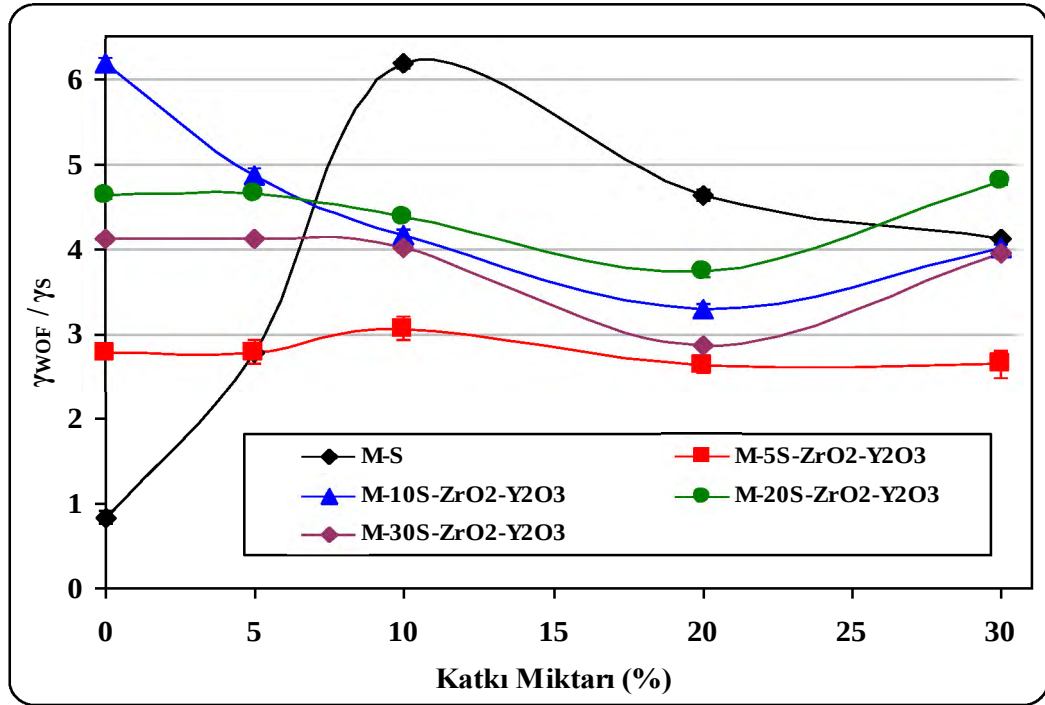
Şekil 3.95. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.96. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

Üretilen tüm malzemelerde açık gözenek değerlerinin azaldığı kompozisyonlarda, yoğunluk değerleri artmıştır. Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre çok daha yüksektir. En yüksek yoğunluk değerlerine; %5, %10 ve %20 spinel içeren malzemelere %30(ZrO₂+Y₂O₃) ilave edilerek üretilen kompozit malzemeler ile M-%30S-%20(ZrO₂+Y₂O₃) malzemelerinde ulaşılmıştır.

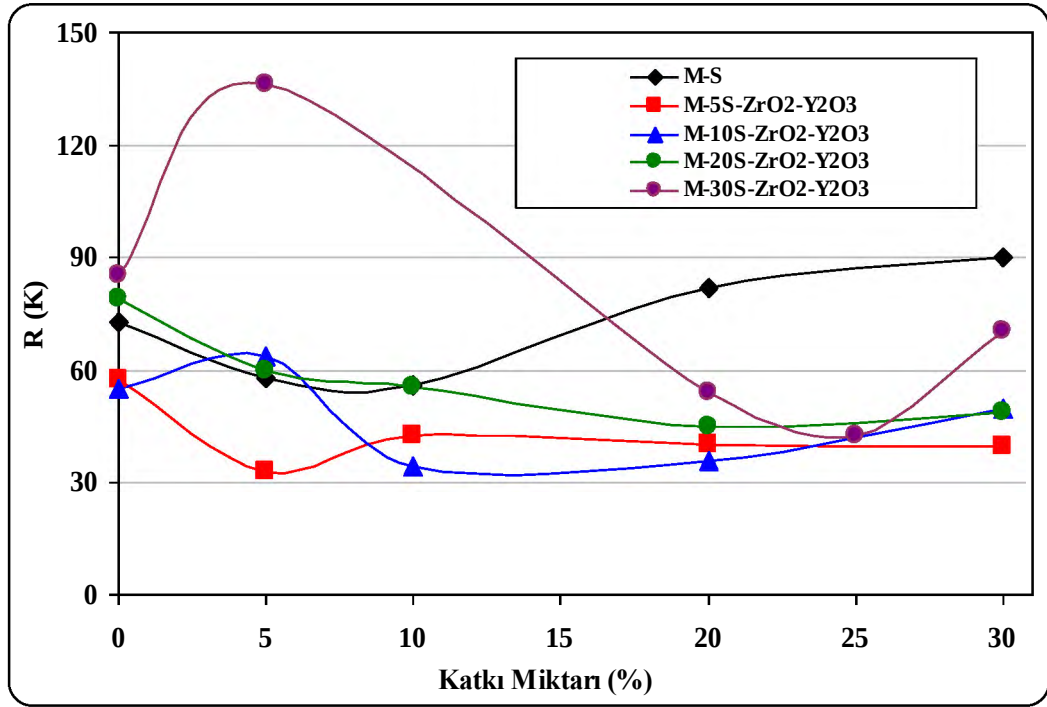
Şekil 3.97’de görüldüğü gibi; %5ZrO₂+%3molY₂O₃ ilaveli MgO-spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değerleri, MgO-%5spinel refrakterlerinkinden daha yüksektir; % 10 ve üzeri oranlarda (ZrO₂+Y₂O₃) ilaveli kompozitlerde ise γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha düşüktür (M-%20S-%30(ZrO₂+Y₂O₃) malzemesi hariç).



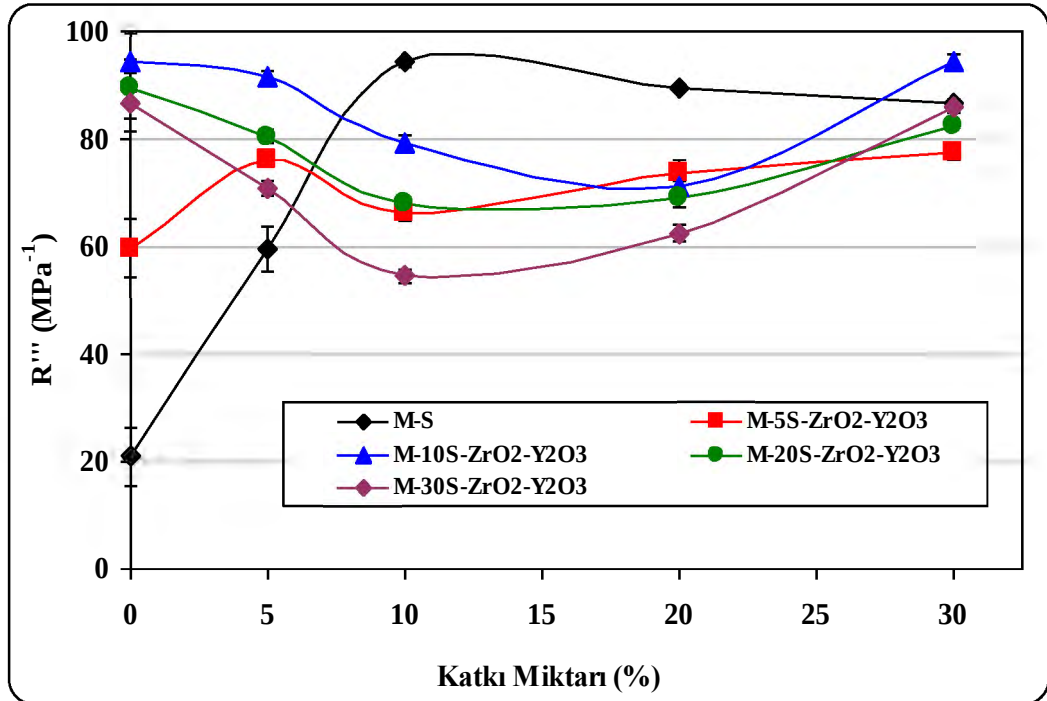
Şekil 3.97. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerinin R parametresi değerleri genel olarak MgO-spinel malzemelerin R değerlerinden daha düşük iken; M-%10S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$), M-%20S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) ve M-%30S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemelerin R parametresi değerleri MgO-%5spinel malzemenin R değerinden daha yüksektir (Şekil 3.98). En yüksek R parametresi değerlerine M-%30S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmıştır.

%5 ($ZrO_2+Y_2O_3$) ilaveli MgO-spinel-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin R''' ısıl şok parametresi değerleri, MgO-%5spinel refrakterden daha yüksektir; %10 ve üzeri oranlarda ($ZrO_2+Y_2O_3$) ilaveli kompozitlerde ise R''' değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha düşüktür (M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesi hariç). En yüksek R''' ısıl şok parametresi değerine M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozitte ulaşılmıştır (Şekil 3.99).

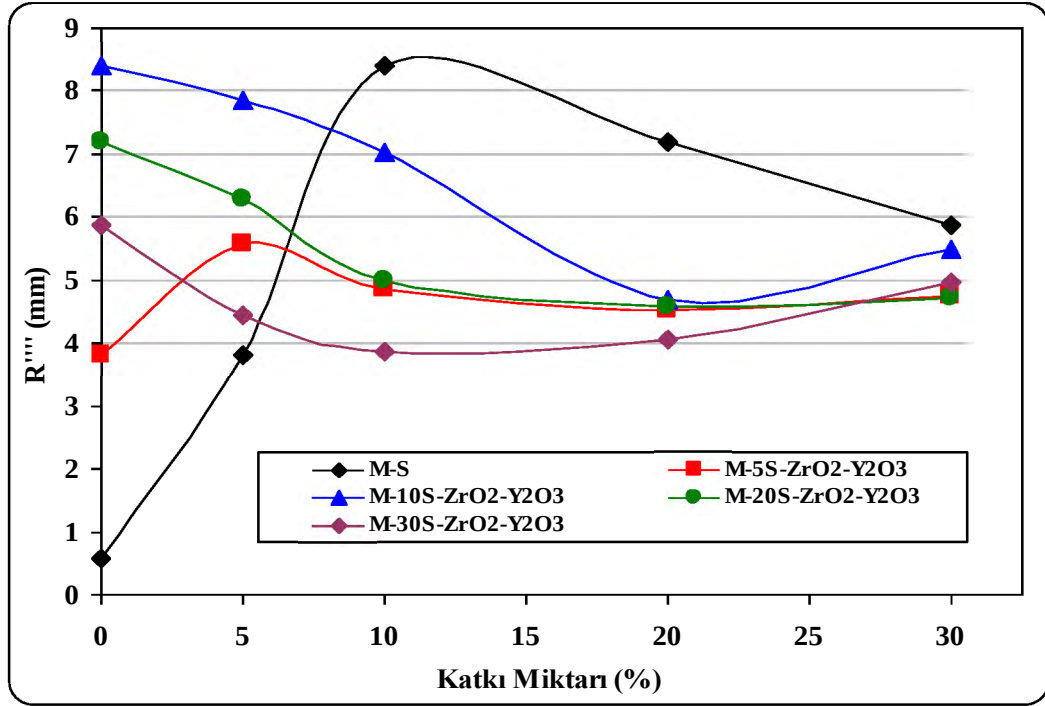


Şekil 3.98. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R parametresi değerleri



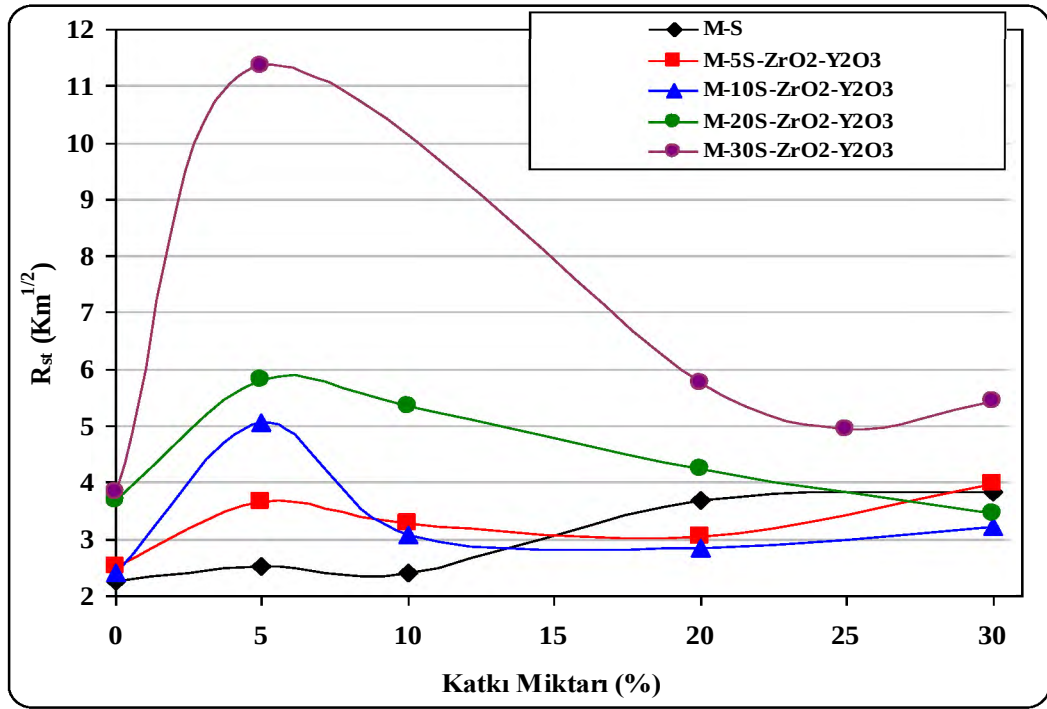
Şekil 3.99. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' ısııl şok parametresi değerleri

R''' ısı şok parametresi değerleri, R''' ısı şok parametresi değerleri ile benzer eğilim göstermiş olup; M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozisyonlarında en yüksek R''' ısı şok parametresi değerine M-%10S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.100).



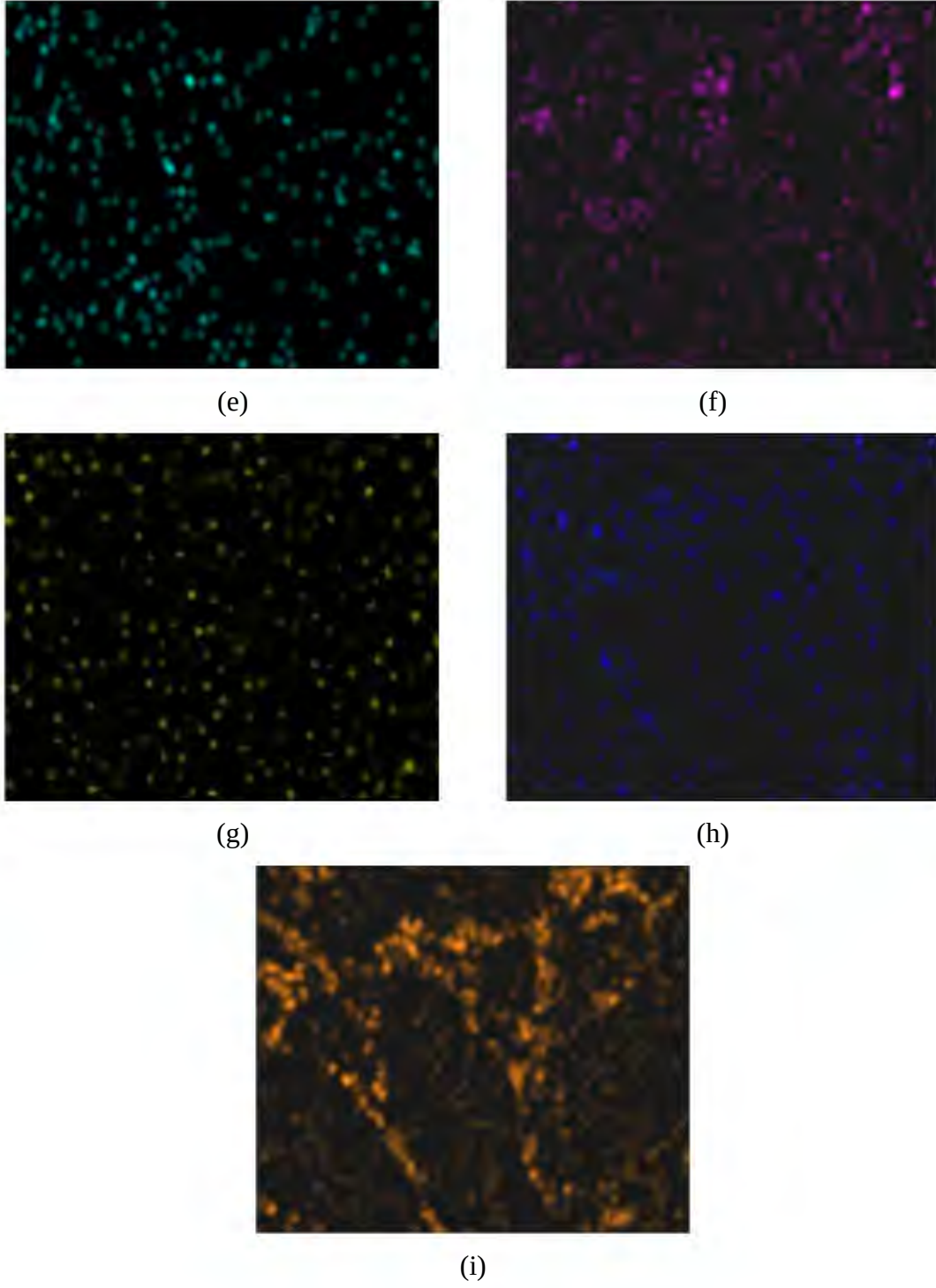
Şekil 3.100. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R''' ısı şok parametresi değerleri

M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerinin R_{st} ısı şok parametresi değerleri 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-($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesi hariç}. En yüksek R_{st} parametresi değerine M-%30S-%5($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmış olup; M-%5Spinel malzemesine göre yaklaşık 4.5 kat artış gözlenmiştir (Şekil 3.101).



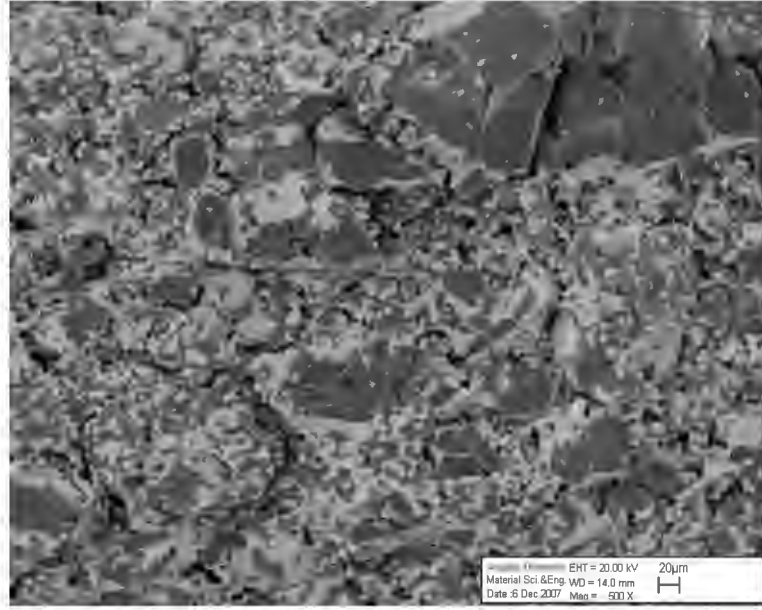
Şekil 3.101. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen R_{st} ısıl şok parametresi değerleri

Laboratuar şartlarında MgO-%5spinele (%20 ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.102 ve 3.103’de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu 34.5 μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.103. (Devam) Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele ($\%20\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin element dağılımı

Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele ($\%20\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.104’de verilmiştir.

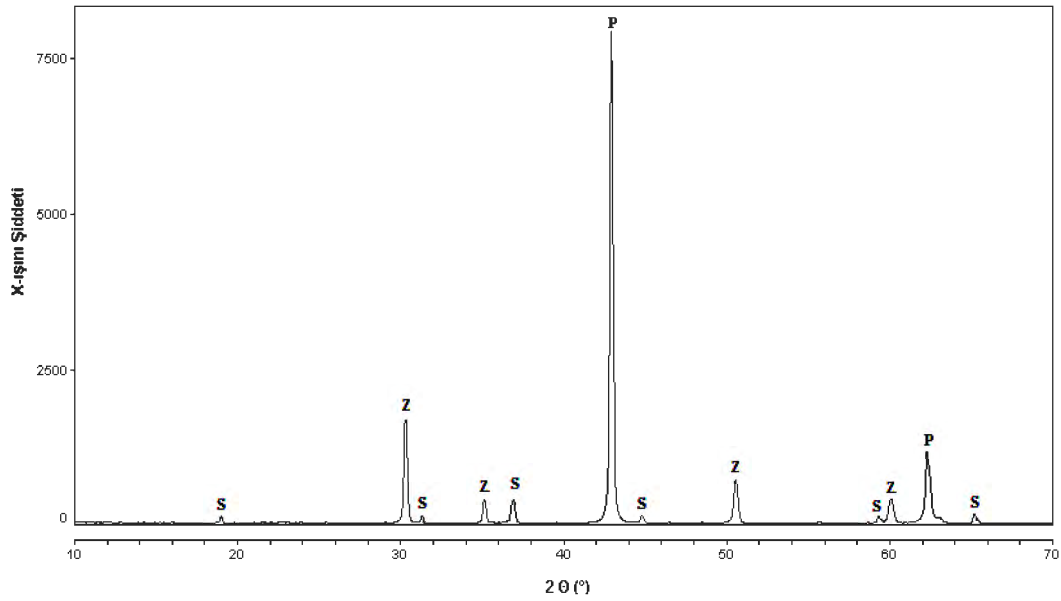


Şekil 3.104. Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele ($\%20\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü

Şekil 3.104'e göre orta-iri boyutlu MgO taneleri tane-içi kırılmaya uğrarken, daha homojen dağılıma sahip ince boyutlu bileşenlerin bulunduğu bölgelerde taneler-arası kırılma meydana gelmektedir. Katkı malzemeleri her ne kadar MgO tanelerinin etrafını sarsa da, orta-iri boyutlu tanelerin içine penetrasyon olmadığı için, bu taneler katkı malzemesinden etkilenmemektedir.

Genel olarak kırık yüzeylerde tane-içi kırılmanın yanında taneler-arası kırılmanın da meydana gelmesi yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması, yapıda oluşan mikroçatlakların $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ tanelerinin üzerine geldiğinde durması ve kristal boyutunun da artan katkı miktarıyla önemli ölçüde azalması MgO-spinel- $(\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

Laboratuvar şartlarında $\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$ ilavesi ile üretilen MgO-%5spinel- $(\%20\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3)$ kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonuçları Şekil 3.105'de verilmiştir.

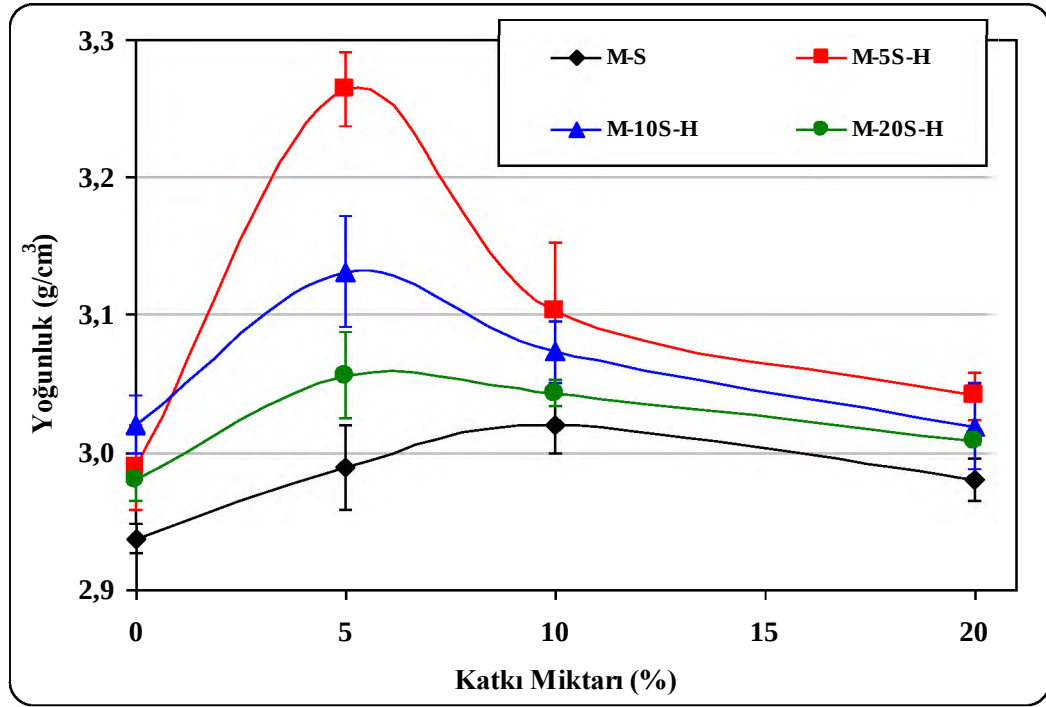


Şekil 3.105. Laboratuvar şartlarında MgO-%5spinele (%20ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemenin XRD analizi (P: Periklas, S: Spinel, Z: Kübik ZrO₂)

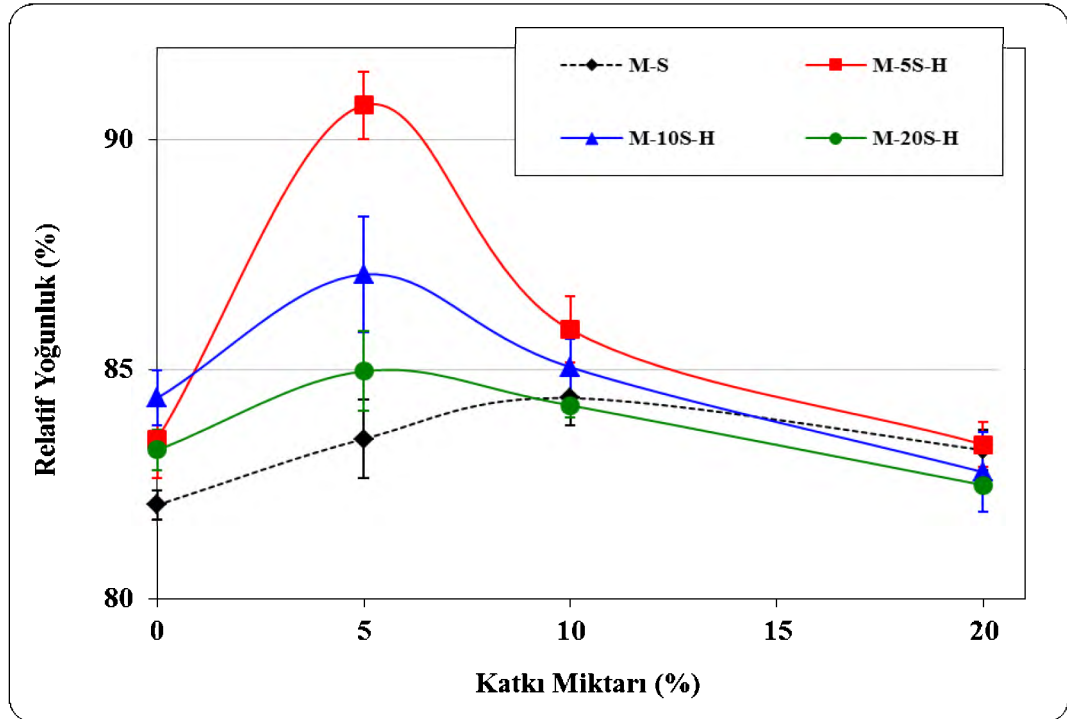
XRD sonuçlarına göre, Zirkonya'nın katkı olarak kullanıldığı sistemde periklas, spinel ve kübik zirkonya fazları tespit edilmiştir. MgO-spinele zirkon ilave edilmesi ile forsterit fazı gözlenmesine rağmen, MgO-spinele zirkonya ilavesi ile başka yeni bir faz oluşumu gözlenmemiştir. Y₂O₃ ilavesi ile oluşturulan numunelerde Y₂O₃'e bağlı bir faz tespit edilememiştir (Şekil 3.105).

3.2.5. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler

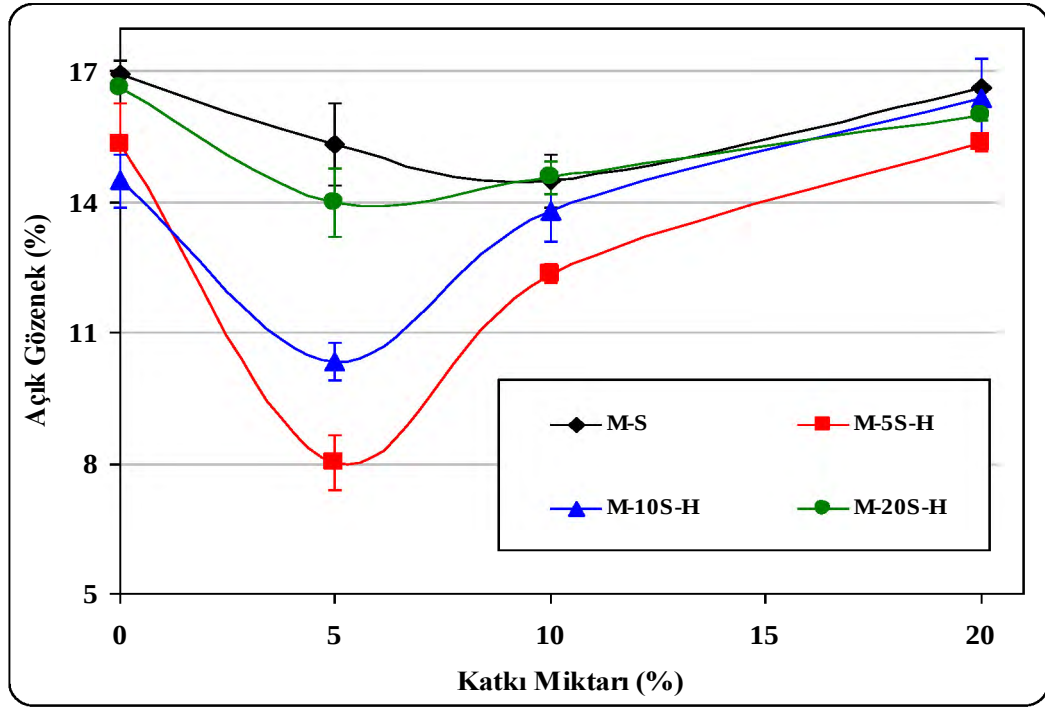
Fabrika ölçekli, MgO-Spinel kompozit malzemeye değişen oranlarda hersinit ilavesi sonucu üretilen ve mekanik testleri yapılmış olan kompozit malzemelere ait yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek sonuçları aşağıda (Şekil 3.106-3.108) verilmiştir.



Şekil 3.106. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



Şekil 3.107. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



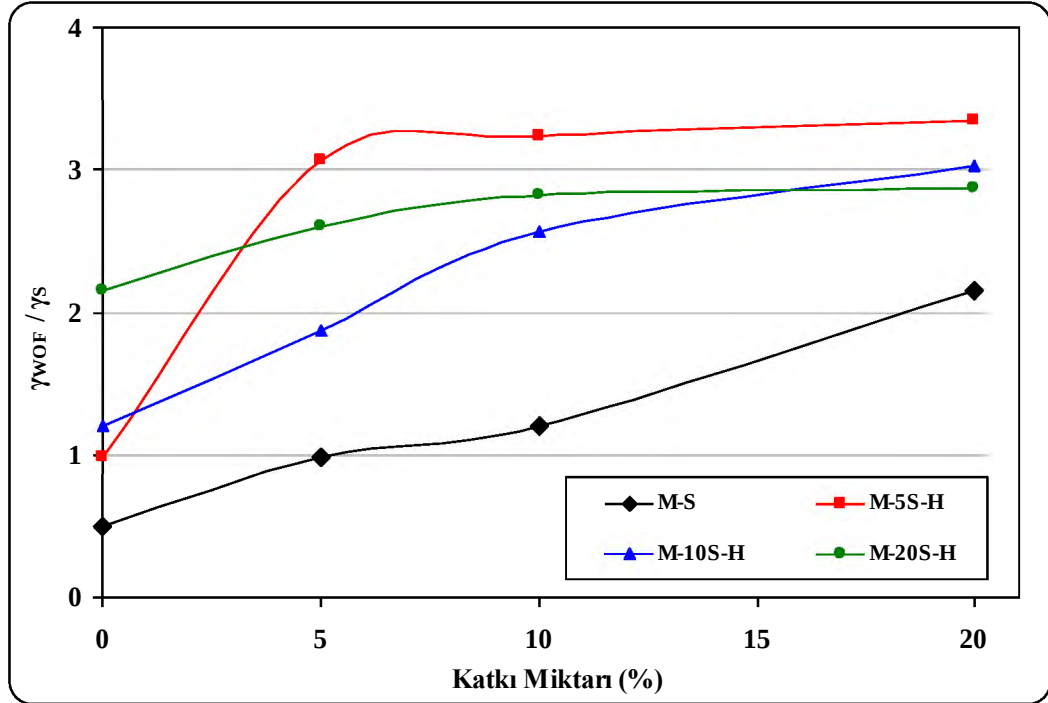
Şekil 3.108. MgO-spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

Üretilen tüm malzemelerde; açık gözenek değerlerinin azalma gösterdiği kompozisyonlarda, yoğunluk değerleri artmıştır. Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel-hersinit kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre daha yüksektir. En yüksek yoğunluk değerlerine M-%5S-%5H ve M-%10S-%5H malzemelerinde ulaşılmıştır (Şekil 3.106).

Refrakter malzemelerde yüksek ısı şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilir. Magnezya-spinel kompozit malzemeler için çatlak ilerlemesi çatlak başlamasına oranla daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı, MgO-spinel malzemeler saf MgO gibi ani kırılma göstermezler.

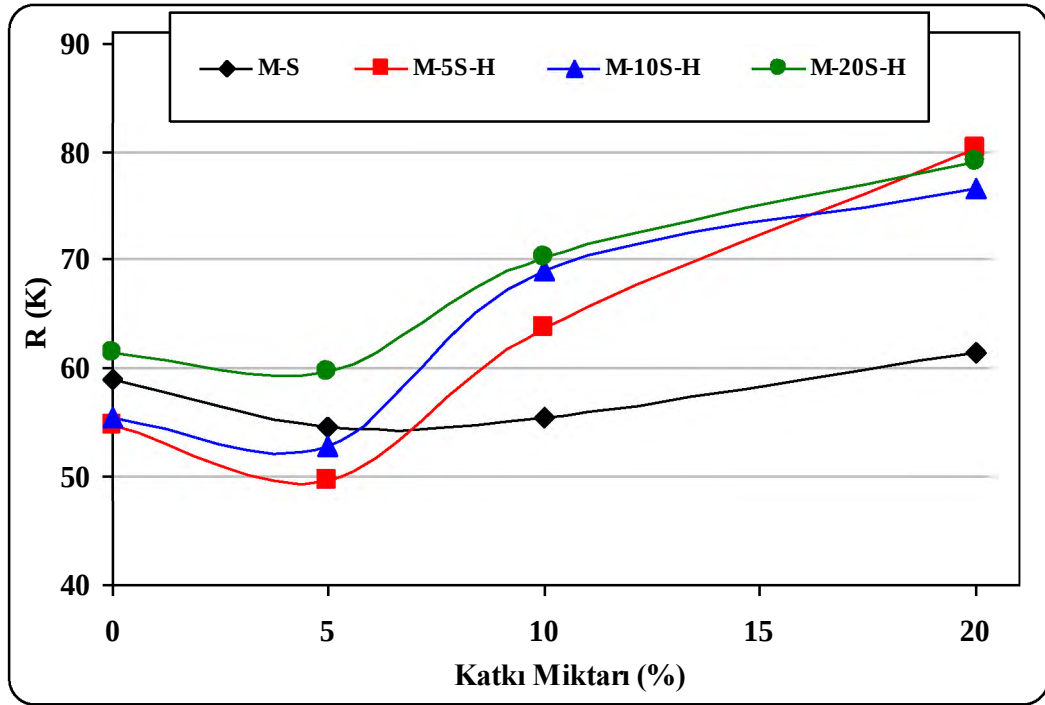
MgO-Spinel-Hersinit kompozit refrakter malzemelerde, genel olarak γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha yüksektir ve artan hersinit ilavesi ile artış göstermektedir (Şekil 3.109). En yüksek γ_{WOF}/γ_s değerleri M-%5S-%20H

malzemesinde ulaşılmış olup, MgO'e ilave edilen %20 spinel ilaveli malzeme ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1.5 kata varan artış gözlenmiştir.



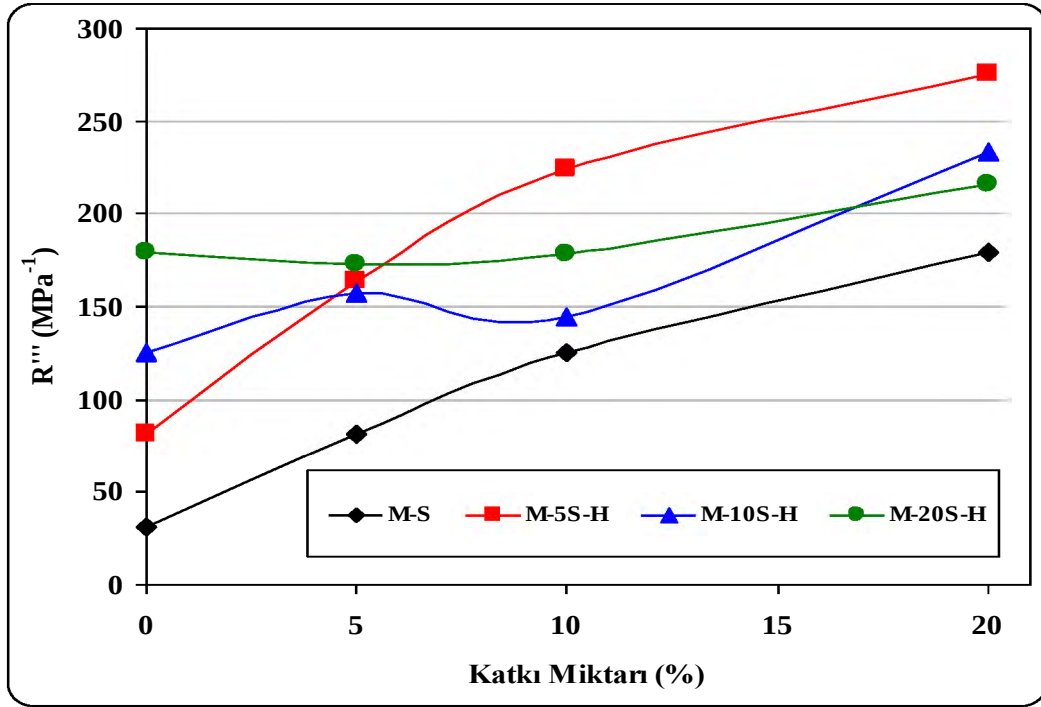
Şekil 3.109. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

R parametresi değerleri sonuçları incelendiğinde (Şekil 3.110); M-S-H malzemelerin R parametresi değerleri genel olarak MgO-spinel malzemelerden yüksek iken M-%5S-%5H ile M-%10S-%5H malzemelerde ise R parametresi değerleri MgO-spinel malzemelerden düşük olmuştur. En yüksek R parametresi değerine M-%5S-%20H malzemesinde ulaşılmıştır.



Şekil 3.110. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R parametresi değerleri

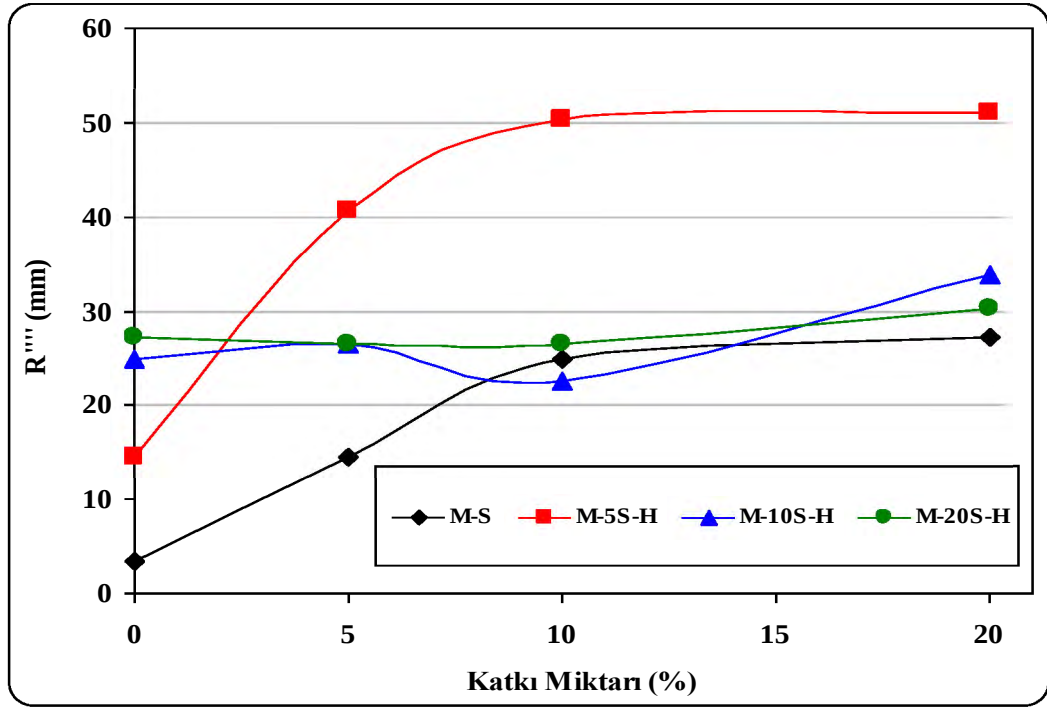
R''' parametresi çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R''' değerleri malzemenin ısı şok direncindeki artışı göstermektedir. MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısı şok değerleri, saf MgO malzemeye göre yüksek olup artan spinel ilavesi ile bu değer artmıştır. R''' parametresi ise çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir. % 20 spinel içeren kompozit için bu değer saf MgO malzemenin değerinden yaklaşık 5.75 kat daha fazladır. R''' parametresi değerleri, MgO-spinel-hersinit malzemelerde MgO-spinel malzemelere göre daha yüksektir. En yüksek R''' parametresi değerine M-%5S-%20H malzemesinde ulaşılmış olup, M-%20S malzemesine göre 1.5 kat artış gözlenmiştir (Şekil 3.111).



Şekil 3.111. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R''' değerleri

R''' parametresi ısı şoklardan dolayı çatlakların ilerlemesiyle oluşabilecek ekstra hasar hakkında bilgi vermektedir. Başka bir ifadeyle; R''' parametresi, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılmaktadır. MgO-spinel kompozit malzemelerin R''' ısı şok değerleri, saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup artan spinel ilavesi ile R''' ısı şok değerleri artmıştır. Örneğin; M-%20S içerikli kompozit malzeme saf MgO'ya göre, çatlağın ilerlemesine karşı yaklaşık 9 kat daha yüksek direnç göstermektedir.

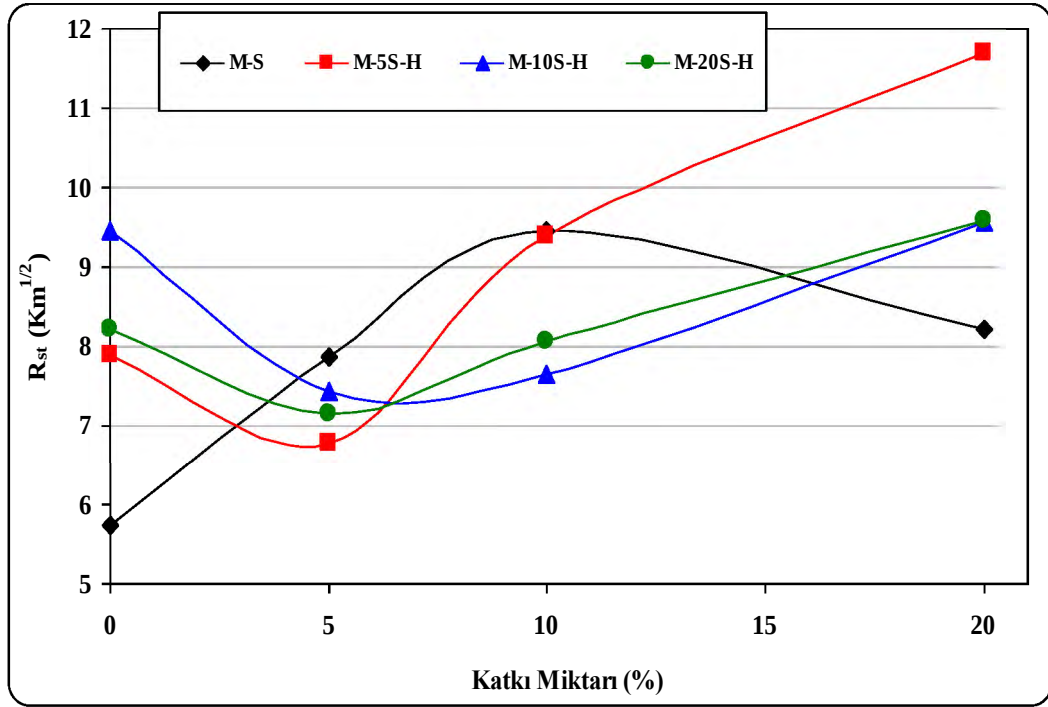
R''' ısı şok parametresi değerleri sonuçlarına göre (Şekil 3.112); M-S-H malzemelerinin R''' ısı şok parametresi değerlerinin, MgO-spinel malzemelerin R''' ısı şok parametresi değerlerinden genelde daha yüksek olduğu söylenebilir. En yüksek R''' ısı şok parametresi değerine M-%5S-%20H malzemesinde ulaşılmış olup, M-%20S malzemesi ile kıyaslandığında yaklaşık olarak 2 kat artış gözlenmiştir.



Şekil 3.112. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R''' değerleri

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. MgO-spinel malzemelerin R_{st} ısıl şok değerleri artan spinel ilavesiyle %10 spinel ilavesine kadar önemli ölçüde artmakta; daha sonra %20 spinel ilavesinde nispeten daha az miktarda düşme göstermektedir (Şekil 3.113). Sonuçlara göre en yüksek R_{st} değerine sahip olan %10 spinel ilaveli kompozisyonun R_{st} parametresi değeri, katkı içermeyen MgO' in yaklaşık 1.6 katı kadardır.

Hesaplanan R_{st} parametresi değerleri sonuçlarına göre; M-S-H malzemelerin R_{st} parametresi değerleri genel olarak M-S malzemelerden düşük olmasına rağmen, %20 katkı içeren M-S-H malzemelerinin R_{st} değerleri M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. En yüksek R_{st} ısıl şok parametresi değerine sahip olan M-%5S-%20H malzemesinin R_{st} değeri, M-%20S malzemesinin R_{st} değerininin yaklaşık 1.4 katı kadardır.

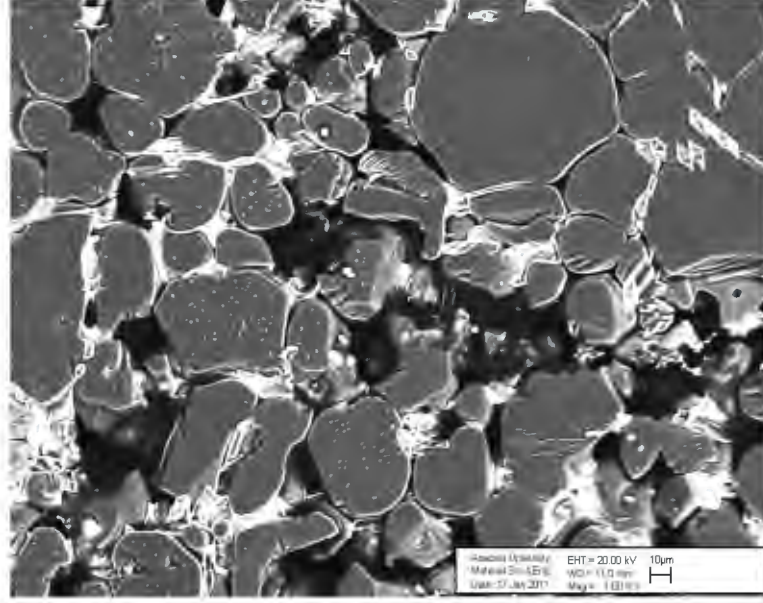


Şekil 3.113. MgO-Spinel kompozit malzemeye farklı oranlarda Hersinit ilavesiyle değişen R_{st} değerleri

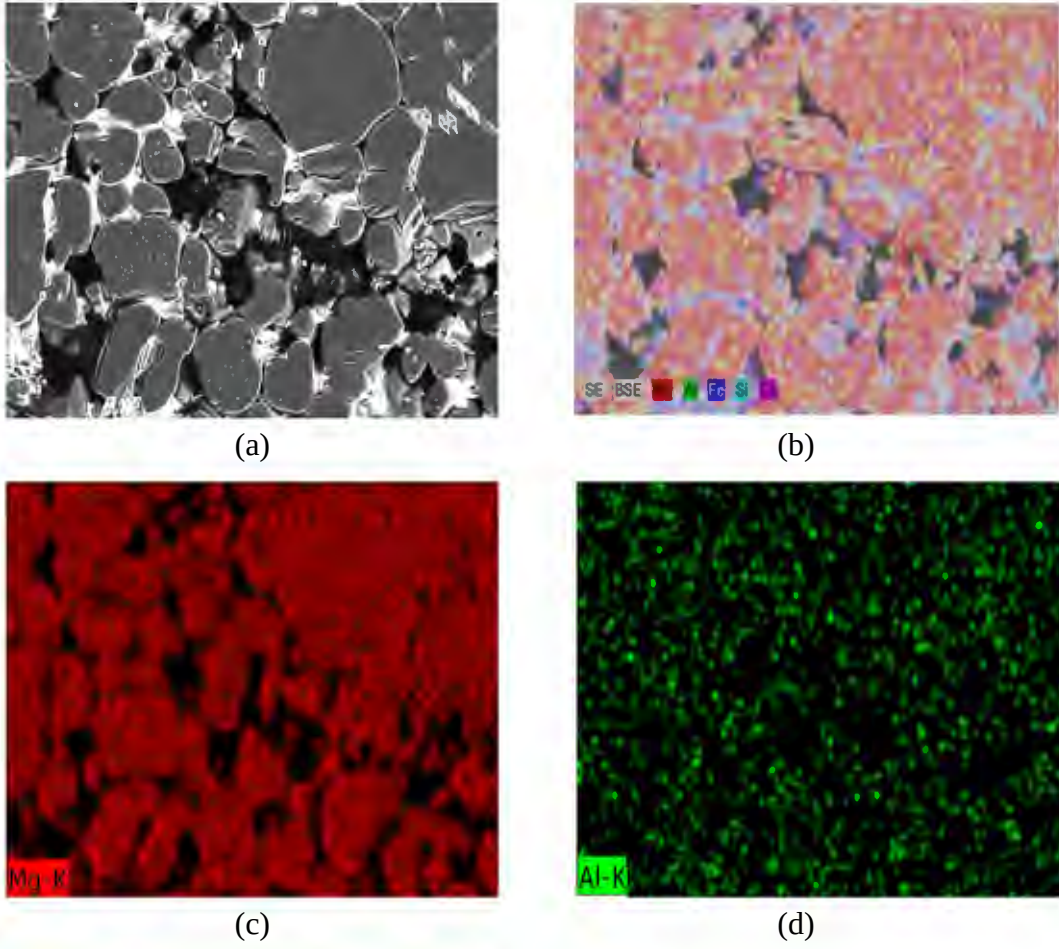
Fabrika şartlarında üretilen, katkı içermeyen MgO malzemelere ait mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.114, 3.115'te verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu $69.1 \mu m$ olarak hesaplanmıştır.

Gözlenen siyah bölgelerin bir kısmı yapıda oluşan gözenekleri göstermekte, diğer bir kısmının da parlatma işlemi sırasında tane çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 3.114, 3.115).

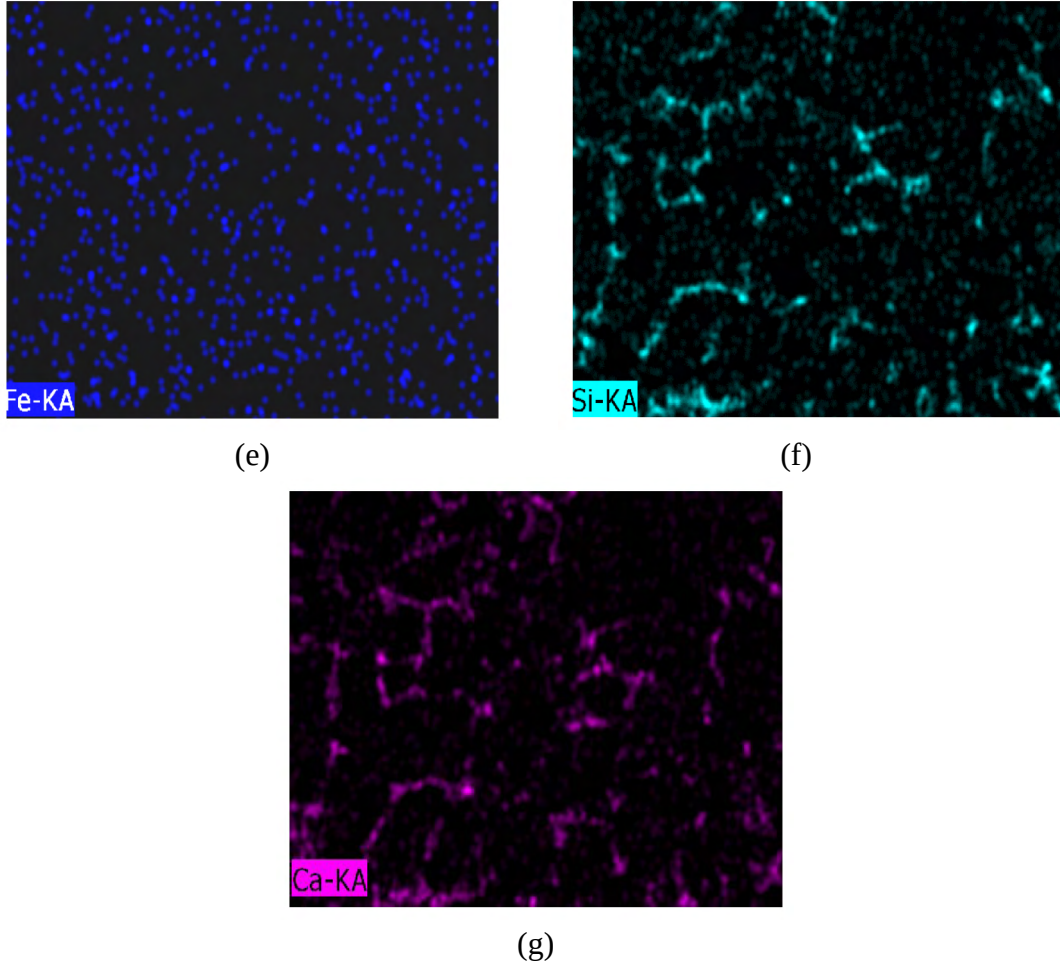
MgO malzeme içinde sıvı faz oluşumu düşüktür ve yapılan EDX analizi sonucunda MgO %92.85 saflıkta bulunmuştur. Bununla birlikte SEM ile yapılan element dağılımı (Şekil 3.115) ve XRD analizi sonucu göz önüne alındığında; Şekil 3.114'te tane sınırlarında gözlenen beyaz bölgeler, montisellit fazına aittir.



Şekil 3.114. MgO refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü (1000x)

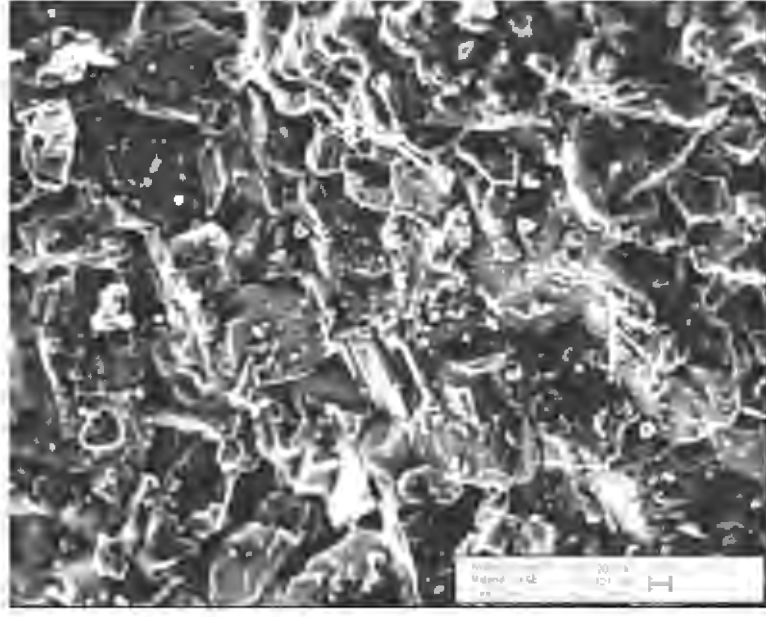


Şekil 3.115. MgO refrakter malzemenin element dağılımı



Şekil 3.115. (Devam) MgO refrakter malzemenin element dağılımı

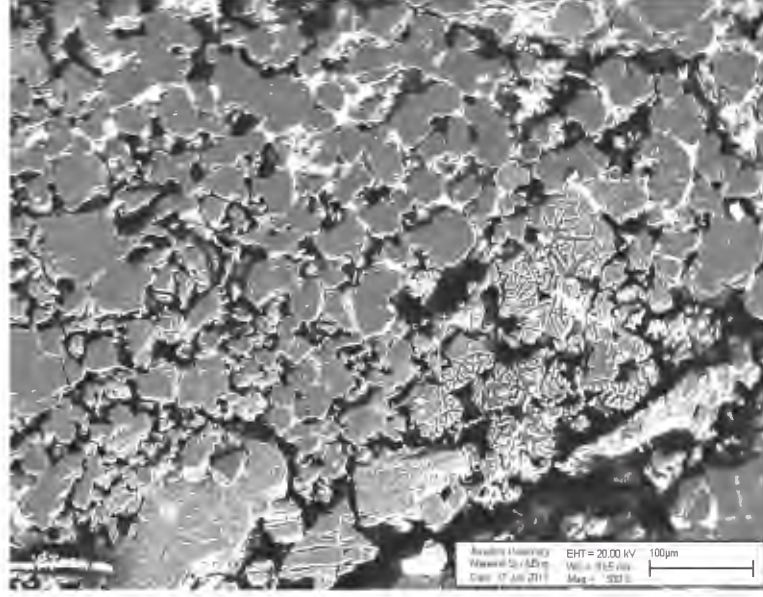
Fabrika şartlarında herhangi bir katkı malzemesi kullanılmadan üretilen MgO malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.116'da verilmiştir.



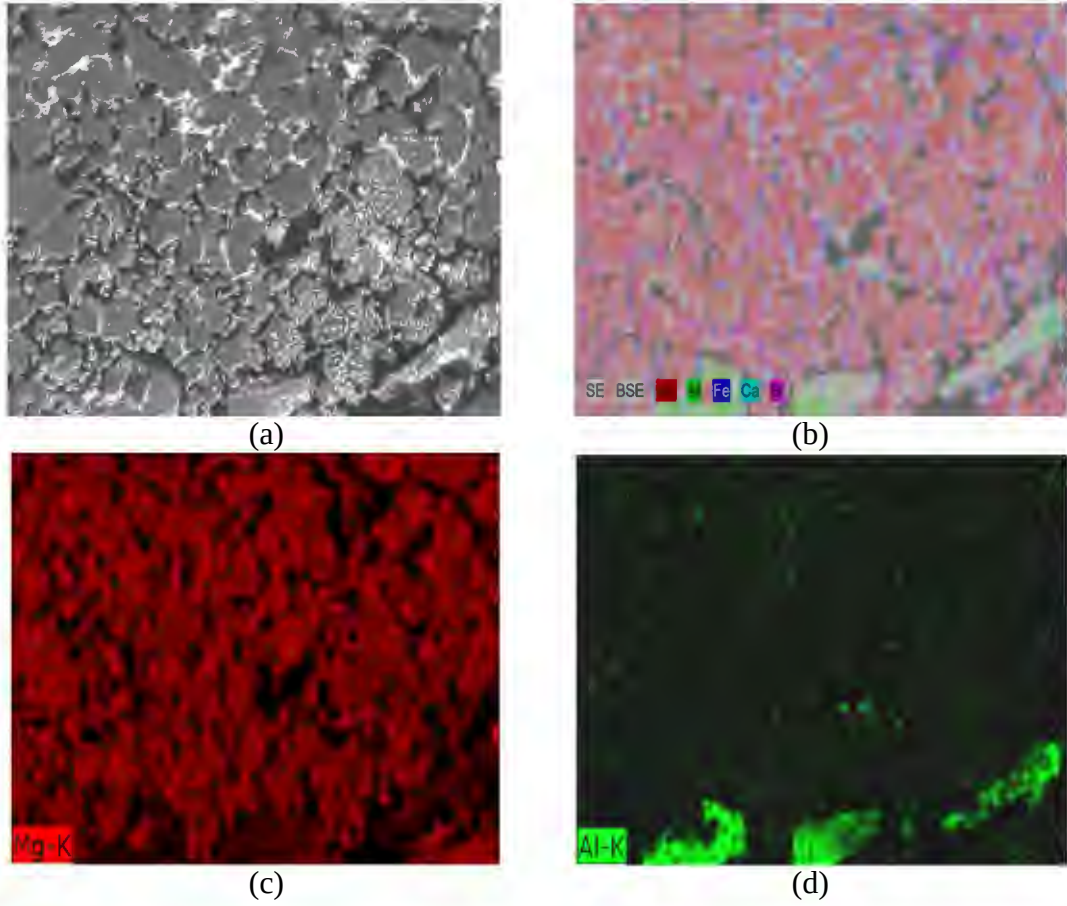
Şekil 3.116. MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü

Herhangi bir katkının kullanılmadığı MgO refrakter malzemeler genel olarak tane-içi kırılmaya maruz kalmaktadır. Özellikle orta-iri boyutlu kristal tanelerde kırılma tipi baskın olarak tane-içi kırılma şeklinde gerçekleşmekte olup, bazı küçük boyutlu tanelerde taneler-arası kırılma da gözlenmiştir. Bu tip kırılma karakterine bağlı olarak malzeme çatlak başlangıcına karşı göreceli olarak yüksek dirence sahipken, çatlak oluşuktan sonra ilerlemesine karşı direnci düşük olmaktadır. Örneğin çatlak başlama ve ilerleme direncinin göstergeleri olan R ve R'' ısı şok parametreleri değerleri de elde edilen sonuçlar ile uyumludur (Şekil 3.110, 3.111).

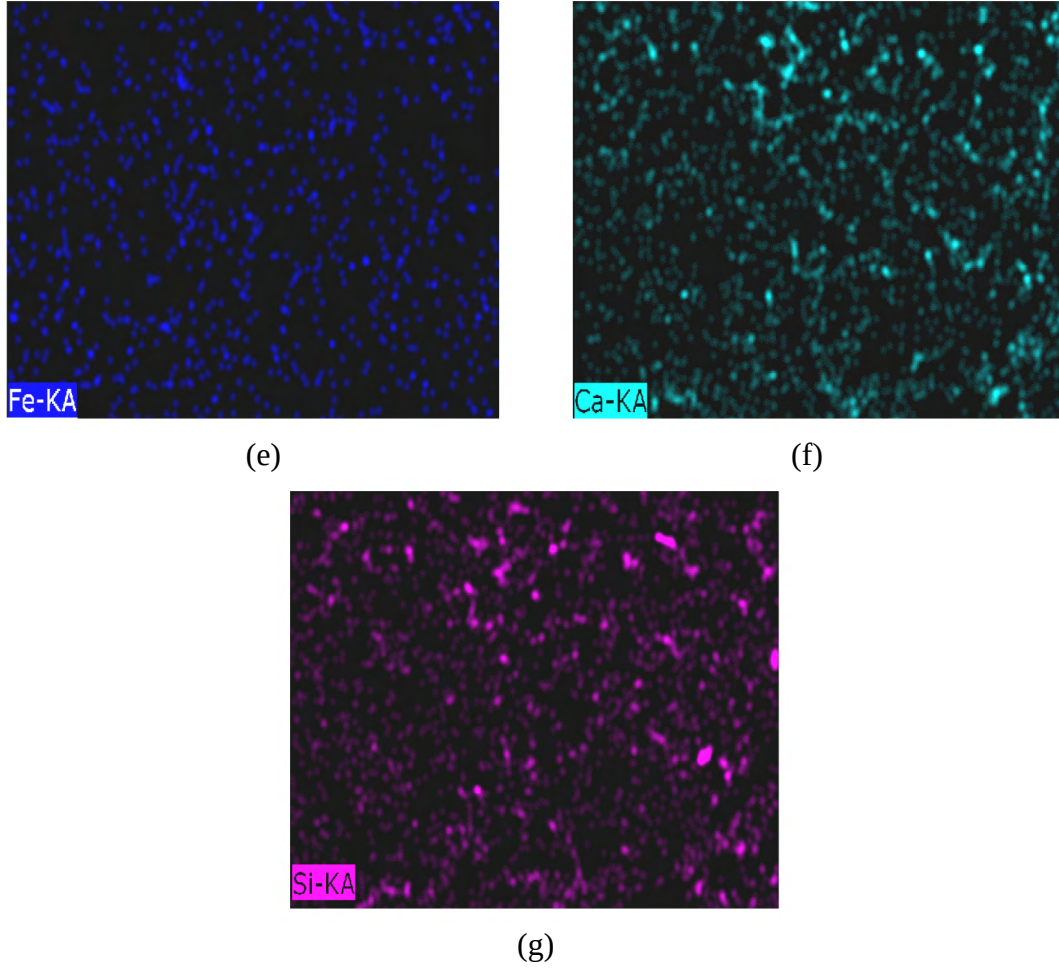
Fabrika şartlarında MgO'e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü Şekil 3.117'de ve malzemenin element dağılımı ise Şekil 3.118'de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu M-%10S malzemesinde 49 μm olarak belirlenmiştir, spinel ilavesiyle MgO kristal boyutu azalma göstermiştir.



Şekil 3.117. MgO'e %10spinel ilavesi ile üretilen M-%10S (500x) malzemenin mikroyapı görüntüsü (M: MgO, S: Spinel)



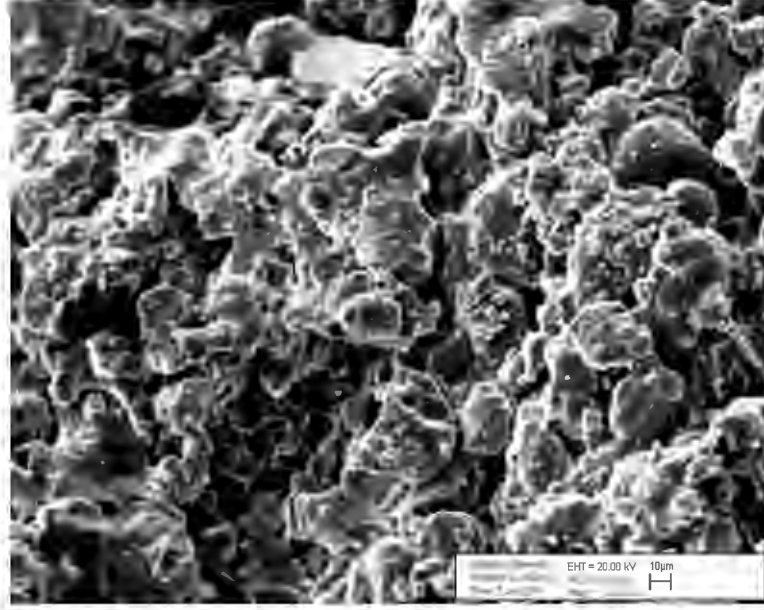
Şekil 3.118. MgO'e %10spinel ilavesi ile üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı



Şekil 3.118. (Devam) MgO'e %10spinel ilavesi ile üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemenin element dağılımı

Spinel ilave edilerek üretilen MgO-spinel sisteminin geri yansıyan elektron görüntülerine göre; irili ufaklı spinel (açık gri) tanelerinin, MgO tanelerinin hem içinde ve hem de tane sınırlarında bulunduğu gözlenmiştir. Spinel ile MgO arasındaki ısı genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan mikroçatlaklar, MgO kristal tanelerinin hem içinde hem de tane sınırlarında oluşmaktadır (Şekil 3.117). Ayrıca; tane sınırlarında monticellit fazının olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.118).

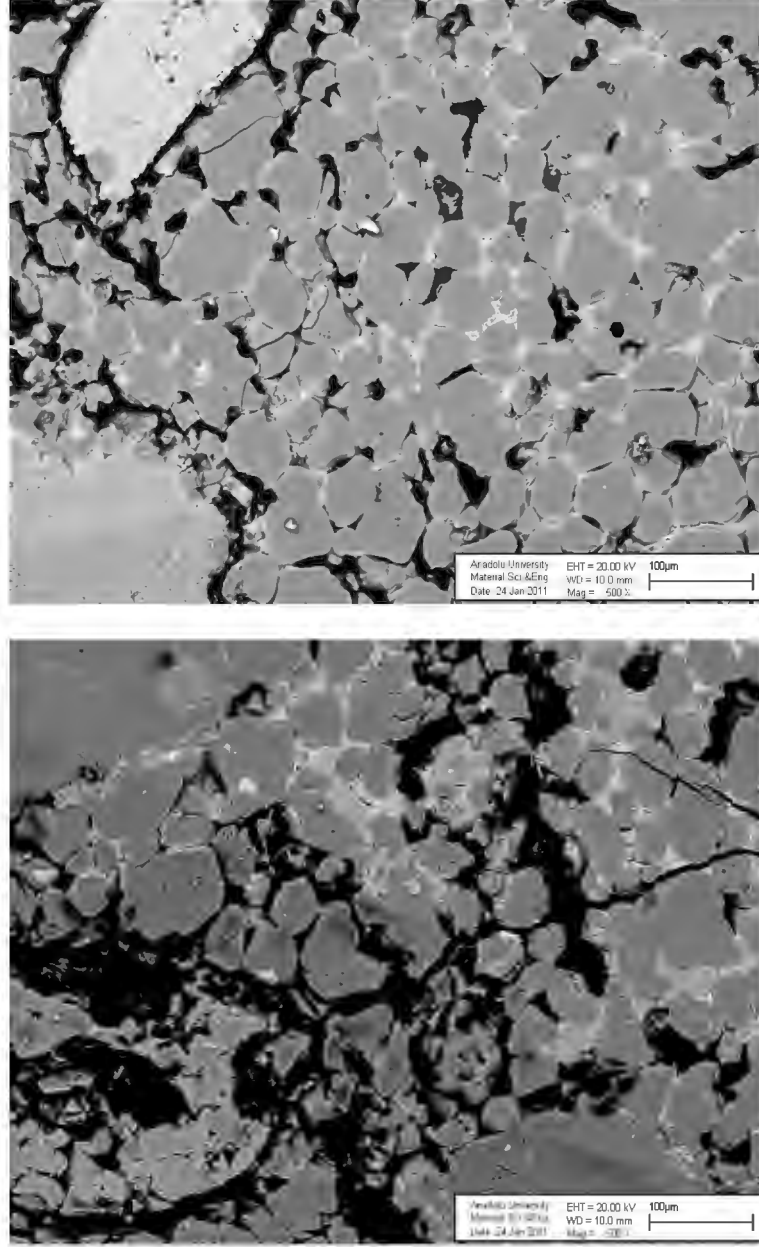
Fabrika şartlarında MgO'e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemesine ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.119'da verilmiştir.



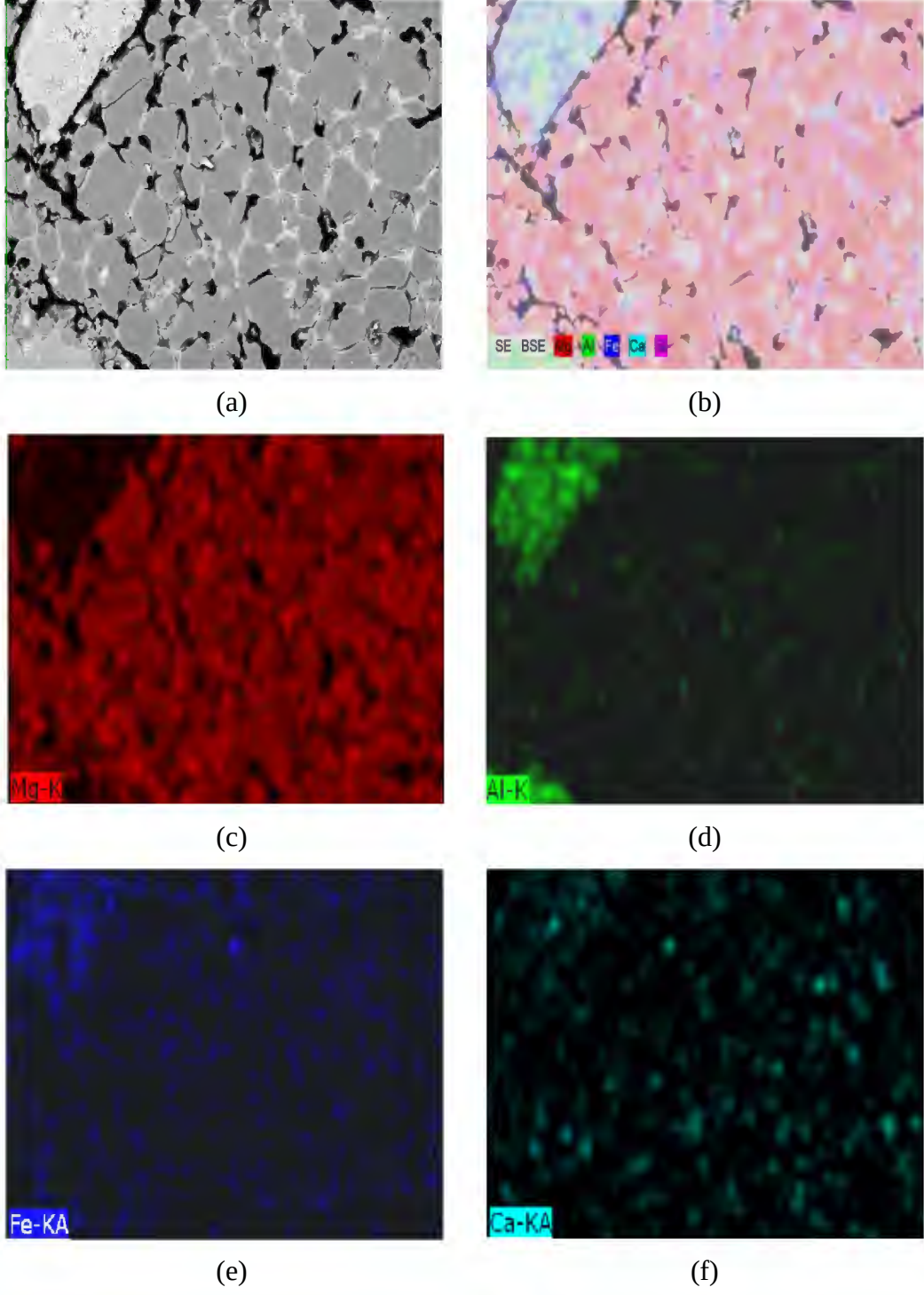
Şekil 3.119. Fabrika şartlarında MgO'e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen M-%10S malzemesinin kırık yüzey görüntüsü (1000x)

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 spinel ilavesine bağlı olarak kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 3.119).

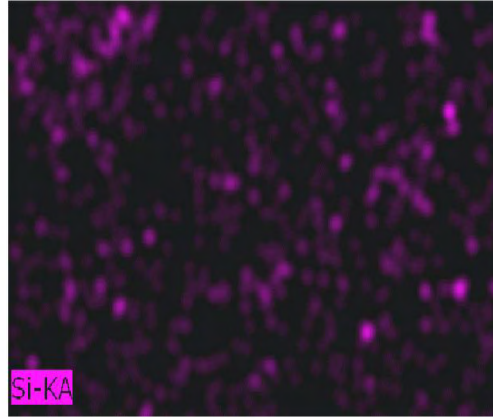
Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen malzemeye ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.120 ve Şekil 3.121'de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu $52.61 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.120. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüleri (500x)



Şekil 3.121. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5 Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı

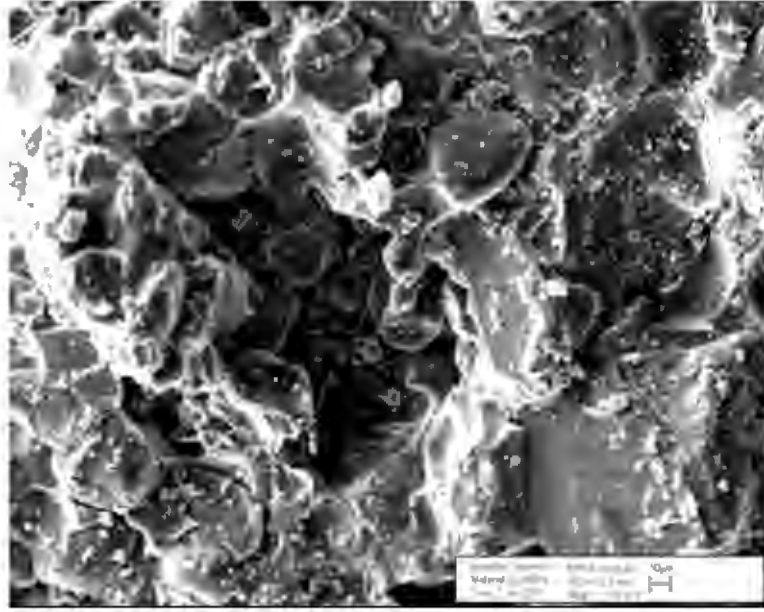


(g)

Şekil 3.121. (Devam) Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5 Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı

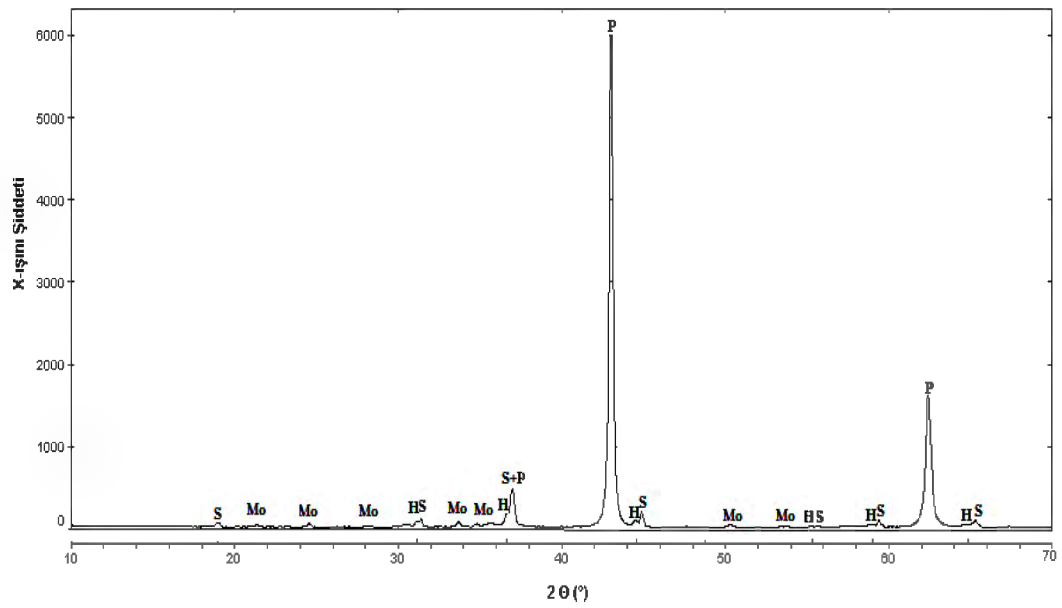
MgO-%5spinel-%5Hersinit kompozit malzemenin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; irili ufaklı hersinit (daha açık gri) ve spinel (açık gri) tanelerinin homojen dağılım göstermediği, tane sınırlarında ise hersinit fazının mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.120, 3.121). Genel olarak; MgO ile spinel ve hersinit tanelerinin arasında boşluklar gözlenmiştir. Tanelerin içinden ve tanelerin arasında oluşan çatlakların varlığı mekanik özelliklerde (örneğin: mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi) azalma gösteren sonuçlar ile bütünleşmektedir.

Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.122’de verilmiştir. Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre mikroyapıda hem taneler-arası hem de tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir. Genel olarak iri tanelerde tane-içi kırılma, daha küçük tanelerde ise tane-içi ve taneler-arası kırılmanın birlikte olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.122. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5 Hersinit ilavesi ile üretilen malzemenin kırık yüzey görüntüsü (1000x)

MgO-%5Spinel-%5Hersinit kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonuçları Şekil 123’de verilmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre periklas ve spinel ve hersinit fazlarının yanında montisellit fazı tespit edilmiştir.

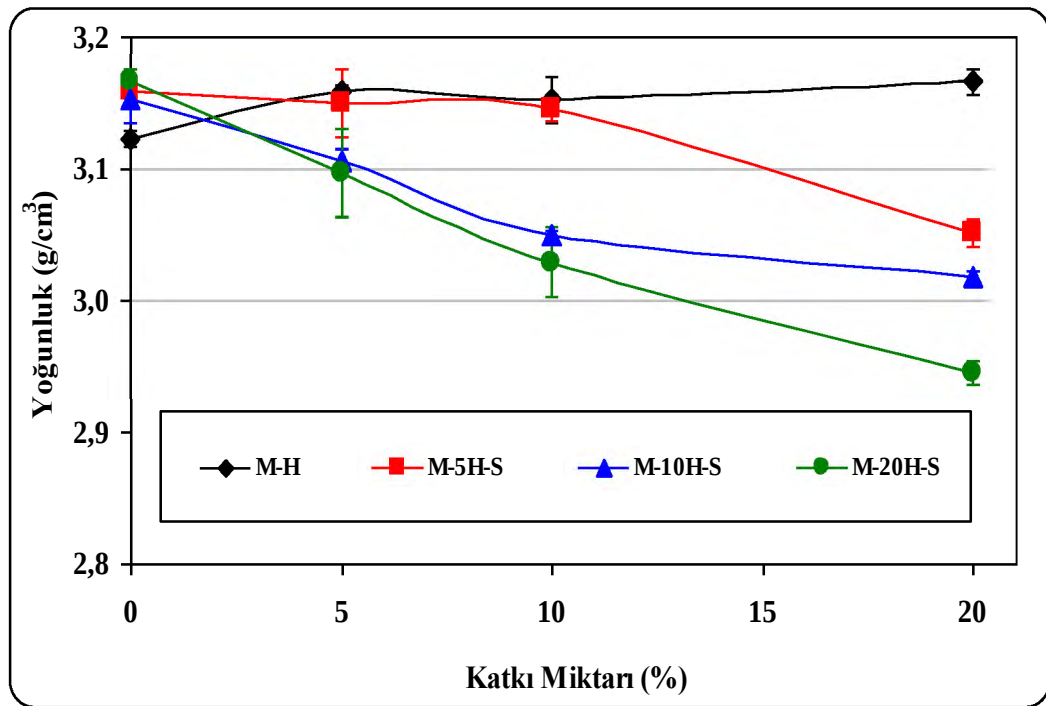


Şekil 3.123. Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5 Hersinit ilavesi ile üretilen malzemenin XRD analizi (S: Spinel, Mo: Montisellit, H: Hersinit, P: Periklas)

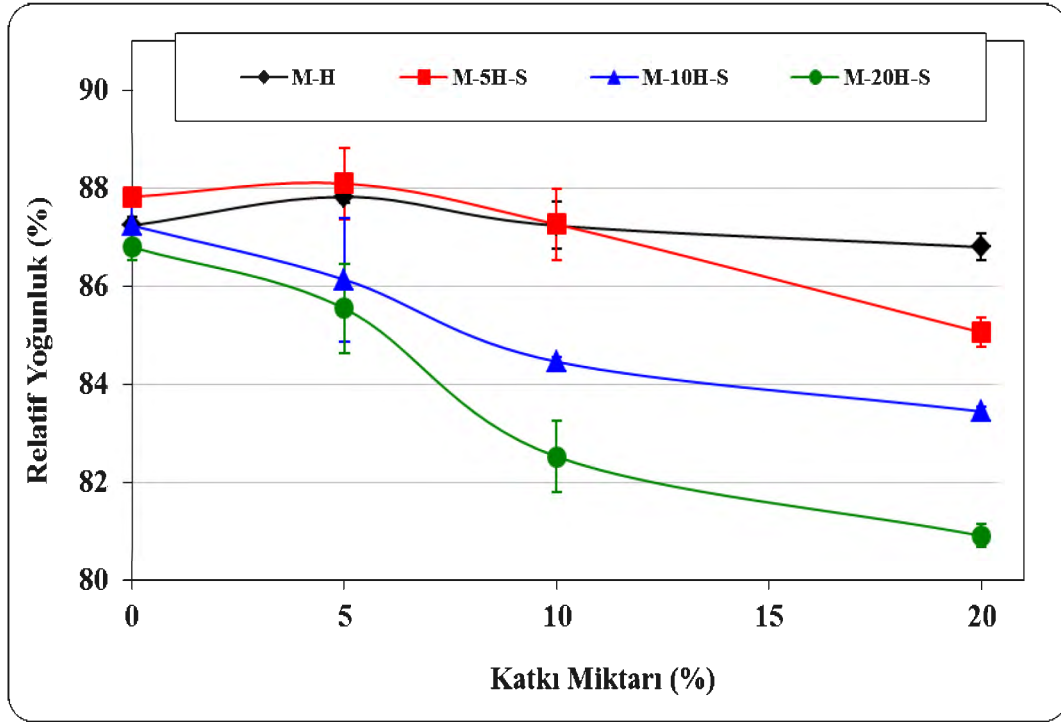
3.2.6. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler

MgO-Hersinit kompozit malzemeye değişen oranlarda spinel ilavesi sonucu üretilen ve mekanik testleri yapılmış olan tüm bu kompozit malzemelere ait yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek sonuçları aşağıda (şekil 3.124-3.126) verilmiştir.

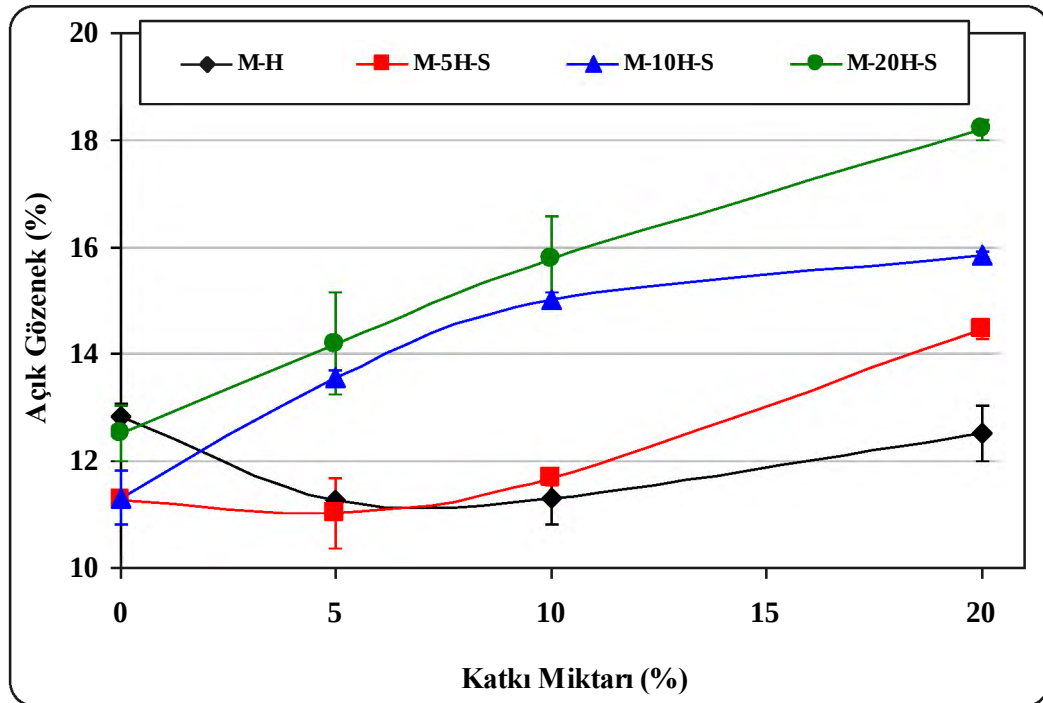
Üretilen tüm malzemelerde açık gözenek değerlerinin artma gösterdiği kompozisyonlarda yoğunluk değerleri azalmıştır. Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-hersinit-spinel (M-H-S) kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-hersinit malzemelere göre daha düşüktür. M-H-S kompozisyonlarında en yüksek yoğunluk değerlerine M-%5H-%5S ve M-%5H-%10S malzemelerinde ulaşılmıştır.



şekil 3.124. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



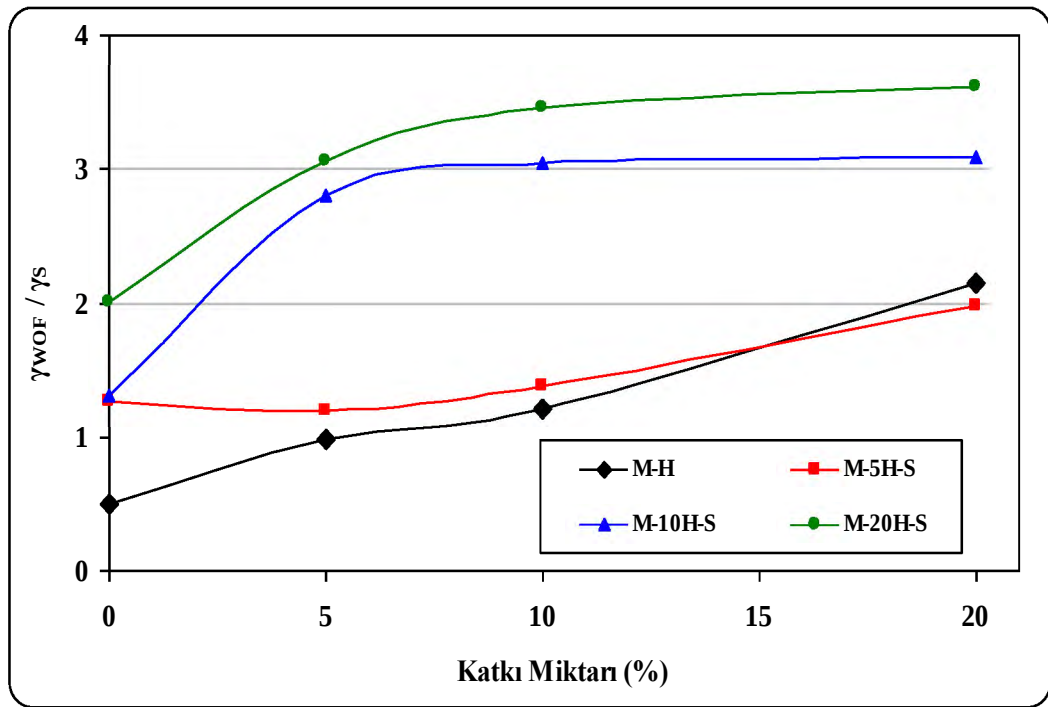
Şekil 3.125. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.126. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

Refrakter malzemelerde yüksek ısı şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilir. Magnezya-hersinit kompozit malzemeler için çatlak ilerlemesi çatlak başlamasına oranla daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı, MgO-hersinit malzemeler saf MgO gibi ani kırılma göstermezler.

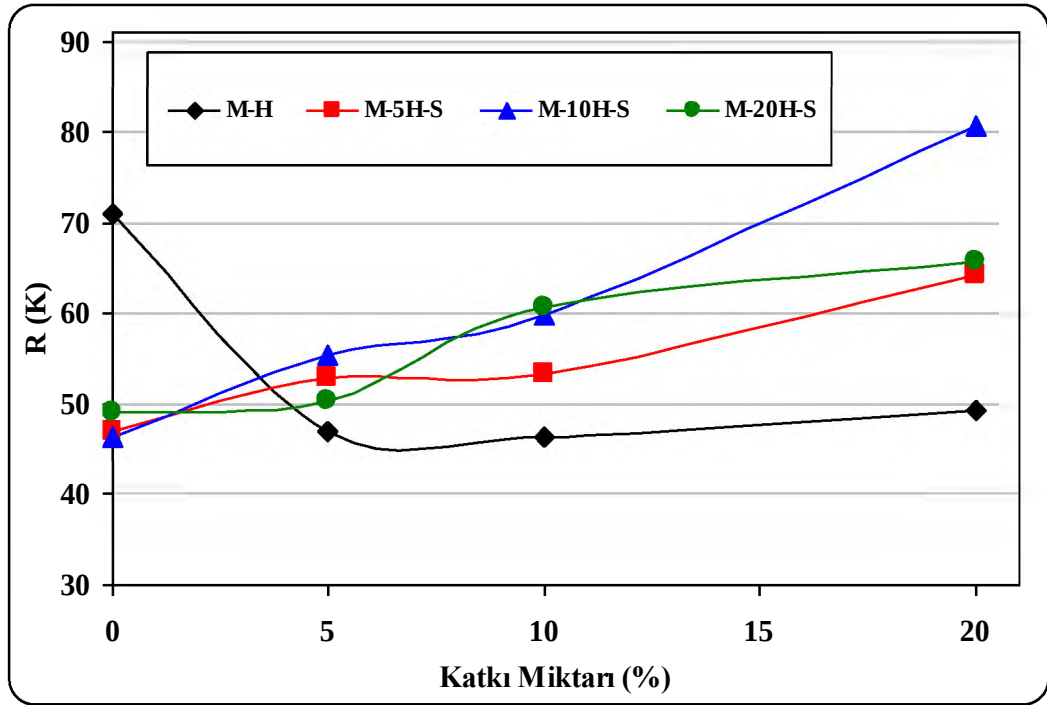
MgO-Hersinit-Spinel kompozit refrakter malzemelerde, genel olarak γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-hersinit refrakterlerden daha yüksektir (Şekil 3.127). Ayrıca, artan katkı ilavesi ile γ_{WOF}/γ_s değerleri artmaktadır.



Şekil 3.127. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

En yüksek γ_{WOF}/γ_s değerleri M-%20H-%20S malzemesinde ulaşılmış olup, MgO'e ilave edilen %20 hersinit ilaveli malzeme ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1.8 kata varan artış gözlenmiştir.

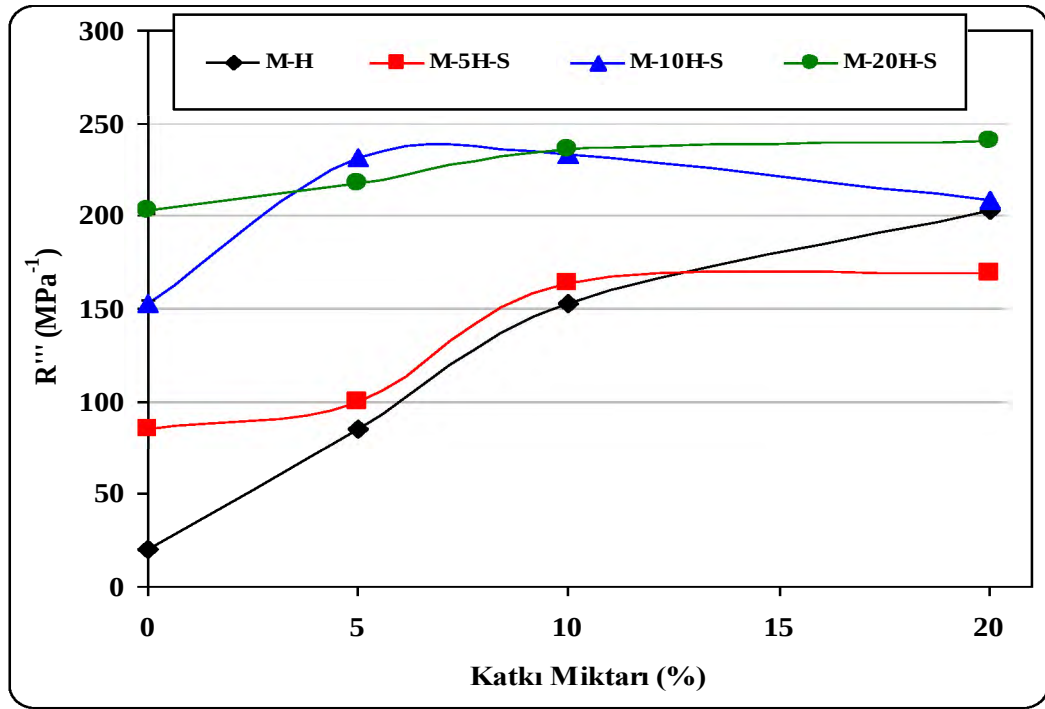
R parametresi değerleri sonuçları incelendiğinde (Şekil 3.128); MgO-Hersinit-Spinel malzemelerin R parametresi değerleri genel olarak MgO-hersinit malzemelerden yüksektir. En yüksek R parametresi değerine M-%10H-%20S malzemesinde ulaşılmıştır.



Şekil 3.128. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R parametresi değerleri

R''' parametresi çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve elde edilen yüksek R''' değerleri malzemenin ısı şok direncindeki artışı ifade etmektedir. MgO-hersinit kompozit malzemelerin R''' ısı şok değerleri, saf MgO malzemeye göre yüksek olup artan hersinit ilavesi ile bu değer artmıştır. R''' parametresi ise çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermektedir. % 20 hersinit içeren kompozit için bu değer saf malzemenin değerinden yaklaşık 10 kat daha fazladır (Şekil 3.129).

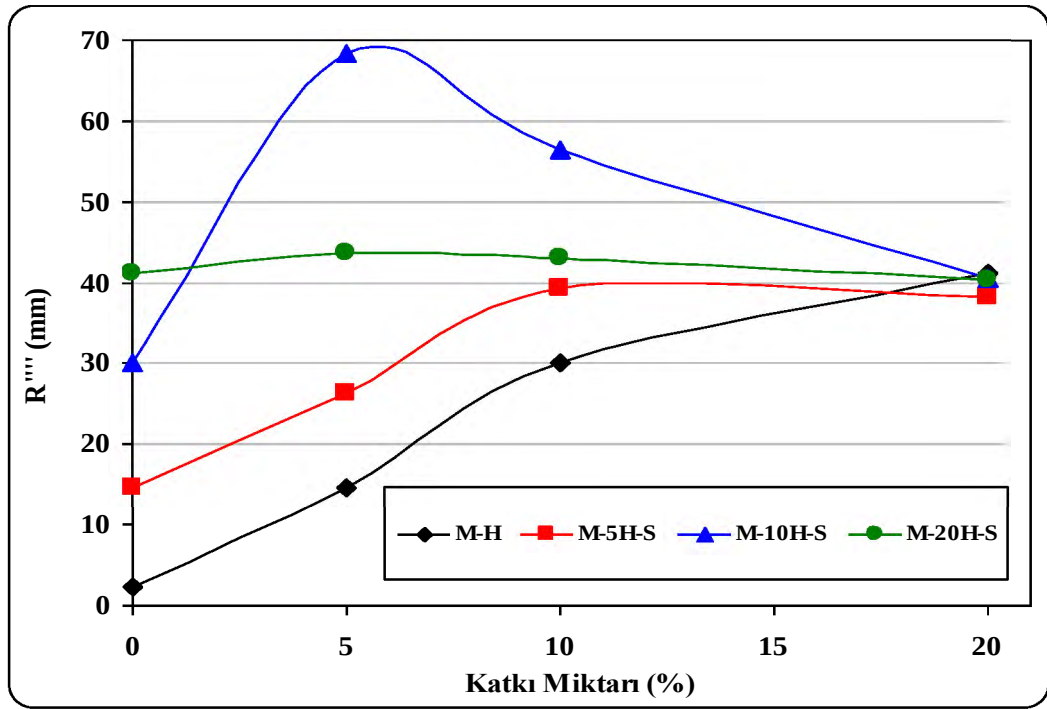
Farklı oranlarda spinel içeren MgO-hersinit-spinel kompozit malzemelerin R''' ısı şok parametre değerleri MgO-spinel malzemelerden genel olarak yüksektir. En yüksek R''' ısı şok parametresi değerine M-%20H-%20S kompozit malzemede ulaşılmıştır (Şekil 3.129).



Şekil 3.129. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R''' değerleri

R''' parametresi de malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır. MgO-hersinit kompozit malzemelerin R''' ısı şok değerleri, saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup artan hersinit ilavesi ile R''' ısı şok değerleri artmıştır. Örneğin; M-%20H içerikli kompozit malzeme saf MgO'ya göre, çatlağın ilerlemesine karşı yaklaşık 20 kat daha yüksek direnç göstermektedir (Şekil 3.130).

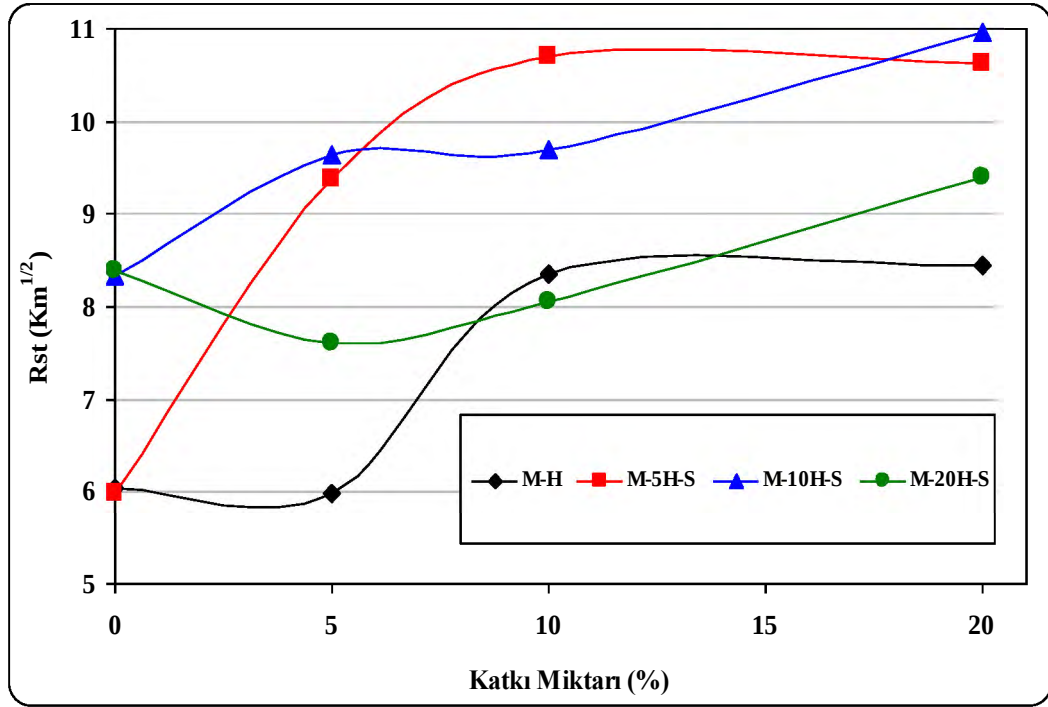
M-H-S malzemelerinin R''' ısı şok parametresi değerleri, MgO-hersinit malzemelerin R''' ısı şok parametresi değerlerinden genelde daha yüksektir (Şekil 3.130). En yüksek R''' ısı şok parametresi değerine M-%10H-%5S malzemesinde ulaşılmış olup, M-%5H malzemesi ile kıyaslandığında yaklaşık olarak 4.6 kat artış gözlenmiştir.



Şekil 3.130. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R''' değerleri

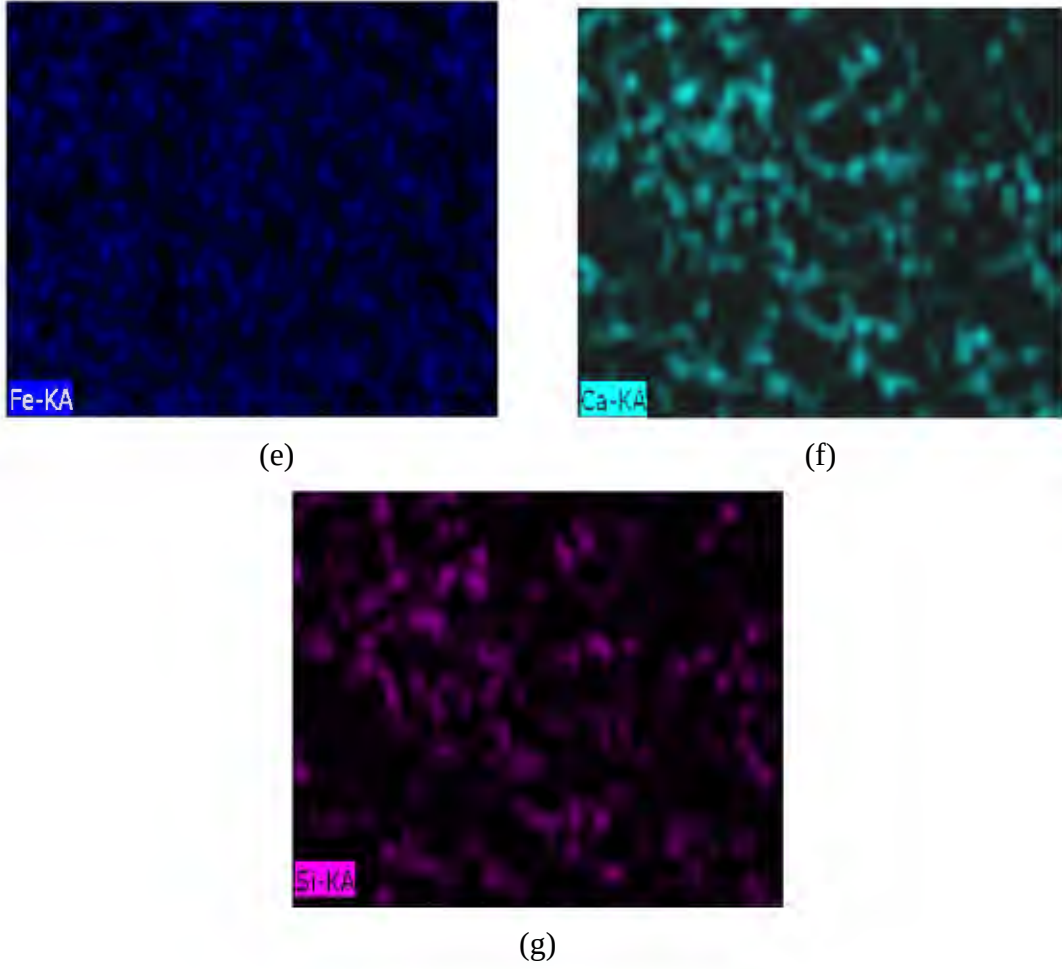
R_{st} şiddetli ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. MgO-hersinit malzemelerin R_{st} ısı şok değerleri %5 ve %10 hersinit ilavesi ile önemli ölçüde artmakta; daha sonra %20 spinel ilavesinde çok az artış gözlenmektedir (Şekil 3.131). Sonuçlara göre en yüksek R_{st} değerine sahip olan %20 spinel ilaveli M-S kompozisyonlarının R_{st} parametresi değeri, katkı içermeyen MgO'ın yaklaşık 1.3 katı kadardır.

Hesaplanan R_{st} parametresi değerleri sonuçlarına göre (Şekil 3.131); M-H-S malzemelerin R_{st} parametresi değerleri genel olarak M-H malzemelerden yüksektir. En yüksek R_{st} ısı şok parametresi değerine M-%10H-%20S malzemesinde ulaşılmıştır.



Şekil 3.131. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda Spinel ilavesiyle değişen R_{st} değerleri

Fabrika şartlarında üretilen, katkı içermeyen demirli-MgO malzemelere ait mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.132, 3.133'te verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu $66.251 \mu m$ olarak hesaplanmıştır.

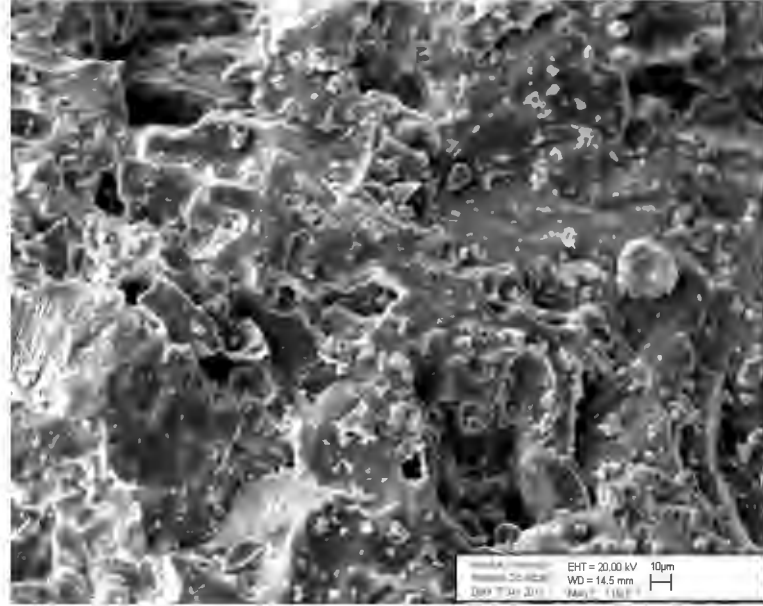


Şekil 3.133. (Devam) Fabrika şartlarında üretilen Demirli MgO refrakter malzemenin element dağılımı

Gözlenen siyah bölgelerin bir kısmı yapıda oluşan gözenekleri göstermekte, diğer bir kısmının da parlatma işlemi sırasında tane çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 3.132, 3.133).

MgO malzeme içinde sıvı faz oluşumu düşüktür (Şekil 3.132) ve yapılan EDX analizi sonucunda MgO %83.01 saflıkta bulunmuştur. Bununla birlikte SEM ile yapılan element dağılımı (Şekil 3.133) ve XRD analizi sonucu göz önüne alındığında; Şekil 3.132’te tane sınırlarında gözlenen beyaz bölgeler, montisellit fazına aittir. Şekil 3.133’de element dağılımında görüldüğü gibi, MgO tanelerinin olduğu yerlerde Fe_2O_3 yüksek oranda bulunmaktadır. Sebebi, demir oranı yüksek olan ve XRD analizinde de tespit edildiği gibi magnesioferrit ve periklas fazı içeren sinter manyezit kullanılmasıdır.

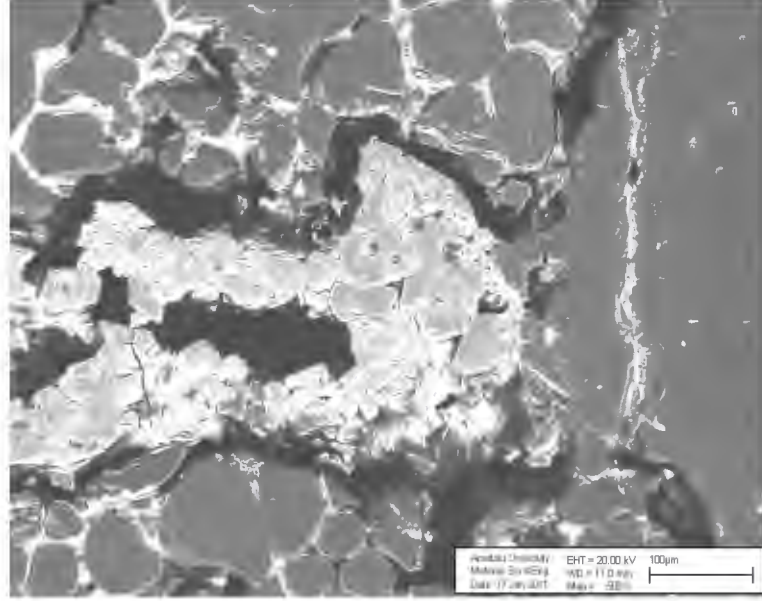
Fabrika şartlarında herhangi bir katkı malzemesi kullanılmadan üretilen demirli-MgO malzemesine ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.134'te verilmiştir.



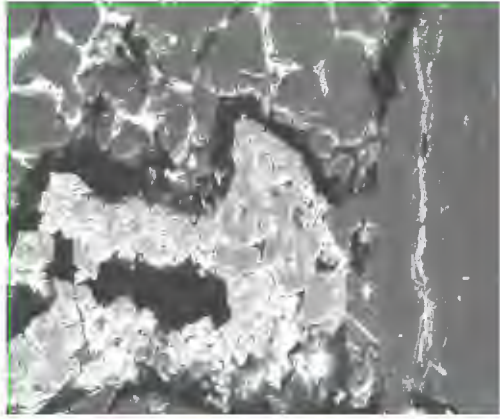
Şekil 3.134. Fabrika şartlarında üretilen Demirli MgO refrakter malzemenin kırık yüzey görüntüsü

Herhangi bir katkının kullanılmadığı demirli-MgO refrakter malzemeler genel olarak tane-içi kırılmaya maruz kalmaktadır. Özellikle orta-iri boyutlu kristal tanelerde kırılma tipi baskın olarak tane-içi kırılma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu tip kırılma karakterine bağlı olarak malzeme çatlak başlangıcına karşı göreceli olarak yüksek dirence sahipken, çatlak oluştuktan sonra ilerlemesine karşı direnci düşük olmaktadır.

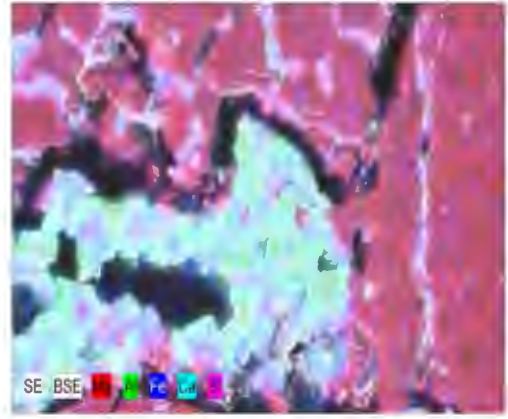
Fabrika şartlarında demirli-MgO'ye farklı oranlarda hersinit ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüleri Şekil 3.135'de ve MgO-%10Hersinit refrakter malzemenin element dağılımı ise Şekil 3.136'da verilmiştir. M-%10H malzemesinde ortalama MgO kristal boyutu 57.35 µm olarak hesaplanmıştır.



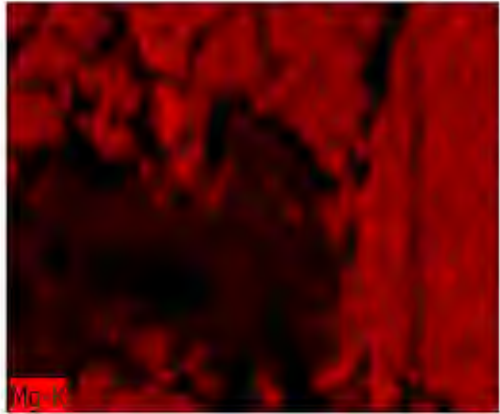
Şekil 3.135. Fabrika şartlarında MgO'e %10 Hersinit ilavesi ile üretilen M-%10H malzemesinin mikroyapı görüntüsü (500x)



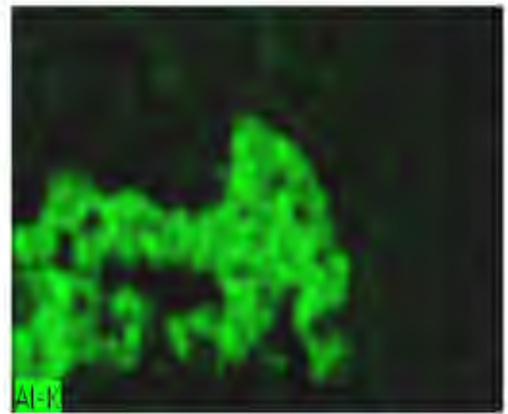
(a)



(b)

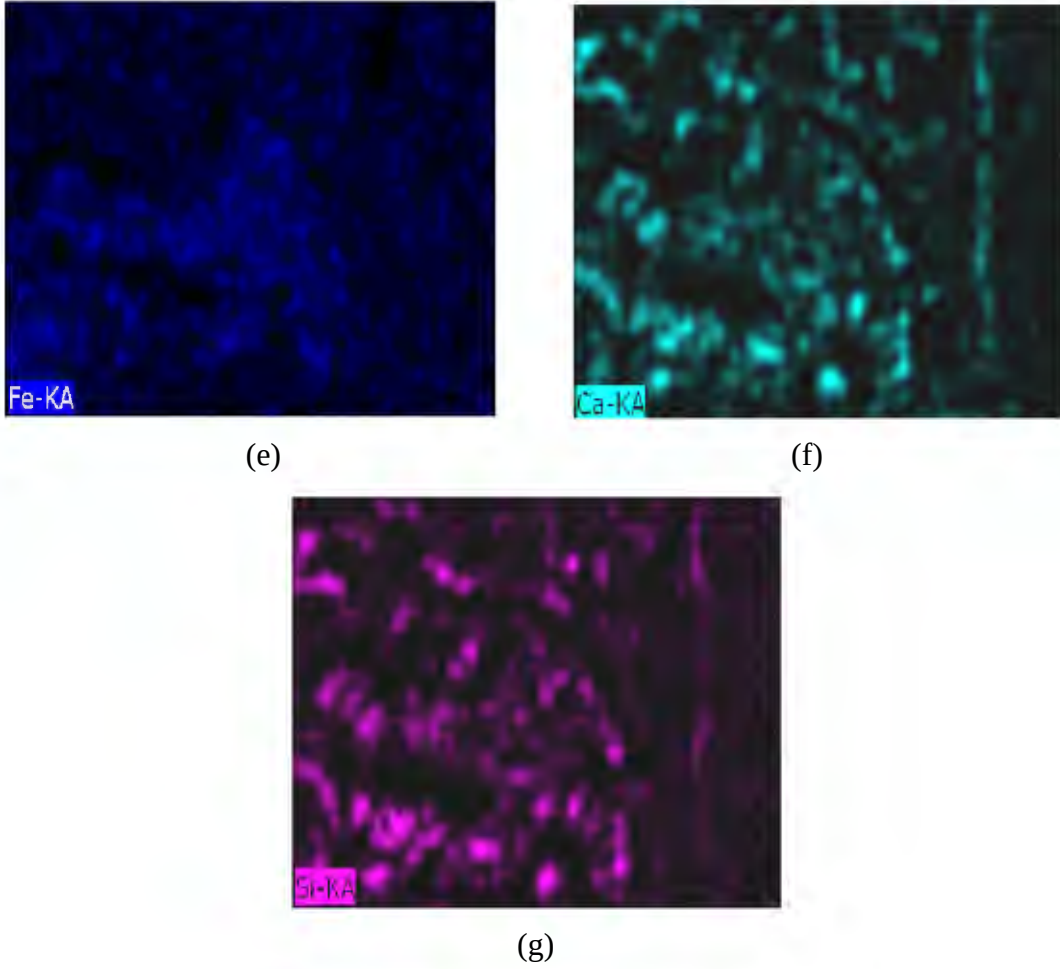


(c)



(d)

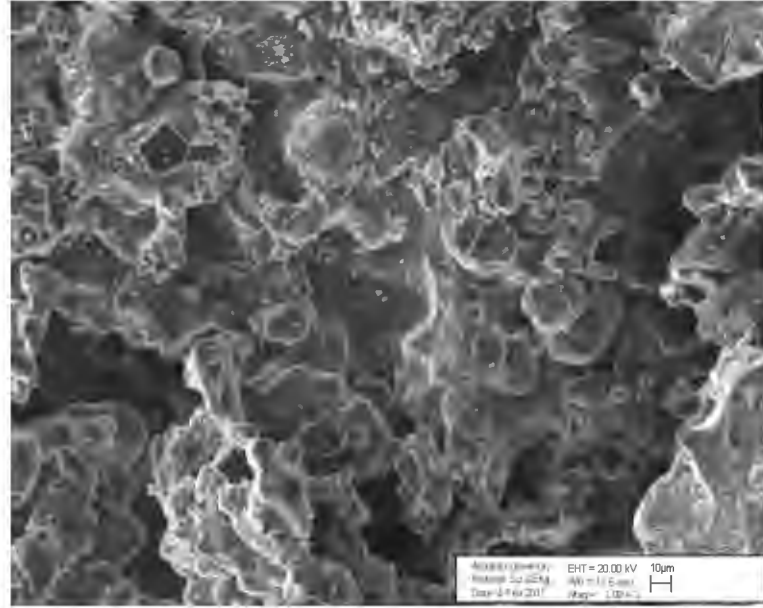
Şekil 3.136. Fabrika şartlarında üretilen MgO-%10Hersinit refrakter malzemenin element dağılımı



Şekil 3.136. (Devam) Fabrika şartlarında üretilen MgO-%10Hersinit refrakter malzemenin element dağılımı

Hersinit ilave edilerek üretilen MgO-hersinit sisteminde hersinit ve demirli-MgO taneleri arasında boşlukların olduğu, hersinit tanelerinin ve MgO tanelerinin içinde ve tane sınırlarında çatlakların olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.136).

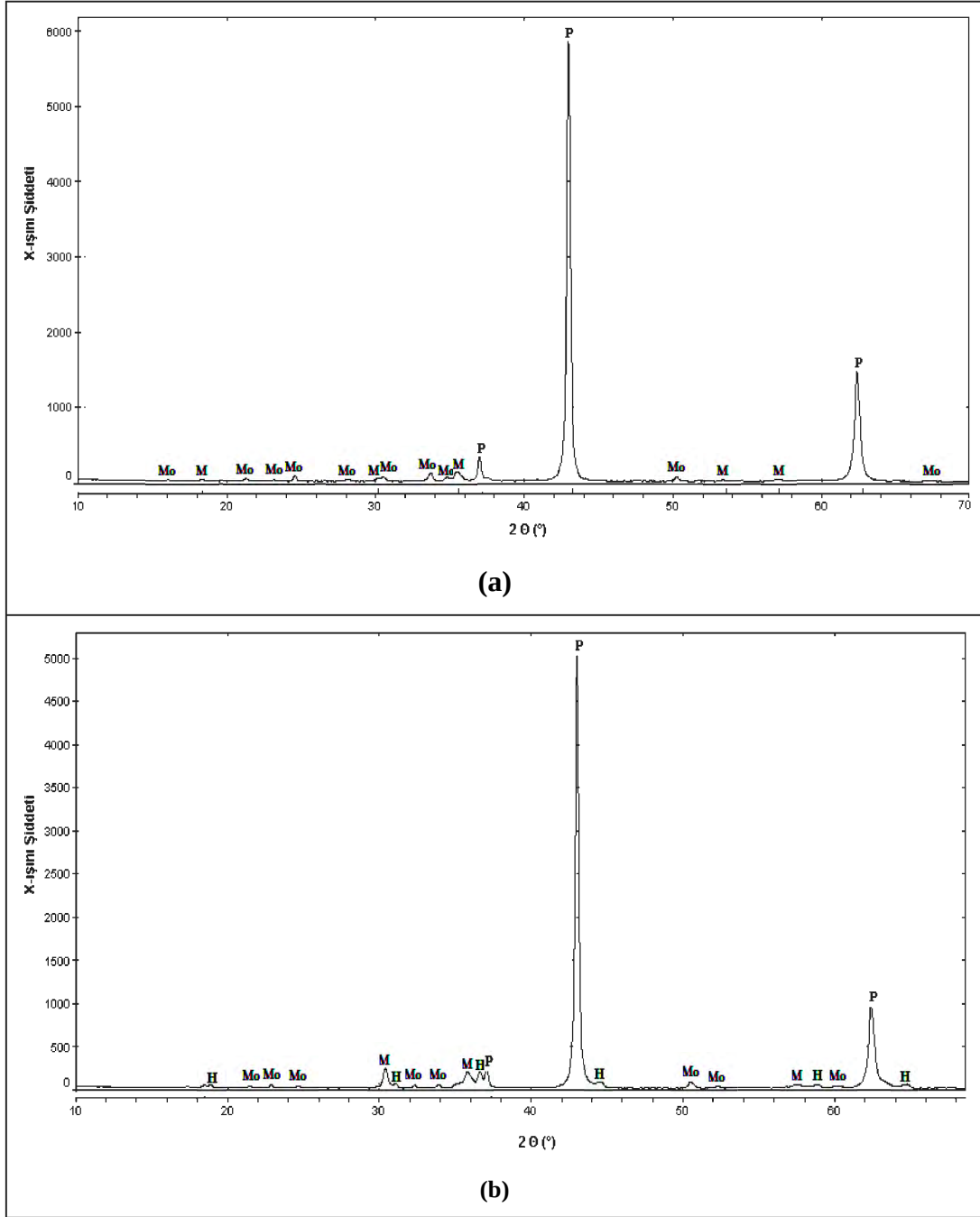
Fabrika şartlarında demirli-MgO'e %10 hersinit ilavesi ile üretilen M-%10H malzemesine ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.137'de verilmiştir.



Şekil 3.137. Fabrika şartlarında demirli-MgO'e %10 oranında hersinit ilavesi ile üretilen M-%10H malzemesinin kırık yüzey görüntüsü (1000x)

MgO'in ısııl genişleme katsayısı ile ($\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) hersinitin ısııl genişleme katsayısı ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasındaki fark nedeniyle hersinit 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 hersinit tanelerine ulaşınca durmakta veya yön değiştirmektedir. Kırık yüzey incelemelerine göre MgO-hersinit malzemelerinde kırılma karakteri hem tane-içi kırılma hem de taneler-arası kırılmadır. (Şekil 3.137).

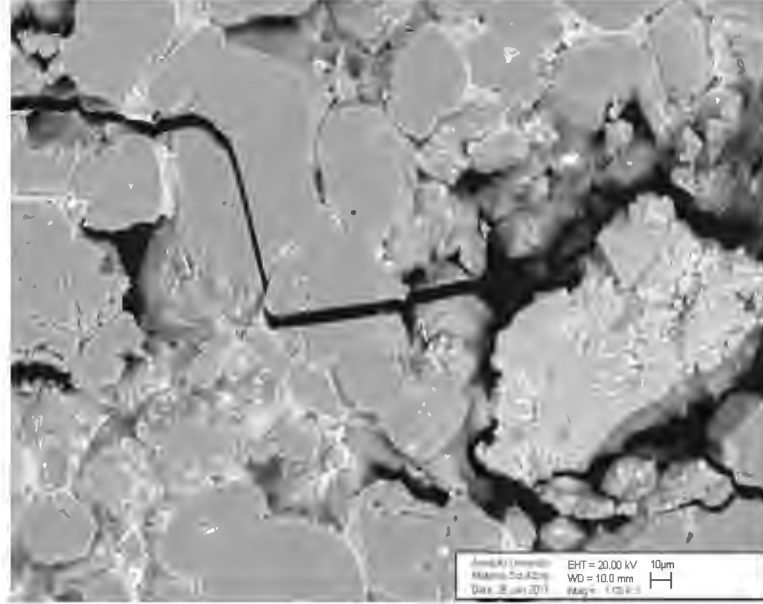
Fabrika şartlarında üretilen ve katkı içermeyen MgO ve hersinit ilavesi ile üretilen demirli-MgO ve MgO-hersinit kompozisyonlarına ait X-ışınları difraksiyonu sonuçları Şekil 3.138'de verilmiştir. Sonuçlara göre herhangi bir katkı içermeyen demirli-MgO refrakter malzemelerin içinde periklas, montisellit ve magnesioferrit fazları tespit edilmiştir (Şekil 3.138a). Hersinit ilavesi ile üretilen MgO-hersinit malzemelerde de aynı fazların oluştuğu ve ilave olarak hersinit fazının da bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.138b).



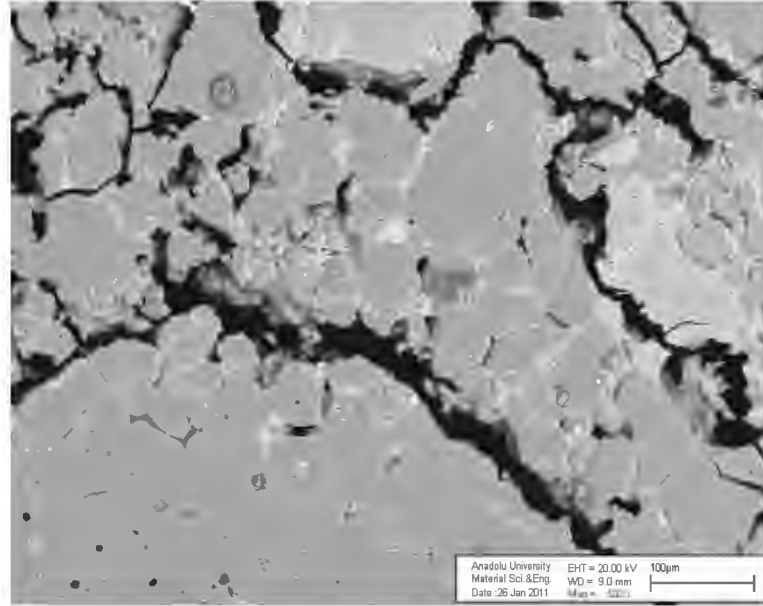
Şekil 3.138. Fabrika şartlarında a) demirli-MgO ve b) MgO-hersinit kompozisyonlarına ait X-ışınları difraksiyonu sonuçları (Mo: Montisellit, M: Magnesioferrit, P: Periklas, H: Hersinit)

Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5spinel ilavesi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla

Şekil 3.139 ve Şekil 3.140’da verilmiştir. M-%10H-%5S malzemesinde ortalama MgO kristal boyutu 50.128 μm olarak hesaplanmıştır.



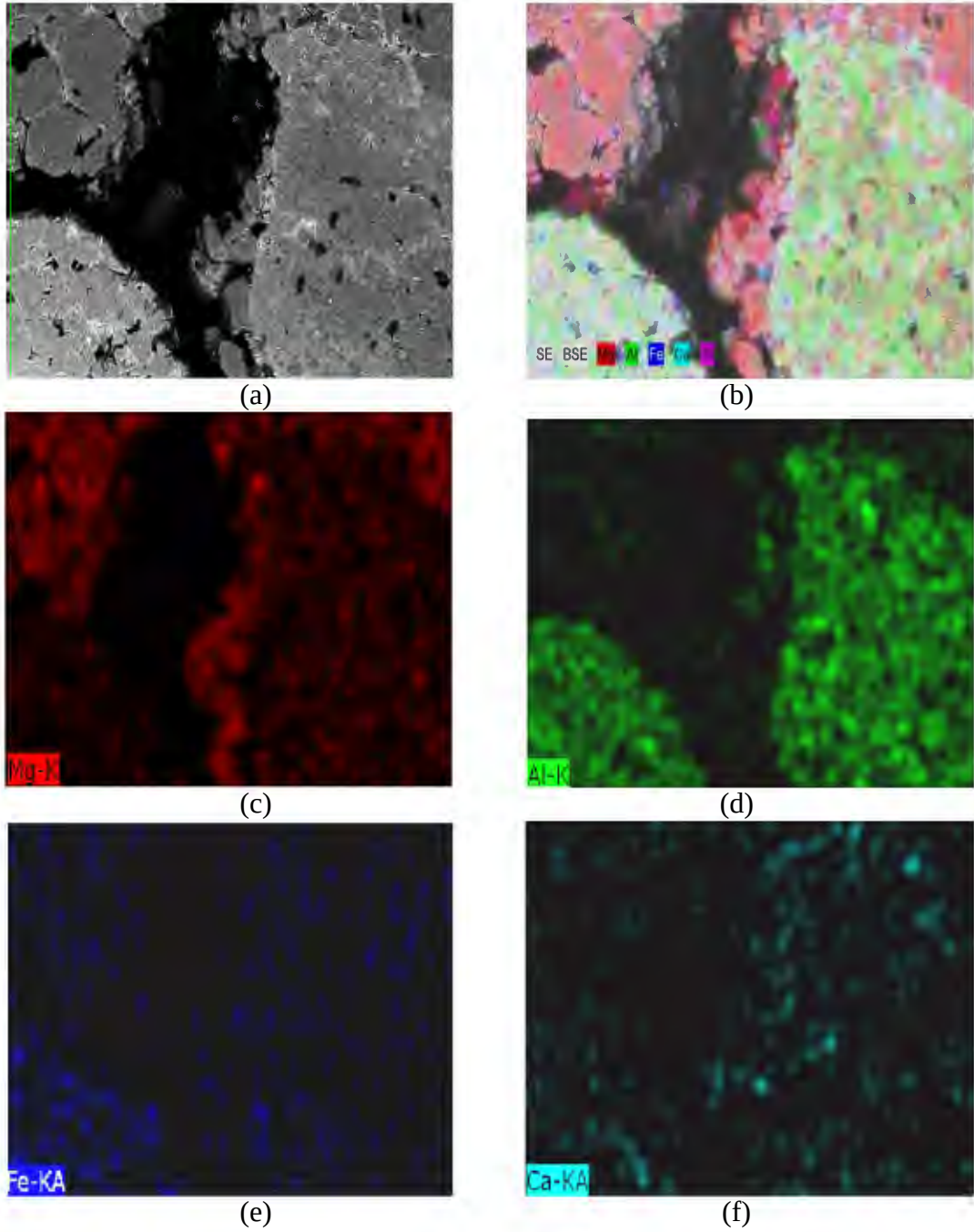
(a)



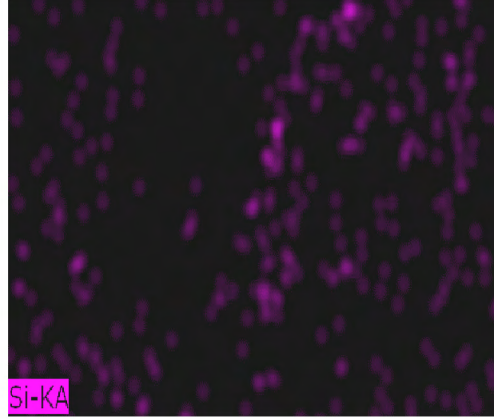
(b)

Şekil 3.139. Fabrika şartlarında MgO-%10Hersinite %5Spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüleri a) (1000x), b) (500x)

MgO-%10hersinit-%5spinel kompozit malzemelerinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde kullanılan bileşenlerin homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Genel olarak; MgO ve hersinit tanelerinin arasında büyük boşluklar ve MgO tanelerinin içinde ve tane sınırlarında çatlak oluşumları gözlenmiştir. Oluşan çatlaklar hersinit tanelerine ulaştığında durmuştur.



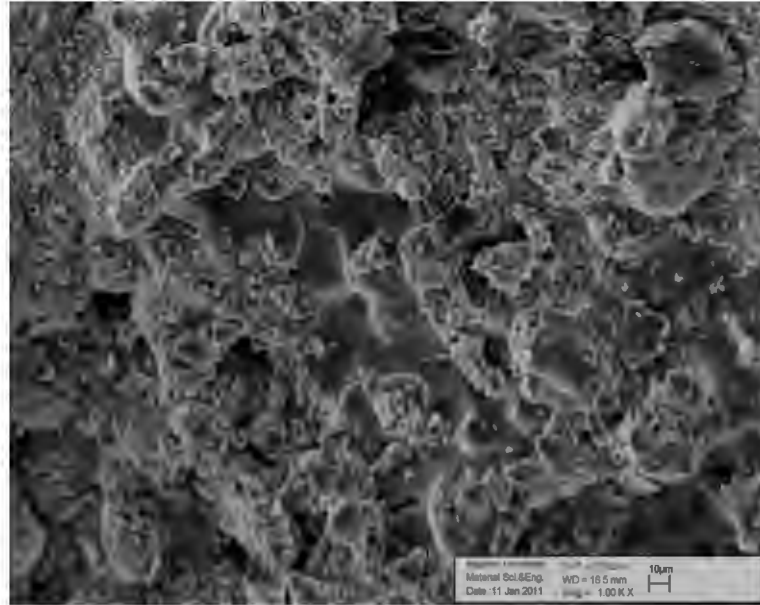
Şekil 3.140. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5Spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı



(g)

Şekil 3.140. (Devam) Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5Spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı

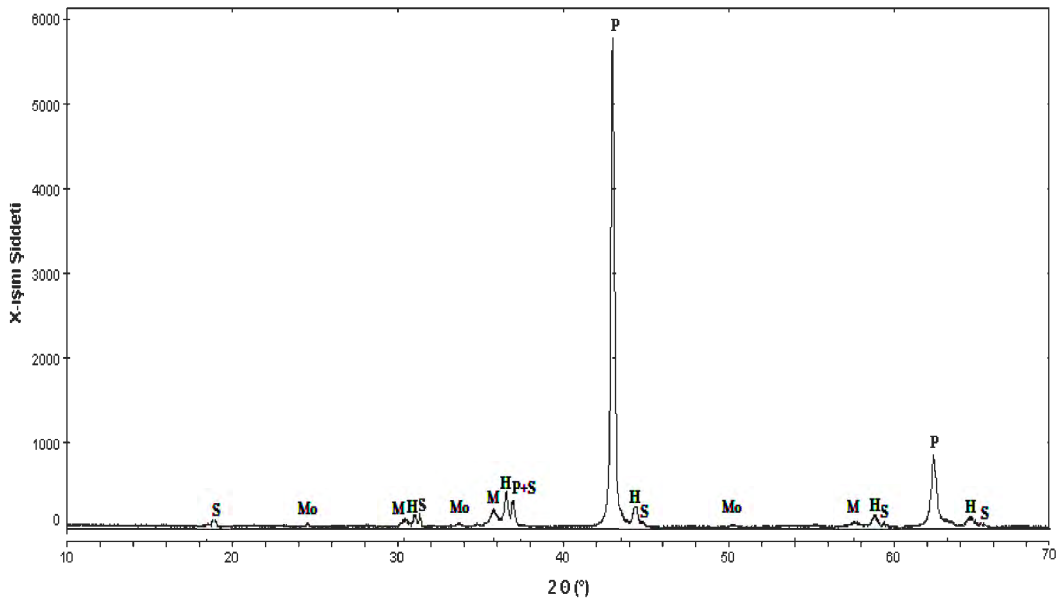
Fabrika şartlarında MgO-%10hersinit-%5spinel malzemesine ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.141’de verilmiştir. Üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre mikroyapıda hem taneler-arası hem de tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği, iri tanelerde tane-içi kırılmanın daha baskın olduğu ve daha küçük tanelerde taneler-arası kırılmanın olduğu görülmektedir.



Şekil 3.141. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5Spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü

Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde taneler-arası kırılmanın yanında tane-içi kırılmanın da meydana gelmesi, ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-hersinit-spinel kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir (Şekil 3.141).

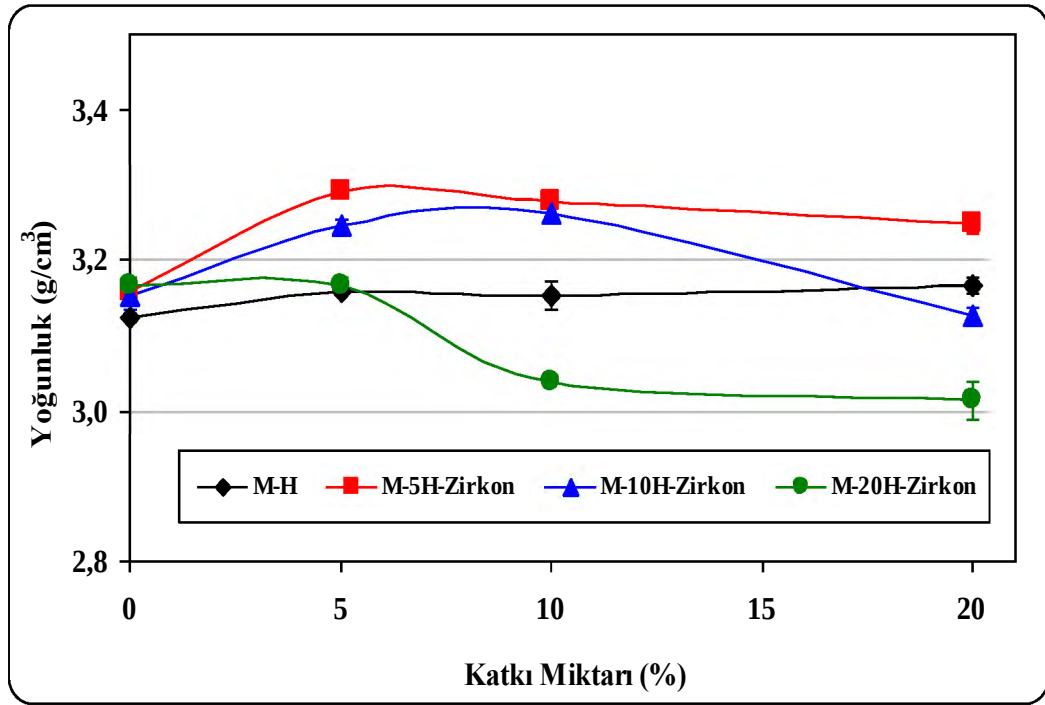
M-%10H-%5S kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu sonucu Şekil 3.142’de verilmiştir. Sonuçlara göre periklas, montisellit ve magnesioferrit fazlarının yanısıra, hersinit ve spinel fazları tespit edilmiştir.



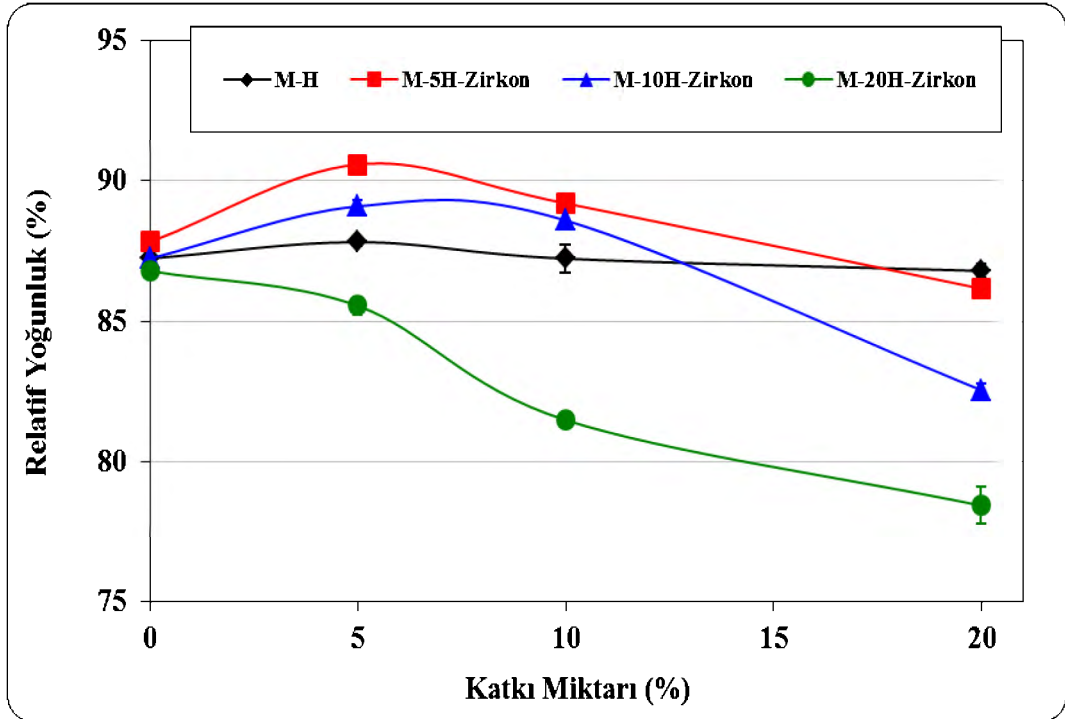
Şekil 3.142. M-%10H-%5S kompozisyonuna ait XRD sonucu (P: Periklas, H: Hersinit, S: Spinel, M: Magnesioferrit, Mo: Montisellit)

3.2.7. MgO-Hersinit-ZrSiO₄ refrakter malzemeler

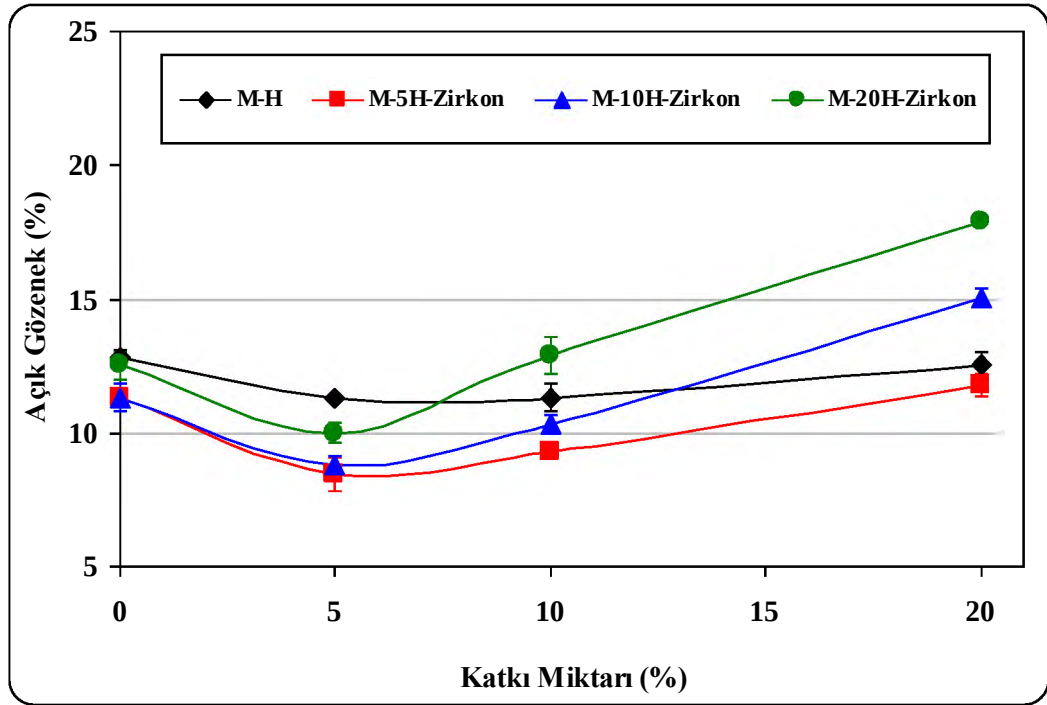
Fabrika ölçekli, MgO-Hersinit kompozit malzemeye değişen oranlarda ZrSiO₄ ilavesi sonucu üretilen ve mekanik testleri yapılmış olan tüm bu kompozit malzemelere ait yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek sonuçları aşağıda (Şekil 3.143-3.145) verilmiştir.



Şekil 3.143. MgO-hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



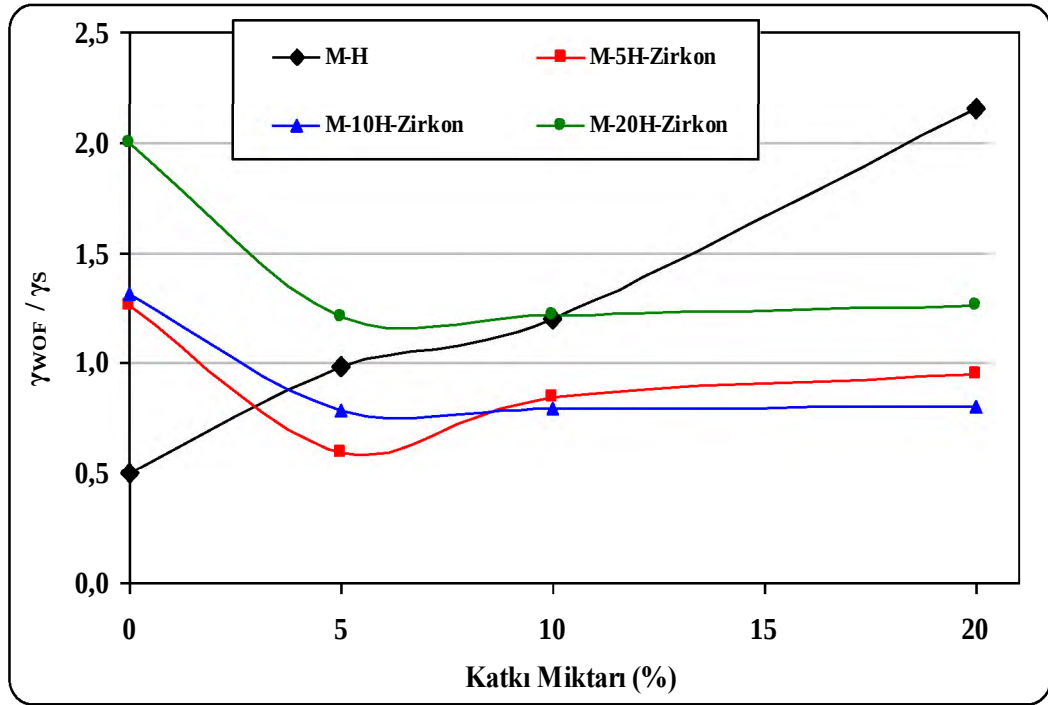
Şekil 3.144. MgO-hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.145. MgO-hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

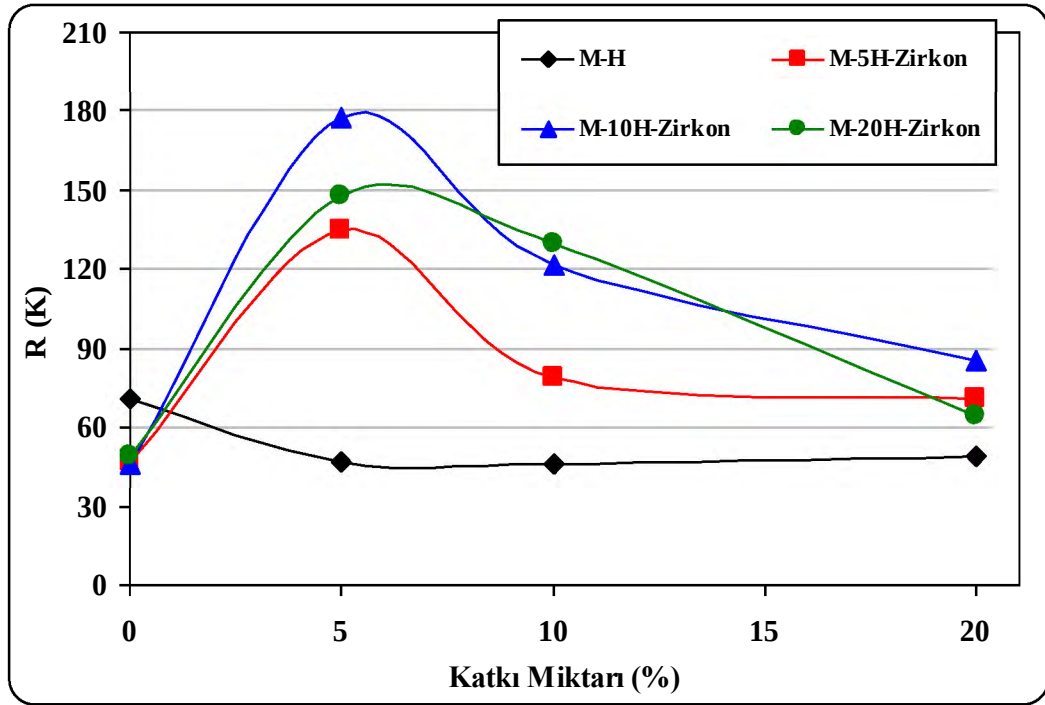
Üretilen MgO-Hersinit-Zirkon malzemelerde düşük katkı ilavelerinde açık gözenek değerleri azalma, yoğunluk değerlerinde artma gösterirken, katkı miktarı arttıkça açık gözenek miktarı artmakta, yoğunluk değeri azalmaktadır. En yüksek yoğunluk değerlerine M-%5H-%5ZrSiO₄ ve M-%5H-%10ZrSiO₄ malzemelerinde ulaşılmıştır (Şekil 3.143).

MgO-Hersinit-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerde, genel olarak γ_{WOF}/γ_s değerleri MgO-hersinit refrakterlerden daha düşük iken; M-%20H-%5ZrSiO₄ malzemelerin γ_{WOF}/γ_s değeri, MgO-%5hersinit refrakterin γ_{WOF}/γ_s değerinden yüksektir (Şekil 3.146).



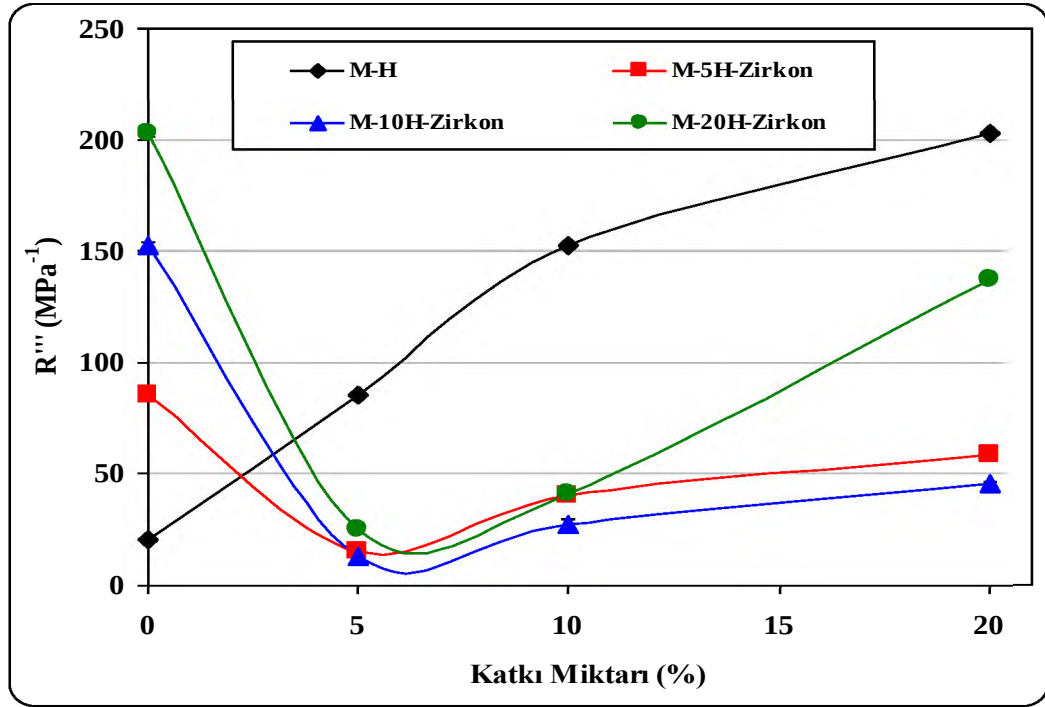
Şekil 3.146. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi değerleri

R parametresi değerleri sonuçları incelendiğinde (Şekil 3.147); M-H- $ZrSiO_4$ malzemelerin R parametresi değerleri genel olarak MgO-hersinit malzemelerden yüksektir. En yüksek R parametresi değerine M-%10H-%5- $ZrSiO_4$ malzemesinde ulaşılmış olup, M-%5H malzemesine göre ~3.7 kat iyileşme gözlenmiştir.

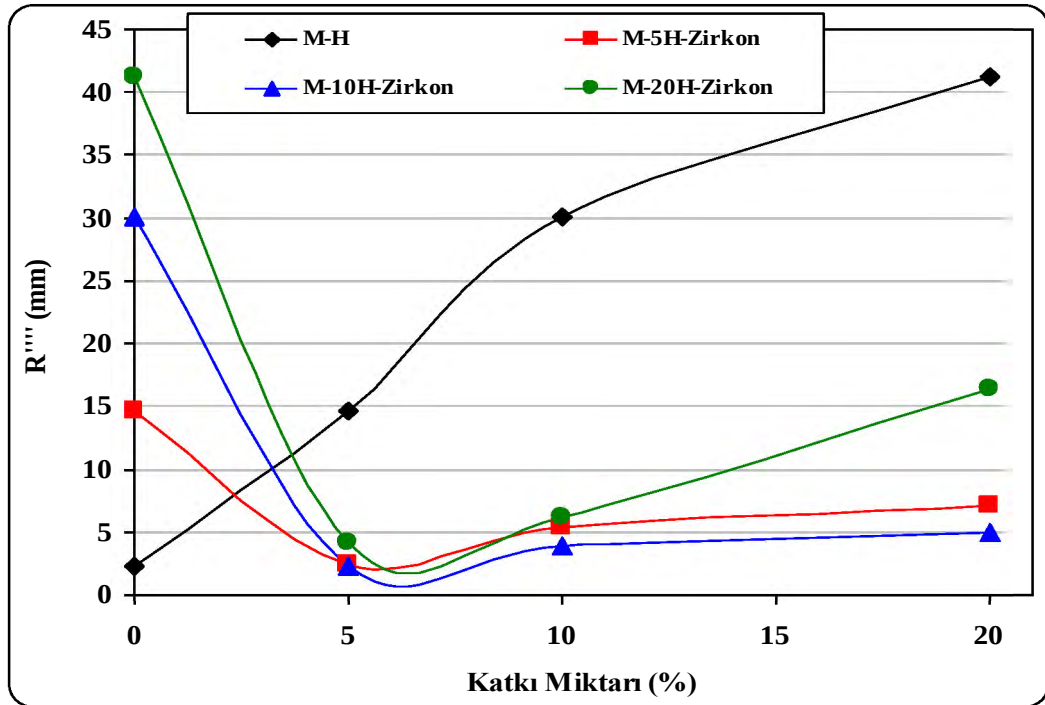


Şekil 3.147. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄ ilavesiyle değişen R parametresi değerleri

R''' ve R'''' parametreleri, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılırlar. Farklı oranlarda ZrSiO₄ içeren MgO-hersinit-ZrSiO₄ kompozit malzemelerin R''' ve R'''' ısı şok parametre değerleri MgO-hersinit malzemelerden genel olarak düşüktür. M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozisyonlarında en yüksek R''' ve R'''' ısı şok parametresi değerine M-%20H-(20ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit malzemede ulaşılmıştır (Şekil 3.148, 3.149).

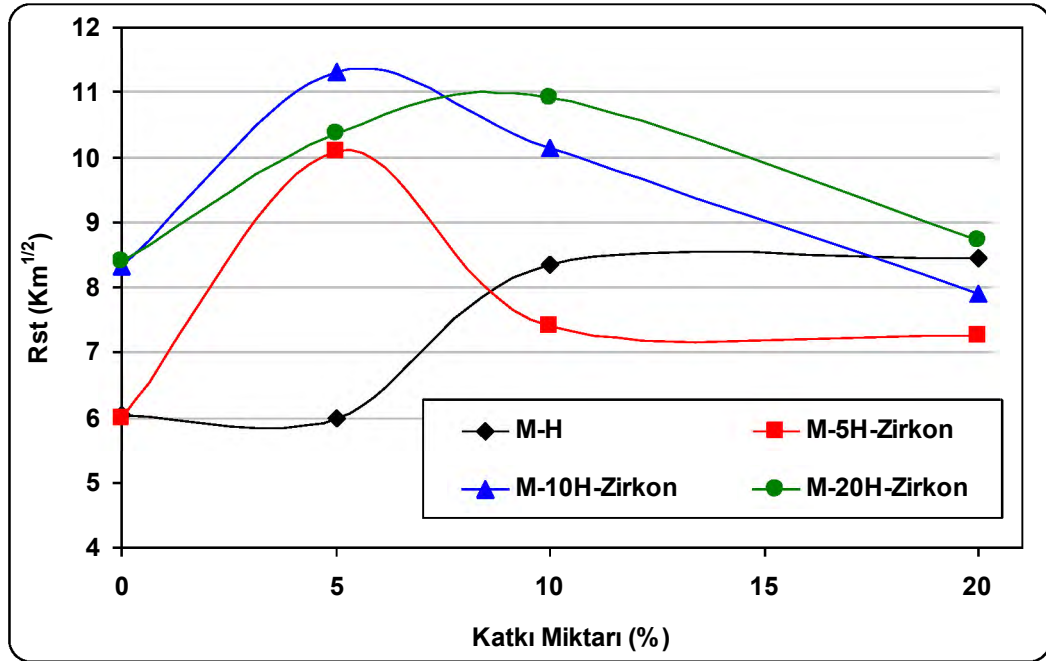


Şekil 3.148. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄ ilavesiyle değişen R''' değerleri



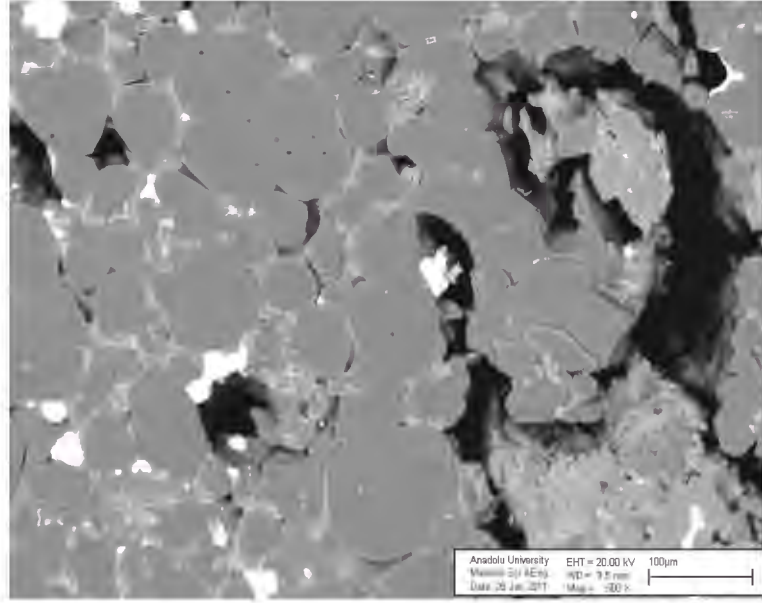
Şekil 3.149. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄ ilavesiyle değişen R'''' değerleri

R_{st} şiddetli ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. Hesaplanan R_{st} parametresi değerleri sonuçlarına göre (Şekil 3.150); M-H-ZrSiO₄ malzemelerin R_{st} parametresi değerleri düşük katkı ilavelerinde genel olarak M-H malzemelerden yüksek olmasına rağmen, artan katkı ilaveleri ile malzemelerin R_{st} değerleri azalmaktadır. En yüksek R_{st} ısı şok parametresi değerine M-%10H-%5ZrSiO₄ malzemesinde ulaşılmıştır.

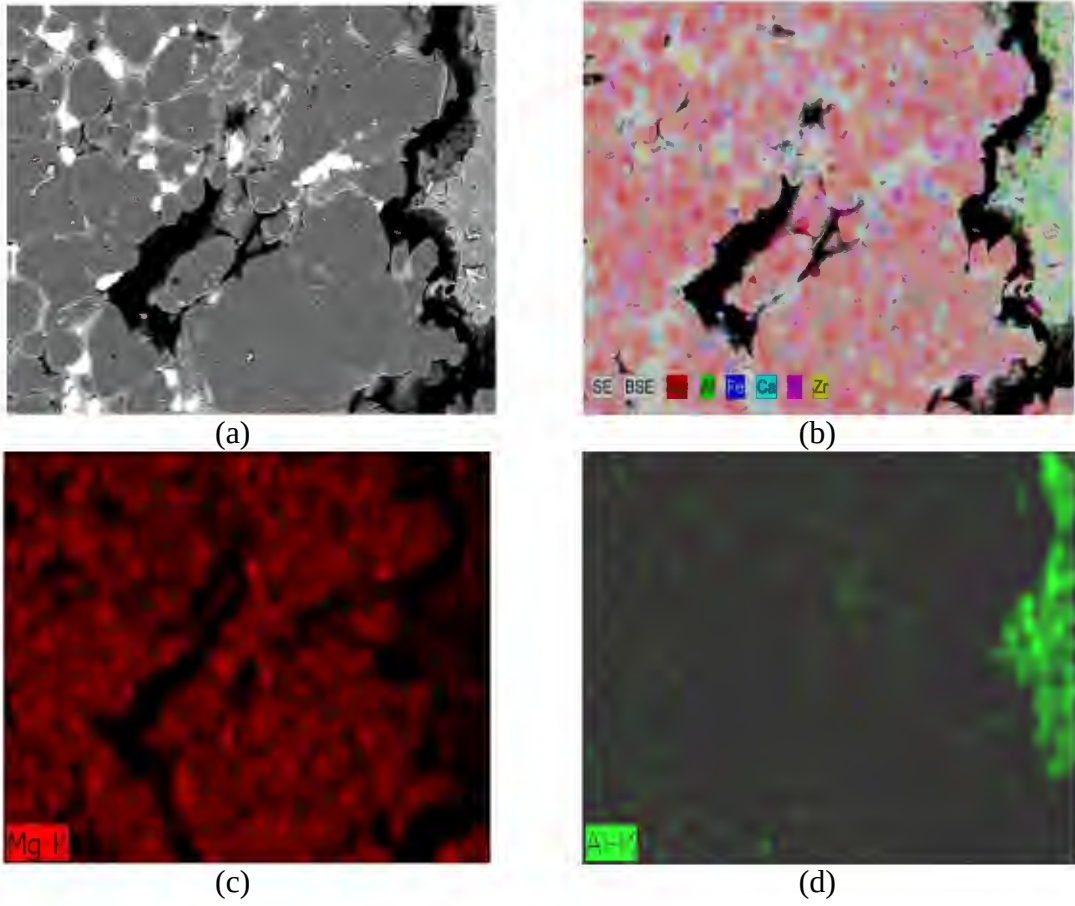


Şekil 3.150. MgO-Hersinit kompozit malzemeye farklı oranlarda ZrSiO₄ ilavesiyle değişen R_{st} değerleri

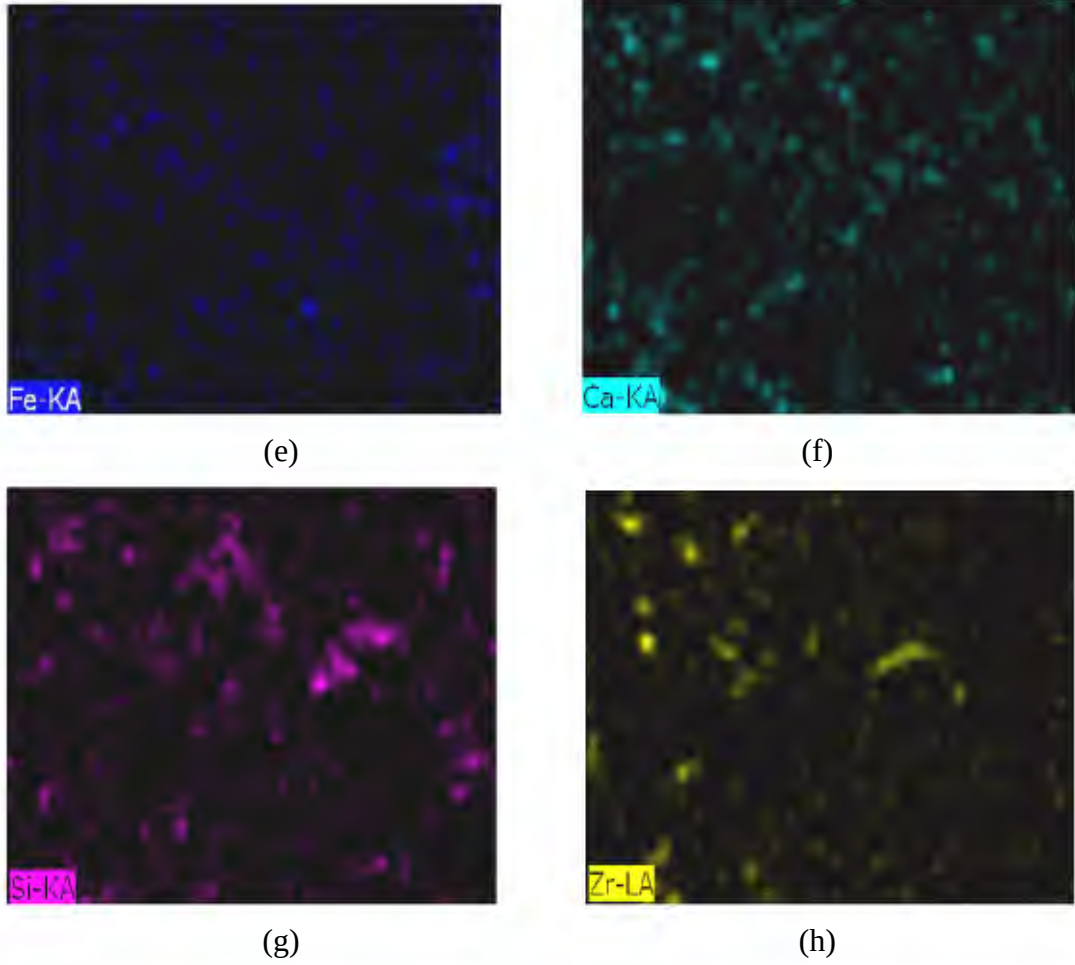
Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemeye ait mikroyapı görüntüsü ve mevcut elementlerin dağılımı sırasıyla Şekil 3.151 ve Şekil 3.152’de verilmiştir. Ortalama MgO kristal boyutu 66.47 μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.151. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüsü (500x)



Şekil 3.152. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı

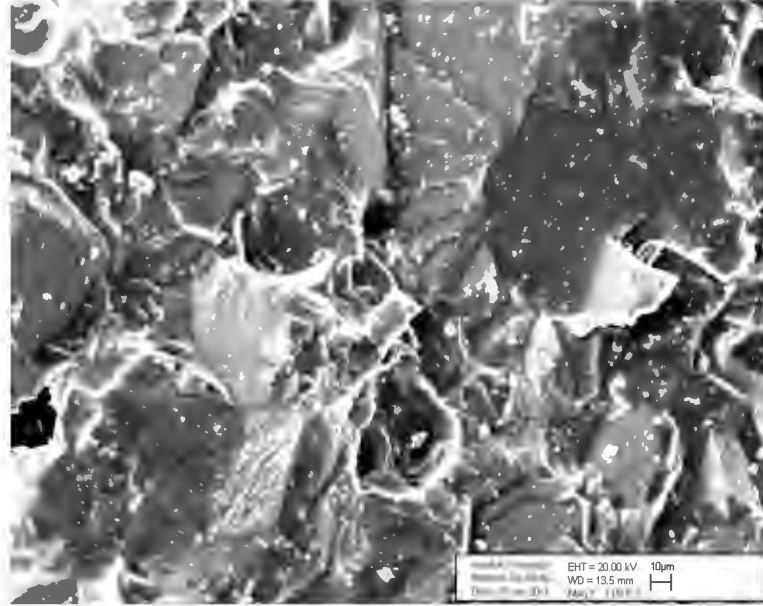


Şekil 3.152. (Devam) Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemelerin element dağılımı

MgO-%10hersinit-%5ZrSiO₄ kompozit malzemenin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde kullanılan bileşenlerin homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Genel olarak; zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan zirkonya tanecikleri genel olarak küçük MgO ve hersinit kristal taneleri arasında homojen bir dağılım gösterirken, büyük MgO ve hersinit tanelerinin çevresinde bulunmadığı görülmektedir, ve orta-iri boyutlu MgO kristal tanelerinin kendi aralarında sinterleşmeye uğradığı, zirkonyanın büyük MgO kristalleri arasında önemli ölçüde yayılmadığı gözlenmektedir. Ayrıca, hersinit taneleri ile MgO taneleri arasında büyük boşlukların olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.151, 3.152).

Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemeye ait kırık yüzey görüntüsü Şekil 3.153’de verilmiştir. ZrSiO₄ ilavesi ile

üretile malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre mikroyapıda tane-içi kırılmanın baskın olarak meydana geldiği görülmektedir.

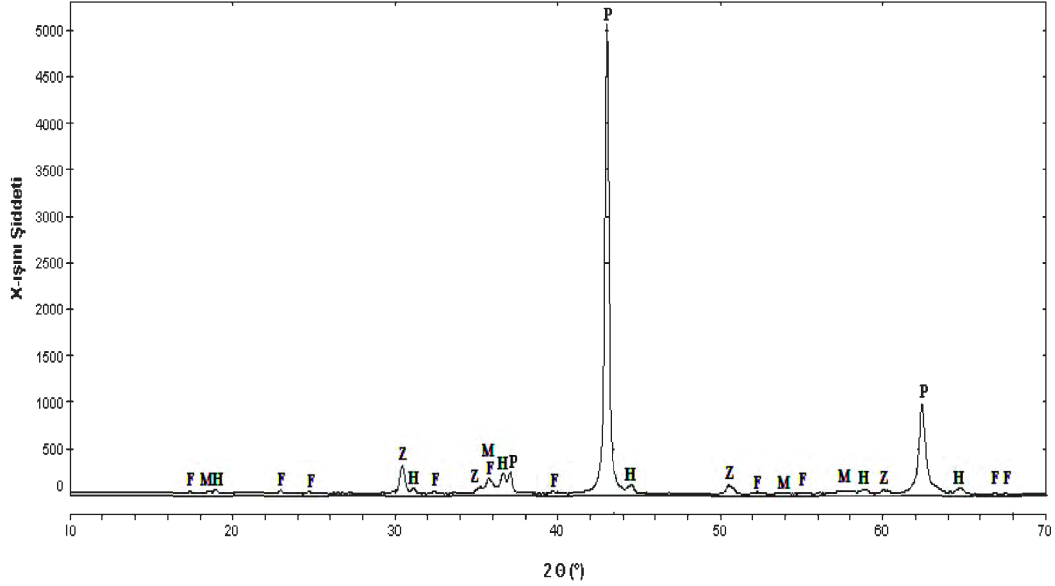


Şekil 3.153. Fabrika şartlarında MgO-%10hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntüsü (1000x)

Fabrika şartlarında ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen MgO-%10hersinit-%5zirkon kompozisyonuna ait X-ışınları difraksiyonu (XRD) sonuçları Şekil 3.154’de verilmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre MgO-hersinit-zirkon sisteminde periklas ve hersinit fazlarının yanında forsterit (2MgO.SiO₂), magnezyaferrit (MgFe₂O₄) ve kübik zirkonya fazları tespit edilmiştir.

Zirkonun (ZrSiO₄) i) SiO₂ ve ii) 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. Forsteritin oluşumu ve bu fazın yüksek ergime noktasına sahip olması malzemenin mekanik özelliklerinde iyileşmeye yol açacaktır. Zirkonun ayrışmasıyla ortaya çıkan zirkonya ise kübik formda olup, yapıda yarı-kararlı tetragonal zirkonyaya rastlanmamıştır. MgO, CaO, 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.



Şekil 3.154. MgO-%10hersinit-%5zirkon kompozisyonuna ait XRD sonuçları (F: Forsterit, M: Magnesioferrit, H: Hersinit, Z: Kübik ZrO₂, P: Periklas)

3.3. Isıl Şok Deneyleri Sonuçları

Fabrika ve laboratuvar ölçekli üretilen

- i) MgO,
- ii) MgO'e farklı oranlarda spinel ilavesiyle ve
- iii) MgO-spinel'e farklı katkıların değişik oranlarda ilavesiyle üretimi gerçekleştirilen refrakter malzemelerin;

Fabrika ölçekli üretilen

- i) Demirli-MgO,
- ii) Demirli-MgO'e farklı oranlarda hersinit ilavesiyle ve
- iii) MgO-hersinit'e farklı katkıların değişik oranlarda ilavesiyle üretimi gerçekleştirilen refrakter malzemelerin;

farklı sıcaklarda ısı şok testleri gerçekleştirilmiştir. Kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sonrası elde edilen mukavemet, mukavemet oranı* ve elastik modül değerleri, farklı ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikleri aşağıda verilmiştir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta (1000 °C’de) ısı şok testlerinin gerçekleştirildiği bu numunelerin kırılma yüzeyleri SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) ile incelenerek yapılan karakterizasyonlar ve analizleri de aşağıda sunularak irdelenmiştir.

Grafiklerde belirtilen rakamlar ise, farklı katkıların değişen oranlardaki miktarlarının ağırlıkça yüzdesini belirtmektedir.

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

3.3.1. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) refrakter malzemeler

Fabrika şartlarında üretilen MgO ve MgO’e farklı oranlarda spinel ilavesiyle üretimi gerçekleştirilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sonrası elde edilen mukavemet, ve elastik modül değerleri, farklı ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak tespit edilmiştir (Ek 1, 2).

Isı şok sıcaklığına bağlı olarak, MgO’in mukavemet değerlerinde önemli ölçüde (~5.5) kat azalma gözlenmesine rağmen, MgO-spinel refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalma MgO’e göre çok daha sınırlıdır

* Mukavemet oranı; ısı şok sonrası elde edilen mukavemet değerlerinin, ısı şok öncesi başlangıç değerlerine bölünmesiyle ifade edilmektedir.

(Ek 1). Isıl şok testi 1000 °C’de yapılan refrakter malzemeler incelendiğinde; MgO-%5Spinel, M-%10Spinel ve M-%20 spinel içerikli refrakter malzemelerin ısı şok direnci katkısız saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek mukavemet değerine sahip olup, yüksek ısı şok direnci göstermektedirler. MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısı genleşme katsayılarındaki (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 gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. MgO’in ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerindeki ani azalma; spinel takviye fazının olmamasından kaynaklanmakta olup: çatlak sapması, köprülenmesi, çatlakların bir ağ şeklinde birbirine bağlanamamasından dolayı, ısı şok sonrası MgO malzemede oluşan büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli derecede artması ile açıklanabilmektedir (Ek 1).

Başlangıç mukavemeti daha düşük olan MgO-spinel kompozit refrakterlerde; MgO’ten farklı olarak büyük miktarda azalma gözlenmemiştir. Bu durumun, önceden mevcut olan çatlaklar ile ısı şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO’e göre çok küçük ve sınırlı sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir ifade ile, ısı şok sonrası oluşan çatlakların spinel takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması, malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının artmasına yol açmış olup, belirtilen bu nedenlerden dolayı ve ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel malzemelerde çok kısa mesafede ilerlemesinden dolayı, ısı şoka maruz kalan MgO-spinel kompozit refrakterlerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Ek 1).

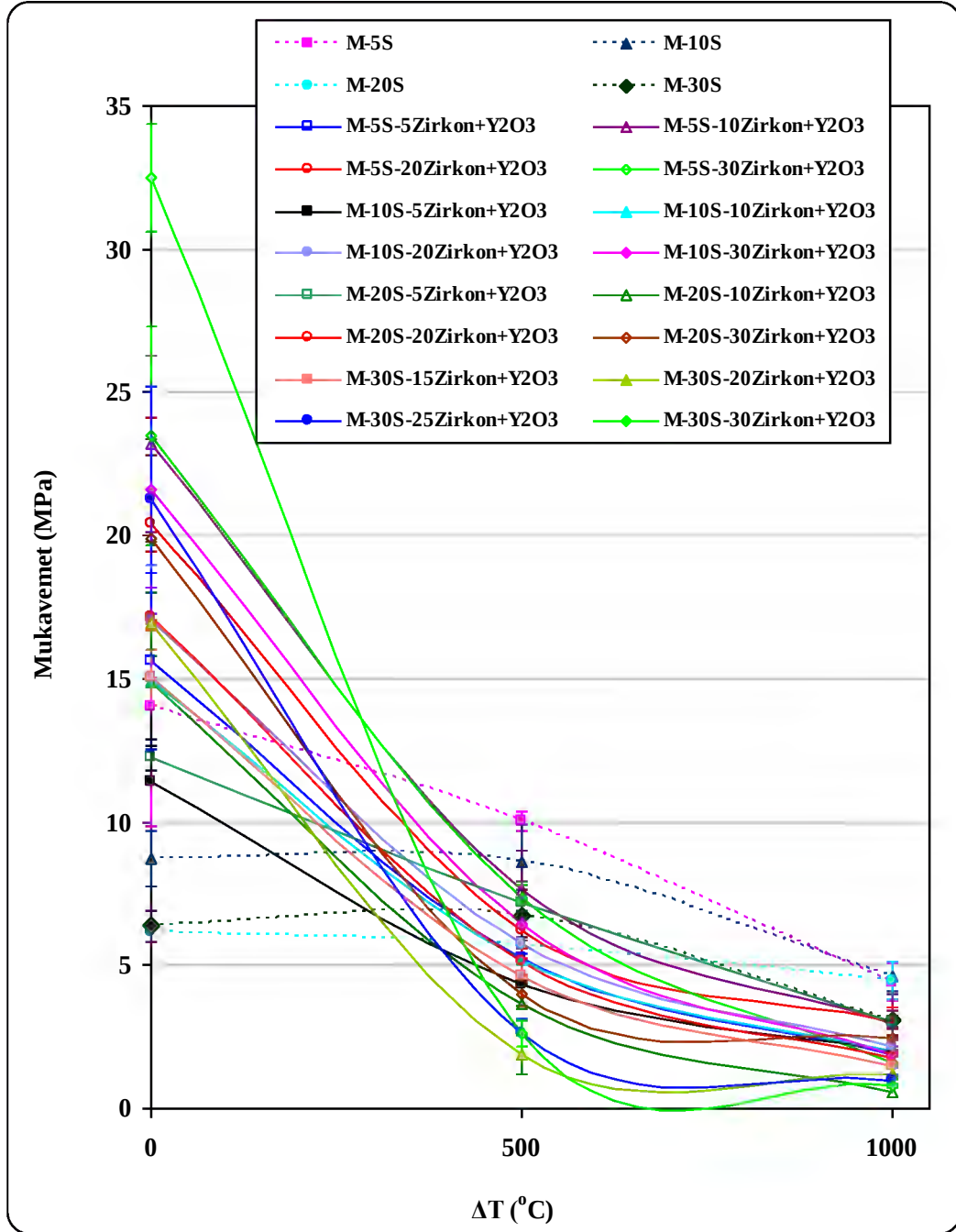
Elastik modül değerleri, MgO ve MgO-spinel kompozit malzemelerde artan ısı şok sıcaklıkları ile azalma göstermiştir. Bu azalma, büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli ölçüde artması ve birbirine bağlanmasından dolayı, saf MgO malzemede ve %5 spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemede belirgin bir şekildedir. Fakat, diğer MgO-spinel kompozit

refrakter malzemelerde ısı şoklarının neden olduğu çatlakların ilerlemesi çok küçük seviyede kaldığından dolayı, elastik modül değerlerinde daha kararlı ve daha yavaş bir azalma gözlenmiştir (Ek 2).

MgO'e ilave edilen spinel miktarının artmasıyla ısı şok sonrası oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak tane sınırları etrafında ilerlemesi gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanın artmasına ve dolayısıyla da yüksek iş enerjisi değerlerinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu nedenle de kompozit malzemelerin elastik modül değerlerinde, MgO gibi ani bir düşüş değil, uygulanan yüke bağlı olarak çatlakların ilerlemesiyle eğrilerin gerilme değerlerinde çok daha yavaş bir azalma ve deformasyonun önemli derecede artmasıyla daha kararlı çatlak ilerlemesi görülmüş olup, yüksek ısı şok direnci değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır (Ek 2).

Fabrika şartlarında, MgO-Spinel kompozit malzemeye değişen oranlarda $ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$ ilavesi sonucu üretilen kompozit refrakter malzemelerin, artan ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000 °C ısı şok sıcaklıklarında M-S-($ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$) malzemelerin mekanik değerleri geniş bir aralıkta olup genel olarak saf MgO malzemedan ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerden daha düşük veya yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.155-3.157). M-%20S-%5($ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$) malzemesinin 1000 °C'de ısı şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet değeri M-S-($ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$) malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet değerine sahip olup, M-S malzemelere oldukça yakındır. MgO-spinel-($ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$) kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve zirkonun ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{MgO} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Spinel} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Zirkon} = 4,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isı şok sonrası oluşan çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel-($ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$) malzemelerde kısa mesafede ilerlemesinden

dolayı ısıl şoka maruz kalan MgO -%20spinel-%5(ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.155, 3.156).



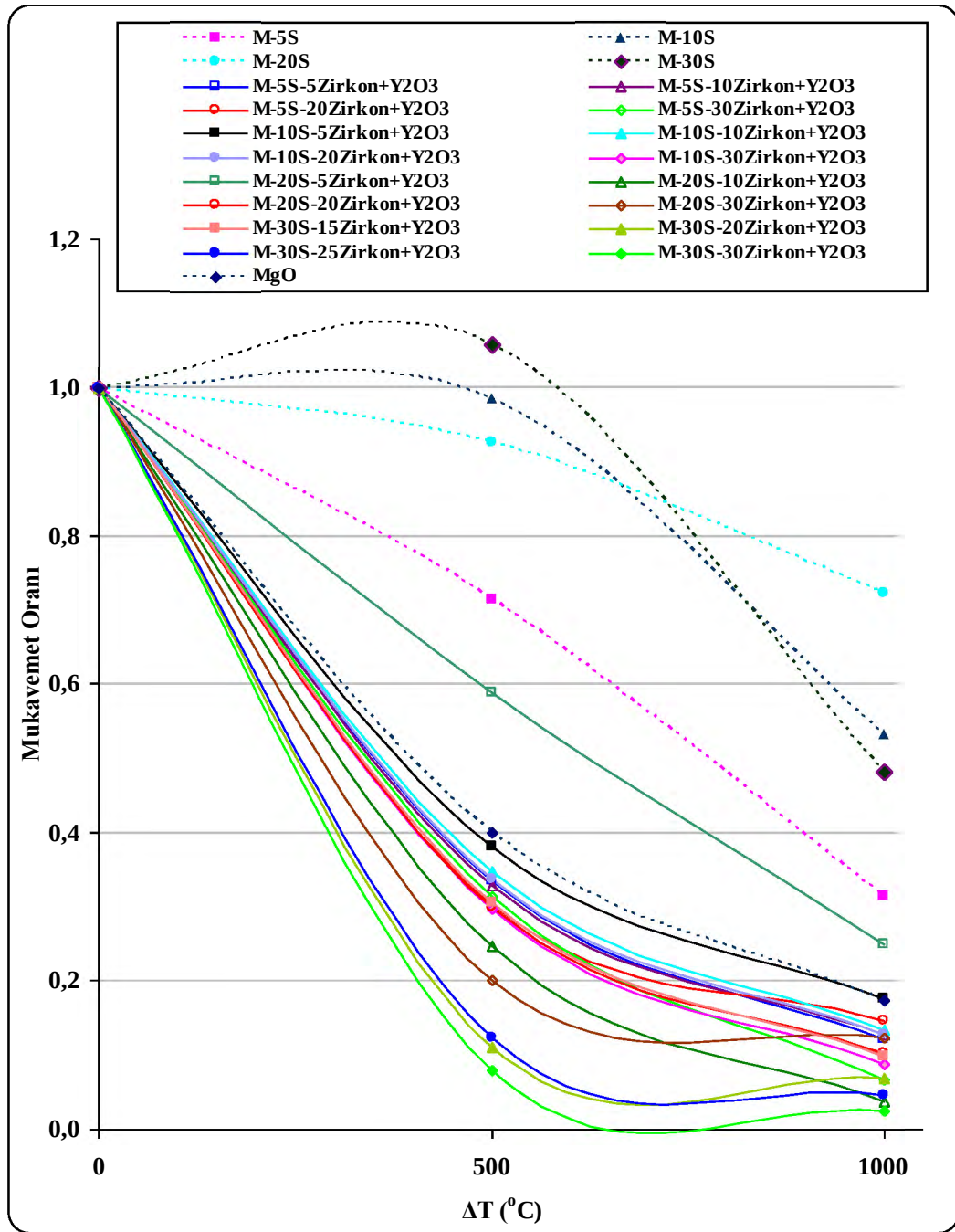
Şekil 3.155. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3mol Y_2O_3 içeren MgO -Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri

500 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda $\text{ZrSiO}_4 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%5S-%10($\text{ZrSiO}_4 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$), 1000 °C’de ise en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme olarak M-%20S-%5($\text{ZrSiO}_4 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$) malzemesi belirlenmiştir.

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

Şekil 3.156’da görüldüğü gibi; MgO ile MgO-spinel malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde; 500 °C’de ısı şok testi yapılan saf MgO malzemede ve %5 spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemede korunan mukavemet oranı değerleri sırası ile %50 ve %70 iken; %10, %20 ve %30 spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde hiç bir mukavemet kaybı gözlenmemiştir.

1000 °C’de ısı şok testi yapılan saf MgO malzemenin ve %5 spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemenin korunan mukavemet oranı değerleri sırası ile yaklaşık %20 ve %30 olarak tespit edilmiştir. Diğer MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler ise 1000 °C’de gerçekleştirilen ısı şok testi sıcaklığında mukavemet değerlerinin %50’sinden fazlasını muhafaza edebilmiş olup, MgO-%20Spinel refrakter malzemede muhafaza edilen mukavemet oranı en yüksek (~%72) seviyeye ulaşmıştır. Isı şok testleri sonucunda; MgO’e ilave edilen spinel miktarının %30’dan daha büyük olmasının ısı şok direnci açısından hiç bir avantaj sağlamayacağı tespit edilmiştir (Şekil 3.156).

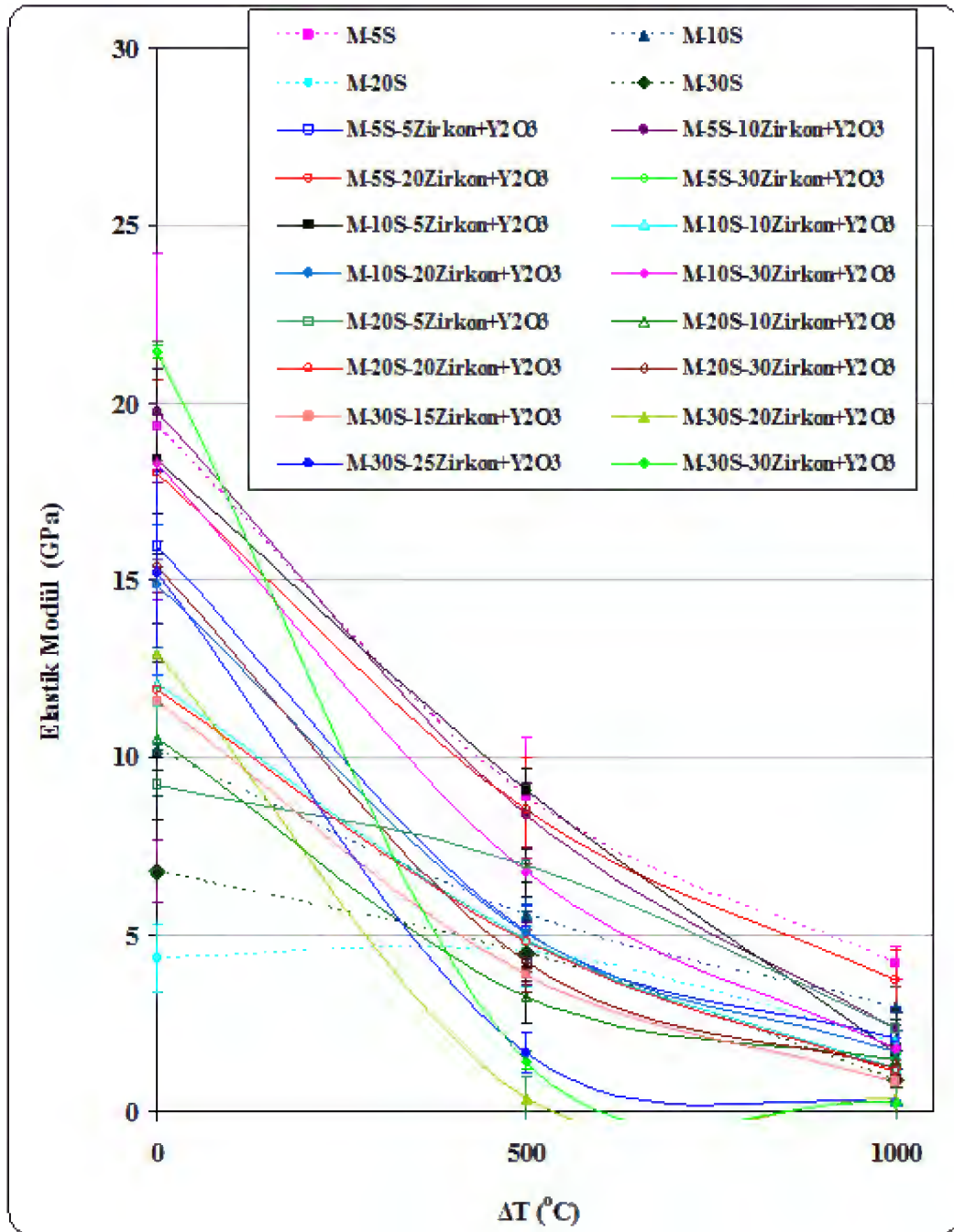


Şekil 3.156. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3molY₂O₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri

Farklı oranlarda Zirkon+%3molY₂O₃ içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 3.156); 500 °C’de tüm malzemelerin saf MgO ve MgO-spinel malzemelere göre daha fazla

mukavemet kaybına sahip oldukları; 1000 °C’de tüm M-S-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemelerin ise saf MgO malzemelere yakın oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri, MgO-spinel malzemelerin ise en fazla mukavemet değerini muhafaza eden malzemeler oldukları belirlenmiştir. 1000 °C’de en yüksek mukavemet oranı M-%20S-%5(Zirkon+%3molY₂O₃) malzemesinde yaklaşık %25 olarak belirlenmiştir.

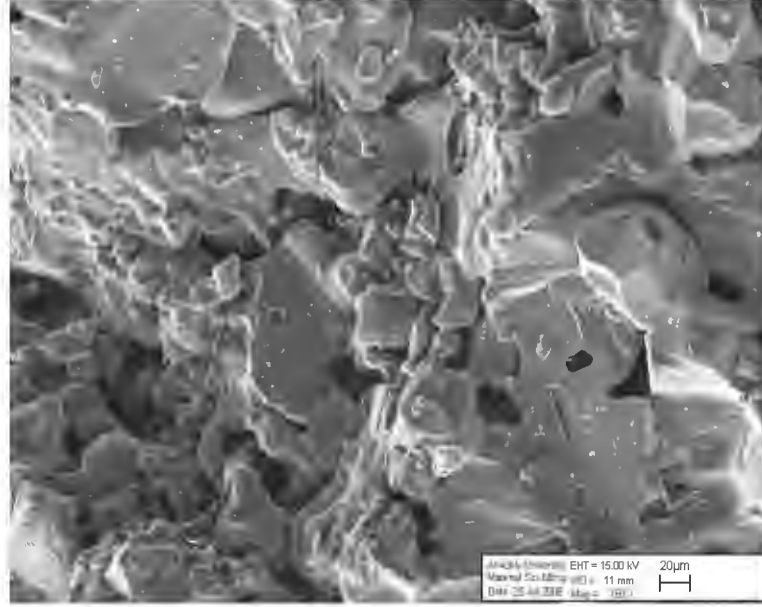
MgO-Spinel-(Zirkon+%3molY₂O₃) malzemelerinde elastik modül değerleri geniş bir dağılım göstermekte olup, M-S malzemelerin arasında yer almaktadır. 500 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrSiO₄+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%5S-%30(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) olarak belirlenirken, 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5S-%20(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) en yüksek elastik modülüne sahip malzeme olarak belirlenmiştir (Şekil 3.157).



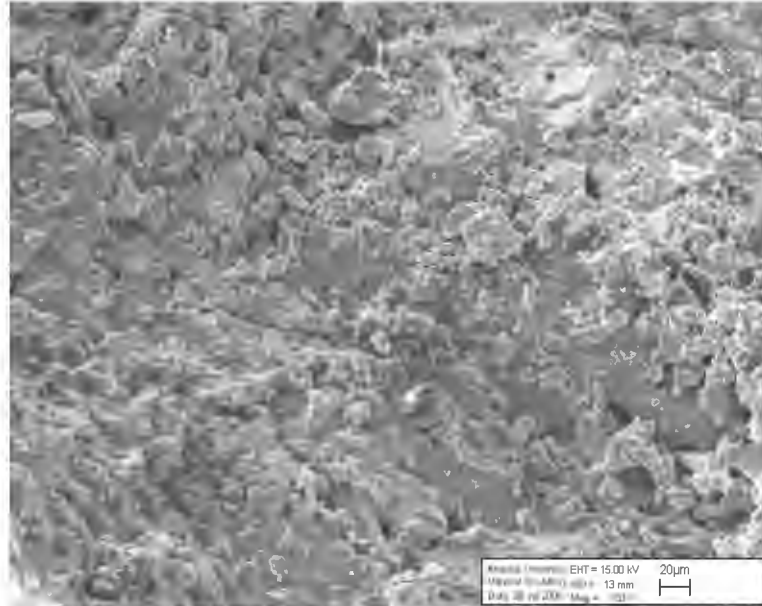
Şekil 3.157. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Zirkon+%3molY₂O₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri

MgO ile MgO-%10spinel kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerlerindeki ısıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için,

yüksek sıcaklıkta (1000 °C’de) ısıl şok testlerinin gerçekleştirildiği numunelerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 3.158, 3.159).



Şekil 3.158. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000°C’de ısıl şok testi yapılan MgO refrakter malzemenin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü



Şekil 3.159. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan MgO-%10Spinel refrakter malzemenin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü

Spinel içermeyen MgO refrakter malzemede tane-içi kırılmanın baskın olduğu görülmektedir (Şekil 3.158). Yüksek ısı genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000 °C'den ısı şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin ~%85'ini kaybederek, mukavemet değerlerinde artan ısı şok sıcaklığı ile ani düşüş göstererek kırılmaya uğramaktadır. Isıl şoka bağlı olarak malzeme içinde oluşan gerilimler herhangi bir engelle karşılaşmadan tane-içi kırılmaya neden olmaktadır.

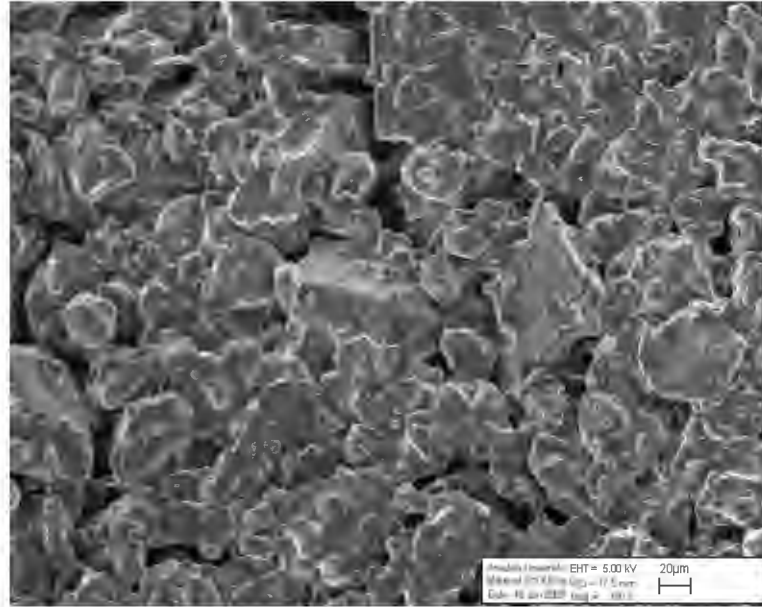
MgO-spinel malzemelerde ise, spinel ilavesi ile kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 3.159). Malzemelerin üretilmesi sırasında MgO ile spinelin ısı genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle mikroçatlaklar oluşmaktadır. Isıl şok sırasında oluşan mikroçatlaklar küçülen MgO kristal taneleri arasında ilerleyerek taneler-arası kırılmaya yol açmaktadır.

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

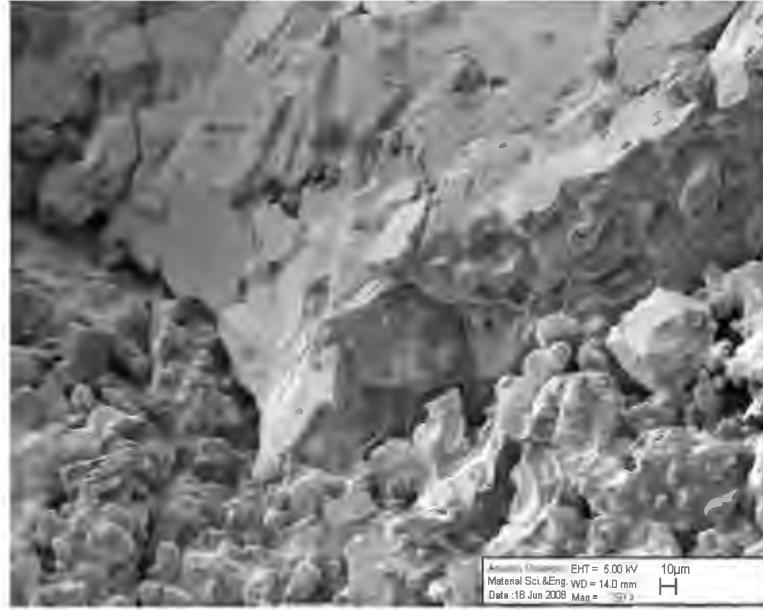
Isıl şok testleri sonuçları, γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı stres/şok parametreleri değerleri ile aşağıda karşılaştırılmıştır: i) boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verileri, ii) kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, iii) malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısı streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan R'''' parametresi verileri ile iv) şiddetli ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkı olarak tanımlanan ve ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi, ısı şok testleri verilerini genel olarak doğrulamaktadır. MgO-spinel

kompozit refrakter malzemelerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri, saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, artan spinel ilavesi ile yüksek değerlere ulaşmış olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. R ve R_{st} değerleri ısı şok testi sonuçlarıyla tam olarak aynı sonuçları vermekte olup, $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranları ile R''' ve R'''' parametreleri sonuçları da ısı şok verileriyle yaklaşık olarak benzer eğilim göstermektedir. $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranı ve R, R''' , R'''' ve R_{st} parametreleri, MgO ile MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir. Isı şok testleri sonuçları, MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin MgO'e göre daha yüksek ısı şok direncine sahip olduğunu doğrulamıştır/göstermiştir.

Mukavemet ve elastik modül değerlerinde ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%20S-%5(ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemenin ısı şok öncesi ve 1000 °C'de ısı şok sonrası elde edilen kırılma yüzeylerinin görüntüleri incelenmiştir (Şekil 3.160).



(a)



(b)

Şekil 3.160. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan M-%20S-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemenin a) ısıl şok öncesi ve b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

Isıl şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın şekilde taneler-arası (intergranüler) kırılma ve az miktarda tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir (Şekil 3.160-a). Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.160-b). Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, ısıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.

Zirkonun; ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂’in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit (2MgO.SiO₂) 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 veya sapma gösterdiği gözlenmektedir. Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde taneler-arası kırılmanın yanında tane-içi kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla

taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması, MgO-spinel-(ZrSiO₄+%3Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin mekanik özellikleri ile ısı şok davranışlarını etkileyen ve ısı şok direncini yapılan katkı ilavesiyle yukarıda belirtilen kompozisyonlar için arttıran önemli parametreler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca; MgO-spinele ZrSiO₄+%3molY₂O₃ katkı ilavesiyle oluşan mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerindeki artış belirtilen kompozisyonlar için yüksek ısı şok değerleriyle de bütünleşmektedir.

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verileri, kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısı streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan R'''' parametresi verileri ile ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkı olarak tanımlanan ve ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi ısı şok testleri verilerini doğrulamaktadır. MgO-spinel-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri; saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. γ_{WOF}/γ_S oranları ile R ve R_{st} parametreleri sonuçları değerleri, ısı şok testi sonuçlarıyla tam olarak aynı sonuçları vermekte olup, R''' ve R'''' sonuçları da ısı şok verileriyle yaklaşık olarak benzer eğilim göstermiş olup, M-%20S-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemesinin MgO-%5Spinel malzemesinden daha yüksek ısı stres/şok parametreleri değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. γ_{WOF}/γ_S oranı ve R, R''', R'''' ve R_{st} parametreleri, MgO-spinel-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit refrakter

malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

3.3.2. Laboratuvar ölçekli üretilen $\text{MgO-Spinel-(ZrSiO}_4\text{+%3molY}_2\text{O}_3\text{)}$ refrakter malzemeler

Laboratuvar ölçekli üretilen MgO ve MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerleri, ısı şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir (Ek 3, 4).

Isı şok sıcaklığına bağlı olarak, MgO'in mukavemet değerlerinde önemli ölçüde (~%88) azalma gözlenmesine rağmen, MgO-spinel refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalma MgO'e göre çok daha sınırlıdır. Isı şok testi 1000°C 'de yapılan refrakter malzemeler incelendiğinde; MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direnci katkısız saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek mukavemet değerine sahip olup, yüksek ısı şok direnci göstermektedirler. Başlangıç mukavemeti daha düşük olan MgO-spinel kompozit refrakterlerde; MgO'ten farklı olarak büyük miktarda azalma gözlenmemiştir (Ek 3).

Elastik modül değerleri MgO ve MgO-spinel kompozit malzemelerde artan ısı şok sıcaklıkları ile azalma göstermiştir (Ek 4). Bu azalma, büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli ölçüde artması ve birbirine bağlanmasından dolayı, saf MgO malzemede belirgin bir şekildedir. Fakat, diğer MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde ısı şokların neden olduğu çatlakların ilerlemesi çok küçük seviyede kaldığından dolayı, elastik modül değerlerinde daha kararlı ve daha yavaş bir azalma gözlenmiştir (Ek 4).

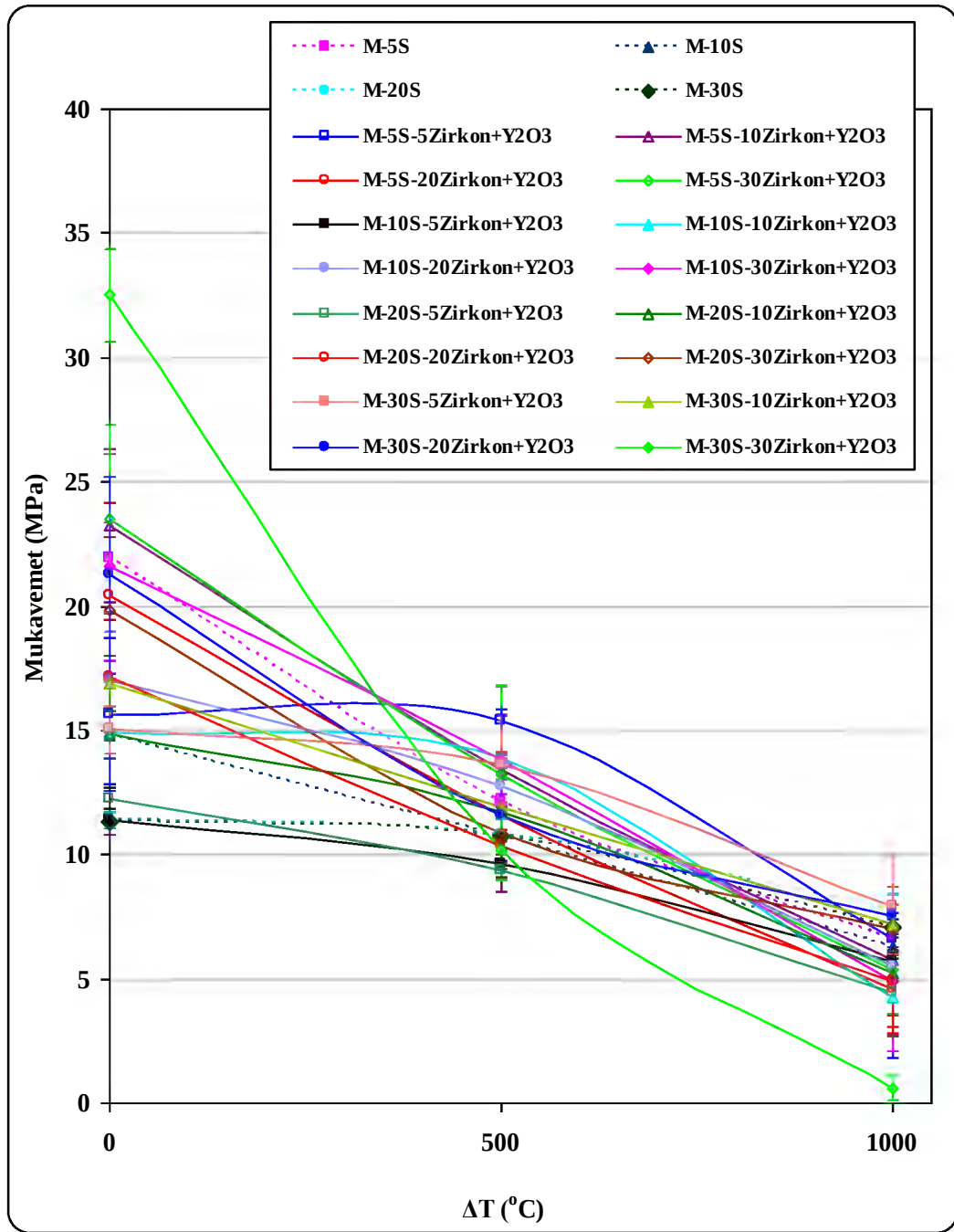
Laboratuvar ölçekli, MgO-Spinel kompozit malzemeye değişen oranlarda $\text{ZrSiO}_4\text{+%3molY}_2\text{O}_3$ ilavesi sonucu üretilen kompozit malzemeler 500°C ve 1000°C ve ısı şok sıcaklığında; MgO ve M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında, genel olarak birbirine yakın veya bazı kompozisyonlarda biraz daha yüksek mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Ek 3, 4; Şekil 3.161).

MgO-spinel-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve zirkonun ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Spinel}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Zirkon}} = 4.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu mikroçatlaklar ile ısı şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO'ye göre çok küçük ve sınırlı sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Isıl şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemelerde çok kısa mesafede ilerlemesinden dolayı, ısı şoka maruz kalan MgO-%30spinel-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.161).

500 °C'de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrSiO₄+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%5S-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) olarak belirlenmiştir. Ancak MgO ile M-%30S-%30(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemelerinde, 500 °C'de ısı şok testleri yapıldığında ani bir mukavemet azalması tespit edilmiştir. 1000°C'de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrSiO₄+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerde mukavemet değerinde 500 °C'ye göre daha az azalma gözlenmiştir (M-%30S-%30(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) hariç).

Genel olarak M-S-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın MgO malzemeye göre daha yavaş ve kararlı olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.161).

1000 °C'de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrSiO₄+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%30S-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.161).



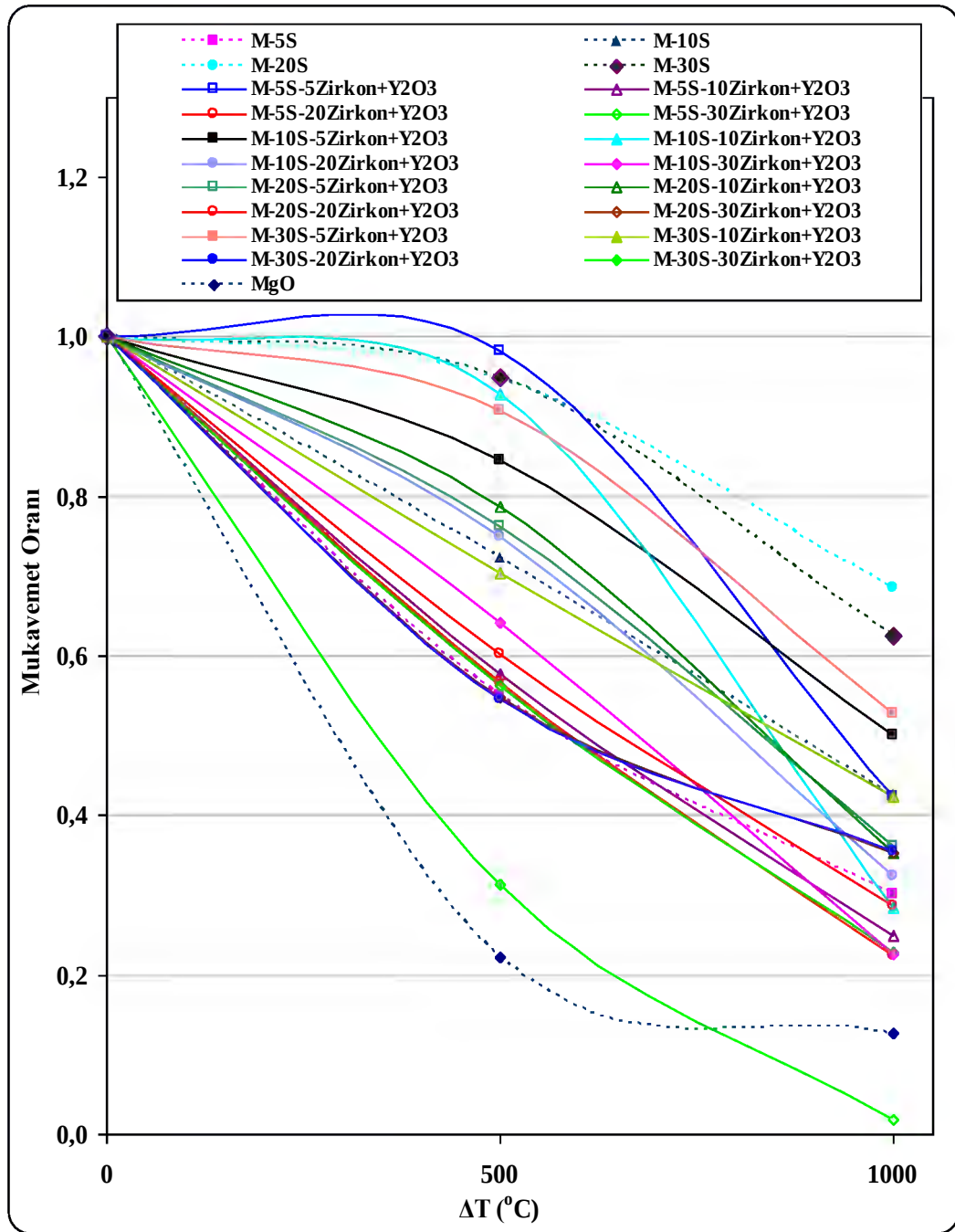
Şekil 3.161. Laboratuvar şartlarında üretilen farklı oranlarda Zirkon+%3molY₂O₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri

MgO ile MgO-spinel malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde; 500°C’de ısı şok testi yapılan saf MgO malzeme korunan mukavemet oranı değeri %20 iken; MgO-spinel kompozit malzemelerde korunan

mukavemet değerleri %55'in üzerinde olup, M-%20S ve M-%30S malzemelerinin mukavemet oranı değerleri maksimum seviyededir (Şekil 3.162).

1000 °C'de ısı şok testi yapılan saf MgO malzemenin korunan mukavemet oranı değeri yaklaşık %10 olarak tespit edilmiştir. MgO-spinel kompozit malzemeler ise 1000 °C ısı şok sıcaklığında mukavemet değerlerinin %30'undan daha fazlasını muhafaza etmektedir ve M-%20S malzemesinde muhafaza edilen mukavemet oranı maksimum (~%70) seviyeye ulaşmıştır. Isıl şok testleri sonucunda MgO'e ilave edilen spinel miktarının %30'dan daha büyük olmasının ısı şok direnci açısından hiç bir avantaj sağlamayacağı tespit edilmiştir.

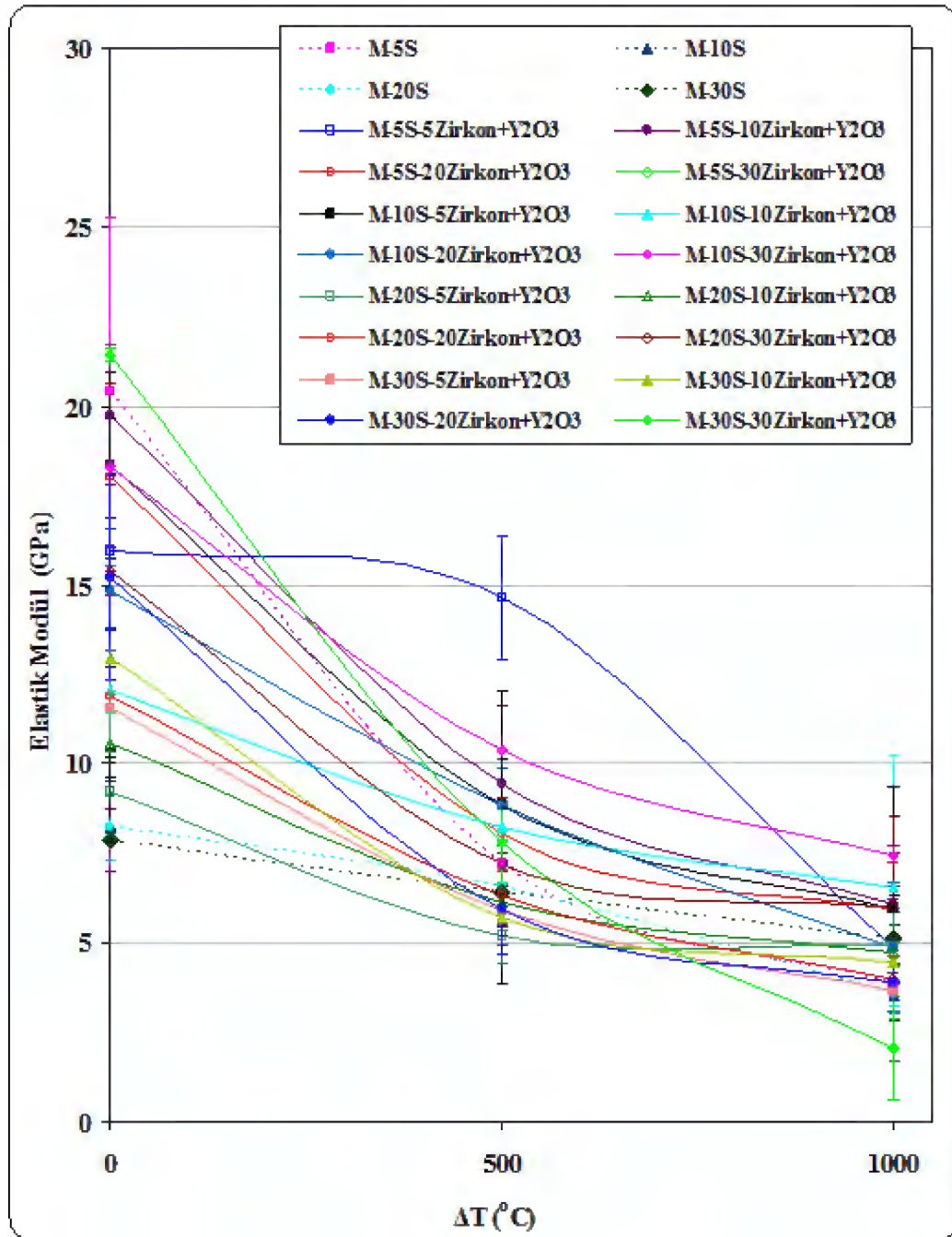
Farklı oranlarda Zirkon+%3molY₂O₃ içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 3.162); 500 °C'de ısı şok testi yapılan tüm malzemelerin (M-%30S-%30(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) hariç), saf MgO ve MgO-spinel malzemelere göre daha az mukavemet kaybına sahip oldukları; 1000 °C'de (M-%30S-%30(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemesi hariç) ısı şok testi yapılan tüm malzemelerin ise saf MgO malzemeye göre daha yüksek oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri belirlenmiştir.



Şekil 3.162. Laboratuvar şartlarında üretilen farklı oranlarda Zirkon+%3molY₂O₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri

Şekil 3.163'te görüldüğü gibi, 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrSiO₄+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme

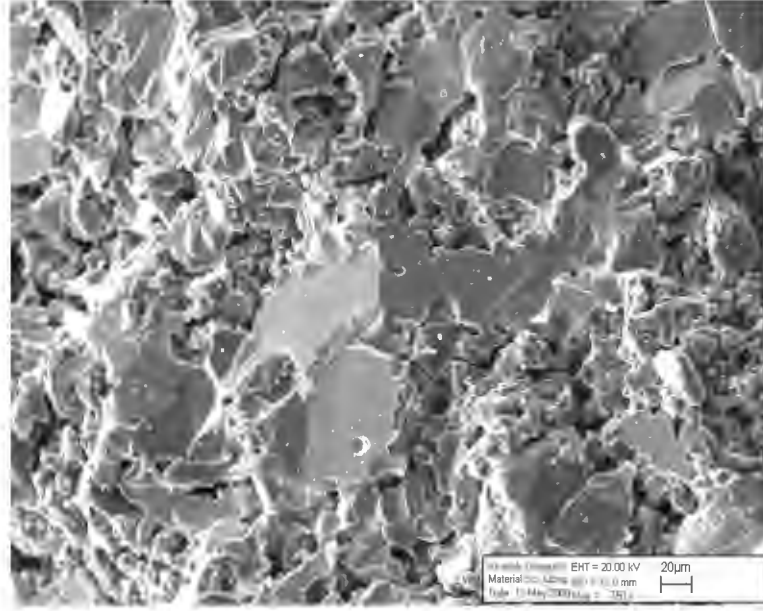
M-%5S-%5(ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3) olarak belirlenmiştir. 1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerde elastik modül değerinde 500 °C’ye göre daha az azalma gözlenmiştir. Genel olarak M-S-(ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3) malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerlerindeki azalmanın MgO malzemeye göre daha yavaş ve kararlı olduğunu söylemek mümkündür. 1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3 ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%10S-%30(ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3) malzeme olarak belirlenmiştir (Şekil 3.163).



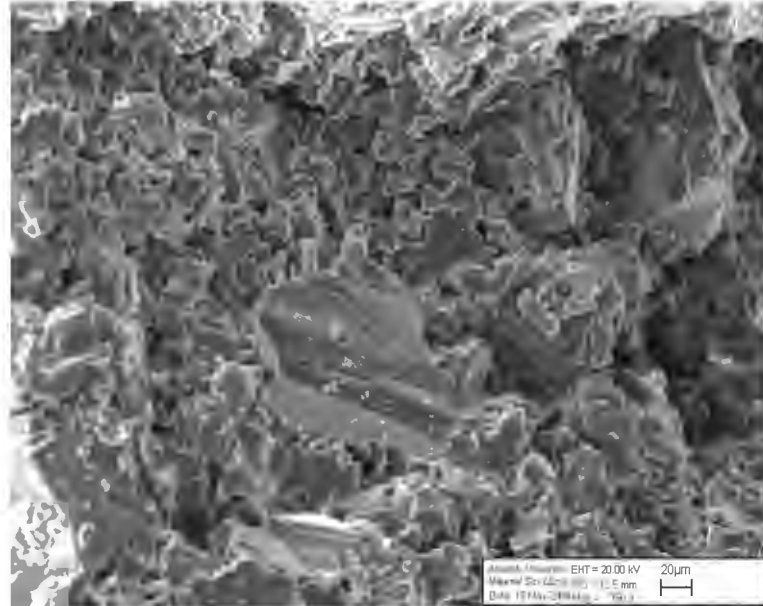
Şekil 3.163. Laboratuvar şartlarında üretilen farklı oranlarda Zirkon+%3molY₂O₃ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri

MgO ile %10 oranında spinel içeren MgO-%10spinel kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerlerindeki ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak

belirleyebilmek için, yüksek sıcaklıkta (1000°C 'de) ısıl şok testlerinin gerçekleştirildiği numunelerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 3.164, 3.165).



Şekil 3.164. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000°C 'de ısıl şok testi yapılan MgO refrakter malzemenin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü



Şekil 3.165. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000°C 'de ısıl şok testi yapılan MgO-%10spinel refrakter malzemenin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü

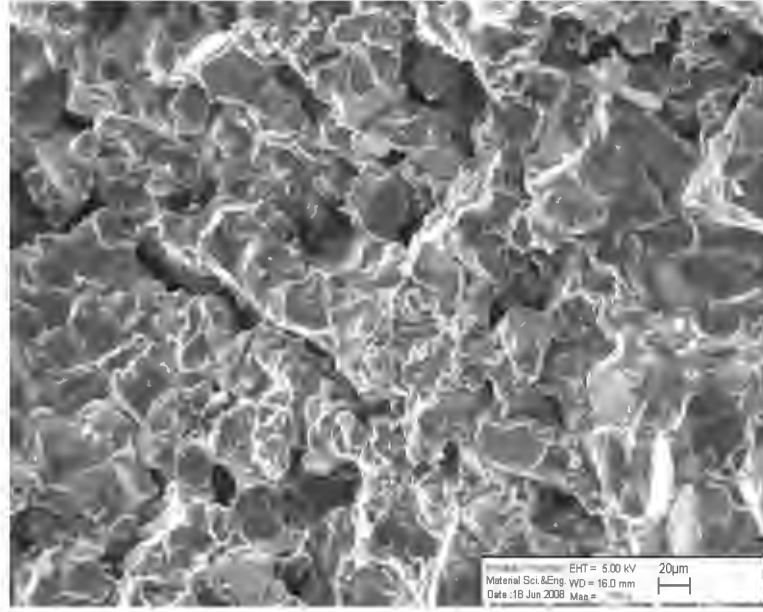
Spinel içermeyen MgO refrakter malzemede baskın kırılma tipinin tane-içi kırılma olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.164). Yüksek ısı genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000°C den ısı şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin %82'sini kaybederek, mukavemet değerlerinde artan ısı şok sıcaklığı ile ani düşüş göstererek kırılmaya uğramaktadır. Isıl şoka bağlı olarak malzeme içinde oluşan gerilimler herhangi bir engelle karşılaşmadan tane-içi kırılmaya neden olmaktadır.

MgO-Spinel malzemelerde ise, spinel ilavesiyle kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 3.165). Malzemelerin üretilmesi sırasında MgO ile spinelin ısı genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle mikroçatlaklar oluşmaktadır. Isıl şok esnasında oluşan mikroçatlaklar küçülen MgO kristal taneleri arasında ilerleyerek taneler-arası kırılmaya yol açmaktadır.

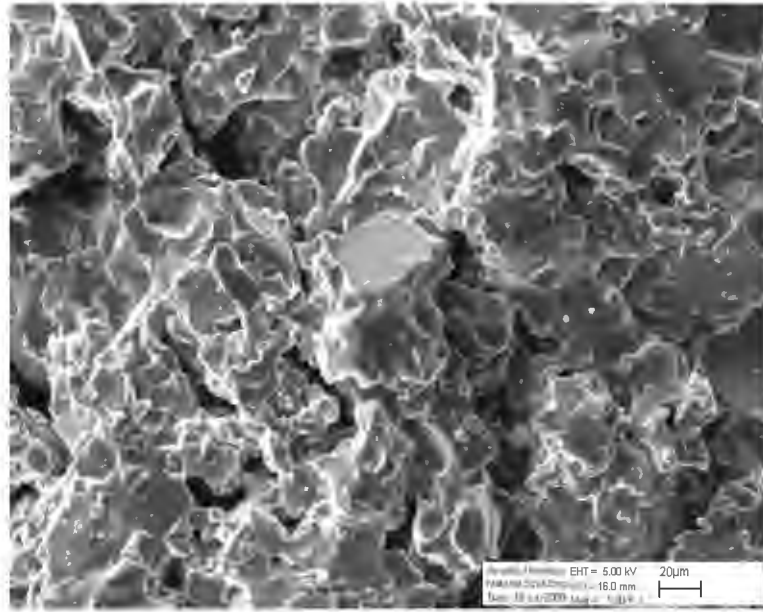
MgO'e spinel ilave edilmesiyle; tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alanın artmasına ve MgO ile karşılaştırıldığında MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde çok daha yüksek γ_{WOF} enerjisi değerlerine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

Genel olarak γ_{WOF}/γ_s oranları ve ısı stres/şok parametreleri (R , R'' , R''' , R_{st} parametreleri) ısı şok testleri verilerini doğrulamaktadır. MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin MgO'e göre daha yüksek ısı şok direncine sahip olduğu ısı şok testleri sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

M-S-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemelerde, ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen mukavemet ve elastik modül değerlerindeki değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%30S-%5(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit malzemenin ısı şok öncesi ve 1000 °C'de ısı şok sonrası kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 3.166).



(a)



(b)

Şekil 3.166. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan M-%30S-%5(ZrSiO_4 +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemenin a) ısıl şok öncesi ve b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

Isıl şok öncesi kırılma yüzeyinde çoğunlukla taneler-arası (intergranüler) kırılma tipi, azınlıkla da tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir (Şekil 3.166-a). Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin göreceli olarak daha geniş bir alanı kapladığı ve çok miktarda taneler-arası kırılmanın da mevcut olduğu

gözlenmiştir (Şekil 3.166-b). Taneler-arasından az miktardaki tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.

Zirkonun; ZrO_2 ve SiO_2 olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 'in 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 ve Zirkonun ayrışması sonucunda açığa çıkan kübik formdaki ZrO_2 'nin üzerine geldiğinde durduğu veya sapma gösterdiği gözlenmektedir. Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde taneler-arası kırılmanın yanında tane-içi kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması, MgO -spinel- $(ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3)$ kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir. Ayrıca, mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerinde artış belirtilen kompozisyonlar için yüksek ısı şok değerleriyle de bütünleşmektedir. MgO -spinele $ZrSiO_4 + \%3molY_2O_3$ katkı ilavesiyle oluşan kompozit malzemelerin ısı şok davranışlarını etkileyen ve ısı şok direncini yapılan katkı ilavesiyle yukarıda belirtilen kompozisyonlar için arttıran önemli parametreler olarak tespit edilmiştir.

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemedeki çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verileri, kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısı streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan R'''' parametresi verileri ile ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkı olarak

tanımlanan ve ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi ısı şok testleri verilerini doğrulamaktadır. M-%30S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) kompozit malzemesinin MgO-%5Spinel malzemesinden daha yüksek γ_{WOF}/γ_s oranına, R , R'' , R''' ve R_{st} değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. γ_{WOF}/γ_s oranı ile R , R'' , R''' ve R_{st} parametreleri, malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca ($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerinin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve iş enerjisi değerlerindeki artış, yüksek ısı şok değerleriyle bütünleşmektedir.

3.3.3. Fabrika ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) refrakter malzemeler

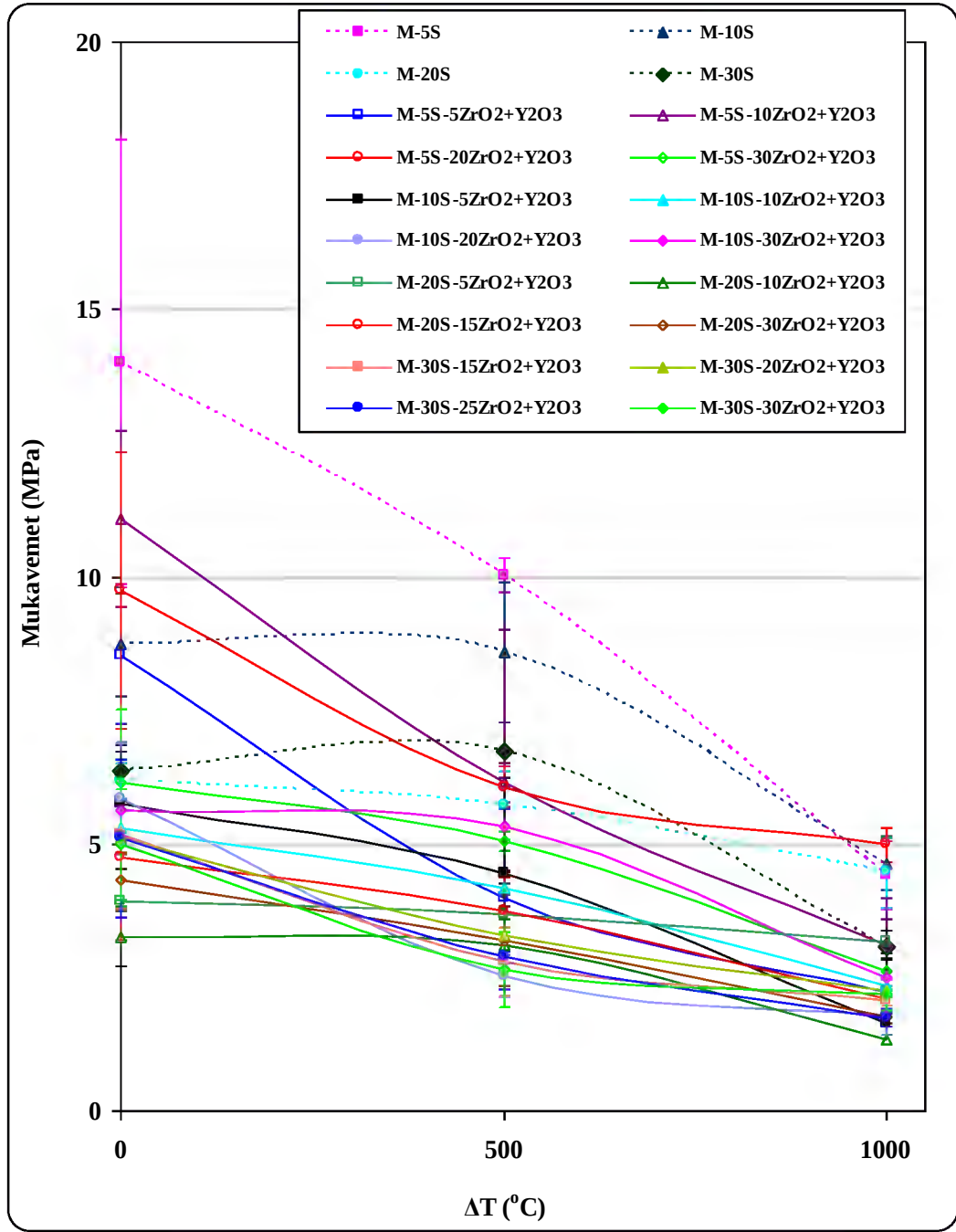
Fabrika şartlarında üretilen ve farklı oranlarda ZrO_2 +%3mol Y_2O_3 içeren M-S-(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, ısı şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikler aşağıda verilmiştir (Şekil 3.167-3.169).

Artan ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000°C ısı şok sıcaklıklarında M-S-(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) malzemelerinin çoğunluğunun genel olarak saf MgO malzemedan ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerden daha düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahip olduğu ve bazı kompozisyonların ise yakın değerlere sahip olduğu, mukavemet oranı değerlerinin ise M-S malzemelere yakın veya daha yüksek olduğu belirlenmiştir. M-%5S-%20(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) malzemesinin 1000°C'de ısı şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet değeri M-S-(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet değerine sahip olup, M-S malzemelere oldukça yakındır. MgO-spinel-(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve zirkonun ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{MgO} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Spinel} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{ZrO_2} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri

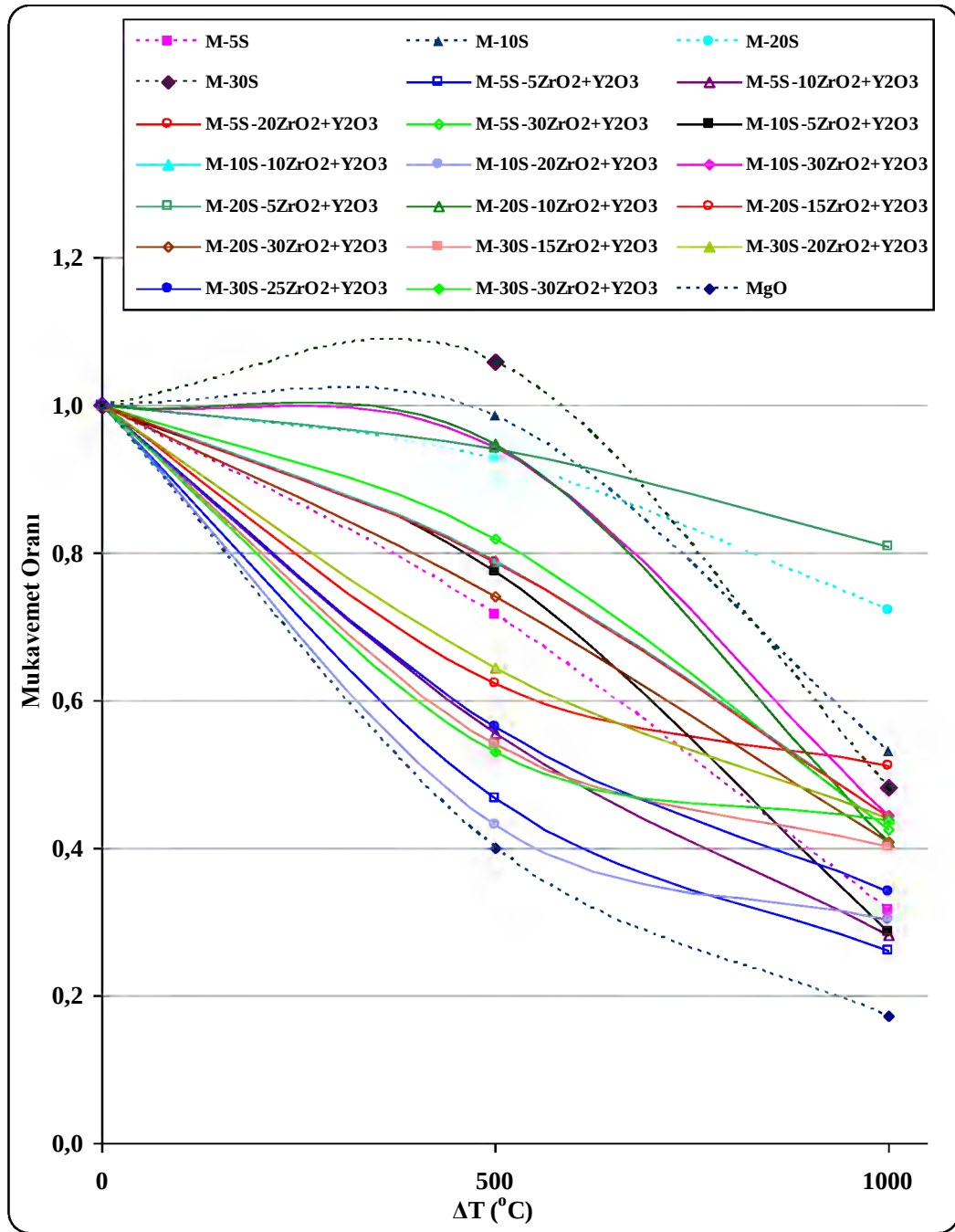
etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isıl şok sonrası oluşan çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı ve ısı şok sonrası oluşan çatlakların kısa mesafede ilerlemesinden dolayı, ısı şoka maruz kalan MgO-%5spinel-%20($ZrO_2 + \%3molY_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.167, 3.168).

500 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda $ZrO_2 + \%3molY_2O_3$ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%5S-%10($ZrO_2 + \%3molY_2O_3$), 1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda $ZrO_2 + \%3molY_2O_3$ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%5S-%20($ZrO_2 + \%3molY_2O_3$) olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.167).

Farklı oranlarda $ZrO_2 + \%3molY_2O_3$ içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 3.168); 500 °C’de ısı şok testi yapılan MgO, MgO-spinel, M-S-($ZrO_2 + \%3molY_2O_3$) malzemelerin çoğunluğunun yaklaşık %50’den daha fazla oranda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri tespit edilmiştir. 1000 °C’de ısı şok testi yapılan tüm M-S-($ZrO_2 + \%3molY_2O_3$) malzemelerin ise saf MgO malzemedan daha büyük oranlarda ve MgO-spinel malzemelere yakın oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri belirlenmiştir. 1000 °C’de en yüksek mukavemet oranı değerleri M-%20S-%5($ZrO_2 + \%3molY_2O_3$) malzemesinde ~%80, M-%5S-%20($ZrO_2 + \%3molY_2O_3$) malzemesinde ~%50 olarak belirlenmiştir.



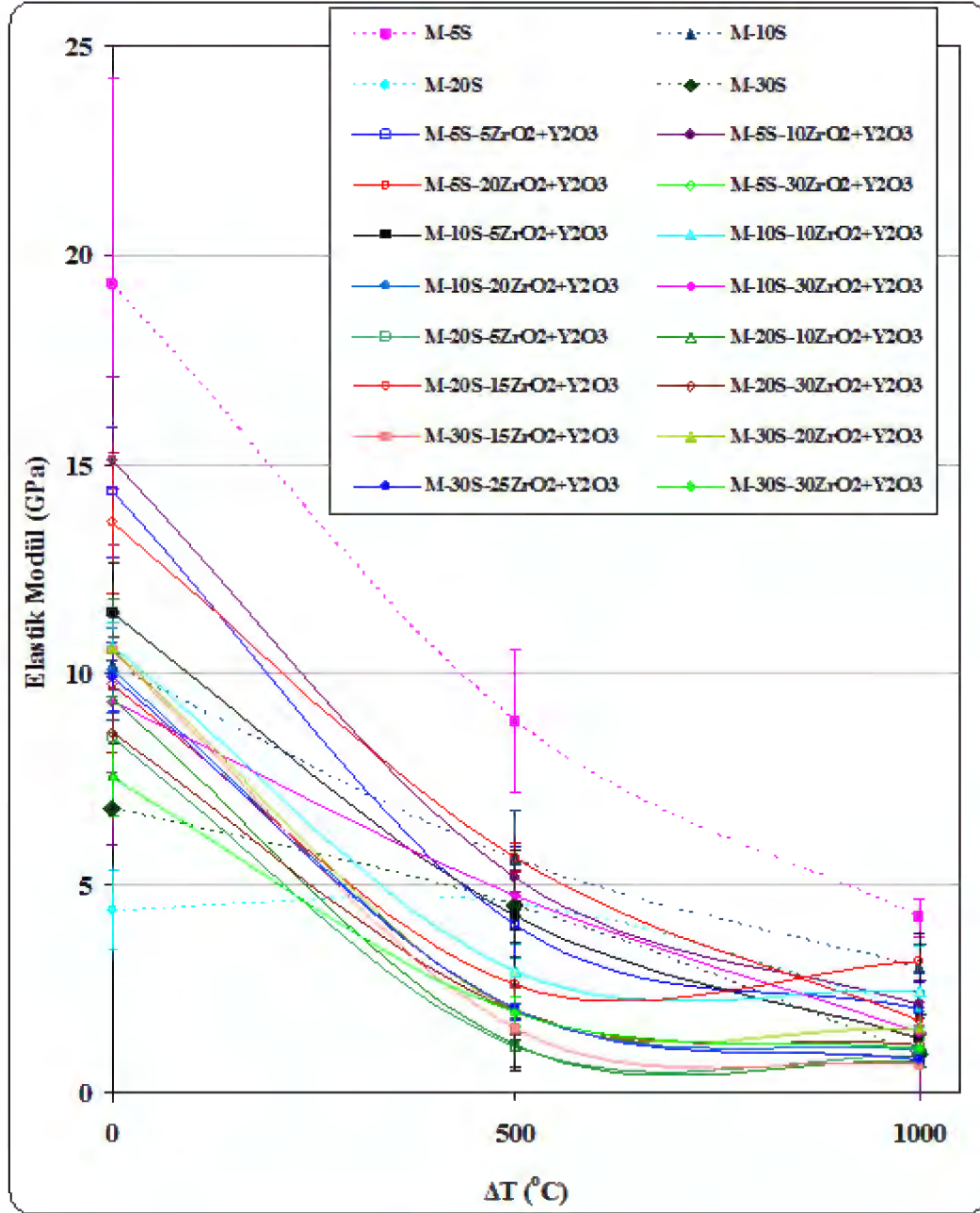
Şekil 3.167. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda ZrO_2 +%3mol Y_2O_3 içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri



Şekil 3.168. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri

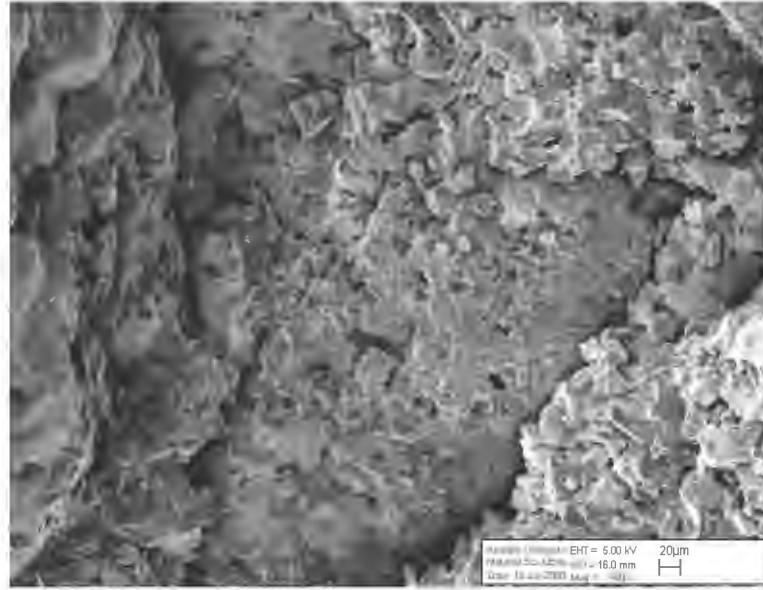
500 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda $\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%5S-%20($\text{ZrO}_2 + \%3\text{molY}_2\text{O}_3$) iken;

1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve değişen oranlarda $\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit malzemelerden en yüksek elastik modül değerine sahip malzeme ise M-%20S-%20($\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.169).

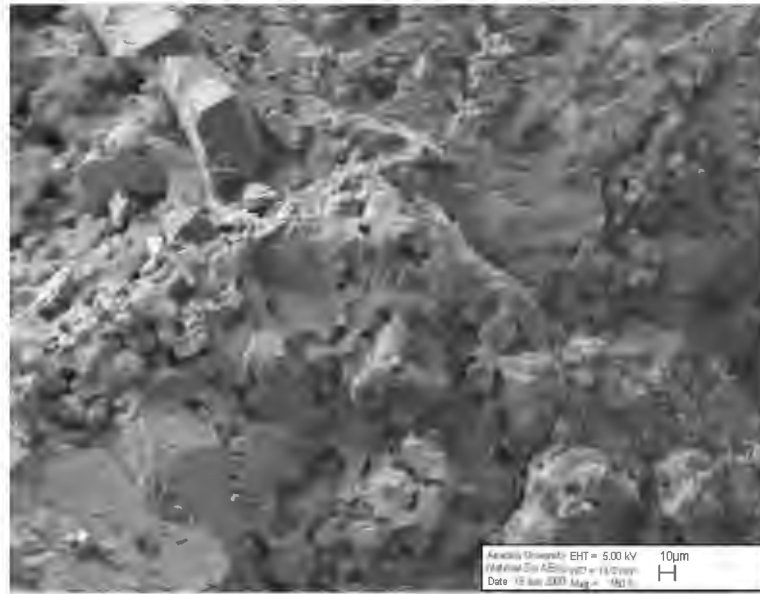


Şekil 3.169. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri

Isıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen, mukavemet ve elastik modül değerlerindeki değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%5S-%20(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) kompozit malzemenin ısı şok öncesi ve 1000 °C’de ısı şok sonrası kırılma yüzeyi incelenmiştir (Şekil 3.170).



(a)



(b)

Şekil 3.170. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5S-%20(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemenin a) ısı şok öncesi ve b) ısı şok sonrası kırılma yüzey görüntüleri

Isıl şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın şekilde taneler-arası oluşan (intergranüler) kırılma ve az miktarda tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir (Şekil 3.170-a). Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.170-b). Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.

$ZrO_2 + 3\text{mol}\% Y_2O_3$ ilavesi ile hazırlanan kompozisyonların geri yansıyan elektron görüntülerine göre (Şekil 3.90) mikroyapıda özellikle MgO kristal tanelerinin içinde mikroçatlaklar gözlenmiştir. Mikroyapıda görülen bu mikroçatlakların $ZrO_2 + Y_2O_3$ tanelerinin üzerine geldiğinde durduğu gözlenmektedir. Kırık yüzeylerde tane-içi kırılmanın yanında taneler-arası kırılmanın da meydana gelmesi yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması, yapıda oluşan mikroçatlakların $ZrO_2 + Y_2O_3$ tanelerinin üzerine geldiğinde durması ve kristal boyutunun da artan katkı miktarıyla artması, MgO-spinel- $(ZrO_2 + 3\text{mol}\% Y_2O_3)$ kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir.

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısı streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan R'''' parametresi verilerini doğrulamaktadır.

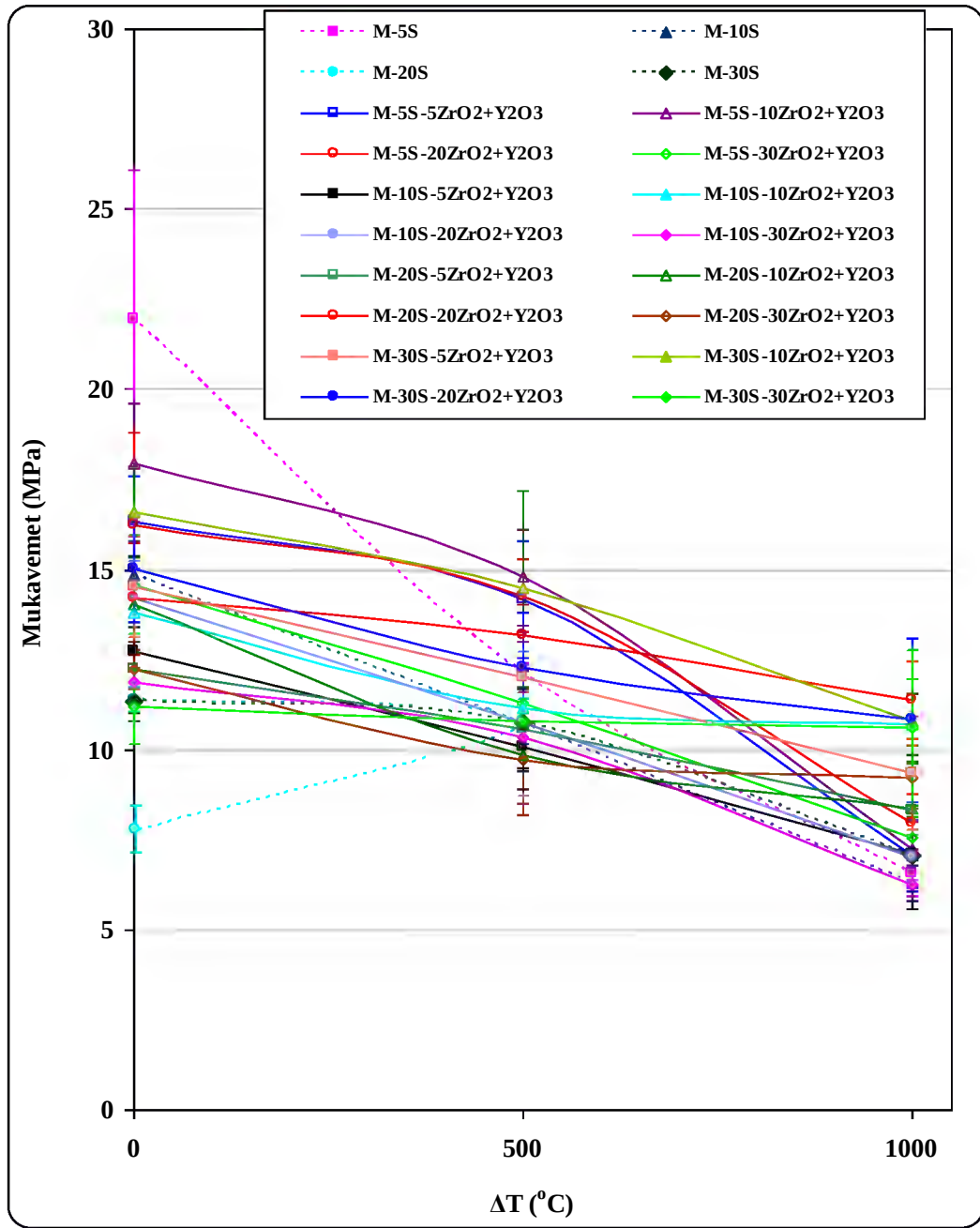
M-5S-20($ZrO_2 + 3\text{mol}\% Y_2O_3$) kompozit malzemesinin MgO-20Spinel malzemesinden daha yüksek R''' değerine ve yaklaşık aynı R'''' değerlerine sahip olup; R''' ve R'''' parametreleri, malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca %5 ve %20 ($ZrO_2 + 3\text{mol}\% Y_2O_3$) ilavesi ile MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerinin mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerindeki artış, yüksek ısı şok değerleriyle bütünleşmektedir.

3.3.4. Laboratuvar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrO₂+%3molY₂O₃) refrakter malzemeler

Laboratuvar ölçekli üretilen ve farklı oranlarda ZrO₂+%3molY₂O₃ içeren M-S-(ZrO₂+%3molY₂O₃) kompozit malzemelerin mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, ısı şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.171-3.173). Artan sıcaklığa bağlı olarak mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri incelendiğinde; 500 °C ve 1000 °C ısı şok sıcaklıklarında tüm malzemelerin genel olarak, saf MgO malzemedan ve MgO-spinel kompozit malzemelerden daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

MgO-spinel-(ZrO₂+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve zirkonun ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{spinel}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Zirkonya}} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu mikroçatlaklar ile ısı şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO'e göre çok küçük ve sınırlı sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir ifade ile, ısı şok sonrası oluşan çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması, malzemenin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının artmasına yol açmış olup, belirtilen bu nedenlerden dolayı ve ısı şok sonrası oluşan çatlakların çok kısa mesafede ilerlemesinden dolayı, ısı şoka maruz kalan MgO-%20spinel-%20(ZrO₂+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemenin mukavemet değerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir.

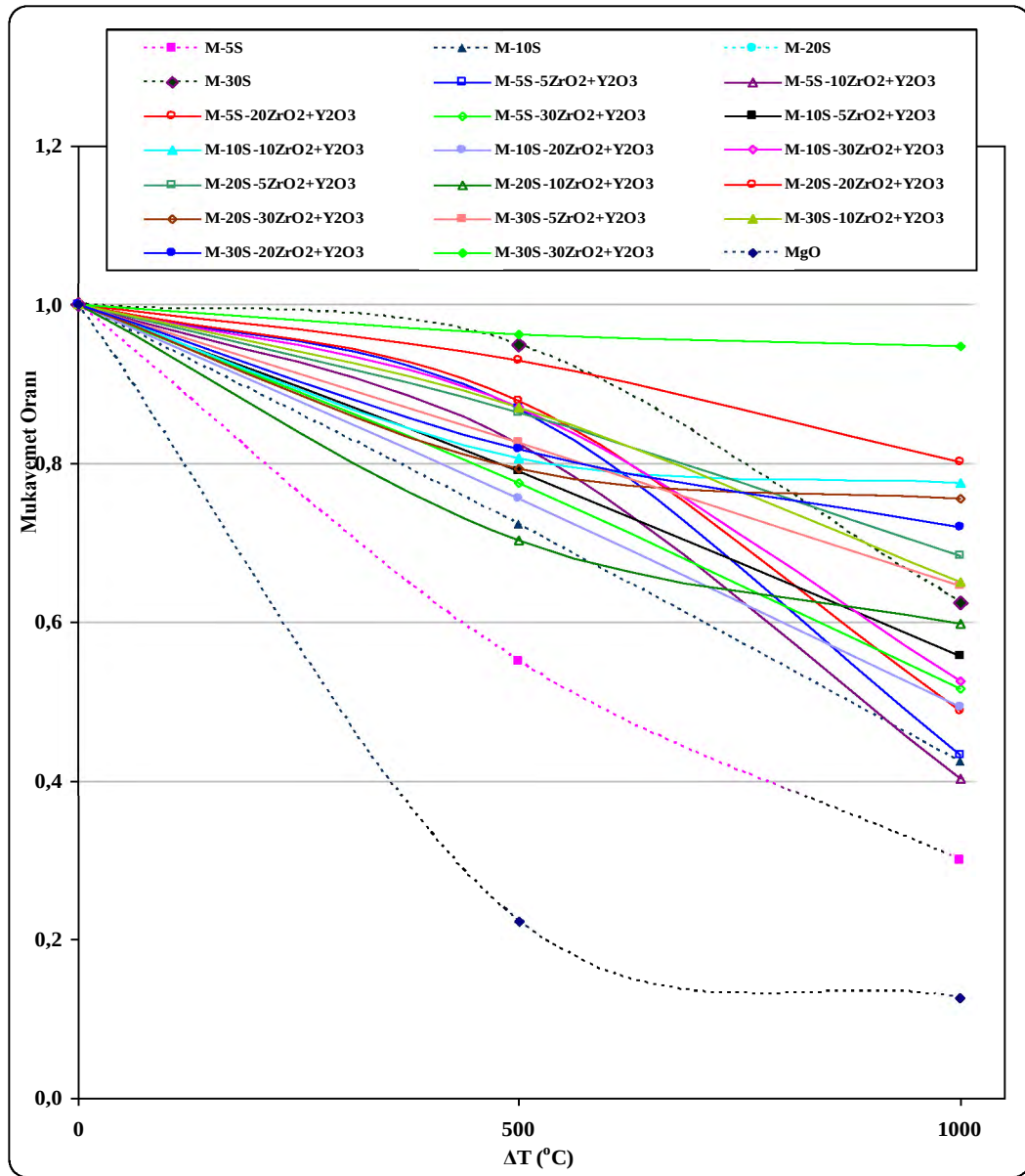
500 °C'de ısı şok testi yapılan M-S-ZrO₂+%3molY₂O₃ kompozit malzemelerden M-%30S-%10(ZrO₂+%3molY₂O₃) en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme olarak belirlenmiş olup, 1000 °C'de ise en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme M-%20S-%20(ZrO₂+%3molY₂O₃) olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.171).



Şekil 3.171. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri

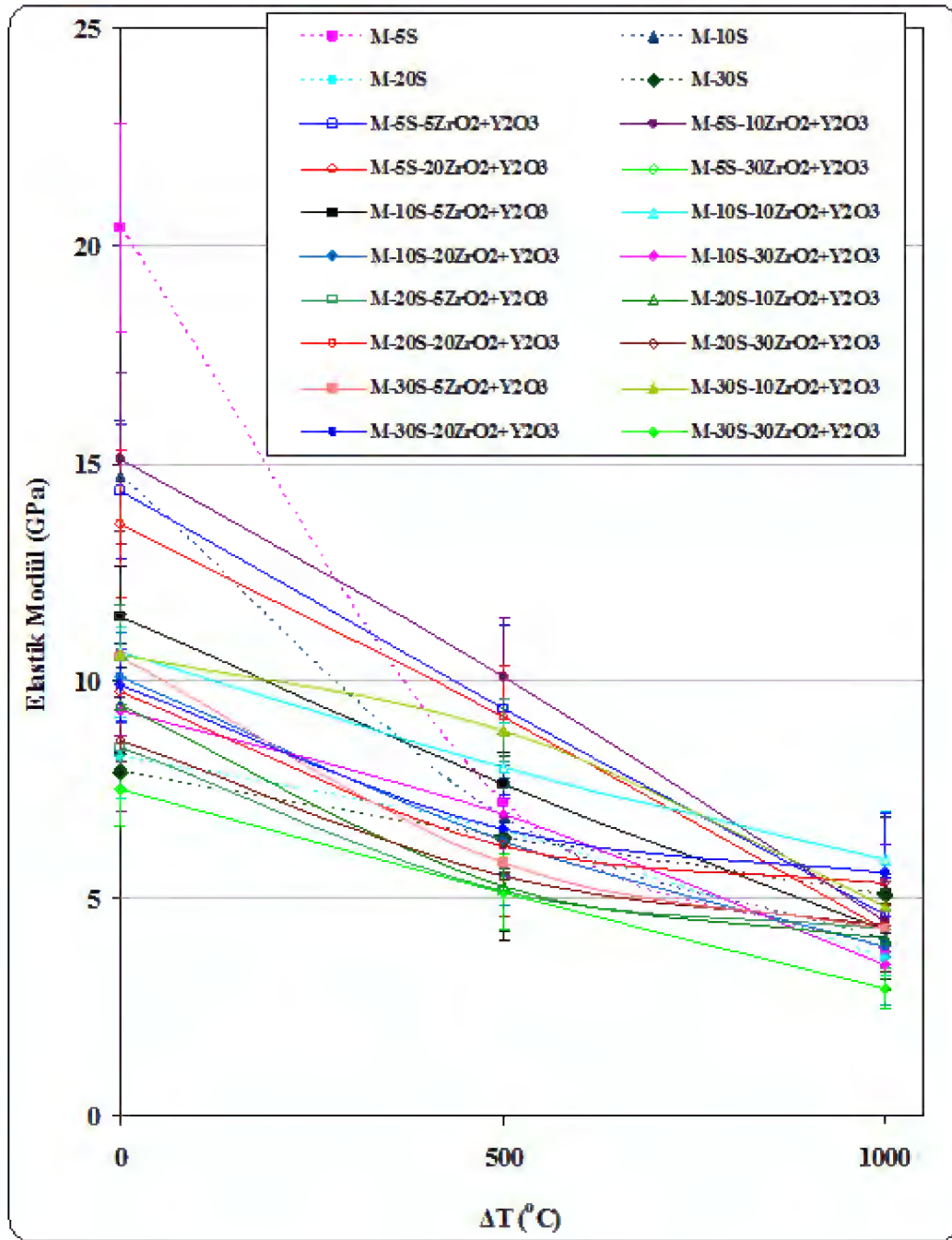
M-S- $\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ kompozit malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde; 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de ısı şok testi yapılan MgO-spinel ile M-S-($\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$) içerikli tüm malzemelerin %50'den daha fazla oranda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri tespit edilmiştir. 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'de ısı şok

testi yapılan tüm M-S-($\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$) malzemelerin ise saf MgO malzemeden çok daha büyük oranlarda ve MgO-spinel malzemelere eşdeğer veya daha yüksek oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri belirlenmiştir. 1000 °C'de en yüksek mukavemet oranı M-%30S-%30($\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$) malzemesinde ~%95 ve M-%20S-%20($\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$) malzemesinde ~% 80 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.172).



Şekil 3.172. Laboratuvar şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri

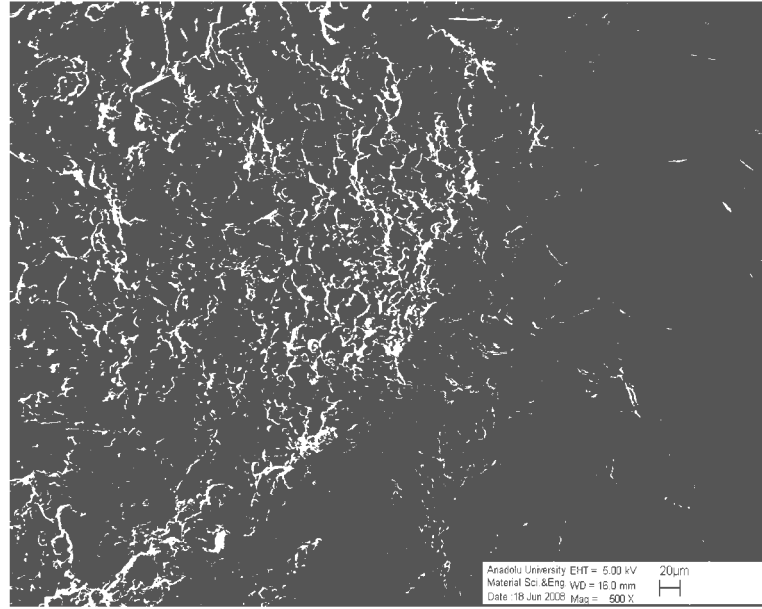
500 °C ve 1000 °C ısıt şok sıcaklıklarında M-S-(ZrO₂+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin elastik modül değeri geniş bir aralıkta olup; bir kısmı MgO ve MgO-spinel refrakter malzemelerden düşük olmasına rağmen, diğer bir kısmı ise MgO ve MgO-spinel refrakter malzemelerden yüksek elastik modül değeri sağıdır. 500 °C’de ısıt şok testi yapılan ve değışen oranlarda ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesi sonucu üretilen MgO-Spinel kompozit refrakterlerden M-%5S-%10(ZrO₂+%3molY₂O₃) en yüksek elastik modül değeri sağı malzeme olarak; 1000 °C’de ise M-%20S-%20(ZrO₂+%3molY₂O₃) malzemesinin elastik modül değeri en yüksek olarak belirlenmiştir (Şekil 3.173).



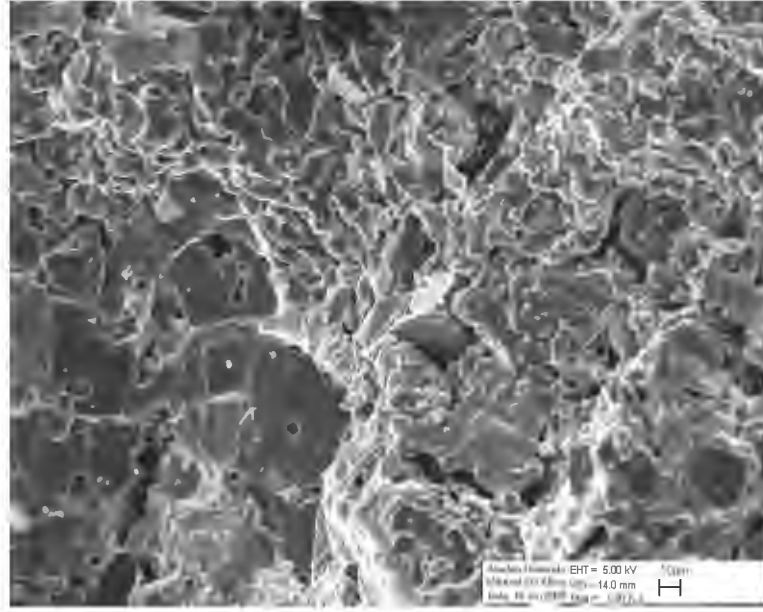
Şekil 3.173. Laboratuvar şartlarında üretilen farklı oranlarda $\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$ içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri

Isıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen, mukavemet ve elastik modül değerlerindeki değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%20S-%20($\text{ZrO}_2 + 3\text{molY}_2\text{O}_3$) kompozit malzemenin

ıslıl şok öncesi ve 1000 °C’de ıslıl şok sonrası kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 3.174). ıslıl şok öncesi kırılma yüzeyinde orta-iri boyutlu MgO taneleri tane-içi kırılmaya uğrarken, daha homojen dağılıma sahip ince boyutlu bileşenlerin bulunduğu bölgelerde taneler-arası kırılma baskın olarak meydana gelmektedir (Şekil 3.174-a). ıslıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin arttığı ve daha geniş bir alanı kapladığı ve ayrıca taneler-arası kırılmanın da benzer miktarlarda mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.174-b). Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değışiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, elde edilen mekanik özelliklerdeki değışimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.



(a)



(b)

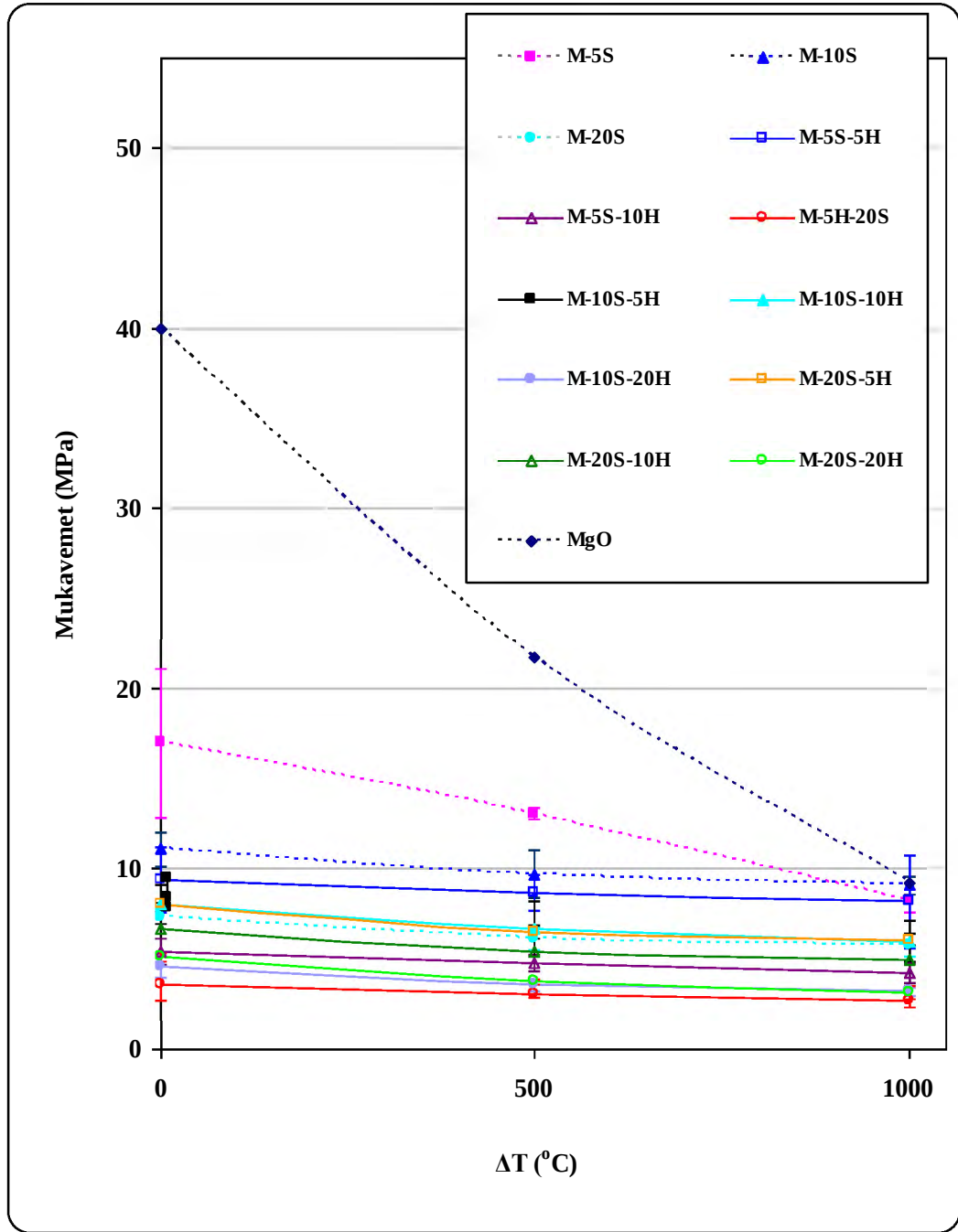
Şekil 3.174. Laboratuvar şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan M-%20S-%20(ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) kompozit refrakter malzemenin a) ısıl şok öncesi ve b) ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

Genel olarak ısıl şok testleri sonuçları ısıl stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; ısıl şok testleri, ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkı olan ve ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmakta olan R_{st} parametresi verilerini doğrulamaktadır. M-%20S-%20(ZrO_2 + Y_2O_3) kompozit malzemenin R_{st} ısıl şok parametresi değerleri, MgO-%20spinel refrakterden daha yüksektir. R_{st} parametresi, malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir bir gösterge olarak tespit edilmiştir. Ayrıca %20 ve %30 (ZrO_2 +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerinin mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerindeki artış, yüksek ısıl şok değerleriyle bütünleşmektedir.

3.3.5. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler

Fabrika şartlarında üretilen MgO ve MgO'e farklı oranlarda spinel ve hersinit ilavesiyle üretimi gerçekleştirilen MgO-Spinel ve MgO-Spinel-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sonrası elde edilen mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, farklı ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.175-3.178).

Isı şok testi yapılan saf MgO malzemenin ve MgO-spinel refrakter malzemelerinden MgO-spinel kompozit refrakterlerin başlangıç mukavemeti daha düşük olmasına rağmen, 1000 °C'de mukavemet değerleri MgO ile yaklaşık aynı değerlerde belirlenmiştir; mukavemet değerlerinde MgO'ten farklı olarak büyük miktarda azalma gözlenmemiştir. Bu durumun, önceden mevcut olan çatlaklar ile ısı şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO'e göre çok küçük ve sınırlı sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir ifade ile, ısı şok sonrası oluşan çatlakların spinel takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması, malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının artmasına yol açmış olup, belirtilen bu nedenlerden dolayı ve ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel malzemelerde çok kısa mesafede ilerlemesinden dolayı, ısı şoka maruz kalan MgO-spinel kompozit refrakterlerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.175).



Şekil 3.175. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Hersinit içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri

Artan ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak mukavemet, ve elastik modül değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000 °C ısı şok sıcaklıklarında M-S-H malzemelerin mekanik değerleri saf MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerden daha düşük veya yakın değerlere sahip olduğu

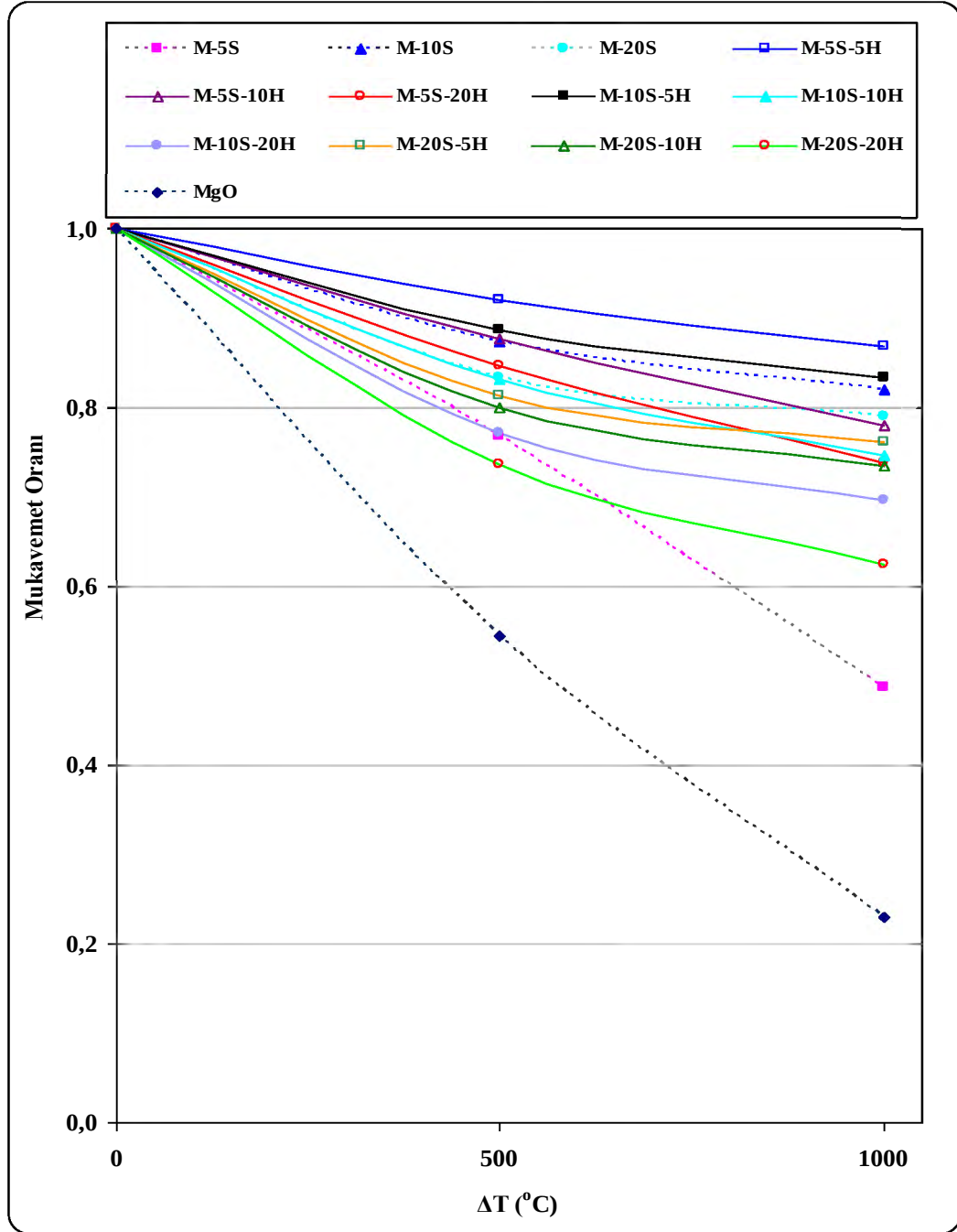
belirlenmiştir (Şekil 3.175-3.177). M-%5S-%5H malzemesinin 1000 °C’de ısıl şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet ve elastik modül değerleri M-S-H malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet değerine sahip olup, M-S malzemelere oldukça yakındır.

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

MgO ile MgO-spinel malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde; 500 °C’de ısıl şok testi yapılan saf MgO malzemede ve %5 spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemede korunan mukavemet oranı değerleri sırası ile %54 ve %77 iken; %10 ve %20 spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde %87 ve %83 olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.176).

1000 °C’de ısıl şok testi yapılan saf MgO malzemenin ve %5 spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemenin korunan mukavemet oranı değerleri sırası ile yaklaşık %23 ve %49 olarak tespit edilmişken, %10 ve %20 spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde %82 ve %79 olarak hesaplanmıştır. MgO-Spinel içerikli refrakter malzemelerin ısıl şok direnci katkısız saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek mukavemet oranı değerine sahip olup, yüksek ısıl şok direnci göstermektedirler. MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{spinel}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. MgO’in ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerindeki ani azalma; spinel takviye fazının olmamasından kaynaklanmakta olup: çatlak sapması, köprülenmesi, çatlakların bir ağ şeklinde birbirine bağlanamamasından

dolayı, ısı şok sonrası MgO malzemede oluşan büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli derecede artması ile açıklanabilmektedir.

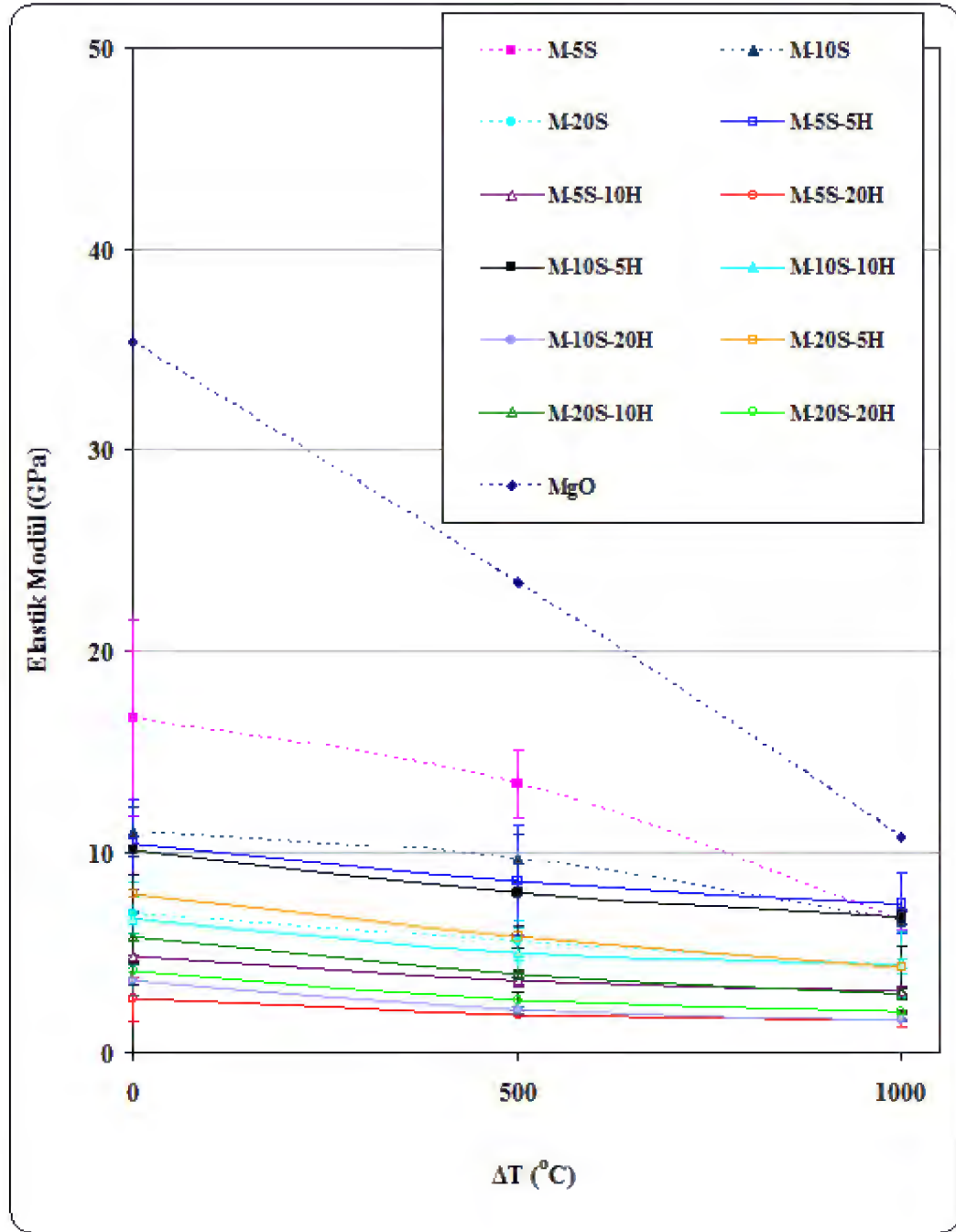


Şekil 3.176. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Hersinit içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri

Farklı oranlarda hersinit içeren MgO-Spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 3.176); hem 500°C hem de 1000°C’de tüm malzemelerin saf MgO ve MgO-%5spinel malzemelere göre daha fazla mukavemet oranına sahip oldukları belirlenmiştir. 1000 °C’de en yüksek mukavemet oranı M-%5S-%5H malzemesinde yaklaşık %87 olarak belirlenmiştir.

Şekil 3.177’de görüldüğü gibi; elastik modül değerleri, MgO ve MgO-spinel kompozit malzemelerde artan ısı şok sıcaklıkları ile azalma göstermiştir. Bu azalma, büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli ölçüde artması ve birbirine bağlanmasından dolayı, saf MgO malzemede ve %5 spinel içeren MgO-spinel kompozit malzemede belirgin bir şekildedir. Fakat, diğer MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde ısı şokların neden olduğu çatlakların ilerlemesi çok küçük seviyede kaldığından dolayı, elastik modül değerlerinde daha kararlı ve daha yavaş bir azalma gözlenmiştir.

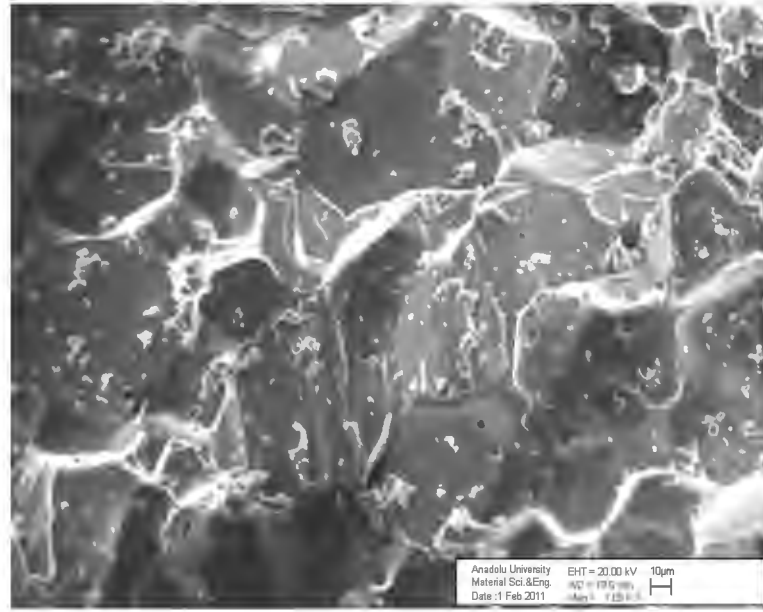
MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve hersinitin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{spinel}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isı şok sonrası oluşan çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel-hersinit malzemelerde kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısı şoka maruz kalan refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.175, 3.176).



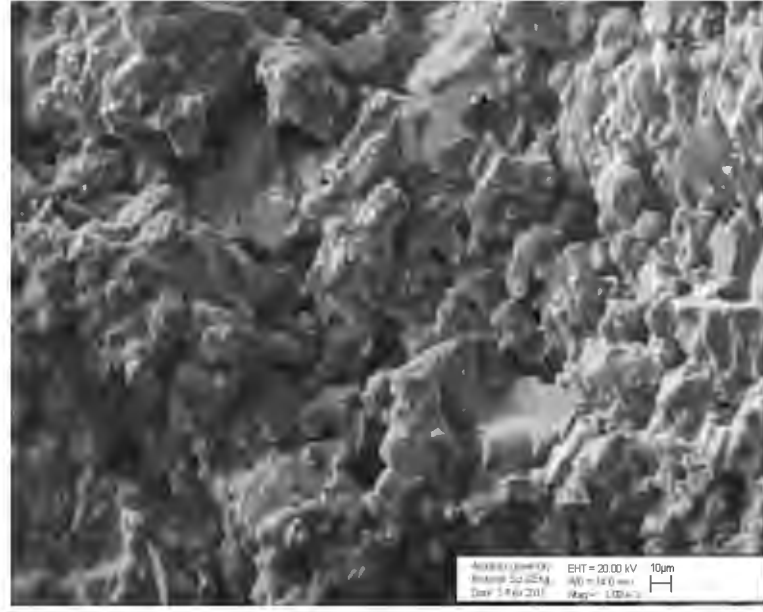
Şekil 3.177. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Hersinit içeren MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri

MgO ile farklı oranlarda spinel içeren M-%10S kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerlerindeki ısıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, yüksek sıcaklıkta (1000°C’de) ısıl şok testlerinin

gerçekleştirildiği numunelerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 3.178, 3.179). Spinel içermeyen MgO refrakter malzemedeki tane-içi kırılmanın baskın olduğu görülmektedir (Şekil 3.178). Yüksek ısı genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000 °C'den ısı şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin ~%77'sini kaybederek, mukavemet değerlerinde artan ısı şok sıcaklığı ile ani düşüş göstererek kırılmaya uğramaktadır. Isıl şoka bağlı olarak malzeme içinde oluşan gerilimler herhangi bir engelle karşılaşmadan tane-içi kırılmaya neden olmaktadır.



Şekil 3.178. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C'de ısı şok testi yapılan MgO refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüsü



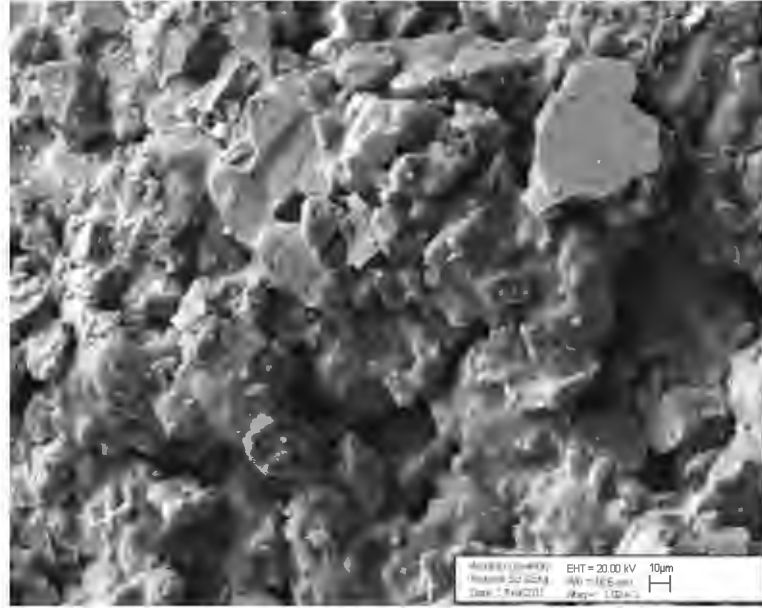
Şekil 3.179. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan MgO-%10Spinel refrakter malzemenin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü

M-%10S malzemelerde ise, kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 3.179). Malzemelerin üretilmesi sırasında MgO ile spinelin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle mikroçatlaklar oluşmaktadır. Isıl şok sırasında oluşan mikroçatlaklar küçülen MgO kristal taneleri arasında ilerleyerek taneler-arası kırılmaya yol açmaktadırlar. MgO’e spinel ilave edilmesiyle; tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alanın artmasına ve MgO ile karşılaştırıldığında MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde yüksek γ_{WOF} enerjisi değerlerine yol açmakta olup, yüksek ısıl şok direnci verileriyle bütünleşmektedir.

Isıl şok testleri sonuçları, γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısıl stres/şok parametreleri değerleri ile aşağıda karşılaştırılmıştır: i) boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden ve malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verileri, ii) kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, iii) malzeme ısıl şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısıl streslerden

dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan R''' parametresi verileri ile iv) şiddetli ısı gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkı olarak tanımlanan ve ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi, ısı şok testleri verilerini genel olarak doğrulamaktadır. MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri, saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, artan spinel ilavesi ile yüksek değerlere ulaşmış olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. γ_{WOF}/γ_S oranı ve R , R''' , R'''' ve R_{st} parametreleri, MgO ile MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir. Isı şok testleri sonuçları, MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin MgO'e göre daha yüksek ısı şok direncine sahip olduğunu doğrulamıştır/göstermiştir.

Mukavemet ve elastik modül değerlerinde ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%5S-%5H kompozit refrakter malzemenin 1000 °C'de ısı şok sonrası elde edilen kırılma yüzeylerinin görüntüleri incelenmiştir (Şekil 3.180). Isı şok öncesi hem taneler-arası hem de tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği, genel olarak iri tanelerde tane-içi kırılma, daha küçük tanelerde tane-içi ve taneler-arası kırılma gözlenmiştir (Şekil 3.180). Isı şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve taneler-arası kırılmanın da mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.180). Tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.



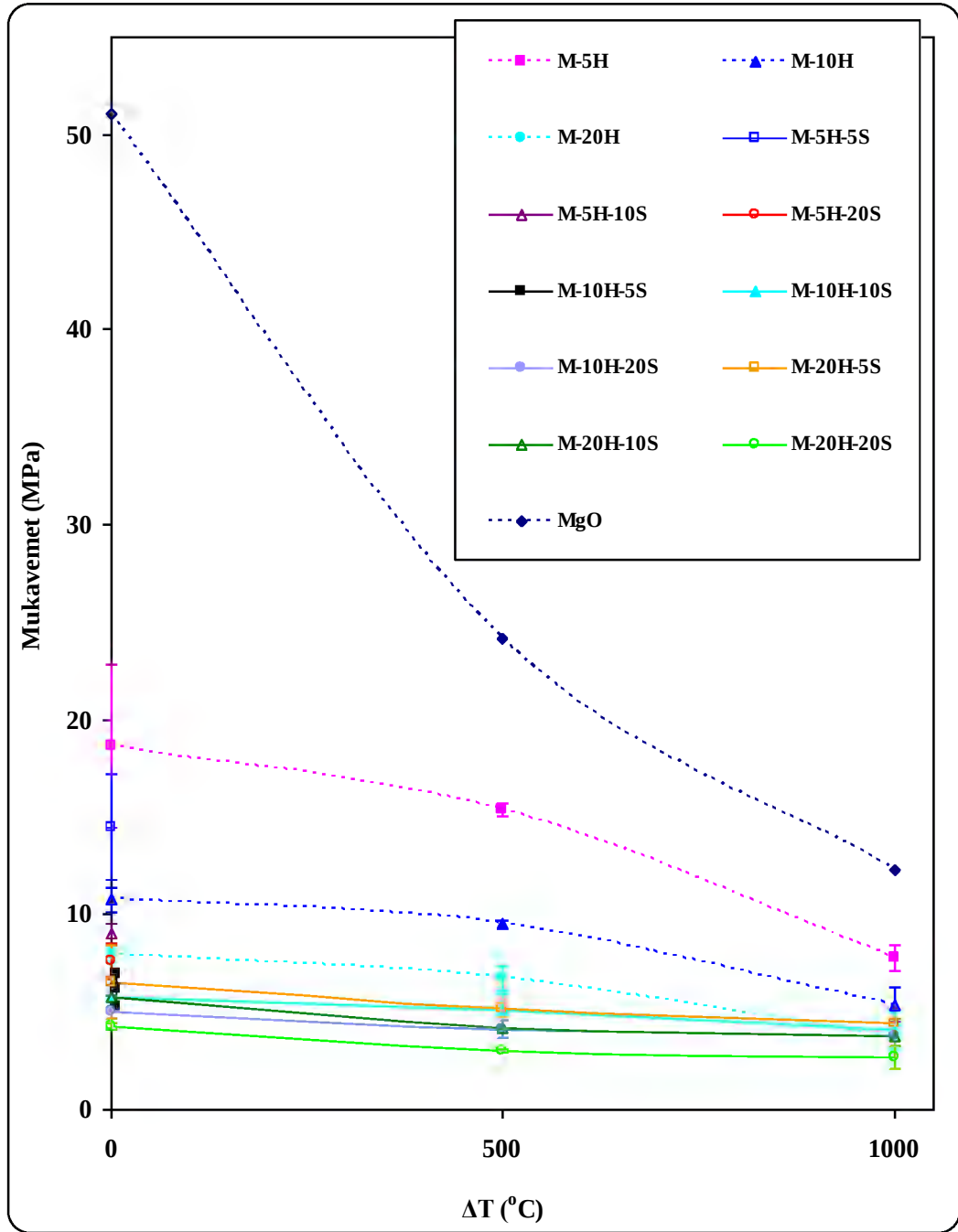
Şekil 3.180. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5S-%5H kompozit refrakter malzemenin ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; kırılma esnasında çatlakların ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlakların ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlakların ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısı streslerinden dolayı kırılma başladığında çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan R'''' parametresi verileri ile ısı gerilim koşulları altında uzun MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri; saf MgO ve MgO-spinel malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. γ_{WOF}/γ_S oranı ve R''' , ve R'''' parametreleri, MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

3.3.6. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler

Fabrika şartlarında üretilen demirli-MgO, MgO-Hersinit ve farklı oranlarda spinel ilavesiyle üretilen MgO-Hersinit-Spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sonrası elde edilen mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, farklı ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.181-3.183).

Şekil 3.181’de görüldüğü gibi ısı şok sıcaklığına bağlı olarak, MgO’in mukavemet değerlerinde önemli ölçüde (~4.1 kat) azalma gözlenmesine rağmen, MgO-hersinit refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalma MgO’e göre çok daha azdır. Isı şok testi 1000 °C’de yapılan refrakter malzemeler incelendiğinde; MgO-%5Hersinit, M-%10Hersinit ve M-%20Hersinit içerikli refrakter malzemelerin ısı şok direnci katkısız saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek ısı şok direnci göstermektedirler. MgO-hersinit kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve hersinitin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) hersinit taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. MgO’in ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerindeki ani azalma; spinel takviye fazının olmamasından kaynaklanmakta olup: çatlak sapması, köprülenmesi, çatlakların bir ağ şeklinde birbirine bağlanamamasından dolayı, ısı şok sonrası MgO malzemede oluşan büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli derecede artması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 3.181. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Spinel içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri

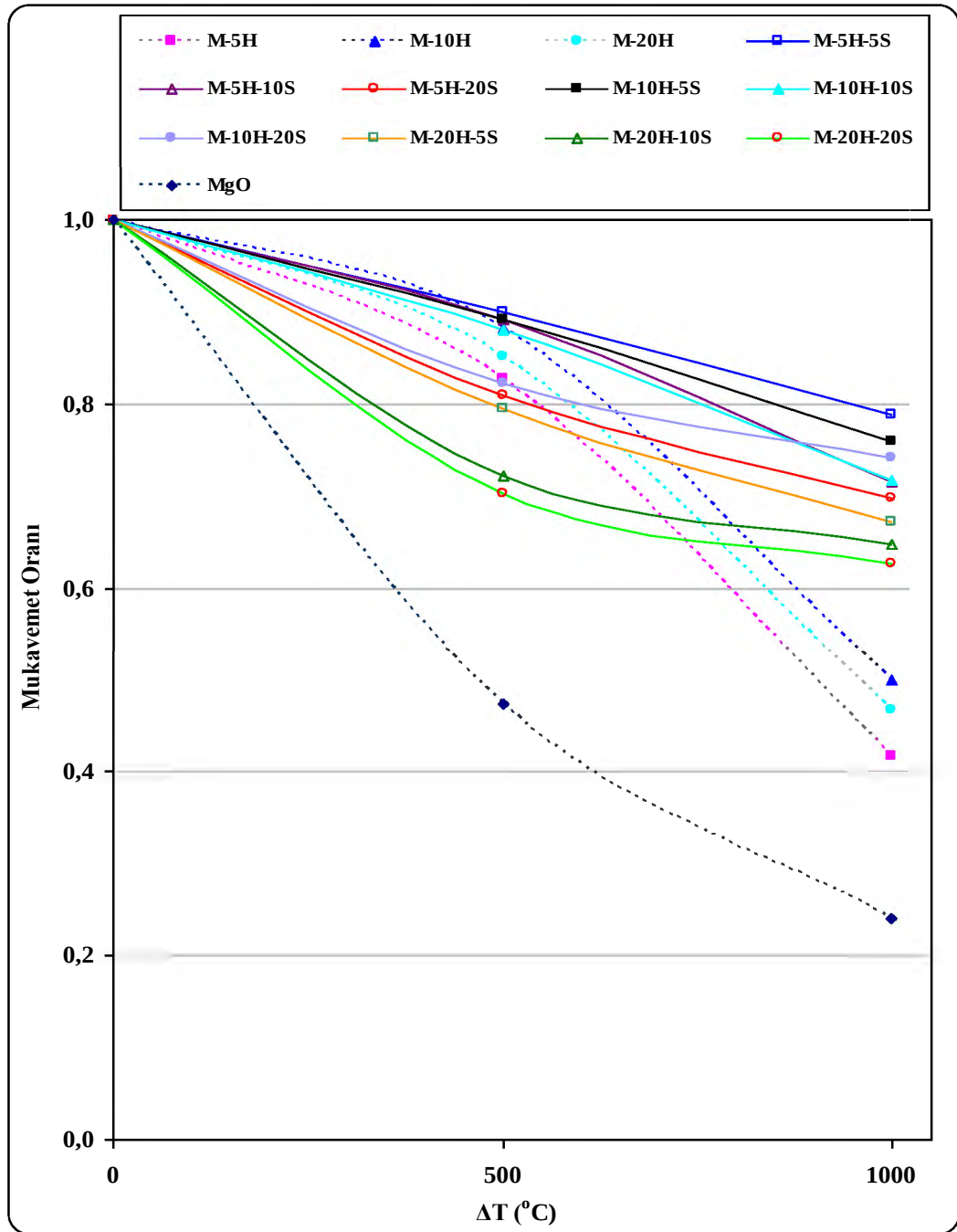
Artan ısı şok sıcaklıklarına bağlı olarak mukavemet, ve elastik modül değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000 °C ısı şok sıcaklıklarında M-H-S malzemelerin mekanik değerleri geniş bir aralıkta olup genel olarak saf MgO malzemedan ve MgO-hersinit kompozit refrakter malzemelerden daha

düşük veya yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.181, 3.183). M-%5H-%5S malzemesinin 1000 °C’de ısı şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet ve elastik modül değeri M-H-S malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet ve elastik modül değerine sahiptir. MgO-hersinit-spinel kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve hersinitin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Spinel}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isı şok sonrası oluşan çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-hersinit-spinel malzemelerde kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısı şoka maruz kalan bu kompozit refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.181, 3.183).

Şekil 3.182’de görüldüğü gibi, demirli-MgO ile MgO-hersinit malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde; 500°C’de ısı şok testi yapılan saf demirli-MgO malzemede mukavemet oranı değerleri ~%50 iken, MgO-hersinit kompozit refrakter malzemede korunan mukavemet oranı değerleri >%80’dir.

1000°C’de ısı şok testi yapılan saf demirli-MgO malzemenin ve MgO-hersinit kompozit malzemenin korunan mukavemet oranı değerleri sırası ile yaklaşık %20 ve >%40 olarak tespit edilmiştir. MgO-%10Hersinit refrakter malzemede muhafaza edilen mukavemet oranı en yüksek (~%50) seviyeye ulaşmıştır.

MgO-hersinit-spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 3.182); 500 °C ve 1000 °C’de tüm malzemelerin saf MgO ve MgO-hersinit malzemelere göre daha az mukavemet kaybına sahip oldukları belirlenmiştir, ve en yüksek mukavemet oranı değeri M-%5H-%5S malzemesinde yaklaşık %79 olarak belirlenmiştir.



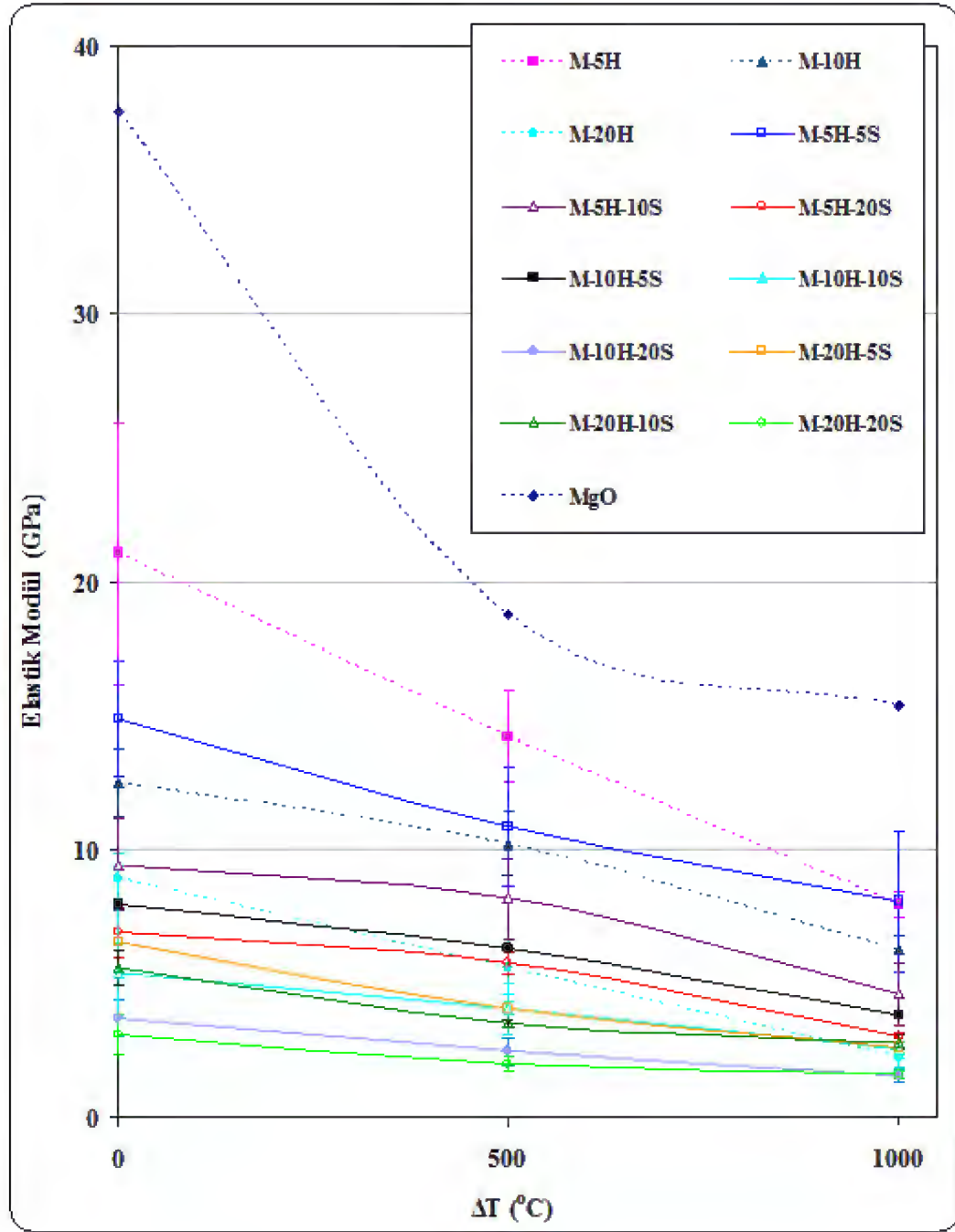
Şekil 3.182. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Spinel içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri

Başlangıç mukavemeti daha düşük olan MgO-hersinit kompozit refrakterlerde; MgO'ten farklı olarak büyük miktarda azalma gözlenmemiştir. Bu durumun, önceden mevcut olan çatlaklar ile ısı şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO'e göre çok küçük ve sınırlı

sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir ifade ile, ısı şok sonrası oluşan çatlakların hersinit takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı, ısı şoka maruz kalan MgO-hersinit-spinel kompozit refrakterlerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir.

Şekil 3.183’de görüldüğü gibi; elastik modül değerleri, MgO ve MgO-hersinit kompozit malzemelerde artan ısı şok sıcaklıkları ile azalma göstermiştir. Bu azalma, büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli ölçüde artması ve birbirine bağlanmasından dolayı, saf MgO malzemede ve MgO-hersinit kompozit malzemede belirgin bir şekilde iken MgO-%10hersinit kompozit refrakter malzemede ısı şokların neden olduğu çatlakların ilerlemesi çok küçük seviyede kaldığından dolayı, elastik modül değerlerinde daha kararlı ve daha yavaş bir azalma gözlenmiştir.

MgO’e %10 hersinit ilavesi ile, ısı şok sonrası oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak tane sınırları etrafında ilerlemesi gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanın artmasına ve dolayısıyla da yüksek iş enerjisi değerlerinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu nedenle de M-%10H kompozit malzemenin elastik modül değerinde, MgO gibi ani bir düşüş değil, uygulanan yüke bağlı olarak çatlağın ilerlemesiyle eğrilerin gerilme değerlerinde çok daha yavaş bir azalma ve deformasyonun önemli derecede artmasıyla daha kararlı çatlak ilerlemesi görülmüş olup, yüksek ısı şok direnci değerinin elde edilmesine yol açmaktadır.

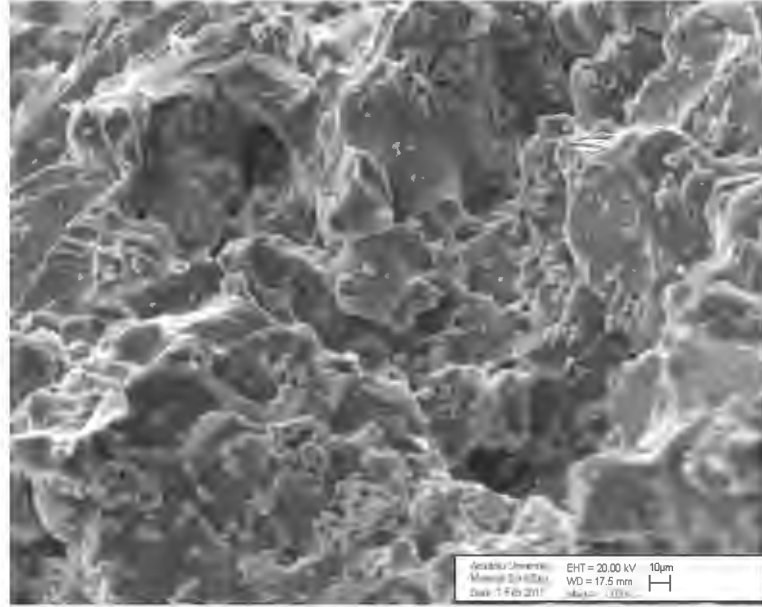


Şekil 3.183. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda Spinel içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri

MgO ile MgO-%10hersinit kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerlerindeki ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için,

yüksek sıcaklıkta (1000 °C’de) ısıl şok testlerinin gerçekleştirildiği numunelerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 3.184, 3.185).

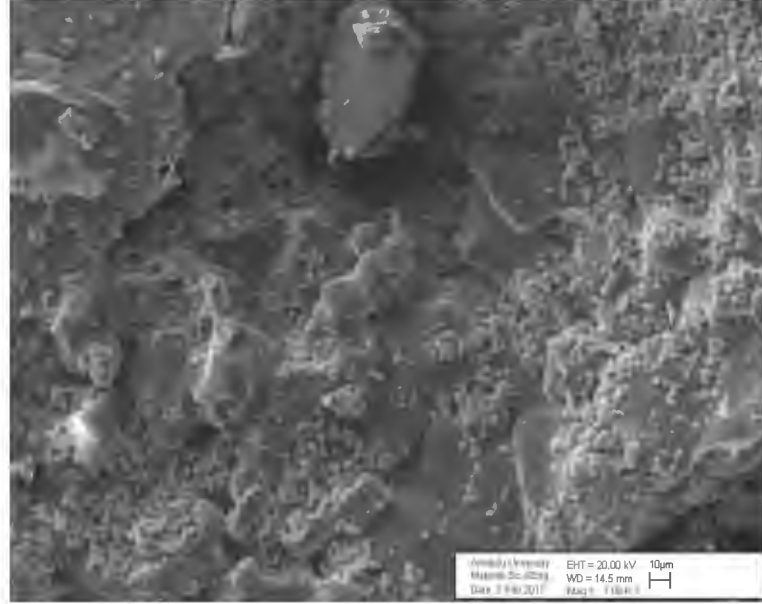
Spinel içermeyen demirli-MgO refrakter malzemede tane-içi kırılmanın baskın olduğu görülmektedir (Şekil 3.184). Yüksek ısıl genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000 °C’den ısıl şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin ~%76’sını kaybederek, mukavemet değerlerinde artan ısıl şok sıcaklığı ile ani düşüş göstererek kırılmaya uğramaktadır. Isıl şoka bağlı olarak malzeme içinde oluşan gerilimler herhangi bir engelle karşılaşmadan tane-içi kırılmaya neden olmaktadır.



Şekil 3.184. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan demirli-MgO refrakter malzemenin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü

MgO-%10hersinit malzemelerde ise, kırılma karakteri tane-içi kırılma ve daha çok taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 3.185). Malzemelerin üretilmesi sırasında MgO ile hersinitin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle mikroçatlaklar oluşmaktadır. Isıl şok sırasında oluşan mikroçatlaklar küçülen MgO kristal taneleri arasında ilerleyerek taneler-arası kırılmaya yol açmaktadırlar. MgO’e %10 hersinit ilave edilmesiyle; tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik MgO ile

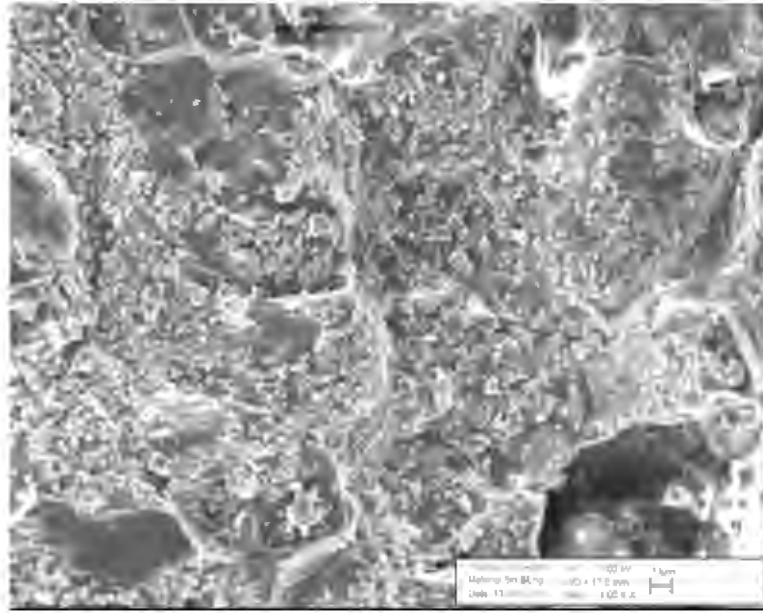
karşılaştırıldığında MgO-%10hersinit kompozit refrakter malzemelerde çok daha yüksek ısıl şok direnci verileriyle bütünleşmektedir.



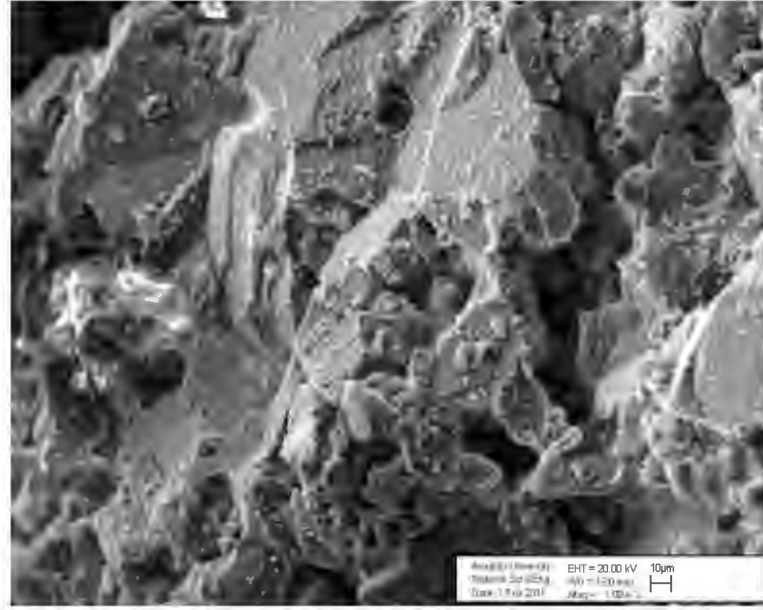
Şekil 3.185. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısıl şok testi yapılan MgO-%10Hersinit refrakter malzemenin ısıl şok sonrası kırık yüzey görüntüsü

Isıl şok testleri sonuçları, γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısıl stres/şok parametreleri değerleri ile aşağıda karşılaştırılmıştır: i) çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verileri, ii) kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, iii) malzeme ısıl şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan R'''' parametresi verileri ile iv) ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi, ısıl şok testleri verilerini genel olarak doğrulamaktadır. MgO-hersinit kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısıl şok stres/şok parametreleri değerleri, saf demirli-MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısıl şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. γ_{WOF}/γ_S oranı ve R''' , R'''' ve R_{st} parametreleri, demirli-MgO ile MgO-hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

Mukavemet ve elastik modül değerlerinde ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%5H-%5S kompozit refrakter malzemenin ısı şok öncesi ve 1000 °C'de ısı şok sonrası elde edilen kırılma yüzeylerinin görüntüleri incelenmiştir (Şekil 3.186). Isıl şok öncesi kırılma yüzeyinde taneler-arası (intergranüler) kırılma ve tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir (Şekil 3.186-a). Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin baskın şekilde, daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.186-b). Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 3.186. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5H-%5S kompozit refrakter malzemenin **a)** ısı şok öncesi ve **b)** ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri (1000x)

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranları ve ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' ve R'''' verileri, ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi ısı şok testleri verilerini doğrulamaktadır.

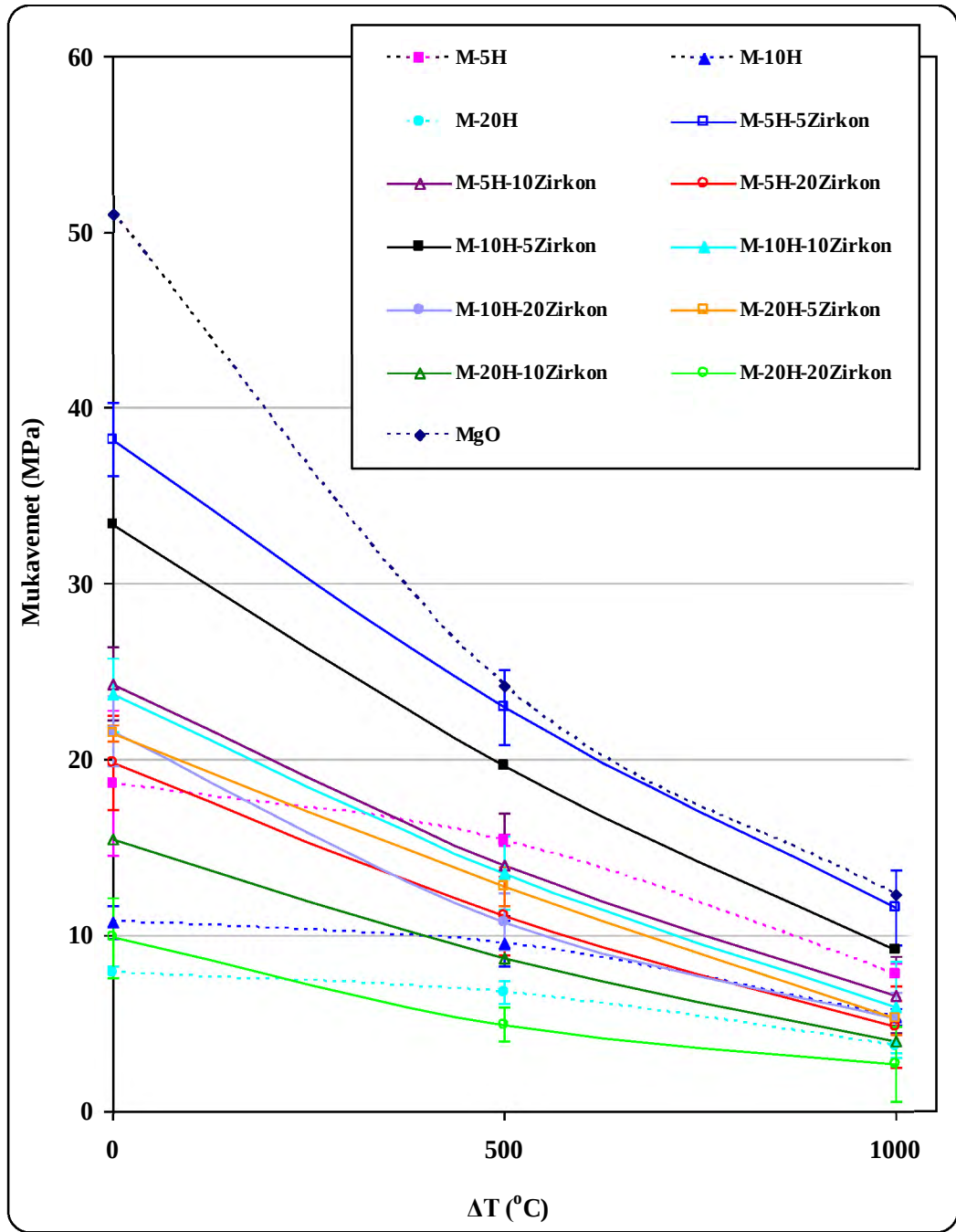
MgO-hersinit-spinel kompozit refrakter malzemelerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri; saf demirli-MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranı ve R''' , R'''' ve R_{st} parametreleri, MgO-spinel-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

3.3.7. MgO-Hersinit-ZrSiO₄ refrakter malzemeler

Fabrika şartlarında, MgO-Hersinit kompozit malzemeye değişen oranlarda zirkon (ZrSiO₄) ilavesi sonucu üretilen kompozit refrakter malzemelerin

mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri, ısıl şok sıcaklığına bağlı olarak tespit edilmiştir ve grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.187-3.189).

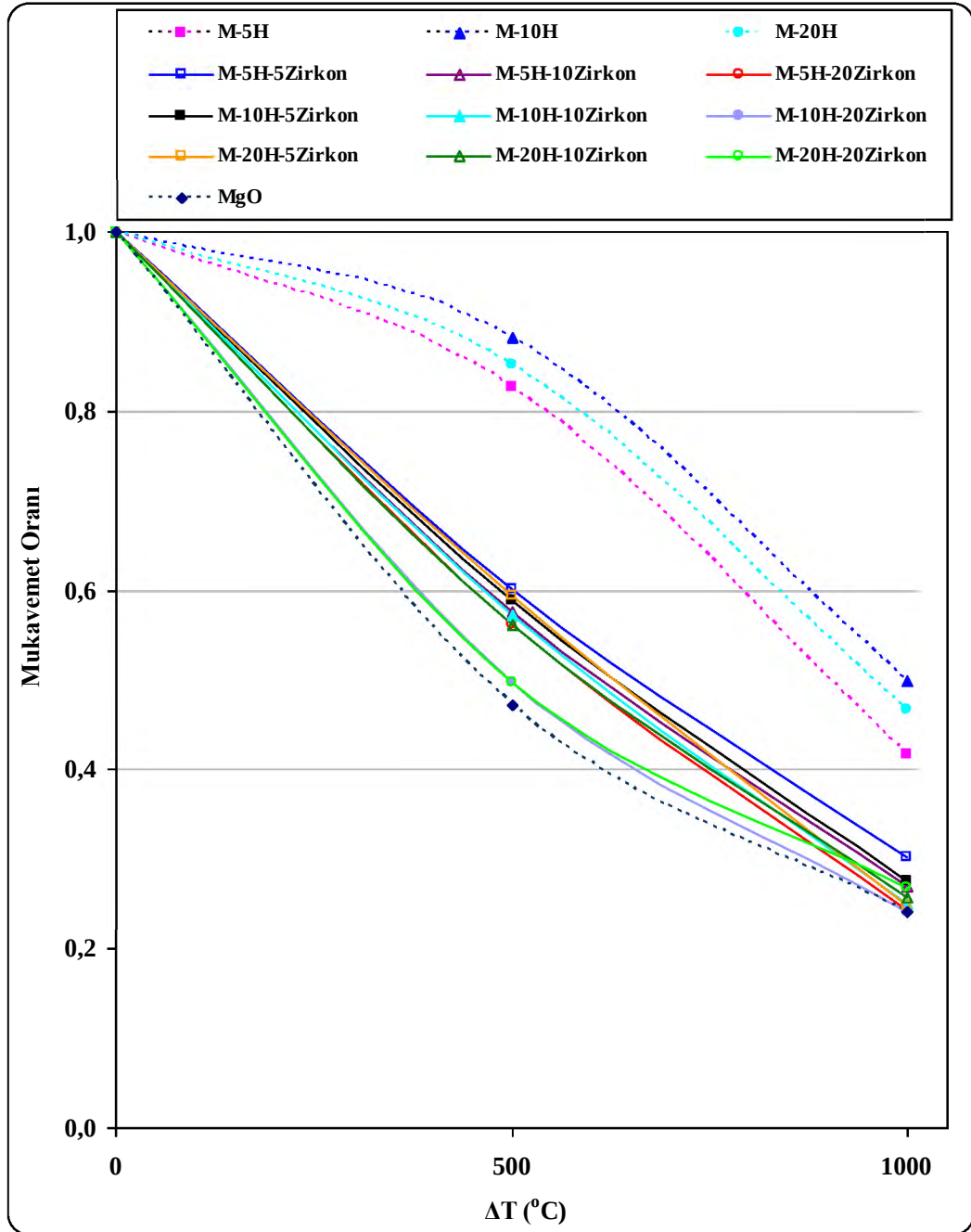
Artan ısıl şok sıcaklıklarına bağlı olarak mukavemet, mukavemet oranı ve elastik modül değerleri incelendiğinde; hem 500 °C hem de 1000 °C ısıl şok sıcaklıklarında M-H-ZrSiO₄ malzemelerin mekanik değerleri geniş bir aralıkta olup genel olarak saf MgO malzemedan ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerden daha düşük veya yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.187-3.189). M-%5H-%5ZrSiO₄ ve M-%10H-%5ZrSiO₄ malzemelerinin 1000 °C’de ısıl şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet ve elastik modül değerleri M-H-ZrSiO₄ malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet ve elastik modül değerlerine sahip olup, M-H malzemelerinden yüksek ve demirli MgO malzemesine oldukça yakındır. MgO-Hersinit-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve zirkonun ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Zirkon}} = 4.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isıl şok sonrası oluşan çatlakların MgO-hersinit-ZrSiO₄ malzemelerde, saf demirli-MgO malzemedan olduğu gibi aniden ilerlediği ve malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın belirgin olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.187, 3.188).



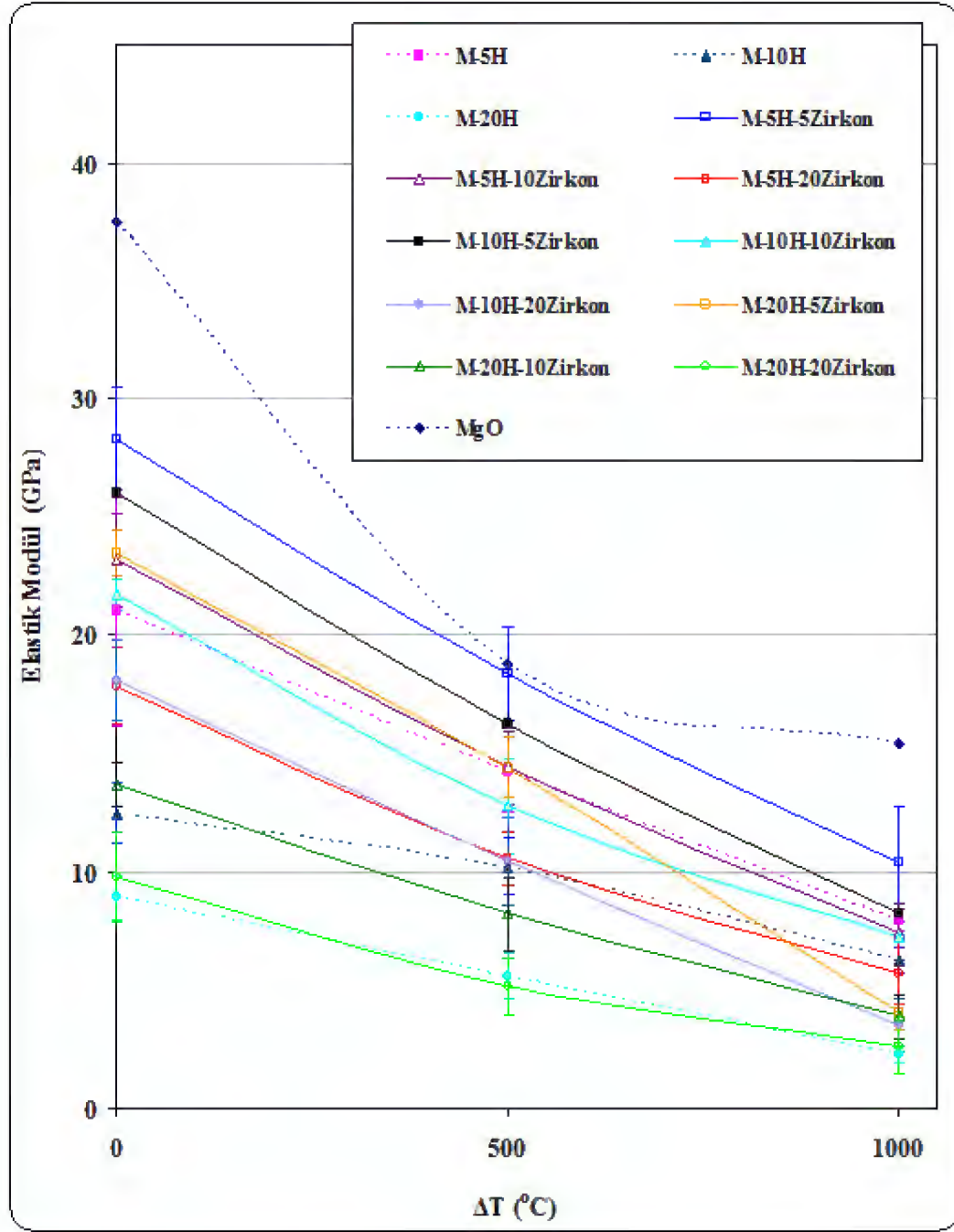
Şekil 3.187. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $ZrSiO_4$ içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri

Farklı oranlarda Zirkon içeren MgO-Hersinit kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde (Şekil 3.188); 500 °C’de tüm malzemelerin MgO-hersinit malzemelere göre daha fazla mukavemet kaybına sahip oldukları; 1000 °C’de tüm M-H- $ZrSiO_4$ malzemelerin ise saf MgO

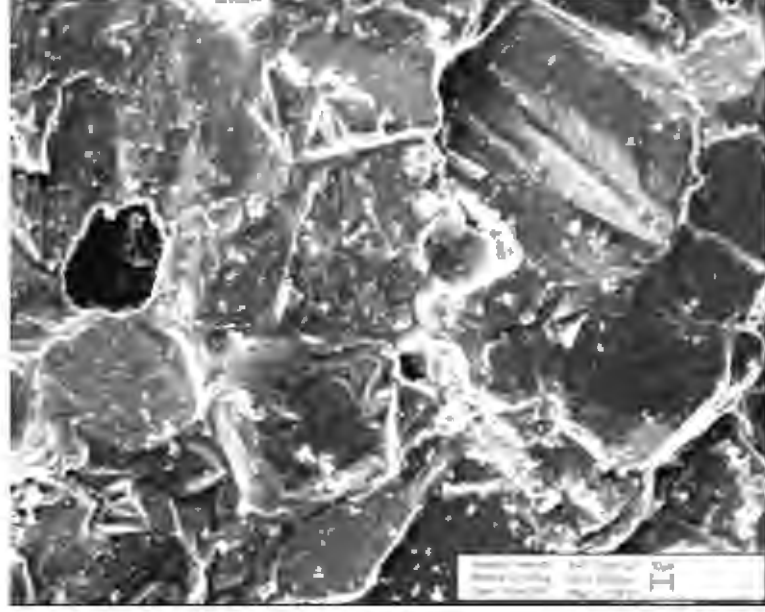
malzemelere yakın oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri, MgO-hersinit malzemelerin ise en fazla mukavemet değerini muhafaza eden malzemeler oldukları belirlenmiştir. M-H-Zirkon kompozisyonlarında 1000 °C'de en yüksek mukavemet oranı M-%5H-%5Zirkon malzemesinde %30 olarak belirlenmiştir.



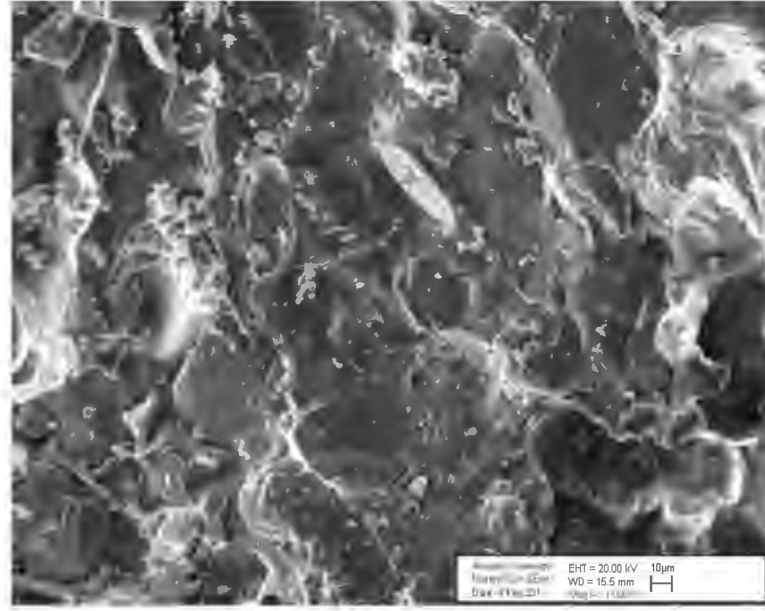
Şekil 3.188. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $ZrSiO_4$ içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet oranı değerleri



Şekil 3.189. Fabrika şartlarında üretimi yapılan farklı oranlarda $ZrSiO_4$ içeren MgO-Hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri



(a)



(b)

Şekil 3.190. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen ve 1000 °C’de ısı şok testi yapılan M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemenin **a)** ısı şok öncesi ve **b)** ısı şok sonrası kırık yüzey görüntüleri

Mukavemet ve elastik modül değerlerinde ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak meydana gelen değişiklikleri ve nedenlerini daha detaylı olarak belirleyebilmek için, M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemenin ısı şok

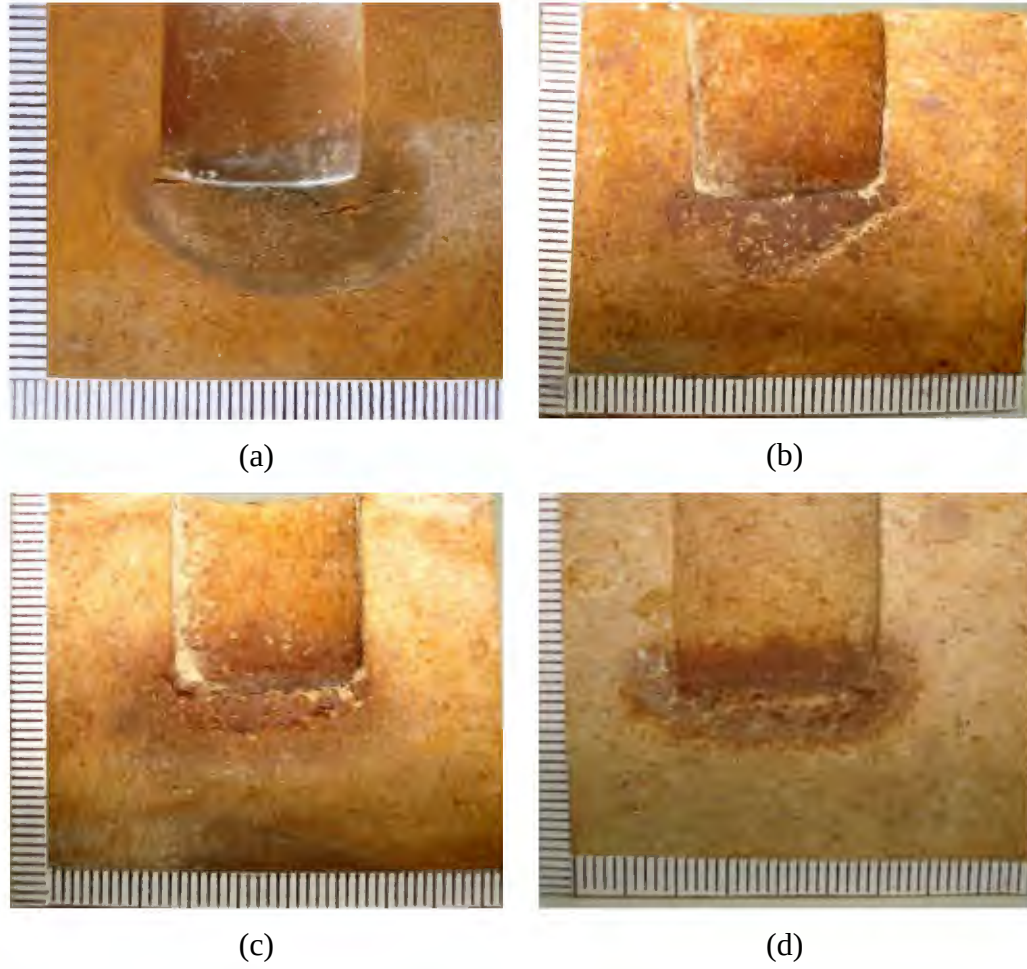
öncesi ve 1000 °C’de ısı şok sonrası elde edilen kırılma yüzeylerinin görüntüleri incelenmiştir (Şekil 3.190). Isıl şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın olup, göreceli olarak daha küçük tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir (Şekil 3.190-a). Isıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin yine baskın olup, göreceli olarak daha küçük bir alanı kapladığı ve bunun yanı sıra az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.190-b). Tane-içi kırılma yanında taneler-arası kırılma tipinin de mevcudiyeti, ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi ısı şok testleri verilerini doğrulamaktadır. R_{st} parametresi, MgO-hersinit-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir bir gösterge olarak tespit edilmiştir.

3.4. Korozyon Deneyleri Sonuçları

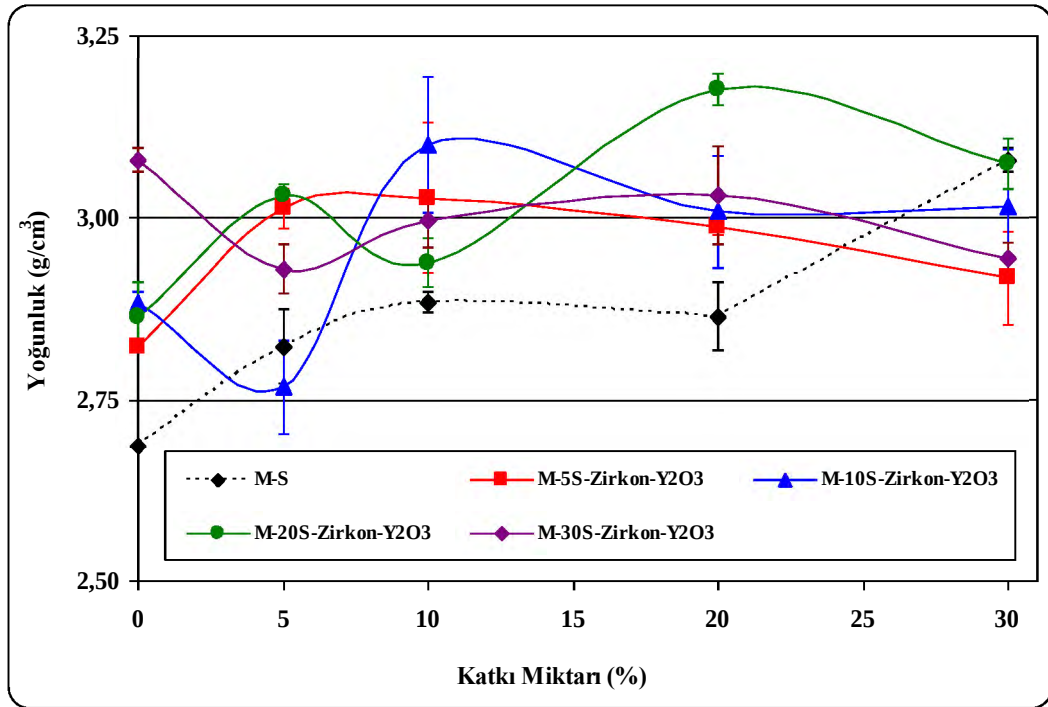
Korozyon; tüm fazların kimyasal olarak zayıflaması/çözülmesi ile birlikte, klinker veya cürufun oluşturduğu sıvı fazın taneler arasındaki bağlı fazları tahrip etmesinden dolayı bağların ayrışması sonrasında refrakterde meydana gelen fiziksel parçalanma olarak ifade edilebilmektedir [85, 86]. Klinkerin oluşturduğu sıvı fazın büyük taneler üzerinde meydana getirdiği hasar; yüzey alanları küçük olduğundan dolayı, küçük tanelere göre daha düşük seviyededir. Matris fazının reaktivliği ve çözünürlüğünü belirleyen faktörler; klinkerin penetrasyonu ile korozyona maruz kalan refrakterdeki açık gözenek miktarı ve klinkerin oluşturduğu sıvı fazın refrakter yüzeyinde yayılma/ıslatma yeteneğidir [85, 86].

Çalışmalarda kullanılan çimento klinkerinin EDX analizi ve XRD faz analizi sırasıyla Çizelge 3.1 ve Şekil 3.191’de verilmiştir.

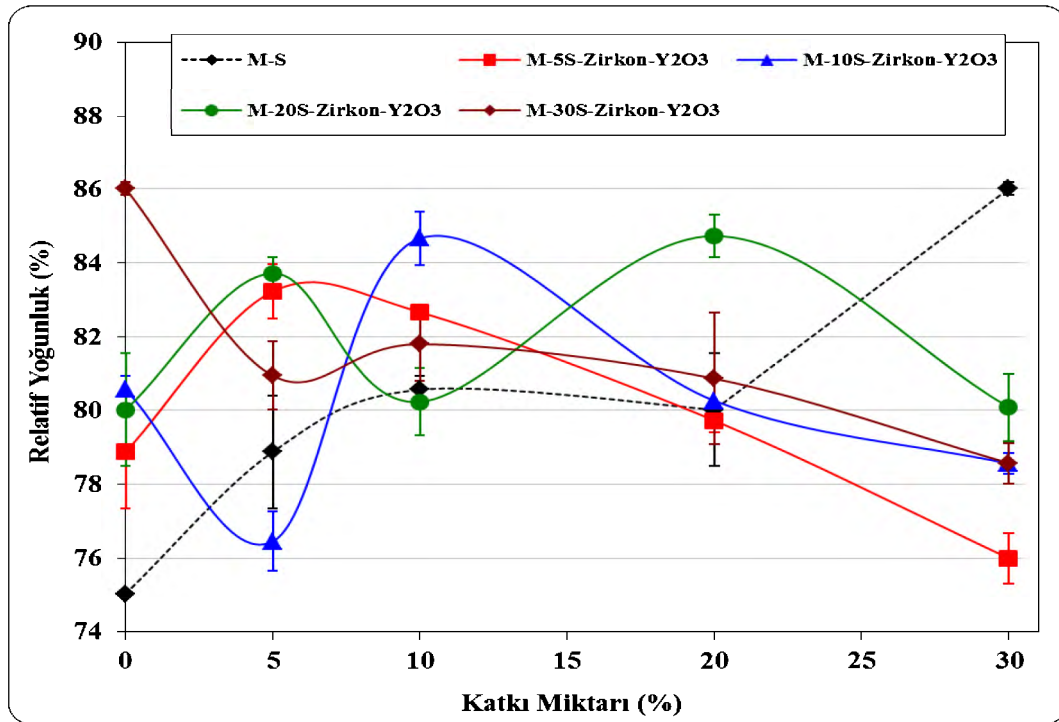


Şekil 3.192. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan **a)** MgO, **b)** M-%10S, **c)** M-%30S, **d)** M-%20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

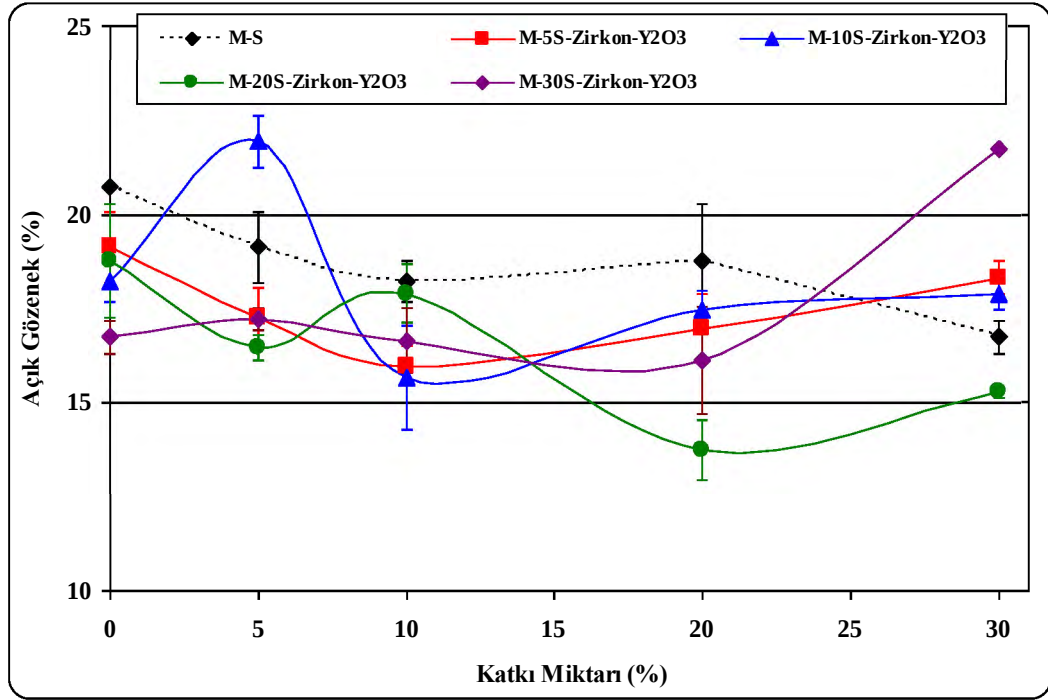
Çapı 50 mm, yüksekliği 50 mm boyutlarında silindir şeklinde üretilerek, korozyon testleri yapılan MgO; MgO-spinel ve MgO-spinel-($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) kompozit refrakter malzemelere ait yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 3.193-3.195). MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerin yoğunluk ile açık gözenek değerleri birbirine yakın olup, spinel ilavesi ile önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Yoğunluk değerleri spinel ilavesiyle göreceli olarak küçük miktarda artarken açık gözenek değerleri de benzer şekilde azalmış olup, sonuçlar birbiri ile uyumludur.



Şekil 3.193. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri

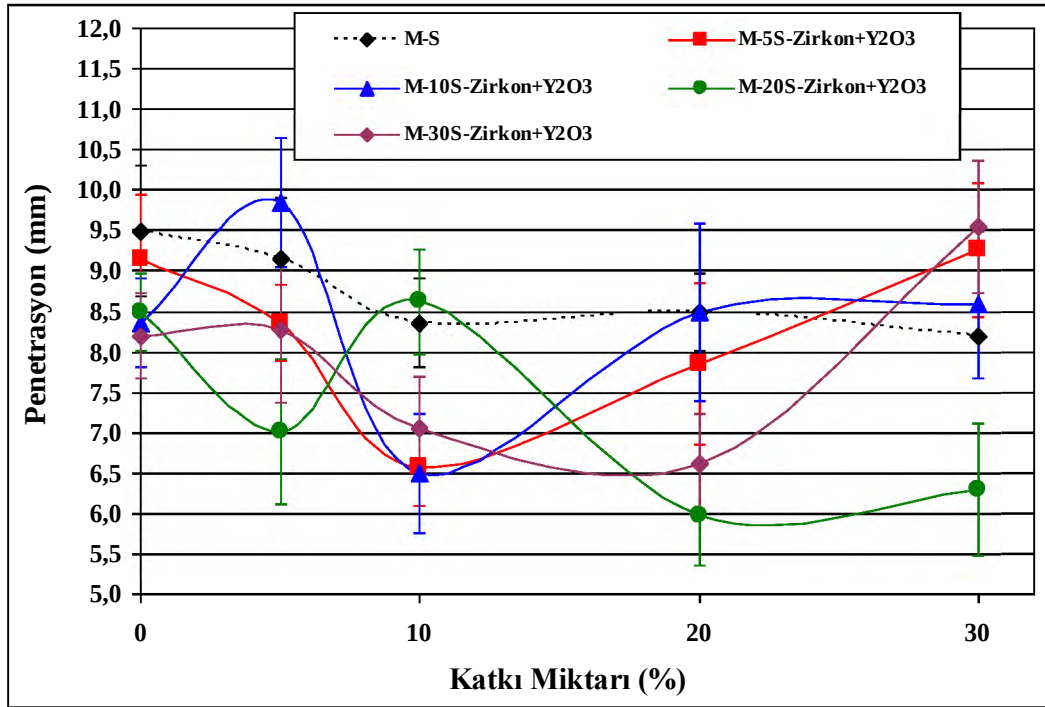


Şekil 3.194. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.195. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

Farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ katkı malzemesi ilave edilerek üretilen M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin yoğunluk ve relatif yoğunluk değerleri genel olarak, M-S malzemelere göre daha yüksektir (%30 katkı hariç). Farklı M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozisyonları M-S refrakterler ile karşılaştırıldığında; genel olarak yoğunluk değerleri artma gösterirken, açık gözenek değerleri azalmış olup, sonuçlar birbiri ile uyumludur. En yüksek yoğunluk ve en düşük açık gözenek miktarı değerlerine M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmıştır.

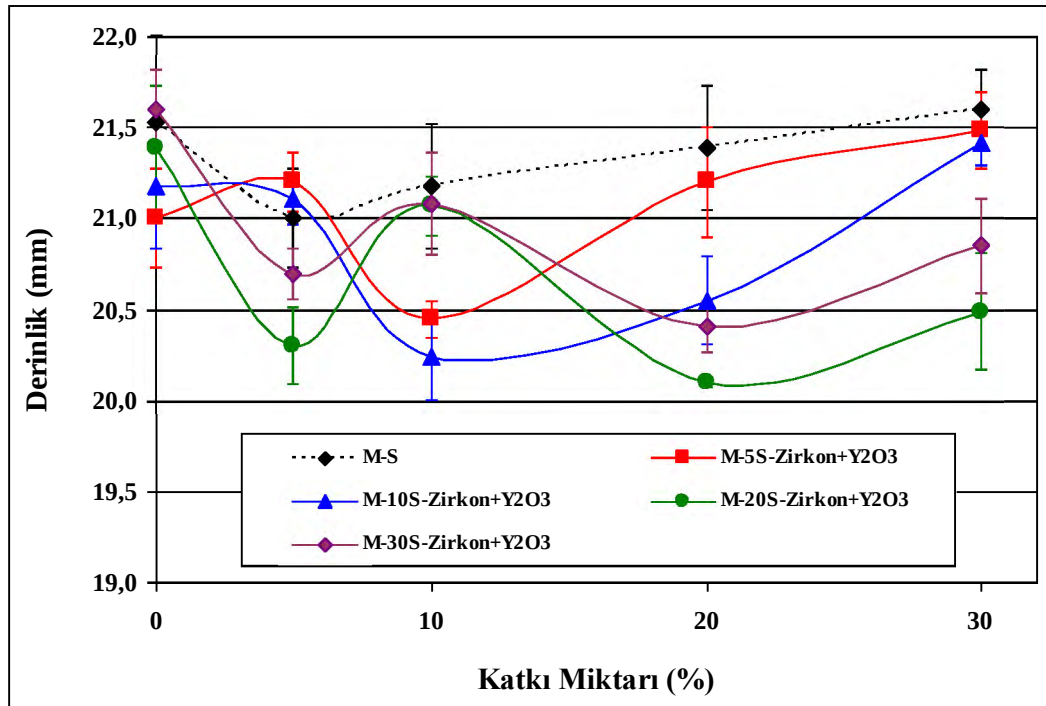


Şekil 3.196. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri

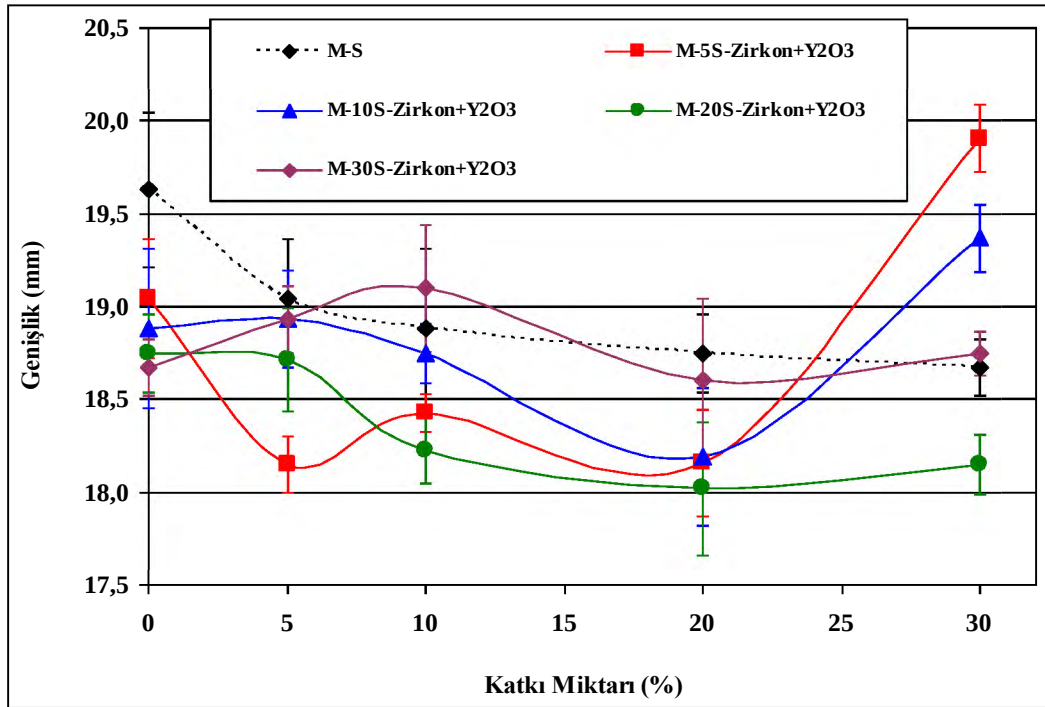
MgO'e spinel ve M-S sistemine $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakterlerde korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.196'da verilmiştir. MgO'e ilave edilen spinel miktarının artmasıyla penetrasyon miktarı küçük miktarda azalma göstermiştir, ancak spinel ilavesi ile M-S malzemelerin penetrasyon direncindeki artış sınırlı kalmış olup, korozyon direnci açısından yeterli düzeyde/önemli ölçüde bir iyileşme olmadığı tespit edilmiştir. Örneğin; klinkerin refrakter malzemeye yaptığı penetrasyon, M-%30S malzemesinde minimum seviyededir. Aynı zamanda M-%30S malzemesinin en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.193-3.195). Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin penetrasyon mesafesi değerinin de azaldığı belirlenmiş olup, gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%20S-

%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%20S malzemesine göre yaklaşık %29.7 oranında iyileşme sağlanmıştır (Şekil 3.196). Aynı zamanda M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir (Şekil 3.193-3.195). Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin refrakterlere olan penetrasyon mesafesi değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Gözeneklerin katkı malzemesi ile dolması ve yoğunluğun artmasıyla birlikte gözenek miktarındaki azalma, korozyon direncinin artmasına yol açmıştır, ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.

MgO'e spinel ve M-S'e farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilerek korozyon testleri gerçekleştirilmiş refrakter malzemelerde klinkerin yerleştirildiği deliğin derinlik ve genişlik değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 3.197 ve 3.198'de verilmiştir.



Şekil 3.197. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri

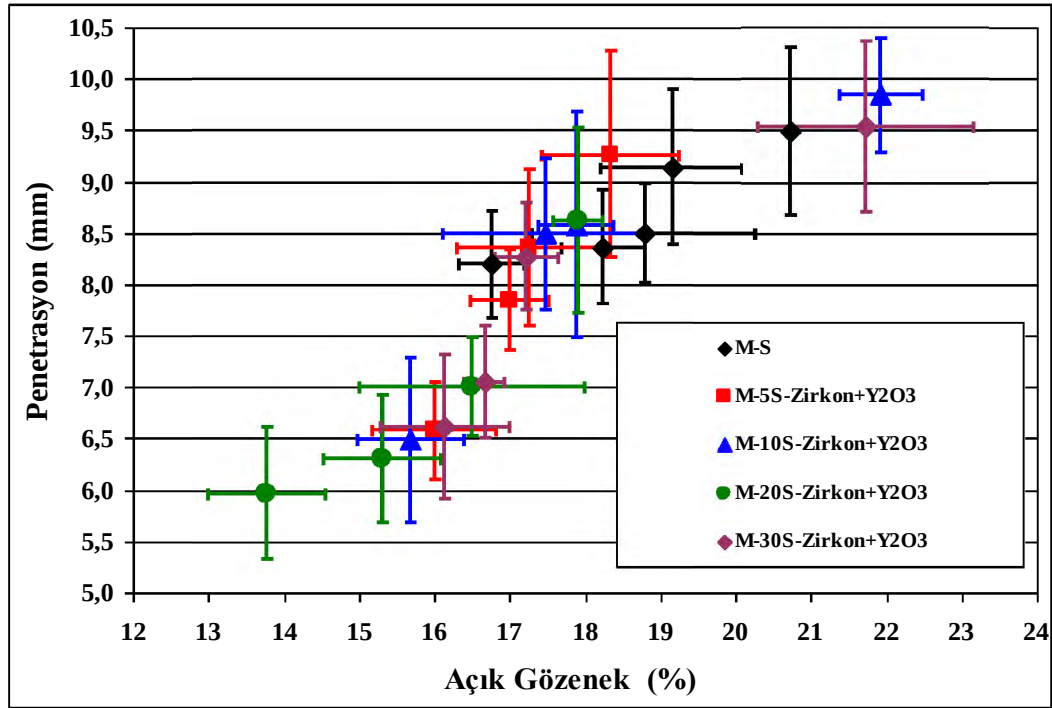


Şekil 3.198. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri

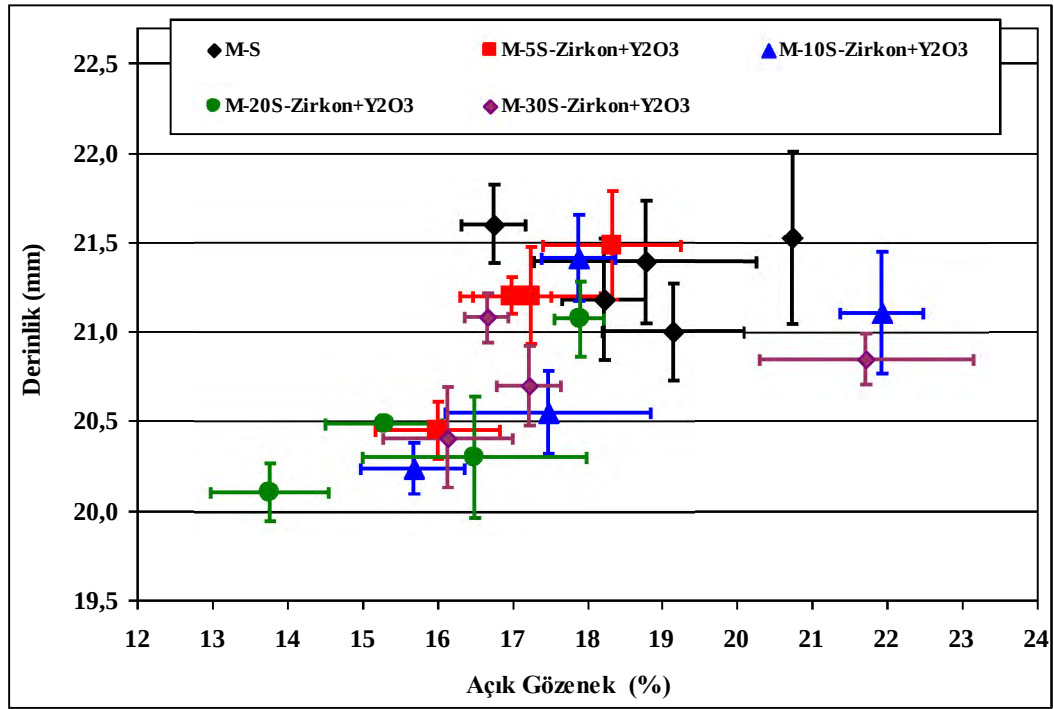
Genel olarak, MgO ve M-S kompozit refrakter malzemelerde derinlik ve genişlik mesafeleri birbirine yakın değerler olup, bazı M-S kompozisyonlarda göreceli olarak daha düşük değerler elde edilmesine rağmen, spinel ilavesi ile malzemelerin performansında önemli derecede bir iyileşme gözlenmemiştir. Farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerde genel olarak, M-S malzemelere göre daha az derinlik ve genişlik mesafesi oluşmuştur. M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemeleri klinker ile daha az etkileşime girmiş, bu malzemelerde aşınma daha az gerçekleşmiş ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı da daha az olmuştur. Penetrasyon miktarının en düşük olduğu M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesi incelendiğinde; klinkerin yerleştirildiği refrakterdeki deliğin korozyon sonrasındaki derinlik ve genişlik değerleri de aynı malzeme için en düşük seviyededir. Örneğin, Örneğin %20 katkı içerikli kompozisyonlar incelendiğinde: M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozisyonu için; penetrasyon miktarı, derinlik ve genişlik değerleri birbirlerini

doğrulamaktadır ve M-%20S malzemesi ile karşılaştırıldığında, M-S malzemelere $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesinin korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir.

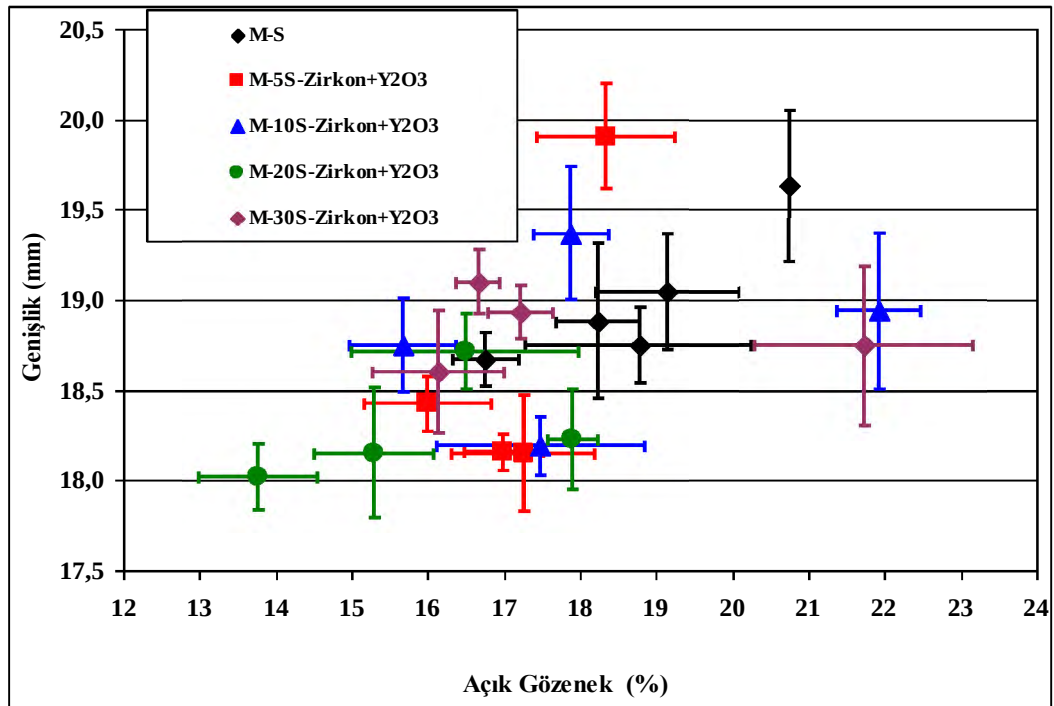
MgO'e spinel ve M-S'e $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen kompozisyonlar için klinker-refrakter ara yüzeyindeki i) penetrasyon, ii) derinlik ve iii) genişlik mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi sırası ile Şekil 3.199-3.201'de verilmiştir.



Şekil 3.199. M-S ve M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi



Şekil 3.200. M-S ve M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi



Şekil 3.201. M-S ve M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

M-S kompozit refrakter malzemelerinin ortalama penetrasyon mesafesi değerlerinin göreceli olarak MgO malzemesine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. En yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahip M-%30S malzemesinde ortalama penetrasyon mesafesi değerleri minimum seviyededir. Derinlik ve genişlik mesafeleri ise birbirine yakın değerler olup, bazı M-S kompozisyonlarında göreceli olarak daha düşük değerler elde edilmesine rağmen, spinel ilavesi ile malzemelerin korozyon direncinde yeterli düzeyde bir iyileşme olmadığı tespit edilmiştir. Bazı kompozisyonlarda genel olarak gözenek miktarı azaldıkça; klinkerin penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri de göreceli olarak azalmış olup, gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.199-3.201).

Genel olarak, farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen M-S refrakter malzemelerde, MgO-spinel malzemelere göre daha az penetrasyon derinlik ve genişlik mesafeleri belirlenmiştir (Şekil 3.199-3.201). En düşük açık gözenek miktarına ve en yüksek yoğunluğa sahip M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesinde klinkerin penetrasyon mesafesi en az olup; M-%20S malzemesine göre yaklaşık %29.7 oranında iyileşme sağlanmıştır. Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinker-refrakter ara yüzeyindeki penetrasyon mesafesi ile derinlik ve genişlik değerlerinin de azaldığı belirlenmiştir (Şekil 3.199-3.201).

M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemeleri klinker ile daha az etkileşime girmiş, bu malzemelerde aşınma daha az gerçekleşmiş ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı da daha az olmuştur. Genel olarak gözenek miktarının artması ile derinlik ve genişlik değerlerinde de artma eğilimi belirlenmiş; nadiren de olsa bazı malzemelerde açık gözenek miktarının yüksek olmasına rağmen genişlik ve derinlik değerlerinin az miktarda olması, proses aşamasında pres ile şekillendirme basınçlarındaki göreceli farklılıklar, korozyonlu bölgelerin homojen dağılım göstermemesi ve dolayısıyla ölçme hassasiyetinin kısıtlanması gibi sebeplerden kaynaklanmaktadır.

i) Katkı içermeyen MgO, ii) M-%30spinel ve iii) MgO-%20spinele (%20 $ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) ilavesi ile 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde silindirik şeklinde üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemeye

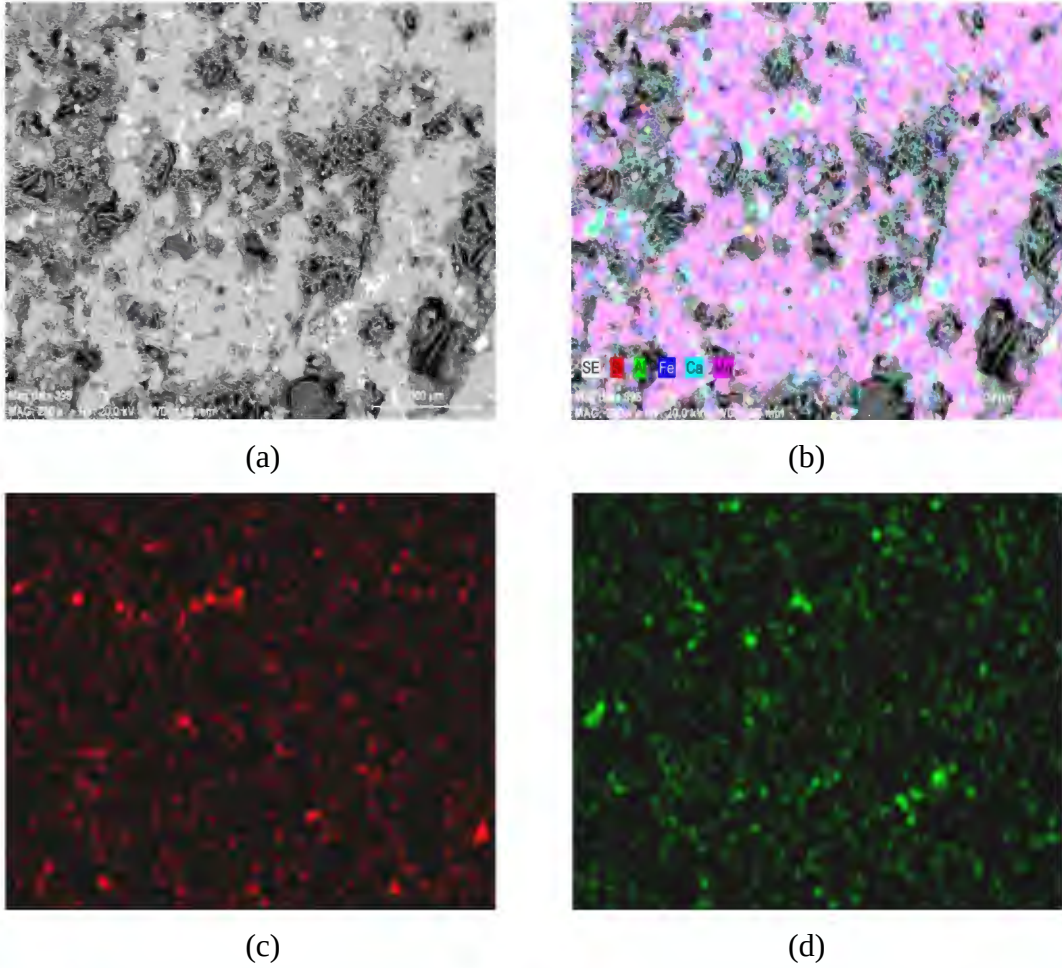
ait EDX analizi sonuçları (Çizelge 3.2-3.10) ile mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı (Şekil 3.202-3.210) aşağıda belirtilmiştir.

Katkı içermeyen MgO ve M-%30spinel kompozit refrakter malzemelerinin farklı bölgelerdeki korozyon davranışları incelendiğinde, klinkere yakın olan bölgelerden itibaren penetrasyon sonralarına doğru, mikroyapıda benzer davranışlar gözlenmiştir (Şekil 3.202, 3.207).

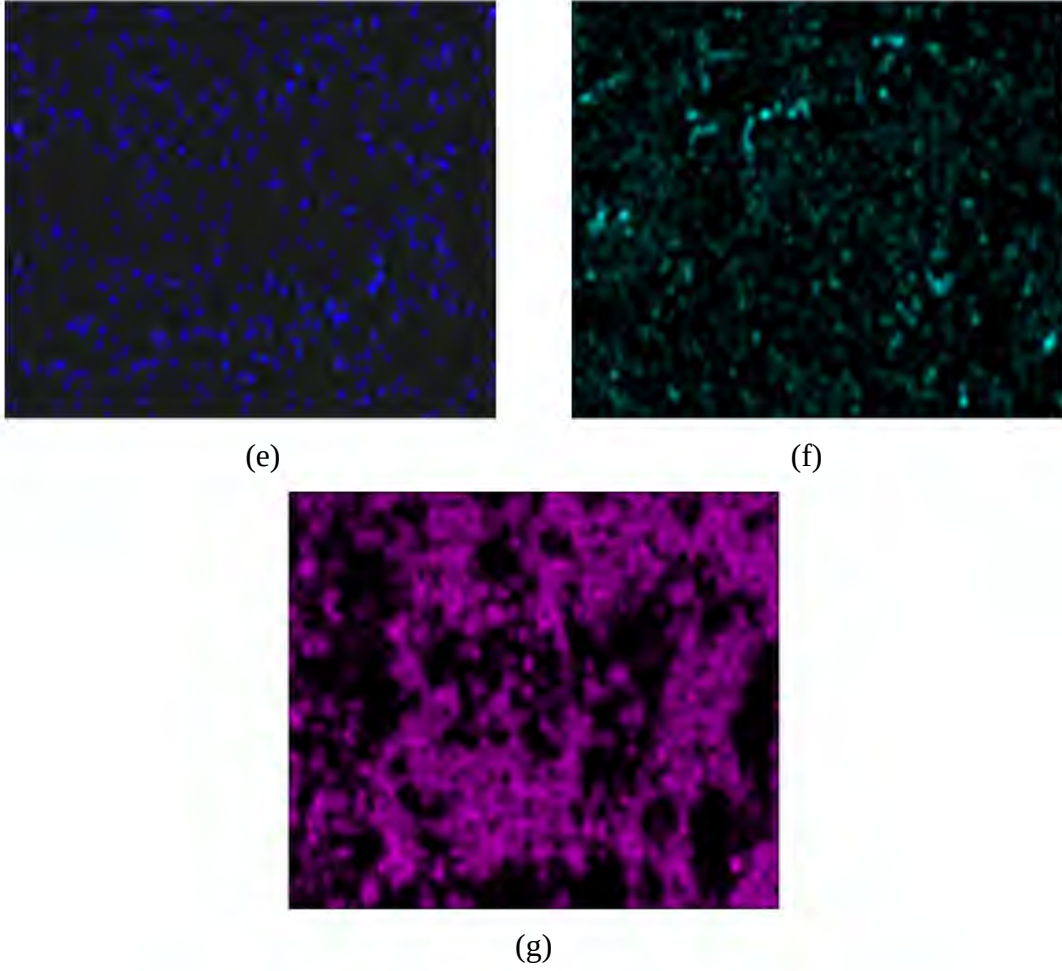
Tane sınırlarıyla birlikte tane içinde de gözenekler tespit edilmiştir. Klinker penetrasyonu; her iki malzemede de matris fazını oluşturan MgO tanelerinin üçlü bileşim noktalarında ve tane sınırlarında (klinker penetrasyonunun tane sınırlarında yoğun olduğu gözlenmiştir) gerçekleşmektedir. Penetrasyon başlangıcındaki bölgelerde çimento klinkerinin refrakter bünyesinde MgO tanelerine nüfuz etmesi daha belirgin olup, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgede refraktere yaklaşıldıkça MgO tanelerine olan penetrasyonun azalmakta olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte penetrasyonun başladığı kısımda klinkere yakın olan bölgelerde; çimento klinkerinin içinde tane çözünmesinin baskın olmasından dolayı, MgO taneleri göreceli olarak daha küçük olup, klinkerli beyaz bölgeler ve tanelerdeki çözünme daha büyük alanlarda daha yoğun olarak gözlenmektedir. Penetrasyon bölgesinin son kısmına yani refraktere doğru gidildikçe klinkerin mevcut olduğu alan ve tane çözünmesi azaldığı için klinkerli beyaz bölgelerin yoğunluğu da azalmakta olup, MgO tane boyutu göreceli olarak daha büyüktür (örneğin MgO için ortalama tane boyutları: a) 69.40 μm , b) 81.17 μm ve c) 96.31 μm 'dir). Küçük tane boyutu sıvı faz penetrasyonunu ve korozyon prosesini hızlandırmaktadır. EDX analizi sonuçlarında MgO miktarı artarken CaO miktarının azaldığı belirlenmiştir.

MgO malzemede CaO miktarı, penetrasyonun başladığı bölgede (1. Bölge) M-%30S kompozit refrakter malzemesine göre daha yüksektir. Klinker-refrakter arayüzeyinde orta bölgede (2. Bölge) ve penetrasyonun bittiği, refraktere yakın olan alanlarda (3. Bölge) da benzer eğilim gözlenmiş olup: MgO malzemedeki penetrasyon miktarı (CaO), M-%30S malzemelere göre genel olarak daha yüksektir. MgO ve M-%30S refrakter malzemelerinde %CaO değerleri klinkere yakın olan 1. bölgeden refraktere yakın olan 3. bölgeye doğru periyodik bir şekilde düzenli olarak azalmaktadır (Şekil 3.202-3.207). Mikroyapısal

karakterizasyon ve EDX analizleri sonuçları: i) çimento klinkerinin penetrasyon mesafesi değerleri ile klinkerin yerleştirildiği deliğin ii) derinlik ve iii) genişlik değerlerinin ölçümleri ile uyum sağlamaktadır. M-S kompozit refrakter malzemelerin ortalama penetrasyon mesafesi değerlerinin göreceli olarak MgO'ten daha düşük olduğu belirlenmiştir, ancak spinel ilavesi ile M-S malzemelerin penetrasyon direncinde artış gözlenmesine rağmen, sınırlı seviyede kalmış olup, korozyon direnci açısından yeterli düzeyde/önemli ölçüde bir iyileşme olmadığı mikroyapısal karakterizasyon ve EDX analizleri sonuçları ile de tespit edilmiştir.



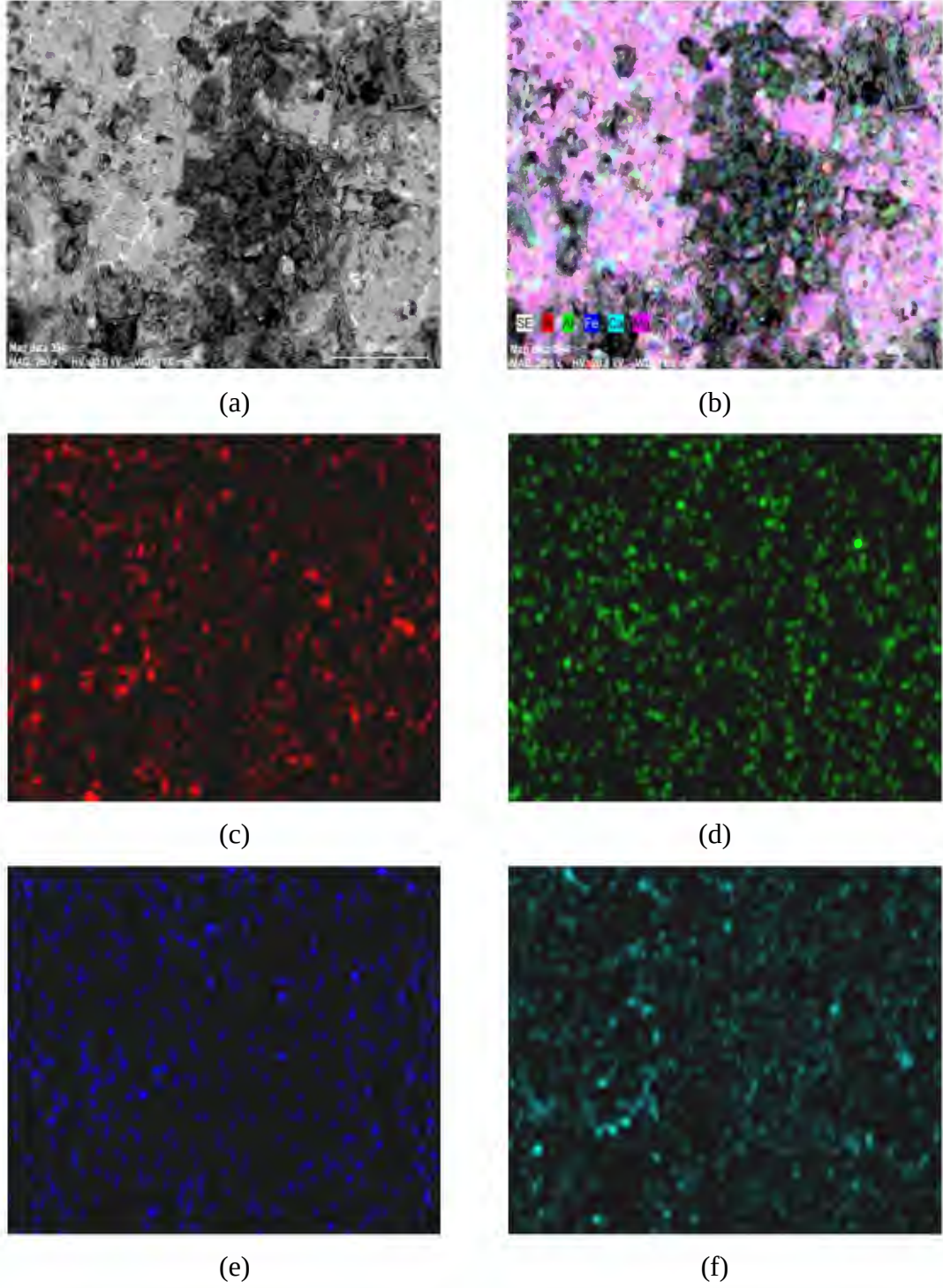
Şekil 3.202. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



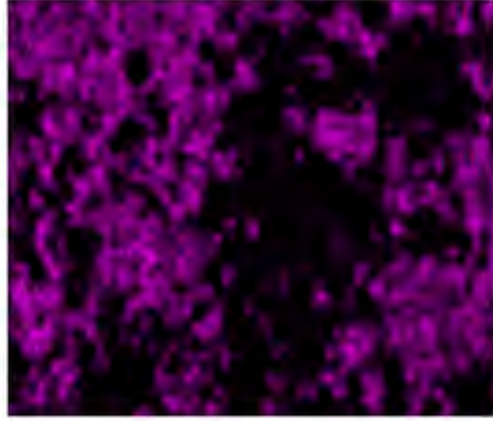
Şekil 3.202. (Devam) MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.2. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	76.76	MgO	78.77
Alüminyum	1.41	Al ₂ O ₃	1.65
Silikon	1.36	SiO ₂	1.80
Kalsiyum	17.64	CaO	15.28
Demir	2.83	Fe ₂ O ₃	2.50
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.203. MgO refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

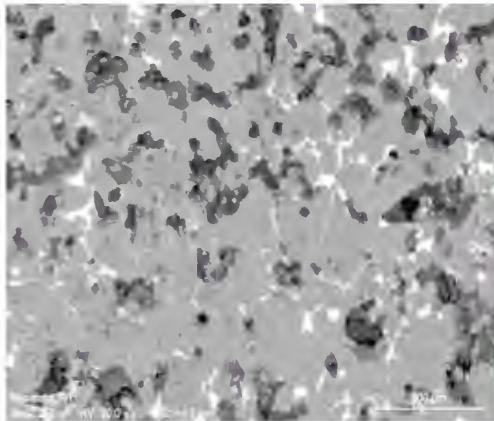


(g)

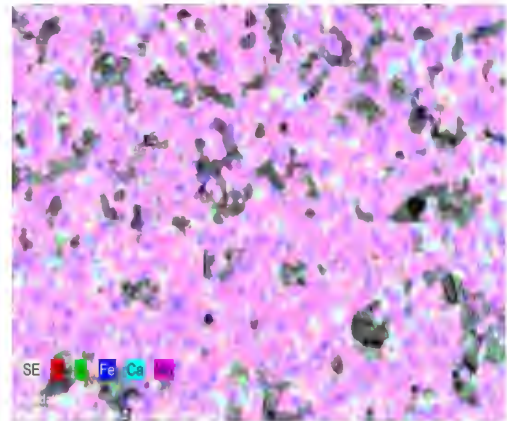
Şekil 3.203. (Devam) MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.3. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	84.15	MgO	84.58
Alüminyum	0.78	Al ₂ O ₃	0.89
Silikon	3.79	SiO ₂	4.92
Kalsiyum	9.26	CaO	7.85
Demir	2.02	Fe ₂ O ₃	1.75
Toplam:	100.00		100.00

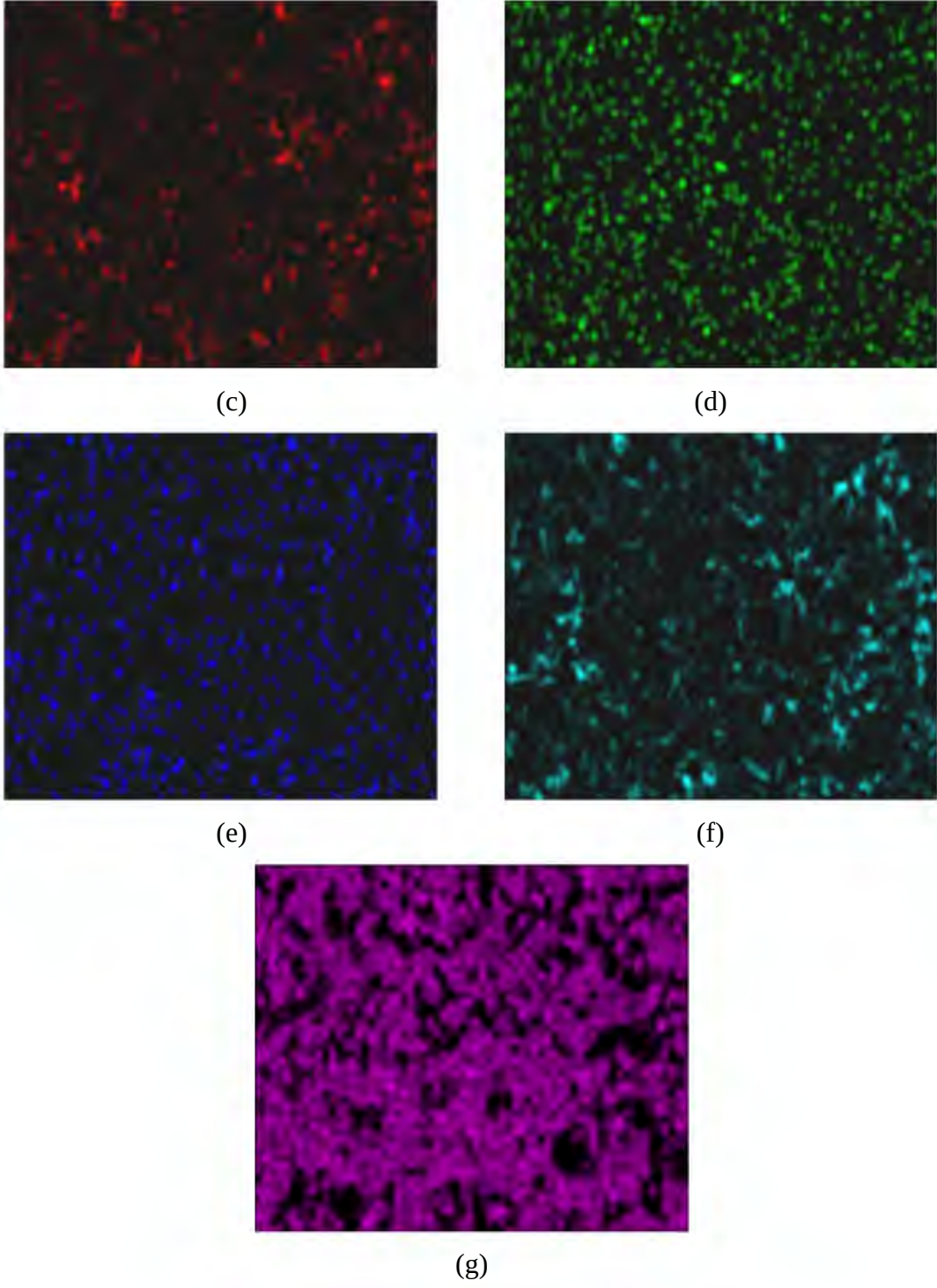


(a)



(b)

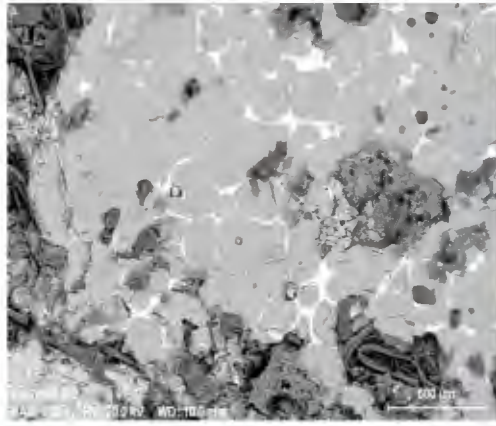
Şekil 3.204. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı



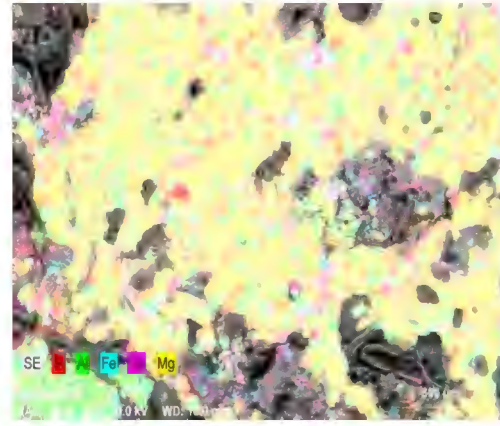
Şekil 3.204. (Devam) MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.4. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

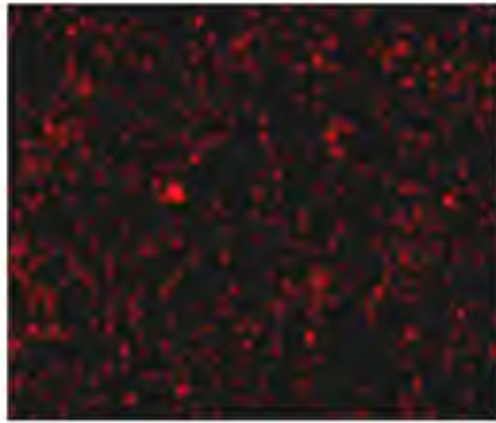
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	84.65	MgO	85.04
Alüminyum	0.70	Al ₂ O ₃	0.80
Silikon	4.05	SiO ₂	5.25
Kalsiyum	8.35	CaO	6.97
Demir	2.24	Fe ₂ O ₃	1.94
Toplam:	100.00		100.00



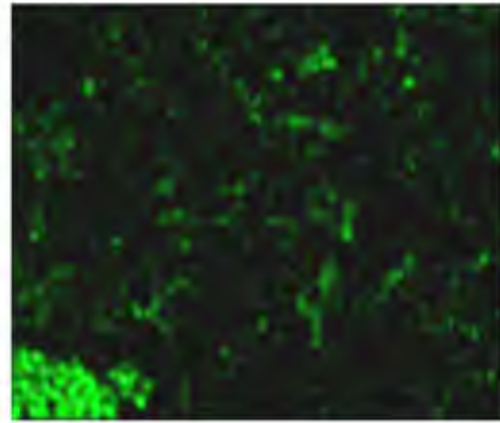
(a)



(b)

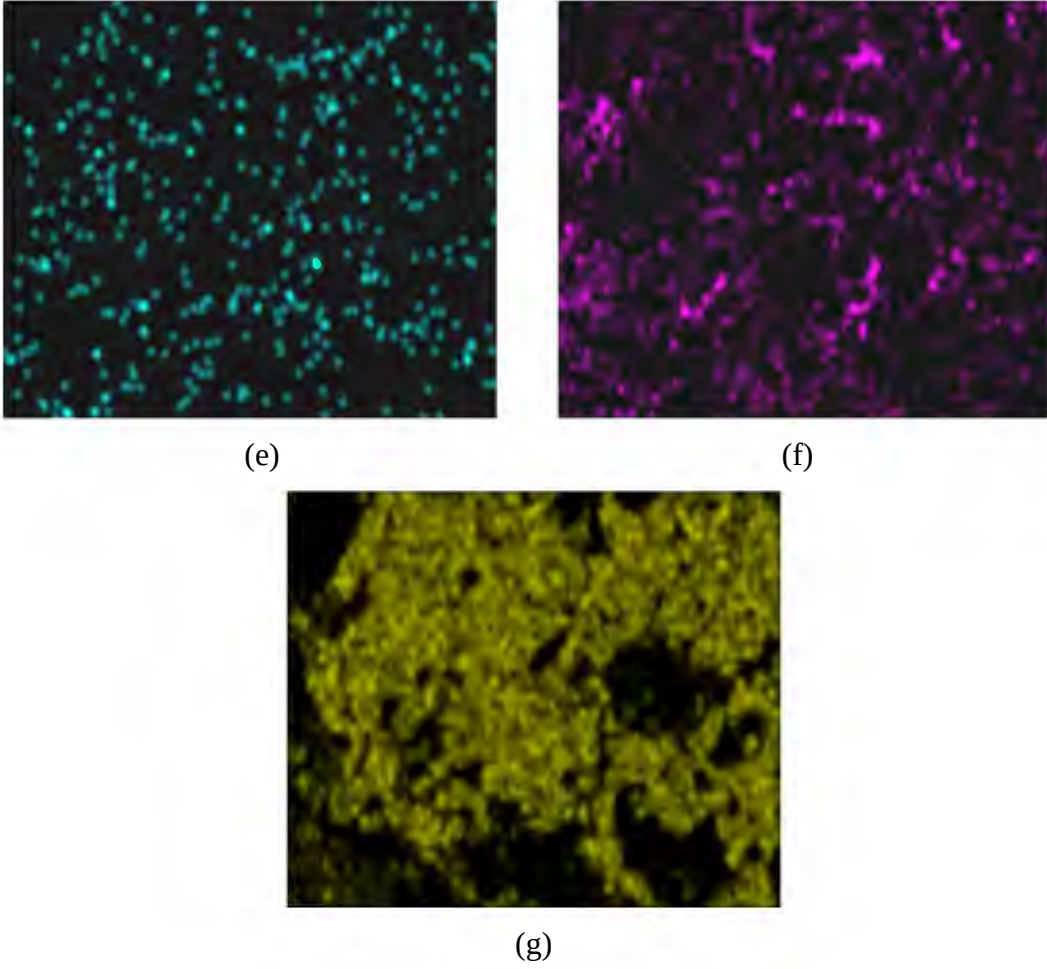


(c)



(d)

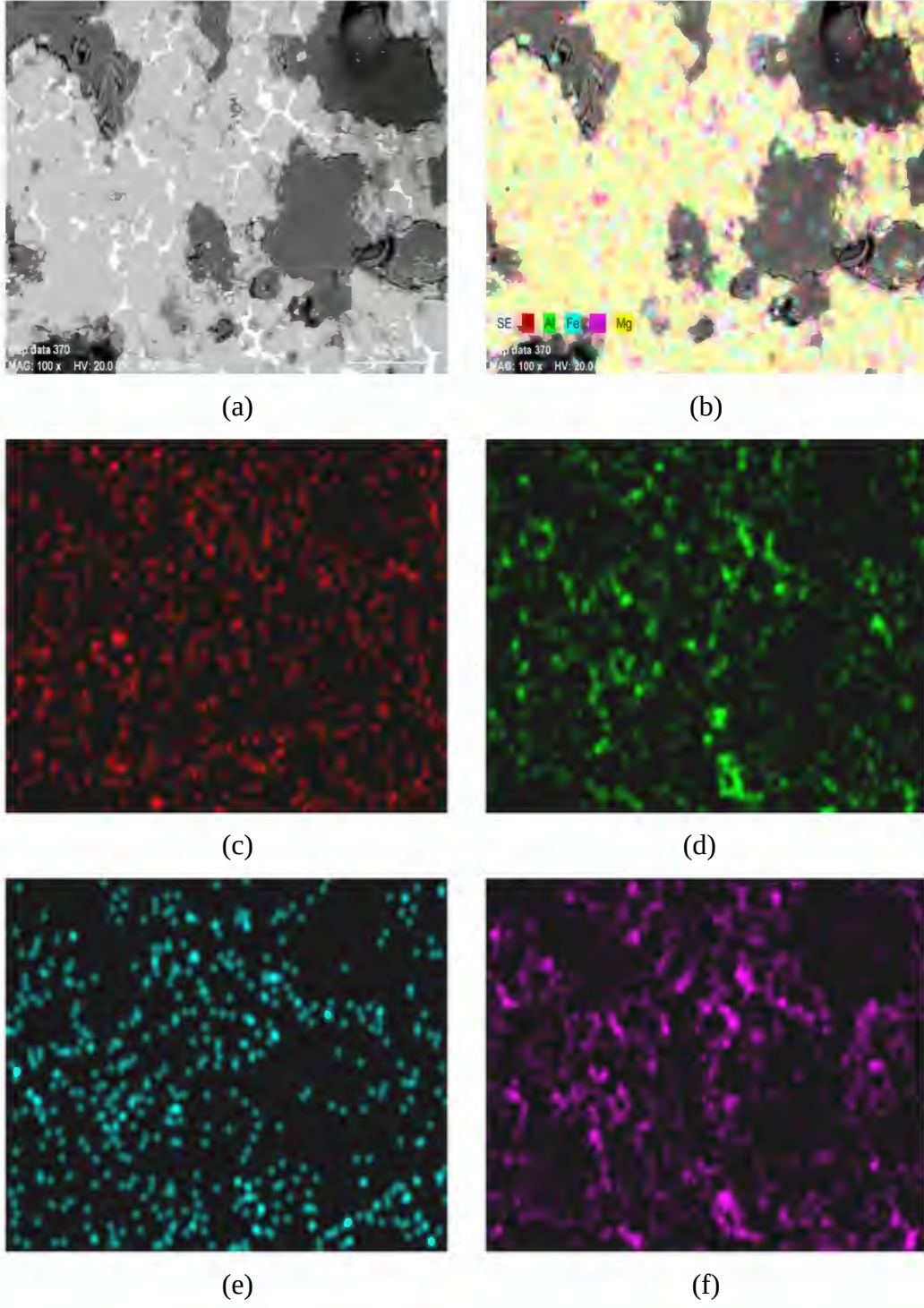
Şekil 3.205. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



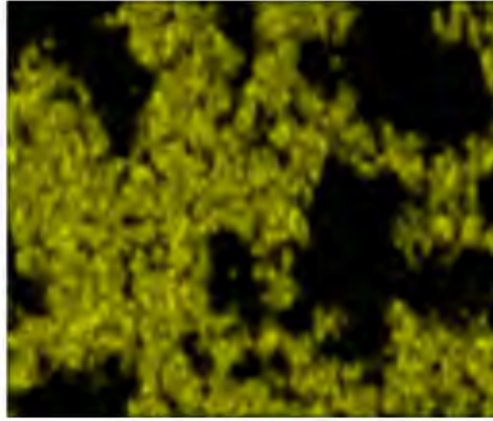
Şekil 3.205. (Devam) M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.5. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	71.36	MgO	72.58
Alüminyum	9.16	Al ₂ O ₃	10.61
Silikon	0.01	SiO ₂	0.01
Kalsiyum	14.57	CaO	12.50
Demir	4.91	Fe ₂ O ₃	4.30
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.206. M-%30S refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

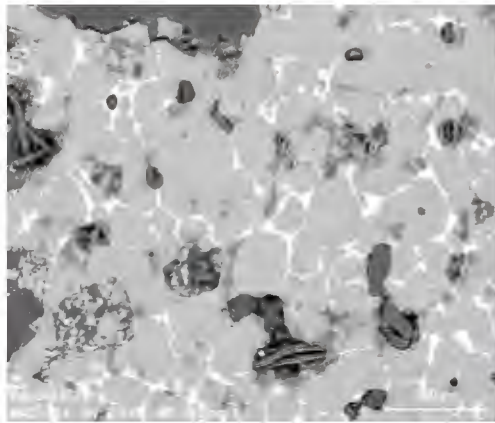


(g)

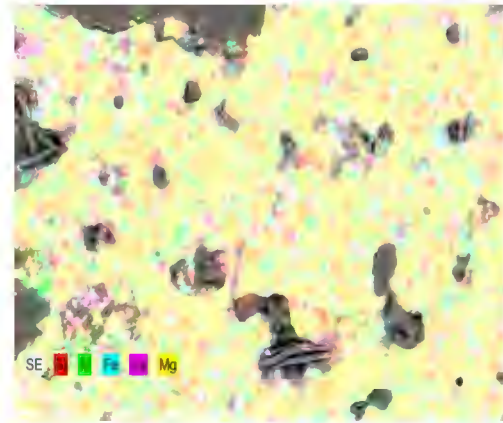
Şekil 3.206. (Devam) M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.6. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	81.99	MgO	82.34
Alüminyum	6.25	Al ₂ O ₃	7.15
Silikon	1.10	SiO ₂	1.43
Kalsiyum	7.57	CaO	6.42
Demir	3.08	Fe ₂ O ₃	2.66
Toplam:	100.00		100.00

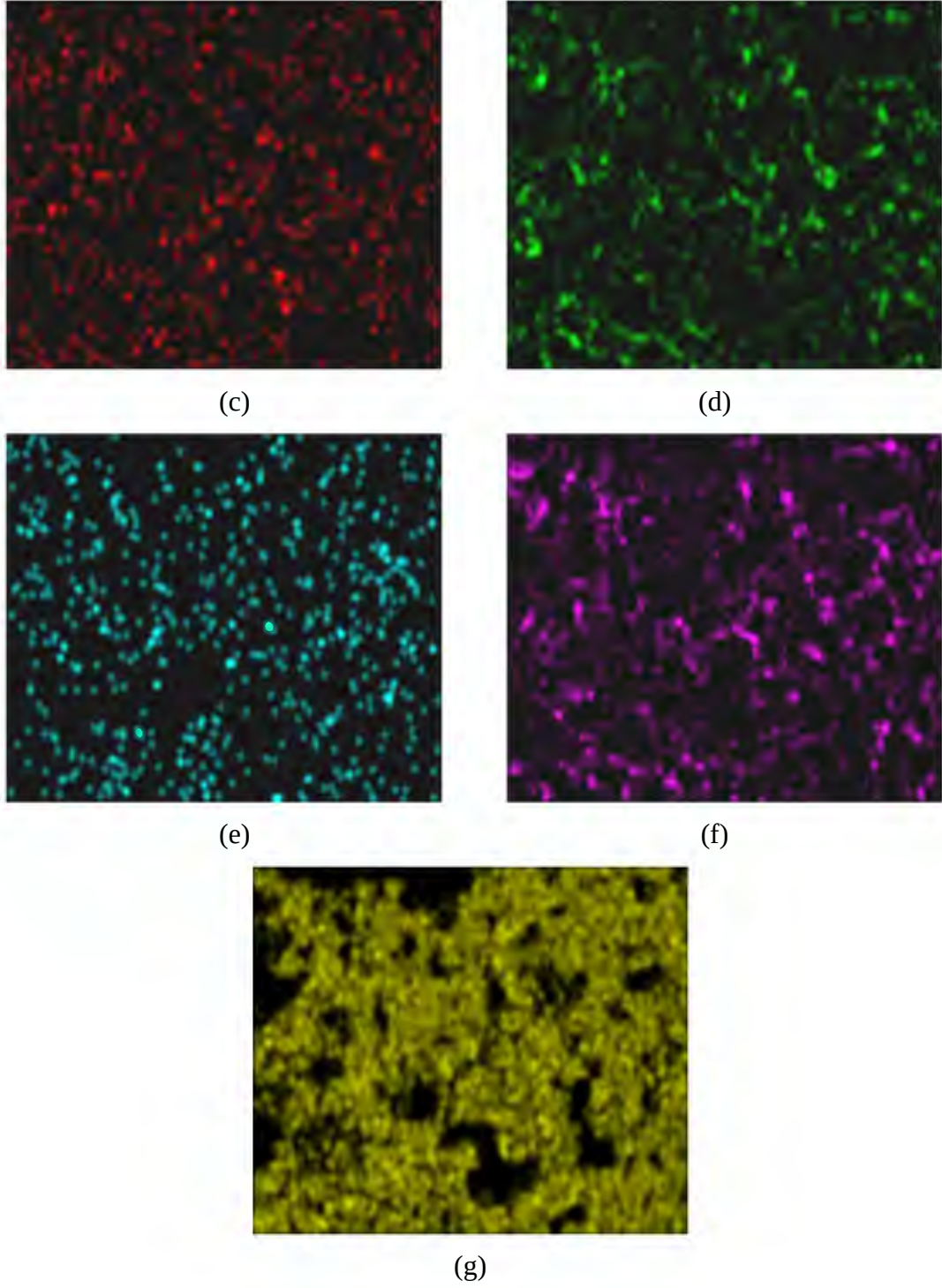


(a)



(b)

Şekil 3.207. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı



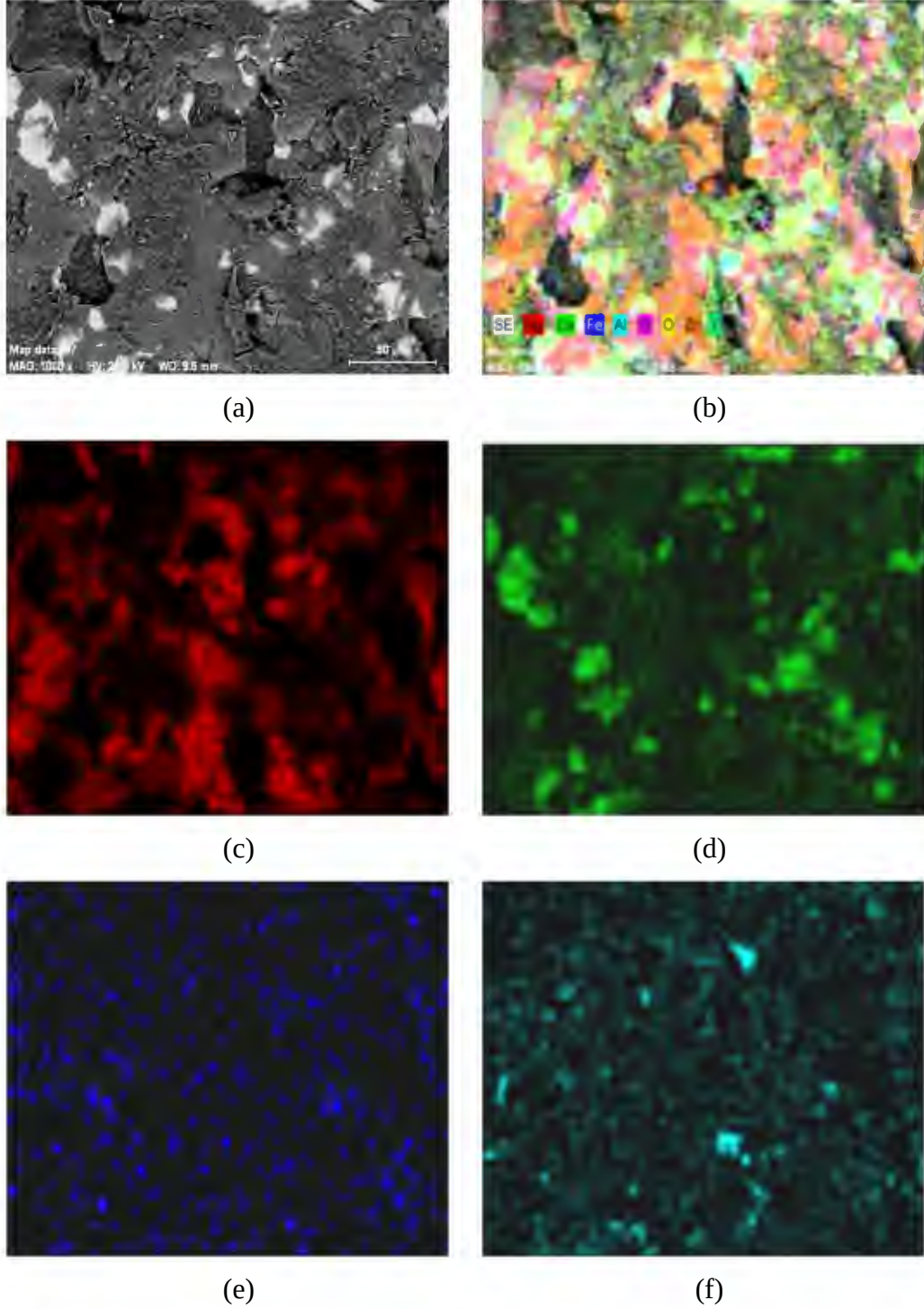
Şekil 3.207. (Devam) M-%30S refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.7. M-%30S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

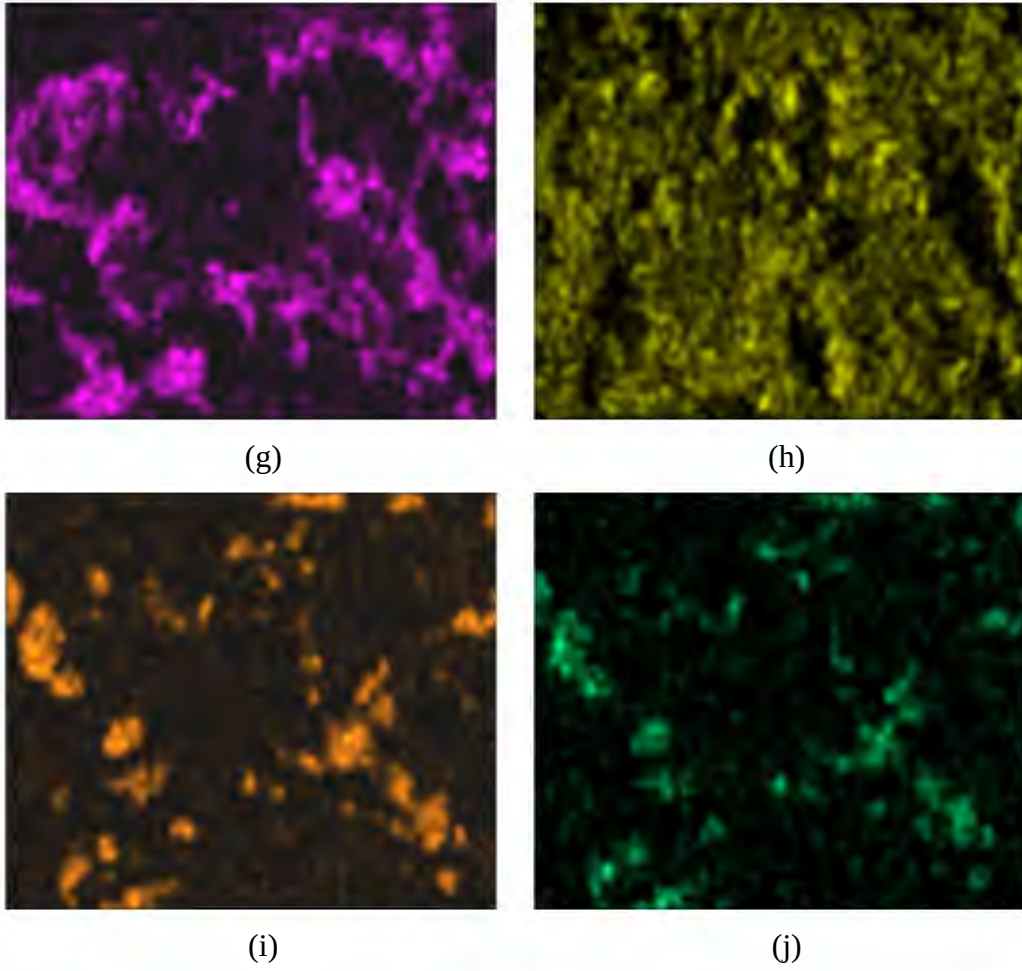
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	82.03	MgO	81.87
Alüminyum	8.69	Al ₂ O ₃	9.88
Silikon	0.86	SiO ₂	1.11
Kalsiyum	6.27	CaO	5.28
Demir	2.15	Fe ₂ O ₃	1.85
Toplam:	100.00		100.00

M-%20S-%20(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde kullanılan bileşenlerin homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Genel olarak; zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan zirkonya tanecikleri küçük MgO taneleri arasında (tane sınırlarında) ve tane içi (tanelerin yüzeylerinde) olmak üzere dağılım göstermektedir. EDX analizi sonuçlarına göre genel olarak Y₂O₃ tespit edilememiş olup, ancak mikroyapıda mevcut elementlerin dağılımını gösteren görüntülerde genel olarak ZrO₂ tanecikleri ile aynı bölgelerde gözlenmiştir. Y₂O₃'ün hazırlanan kompozisyonlarda çok az miktarda kullanılması ve kullanılan çok düşük miktardaki Y₂O₃ için (diğer fazlarla karşılaştırıldığında) çekim hızının yüksek olabileceği düşünülmektedir. MgO ve SiO₂ dağılımları ise genel olarak benzer bölgelerde yer almıştır. Zirkonun; ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit (2MgO.SiO₂) fazının oluşmasından ve CaO ile ZrO₂'nin reaksiyonu sonucu kalsiyum zirkonat (CaZrO₃) oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan yeni fazların (ZrO₂, forsterit ve kalsiyum zirkonat) olduğu bölgelerde sızma gerçekleştirmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur (Şekil 3.208-3.210). Zirkon ilavesi ile meydana gelebilecek yoğunlaşma etkisi ile meydana gelecek bariyer ve oluşan fazların etkisi sonucu, klinkerin refrakter malzemeye sızması/penetrasyonu da zorlaşacaktır. EDX analizi sonucunda CaO miktarının azalmasından dolayı, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede

klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır (Çizelge 3.8-3.10).



Şekil 3.208. %20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



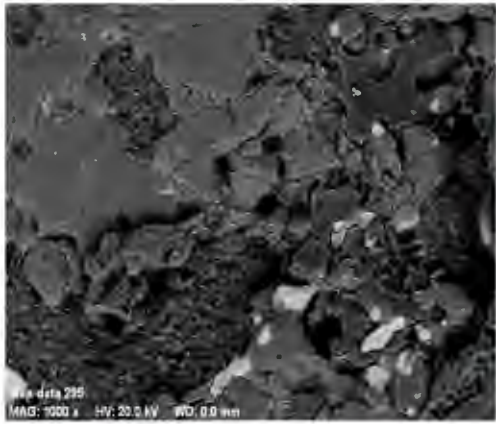
Şekil 3.208. (Devam) %20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.8. M-%20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

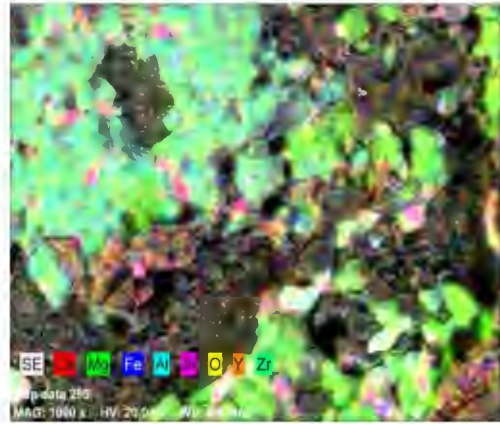
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	21.46	MgO	57.71
Alüminyum	0.90	Al_2O_3	2.75
Silikon	3.43	SiO_2	11.92
Kalsiyum	2.37	CaO	5.39
Demir	0.14	Fe_2O_3	0.33
Zirkonyum	9.97	ZrO_2	21.85

Çizelge 3.8. (Devam) M-%20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

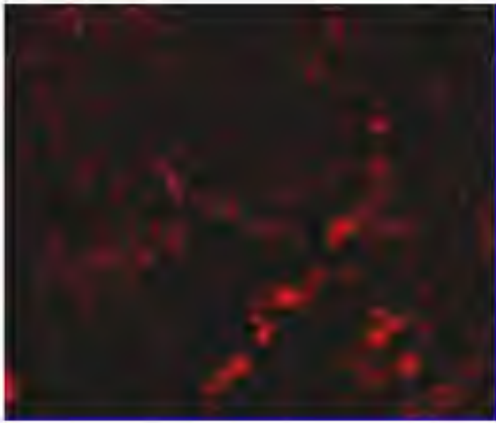
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Yitriyum	0.03	Y_2O_3	0.05
Oksijen	61.69	O	0.00
Toplam	100.00		100.00



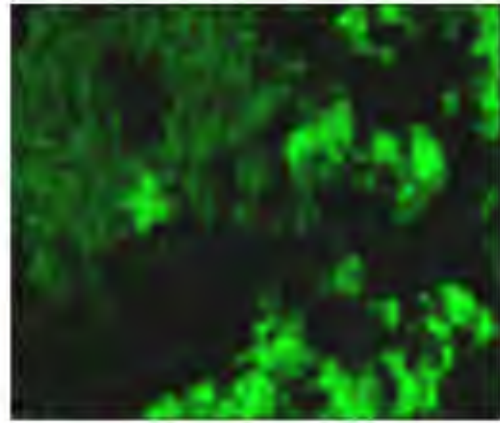
(a)



(b)

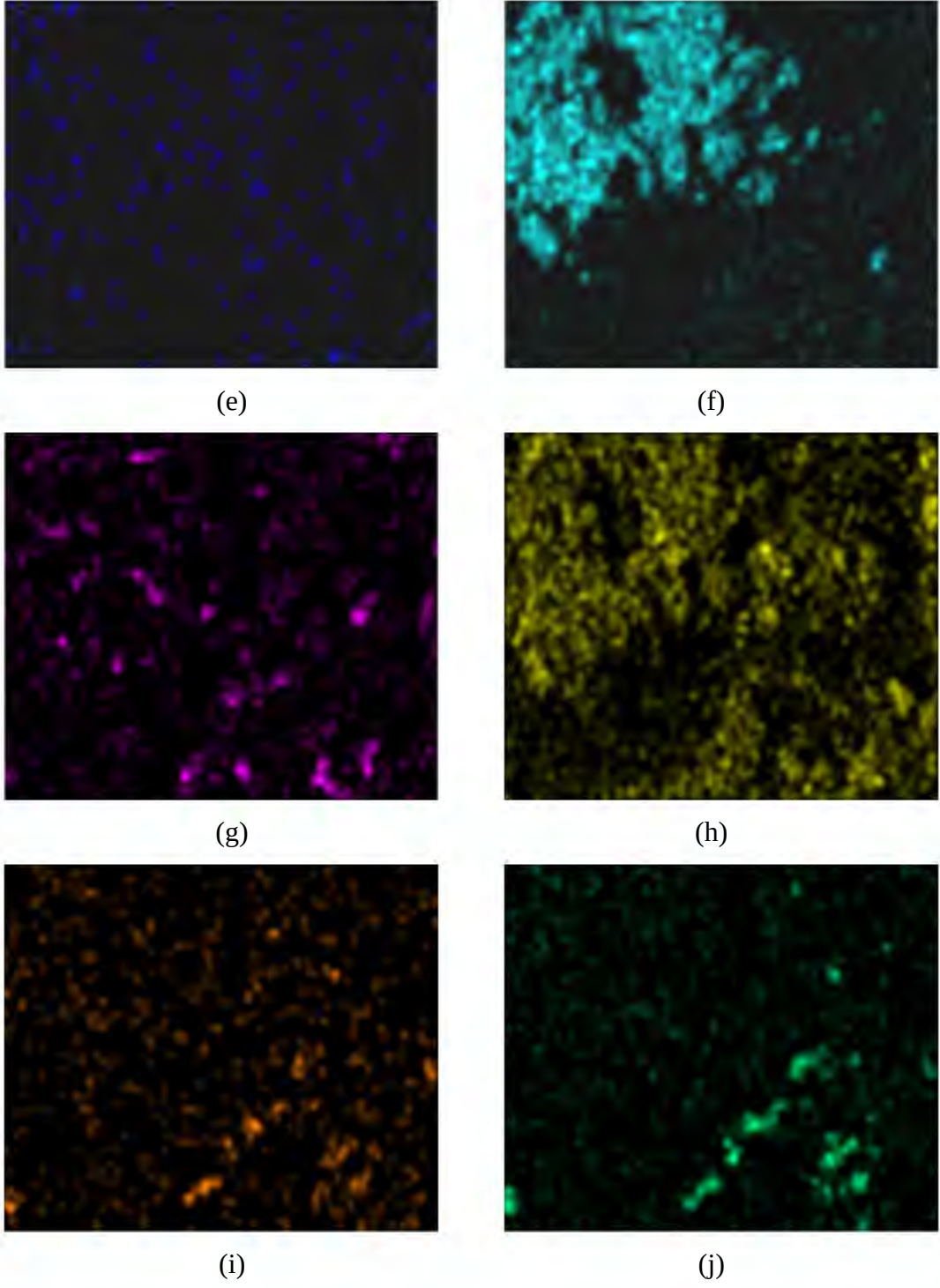


(c)



(d)

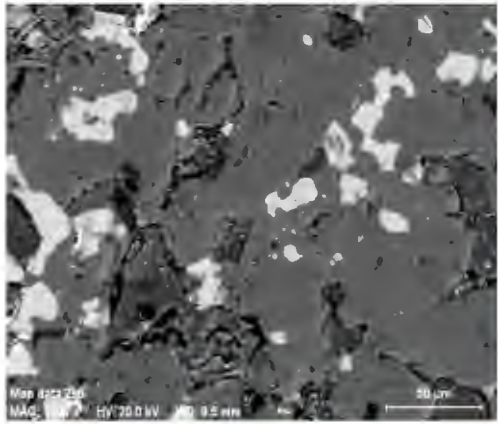
Şekil 3.209. %20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı



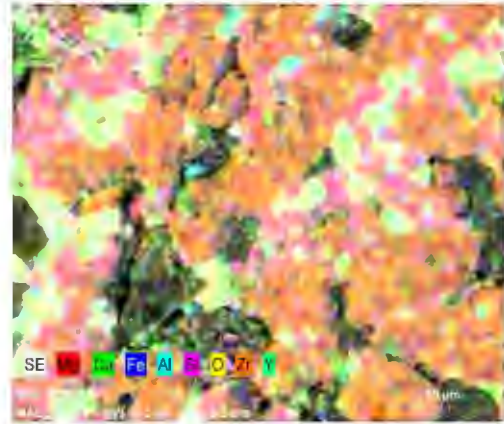
Şekil 3.209. (Devam) %20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.9. %20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker- refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

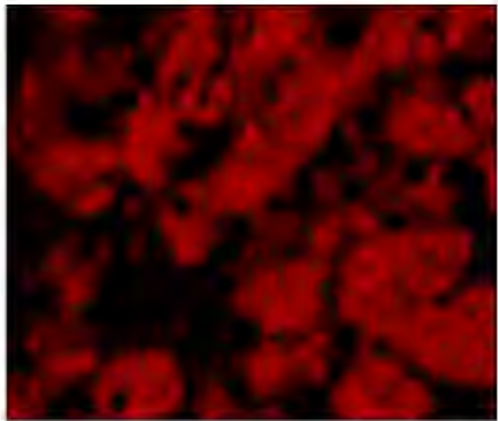
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	18.80	MgO	48.84
Alüminyum	10.21	Al_2O_3	30.24
Silikon	1.08	SiO_2	3.61
Kalsiyum	1.20	CaO	2.62
Demir	0.20	Fe_2O_3	0.44
Zirkonyum	6.73	ZrO_2	14.25
Yitriyum	0.00	Y_2O_3	0.00
Oksijen	61.79	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



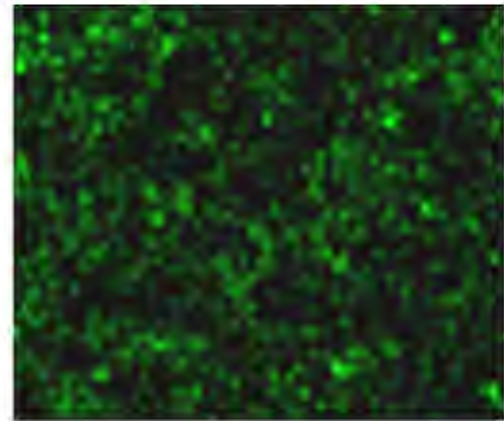
(a)



(b)

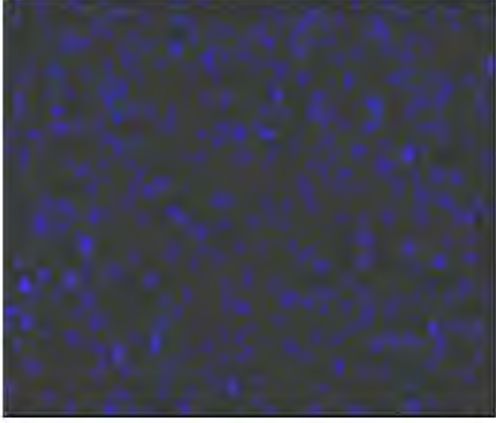


(c)

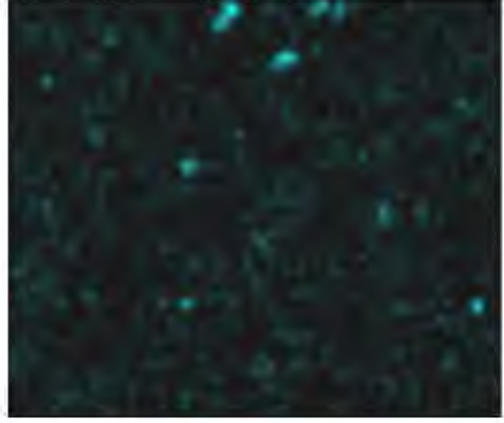


(d)

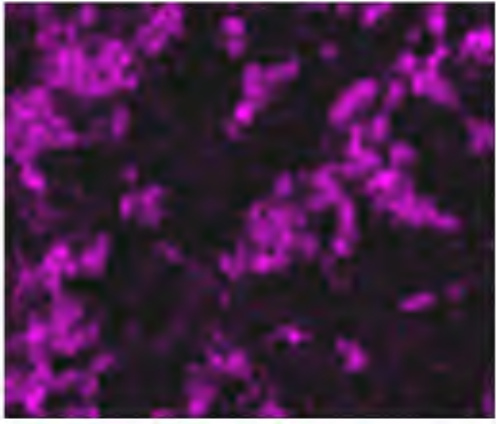
Şekil 3.210. %20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı



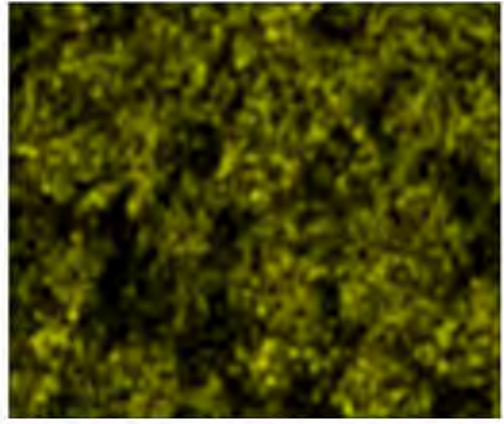
(e)



(f)



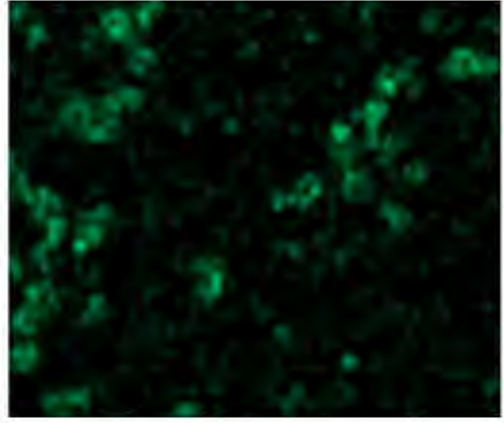
(g)



(h)



(i)



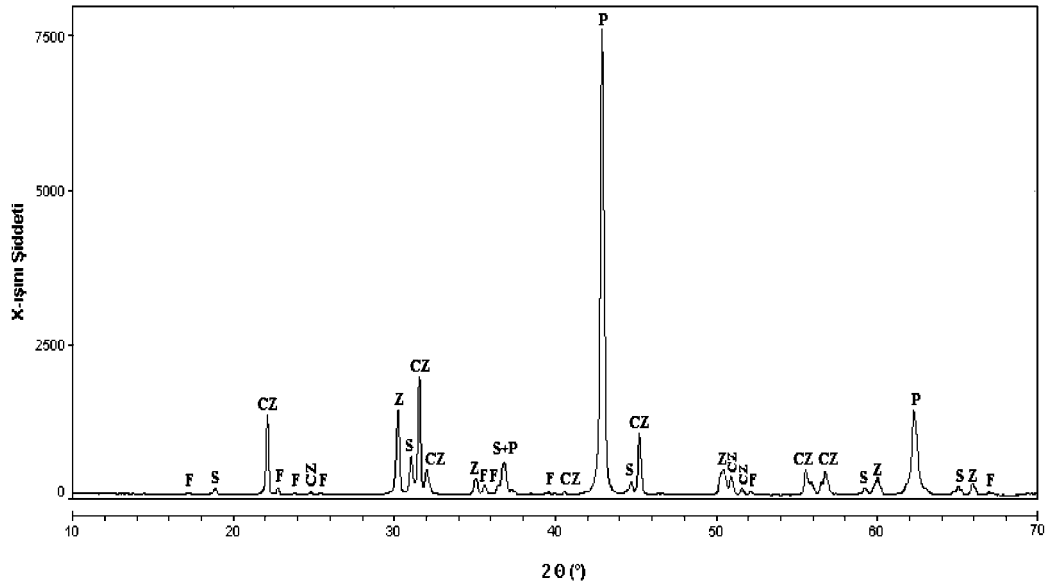
(j)

Şekil 3.210. (Devam) %20S-%20($\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

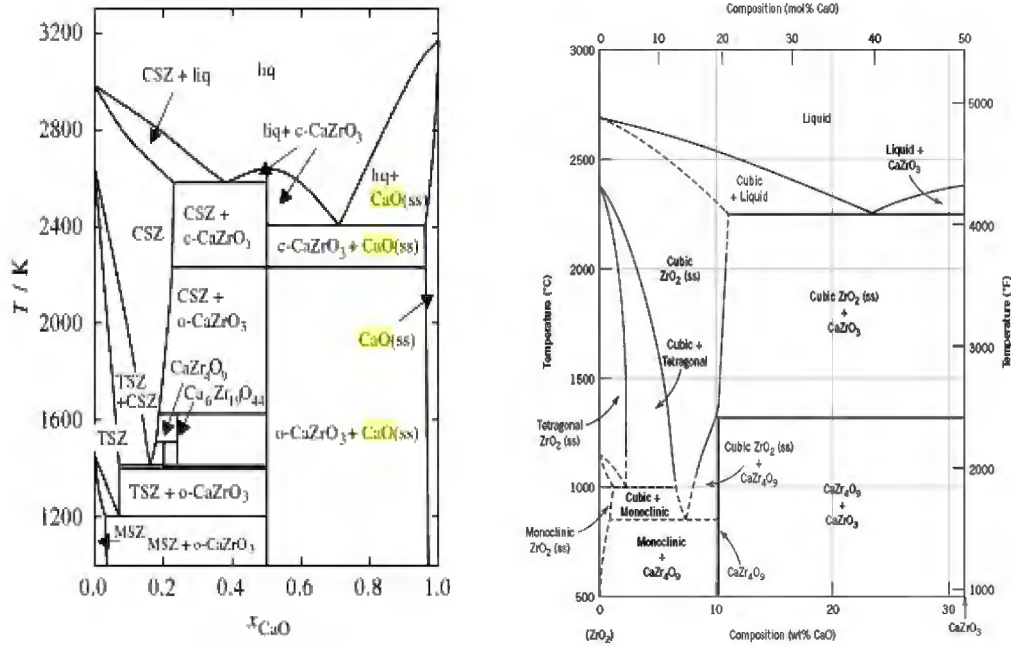
Çizelge 3.10. %20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	29.92	MgO	64.62
Alüminyum	1.23	Al_2O_3	3.04
Silikon	3.74	SiO_2	10.41
Kalsiyum	0.81	CaO	1.48
Demir	0.18	Fe_2O_3	0.34
Zirkonyum	11.21	ZrO_2	19.72
Yitriyum	0.24	Y_2O_3	0.39
Oksijen	52.67	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

Korozyona uğrayan M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemenin XRD analiz sonucu Şekil 3.211’de belirtilmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre periklas ve spinel fazlarının yanında forsterit ($2MgO.SiO_2$), kübik zirkonya ve kalsiyum zirkonat ($CaZrO_3$) fazları tespit edilmiştir.

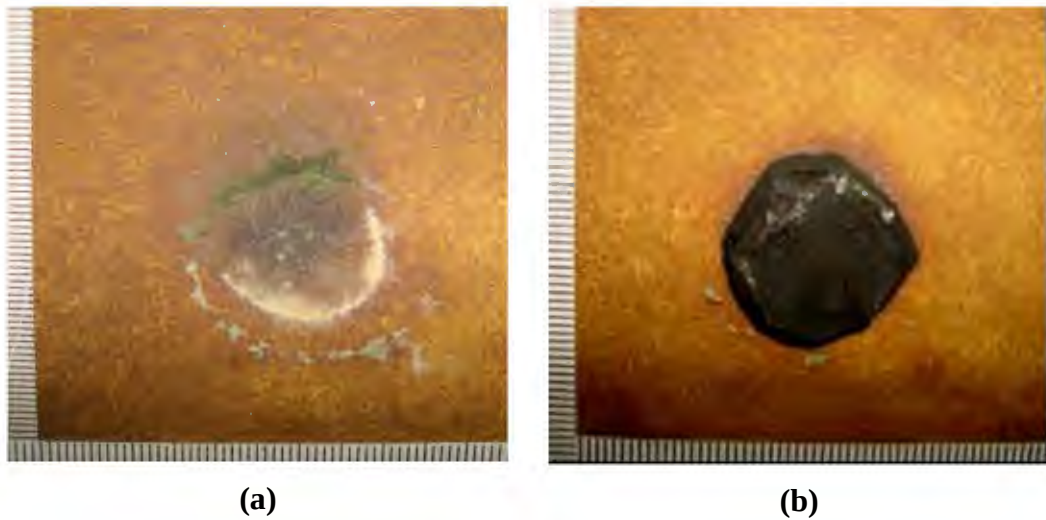


Şekil 3.211. Korozyona uğrayan M-%20S-%20($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemesine ait XRD analiz sonucu (F: Forsterit, CZ: Kalsiyum Zirkonat- $CaZrO_3$, Z: Kübik ZrO_2 , S: Spinel, P: Periklas)

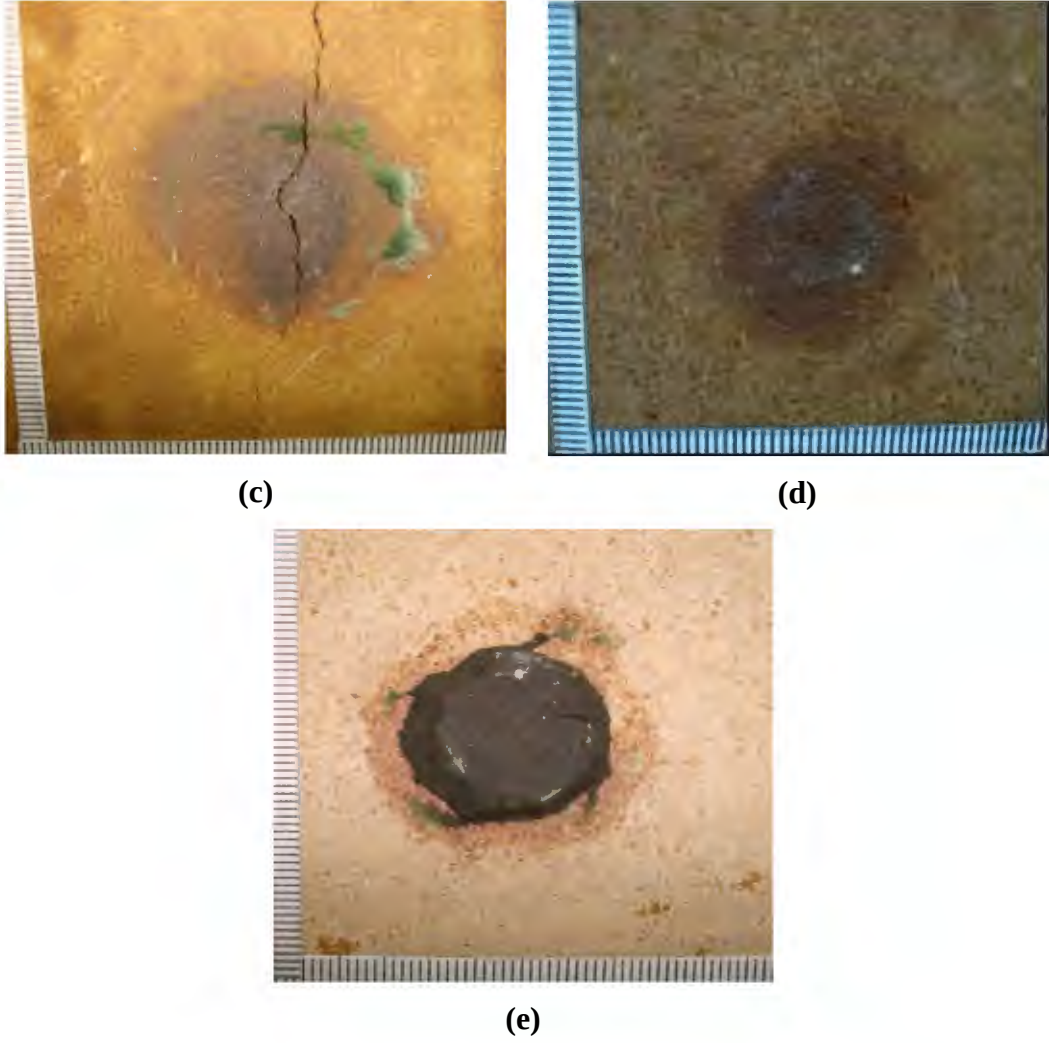


Şekil 3.212. $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ faz diyagramı [87]

MgO , M-S ile farklı kompozisyonlardaki M-S- $(\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca $10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numuneler Şekil 3.213'te verilmiştir.



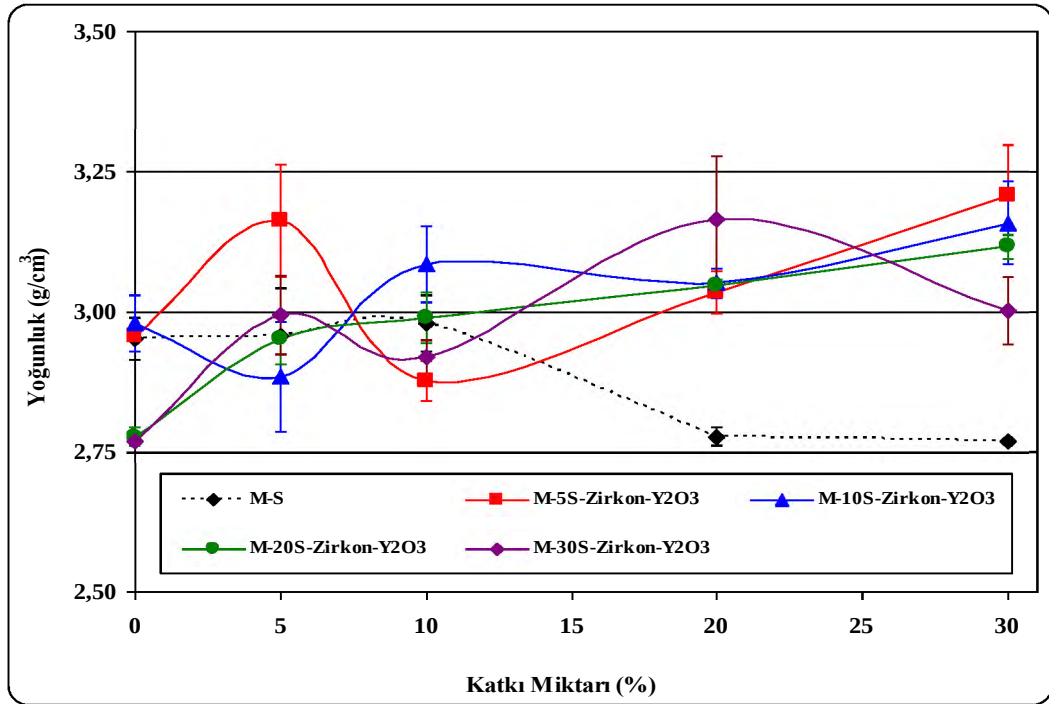
Şekil 3.213. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan **a)** MgO , **b)** M-%10S, **c)** M-%30S, **d)** M-%20S-%20 $(\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ ve **e)** M-%10S-%10 $(\text{ZrSiO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)



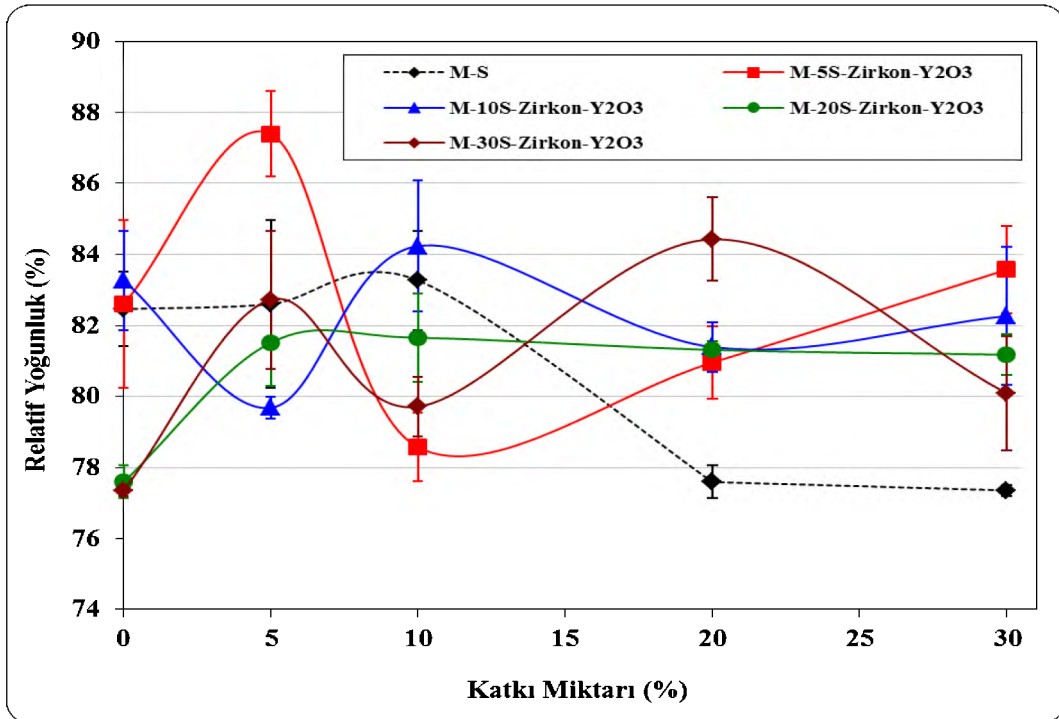
Şekil 3.213. (Devam) Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan **a)** MgO, **b)** M-%10S, **c)** M-%30S, **d)** M-%20S-%20($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) ve **e)** M-%10S-%10($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

$10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarında kare şeklinde olan MgO, farklı kompozisyonlardaki M-S ile M-S-($\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$) refrakter malzemelerin yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek değerleri Şekil 3.214-3.216'da belirtilmiştir.

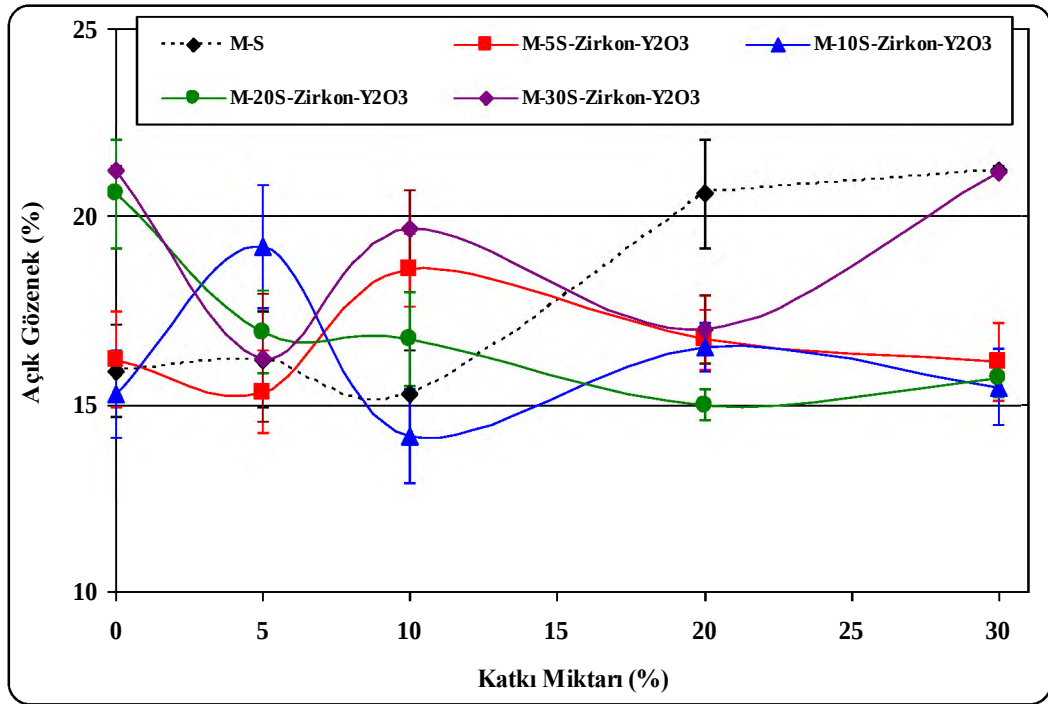
Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde; MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerin yoğunluk ile açık gözenek değerleri birbirine yakın olup, spinel ilavesi ile önemli bir değişiklik göstermemiştir (Şekil 3.214-3.216). MgO'e ilave edilen spinel miktarının yükselmesiyle yoğunluk değerleri göreceli olarak azalırken açık gözenek değerleri az miktarda artmış olup, sonuçlar birbiri ile uyumludur.



Şekil 3.214. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



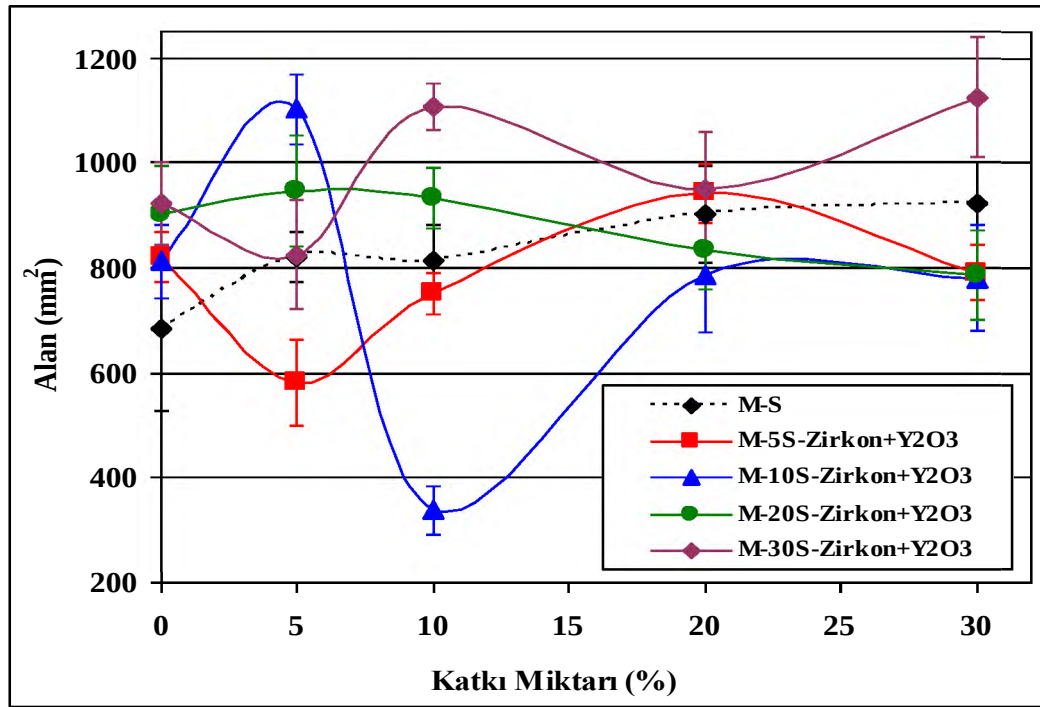
Şekil 3.215. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.216. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

Kare numunelerde; farklı M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozisyonları M-S refrakterler ile karşılaştırıldığında, genel olarak $\leq 10\%$ katkı ilavesine kadar yoğunluk değerleri azalırken, açık gözenek değerleri artmakta olup, $\geq 20\%$ katkı ilavesinde M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemelerin yoğunluğu M-S refrakterlere göre daha yüksek olup, gözenek miktarı ise azalma göstermektedir (Şekil 3.214-3.216). En yüksek yoğunluk ve en düşük açık gözenek değerlerine sırasıyla M-%5S-%30($ZrSiO_4+Y_2O_3$) ve M-%10S-%10($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemelerinde ulaşılmıştır. Genel olarak; silindir ve kare şeklinde hazırlanan numunelerin yoğunluk ve açık gözenek sonuçları benzer eğilimler göstermekte olup, birbirleriyle uyumludur.

MgO'e spinel ve M-S'e $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakter yüzeyine yayılma alanı değerlerinin, katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.217'de verilmiştir.

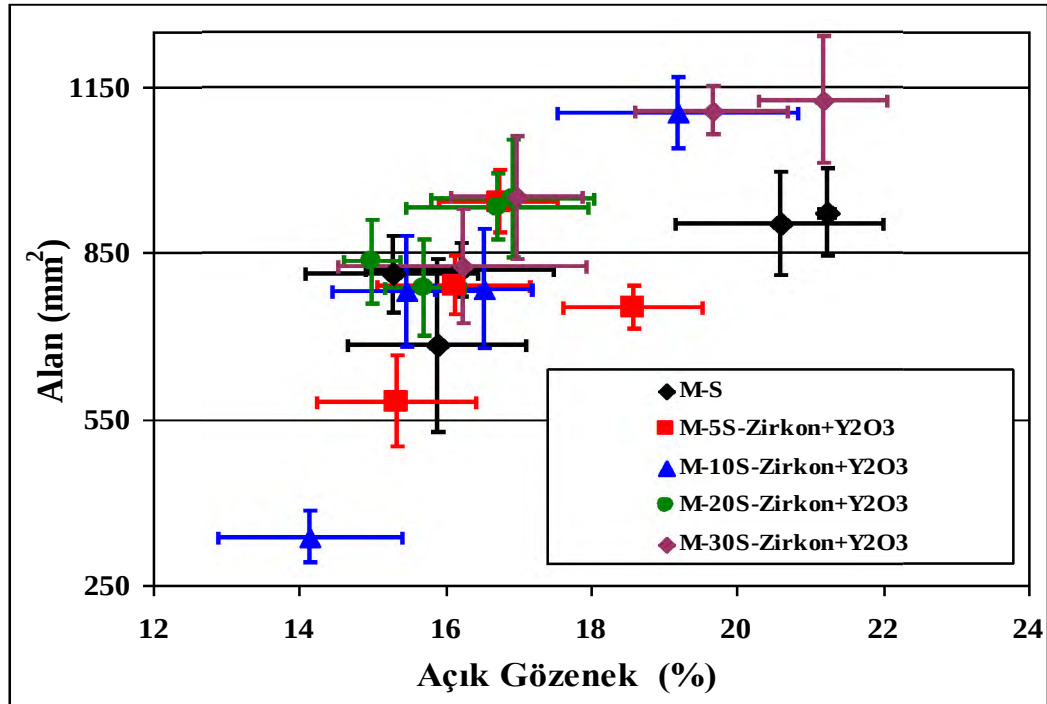


Şekil 3.217. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri

M-S kompozit refrakter malzemelerde klinkerin yayılma alanı, MgO malzemesine göre çok az miktarda yüksektir ancak spinel ilavesi ile önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 3.217). Spinel ilavesi ile üretilen M-S malzemelere ait, penetrasyon, derinlik ve genişlik değerleri, MgO malzemelere göre az miktarda düşüktür ancak korozyon direnci açısından spinel ilavesinin önemli derecede bir iyileşme sağlamadığı gözlenmiştir. Klinkerin yayılma alanı değerleri MgO ve M-S malzemeler için yaklaşık aynı değerlerde olup, spinel ilavesinin önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Mekanik özellikleri iyileştirmek, özellikle kırılma tokluğu değerlerinde gözlenen azalmayı iyileştirmek ve dolayısıyla ısıl şoklara ve korozyona karşı daha yüksek direnç elde edilebilmesi için, MgO-spinele farklı katkı malzemelerinin değişik oranlarda ilave edilmesiyle yüksek performanslı malzeme elde edilebilmesinde optimum kompozisyonların belirlenmesi amacıyla yeni refrakter malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak, MgO'e ilave edilen % 5S, %10S ve %20S içerikli malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4+Y_2O_3$ katkısı ile üretilen M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az yayılma alanı belirlenmiş olup; M-%30S içeren M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı, M-S malzemelere göre daha fazladır. M-%10S-%10($ZrSiO_4+Y_2O_3$) malzemesinde yayılma alanı en düşük seviyede olup, M-%10S malzemesine göre 2.4 kat iyileşme sağlanmıştır.

M-S ve M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozisyonlarında; klinkerin refrakter yüzeyinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.218'de verilmiştir.



Şekil 3.218. MgO'e spinel ve M-S-($ZrSiO_4+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

MgO ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerde gözenek miktarının azalması ile birlikte, klinkerin refrakter yüzeyine yayılma alanı da azalmıştır (Şekil 3.218). Gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. Genel olarak açık gözenek miktarı azaldıkça,

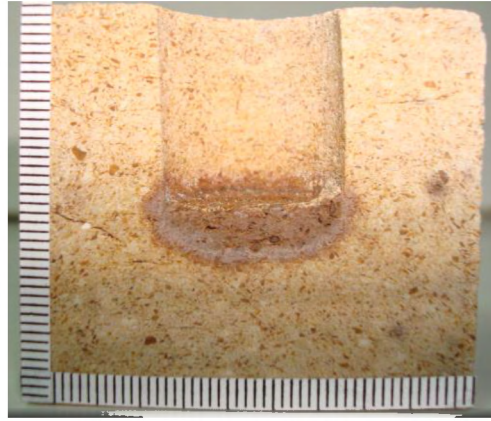
klinkerin yayılma alanı değerlerinin de azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma; M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozisyonları arasında en düşük açık gözenek miktarına sahip M-%10S-%10(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemesinde daha baskındır. Belirtilen kompozisyonlarda katkı malzemesinin ilavesiyle gözenek miktarının önemli ölçüde azalması korozyon miktarının azalmasına yol açmıştır ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.

Çapı 50 mm ve yüksekliği 50 mm olan silindir şeklindeki M-S-ZrSiO₄+Y₂O₃ kompozit malzemelerde en yüksek yoğunluk değeri ile, en düşük açık gözenek miktarına, ve en az penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafesine M-%20S-%20(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemesinde ulaşılmış olup, M-%10S-%10(ZrSiO₄+Y₂O₃) kompozisyonu ise korozyona karşı direnci yüksek olan ikinci en iyi malzeme durumundadır (Şekil 3.196-3.201). 10×10 cm² boyutlarındaki kare M-%10S-%10(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemesinde yoğunluk değeri M-%10S malzemesine göre daha yüksek ve açık gözenek miktarı en düşük değerde olup, klinkerin refrakter yüzeyinde yayılma alanı açısından da en iyi malzeme durumundadır.

Korozyon testleri sonrasında, farklı kompozisyonlardaki malzemelerde korozyona uğrayan bölgelerin boyutları göreceli olarak birbirine yakındır. Bu bölgelerde ölçülen penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri ile klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanları arasında oluşabilecek küçük farklılıkların ve/veya bazı kompozisyonlardaki uyumsuzlukların aşağıdaki nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir: i) proses aşamasında pres ile şekillendirme basınçları arasında küçük farklılıkların oluşması, ve ii) korozyon testleri sonrasında, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğramış bölgelerin bazı numunelerde homojen olmaması; yani aynı korozyonlu bölgenin bir kısmında dar bir alan, diğer bir kısmında ise geniş bir alan oluşması, ölçme hassasiyetini kısıtlayabilmektedir. Genel olarak; M-S ile M-S-(ZrSiO₄+Y₂O₃) içerikli kompozisyonların büyük çoğunluğunda penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri ile klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

3.4.2. MgO-Spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) Refrakter Malzemeler

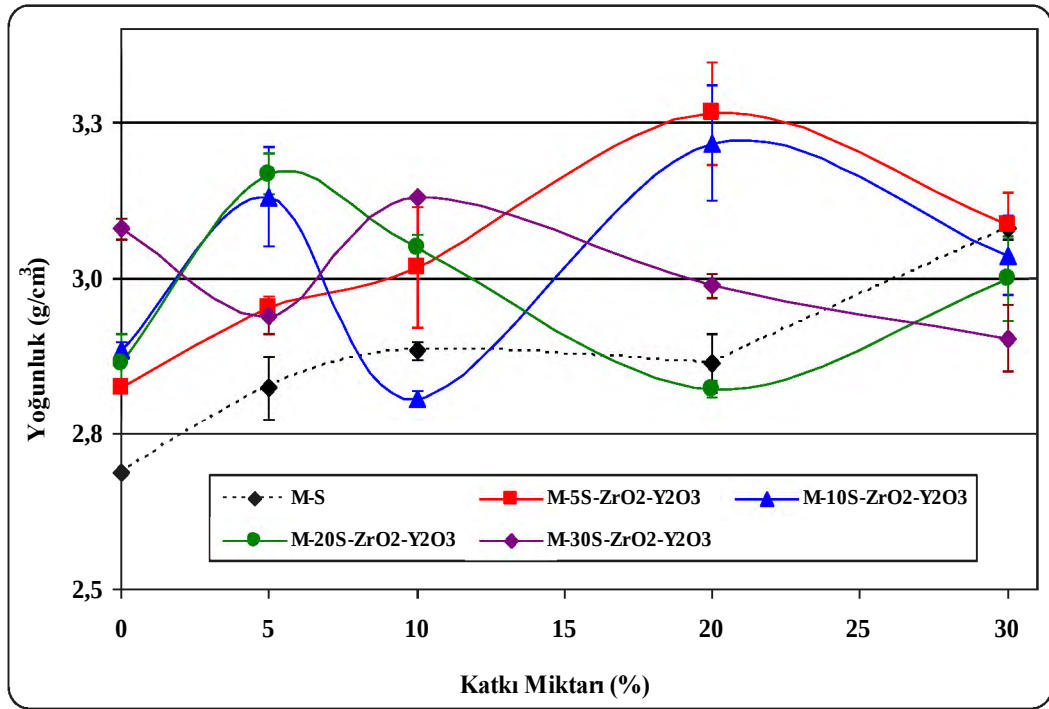
%5, %10, %20 ve %30 oranlarında spinel içeren M-S malzemelere; %5, %10, %20 ve %30 oranlarında ZrO₂+Y₂O₃ ilave edilerek, 50 mm yükseklik ve 50 mm çapında silindir şeklinde üretilen kompozit refrakter malzemelere 20×18 mm² boyutlarında açılan deliklere klinker yerleştirilerek gerçekleştirilen korozyon testleri sonuçları aşağıda sunulmuştur ve örnek numune Şekil 3.219’da verilmiştir.



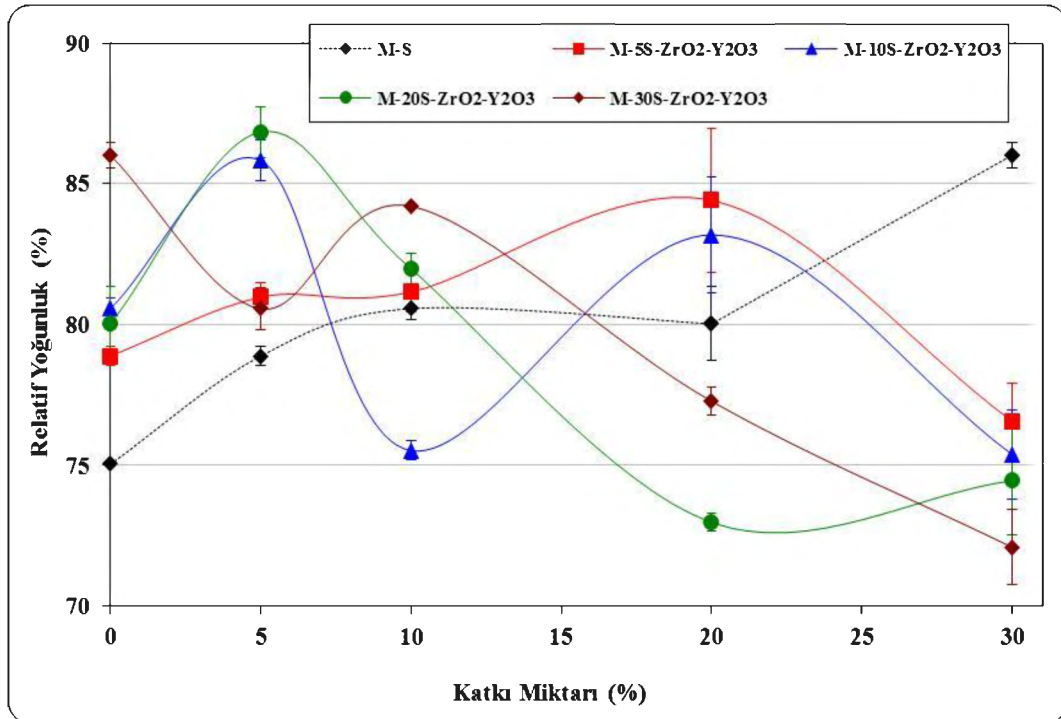
Şekil 3.219. Silindir şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%10S-%30(ZrO₂+Y₂O₃) refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm)

MgO, M-S ve M-S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonlarının yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek değerleri Şekil 3.220-3.222’de verilmiştir.

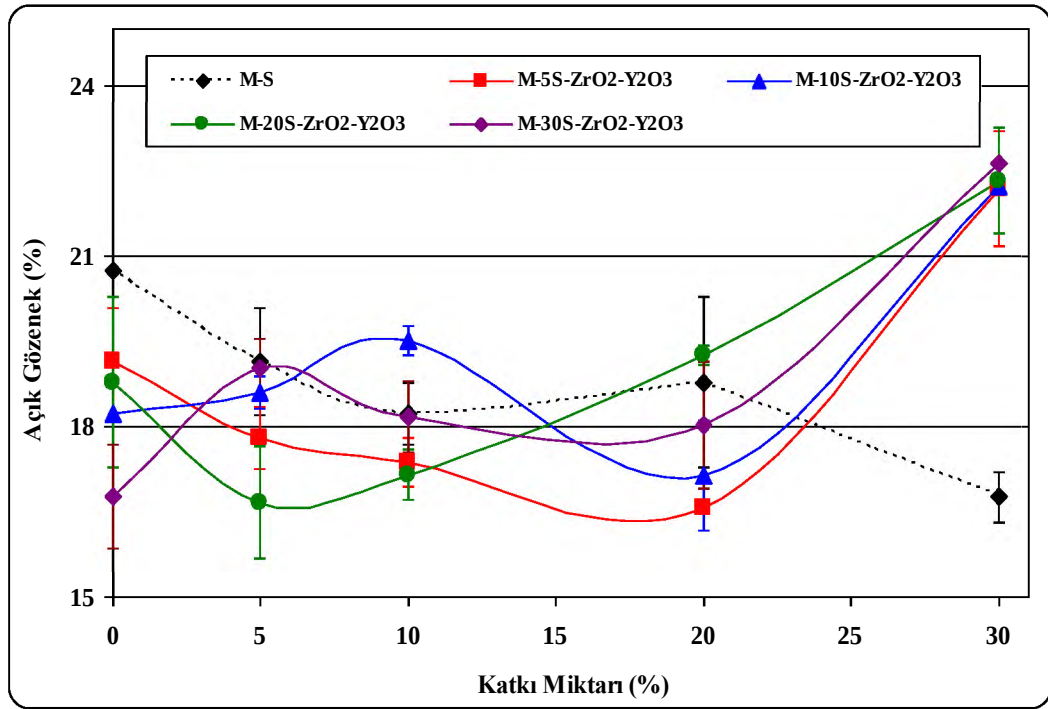
Farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ katkı malzemesi ilave edilerek üretilen M-S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit refrakterler M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında; genel olarak yüksek yoğunluk ve düşük açık gözenek (%30 katkı hariç) değerlerine sahip olup, sonuçlar birbiriyle uyumludur. En yüksek yoğunluk ve en düşük açık gözenek miktarı değerlerine M-%5S-%20(ZrO₂+Y₂O₃) malzemesinde ulaşılmıştır.



Şekil 3.220. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



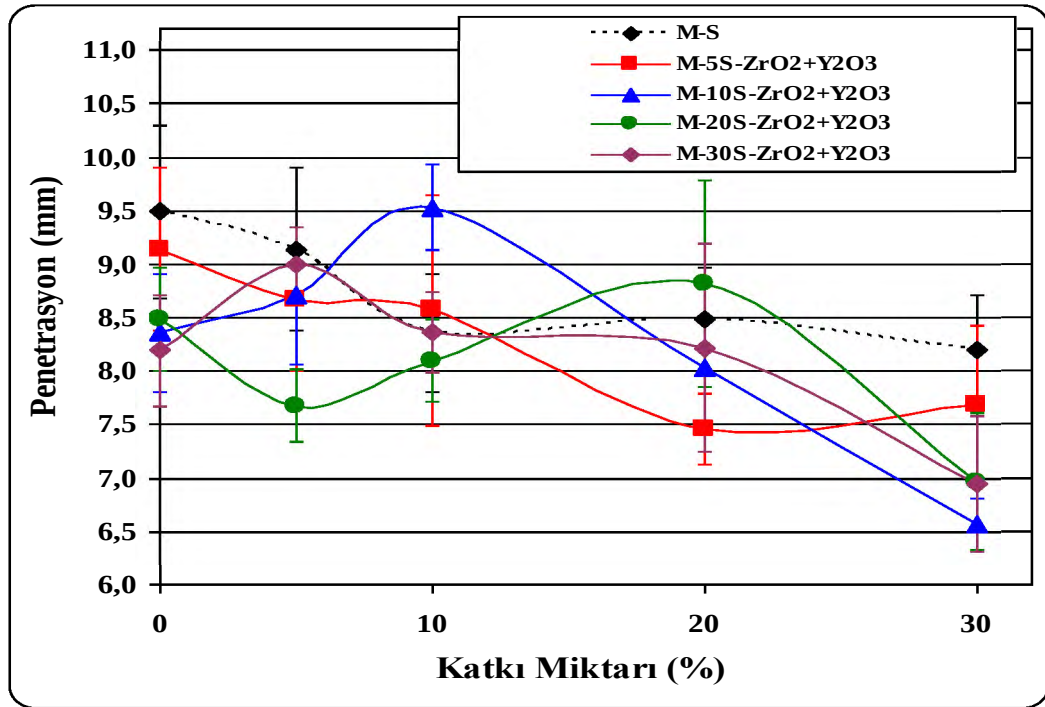
Şekil 3.221. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 3.222. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri.

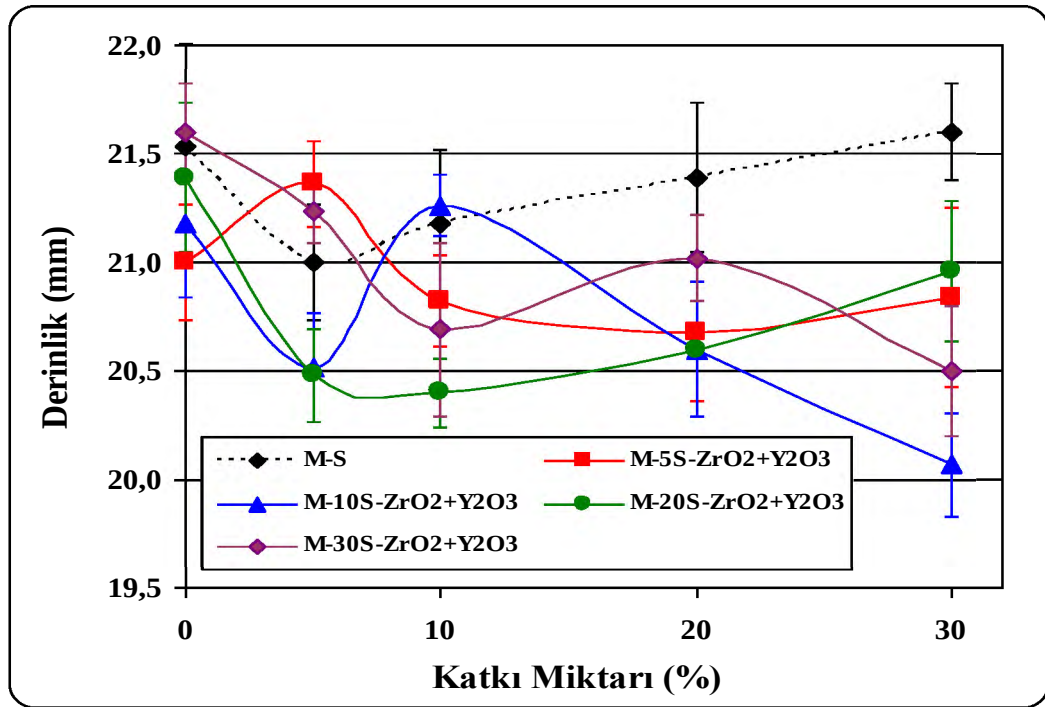
MgO'e spinel ve M-S'e $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakterlerde korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.223'de verilmiştir.

Genel olarak, farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%30S malzemesine göre yaklaşık %25 oranında iyileşme sağlanmıştır. Genelde M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakterler, M-S'e göre daha yüksek yoğunluk ve düşük açık gözenek değerlerine sahiptirler (%30 katkı hariç). M-S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozisyonları M-%30S'e göre daha düşük yoğunluk ve daha yüksek açık gözenek değerlerine sahip olmasına rağmen, klinkerin penetrasyon mesafesi en düşük değerdedir. Elde edilen veriler doğrultusunda korozyon direnci açısından yardımcı bir parametre olarak düşünülen açık gözenek değerlerinden ziyade gözenek boyut dağılımının katkı miktarının artmasıyla daha etkin olabileceği düşünülmektedir.

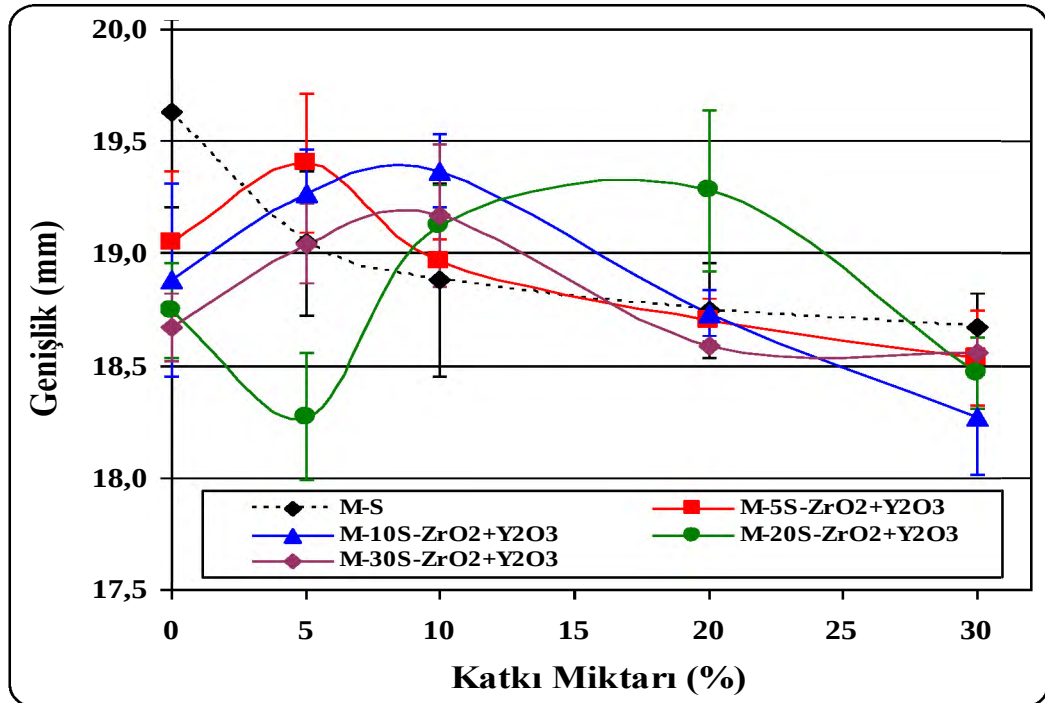


Şekil 3.223. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri

MgO'e spinel ve M-S'e farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesi ile üretilerek korozyon testleri gerçekleştirilmiş refrakter malzemelerde klinkerin yerleştirildiği deliğin derinlik ve genişlik değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 3.224 ve 3.225'te verilmiştir.



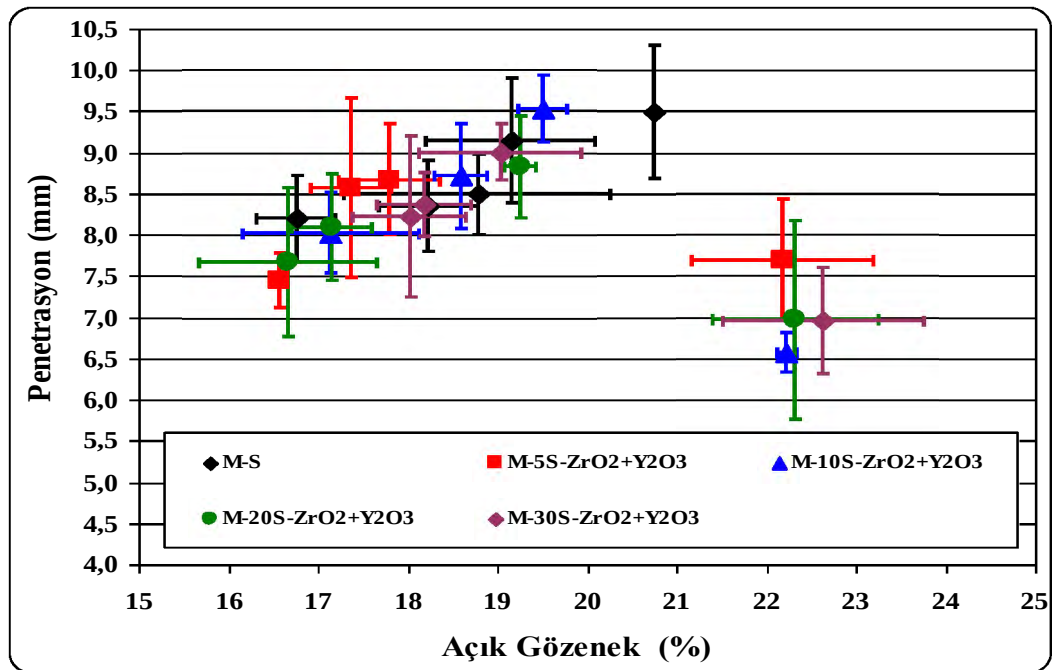
Şekil 3.224. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri



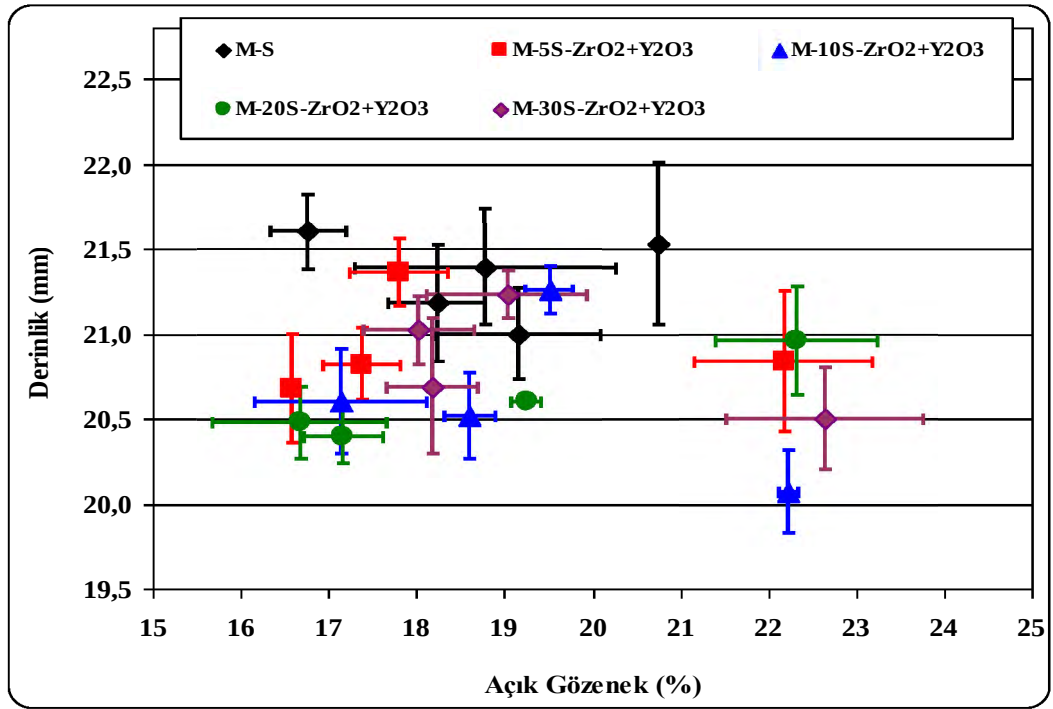
Şekil 3.225. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri

Genel olarak, M-S-ZrO₂+Y₂O₃ kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre, daha düşük derinlik mesafeleri oluşmuştur. %5 ve %10 ZrO₂+Y₂O₃ katkı ilavesiyle üretilen kompozit refrakter malzemelerin genişlik değerleri M-S malzemelerden genel olarak yüksek iken (M-%20S-%5(ZrO₂+Y₂O₃) hariç); %20 ve %30 katkı ilavesinde ise daha düşük genişlik değerlerine ulaşılmıştır. Penetrasyon miktarının düşük olduğu M-%10-%30(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonu incelendiğinde; klinkerin yerleştirildiği refrakterdeki deliğin korozyon sonrasındaki derinlik ve genişlik değerleri de aynı malzeme için en düşük seviyededir. Örneğin, %30 katkı içerikli kompozisyonlar incelendiğinde: M-%10-%30(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonu için; penetrasyon miktarı, derinlik ve genişlik değerleri birbirlerini doğrulamaktadır ve M-%30S malzemesi ile karşılaştırıldığında, M-S malzemelere ZrO₂+Y₂O₃ ilavesinin korozyon direncini önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir.

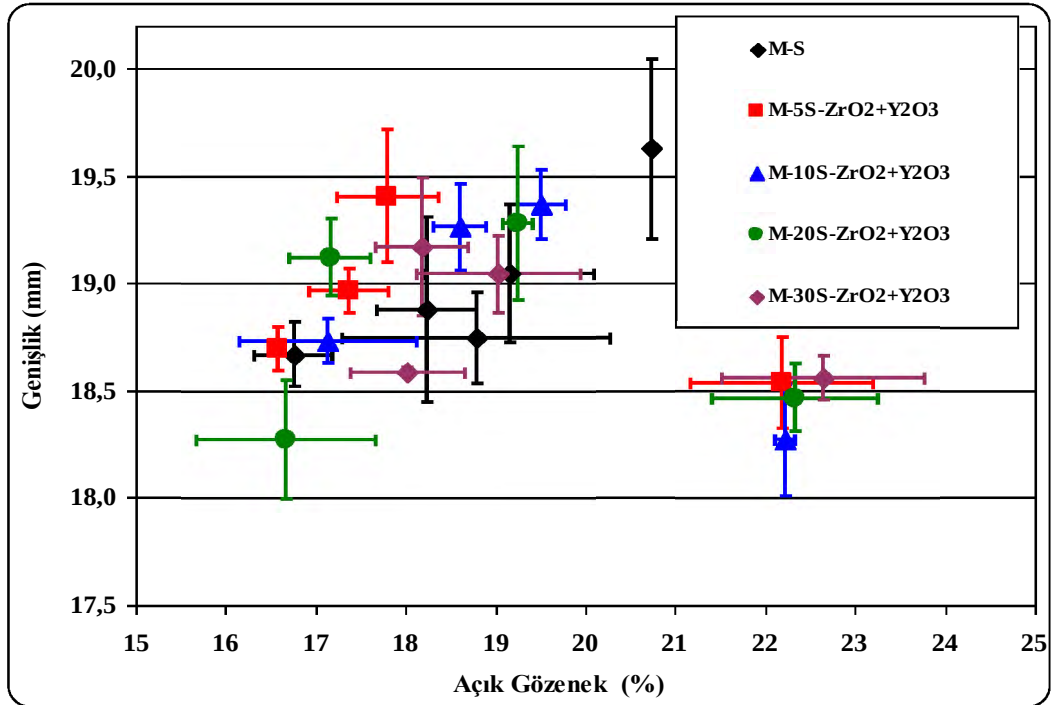
MgO'e spinel ve M-S'e ZrO₂+Y₂O₃ ilavesi ile üretilen kompozisyonlar için klinker-refrakter ara yüzeyindeki i) penetrasyon, ii) derinlik ve iii) genişlik mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi sırası ile Şekil 3.224-3.226'da verilmiştir.



Şekil 3.226. M-S ve M-S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi



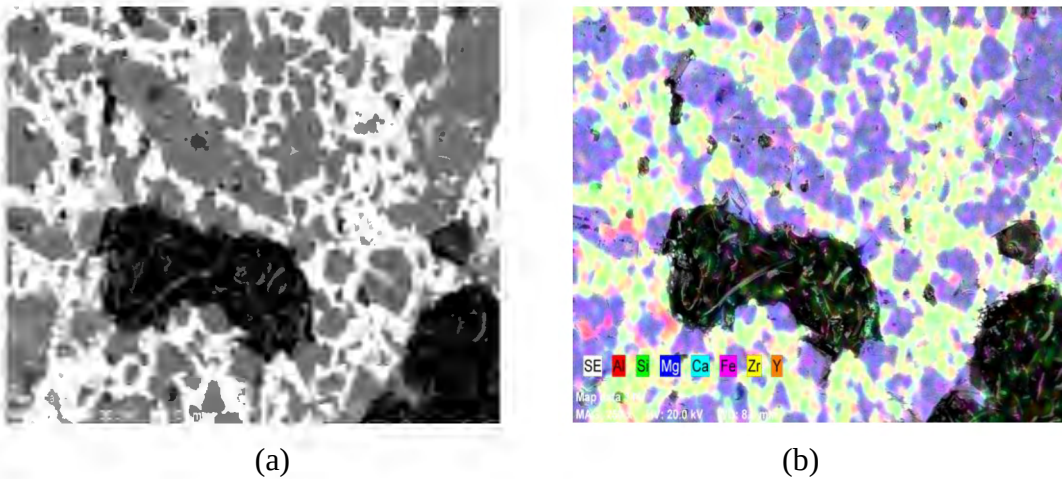
Şekil 3.227. M-S ve M-S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi



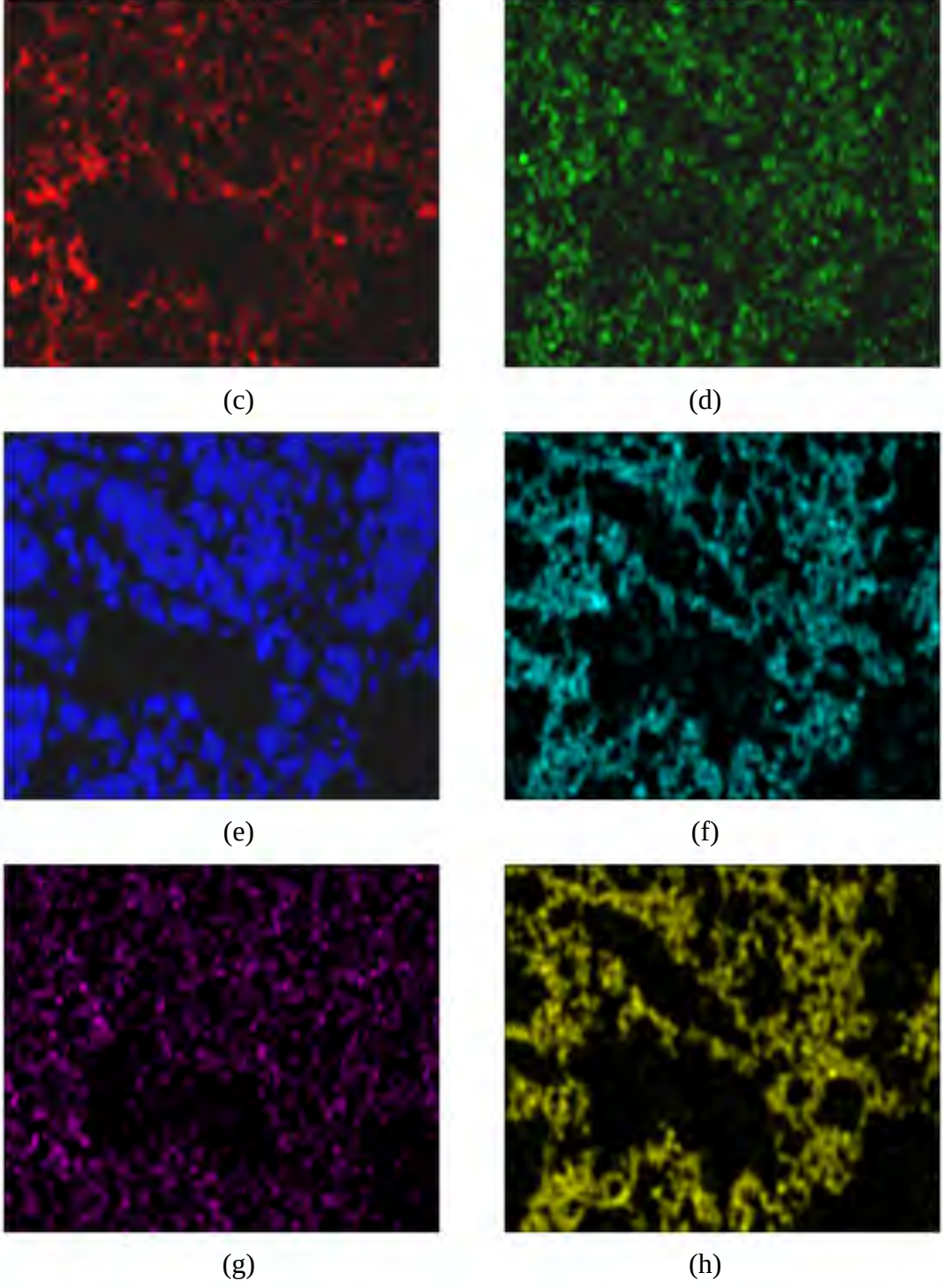
Şekil 3.228. M-S ve M-S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

Genel olarak, farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen M-S refrakter malzemelerde, MgO-spinel malzemelere göre daha az penetrasyon, derinlik mesafeleri gözlenmiştir: %5 ve %10 ($ZrO_2+Y_2O_3$) ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerin genişlik değerleri M-S malzemelerden genel olarak yüksek iken; %20 ve %30 katkı ilavesinde ise daha düşük genişlik değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 3.226-3.228). M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerin bir kısmında gözenek miktarı yüksek olmasına rağmen, penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafeleri düşük değerlerdedir, fakat diğer bir kısım kompozisyonlarda ise gözenek miktarı azaldıkça, penetrasyon, derinlik ve genişlik değerleri de azalmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen yardımcı bir parametre olduğu belirlenmiştir.

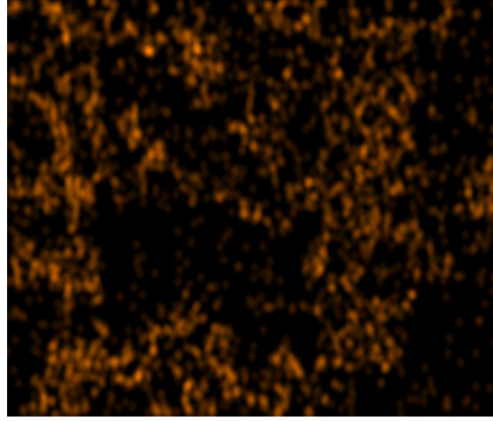
M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemelerinin korozyon davranışlarını detaylı olarak incelemek ve diğer etken parametreleri de tespit edebilmek için malzemelerin mikroyapısal karakterizasyonu ile EDX analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. MgO-%10spinele %30 ($ZrO_2+3molY_2O_3$) ilavesi ile $50 \times 50 \text{ mm}^2$ yükseklik ve çaplarında silindirik şeklinde üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemeye ait EDX analizi sonuçları (Çizelge 3.11-3.13) ve mikroyapı görüntüleri ile mevcut elementlerin dağılımı Şekil 3.229-3.231’de belirtilmiştir.



Şekil 3.229. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



Şekil 3.229. (Devam) M-10S-30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

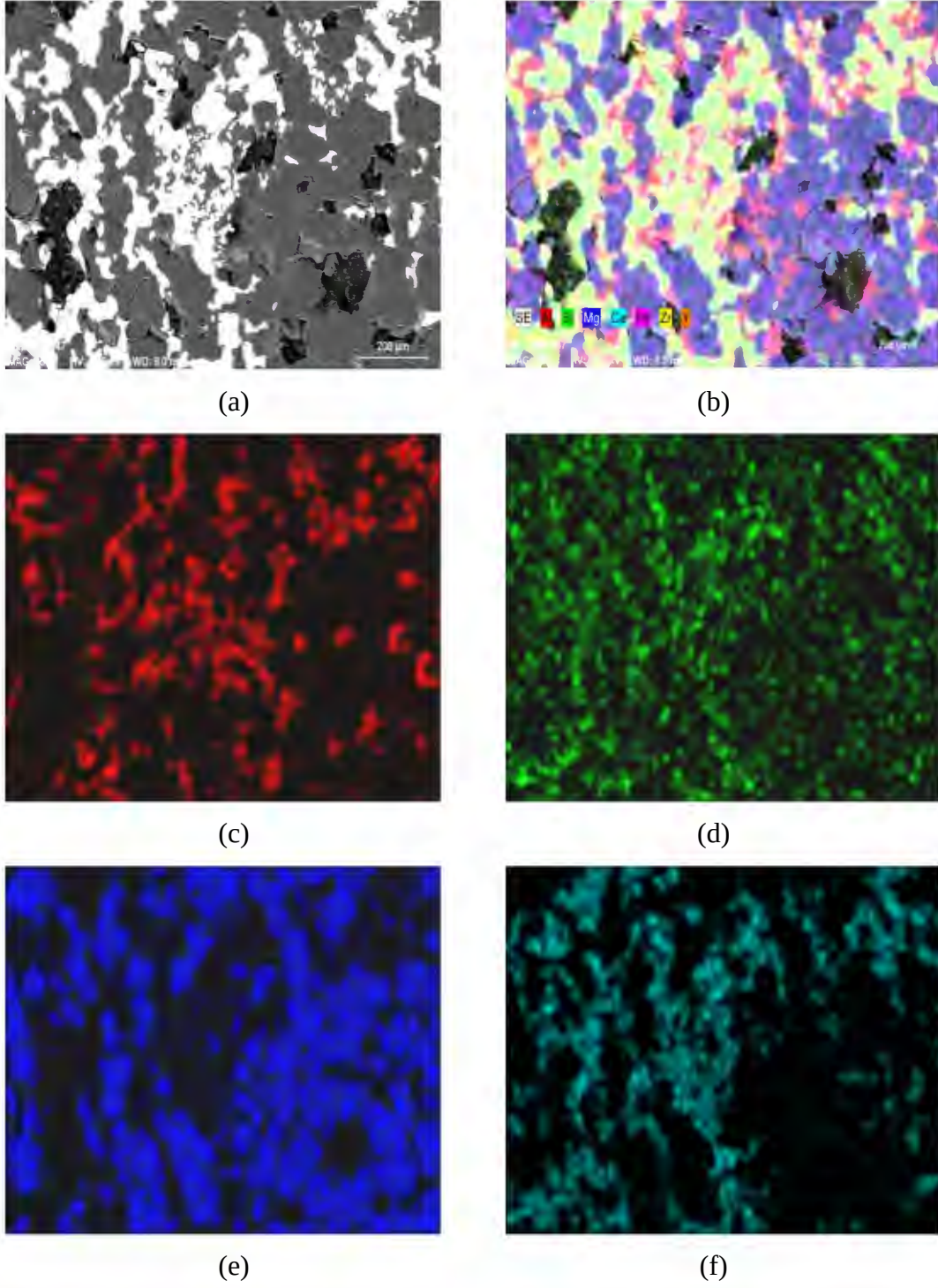


(i)

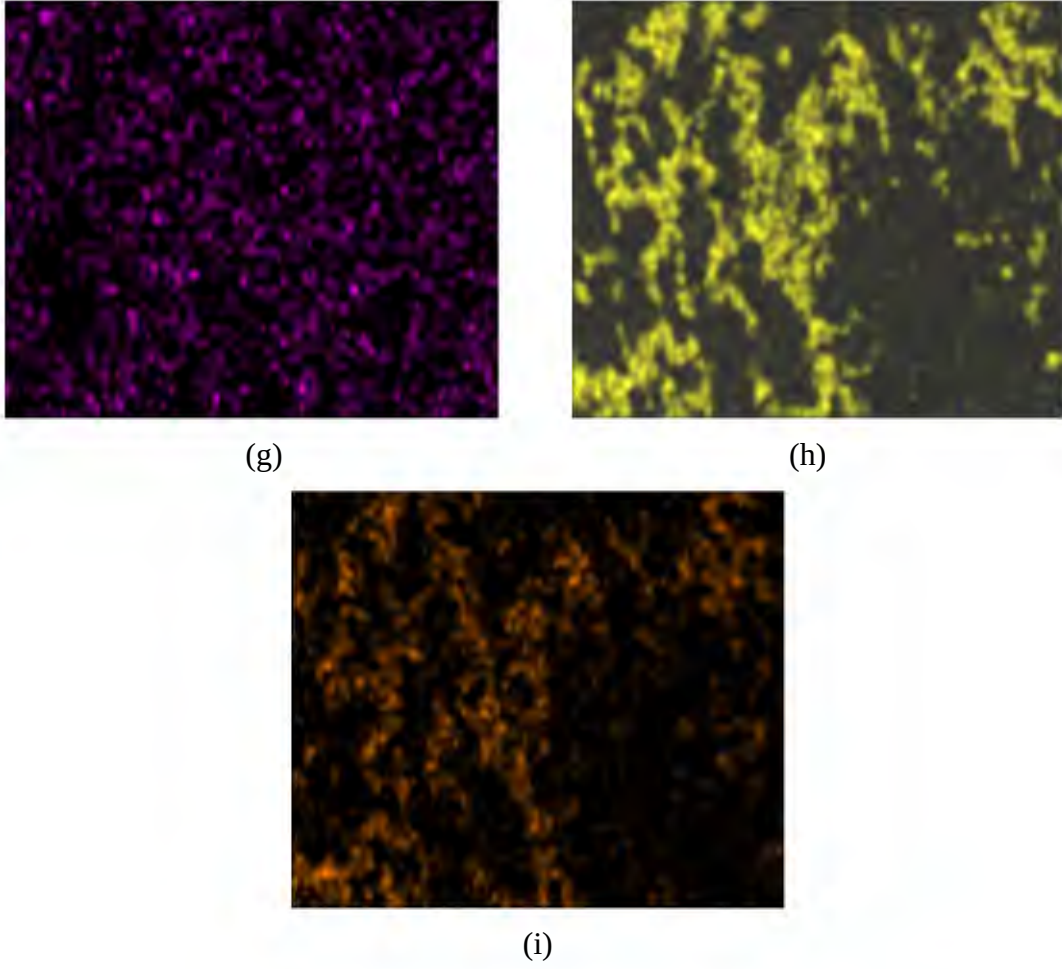
Şekil 3.229. (Devam) M-%10S-%30(ZrO₂+Y₂O₃) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.11. M-%10S-%30(ZrO₂+Y₂O₃) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	25.68	MgO	51.06
Alüminyum	1.96	Al ₂ O ₃	4.43
Silikon	0.39	SiO ₂	1.00
Kalsiyum	7.86	CaO	13.19
Demir	1.82	Fe ₂ O ₃	3.11
Zirkonyum	16.21	ZrO ₂	26.24
Yitriyum	0.63	Y ₂ O ₃	0.96
Oksijen	45.45	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.230. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı



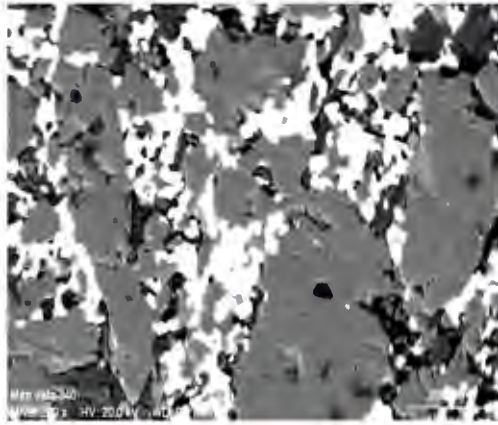
Şekil 3.230. (Devam) M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.12. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

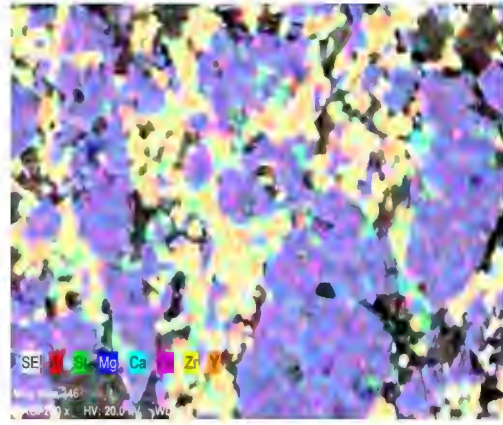
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	28.49	MgO	50.40
Alüminyum	5.85	Al_2O_3	11.79
Silikon	0.27	SiO_2	0.61
Kalsiyum	4.41	CaO	6.59
Demir	1.79	Fe_2O_3	2.73
Zirkonyum	18.46	ZrO_2	26.60

Çizelge 3.12. (Devam) M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

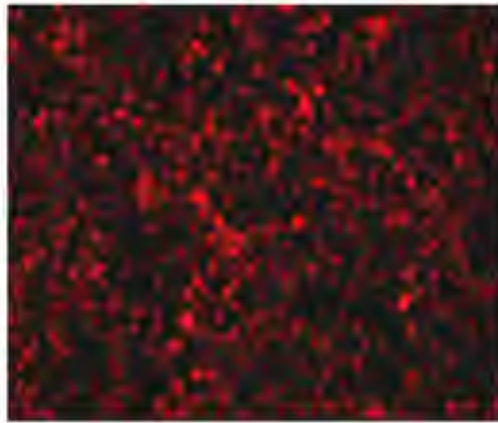
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Yttriyum	0.94	Y_2O_3	1.28
Oksijen	39.79	O	0.00
Total:	100.00		100.00



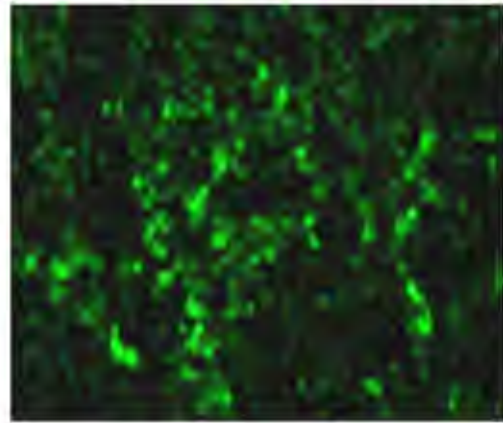
(a)



(b)

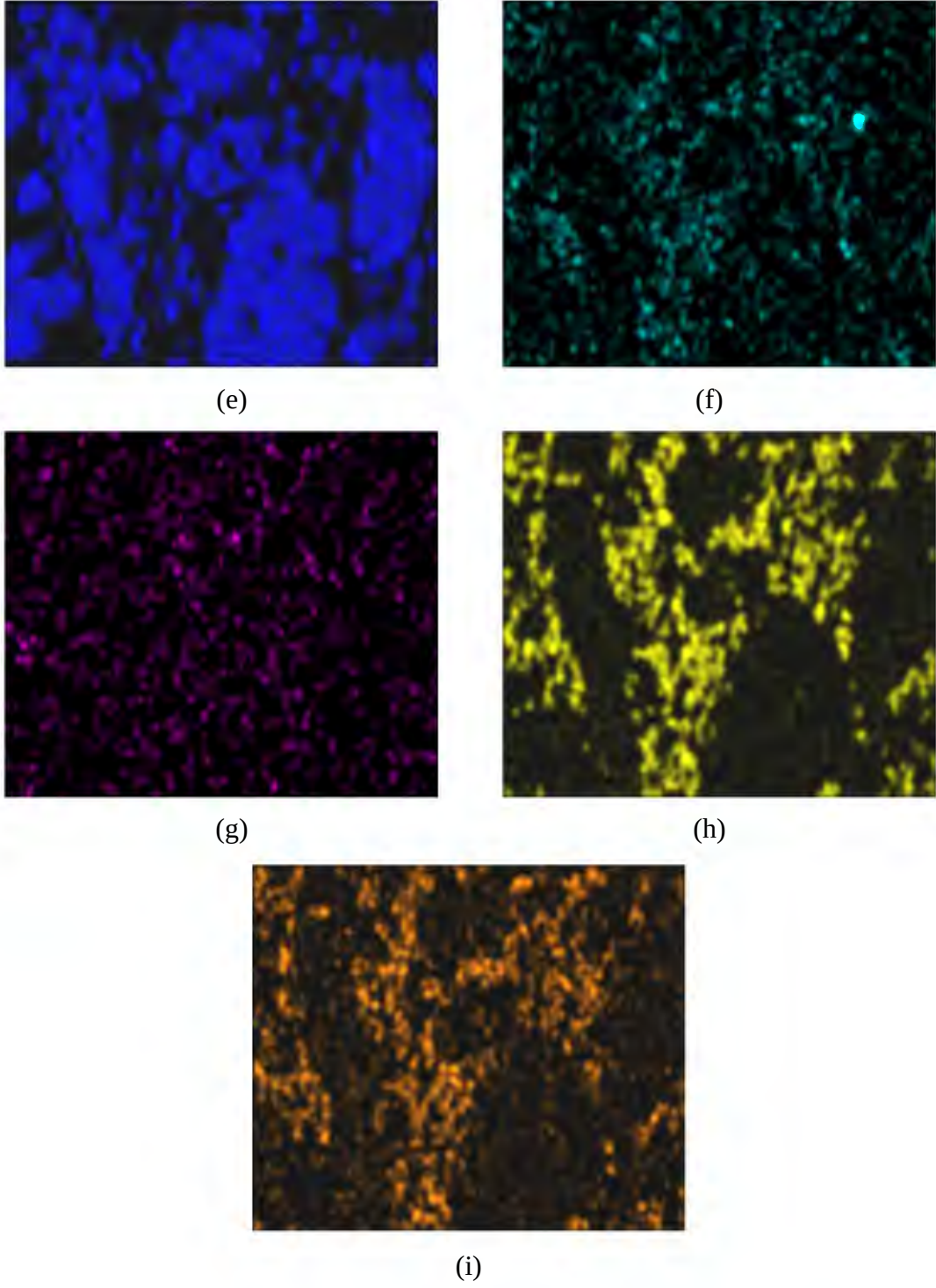


(c)



(d)

Şekil 3.231. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı



Şekil 3.231. (Devam) M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.13. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

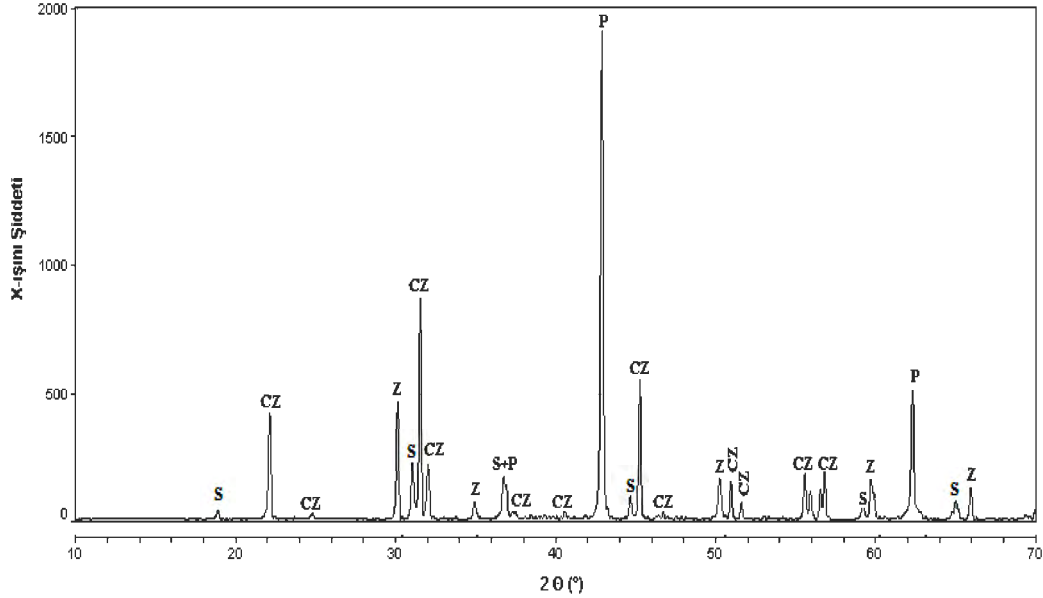
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	28.76	MgO	66.38
Alüminyum	0.36	Al_2O_3	0.94
Silikon	0.54	SiO_2	1.60
Kalsiyum	0.79	CaO	1.54
Demir	0.49	Fe_2O_3	0.98
Zirkonyum	14.99	ZrO_2	28.18
Yttriyum	0.21	Y_2O_3	0.38
Oksijen	53.86	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

Koyu renkli iri MgO tanelerinin çevresinde; daha küçük boyutlarda gri renkli spinel ve beyaz renkli ZrO_2 tanecikleri mevcut olup, ayrıca tane sınırlarında ve nadiren tane içinde düşük oranda gözenek gözlenmektedir. Çalışmalarda kullanılan çimento klinkeri $\sim 1500^\circ C$ ' de sıvı faz oluşturmaktadır. Oluşan sıvı faz açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlemektedir. Klinkerden dolayı oluşan sıvı faz; MgO tane sınırlarında mevcut olan beyaz renkli ZrO_2 tanecikleri ile çevrelenmiş olup, aglomerasyon halindeki ZrO_2 partikülleri ile birlikte bulunmaktadır. ZrO_2 tanelerinin; MgO taneleri ile klinkerin etrafında aglomerasyon oluşturmaları nedeniyle, klinkere yakın olan bölgelerden korozyonlu bölgenin sonundaki refraktere yakın olan kısımlara doğru ilerlendiğinde, penetrasyon miktarı azalmaktadır. Bunlara ilaveten; büyük MgO tanelerinin arasında ve içinde çatlaklar gözlenmiştir. Bağlayıcı taneler ile büyük taneler arasında herhangi bir reaksiyon gerçekleşmemesi nedeniyle bağlanma meydana gelmemekte ve yapıda hatalı bölgeler oluşmaktadır. Refraktere yakın bölgelerde ZrO_2 taneleri aglomerasyon oluşturarak klinkerli ve çatlaklı bölgelerin çevresinde bir bariyer görevi görerek, penetrasyonu azaltmaktadır/engellemektedir.

M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüleri farklı korozyon bölgeleri için i) klinkere yakın olan 1. bölge, ii) klinker-refrakter

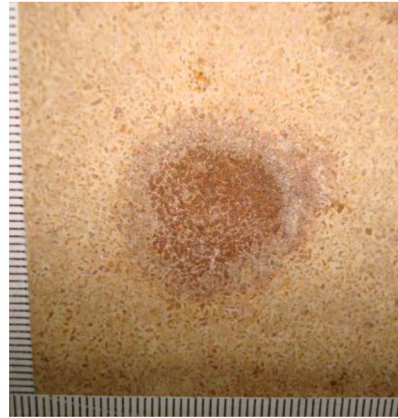
arasındaki 2. bölge ve iii) refraktere yakın olan 3. bölge SEM ile incelendiğinde (Şekil 3.229-3.231); penetrasyonun başladığı bölgede büyük bir alan işgal eden klinkerin MgO tanelerine nüfuz etmesi daha belirgin olup, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgede refraktere yaklaşıldıkça klinkerin işgal ettiği alan gittikçe küçülmekte olup, MgO tanelerine olan penetrasyon miktarında çok daha belirgin bir şekilde azalma gözlenmiştir. Bunlara ilave olarak, ZrO_2 'nin ana faz olan MgO ile reaksiyona girip yeni bir faz oluşturamaması sonucunda $ZrSiO_4$ 'un ayrışması ile oluşan forsterit gibi bir fazın etkisi gözlenmemektedir. Mikroyapıda mevcut elementlerin dağılımını gösteren görüntülerde, Y_2O_3 partikülleri genel olarak ZrO_2 tanecikleri ile aynı bölgelerde gözlenmiştir. Haritalama görüntülerine dikkat edildiğinde, klinkerin yol açtığı sızma/penetrasyon sonucunda Ca^{+2} ve Zr^{+4} atomları Y_2O_3 partikülleri ile birlikte aynı bölgelerde yer almakta ve önemli bir yoğunlaşma etkisi gözlenmektedir. Penetrasyon esnasında; klinkerde mevcut olan CaO ile ZrO_2 'nin reaksiyona girmesiyle, periklas taneleri arasında yeni bir refrakter fazının oluşumu (örneğin $CaZrO_3$) söz konusudur. Klinker ile refrakter malzemeye uygulanan ısı işlem sonrasında oluşan yeni fazın ($CaZrO_3$) bulunduğu bölgelerdeki penetrasyon/sızma miktarı; klinkerin refrakter ile reaksiyona girdiği klinkere yakın olan başlangıç bölgelerinden refraktere doğru olan kısımda azalarak devam etmiş olup, korozyonlu bölgenin sonunda refraktere yakın olan kısımda engellenerek durmuştur (Şekil 3.229-3.231). Bu alanlarda Ca^{+2} ve Zr^{+4} arasında oluşabilecek yeni bir bileşiğin oluşturacağı bariyer etkisi, yüksek refrakterlik ve düşük yüzey enerjisi değerleri de penetrasyonun/sızmanın engellenmesinde ve malzemenin iyileşmesinde muhtemelen etkili olabilecek diğer parametreler olarak düşünülmektedir. Sıvı faz içinde bulunan Zr^{+4} viskoziteyi yükselterek korozyon direncini arttırmaktadır. Bununla birlikte ZrO_2 partikülleri tane sınırlarında yer alarak gözenek miktarını azaltmakta ve düşük yüzey enerjisi nedeniyle sıvı fazın ıslatma özelliğini engellemektedir. Korozyona uğrayan bölgelerin değişik noktalarından yapılan EDX analizi sonuçlarına göre (Çizelge 3.11-3.13), etkileşim bölgesinden refrakter bölgesine gidildikçe CaO oranlarında çok belirgin bir şekilde azalma eğilimi gözlenmiştir. Sonuçta, klinker-refrakter arayüzeyinde

korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da önemli derecede azalmaktadır.



Şekil 3.232. Korozyona uğrayan M-10S-30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzemenin XRD analizi (S: Spinel, CZ: Kalsiyum Zirkonat- $CaZrO_3$, Z: Kübik ZrO_2 , P: Periklas)

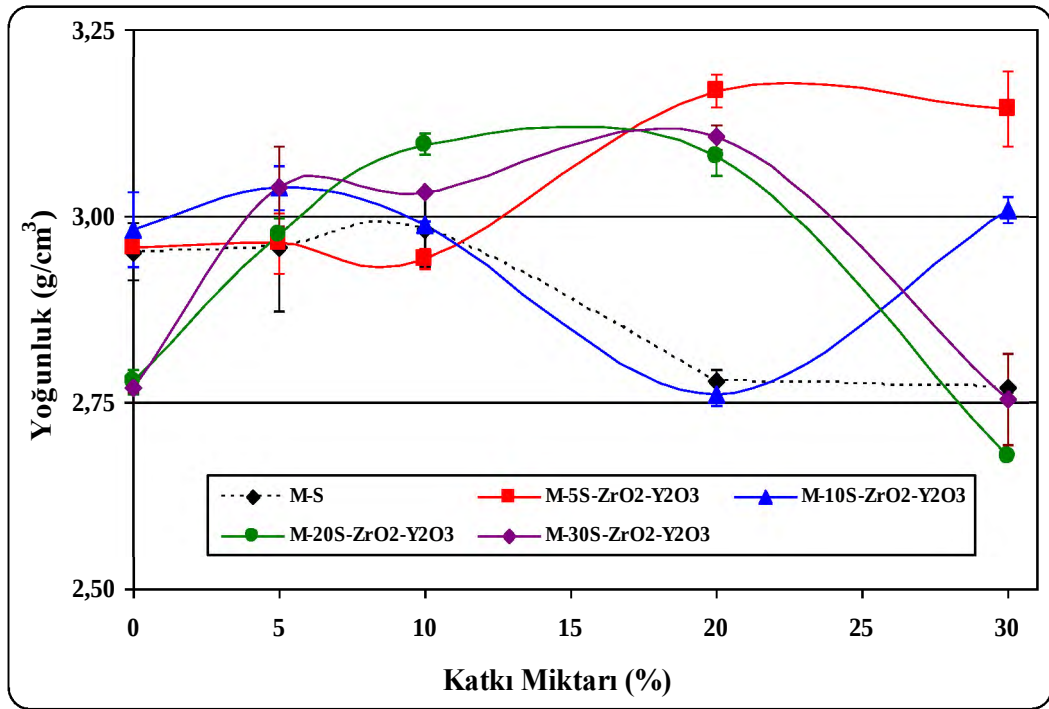
M-S ile farklı kompozisyonlardaki M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca $10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numune Şekil 3.233’de verilmiştir.



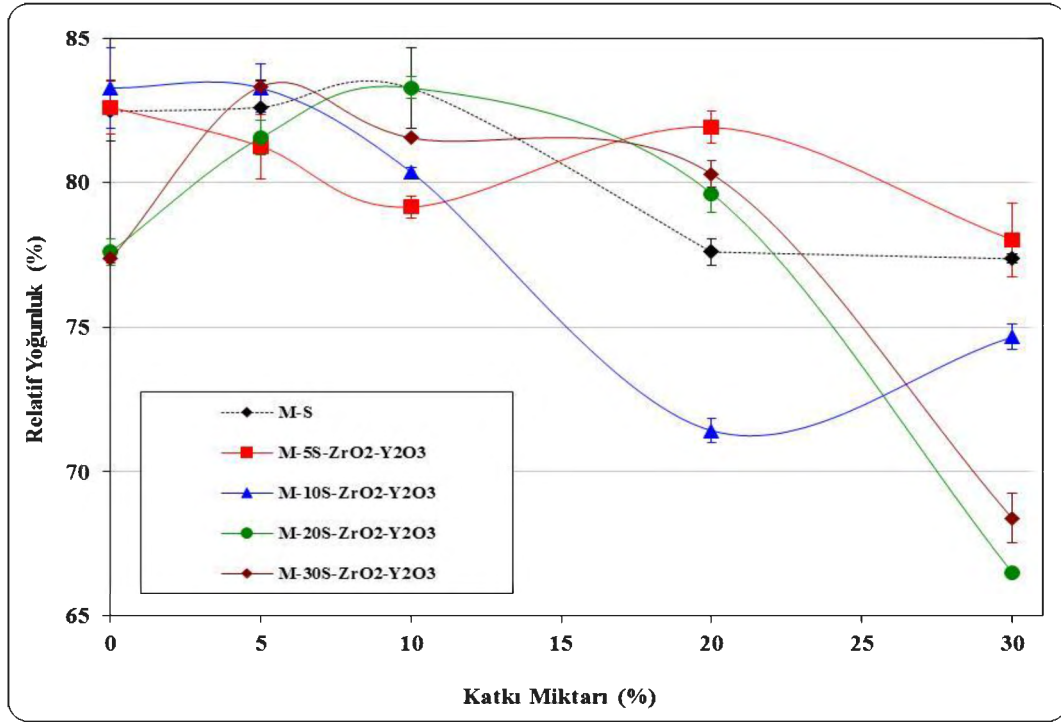
Şekil 3.233. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-10S-30($ZrO_2+Y_2O_3$) refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm)

Farklı M-S-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozisyonlarının katkı miktarına bağlı olarak yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek değişimi incelendiğinde; M-S malzemelere göre yoğunluk değerleri genel olarak artarken, açık gözenek değerleri ise bazı kompozisyonlarda azalmakta bazılarında ise artmaktadır (Şekil 3.234-3.236).

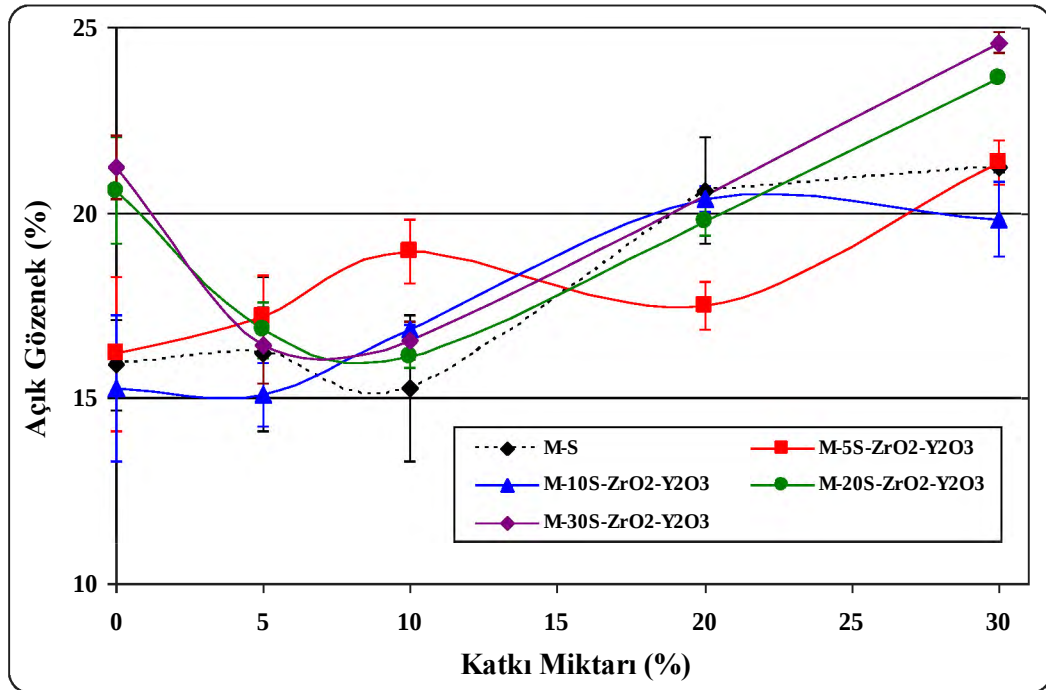
En yüksek yoğunluk ve en düşük açık gözenek miktarına değerlerine sırasıyla M-%5S-%20(ZrO₂+Y₂O₃) ve M-%10S-%5(ZrO₂+Y₂O₃) malzemelerinde ulaşılmıştır (Şekil 3.234, 3.235).



Şekil 3.234. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ ilavesiyle değişen yoğunluk değerleri



Şekil 3.235. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen relatif yoğunluk değerleri

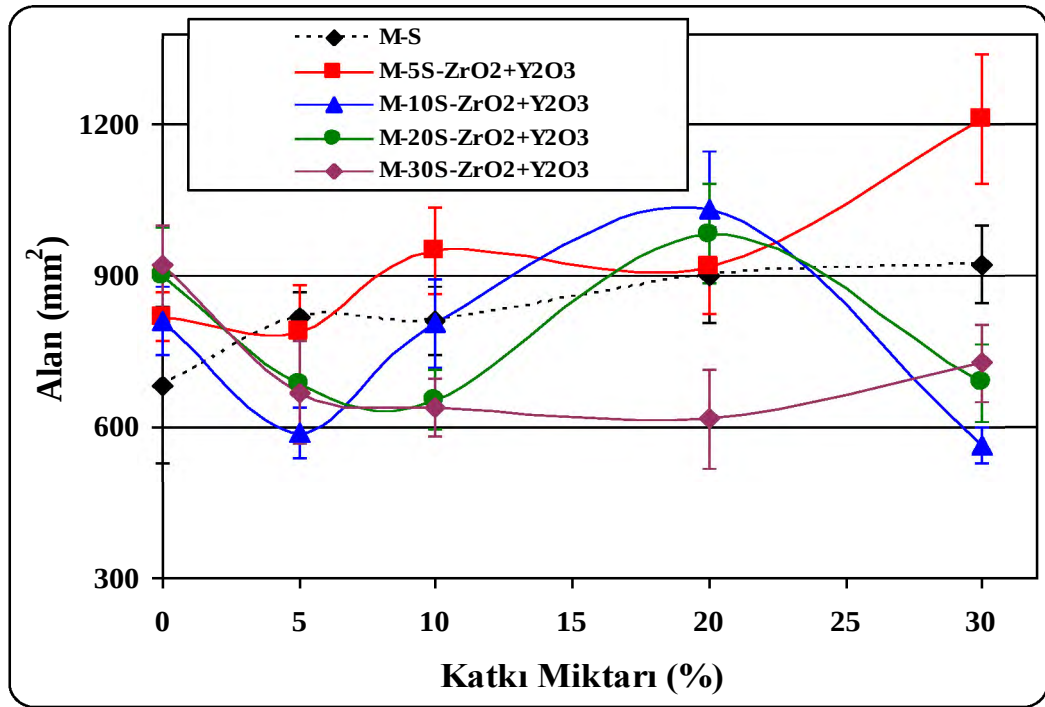


Şekil 3.236. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen açık gözenek değerleri

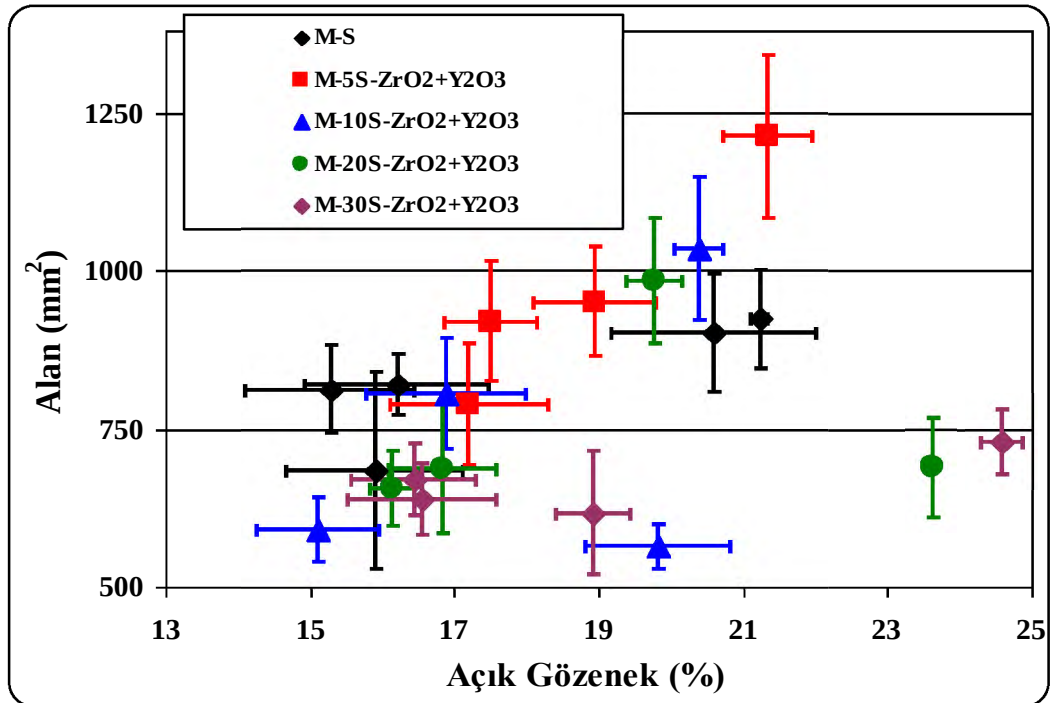
MgO'e spinel ve M-S'e $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakter yüzeyine yayılma alanı değerlerinin, katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.237'da verilmiştir. M-%5S-($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemeler genelde M-S refrakterlere eşdeğer veya daha yüksek yayılma alanı değerlerine sahiptirler.

M-%5S-($ZrO_2+Y_2O_3$) dışındaki M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozisyonlarında, M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında yaklaşık eşdeğer veya daha az yayılma alanı belirlenmiştir. M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde yayılma alanı en az olup, M-%30S malzemesine göre yaklaşık %39 oranında iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca, M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinin yoğunluğu M-%30S malzemesinden yüksek ve gözenek miktarı da daha düşüktür (Şekil 3.234-3.235). Genel olarak; açık gözenek miktarı azaldıkça yayılma alanı değerlerinde azalma gözlenmiştir (Şekil 3.238).

Kare numunelere benzer şekilde, $50 \times 50 \text{ mm}^2$ boyutlarındaki silindir M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde de en az penetrasyon, derinlik ve genişlik değerlerine M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) malzemesinde ulaşılmıştır (Şekil 3.224-3.226). Silindir ve kare numunelere yapılan korozyon testleri sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.



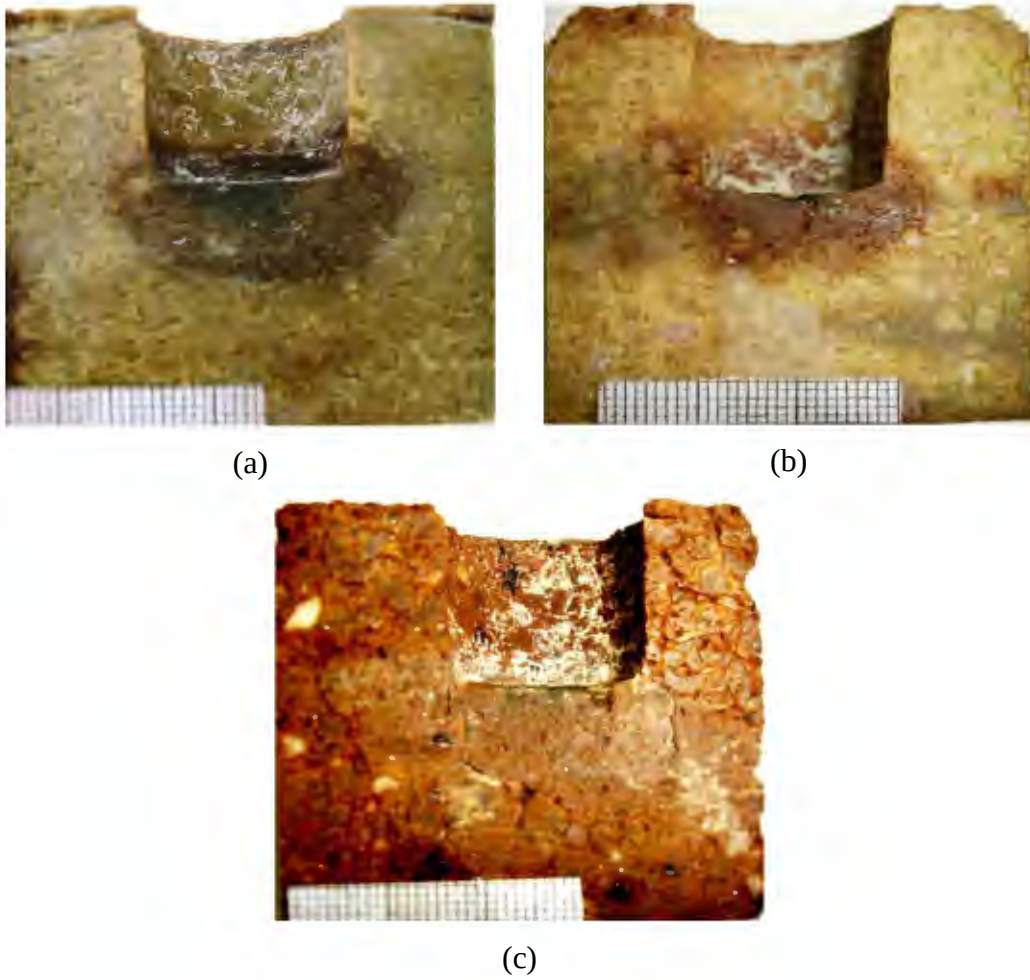
Şekil 3.237. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri



Şekil 3.238. MgO'e spinel ve M-S-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

3.4.3. MgO-Spinel-Hersinit refrakter malzemeler

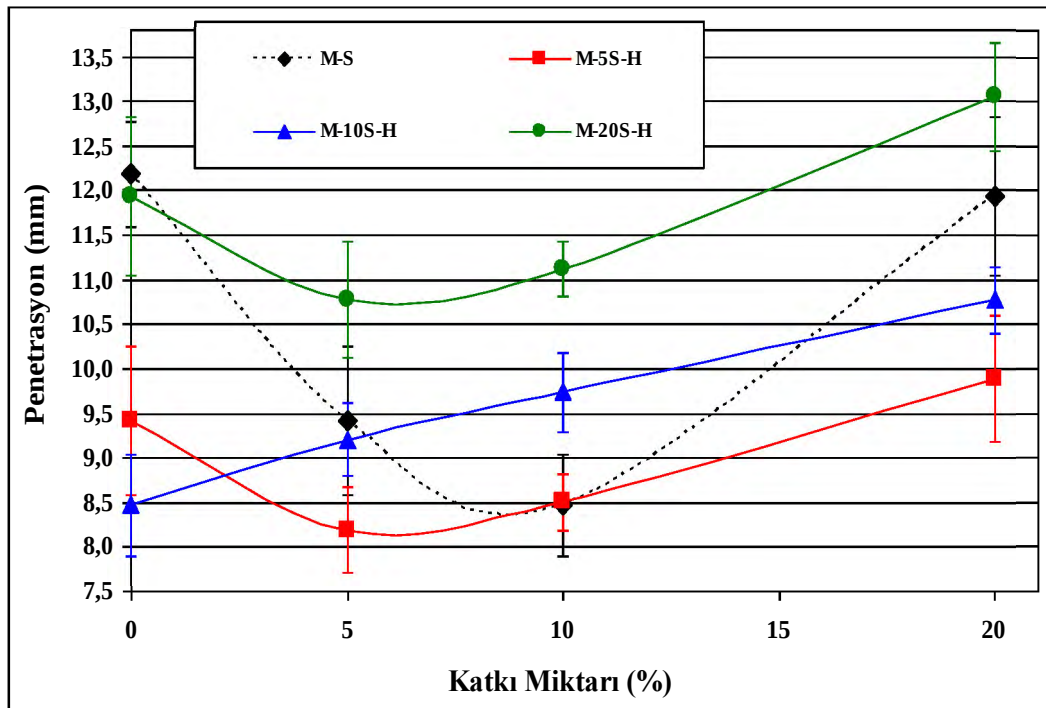
%5, %10 ve %20 oranlarında spinel içeren M-S malzemelere; %5, %10, ve %20 oranlarında hersinit ilave edilerek farklı kompozisyonlarda malzemeler üretilmiştir. Boyutları 50 mm olan kare prizma şeklinde üretilen kompozit refrakter malzemelere açılan deliklere (genişlik: 20 mm, derinlik: 18 mm) klinker yerleştirilerek gerçekleştirilen korozyon testleri sonuçları aşağıda sunulmuştur ve örnek numuneler Şekil 3.239’da verilmiştir.



Şekil 3.239. Kare prizma şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) MgO b) M-%10S c) M-%5S-%5H refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm).

MgO’e spinel ve M-S kompozisyonlarına hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakterlerde korozyona yol açtığı bölgelerdeki

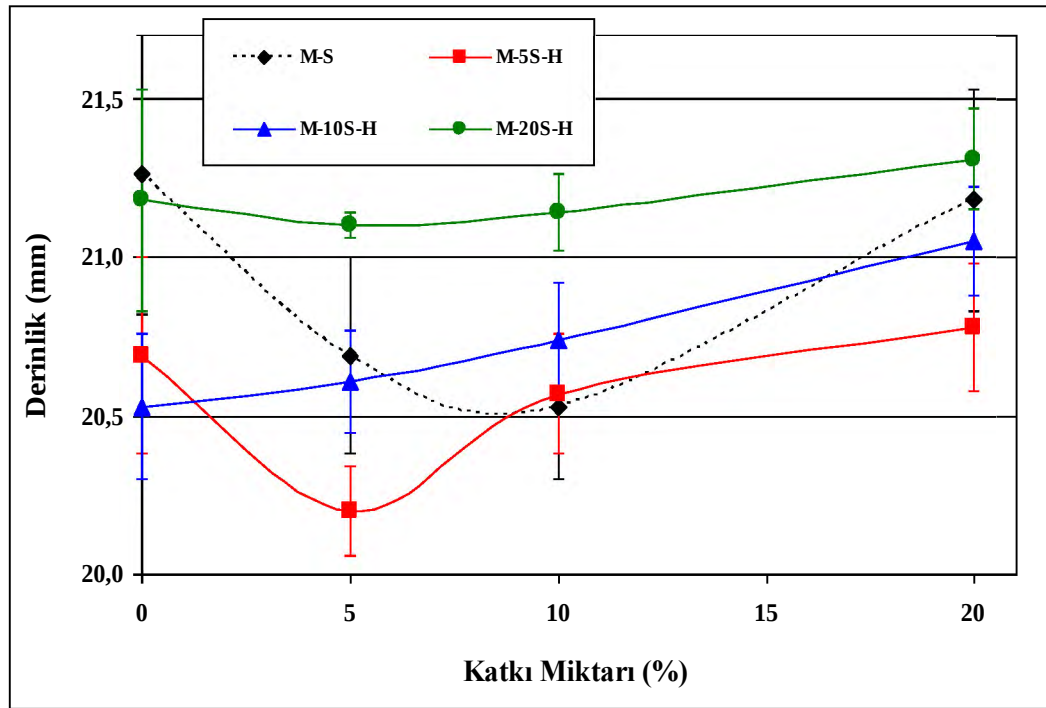
penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.240'da verilmiştir. Genel olarak, M-%5S-H kompozit refrakter malzemelerde ve M-%10S-%5H ile M-%10S-%20H malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%5S-%5H kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%5S malzemesine göre yaklaşık %13 oranında iyileşme sağlanmıştır. Aynı zamanda M-5S-%5H malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir (Şekil 3.106-3.108). Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin refrakterlere olan penetrasyon mesafesi değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Gözeneklerin katkı malzemesi ile dolması ve yoğunluğun artmasıyla birlikte gözenek miktarındaki azalma, korozyon direncinin artmasına yol açmıştır, ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.



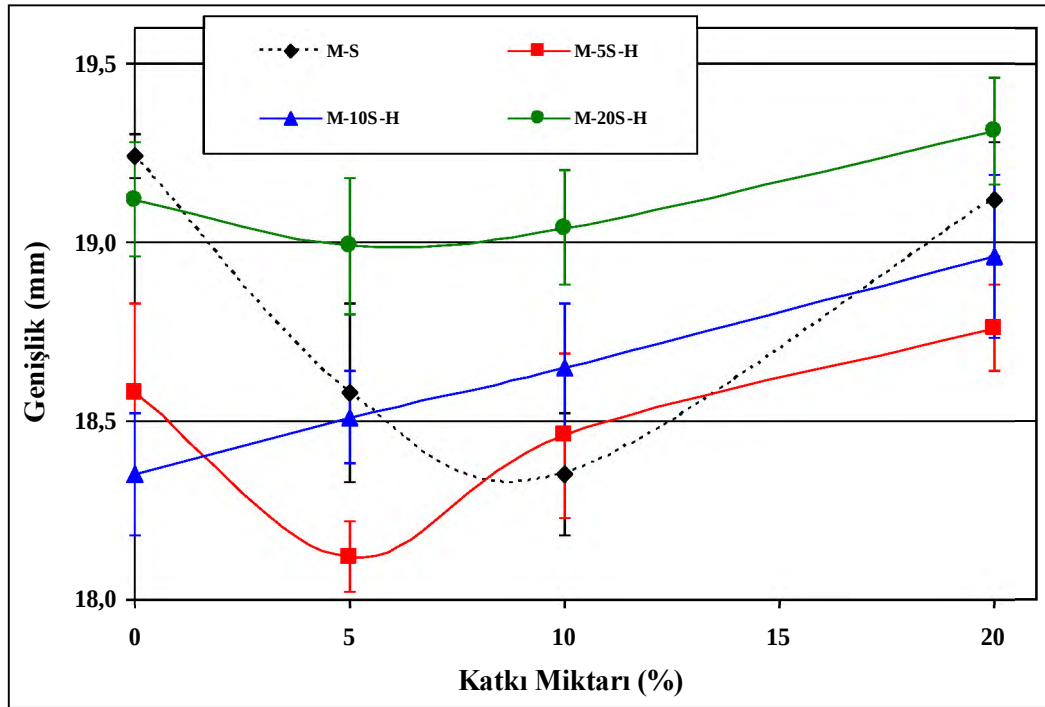
Şekil 3.240. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri

MgO'e spinel ve M-S'e farklı oranlarda hersinit ilavesi ile üretilerek korozyon testleri gerçekleştirilmiş refrakter malzemelerde klinkerin yerleştirildiği

deliğin derinlik ve genişlik değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 3.241 ve 3.242’de verilmiştir. Genel olarak, %5 ve %10 hersinit ilave edilen M-%5S-H ve M-%10S-H kompozit refrakter malzemelerde, M-%5S ve M-%10S malzemelere göre daha az derinlik ve genişlik mesafesi oluşmuş; malzemeler klinker ile daha az etkileşime girmiş, aşınma daha az gerçekleşmiş ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı da daha az olmuştur. Penetrasyon miktarının en düşük olduğu M-%5S-%5H malzemesi incelendiğinde; klinkerin yerleştirildiği refrakterdeki deliğin korozyon sonrasındaki derinlik ve genişlik değerleri de aynı malzeme için en düşük seviyededir. Örneğin, M-%5S malzemesi ile karşılaştırıldığında, M-%5S malzemelere hersinit ilavesinin korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı; penetrasyon miktarı, derinlik ve genişlik değerleri birbirlerini doğruladığı gözlenmiştir.

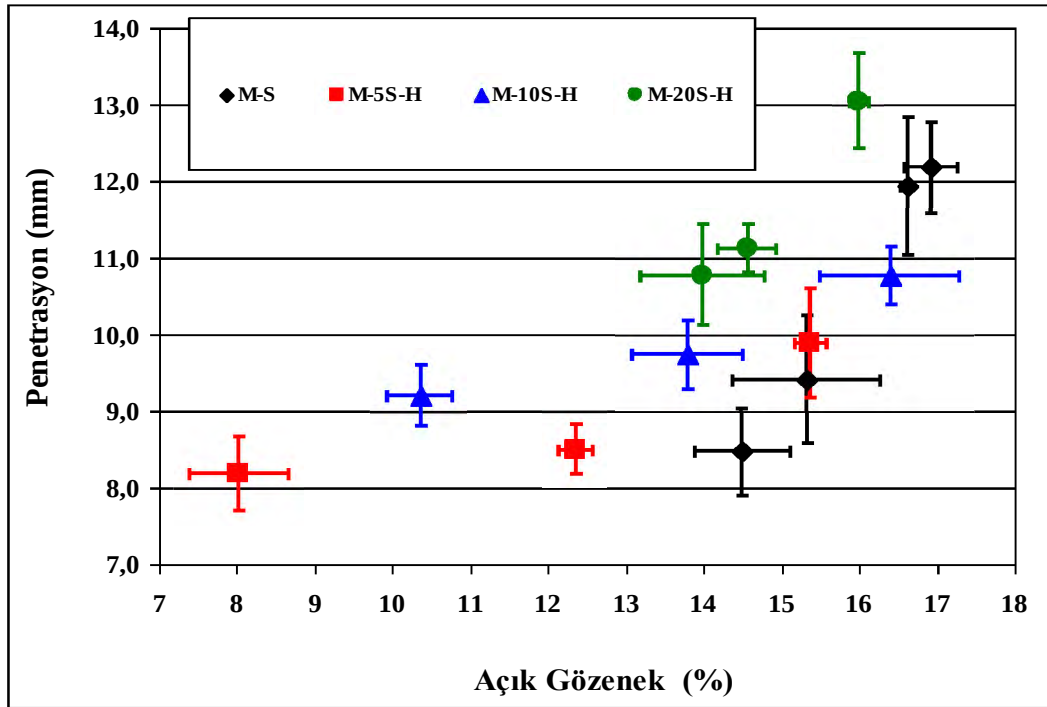


Şekil 3.241. MgO’e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri

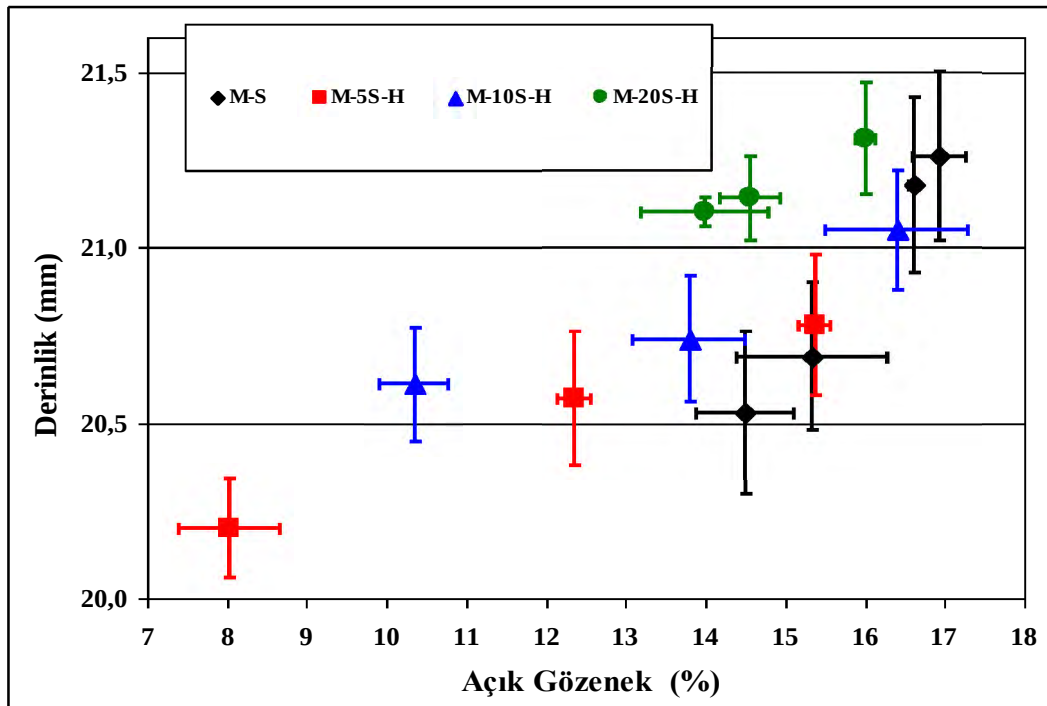


Şekil 3.242. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri

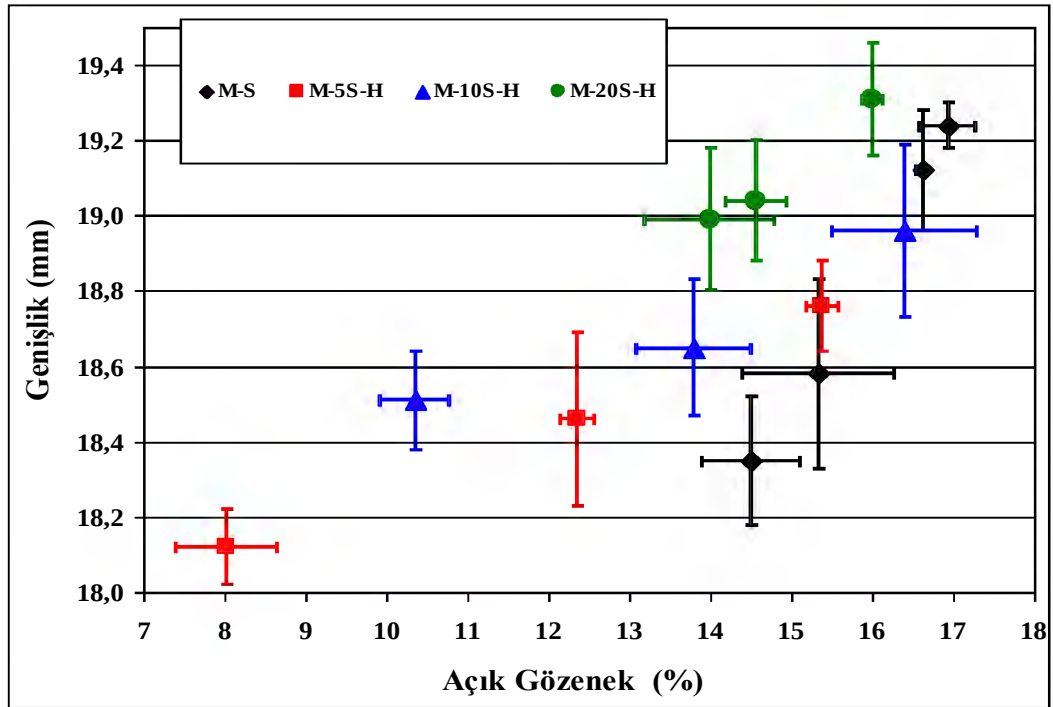
M-S ve M-S-H kompozit malzemeler için klinker-refrakter ara yüzeyindeki i) penetrasyon, ii) derinlik ve iii) genişlik mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi sırası ile Şekil 3.243-3.245'de verilmiştir. Genel olarak, farklı oranlarda hersinit ilavesi ile üretilen M-S refrakter malzemelerde, gözenek miktarı azaldıkça, klinker-refrakter ara yüzeyindeki penetrasyon mesafesi ile derinlik ve genişlik değerlerinin de azaldığı belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk ve en düşük açık gözenek miktarına sahip M-%5S-%5H malzemesinde (Şekil 3.106-3.108) klinkerin penetrasyon mesafesi en azdır.



Şekil 3.243. M-S ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

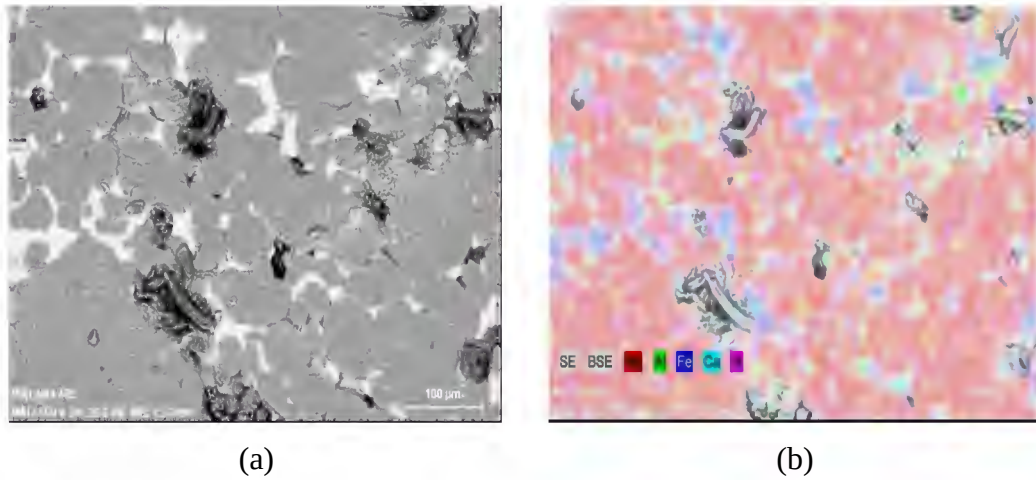


Şekil 3.244. M-S ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

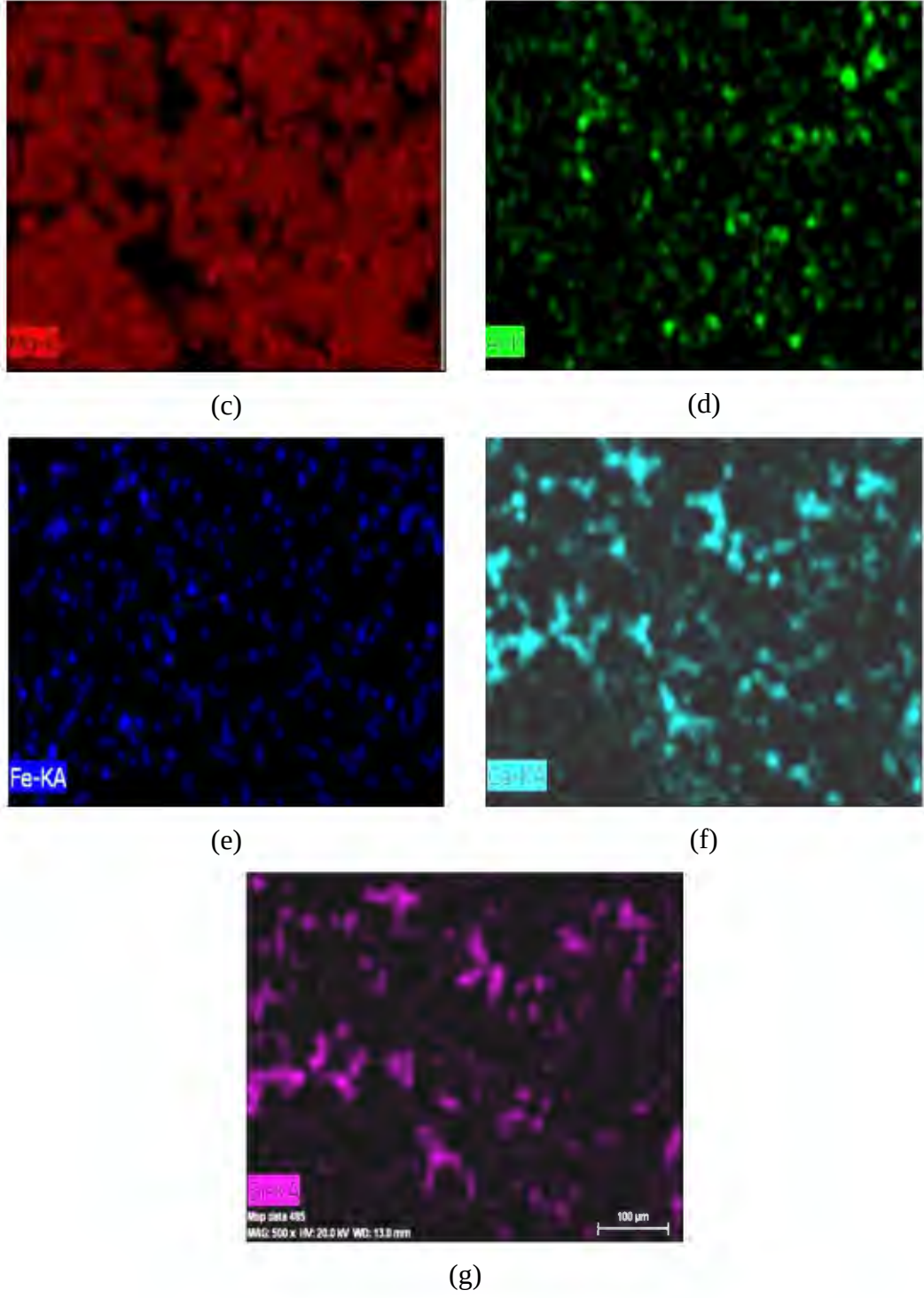


Şekil 3.245. M-S ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

Katkı içermeyen MgO ve M-%10spinel kompozit refrakter malzemelerinin farklı bölgelerdeki korozyon davranışları incelendiğinde, klinkere yakın olan bölgelerden itibaren penetrasyon sonralarına doğru, mikroyapıda benzer davranışlar gözlenmiştir (Şekil 3.246-3.251).



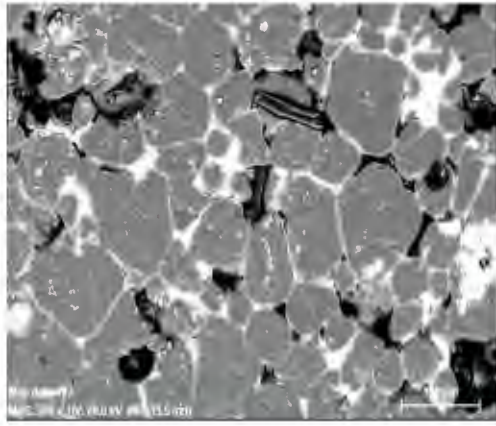
Şekil 3.246. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



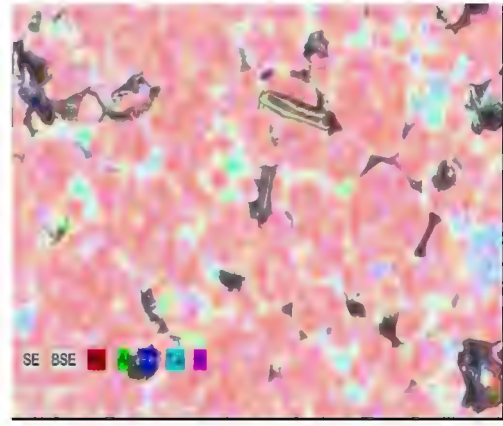
Şekil 3.246. (Devam) MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.14. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

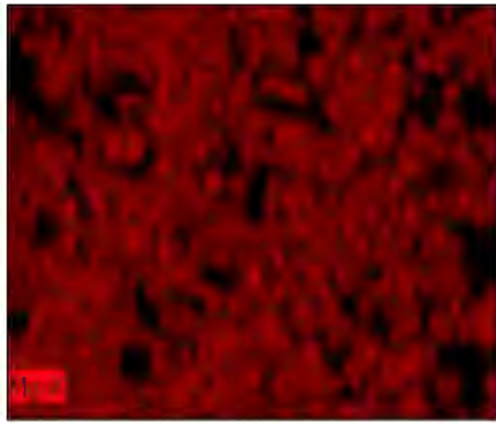
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	50.17	MgO	83.19
Alüminyum	1.64	Al ₂ O ₃	3.10
Silikon	2.11	SiO ₂	3.51
Kalsiyum	4.87	CaO	7.81
Demir	1.67	Fe ₂ O ₃	2.39
Oksijen	39.54	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



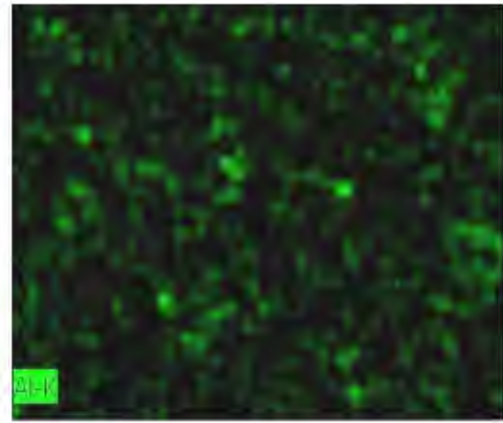
(a)



(b)

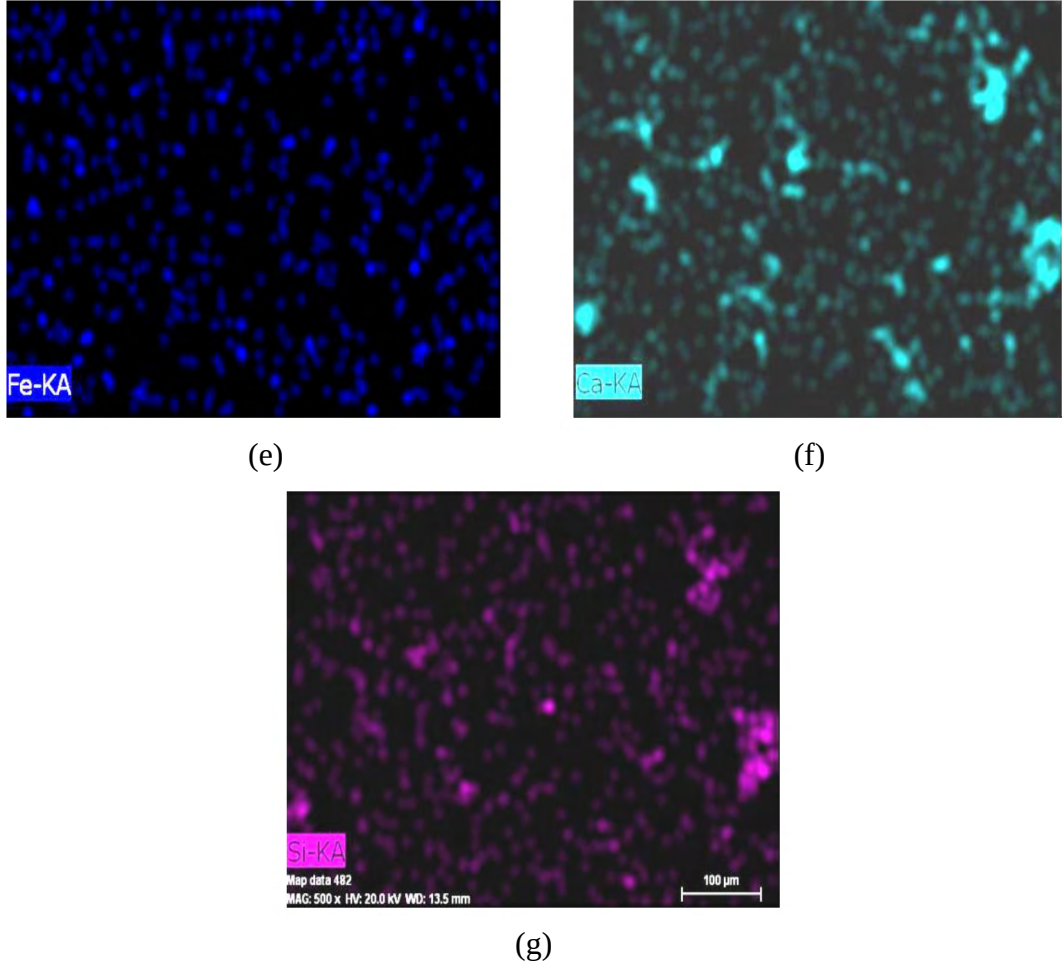


(c)



(d)

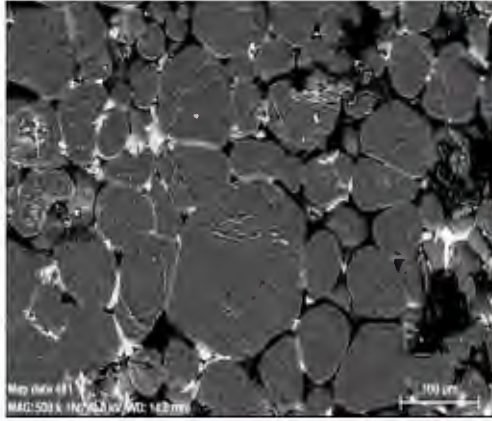
Şekil 3.247. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı



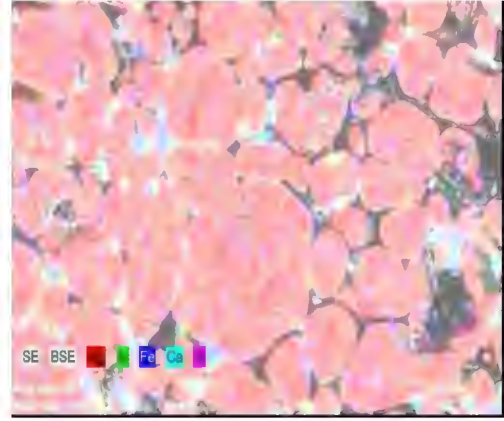
Şekil 3.247. (Devam) MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.15. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

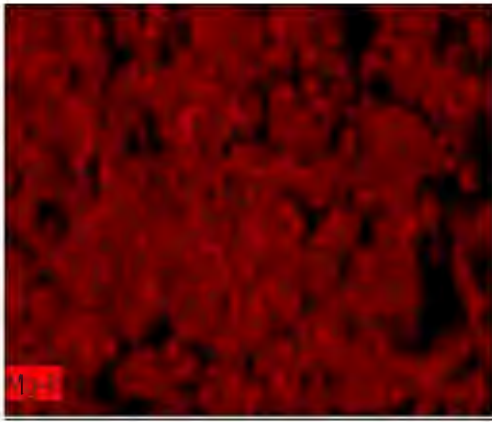
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	52.31	MgO	86.74
Alüminyum	2.29	Al ₂ O ₃	4.33
Silikon	0.86	SiO ₂	1.84
Kalsiyum	3.00	CaO	4.79
Demir	2.03	Fe ₂ O ₃	2.30
Oksijen	39.52	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



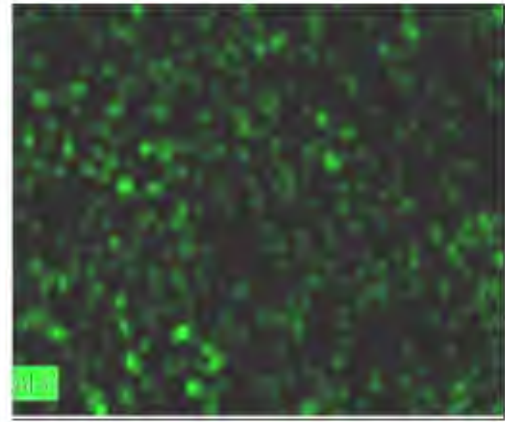
(a)



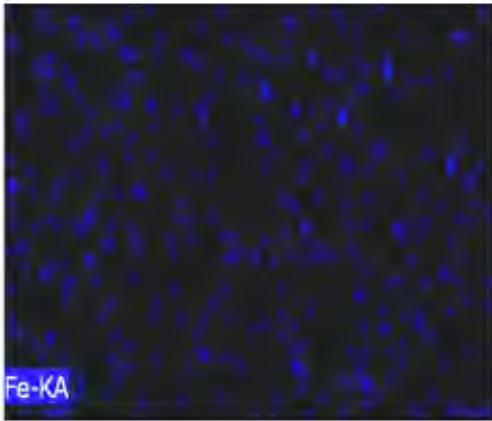
(b)



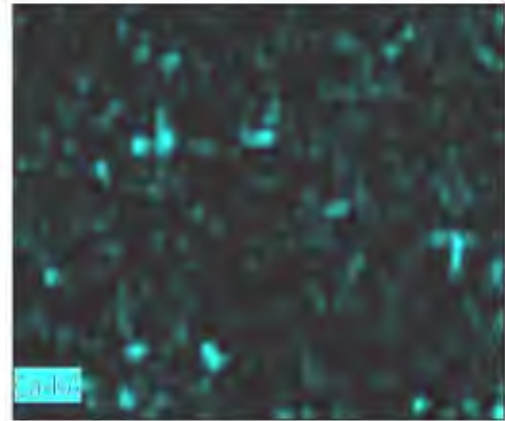
(c)



(d)

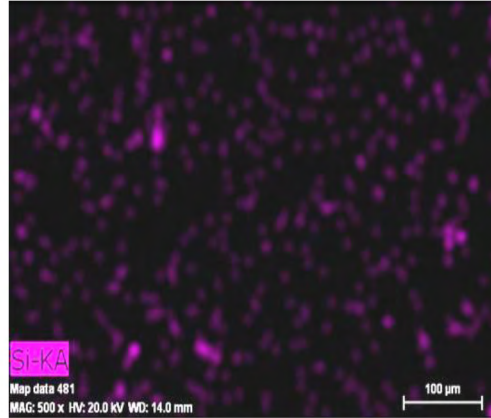


(e)



(f)

Şekil 3.248. MgO refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

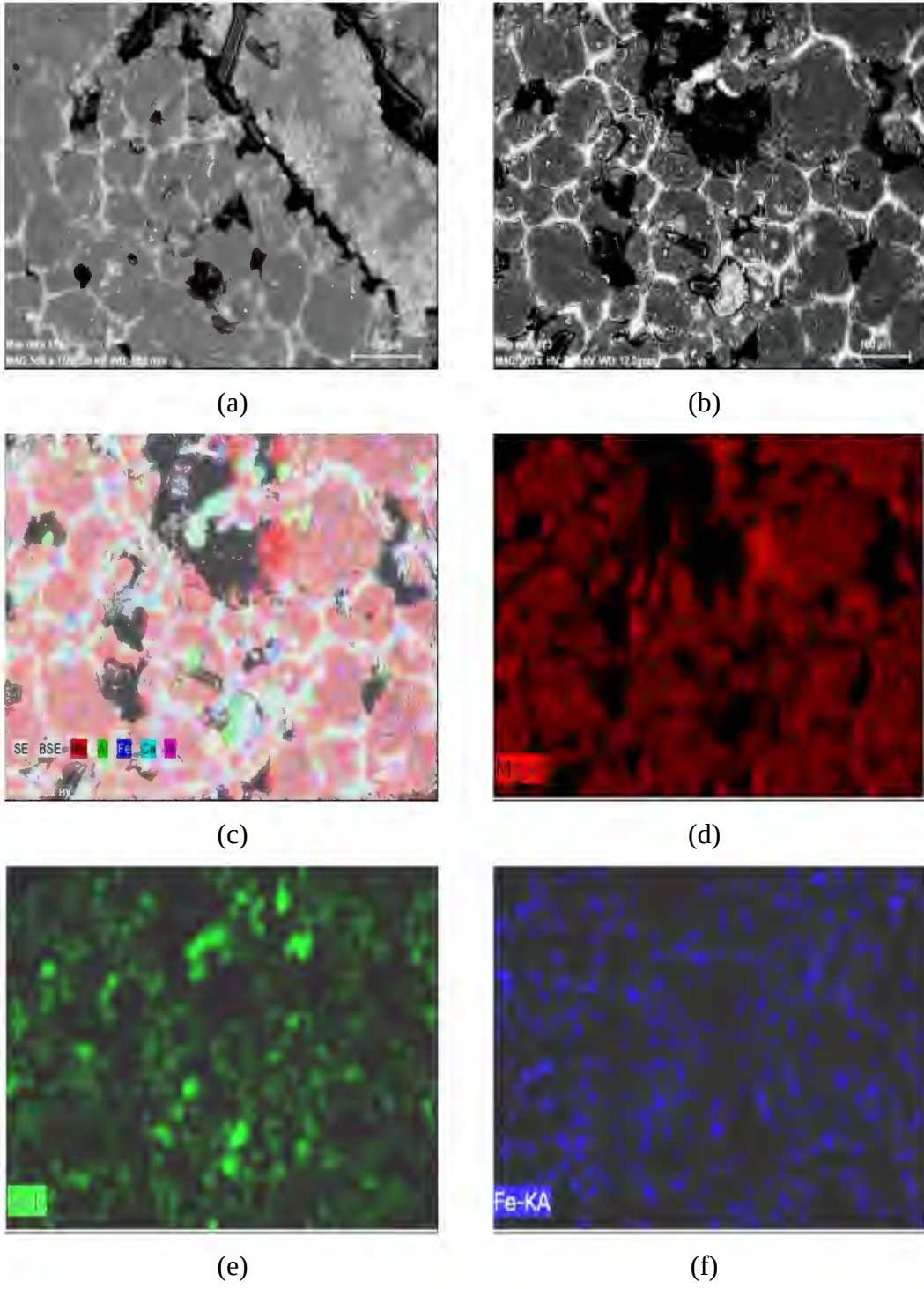


(g)

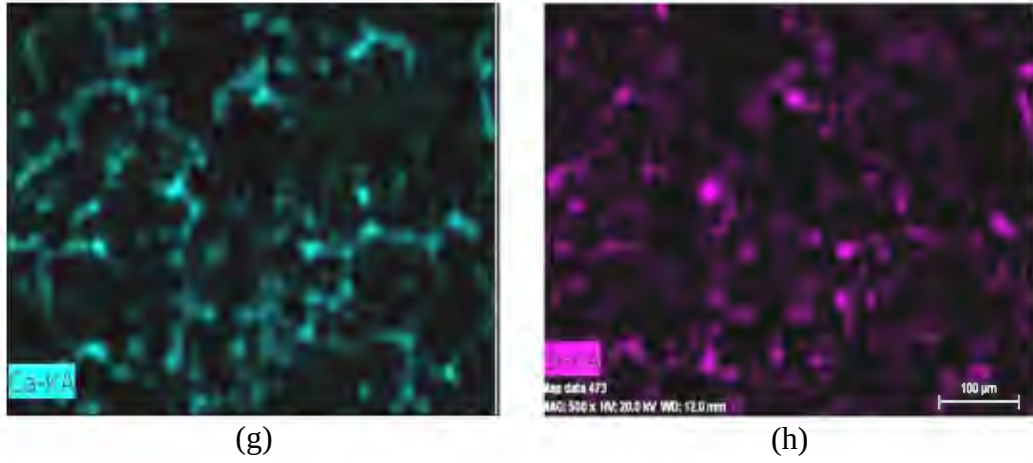
Şekil 3.248. (Devam) MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.16. MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	55.61	MgO	92.21
Alüminyum	0.85	Al ₂ O ₃	1.61
Silikon	0.49	SiO ₂	1.04
Kalsiyum	2.04	CaO	3.85
Demir	1.60	Fe ₂ O ₃	1.29
Oksijen	39.42	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



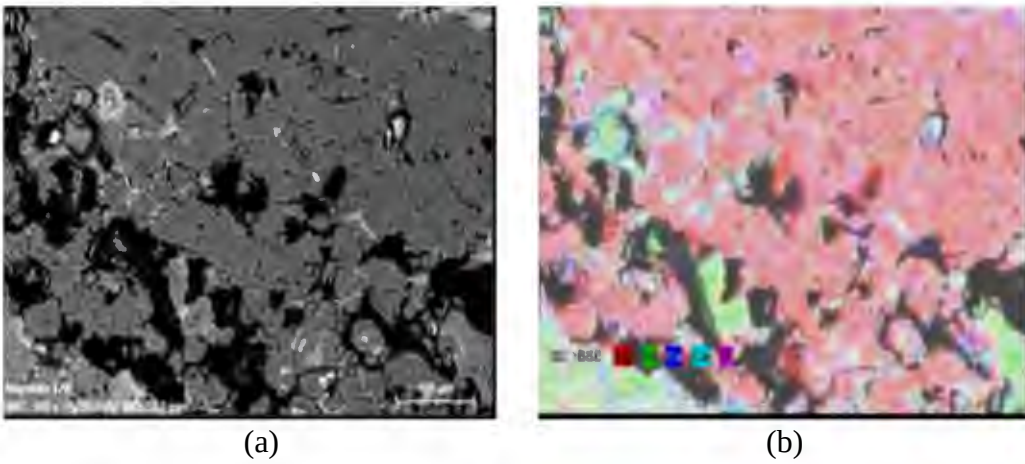
Şekil 3.249. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



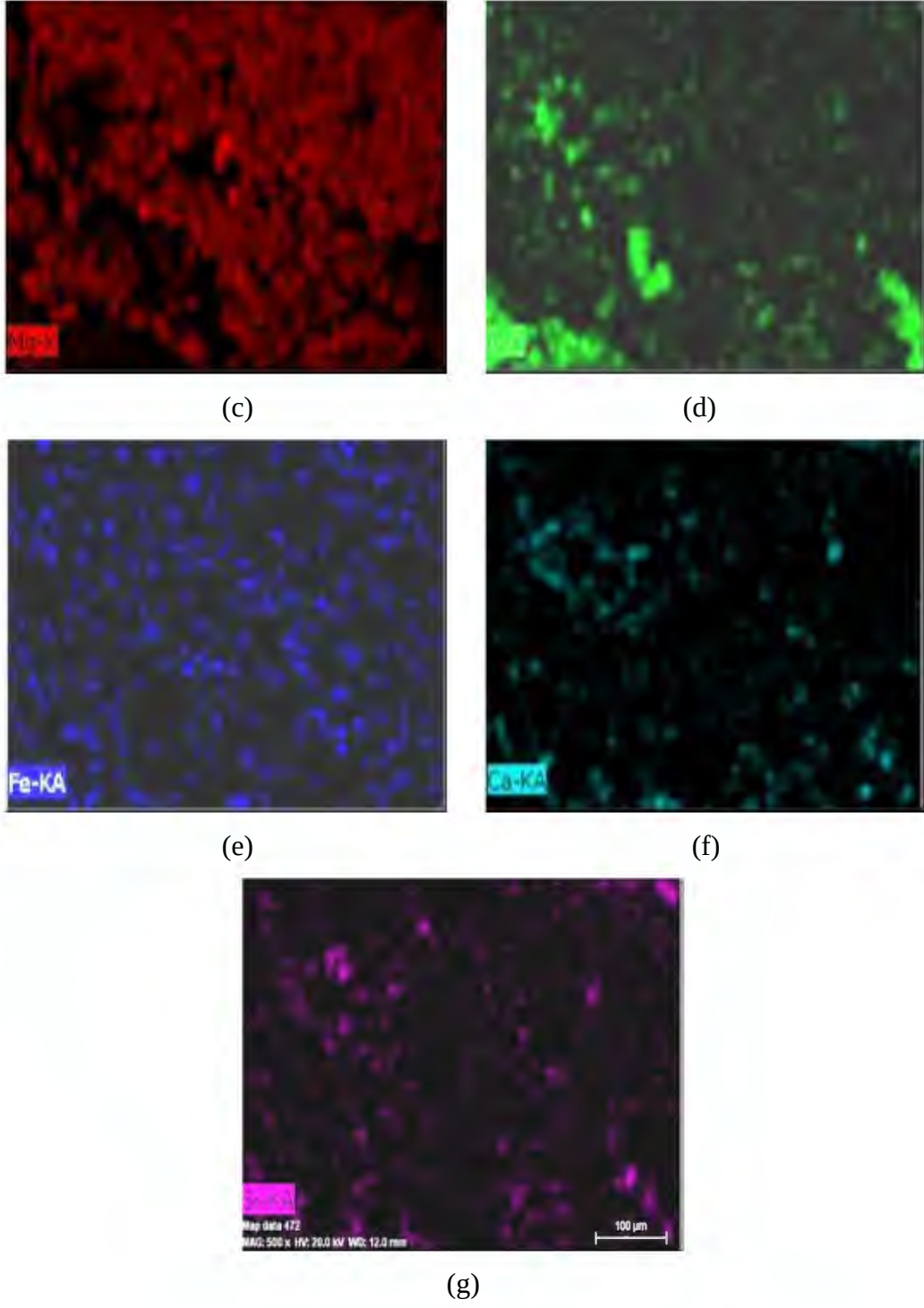
Şekil 3.249. (Devam) M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.17. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	47.24	MgO	78.33
Alüminyum	4.85	Al ₂ O ₃	10.16
Silikon	1.15	SiO ₂	2.46
Kalsiyum	5.23	CaO	6.31
Demir	1.92	Fe ₂ O ₃	2.75
Oksijen	39.52	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



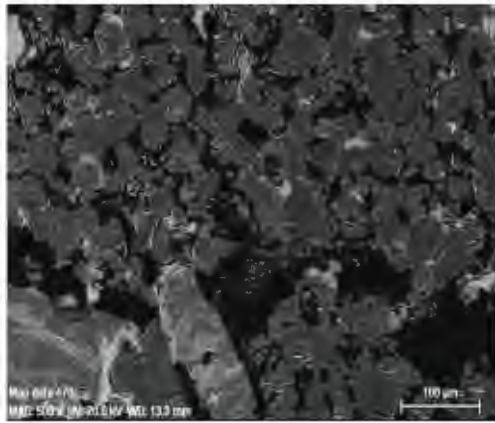
Şekil 3.250. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı



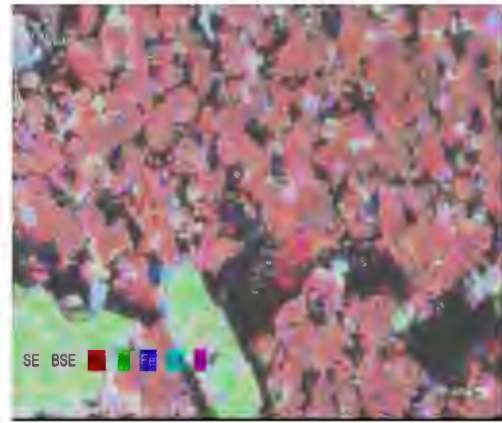
Şekil 3.250. (Devam) M-%10S refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.18. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

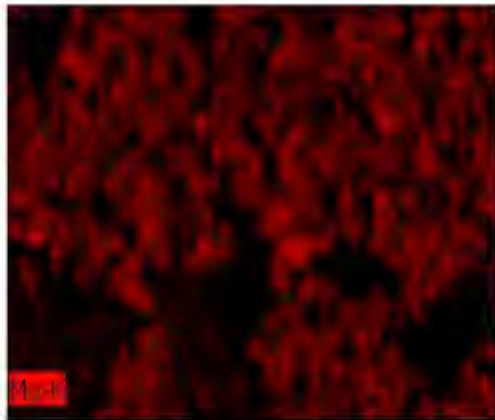
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	46.09	MgO	79.43
Alüminyum	6.38	Al ₂ O ₃	11.05
Silikon	1.35	SiO ₂	2.89
Kalsiyum	3.18	CaO	4.45
Demir	2.93	Fe ₂ O ₃	2.18
Oksijen	40.08	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



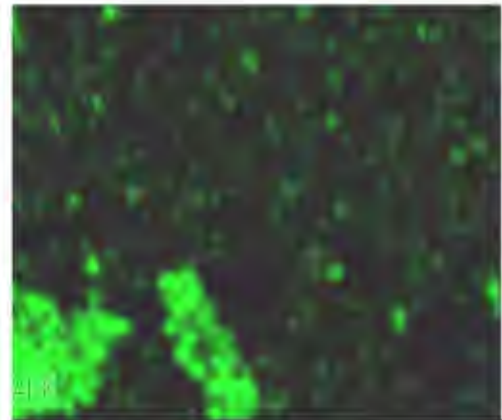
(a)



(b)

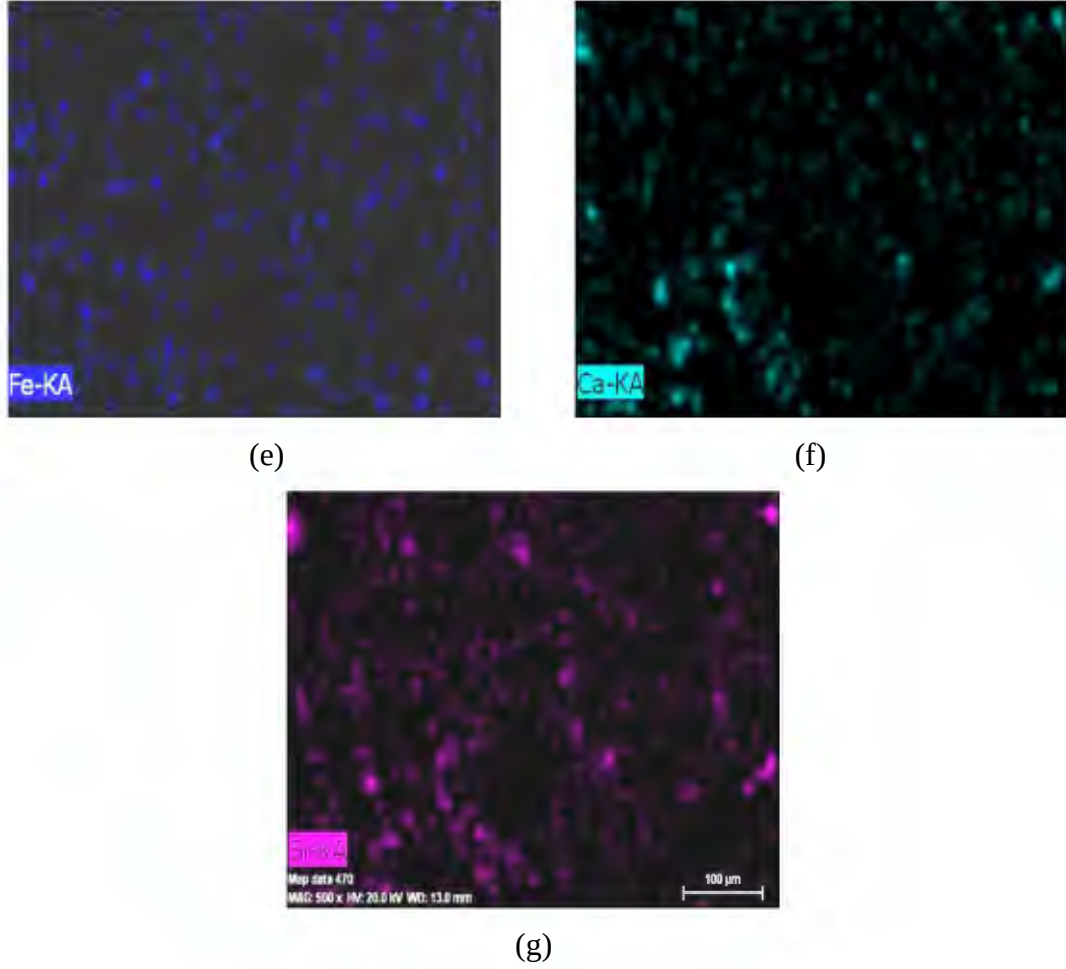


(c)



(d)

Şekil 3.251. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı



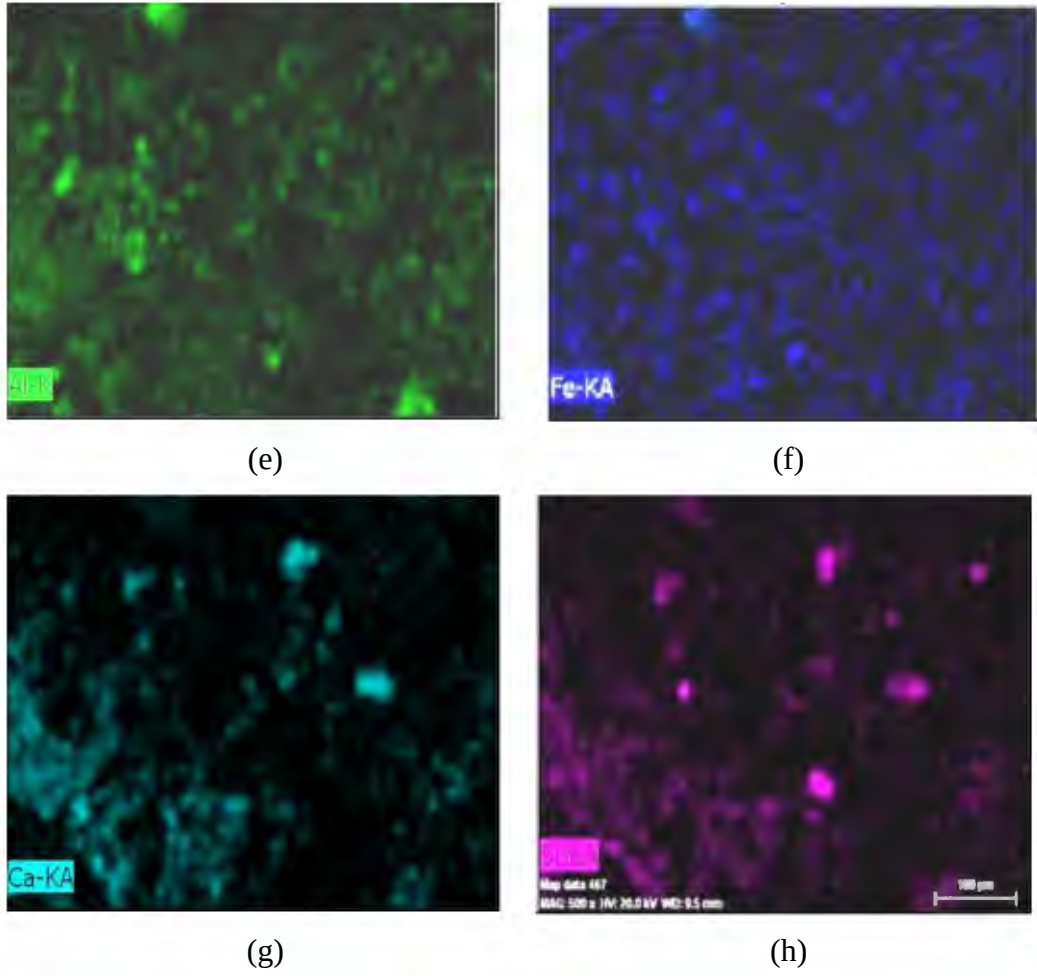
Şekil 3.251. (Devam) M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.19. M-%10S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	47.16	MgO	78.81
Alüminyum	6.02	Al ₂ O ₃	12.98
Silikon	1.18	SiO ₂	2.53
Kalsiyum	2.72	CaO	3.21
Demir	1.06	Fe ₂ O ₃	2.47
Oksijen	40.06	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

Mikroyapısal değişimler incelendiğinde; gözeneklerin tane sınırlarıyla birlikte tane içinde de bulunduğu tespit edilmiştir. Klinker penetrasyonu her iki malzemede de matris fazını oluşturan MgO tanelerinin üçlü bileşim noktalarında ve tane sınırlarında (klinker penetrasyonunun tane sınırlarında yoğun) olduğu gerçekleşmektedir. Penetrasyon başlangıcındaki bölgelerde çimento klinkerinin refrakter bünyesinde MgO tanelerine nüfuz etmesi daha belirgin olup, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgede refraktere yaklaşıldıkça MgO tanelerine olan penetrasyonun azalmakta olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte penetrasyonun başladığı kısımda klinkere yakın olan bölgelerde, çimento klinkerinin içinde tane çözünmesinin baskın olmasından dolayı MgO taneleri göreceli olarak daha küçük olup klinkerli beyaz bölgeler ve tanelerdeki çözünme daha büyük alanlarda daha yoğun olarak gözlenmektedir. Penetrasyon bölgesinin son kısmına yani refraktere doğru gidildikçe klinkerin mevcut olduğu alan ve tane çözünmesi azaldığı için klinkerli beyaz bölgelerin yoğunluğu da azalmakta olup, MgO tane boyutu göreceli olarak daha büyüktür (örneğin MgO için ortalama tane boyutları: a) 74.45 μm , b) 95.60 μm ve c) 99.44 μm 'dir). Küçük tane boyutu sıvı faz penetrasyonunu ve korozyon prosesini hızlandırmaktadır. EDX analizi sonuçlarında; MgO miktarı artarken, CaO miktarının azaldığı belirlenmiştir.

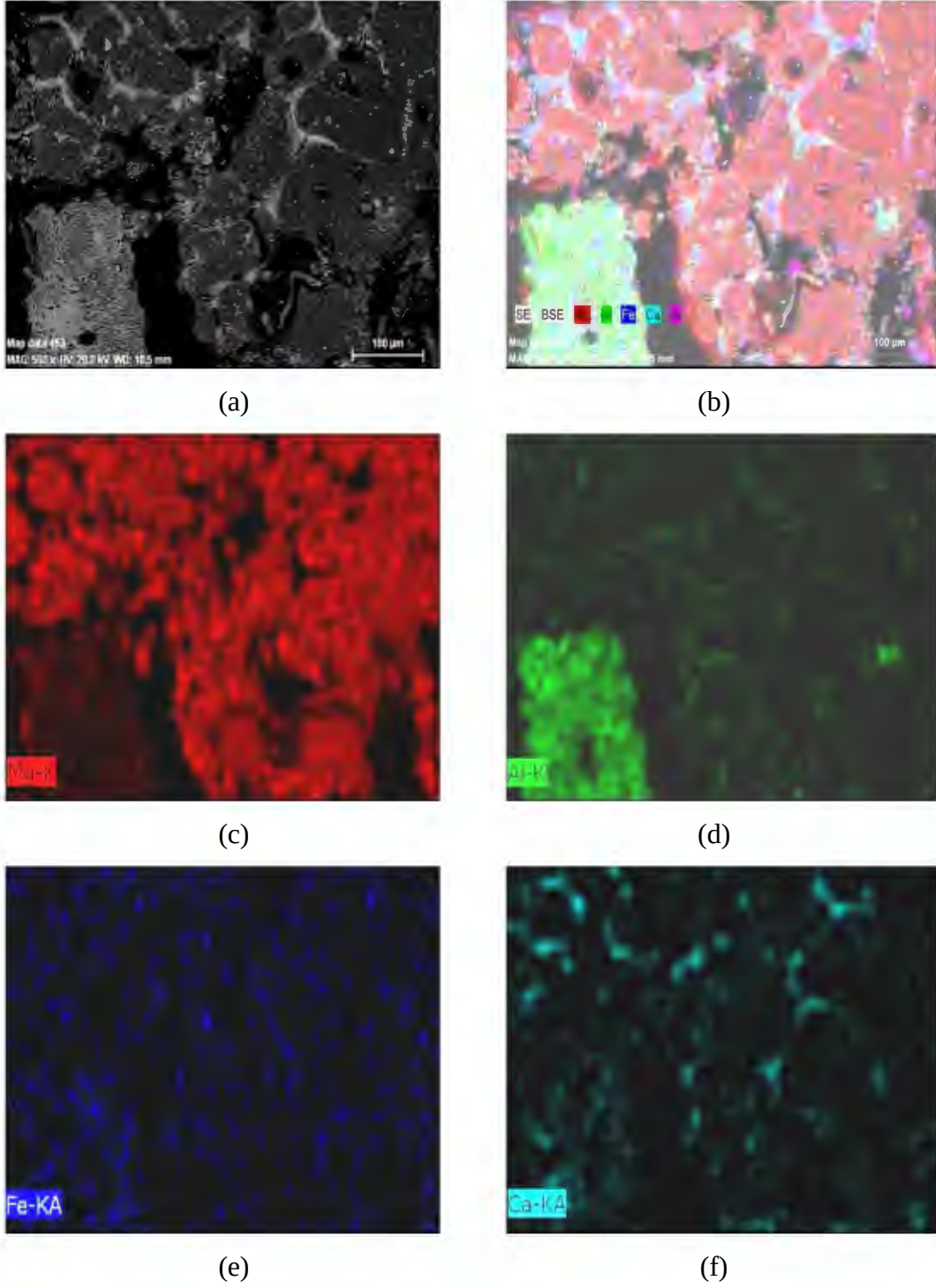
MgO malzemede CaO miktarı, penetrasyonun başladığı bölgede (1. Bölge) M-%10S kompozit refrakter malzemesine göre daha yüksektir. Klinker-refrakter arayüzeyinde orta bölgede (2. Bölge) ve penetrasyonun bittiği, refraktere yakın olan alanlarda (3. Bölge) da benzer eğilim gözlenmiş olup: MgO malzemedeki penetrasyon miktarı (CaO), M-%10S malzemelere göre genel olarak daha yüksektir. MgO ve M-%10S refrakter malzemelerinde %CaO değerleri klinkere yakın olan 1. bölgeden refraktere yakın olan 3. bölgeye doğru periyodik bir şekilde düzenli olarak azalmaktadır (Şekil 33.246-3.251). Mikroyapısal karakterizasyon ve EDX analizleri sonuçları: i) çimento klinkerinin penetrasyon mesafesi değerleri ile klinkerin yerleştirildiği deliğin ii) derinlik ve iii) genişlik değerlerinin ölçümleri ile uyum sağlamaktadır. M-S kompozit refrakter malzemelerin ortalama penetrasyon mesafesi değerlerinin göreceli olarak MgO'ten daha düşük olduğu belirlenmiştir, ancak spinel ilavesi ile M-S



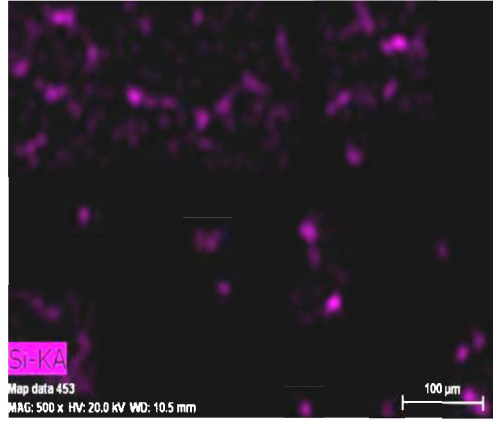
Şekil 3.252. (Devam) a) M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemenin korozyona uğrayan 1. bölgenin mikroyapı görüntüsü (500x) **b-h)** M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.20. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	45.20	MgO	73.63
Alüminyum	5.96	Al ₂ O ₃	11.27
Silikon	1.34	SiO ₂	2.86
Kalsiyum	3.73	CaO	6.02
Demir	4.35	Fe ₂ O ₃	6.22
Oksijen	39.42	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.253. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemedeki korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

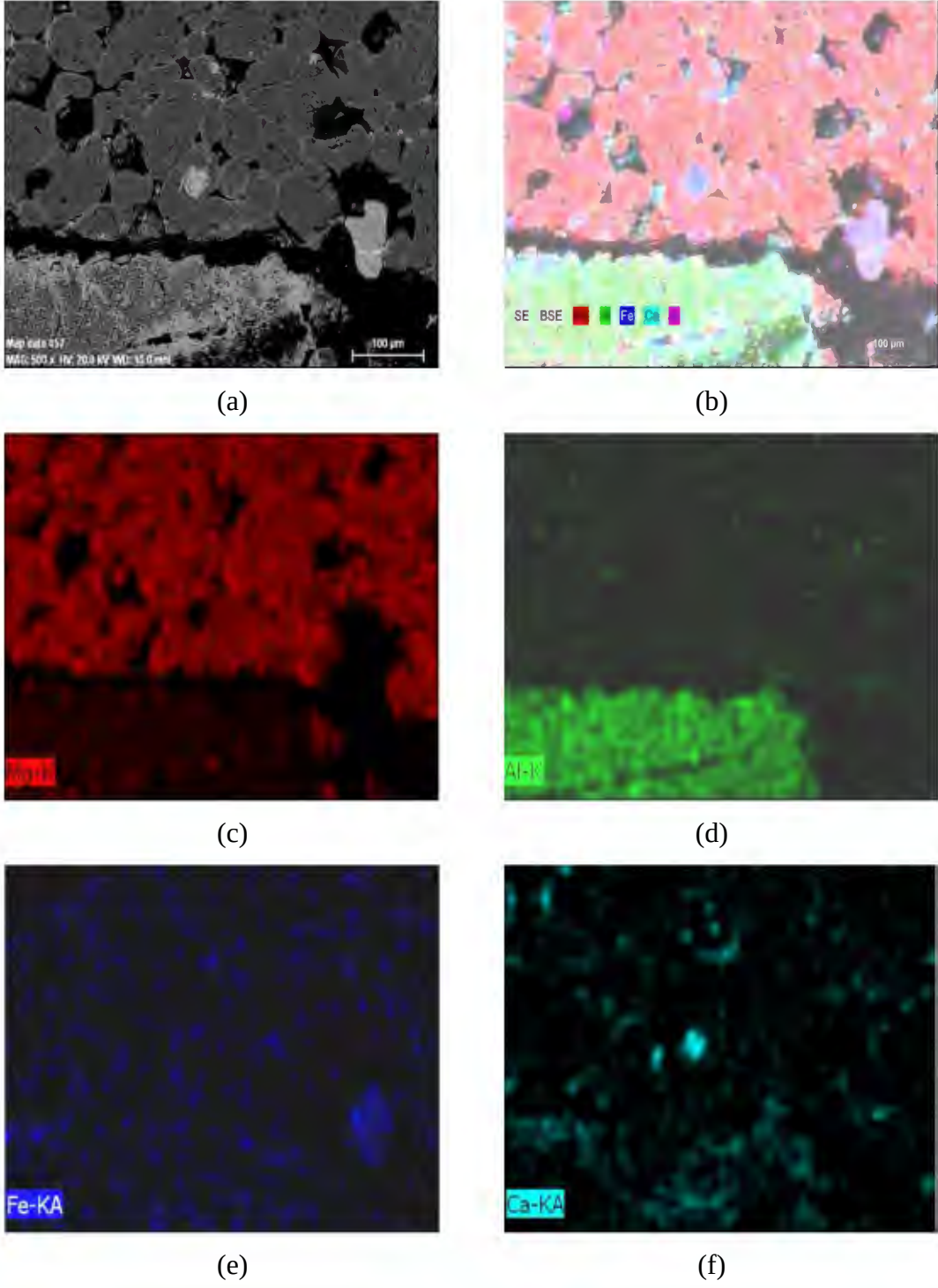


(g)

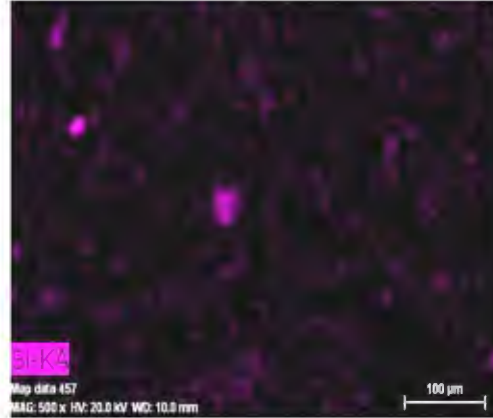
Şekil 3.253. (Devam) M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.21. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker- refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	45.20	MgO	74.95
Alüminyum	7.08	Al ₂ O ₃	13.38
Silikon	0.96	SiO ₂	2.06
Kalsiyum	3.11	CaO	4.35
Demir	3.68	Fe ₂ O ₃	5.26
Oksijen	39.97	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.254. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı



(g)

Şekil 3.254. (Devam) M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.22. M-%5S-%5Hersinit refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

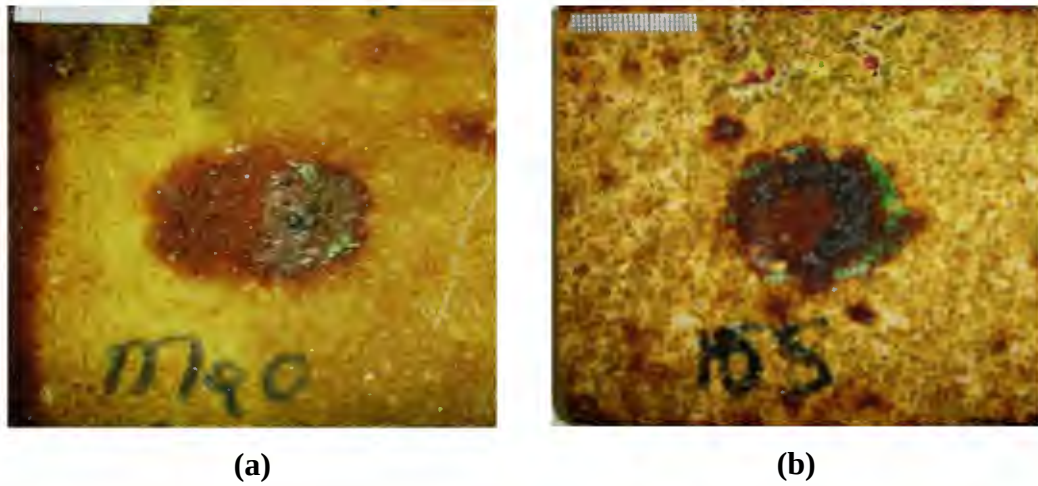
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	45.16	MgO	74.88
Alüminyum	7.01	Al ₂ O ₃	15.02
Silikon	0.71	SiO ₂	1.52
Kalsiyum	2.30	CaO	3.22
Demir	4.35	Fe ₂ O ₃	5.36
Oksijen	40.48	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

Koyu gri renkli iri MgO tanelerinin çevresinde ve yüzeylerinde çeşitli boyutlarda gri ve daha açık gri renklerdeki spinel ve hersinit tanecikleri mevcut olup, tane sınırlarında ve tane içinde gözenekler/boşluklar gözlenmektedir. Çalışmalarda kullanılan çimento klinkeri ~1500°C’ de sıvı faz oluşturmaktadır. Oluşan sıvı faz açık gözenekleri ve tane sınırlarını doldurmuş ve aşındırmıştır. Spinel ve hersinit taneleri bir bariyer görevi görerek, penetrasyonu azaltmaktadır/engellemektedir.

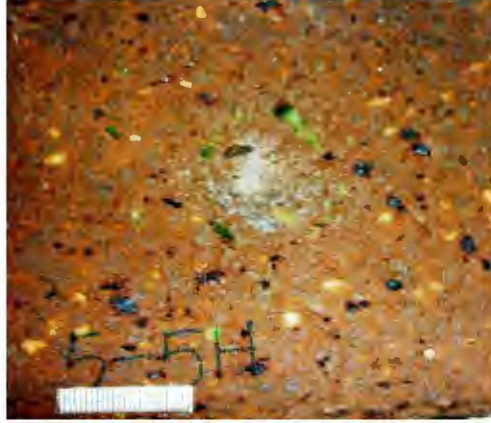
M-%5S-%5H refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüleri farklı korozyon bölgeleri için i) klinkere yakın olan 1. bölge, ii) klinker-refrakter arasındaki 2. bölge ve iii) refraktere yakın olan 3. bölge SEM ile incelendiğinde (Şekil 3.252-3.254); penetrasyonun başladığı bölgede büyük bir alan işgal eden klinkerin MgO tanelerine nüfuz etmesi daha belirgin olup, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgede refraktere yaklaşıldıkça klinkerin işgal ettiği alan gittikçe küçülmekte olup, MgO tanelerine olan penetrasyon miktarında çok daha belirgin bir şekilde azalma gözlenmiştir.

Korozyona uğrayan bölgelerin değişik noktalarından yapılan EDX analizi sonuçlarına göre (Çizelge 3.11-3.13), etkileşim bölgesinden refrakter bölgesine gidildikçe CaO oranlarında çok belirgin bir şekilde azalma eğilimi gözlenmiştir. Sonuçta, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da önemli derecede azalmaktadır.

MgO, M-S ve farklı kompozisyonlardaki M-S-H refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca $10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numuneler Şekil 3.255'te verilmiştir.



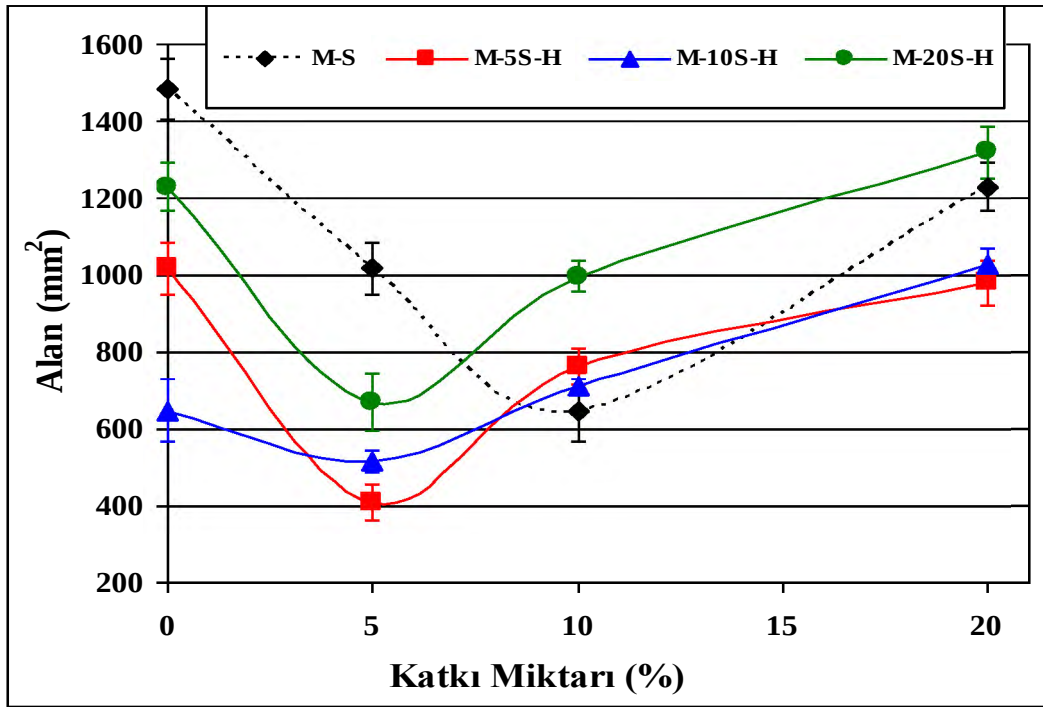
Şekil 3.255. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) MgO, b) M-%10S ve c) M-%5S-%5H refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)



(c)

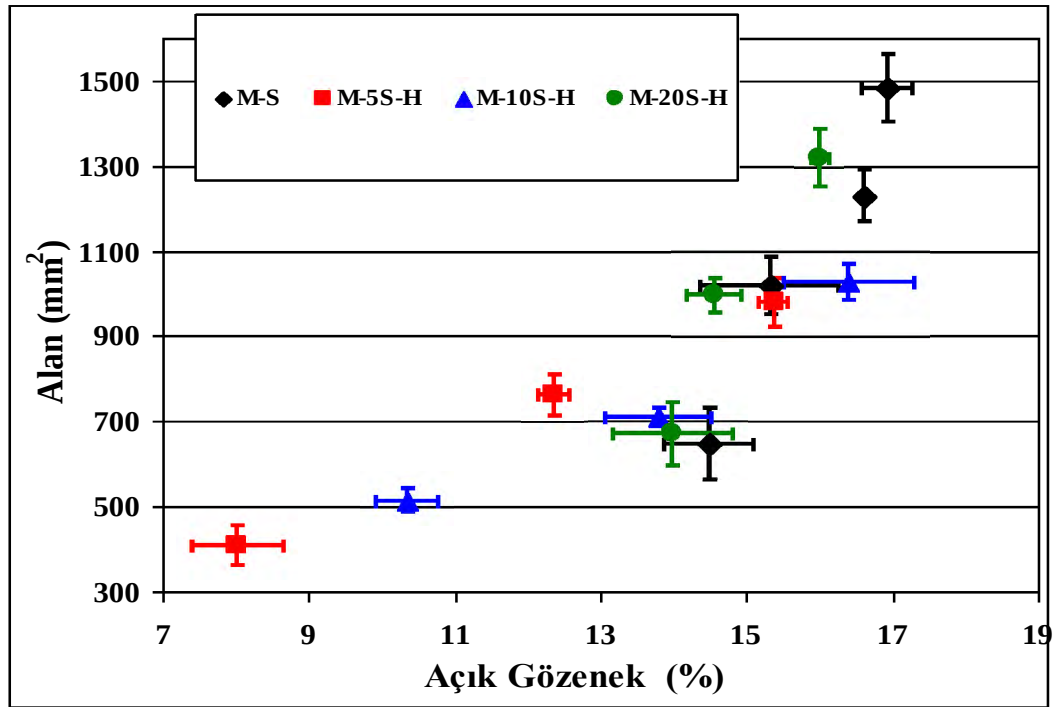
Şekil 3.255. (Devam) Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan **a)** MgO, **b)** M-%10S ve **c)** M-%5S-%5H refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

MgO'e spinel ve M-S'e hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakter yüzeyine yayılma alanı değerlerinin, katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.256'da verilmiştir. Genel olarak, MgO'e ilave edilen % 5S ve %10S içerikli M-S malzemelere %5 ve %20 oranlarda hersinit katkısı ile üretilen M-S-H kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az yayılma alanı belirlenmiş olup; diğer M-S-H kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı, M-S malzemelere göre daha fazladır. M-%5S-%5H malzemesinde yayılma alanı en düşük seviyede olup, M-%5S malzemesine göre yaklaşık 2.49 kat iyileşme sağlanmıştır (Şekil 3.256).



Şekil 3.256. MgO'e spinel ve M-S kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda hersinit ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri

M-S ve M-S-H kompozisyonlarında; klinkerin refrakter yüzeyinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.257'de verilmiştir. Genel olarak açık gözenek miktarı arttıkça, klinkerin yayılma alanı değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. M-S-H kompozisyonları arasında; en yüksek yoğunluk değerine ve en düşük açık gözenek miktarına sahip M-%5S-%5H malzemesinde, en az yayılma alanı tespit edilmiştir. Gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.257. MgO'e spinel ve M-S-H kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

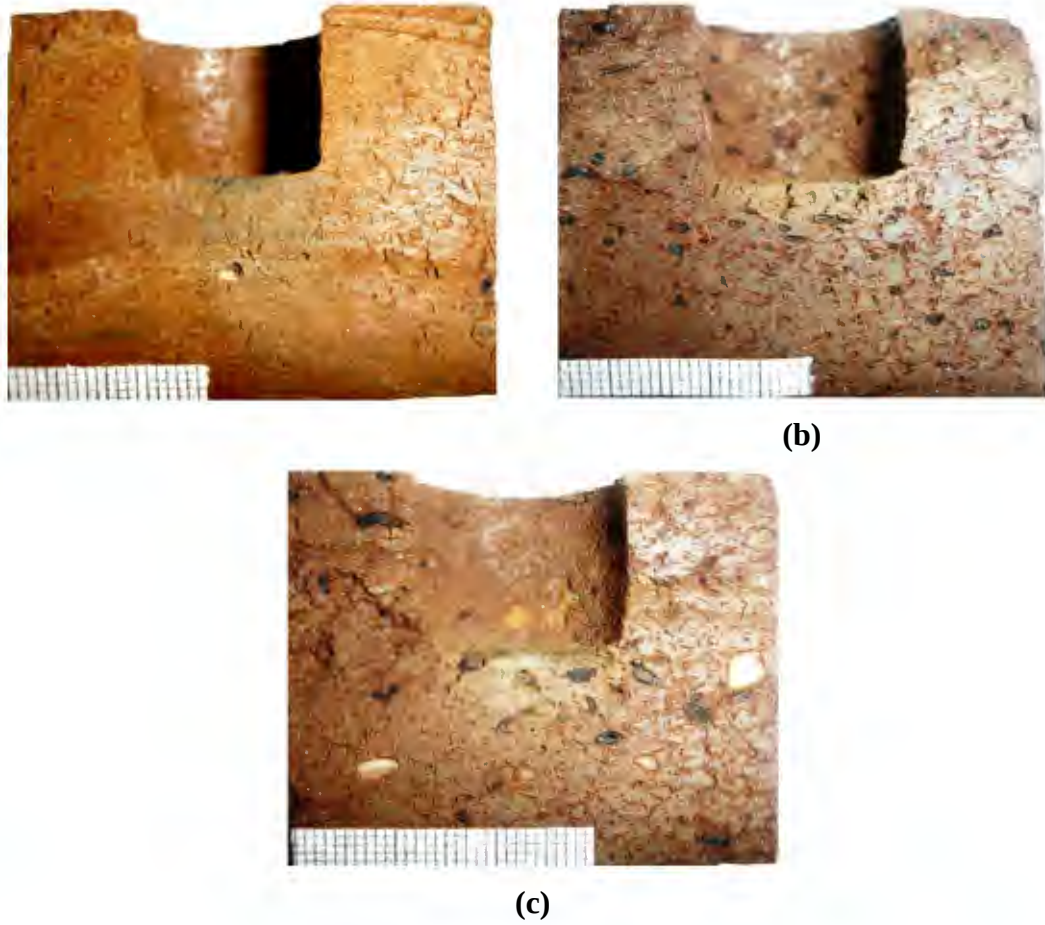
50×50×50 mm³ ebatlarındaki kare prizma ve 10×10 cm² boyutlarındaki kare şeklinde olan M-S-H kompozit malzemelerde; en yüksek yoğunluk değeri ile en düşük açık gözenek miktarına, ayrıca minimum penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafelerine, ve en düşük yayılma alanı değerlerine, M-%5S-%5H malzemesinde ulaşılmış olup, M-%5S-%5H malzemesinin korozyon direncinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Korozyon testleri sonrasında, farklı kompozisyonlardaki malzemelerde korozyona uğrayan bölgelerin boyutları göreceli olarak birbirine yakındır. Bu bölgelerde ölçülen penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri ile klinker refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanları arasında oluşabilecek küçük farklılıkların ve/veya bazı kompozisyonlardaki uyumsuzlukların aşağıdaki nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir: i) proses aşamasında pres ile şekillendirme basınçları arasında küçük farklılıkların oluşması, ve ii) takviye fazlarının homojen dağılmamış olmasından, iii) korozyon testleri sonrasında, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğramış bölgelerin bir kısmında dar bir alan, diğer bir kısmında ise geniş bir alan oluşması, ölçme

hassasiyetini kısıtlayabilmektedir. Genel olarak; M-S ile M-S-H içerikli kompozisyonların büyük çoğunluğunda penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri ile klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

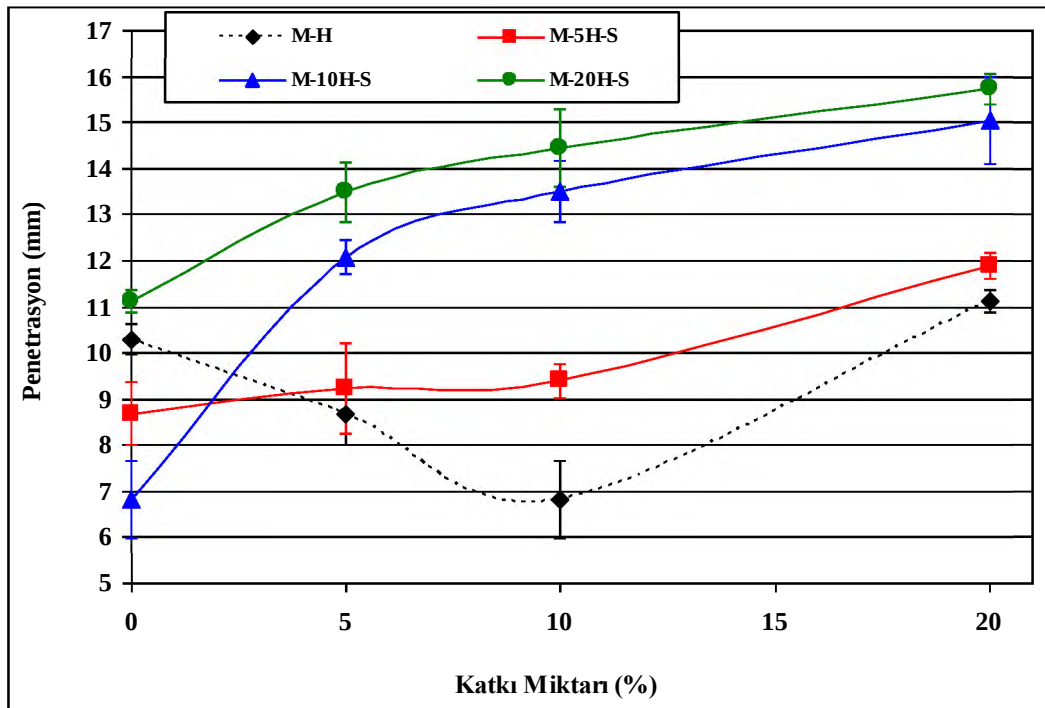
3.4.4. MgO-Hersinit-Spinel refrakter malzemeler

%5, %10 ve %20 oranlarında hersinit içeren M-H malzemelere; %5, %10, ve %20 oranlarında spinel ilave edilerek farklı kompozisyonlarda malzemeler üretilmiştir. Boyutları 50 mm olan kare prizma şeklindeki kompozit refrakter malzemelere açılan deliklere (genişlik:20, derinlik:18 mm) klinker yerleştirilerek gerçekleştirilen korozyon testleri sonuçları aşağıda sunulmuş ve örnek numuneler Şekil 3.258’de verilmiştir.



Şekil 3.258. Kare prizma şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan a) Demirli MgO b) M-%10H c) M-%5H-%5S refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm)

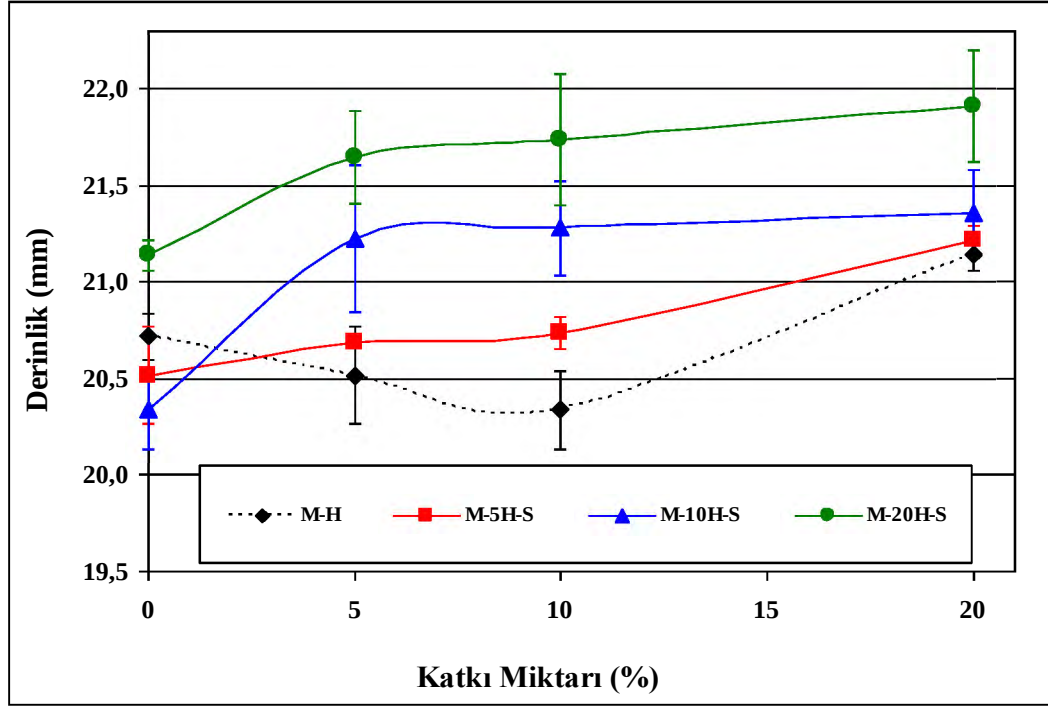
MgO'e hersinit ilavesi yapılan M-H malzemelerinde; klinkerin penetrasyon mesafesi, saf MgO malzemesine göre daha düşüktür. M-H sistemine spinel ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakterlerde korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.259'da verilmiştir. Genel olarak, farklı oranlarda spinel ilavesi ile üretilen M-H-S kompozit refrakter malzemelerde, M-H malzemelere göre daha fazla penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. M-H-S kompozisyonları incelendiğinde; klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu, M-%5H-%5S kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiştir. Aynı zamanda M-5H-%5S malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir (Şekil 3.124-3.126). Genel olarak gözenek miktarındaki artma, korozyon direncinin azalmasına yol açmıştır, ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.



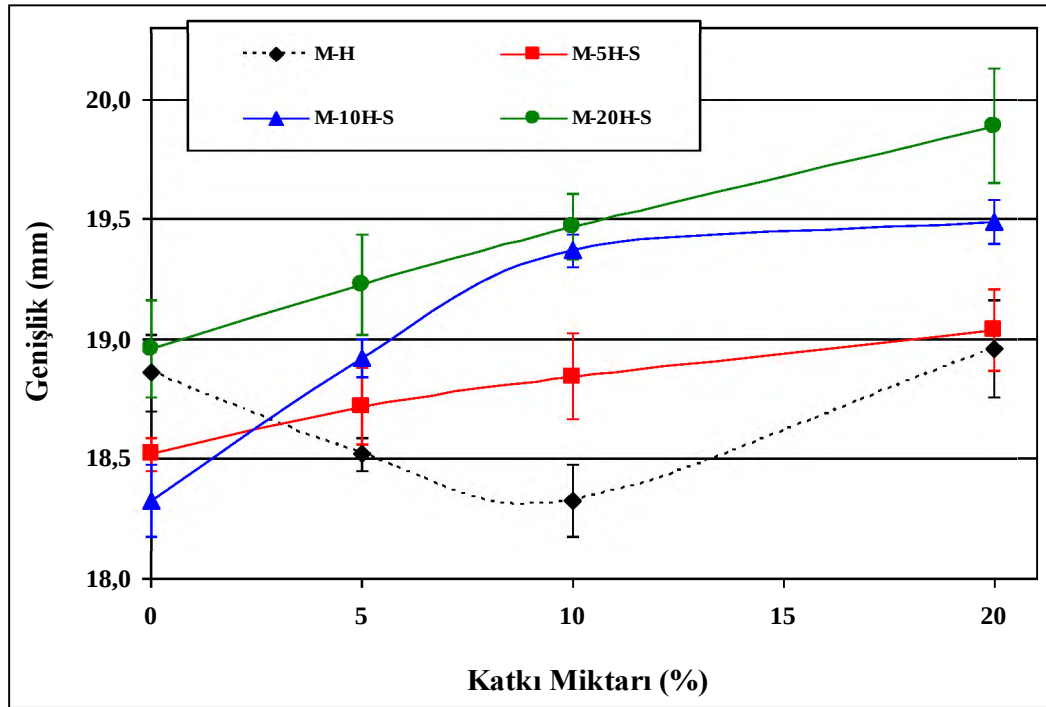
Şekil 3.259. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda spinel ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri

MgO'e hersinit ve M-H'e farklı oranlarda spinel ilavesi ile üretilerek korozyon testleri gerçekleştirilmiş refrakter malzemelerde klinkerin yerleştirildiği

deliğin derinlik ve genişlik değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 3.260 ve 3.261’de verilmiştir.



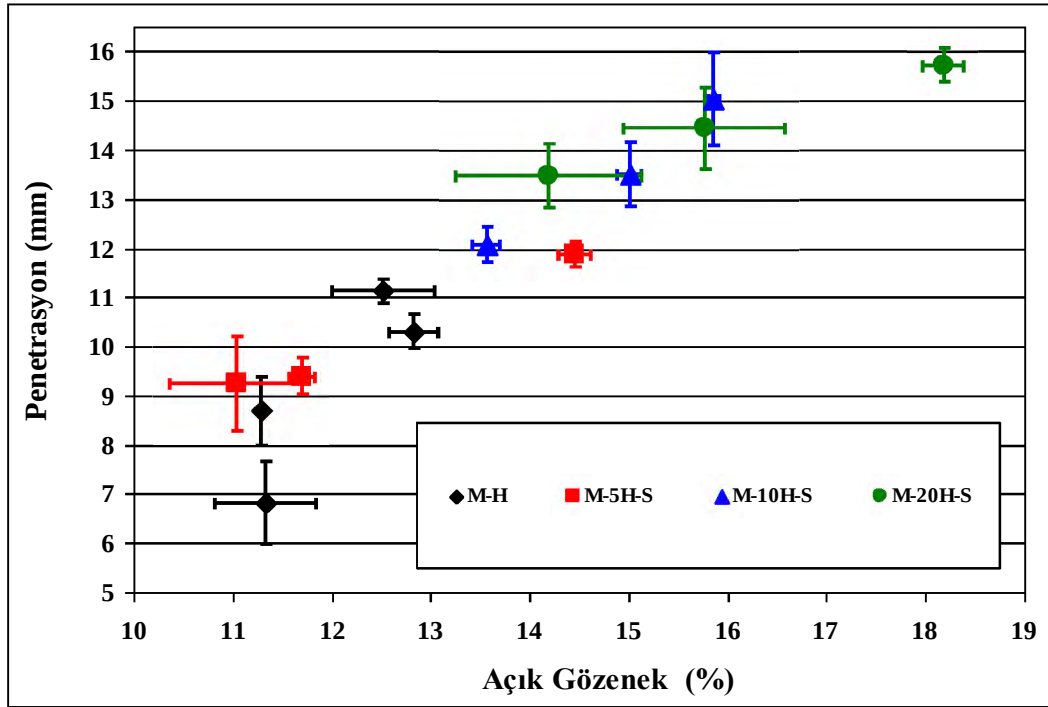
Şekil 3.260. MgO’e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda spinel ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri



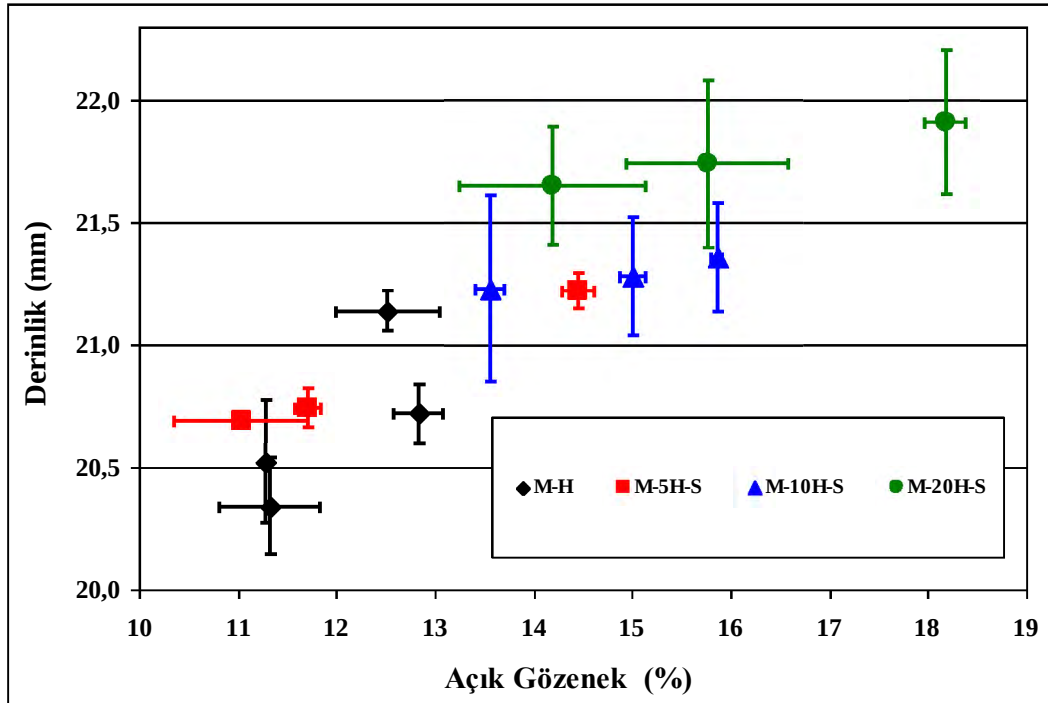
Şekil 3.261. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda spinel ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri

Genel olarak, farklı oranlarda spinel ilavesi ile üretilen M-H-S kompozit refrakter malzemelerde, M-H malzemelere göre daha fazla derinlik ve genişlik mesafeleri oluşmuştur. M-H-S malzemeleri klinker ile daha fazla etkileşime girmiş, bu malzemelerde aşınma daha fazla gerçekleşmiş ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı da daha fazla olmuştur. Penetrasyon miktarının en düşük olduğu M-%5H-%5S malzemesi incelendiğinde; klinkerin yerleştirildiği refrakterdeki deliğin korozyon sonrasındaki derinlik ve genişlik değerleri de aynı malzeme için en düşük seviyededir. Penetrasyon miktarı, derinlik ve genişlik değerleri birbirlerini doğrulamaktadır.

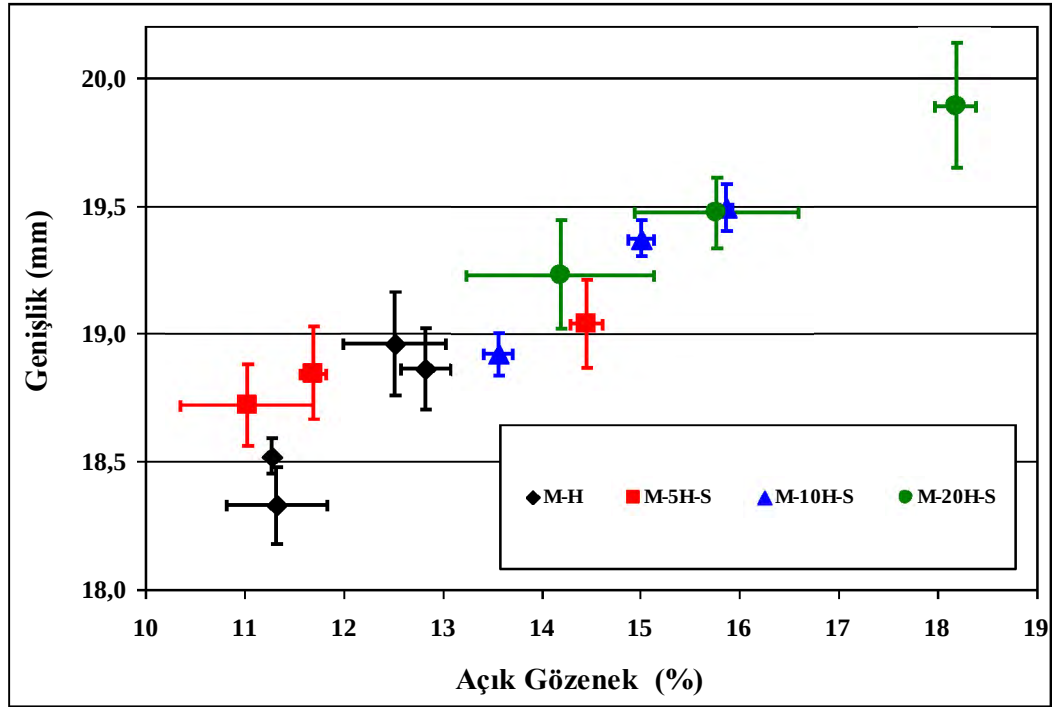
MgO'e spinel ve M-S'e hersinit ilavesi ile üretilen kompozisyonlar için klinker-refrakter ara yüzeyindeki i) penetrasyon, ii) derinlik ve iii) genişlik mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi sırası ile Şekil 3.262-3.264'te verilmiştir. Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinker-refrakter ara yüzeyindeki penetrasyon mesafesi ile derinlik ve genişlik değerleri de azalmıştır ve M-H-S refrakter malzemelerde, M-H malzemelere göre daha fazla penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafeleri belirlenmiştir.



Şekil 3.262. M-H ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi



Şekil 3.263. M-H ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

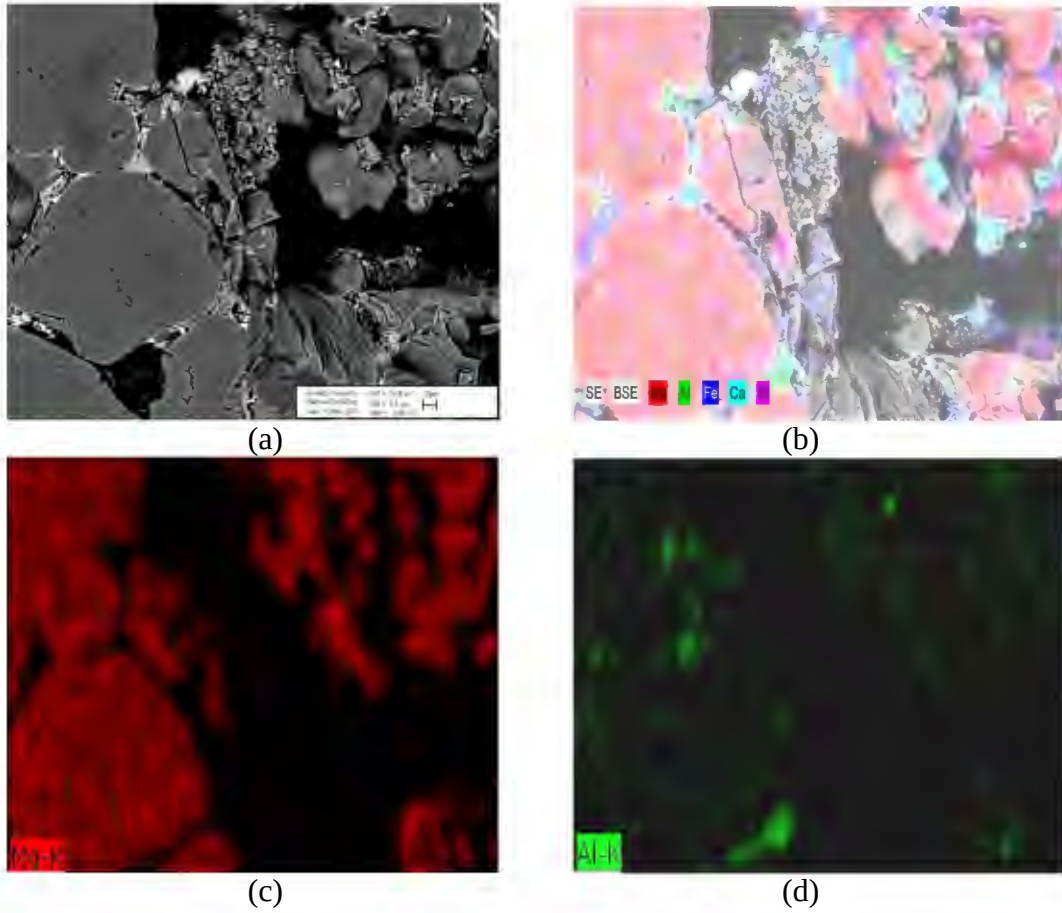


Şekil 3.264. M-H ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

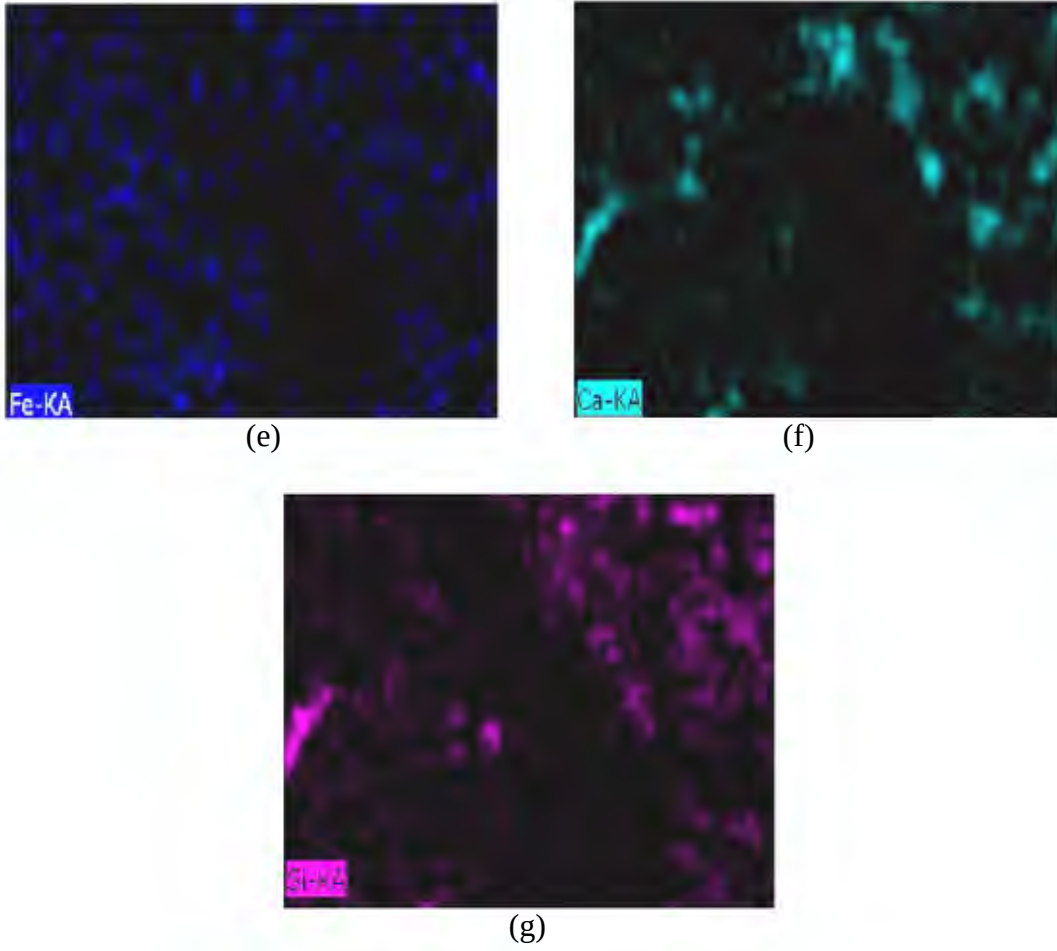
Genel olarak, farklı oranlarda spinel ilavesi ile üretilen M-H-S kompozit refrakter malzemelerin çoğunluğunun, M-H malzemelere göre genelde daha fazla penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafesi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. M-H-S malzemeleri klinker ile daha fazla etkileşime girmiş, bu malzemelerde aşınma daha fazla gerçekleşmiş ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı da daha fazla olmuştur. Genel olarak gözenek miktarının artması ile derinlik ve genişlik değerlerinde de artma eğilimi belirlenmiştir.

Demirli MgO, M-%10H, MgO-%5hersinite %5spinel ilavesi ile 50×50×50 mm³ boyutlarında kare prizma şeklinde üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemeye ait EDX analizi sonuçları (Çizelge 3.23-3.31) ile mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı (Şekil 3.265-3.273) aşağıda belirtilmiştir. Demirli MgO ve M-%10H malzemelerinde klinker penetrasyonu genel olarak matris fazını oluşturan MgO tanelerinin üçlü bileşim noktalarında, tane sınırlarında ve küçük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmalar gözlenmiştir. Büyük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmaların olmaması;

büyük tane boyutunun, sıvı faz penetrasyonunu ve korozyon prosesini yavaşlattığını göstermektedir. M-%10H malzemesinde hersinit ile MgO taneleri arasındaki boşluklara cürufun dolduğu, hersinit tanelerine gelindiğinde penetrasyonun ilerlemediği gözlenmiştir. EDX analizleri sonucunda da görüleceği gibi korozyona en çok uğrayan bölgeden korozyona uğramayan refrakter bölgeye doğru CaO oranı azalmaktadır. Klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır.



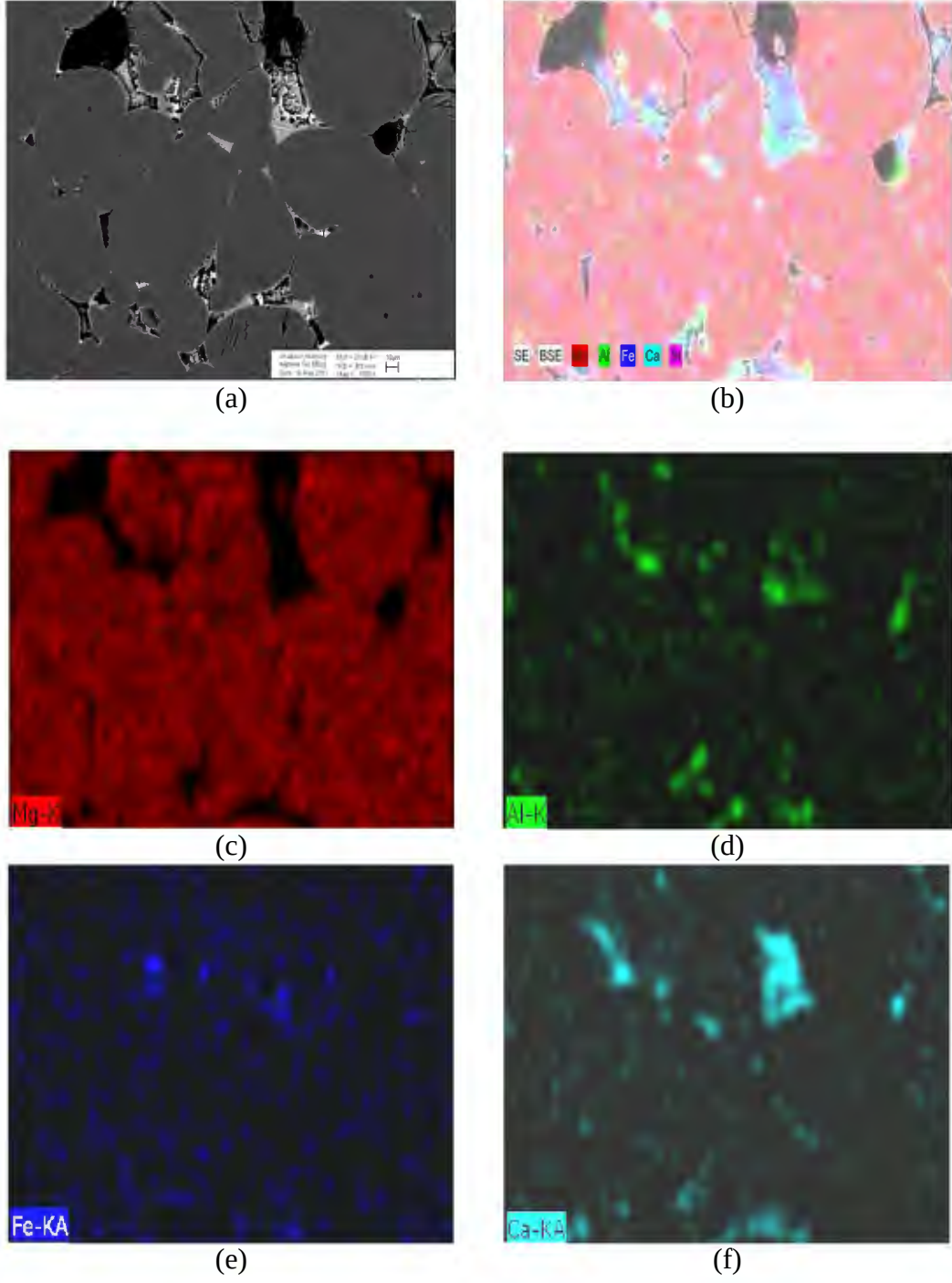
Şekil 3.265. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



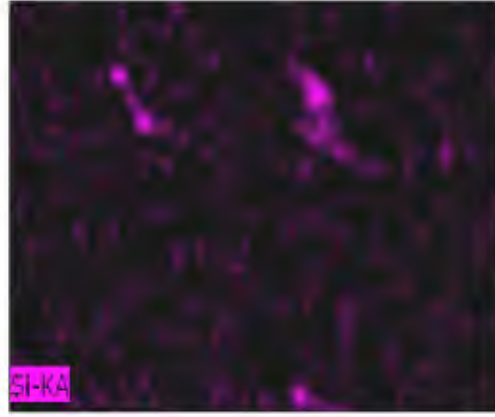
Şekil 3.265. (Devam) Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.23. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	50.49	MgO	83.73
Alüminyum	1.34	Al ₂ O ₃	2.53
Silikon	1.55	SiO ₂	3.32
Kalsiyum	5.58	CaO	7.80
Demir	1.83	Fe ₂ O ₃	2.62
Oksijen	39.21	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.266. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

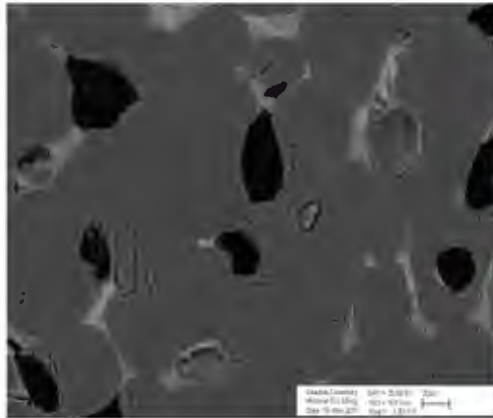


(g)

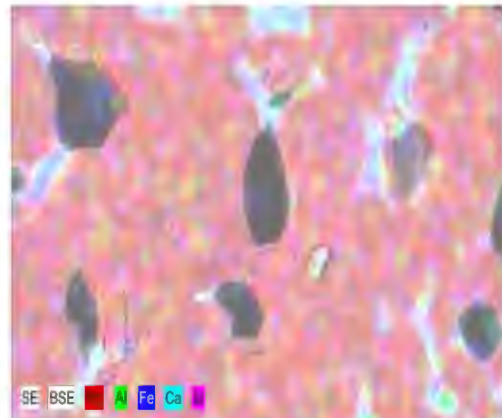
Şekil 3.266. (Devam) Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.24. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	54.38	MgO	90.18
Alüminyum	1.44	Al ₂ O ₃	2.73
Silikon	0.34	SiO ₂	0.72
Kalsiyum	2.28	CaO	3.20
Demir	2.22	Fe ₂ O ₃	3.17
Oksijen	33.33	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

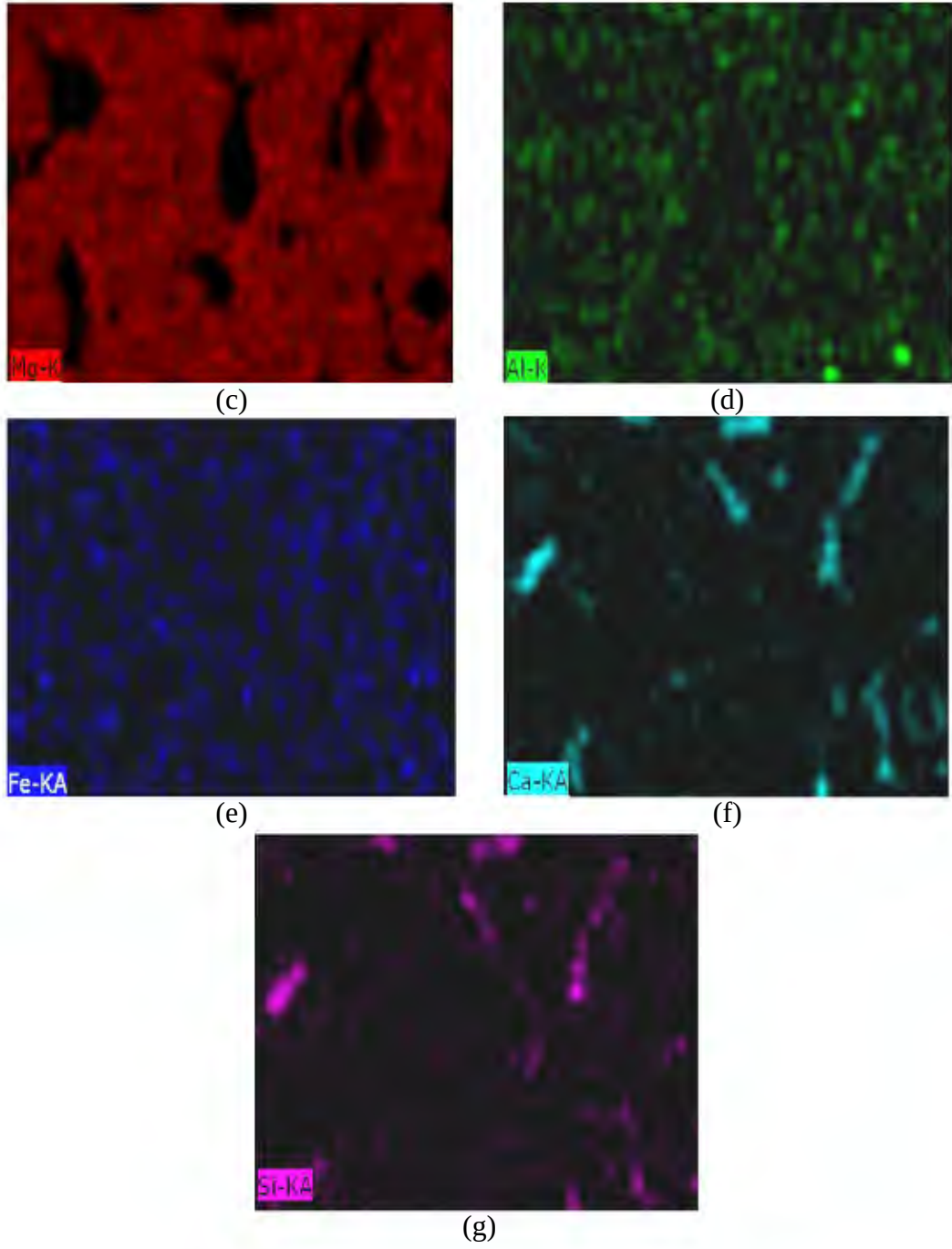


(a)



(b)

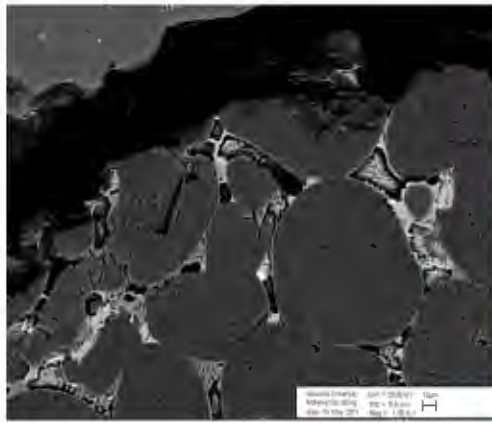
Şekil 3.267. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı



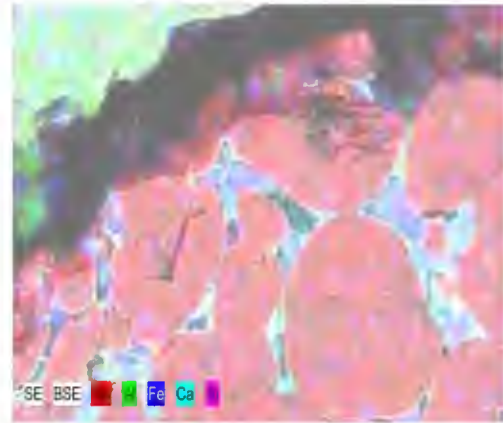
Şekil 3.267. (Devam) Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.25. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

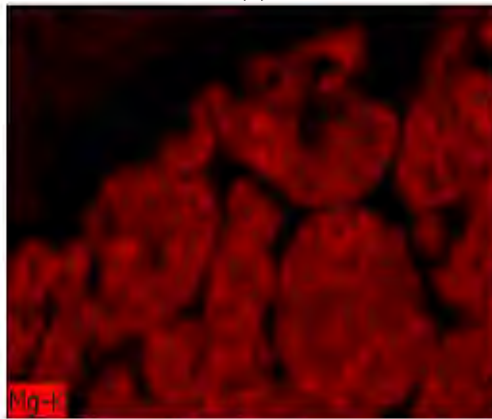
Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	54.64	MgO	90.61
Alüminyum	0.60	Al ₂ O ₃	1.13
Silikon	0,67	SiO ₂	1.43
Kalsiyum	1.26	CaO	1.77
Demir	3.54	Fe ₂ O ₃	5.07
Oksijen	39.21	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



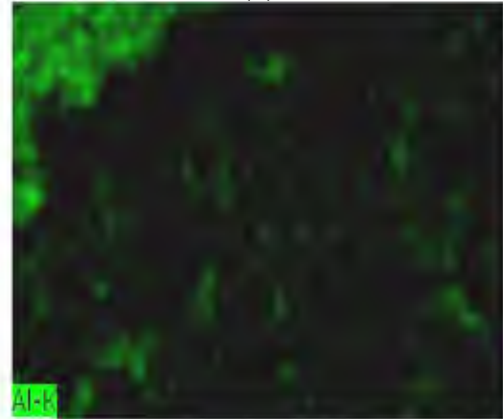
(a)



(b)

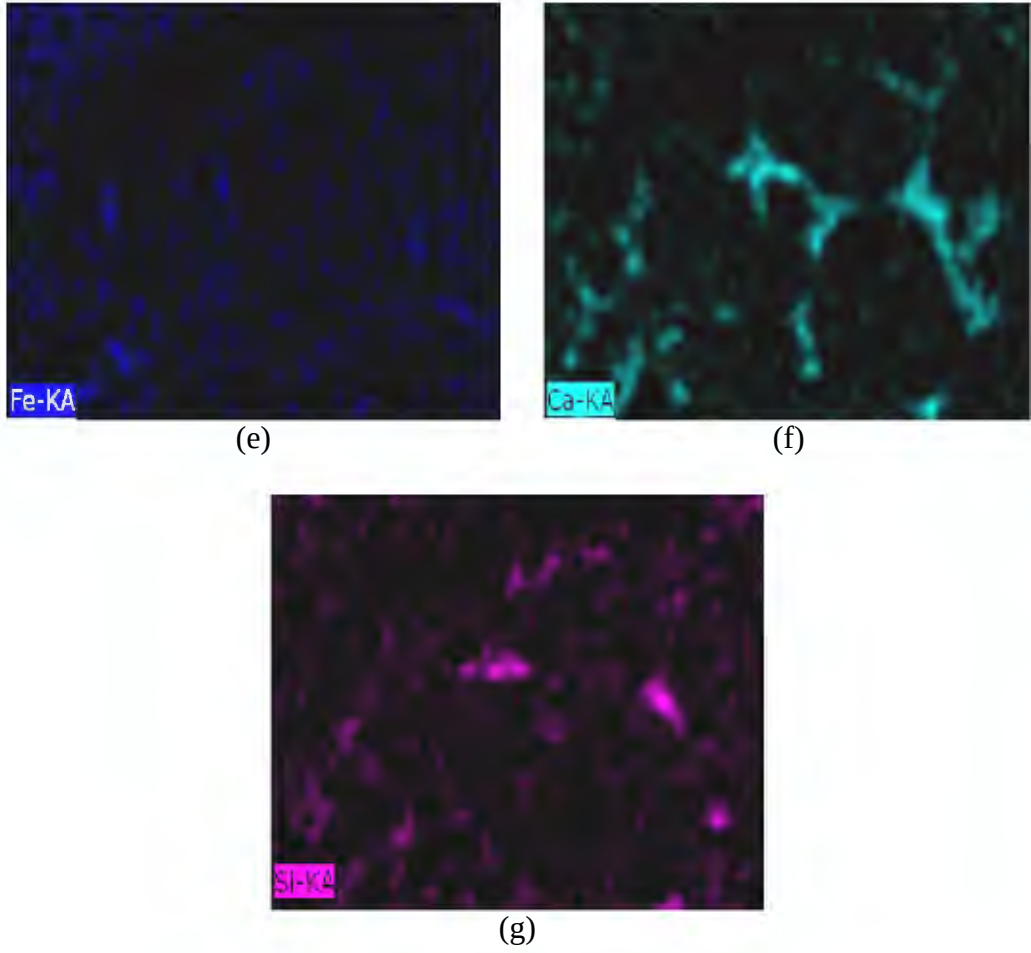


(c)



(d)

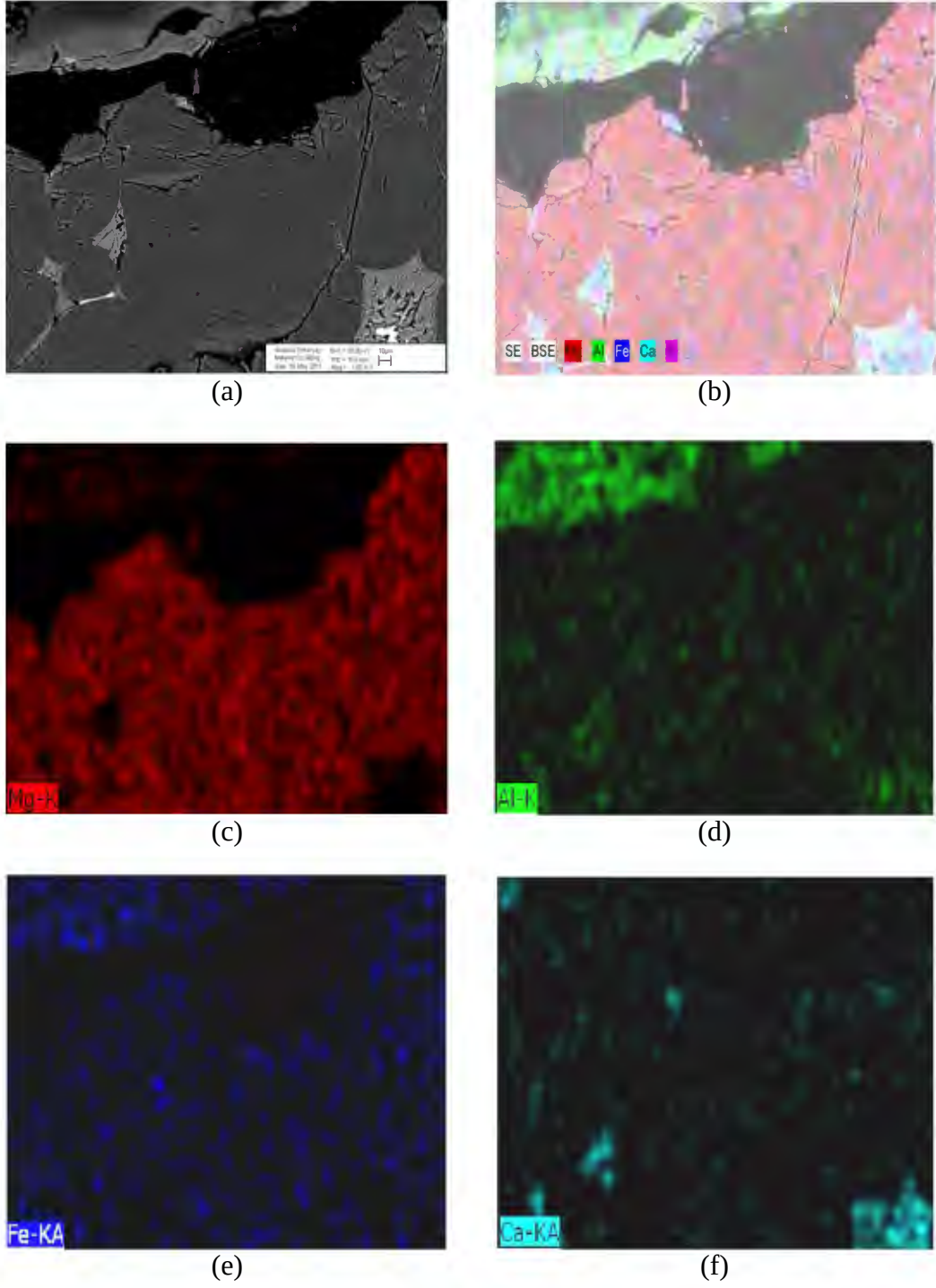
Şekil 3.268. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



Şekil 3.268. (Devam) M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.26. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	44.73	MgO	74.17
Alüminyum	5.78	Al ₂ O ₃	10.92
Silikon	0.93	SiO ₂	2.00
Kalsiyum	3.96	CaO	5.54
Demir	5.15	Fe ₂ O ₃	7.36
Oksijen	39.45	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.269. Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

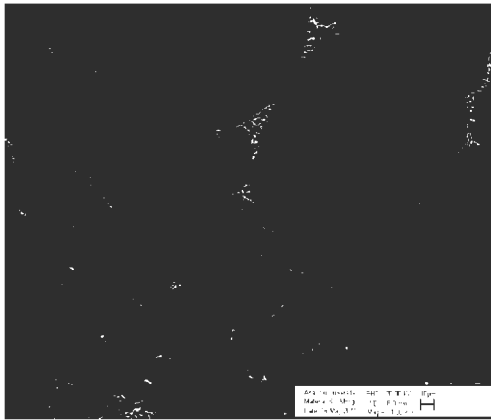


(g)

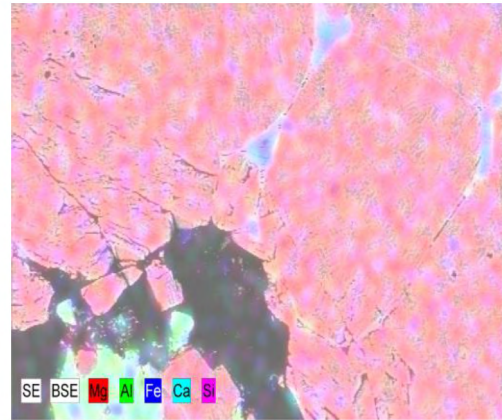
Şekil 3.269. (Devam) Saf demirli-MgO refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.27. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	39.08	MgO	74.57
Alüminyum	5.53	Al ₂ O ₃	10.45
Silikon	1.01	SiO ₂	2.16
Kalsiyum	1.94	CaO	2.71
Demir	7.07	Fe ₂ O ₃	10.11
Oksijen	39.48	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

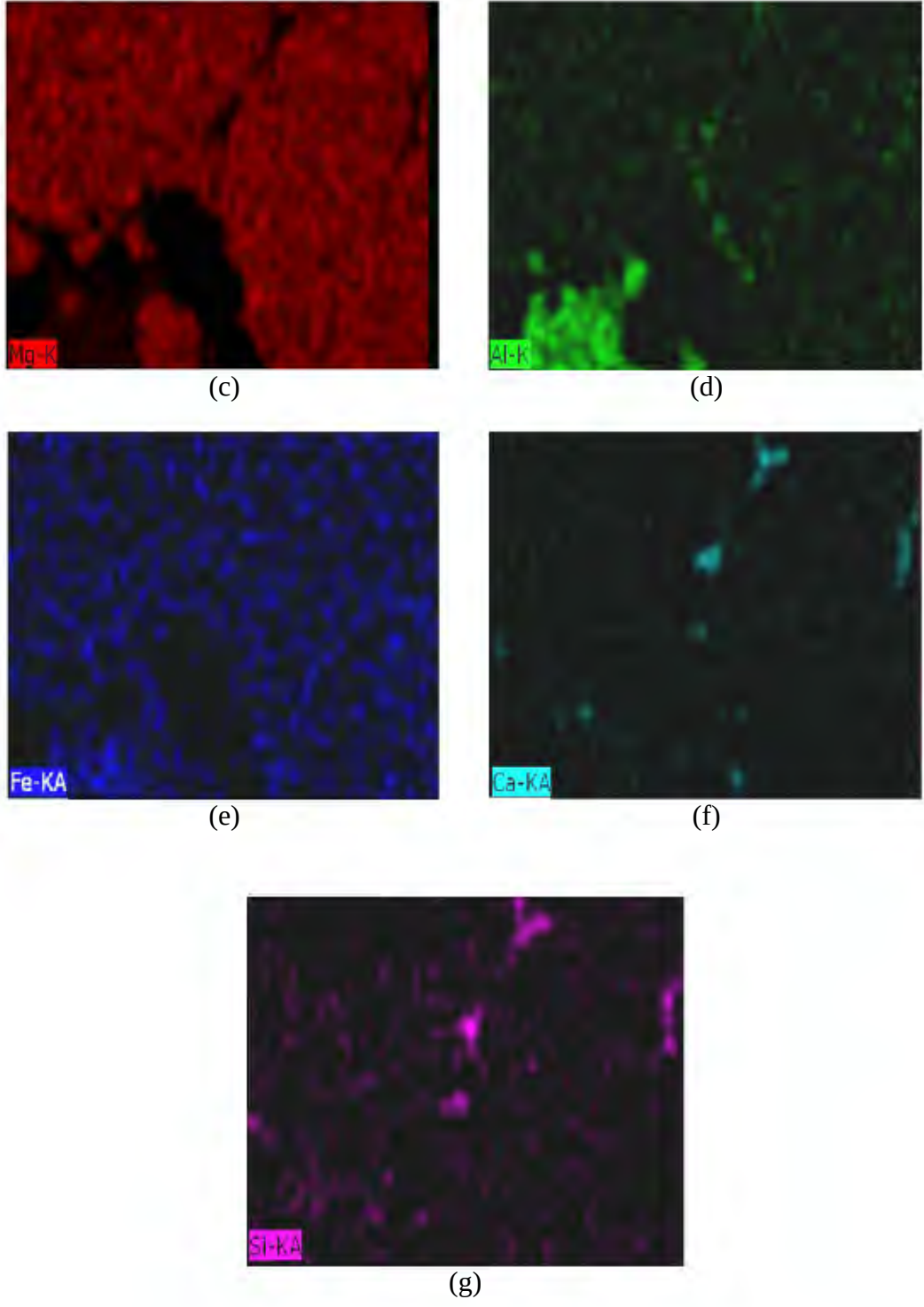


(a)



(b)

Şekil 3.270. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

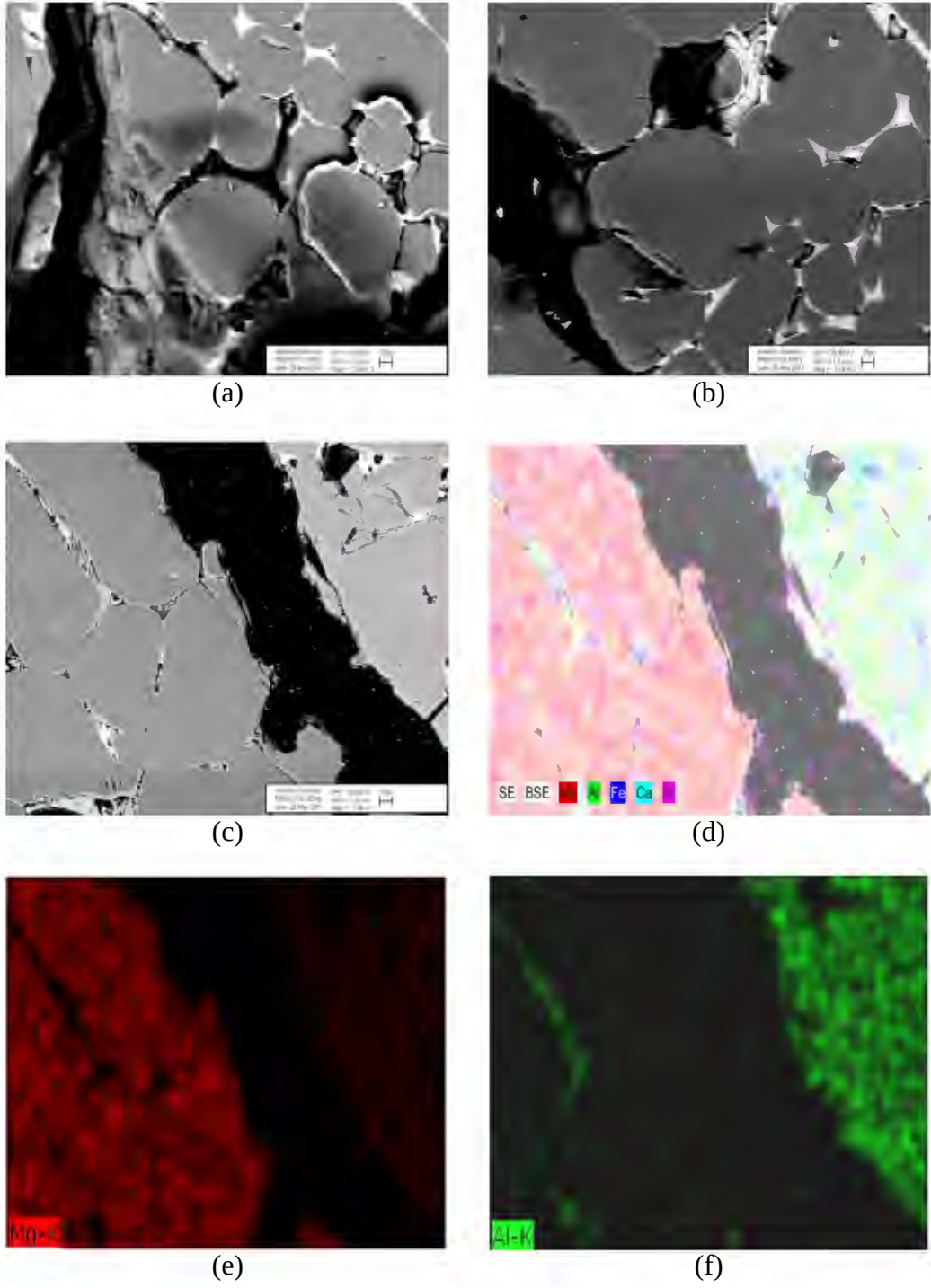


Şekil 3.270. (Devam) M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

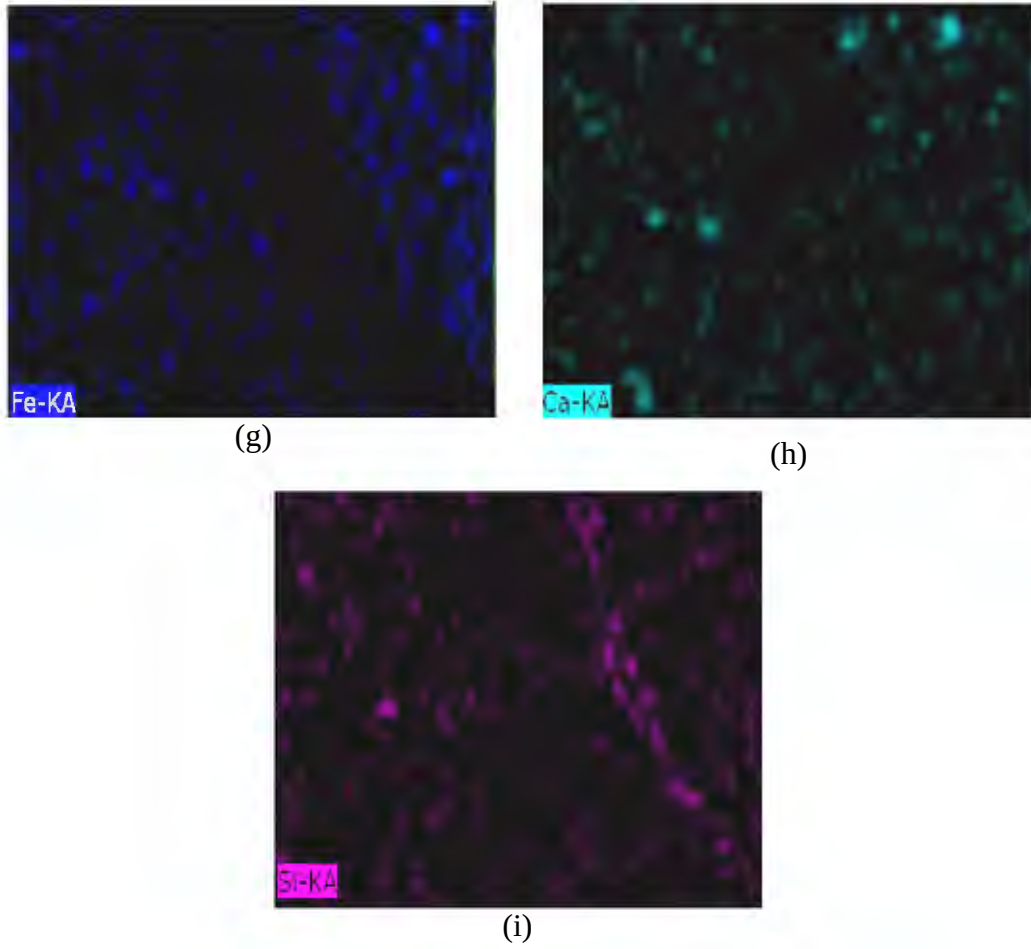
Çizelge 3.28. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	48.70	MgO	80.76
Alüminyum	4.00	Al ₂ O ₃	7.56
Silikon	0.37	SiO ₂	0.78
Kalsiyum	0.73	CaO	1.02
Demir	6.92	Fe ₂ O ₃	9.89
Oksijen	39.29	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

M-%5hersinit-%5spinel ilavesi ile 50×50×50 mm³ boyutlarında kare prizma şeklinde üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemede klinker penetrasyonu genel olarak matris fazını oluşturan MgO tanelerinin üçlü bileşim noktalarında, tane sınırlarında ve küçük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmalar gözlenmiştir. Büyük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmaların olmaması, küçük tane boyutunun sıvı faz penetrasyonunu ve korozyon prosesini yavaşlattığını göstermektedir. M-%5H-%5S malzemesinde; klinker-refrakter arayüzeyinde, hersinit tanelerinin sınırlarında da penetrasyonun gerçekleştiği, hersinit ile MgO tanelerinin arasındaki boşluklarda cürufun hapsoldüğü, penetrasyonun ilerlemediği gözlenmiştir. EDX analizleri sonucunda da görüleceği gibi korozyona en çok uğrayan bölgeden korozyona uğramayan refrakter bölgeye doğru CaO oranı azalmaktadır. Klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır.



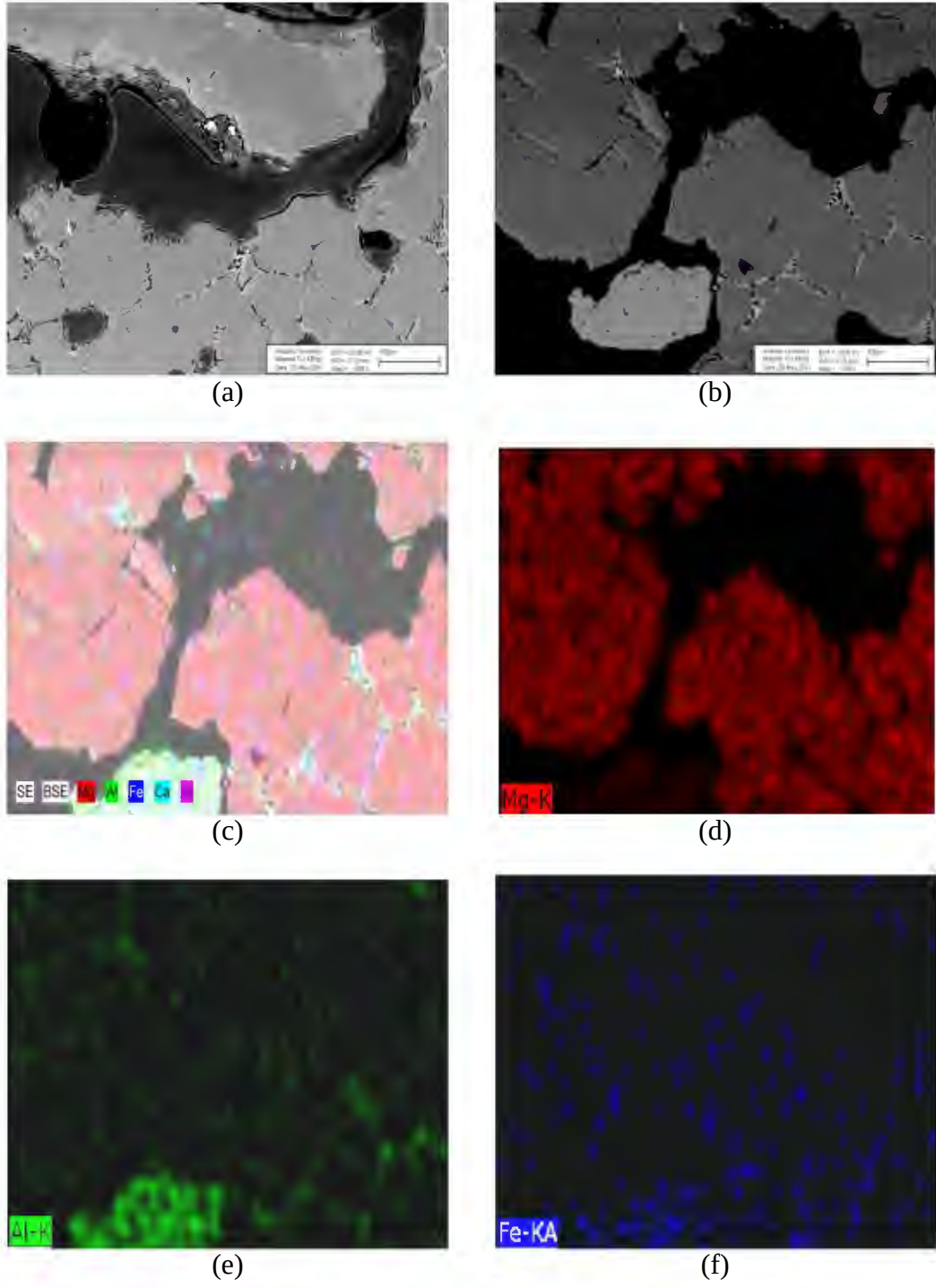
Şekil 3.271. a-b) M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan 1. bölgenin mikroyapı görüntüsü (1000x), **c-i)** M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



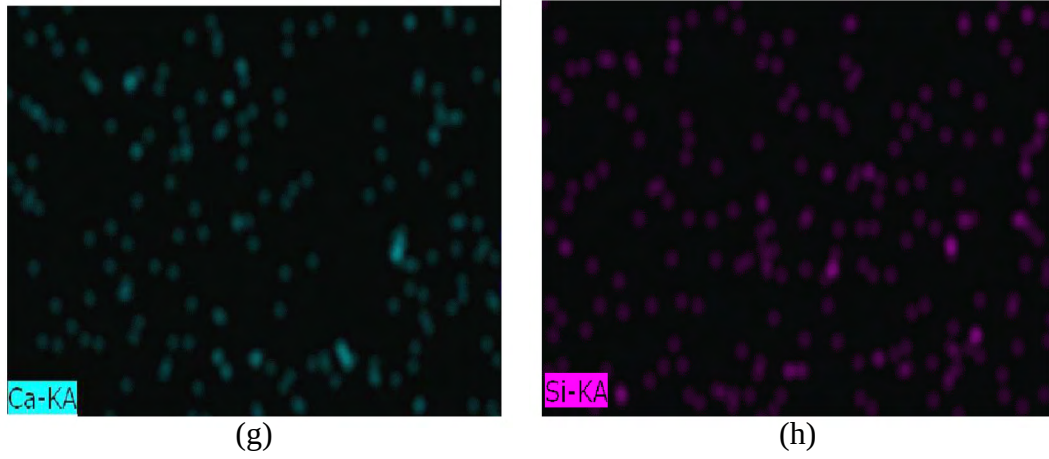
Şekil 3.271. (Devam) a-b) M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan 1. bölgenin mikroyapı görüntüsü (1000x), **c-i)** M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.29. M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	49.29	MgO	81.73
Alüminyum	1.92	Al ₂ O ₃	3.63
Silikon	1.17	SiO ₂	2.49
Kalsiyum	2.61	CaO	3.65
Demir	5.95	Fe ₂ O ₃	8.50
Oksijen	39.07	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



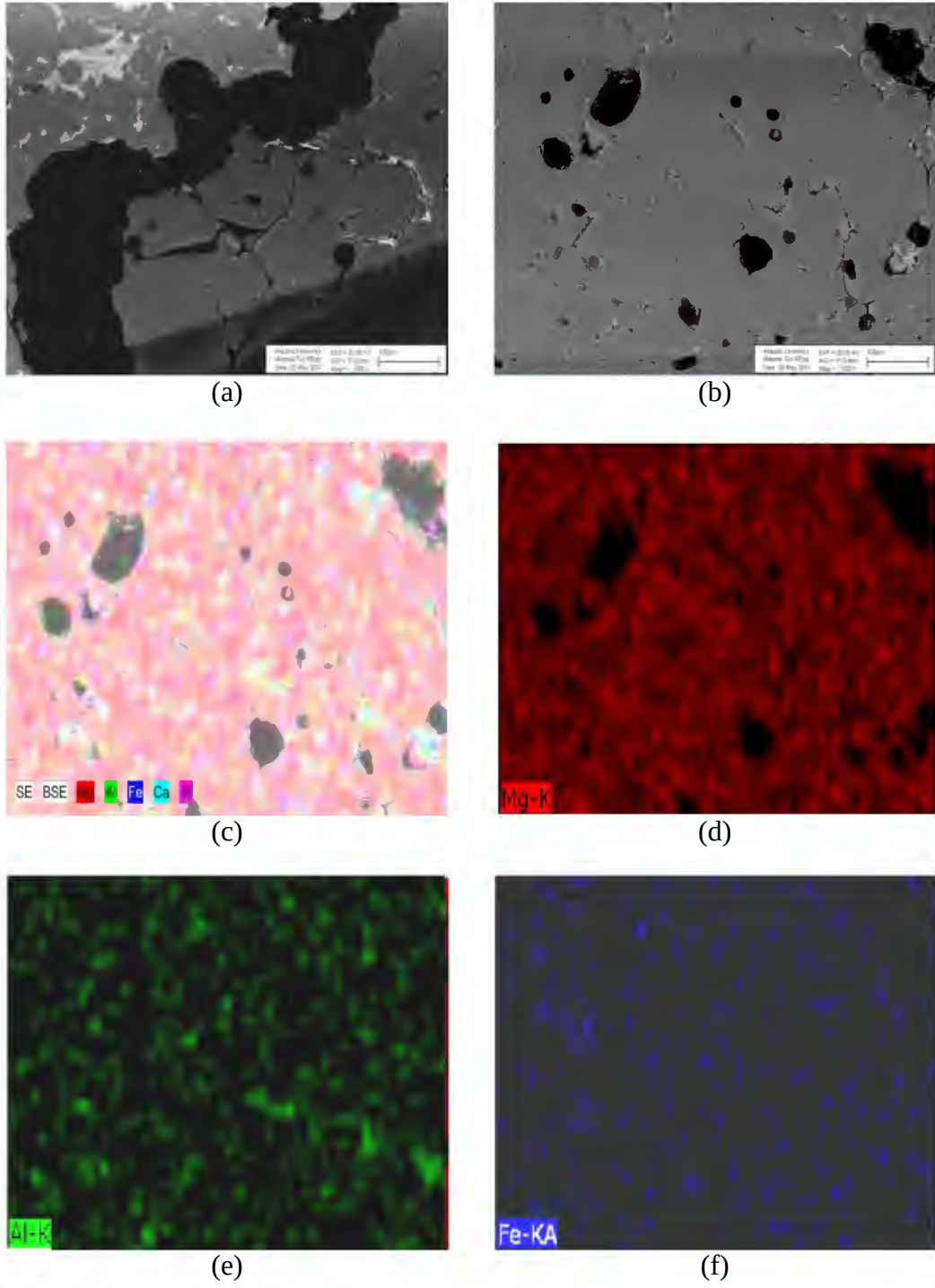
Şekil 3.272. a) M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan 2. bölgenin mikroyapı görüntüsü (500x) **b)** M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı



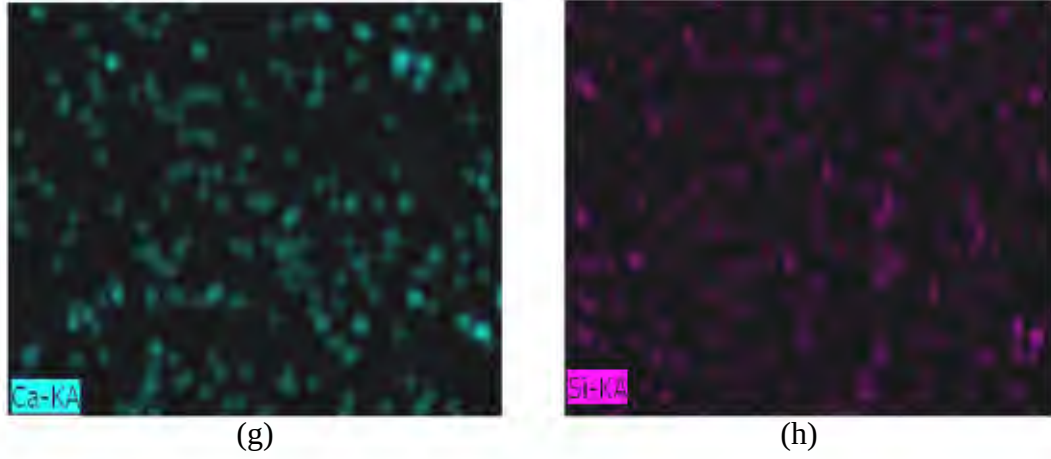
Şekil 3.272. (Devam) a) M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan 2. bölgenin mikroyapı görüntüsü (500x) **b)** M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.30. M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	49.91	MgO	82.76
Alüminyum	4.77	Al ₂ O ₃	9.00
Silikon	1.07	SiO ₂	2.29
Kalsiyum	2.61	CaO	1.13
Demir	3.37	Fe ₂ O ₃	4.81
Oksijen	40.08	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.273. M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

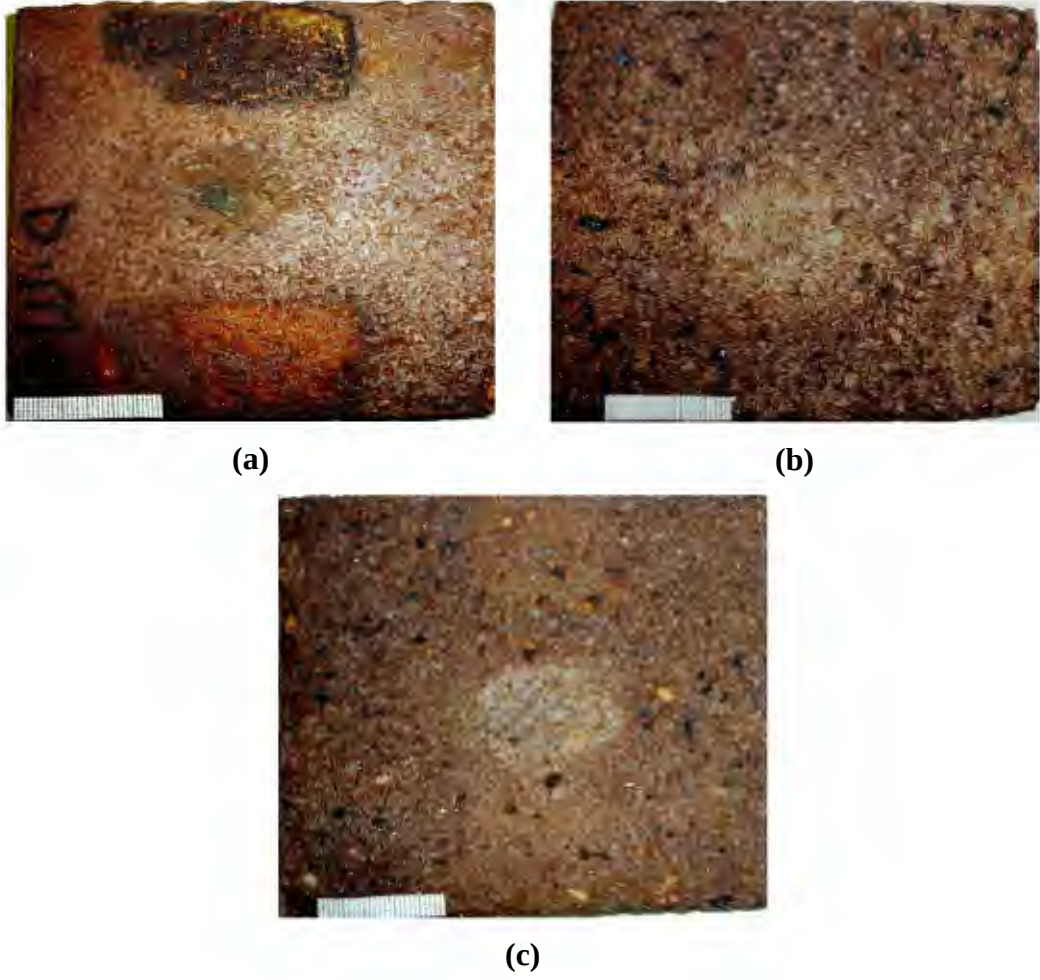


Şekil 3.273. (Devam) M-%10H refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.31. M-%5H-%5S refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	52.48	MgO	82.02
Alüminyum	3.28	Al ₂ O ₃	6.20
Silikon	0.99	SiO ₂	2.11
Kalsiyum	0.58	CaO	0.81
Demir	2.70	Fe ₂ O ₃	3.86
Oksijen	39.98	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

Demirli MgO, M-H ile farklı kompozisyonlardaki M-H-S refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca 10×10 cm² boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numuneler Şekil 3.273'te verilmiştir.

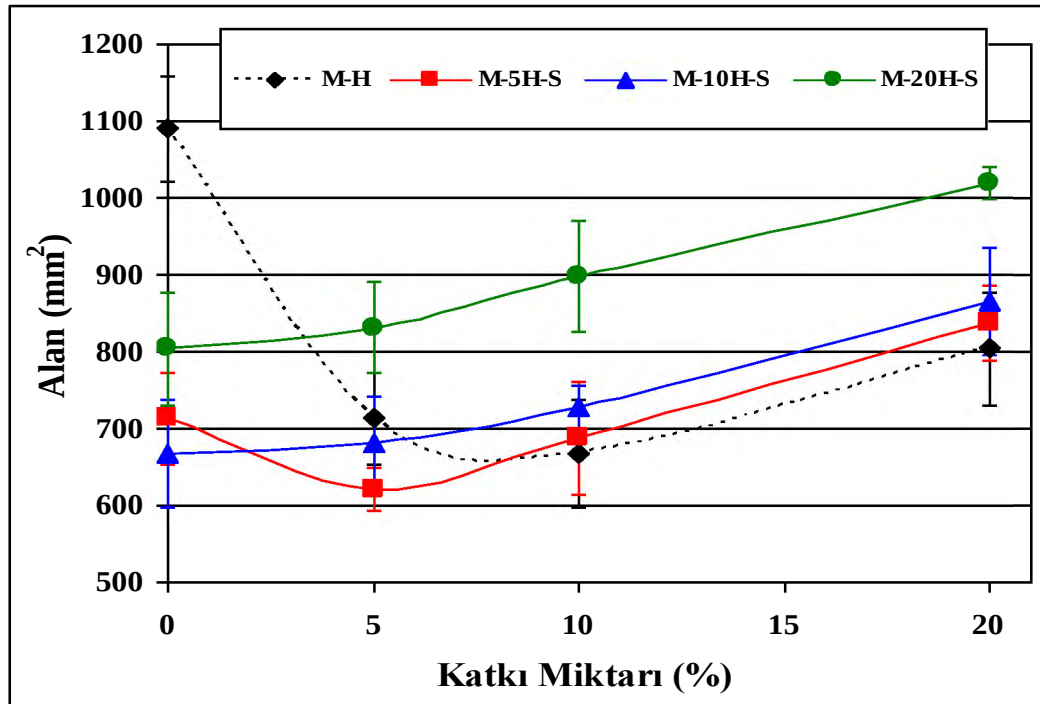


Şekil 3.274. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan **a)** Saf demirli-MgO ve **b)** M-%10H **c)** M-%5H-%5S refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

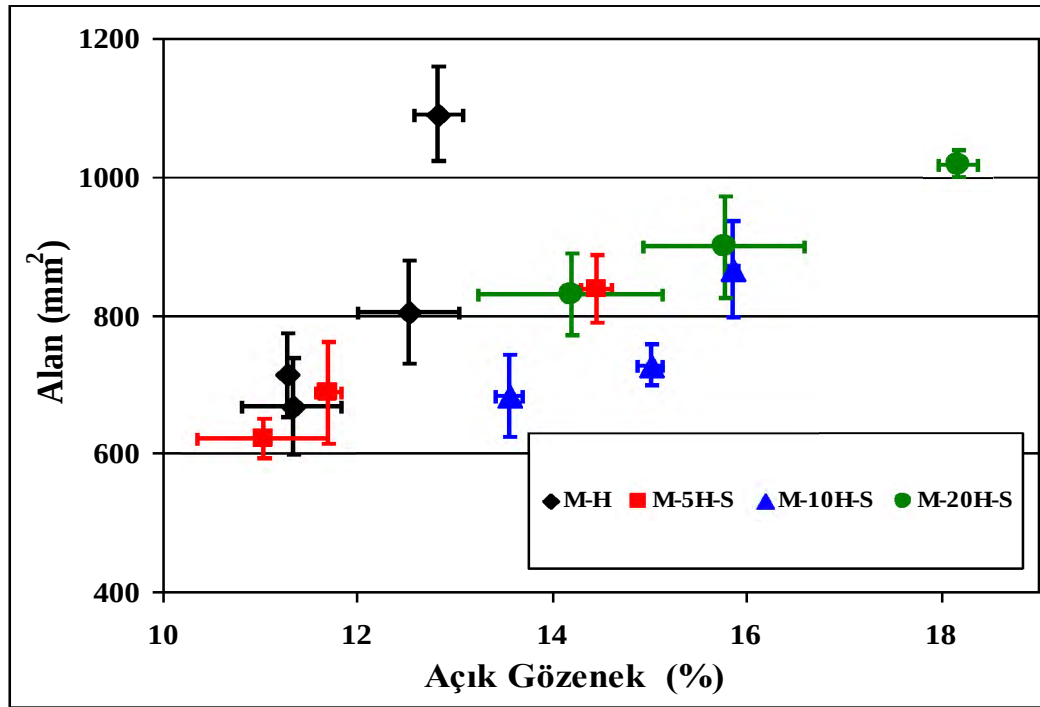
MgO'e hersinit ve M-H'e spinel ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakter yüzeyine yayılma alanı değerlerinin, katkı miktarına ve açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi sırası ile Şekil 3.275 ve Şekil 3.276'da verilmiştir. Genel olarak, MgO'e ilave edilen % 5H, %10H ve %20H içerikli malzemelere farklı oranlarda spinel katkısı ile üretilen M-H-S kompozit refrakter malzemelerde, M-H malzemelere göre daha fazla yayılma alanı belirlenmiştir. MgO'e %5 oranında yapılan hersinit ve spinel katkı ilaveleri incelendiğinde; M-%5H-%5S ile M-%10H-%5S malzemelerinde klinkerin yayılma alanı, M-%5H malzemelere göre daha azdır (Şekil 3.275). Katkı miktarı arttıkça yayılma alanı da artmaktadır. En az yayılma alanına M-%5H-%5S malzemesinde ulaşılmıştır.

M-H ve M-H-S kompozit malzemelerde klinkerin yayılma alanı, açık gözenek miktarına bağlı olarak tespit edilmiş ve Şekil 3.276'da belirtilmiştir. Genel olarak açık gözenek miktarı arttıkça, klinkerin yayılma alanı değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Örneğin; M-H-S kompozisyonları arasında en düşük açık gözenek miktarına sahip M-%5H-%5S malzemesinde, klinkerin yayılma alanı en düşüktür. Belirtilen kompozisyonlarda katkı malzemesinin ilavesiyle gözenek miktarının artması, korozyon miktarının artmasına yol açmıştır ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.

50×50×50 mm³ ebatlarındaki kare prizma ve 10×10 cm² boyutlarındaki kare şeklinde üretilen M-H-S kompozit malzemelerde; en yüksek yoğunluk değeri ile en düşük açık gözenek miktarına, ayrıca en az penetrasyon, derinlik, genişlik mesafelerine ve en az yayılma alanına ve dolayısı ile en yüksek korozyon direncine M-%5H-%5S malzemesinde ulaşılmıştır.



Şekil 3.275. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda spinel ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri



Şekil 3.276. MgO'e hersinit ve M-H-S kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

Korozyon testleri sonrasında, farklı kompozisyonlardaki malzemelerde korozyona uğrayan bölgelerin boyutları göreceli olarak birbirine yakındır. Bu bölgelerde ölçülen penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri ile klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanları arasında oluşabilecek küçük farklılıkların ve/veya bazı kompozisyonlardaki uyumsuzlukların aşağıdaki nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir: i) proses aşamasında pres ile şekillendirme basınçları arasında küçük farklılıkların oluşması, ii) kare prizma ile kare olarak kesilen korozyon numunelerinde takviye fazların homojen dağılmaması, ve iii) korozyon testleri sonrasında, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğramış bölgelerin bazı numunelerde homojen olmaması; yani aynı korozyonlu bölgenin bir kısmında dar bir alan, diğer bir kısmında ise geniş bir alan oluşması, ölçme hassasiyetini kısıtlayabilmektedir. Genel olarak; M-S ile M-H-S içerikli kompozisyonların büyük çoğunluğunda penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri ile klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

3.4.5. MgO-Hersinit-ZrSiO₄ refrakter malzemeler

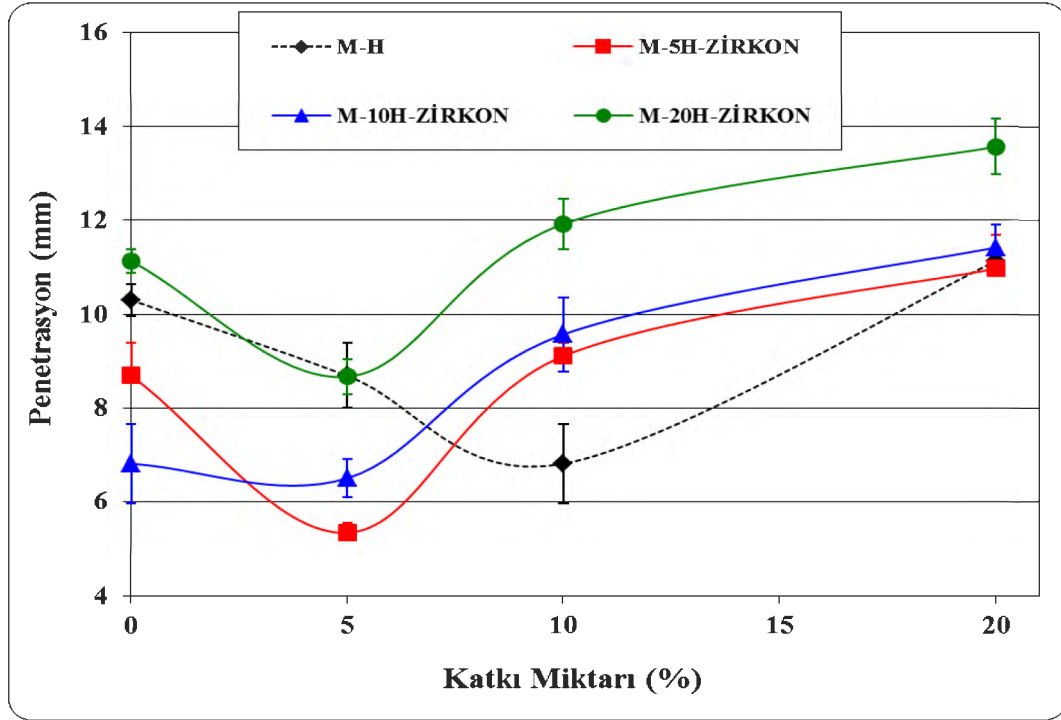
%5, %10, ve %20 oranlarında spinel içeren M-H malzemelere; %5, %10, ve %20 oranlarında zirkon (ZrSiO₄) ilave edilerek farklı kompozisyonlarda malzemeler üretilmiştir. Boyutları 50 mm olan kare prizma şeklinde üretilen kompozit refrakter malzemelere açılan deliklere (genişlik: 20, derinlik: 18 mm) klinker yerleştirilerek gerçekleştirilen korozyon testleri sonuçları aşağıda sunulmuştur ve örnek numune Şekil 3.277’de verilmiştir.



Şekil 3.277. Kare prizma şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzeme (Ölçek: 1 mm)

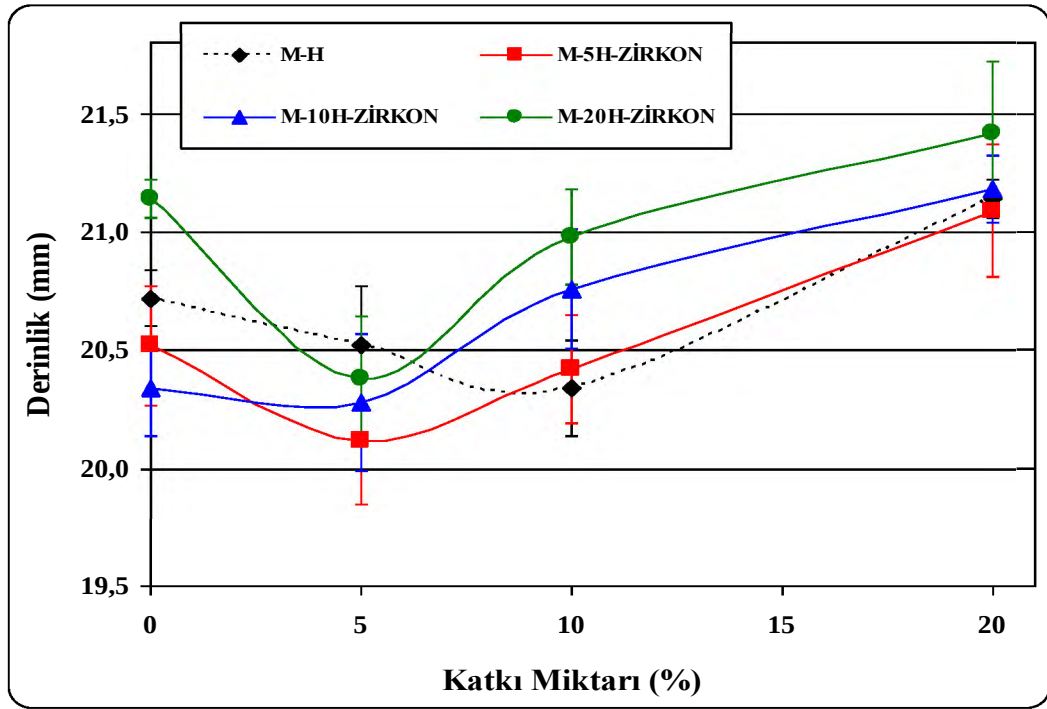
MgO’e hersinit ve M-H sistemine ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemelerde; klinkerin refrakterlerde korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon mesafesi değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.278’de verilmiştir. Genel olarak, %5 ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen M-H kompozit refrakter malzemelerde, M-%5H malzemelere göre daha az penetrasyon mesafesi belirlenmiş ve penetrasyon seviyesi artan katkı ilavesi ile artmıştır. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%5S malzemesine göre yaklaşık %38.4 oranında iyileşme sağlanmıştır. Aynı zamanda M-5H-%5ZrSiO₄ malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir (Şekil 3.143-145). Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin refrakterlere olan penetrasyon mesafesi değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Gözeneklerin katkı

malzemesi ile dolması ve yoğunluğun artmasıyla birlikte gözenek miktarındaki azalma, korozyon direncinin artmasına yol açmıştır, ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.

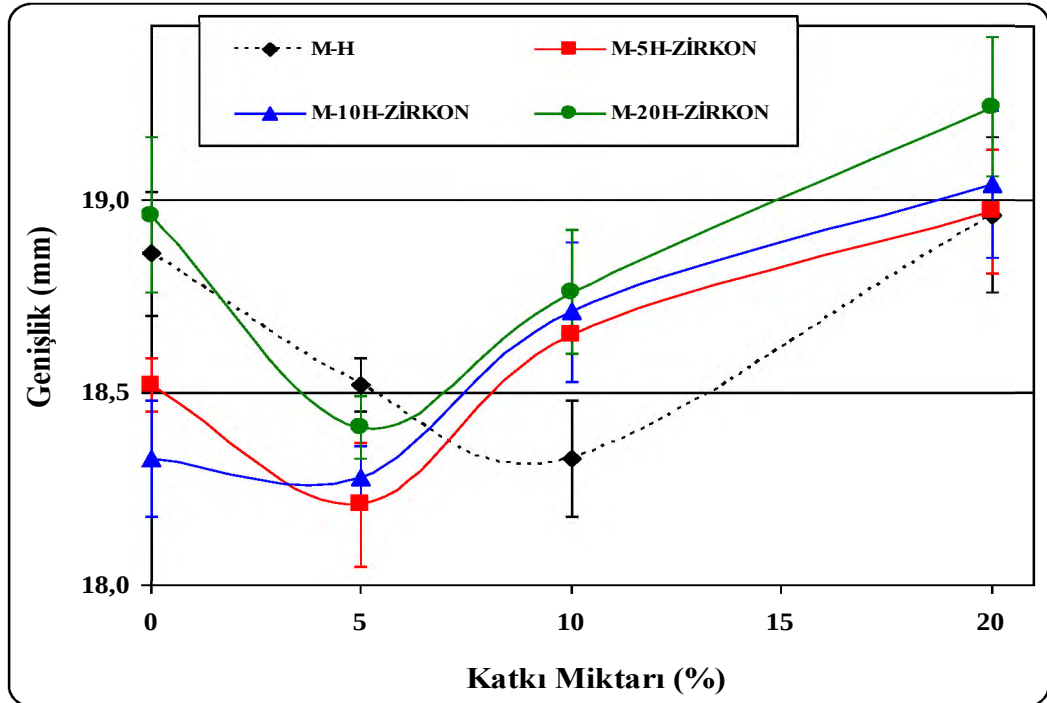


Şekil 3.278. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen penetrasyon mesafesi değerleri

M-H ve M-H'e farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesi ile üretilerek korozyon testleri gerçekleştirilmiş refrakter malzemelerde klinkerin yerleştirildiği deliğin derinlik ve genişlik değerlerinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 3.279 ve 3.280'de verilmiştir. Genel olarak, %5 $ZrSiO_4$ ilavesi ile üretilen M-H kompozit refrakter malzemelerde, M-H malzemelere göre daha az derinlik ve genişlik mesafesi oluşmuştur. M-H- $ZrSiO_4$ malzemeleri klinker ile daha az etkileşime girmiş olup, bu malzemelerde aşınma daha az gerçekleşmiş ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı da daha az olmuştur. Penetrasyon miktarının en düşük olduğu M-%5H-%5 $ZrSiO_4$ malzemesi incelendiğinde; klinkerin yerleştirildiği refrakterdeki deliğin korozyon sonrasındaki derinlik ve genişlik değerleri de aynı malzeme için en düşük seviyededir.



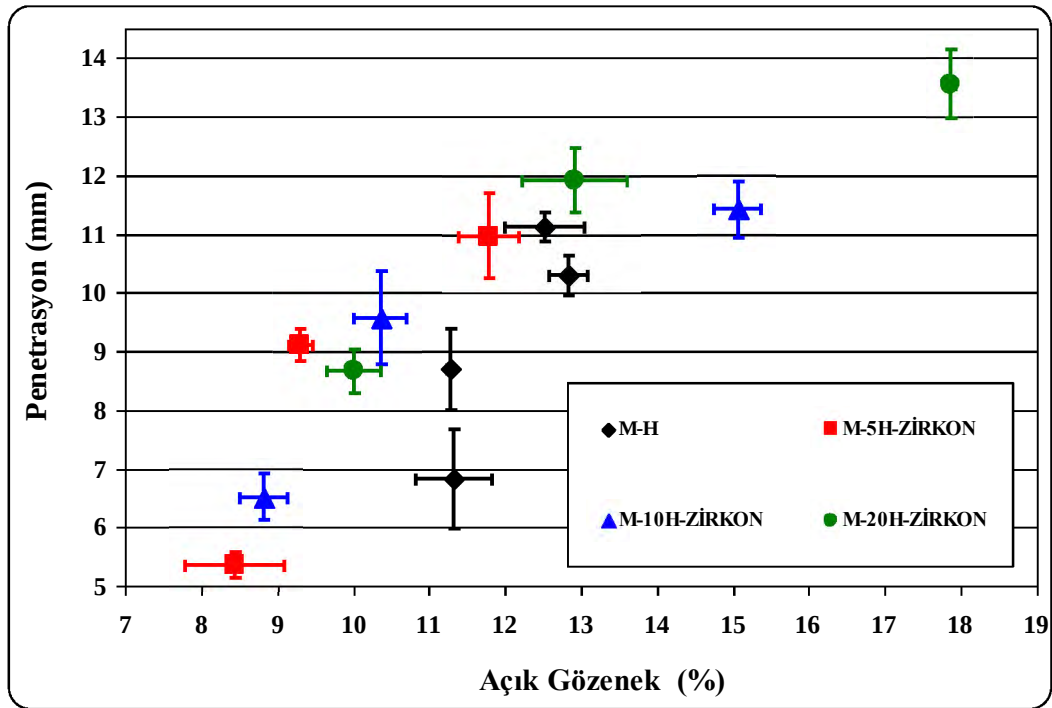
Şekil 3.279. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen derinlik mesafesi değerleri



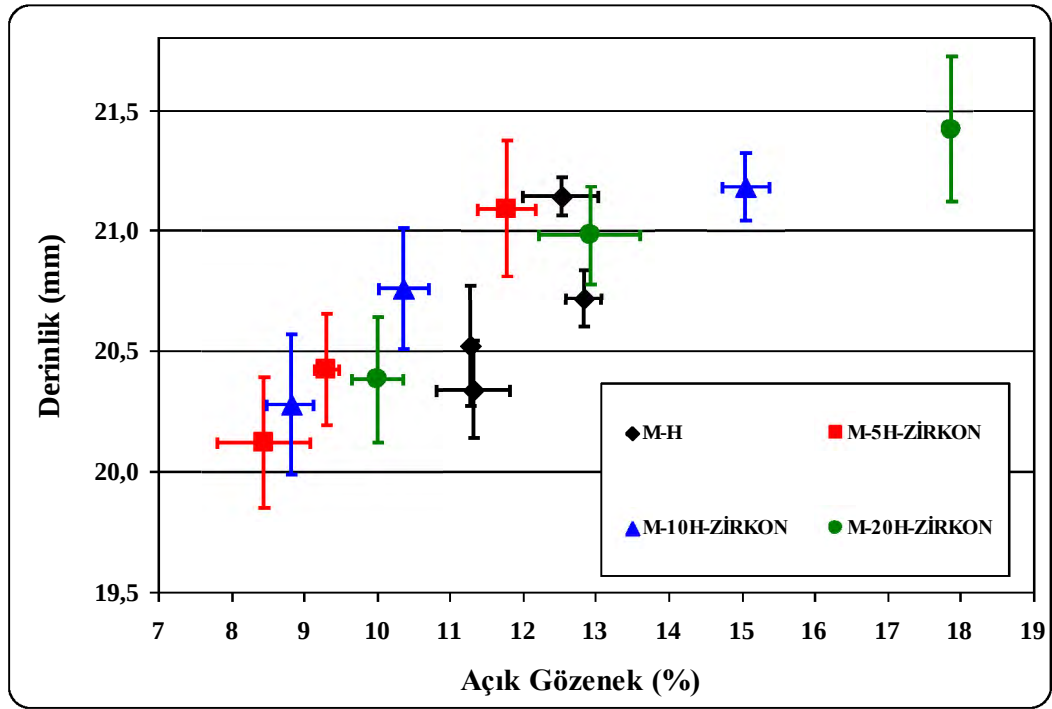
Şekil 3.280. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda $ZrSiO_4$ ilavesiyle değişen genişlik mesafesi değerleri

M-H ve M-H-ZrSiO₄ kompozisyonlar için klinker-refrakter ara yüzeyindeki i) penetrasyon, ii) derinlik ve iii) genişlik mesafesi değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi sırası ile Şekil 3.281-3.283’de verilmiştir. Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinker-refrakter ara yüzeyindeki penetrasyon mesafesi ile derinlik ve genişlik değerlerinin de azaldığı belirlenmiştir.

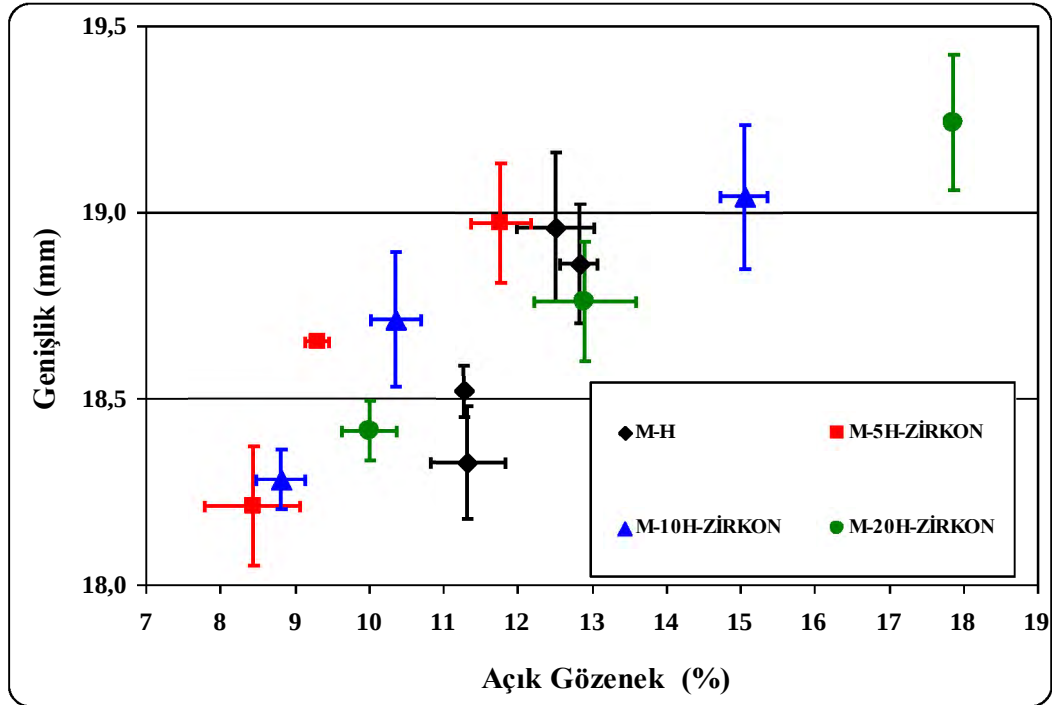
%5 ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen M-H kompozit refrakter malzemeler, M-H malzemelere göre genelde daha az penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafesi değerlerine sahip olup, katkı ilavesinin artması ile bu mesafeler artmaktadır. M-H-%5ZrSiO₄ malzemeler klinker ile daha az etkileşime girmiş olup, bu malzemelerde aşınma daha az gerçekleşmiştir ve korozyondan kaynaklanan alan kaybı da daha az olmuştur. Genel olarak gözenek miktarının artması ile derinlik ve genişlik değerlerinde de artma eğilimi belirlenmiştir.



Şekil 3.281. M-H ve M-H-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerde penetrasyon mesafesi değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

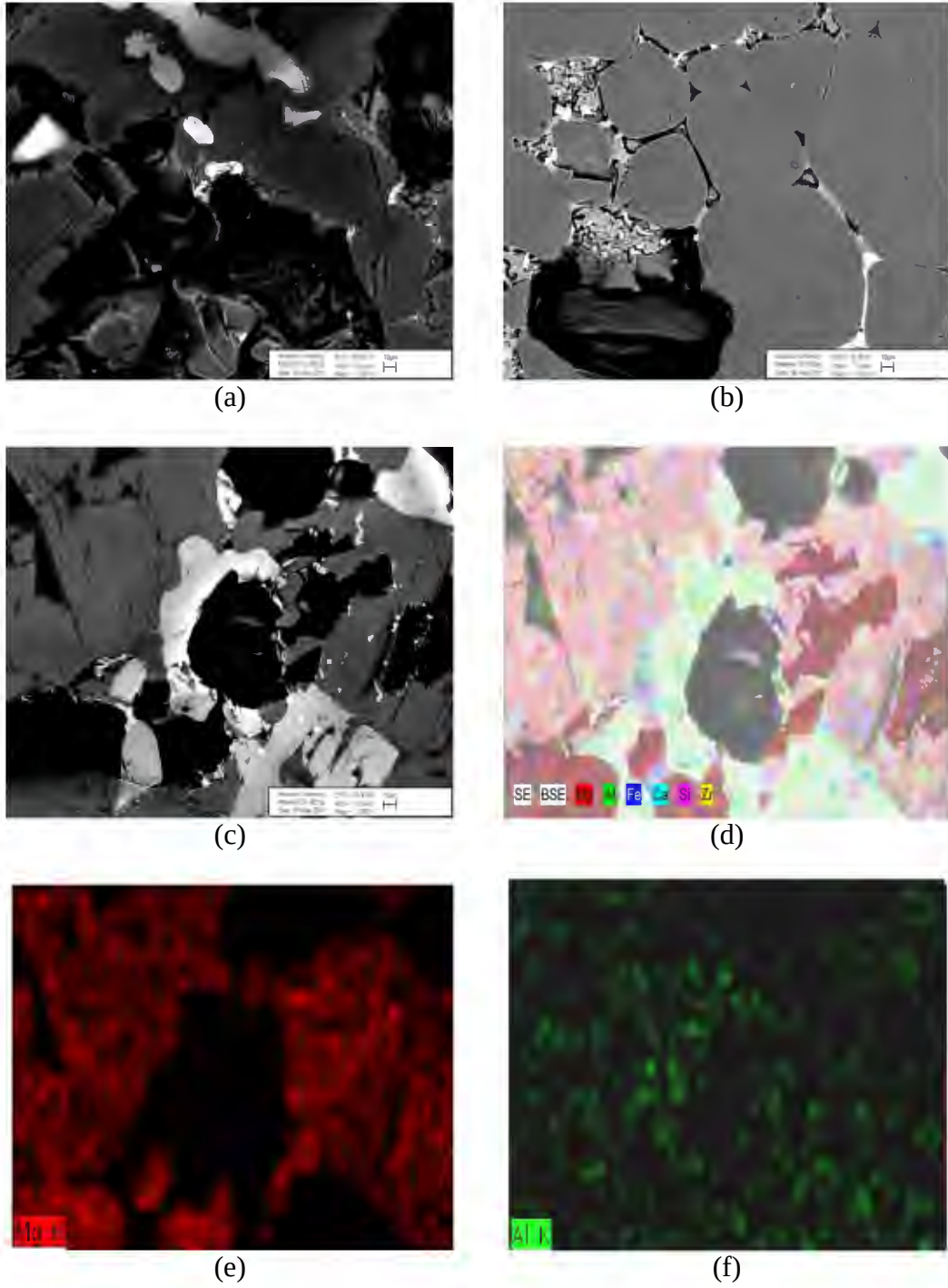


Şekil 3.282. M-H ve M-H-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerde derinlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

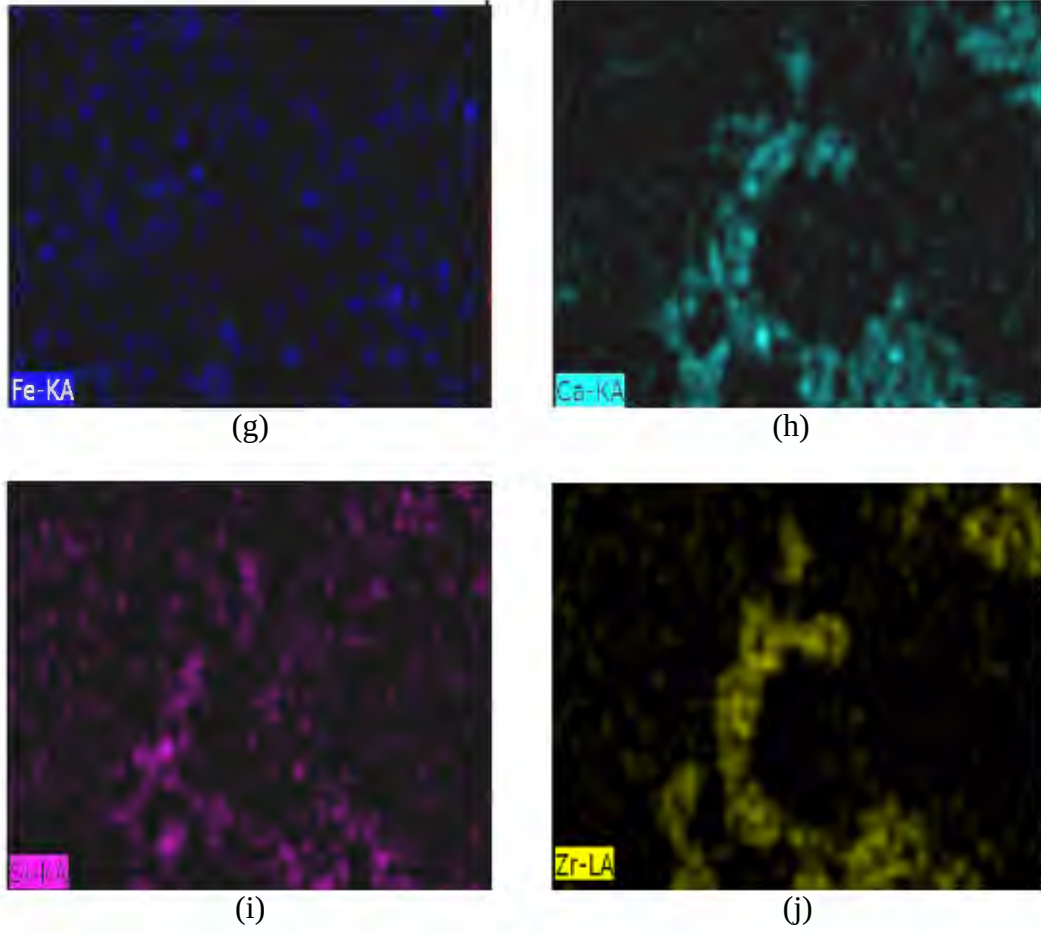


Şekil 3.283. M-H ve M-H-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerde genişlik değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi.

MgO-%5hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile 50×50×50 mm³ ebatlarındaki kare prizma şeklinde üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemeye ait EDX analizi sonuçları (Çizelge 3.32-3.34) ile mikroyapı görüntüleri ve mevcut elementlerin dağılımı (Şekil 3.284-3.286) aşağıda belirtilmiştir. M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde kullanılan bileşenlerin homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Genel olarak; klinkerin penetrasyonu MgO tane sınırlarında gözlenmiştir. Ayrıca, zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan zirkonya tanecikleri MgO taneleri arasında (tane sınırlarında) dağılım göstermektedir. Demir oranı yüksek olan manyezit kullanıldığı için MgO tanelerinin olduğu bölgelerde Fe₂O₃ dağılımı gözlenmektedir. SiO₂ dağılımları ise MgO tanelerinin olduğu bölgelerde de yer almıştır. Zirkonun; ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit (2MgO.SiO₂) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan yeni fazların (ZrO₂ ve forsterit) oluştuğu bölgelerde sızma gerçekleştirmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur (Şekil 3.284-3.286). Zirkon ilavesi ile artan yoğunlaşma etkisi ile meydana gelen bariyer ve oluşan yeni fazların etkisi sonucu, klinkerin refrakter malzemeye sızması/penetrasyonu da zorlaşmaktadır. Bunun yanı sıra kompozit malzemelerin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, sızma/penetrasyon sonunda Ca⁺² ve Zr⁺⁴ atomları aynı bölgelerde yer almakta ve önemli bir yoğunlaşma etkisi gözlenmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan periklas taneleri arasında yeni fazların (CaZrO₃) oluştuğu bölgelerde bariyer etkisi, yüksek refrakterlik ve düşük yüzey enerjisi değerleri gibi etkilere dolaylı olarak sızma gerçekleştirmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur. EDX analizi sonucunda CaO miktarının azalmasından dolayı, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır (Çizelge 3.32-3.34).



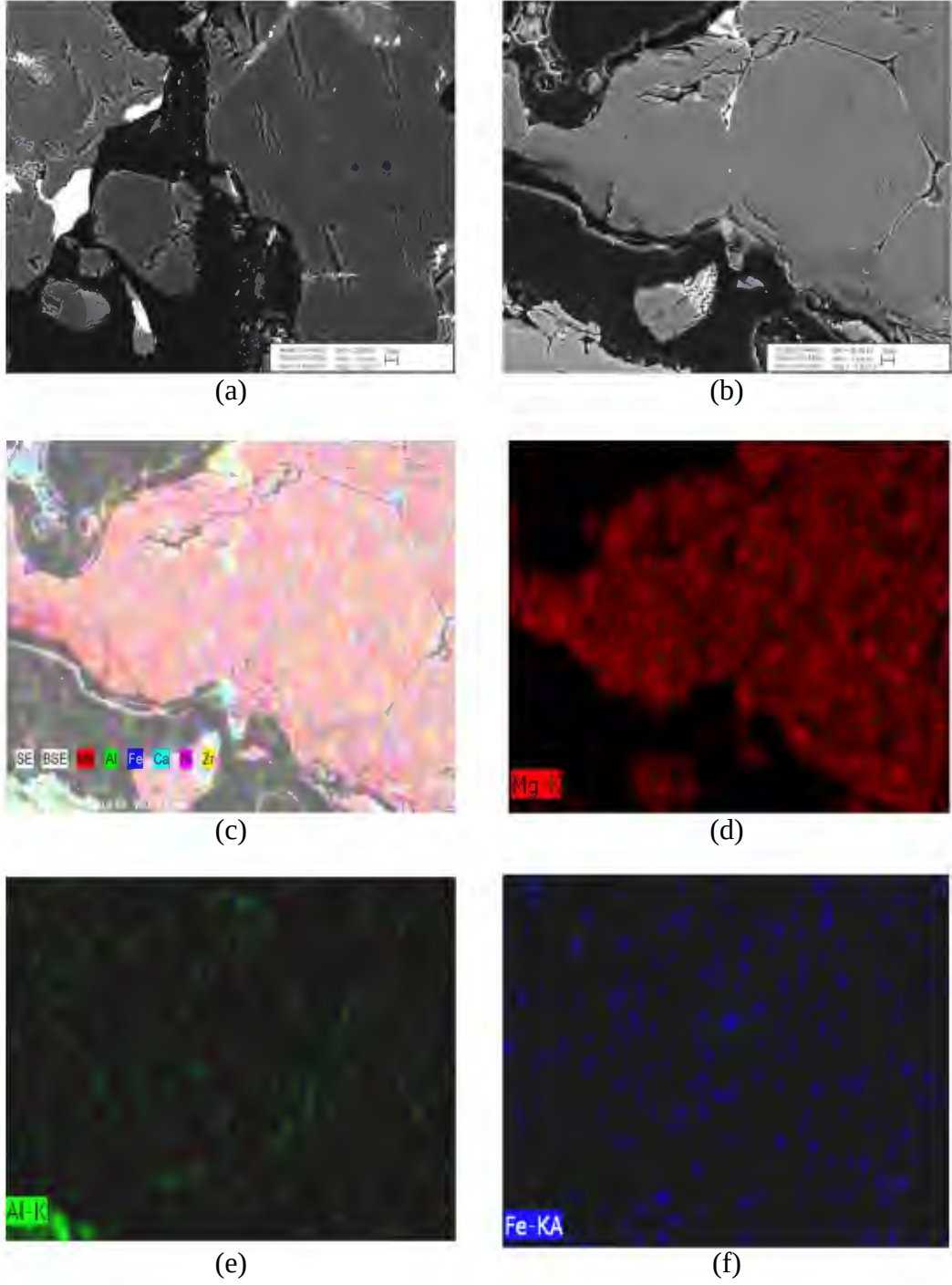
Şekil 3.284. a-b) M-5H-5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan 1. bölgenin mikroyapı görüntüsü (1000x), **c-j)** M-5H-5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı



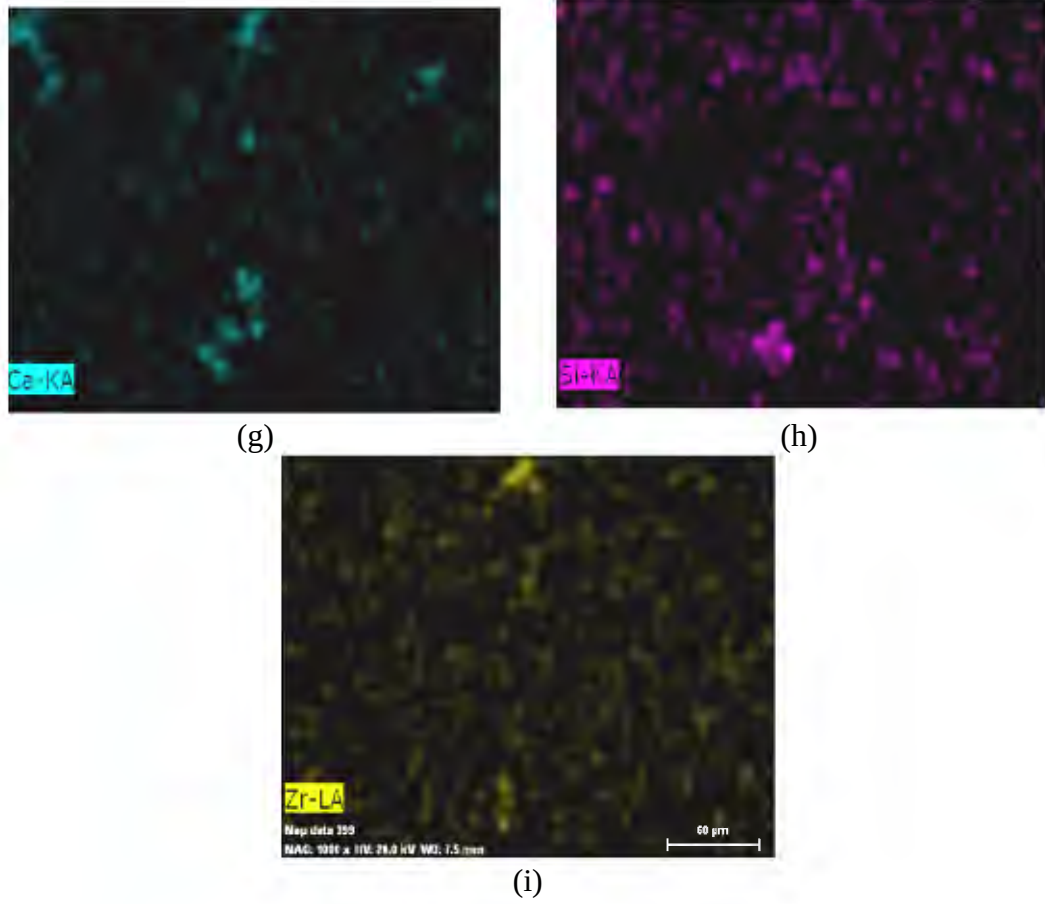
Şekil 3.284. (Devam) a-b) M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan 1. bölgenin mikroyapı görüntüsü (1000x), **c-j)** M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.32. M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinkere yakın olan 1. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	45.06	MgO	78.14
Alüminyum	0.45	Al ₂ O ₃	0.86
Silikon	0.57	SiO ₂	1.21
Kalsiyum	5.71	CaO	7.98
Demir	3.70	Fe ₂ O ₃	5.29
Zirkonyum	39.88	ZrO ₂	6.52
Oksijen	4.63	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



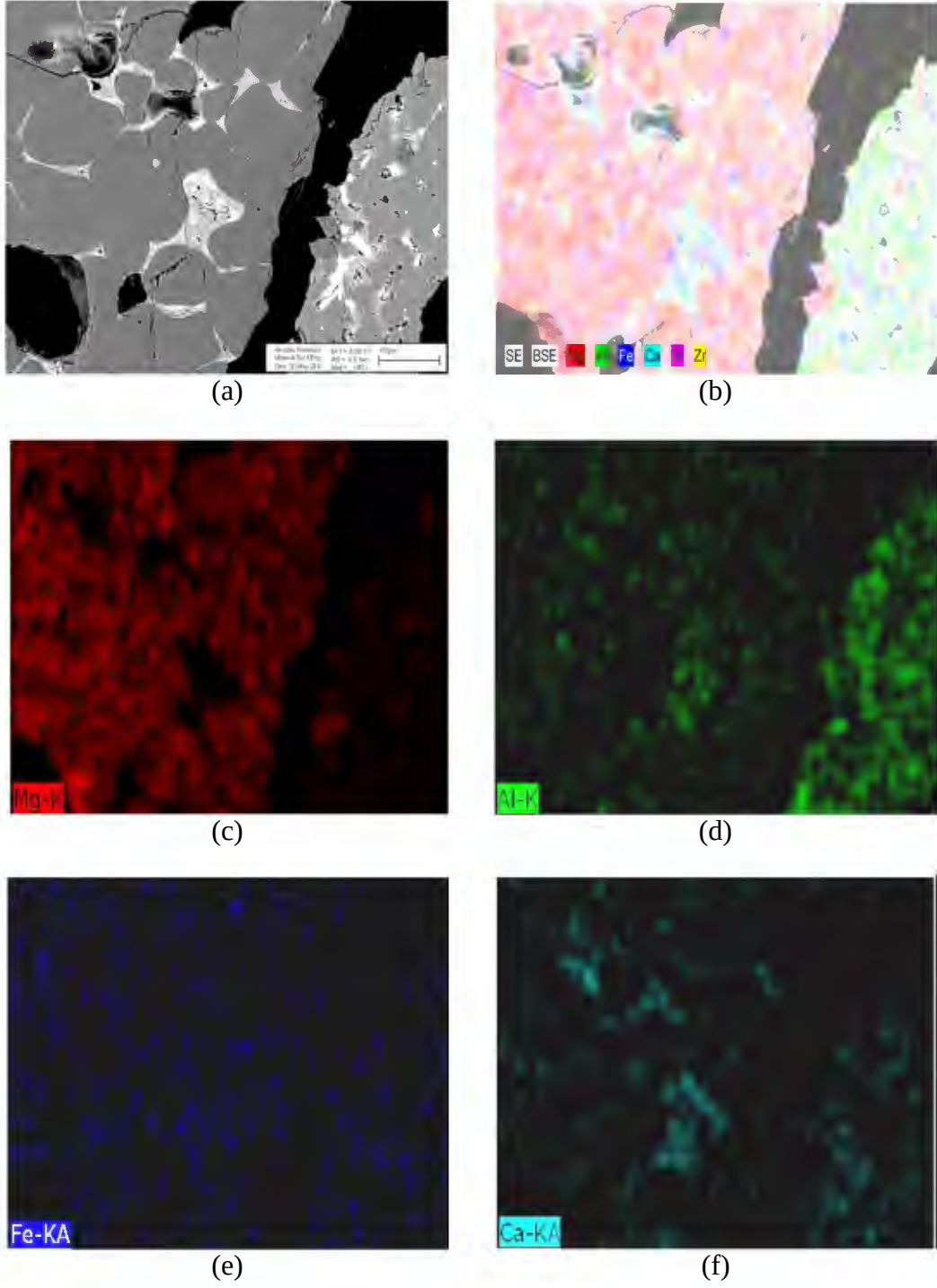
Şekil 3.285. a) M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan 2. bölgenin mikroyapı görüntüsü (1000x), **b)** M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı



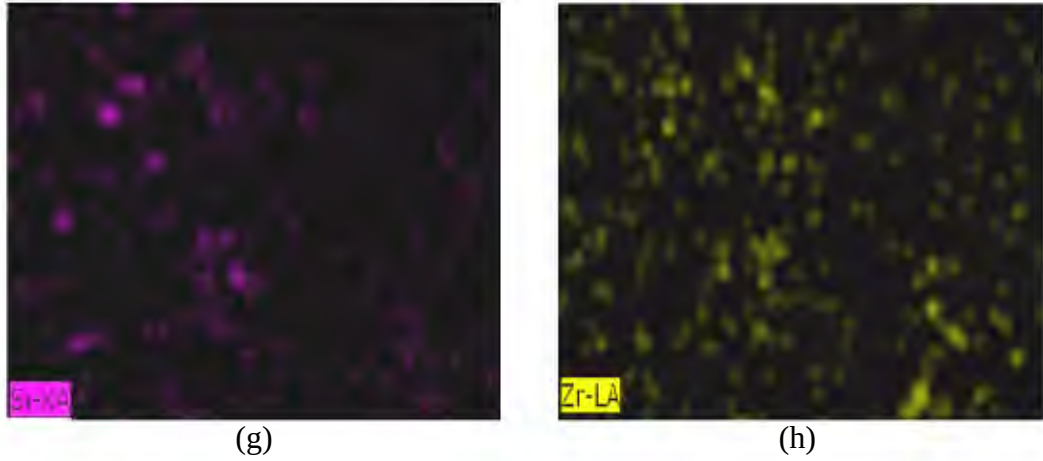
Şekil 3.285. (Devam) a) M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan 2. bölgenin mikroyapı görüntüsü (1000x), **b)** M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.33. M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda klinker-refrakter arasında kalan 2. bölgenin EDX analizi

Element	[ağ.%]	Bileşik	[ağ.%]
Magnezyum	33.70	MgO	55.88
Alüminyum	7.04	Al ₂ O ₃	13.30
Silikon	1.86	SiO ₂	3.98
Kalsiyum	1.66	CaO	2.33
Demir	6.76	Fe ₂ O ₃	9.67
Zirkonyum	10.98	ZrO ₂	14.84
Oksijen	37.99	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00



Şekil 3.286. M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

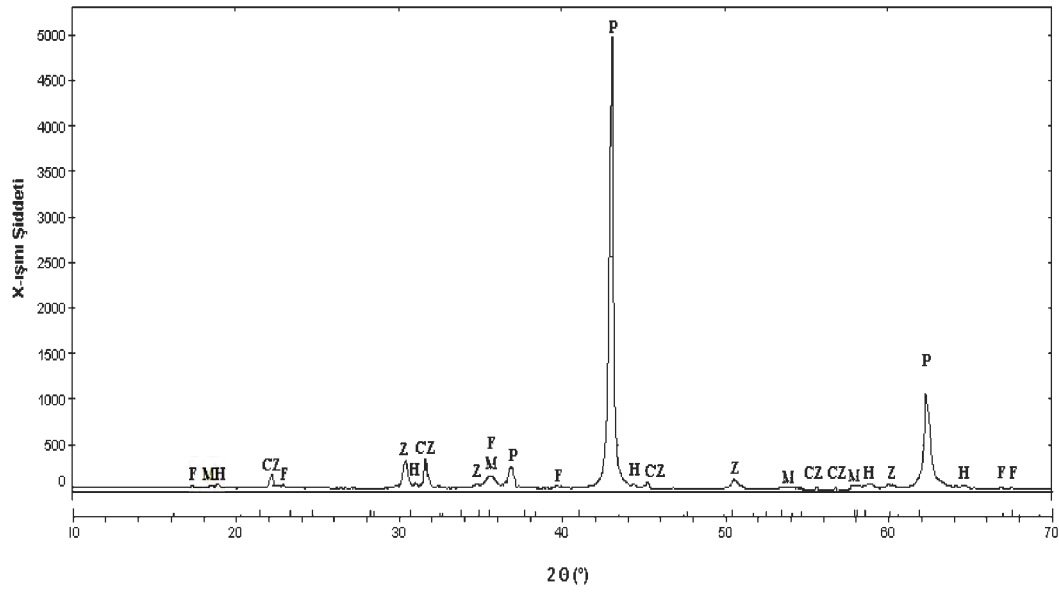


Şekil 3.286. (Devam) M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin element dağılımı

Çizelge 3.34. M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemede korozyona uğrayan alanda refraktere yakın olan 3. bölgenin EDX analizi

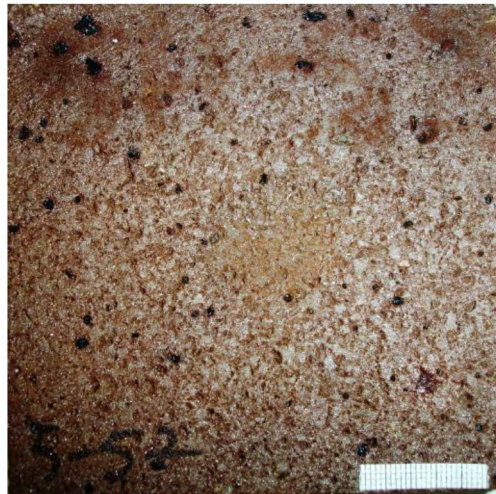
Element	[ağ. %]	Bileşik	[ağ. %]
Magnezyum	44.43	MgO	73.67
Alüminyum	6.17	Al ₂ O ₃	11.67
Silikon	0.56	SiO ₂	1.20
Kalsiyum	1.12	CaO	1.56
Demir	3.81	Fe ₂ O ₃	5.45
Zirkonyum	1.12	ZrO ₂	6.45
Oksijen	39.13	O	0.00
Toplam:	100.00		100.00

Korozyona uğrayan M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter kompozit refrakter malzemenin XRD analiz sonucu Şekil 3.287’de belirtilmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre periklas ve hersinit fazlarının yanında; magnezia ferrit (MgFe₂O₄), forsterit (2MgO.SiO₂), kübik zirkonya ve kalsiyum zirkonat (CaZrO₃) fazları tespit edilmiştir.



Şekil 3.287. Korozyona uğrayan M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemesine ait XRD analiz sonucu (F: Forsterit, M: Magnesioferit, Z: Kübik ZrO₂, CZ: Kalsiyum Zirkonat-CaZrO₃, P: Periklas, H: Hersinit)

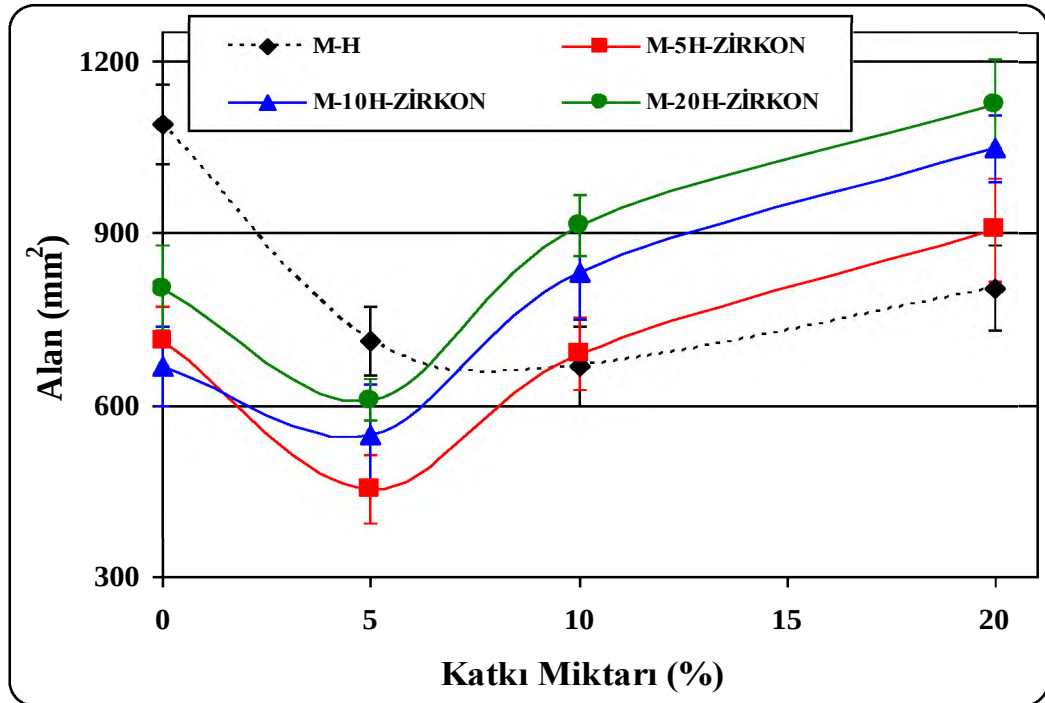
M-S ile farklı kompozisyonlardaki M-S-ZrSiO₄+Y₂O₃) refrakterlerde; klinkerin korozyona yol açtığı bölgelerdeki penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafelerinin ölçümlerine ilave olarak, ayrıca 10×10 cm² boyutlarındaki kare numunelere de korozyon testleri uygulanarak, klinkerin yayılma alanları tespit edilmiştir ve örnek numune Şekil 3.288’de verilmiştir.



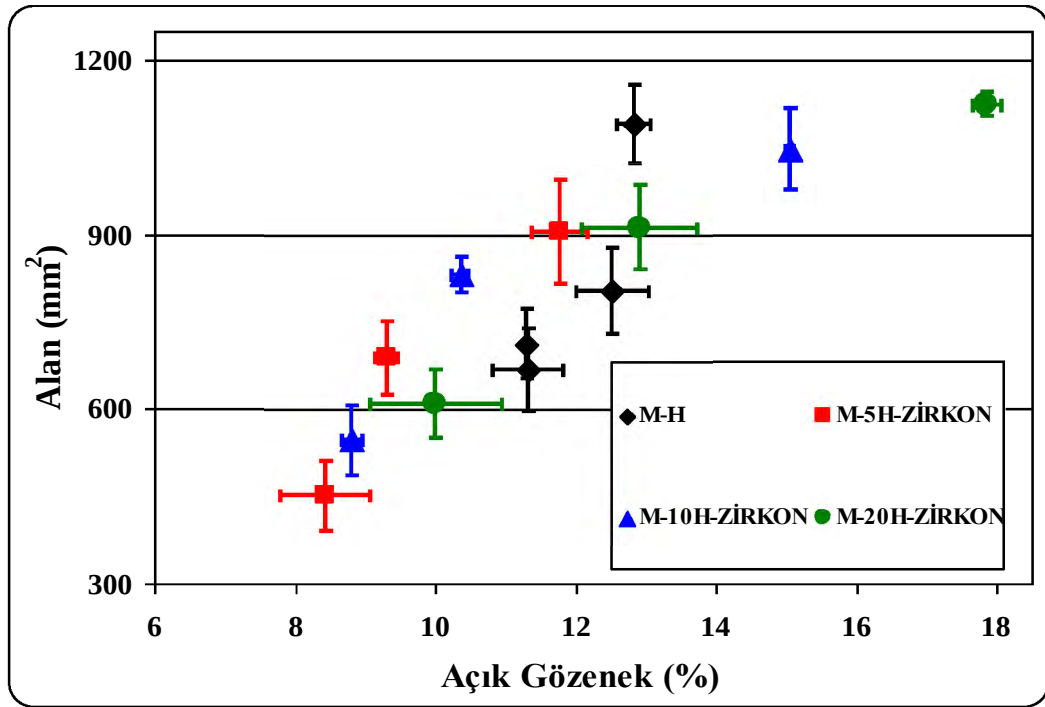
Şekil 3.288. Kare şeklinde hazırlanarak korozyon testleri yapılan M-%5H-%5ZrSiO₄ refrakter malzemeler (Ölçek: 1 mm)

Kare numunelerde; klinkerin refrakter yüzeyine yayılma alanı değerlerinin, katkı miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.289’da verilmiştir. M-H-ZrSiO₄ kompozisyonları M-H refrakterler ile karşılaştırıldığında genel olarak, % 5 ZrSiO₄ katkısı ile üretilen M-H-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerde, M-H malzemelere göre daha az yayılma alanı belirlenmiş olup; %10 ve %20 ZrSiO₄ ilave edilen kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı, M-H malzemelere göre daha fazladır. M-%5H-%5ZrSiO₄ malzemesinde yayılma alanı en düşük seviyede olup, M-%5H malzemesine göre yaklaşık 1,5 kat iyileşme sağlanmıştır.

M-H ve M-H-ZrSiO₄ kompozisyonlarında; klinkerin refrakter yüzeyinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin açık gözenek miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3.290’da verilmiştir. Genel olarak açık gözenek miktarı arttıkça, klinkerin yayılma alanı değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. M-H-ZrSiO₄ kompozisyonları arasında en düşük açık gözenek miktarına sahip M-%5H-%5ZrSiO₄ malzemesinde en az yayılma alanı tespit edilmiştir. Gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.289. MgO'e hersinit ve M-H kompozit refrakter malzemelere farklı oranlarda ZrSiO₄ ilavesiyle değişen yayılma alanı değerleri



Şekil 3.290. MgO'e hersinit ve M-H-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerde yayılma alanı değerlerinin gözenek miktarına göre değişimi

50×50×50 mm³ ebatlarındaki kare prizma M-H-ZrSiO₄ kompozit malzemelerde en yüksek yoğunluk değeri ile, en düşük açık gözenek miktarına, ve en az penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafesine M-%5S-%5ZrSiO₄ malzemesinde ulaşılmış olup, 10×10 cm² boyutlarındaki kare numuneler içerisinde de klinkerin refrakter yüzeyinde yayılma alanı açısından da en iyi malzeme, yani korozyon direnci en yüksek malzeme M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemedir.

Genel olarak; M-H ile M-H-ZrSiO₄ içerikli kompozisyonların büyük çoğunluğunda penetrasyon mesafesi, derinlik ve genişlik değerleri ile klinkerin refrakter malzeme üzerinde oluşturduğu yayılma alanı değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

4. GENEL SONUÇLAR

MgO-spinel refrakter malzemeler incelendiğinde; laboratuvar ve fabrika koşullarında, MgO'e farklı oranlarda spinel ilave edilmesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, elastik modül, 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. Ayrıca, yüksek ısı şok direncin önemli bir göstergesi olan γ_{WOF} / γ_i değerleri de artmış olup, MgO-spinel refrakter malzemelerin servis ömrünün artmasına yol açmaktadır.

Laboratuvar ölçekli üretilen M-S malzemelerin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinin fabrika şartlarında üretilen malzemelerden daha yüksek olmasında (~1.5-2 kat), sinterleme sıcaklığının artışı ve fabrika şartlarına göre göreceli olarak daha küçük tane boyutunun kullanılması etkin parametrelerdir.

Fabrika ve laboratuvar şartlarında üretilen MgO ve M-S kompozit refrakter malzemelerde ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet ve elastik modül değerleri birbirine benzer şekilde azalma göstermiştir. MgO'in mukavemet değerlerinde belirgin seviyede bir düşüş gözlenmiştir. MgO'in ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerindeki ani azalma; çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların bir ağ şeklinde birbirine bağlanamamasından dolayı, ısı şok sonrası MgO malzemede oluşan büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli derecede artması ile açıklanabilmektedir. M-S refrakterler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısı genleşme katsayılarındaki büyük farklılıktan dolayı spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle M-S refrakterlerin başlangıç mukavemeti daha düşük olmasına rağmen; artan ısı şok sıcaklığıyla MgO-spinel malzemelerin mukavemet değerlerinde MgO'ten farklı olarak büyük miktarda azalma olmamıştır. Bu durum, önceden mevcut olan çatlaklar ile ısı şok sonrası yeni oluşan mikroçatlakların spinel takviye fazı varlığı ile: sapması,

köprülenmesi ve bir ağ şeklinde birbirine bağlanması sonucunda oluşan çatlakların miktarının ve uzunluklarının MgO'e göre çok küçük ve sınırlı sayıda olması ve çok kısa mesafede ilerlemiş olmasından kaynaklanmaktadır.

Fabrika şartlarında üretilen ve 1000 °C'de ısı şok testi yapılan MgO ile M-S kompozit refrakter malzemeler incelendiğinde; saf MgO malzemenin korunan mukavemet oranı değeri ~%20 iken, M-%20S refrakter malzemede muhafaza edilen mukavemet oranı en yüksek (~%72) seviyeye ulaşmıştır. Laboratuvar şartlarında üretilen ve 1000 °C'de ısı şok testi yapılan MgO ile MgO-spinel kompozit refrakter malzemeler incelendiğinde; saf MgO malzemenin korunan mukavemet oranı değeri ~ %10 olarak tespit edilmiştir, ve M-%20S malzemesinde muhafaza edilen mukavemet oranı maksimum (~%70) seviyeye ulaşmıştır. M-S kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri; saf MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Fabrika ve laboratuvar şartlarında üretilen MgO ile M-S malzemelerin 1000 °C'de ısı şok sonrası oluşan kırılma yüzeyleri incelendiğinde; spinel içermeyen MgO refrakter malzemede tane-içi kırılmanın baskın olduğu görülmektedir. Artan spinel miktarıyla kırılma karakteri tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir. Kırılma tipindeki bu değişiklik gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alanın artmasına ve MgO ile karşılaştırıldığında M-S kompozit refrakter malzemelerde çok daha yüksek γ_{WOF} enerjisi değerlerine yol açmakta olup, yüksek ısı şok direnci verileriyle bütünleşmektedir. Saf MgO malzeme ani kırılma gösterirken, M-S kompozit refrakterlerde kırılma daha zor ve geç olarak gerçekleşmekte olup, çatlakların ilerlemesine karşı direnç çok daha yüksektir. Çatlak zor ilerlerse malzeme kolay kırılmaz ve servis ömrü uzun olur. Spinel içeren M-S kompozitin servis ömrü saf MgO malzemeye göre daha fazladır.

MgO ve M-S kompozit refrakter malzemeler korozyon dirençleri açısından incelendiğinde, M-S kompozit refrakter malzemelerde çimento klinkerinin refrakter malzemeye penetrasyon mesafesi ve yayılma alanı, MgO malzemesine göre daha az ve/veya yakın değerlere sahiptir. Ancak, spinel ilavesi ile M-S malzemelerin penetrasyon direncinde artış gözlenmesine rağmen, sınırlı seviyede

kalmış olup, korozyon direnci açısından yeterli düzeyde/önemli ölçüde bir iyileşme olmadığı mikroyapısal karakterizasyon ve EDX analizleri sonuçları ile de tespit edilmiştir. MgO, M-S ve aşağıda belirtilen M-S-Katkı içerikli kompozit refrakter malzemelerde klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgelerde yapılan EDX analizi sonuçlarında belirtildiği gibi CaO miktarının azalması, klinkerden uzaklaşarak refraktere doğru gidildiğinde penetrasyonun giderek azaldığını ve korozyon direncinde artış olduğunu göstermektedir.

MgO-spinel refrakter malzemeler genel olarak düşük mekanik özelliklere sahiptir. Mekanik özelliklerde iyileşme sağlamak için ve ısıl şoklara, korozyona karşı daha yüksek dayanım elde edilebilmesi için, MgO-spinele farklı katkı malzemelerinin değişik oranlarda ilave edilmesiyle yüksek performanslı malzeme elde edilmiştir ve optimum kompozisyonlar tespit edilmiştir.

Fabrika şartlarında üretilen **M-%5S-(ZrSiO₄+Y₂O₃)** kompozit malzemelerin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu değerleri %10 ve üzeri katkı malzemesi içeriğinde, katkısız MgO-spinel malzemeye göre belirgin şekilde yüksektir. (ZrSiO₄+Y₂O₃) ilave edilerek üretilen tüm kompozit malzemelerin kırılma yüzey enerjisi değerleri ve iş enerjisi değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel malzemelere göre daha düşüktür. Laboratuvar ölçekli üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemelerinin mukavemet, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi değerleri genel olarak %10 ve üzerinde katkı miktarı ile; elastik modül değeri ise %20 ve üzerinde katkı miktarı ile katkısız MgO-spinele göre artmıştır. İş enerjisi değerleri ise genel olarak %10 ve üzeri katkı ilavesi ile katkısız MgO-spinele göre düşüktür. Genel olarak, laboratuvar ölçekli üretilen MgO-spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemelerin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinin fabrika şartlarında üretilen malzemelerden daha yüksektir. Laboratuvar ölçekli ürünlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde, sinterleme sıcaklığının artırılması ve fabrika şartlarına göre göreceli olarak daha küçük tane boyutunun kullanılması etkin parametrelerdir.

ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre malzemenin içinde hem taneler-arası hem de tane-içi kırılma meydana gelmektedir. Zirkonun; ZrO₂ ve SiO₂ olarak

ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 'nin ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) 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 gözlenmektedir. $\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$ yapı içerisinde çoğunlukla MgO tane sınırları etrafında homojen bir dağılıma sahiptir. Taramalı elektron mikroskopuyla yapılan analizlerde ZrO_2 ile Y_2O_3 fazlarının aynı bölgelerde yer aldıkları gözlenmiştir. XRD faz analizi sonuçlarına göre periklas, spinel, kübik zirkonya ve forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) fazları tespit edilmiştir. Genel olarak mikroyapıda belirtilen bu yapısal değişikliklerin meydana gelmesi, kırık yüzeylerde tane-içi kırılmanın yanında taneler-arası kırılmanın da meydana gelmesi, yani kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO -spinel- $(\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3)$ kompozit malzemelerinin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

Fabrika şartlarında üretilerek ısı şok testleri gerçekleştirilen numunelerin mekanik özellikleri incelendiğinde; $\text{M-S-}(\text{ZrSiO}_4+\%3\text{molY}_2\text{O}_3)$ malzemelerin mukavemet ve mukavemet oranı değerleri genel olarak M ve M-S malzemelerden daha düşük veya yakın değerlere sahiptir. Fabrika şartlarında üretimi gerçekleştirilen M-S-ZrSiO_4 katkılı numunelerin M-S malzemelere göre genelde düşük mekanik özellikler göstermesi muhtemelen sinterleme koşullarının yetersizliği (daha yüksek sinterleme sıcaklığı gereksinimi) ve bunun sonucunda yoğunluk değerlerinin yeterince yüksek olmaması (gözenek miktarının azaltılamaması) nedenlerinden dolayıdır. Fabrika koşullarında üretilen ve 1000°C 'de ısı şok testi yapılan $\text{M-}\%20\text{S-}\%5(\text{ZrSiO}_4+\%3\text{molY}_2\text{O}_3)$ en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme olarak belirlenmiştir. 1000°C 'de ısı şok sonrası kırılma yüzeyi incelenen $\text{M-}\%20\text{S-}\%5(\text{ZrSiO}_4+\%3\text{molY}_2\text{O}_3)$ kompozit malzemenin ısı şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın şekilde taneler-arası (intergranüler) kırılma ve az miktarda tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir. Isı şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir. Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik

ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak değerlendirilmiştir.

Buna karşılık; laboratuvar ölçekli üretilen, 1000 °C’de ısı şok testi yapılan ve en yüksek mukavemet değerine sahip olan M-%30S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) kompozisyonun; fabrika şartlarında üretilen ve ısı şok sonrasında maksimum mukavemet gösteren M-%10S ile karşılaştırıldığında, %25 daha yüksek ısı şok direnci gösterdiği belirlenmiştir. Genel olarak M-S-($ZrSiO_4$ + Y_2O_3) malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın MgO malzemeye göre daha yavaş ve kararlı olduğu gözlenmiştir. Laboratuvar şartlarında farklı besleme tane boyutu kullanılarak yüksek sıcaklıkta sinterlenerek üretilen M-S-($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) katkı malzemelerin M-S malzemelere göre daha uzun servis ömrüne sahip olacağı ısı şok testleri sonuçlarıyla tespit edilmiştir.

M-%30S-%5($ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3) kompozit malzemenin ısı şok öncesi kırılma yüzeyinde çoğunlukla taneler-arası (intergranüler) kırılma tipi, azınlıkla da tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenmiştir. Isı şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin göreceli olarak daha geniş bir alanı kapladığı ve çok miktarda taneler-arası kırılmanın da mevcut olduğu gözlenmiştir. Taneler-arasından az miktardaki tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak belirlenmiştir. Sinterleme sonrasında soğuma esnasında MgO, spinel ve zirkonun ısı genleşme katsayılarındaki büyük farklılıktan dolayı katkı malzemeleri etrafında oluşan çekme gerilmelerinin birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşumuna yol açması, zirkonun ZrO_2 ve SiO_2 olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO_2 ’in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit ($2MgO.SiO_2$) fazının oluşumu, mikroyapıda görülen mikroçatlakların sinterleme sonrası oluşan yeni fazın ve açığa çıkan kübik formdaki ZrO_2 ’nin üzerine geldiğinde durması veya sapma göstermesi, ısı şok öncesi kırılma yüzeyinde baskın şekilde taneler-arası kırılma ve ısı şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kaplaması, artan katkı miktarıyla kristal boyutunun azalması ve ayrıca MgO-spinele $ZrSiO_4$ +%3mol Y_2O_3 katkı ilavesiyle oluşan mukavemet, elastik

modül ve kırılma tokluğu değerlerindeki artış malzemelerin mekanik özellikleri ile ısı şok davranışlarını etkileyen/arttıran önemli parametreler olarak tespit edilmiş olup, belirtilen bu nedenlerden dolayı ısı şok sonrası oluşan çatlakların kısa mesafede ilerlemesiyle ısı şoka maruz kalan M-S-(ZrSiO₄+%3molY₂O₃) malzemelerinde genel olarak mukavemet değerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, ısı şok testleri sonuçları önceki çalışmalarda yapılan mekanik testler ile tespit edilen yüksek γ_{WOF}/γ_S oranları ile teorik olarak hesaplanan yüksek ısı stres/şok parametreleri değerlerini de doğrulamaktadır.

Farklı oranlarda ZrSiO₄+Y₂O₃ ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%20S-%20ZrSiO₄+Y₂O₃ kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%20S malzemesine göre yaklaşık %29.7 oranında iyileşme sağlanmıştır. Aynı zamanda M-%20S-%20ZrSiO₄+Y₂O₃ malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir. Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin refrakterlere olan penetrasyon mesafesi değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Gözeneklerin katkı malzemesi ile dolması ve yoğunluğun artmasıyla birlikte gözenek miktarındaki azalma, korozyon direncinin artmasına yol açmıştır, ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde; zirkonun ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂'in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu forsterit (2MgO.SiO₂) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan yeni fazların (ZrO₂ ve forsterit) olduğu bölgelerde sızma gerçekleştirilmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur. Zirkon ilavesi ile meydana gelebilecek yoğunlaşma etkisi ile meydana gelecek bariyer ve oluşan fazların etkisi sonucu, klinkerin refrakter malzemeye sızması/penetrasyonu da zorlaşacaktır. EDX analizi sonucunda CaO miktarının azalmasından dolayı, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru ilerlendiğinde penetrasyon miktarı da azalmaktadır.

Korozyon deneyleri yapılan malzemelerin üretimine benzer şekilde aynı tane boyutunda tozların kullanıldığı ve ısı şok direnci en yüksek olan ve M-%30S-%5ZrSiO₄+Y₂O₃ kompozit refrakter malzemesi M-%5S malzemesine göre ~%10 oranında daha yüksek korozyon direnci gösterirken; korozyon direnci en yüksek olan M-%20S-%20ZrSiO₄+Y₂O₃ malzemesi, 1000 °C ısı şok sıcaklığında M-%20S malzemesine göre ~ %30 oranında daha yüksek mukavemete sahiptir.

Fabrika koşullarında M-S'e $\geq$ %10 (**ZrO₂+Y₂O₃**) ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin mukavemet, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerleri, $\geq$ %10 katkı ilavesinde, katkısız M-S malzemenin daha yüksektir. Elastik modül değerleri ise genel olarak % 20 ve % 30 katkı ilavesi ile katkısız M-S'e göre yüksektir. MgO-spinele farklı oranlarda (ZrO₂+Y₂O₃) ilavesi ile üretilen malzemelerin iş enerjisi değerleri genel olarak $\geq$ %10 katkı miktarlarında, katkısız M-S malzemenin iş enerjisi değerlerinden daha düşüktür. Laboratuvar koşullarında üretilen M-S-ZrO₂+Y₂O₃ ilave edilerek fabrika şartlarında üretilen malzemelerin mukavemet değerleri, MgO-spinel malzemenin mukavemet değerinden genel olarak daha düşük olmasına rağmen; M-%5S-(ZrO₂+Y₂O₃) malzemeleri $\geq$ %10(ZrO₂+Y₂O₃) ilavesi ile MgO-spinel malzemelerden daha yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. Elastik modül değerleri ise $\geq$ %10(ZrO₂+Y₂O₃) ilavesi ile, katkısız MgO-spinel malzemenin elastik modül değerlerinden genelde daha yüksektir. MgO-Spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) kompozit malzemelerin kırılma tokluğu ile kırılma yüzey enerjisi değerleri özellikle %10(ZrO₂+Y₂O₃) ilaveli M-%5S ve M-%10S malzemelerde MgO-%10 spinel malzemeye göre çok daha yüksektir. %10(ZrO₂+Y₂O₃) ilaveli M-%5S ve M-%10S kompozit refrakter malzemelerin iş enerjisi değerleri katkısız M-S malzemeye göre oldukça yüksek olup %10 katkı ilavesinde maksimum seviyeye ulaşmıştır.

ZrO₂+Y₂O₃ ilavesi ile üretilen malzemelerin taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre orta-iri boyutlu MgO taneleri tane-içi kırılmaya uğrarken, daha homojen dağılıma sahip ince boyutlu bileşenlerin bulunduğu bölgelerde taneler-arası kırılma meydana gelmektedir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizlerde ZrO₂ ile Y₂O₃ fazlarının aynı bölgelerde yer aldıkları

gözlenmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre malzeme içinde periklas, spinel ve kübik zirkonya tespit edilmiştir. Kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

Fabrika koşullarında üretilerek ısı şok testleri gerçekleştirilen M-S-($ZrO_2+3molY_2O_3$) malzemelerinin çoğunluğunun genel olarak M ve M-S malzemelerden daha düşük mukavemet değerlerine sahip olduğu fakat bazı kompozisyonların ise yakın değerlere sahip olduğu ve ayrıca saf MgO malzemedan daha büyük oranlarda ve MgO-spinel malzemelere yakın oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri belirlenmiştir. Maksimum sıcaklıkta yapılan ısı şok testi sonrasında M-5S-20($ZrO_2+3molY_2O_3$) malzemesi en yüksek mukavemet değerine sahiptir. Laboratuar koşullarında M-S-($ZrO_2+3molY_2O_3$) içeren M-S kompozit refrakter malzemelerin 1000 °C ısı şok sıcaklığında genel olarak, saf MgO malzemedan ve M-S kompozit malzemelerden daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. 1000 °C’de ise en yüksek mukavemete sahip malzeme M-20S-20($ZrO_2+3molY_2O_3$) olarak belirlenmiş olup; M-S refrakterler arasında en yüksek mukavemete sahip M-20S ile karşılaştırıldığında ısı şok direncinde %56 iyileşme meydana gelmiş olup, fabrika şartlarında üretilerek ısı şok sonrasında maksimum mukavemet gösteren M-10S ile karşılaştırıldığında 2.6 kat daha yüksek ısı şok direncine sahiptir.

M-S-($ZrO_2+3molY_2O_3$) kompozit malzemenin ısı şok öncesi baskın şekilde taneler-arası oluşan (intergranüler) kırılma ve az miktarda tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenirken; ısı şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir. Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak tespit edilmiştir. M-S-($ZrO_2+3molY_2O_3$) refrakterlerin sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve zirkonun ısı genleşme katsayılarındaki büyük farklılıktan dolayı katkı malzemeleri etrafında meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda oluşan çatlakların kısa mesafede ilerlemesi,

çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanması, yapıda oluşan özellikle MgO kristal tanelerinin içinde görülen mikroçatlakların $ZrO_2+Y_2O_3$ tanelerinin üzerine geldiğinde durması, dolayısıyla mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerinin artması, ısı şok öncesi ve sonrasında kırılma tipinin tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması, katkı ilavesiyle kristal boyutunun artması, ısı şoka maruz kalan M-S-($ZrO_2+3molY_2O_3$) kompozisyonlarının mukavemet değerlerindeki azalmanın genel olarak sınırlı seviyede kalmasına yol açmıştır.

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; M-%5S-%20($ZrO_2+3molY_2O_3$) kompozit malzemesinin MgO-%20Spinel malzemesinden daha yüksek R''' değerine ve yaklaşık aynı R'''' değerlerine sahip olup; R''' ve R'''' parametreleri, malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca %5 ve %20 ($ZrO_2+3molY_2O_3$) ilavesi ile MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerinin mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerindeki artış, yüksek ısı şok değerleriyle bütünleşmektedir. Benzer şekilde M-%20S-%20($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemenin R_{st} ısı şok parametresi değerleri, MgO-%20spinel refrakterden daha yüksektir. R_{st} parametresi, malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir bir gösterge olarak tespit edilmiştir. Ayrıca %20 ve %30 ($ZrO_2+3molY_2O_3$) ilavesi ile MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerinin mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerindeki artış, yüksek ısı şok değerleriyle bütünleşmektedir.

MgO'e spinel ve M-S sistemine $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen malzemelerde; genel olarak, farklı oranlarda $ZrO_2+Y_2O_3$ ilavesi ile üretilen M-S kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, M-%30S malzemesine göre yaklaşık %20 oranında iyileşme sağlanmıştır.

M-%10S-%30($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemenin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, sızma/penetrasyon sonunda Ca^{+2} ve Zr^{+4} atomları aynı bölgelerde

yer almakta ve önemli bir yoğunlaşma etkisi gözlenmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan periklas taneleri arasında yeni fazların (CaZrO_3) olduğu bölgelerde bariyer etkisi, refrakterlik ve yüzey gerilimi değerleri gibi etkilerden dolayı sızma gerçekleştirmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur. Ayrıca, EDX analizi sonucunda CaO miktarının azalmasından dolayı, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru gidildiğinde penetrasyon değerleri de azalmaktadır.

Korozyon deneyleri yapılan malzemelerin üretimine benzer şekilde aynı tane boyutunda tozların kullanıldığı ve ısıl şok direnci en yüksek olan ve $\text{M-}\%20\text{S-}\%20\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ kompozit refrakter malzemesi $\text{M-}\%20\text{S}$ malzemesine yakın korozyon direnci gösterirken; korozyon direnci en yüksek olan $\text{M-}\%10\text{S-}\%30\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ malzemesi, 1000°C ısıl şok sıcaklığında $\text{M-}\%30\text{S}$ malzemesi ile yaklaşık aynı mukavemete sahiptir. Fabrika koşullarında $\text{M-S'e } \geq\%10 (\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3)$ ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin mukavemet, elastik modül değerleri, katkısız M-S malzemeden daha yüksektir. Kırılma tokluğu değerleri, kırılma yüzey enerjisi ve iş enerjisi değerleri genel olarak katkısız MgO-spinel malzemeden daha düşüktür. Ancak $\%5$ ve $\%10$ spinel içeren kompozitlerde $\%10$ katkı ilavesinde, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi ve iş enerjisi değerleri $\text{MgO-}\%10\text{spinel}$ malzemeden daha yüksektir. Laboratuvar koşullarında üretilen $\text{M-}\%5\text{S-}(\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3)$ malzemeleri $\geq\%10(\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3)$ ilavesi ile MgO-spinel malzemelerden daha yüksek mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerine sahiptir. $\text{M-}\%5\text{S-}(\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3)$ kompozisyonları $\%5$ ve üzerinde katkı ilavesi yapıldığında, katkısız MgO-spinel malzemeden daha yüksek kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir, bu kompozisyona $\%30$ katkı ilavesi yapıldığında kırılma yüzey enerjisi değerinde $\sim\%45$ artış gözlenmiştir. $\text{MgO-spinele } \%5$ katkı ilavesinde ise iş enerjisi değerleri daha yüksektir.

$\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ ilavesi ile üretilen malzemelerin taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre orta-iri boyutlu MgO taneleri tane-içi kırılmaya uğrarken, daha homojen dağılıma sahip ince boyutlu bileşenlerin bulunduğu bölgelerde taneler-arası kırılma meydana gelmektedir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizlerde ZrO_2 ile Y_2O_3 fazlarının aynı bölgelerde yer aldıkları gözlenmiştir. Faz analizi sonuçlarına göre malzeme içinde periklas, spinel ve

kübik zirkonya tespit edilmiştir. Kırılma karakterinin artan katkı miktarıyla taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması ve kristal boyutunun da önemli ölçüde azalması MgO-spinel-($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametrelerdir.

Fabrika koşullarında üretilerek ısıl şok testleri gerçekleştirilen M-S-($ZrO_2+3\text{mol}Y_2O_3$) malzemelerinin çoğunluğunun genel olarak M ve M-S malzemelerden daha düşük ve yakın mukavemet değerlerine sahip olduğu ve ayrıca saf MgO malzemedan daha büyük oranlarda ve MgO-spinel malzemelere yakın oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri belirlenmiştir. Maksimum sıcaklıkta yapılan ısıl şok testi sonrasında M-5S-20($ZrO_2+3\text{mol}Y_2O_3$) malzemesi en yüksek mukavemet değerine sahiptir. Laboratuvar koşullarında M-S-($ZrO_2+3\text{mol}Y_2O_3$) içeren M-S kompozit refrakter malzemelerin 1000°C ısıl şok sıcaklığında genel olarak, saf MgO malzemedan ve M-S kompozit malzemelerden daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. 1000 °C’de en yüksek mukavemet değerine sahip malzeme olan M-20S-20($ZrO_2+3\text{mol}Y_2O_3$) malzemesi; M-S refrakterler arasında en yüksek mukavemete sahip M-20S ile karşılaştırıldığında ısıl şok direncinde %56 iyileşme sağlanırken; fabrika şartlarında üretilerek ısıl şok sonrasında maksimum mukavemet gösteren M-10S ile karşılaştırıldığında ise 2.6 kat daha yüksek ısıl şok direncine sahip olduğu belirlenmiştir.

M-S-($ZrO_2+3\text{mol}Y_2O_3$) kompozit malzemenin ısıl şok öncesi baskın şekilde taneler-arası oluşan (intergranüler) kırılma ve az miktarda tane-içi (transgranüler) kırılma tipi gözlenirken; ısıl şok sonrasında ise tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir. Taneler-arasından tane-içi kırılmaya doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik ve tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak tespit edilmiştir. M-S-($ZrO_2+3\text{mol}Y_2O_3$) refrakterlerin sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve zirkonun ısıl genleşme katsayılarındaki büyük farklılıktan dolayı katkı malzemeleri etrafında meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda oluşan çatlakların kısa mesafede ilerlemesi, çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların

birbirine bir ağ şeklinde bağlanması, yapıda oluşan özellikle MgO kristal tanelerinin içinde görülen mikroçatlakların $ZrO_2+Y_2O_3$ tanelerinin üzerine geldiğinde durması, dolayısıyla mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerinin artması, ısı şok öncesi ve sonrasında kırılma tipinin tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlaması, katkı ilavesiyle kristal boyutunun artması, ısı şoka maruz kalan M-S- $(ZrO_2+3molY_2O_3)$ kompozisyonlarının mukavemet değerlerindeki azalmanın genel olarak sınırlı seviyede kalmasına yol açmıştır.

M-S- $ZrO_2+Y_2O_3$ kompozit refrakter malzemelerde, M-S malzemelere göre daha az penetrasyon mesafesi belirlenmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-10S-30($ZrO_2+Y_2O_3$) minimum seviyede gerçekleşmiş olup, M-30S malzemesine göre yaklaşık %20 oranında iyileşme sağlanmıştır. M-10S-30($ZrO_2+Y_2O_3$) kompozit malzemelerin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, sızma/penetrasyon sonunda Ca^{+2} ve Zr^{+4} atomları aynı bölgelerde yer almakta ve önemli bir yoğunlaşma etkisi gözlenmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan periklas taneleri arasında yeni fazların ($CaZrO_3$) olduğu bölgelerde bariyer etkisi, refrakterlik ve yüzey gerilimi değerleri gibi etkilerden dolayı sızma gerçekleştirmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur. Ayrıca, EDX analizi sonucunda CaO miktarının azalmasından azalmasından dolayı, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru gidildiğinde penetrasyon değerleri de azalmaktadır.

Korozyon deneyleri yapılan malzemelerin üretimine benzer şekilde aynı tane boyutunda tozların kullanıldığı ve ısı şok direnci en yüksek olan ve M-20S-20 $ZrO_2+Y_2O_3$ kompozit refrakter malzemesi M-20S malzemesine yakın korozyon direnci gösterirken; korozyon direnci en yüksek olan M-10S-30 $ZrO_2+Y_2O_3$ malzemesi, 1000 °C ısı şok sıcaklığında M-30S malzemesi ile yaklaşık aynı mukavemete sahiptir.

MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemelerin mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu değerleri ve kırılma yüzey enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel (M-S) refrakter malzemelerden daha düşüktür ve hersinit miktarının artması ile birlikte azalma eğilimi gözlenmiştir. MgO-spinel-hersinitin ısı

genleşme katsayıları (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) farklılığından kaynaklanan mikroçatlakların birbirine bağlanması; mukavemet, elastik modül ve kırılma tokluğu değerlerinde eğilimi etkilemektedir.

Malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri genel olarak MgO-Spinel-Hersinit refrakter kompozit malzemelerde MgO-spinel refrakter malzemedan daha düşüktür (%5 Spinel içeren M-S kompozit refrakter hariç) ve artan hersinit miktarıyla genel olarak azalmaktadır. Mikroçatlak oluşumuyla tane sınırlarını zayıflarken; mekanik gerilme sonucu oluşan çatlak, zayıf olan tane sınırlarını takip etmekte, bunun sonucunda da taneler-arası kırılma meydana gelmekte ve malzemenin tamamının kırılması için gerekli olan enerji miktarı MgO-spinel-hersinit refrakterlerde yükselmektedir.

MgO-Spinel-Hersinit kompozit refrakter malzemelerde, genel olarak $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ değerleri MgO-spinel refrakterlerden daha yüksektir ve artan hersinit ilavesi ile artış göstermektedir. En yüksek $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ değerleri M-%5S-%20H malzemesinde ulaşılmış olup, MgO'e ilave edilen %20 spinel ilaveli malzeme ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1,5 kata varan artış gözlenmiştir.

MgO-%5spinel-%5Hersinit kompozit malzemenin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde irili ufaklı hersinit (parlak gri) ve spinel (açık gri) tanelerinin homojen dağılım göstermediği, tane sınırlarında ise hersinit fazının mevcut olduğu, spinel ve hersinit ile MgO tanelerinin arasında boşluklar olduğu gözlenmiştir.

Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerin kırık yüzey görüntülerine göre mikroyapıda hem taneler-arası hem de tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir. Genel olarak iri tanelerde tane-içi kırılma, daha küçük tanelerde tane-içi ve taneler-arası kırılma gözlenmiştir. Tanelerin içi ve tanelerin arasında oluşan çatlakların varlığı mekanik özelliklerdeki (mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi) azalma sonucu ile bütünleşmektedir.

M-%5S-%5H malzemesinin 1000 °C'de ısı şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet ve elastik modül değerleri M-S-H malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet değerine sahip olup, M-S malzemelere oldukça yakındır. Hem 500 °C hem de 1000 °C'de M-S-H malzemelerinin saf MgO ve MgO-%5spinel

malzemelere göre daha fazla mukavemet oranına sahip oldukları, M-%5S-%5H malzemesinde (en yüksek mukavemet oranı) yaklaşık %87 olarak belirlenmiştir.

MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve hersinitin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı ($\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{spinel}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Zirkon}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isıl şok sonrası oluşan çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı ısı şok sonrası oluşan çatlakların MgO-spinel-hersinit malzemelerde kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısı şoka maruz kalan refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı belirlenmiştir. M-%5S-%5H kompozit refrakter malzemede ısı şok sonrasında tane-içi kırılma tipinin daha geniş bir alanı kapladığı ve taneler-arası kırılmanın da mevcut olduğu gözlenmiş olup; tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranları ve ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan ve ısı streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanan R'''' parametresi verileri ile ısı gerilim koşulları altında uzun MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemelerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri; saf MgO ve MgO-spinel malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısı şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranı ve R''' , ve R'''' parametreleri, MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

Korozyon testi sonuçları incelendiğinde genel olarak, $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ ebatlarındaki kare prizma ve $10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarındaki kare M-S-H kompozit malzemelerde en yüksek yoğunluk değeri ile, en düşük açık gözenek miktarına, ve en az penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafesine, en düşük yayılma alanı değerine M-%5S-%5H malzemesinde ulaşılmış olup, M-%5S-%5H malzemesinin korozyon direncinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%5S-%5H kompozisyonunda M-%5S malzemesine göre yaklaşık %13 oranında iyileşme sağlanmıştır. Aynı zamanda M-5S-%5H malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir. Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin refrakterlere olan penetrasyon mesafesi değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Gözeneklerin katkı malzemesi ile dolması ve yoğunluğun artmasıyla birlikte gözenek miktarındaki azalma, korozyon direncinin artmasına yol açmıştır, ve gözenek miktarının korozyon direncini etkileyen önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.

M-%5S-%5H refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüleri farklı korozyon bölgeleri için i) klinkere yakın olan 1. bölge, ii) klinker-refrakter arasındaki 2. bölge ve iii) refraktere yakın olan 3. bölge SEM ile incelendiğinde; penetrasyonun başladığı bölgede büyük bir alan işgal eden klinkerin MgO tanelerine nüfuz etmesi daha belirgin olup, klinker-refrakter ara yüzeyinde korozyona uğrayan bölgede refraktere yaklaşıldıkça klinkerin işgal ettiği alan gittikçe küçülmekte olup, MgO tanelerine olan penetrasyon miktarında çok daha belirgin bir şekilde azalma gözlenmiştir. Korozyona uğrayan bölgelerin değişik noktalarından yapılan EDX analizi sonuçlarına göre, etkileşim bölgesinden refrakter bölgesine gidildikçe CaO oranlarında çok belirgin bir şekilde azalma eğilimi gözlenmiştir. Sonuçta, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da önemli derecede azalmaktadır.

MgO-Hersinit (M-H) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülleri, MgO malzemeye göre daha düşük olup; artan hersinit ilavesiyle azalmaktadır. MgO-hersinit kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve hersinitin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{\text{MgO}} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Hersinit}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) hersinit

taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluşturlar, ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikro çatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO-hersinit kompozitler düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahiptir (Şekil 3.31, 3.32).

Malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri genel olarak, artan hersinit miktarı ile artmaktadır. Isıl genleşme katsayıları farklılığından dolayı oluşan mikroçatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olurlar ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederler. Bu nedenlerden dolayı, malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının hersinit içeren kompozit malzemede, saf MgO malzemeye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Isıl şok sıcaklığına bağlı olarak, MgO'in mukavemet değerlerinde önemli ölçüde (~ 4.1) kat azalma gözlenmesine rağmen, MgO-hersinit refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalma MgO'e göre çok daha azdır. Isıl şok testi 1000 °C'de yapılan refrakter malzemeler incelendiğinde; MgO-%5Hersinit, M-%10Hersinit ve M-%20Hersinit içerikli refrakter malzemelerin ısı şok direnci katkısız saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha yüksek ısı şok direnci göstermektedirler. MgO-hersinit kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve hersinitin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı hersinit taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluşturlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. MgO'in ısı şok sıcaklığına bağlı olarak değişen mukavemet değerlerindeki ani azalma; spinel takviye fazının olmamasından kaynaklanmakta olup: çatlak sapması, köprülenmesi, çatlakların bir ağ şeklinde birbirine bağlanamamasından dolayı, ısı şok sonrası MgO malzemede oluşan büyük mikroçatlakların miktarının ve uzunluklarının önemli derecede artması ile açıklanabilmektedir

Demirli-MgO ile MgO-hersinit malzemelerin mukavemet oranı değerleri incelendiğinde; 500 °C'de ısı şok testi yapılan saf demirli-MgO malzemede mukavemet oranı değerleri ~ 50 iken, MgO-hersinit kompozit refrakter malzemede korunan mukavemet oranı değerleri > 80 'dir. 1000 °C'de ısı şok

testi yapılan saf demirli-MgO malzemenin ve MgO-hersinit kompozit malzemenin korunan mukavemet oranı değerleri sırası ile yaklaşık %20 ve >%40 olarak tespit edilmiştir. MgO-%10Hersinit refrakter malzemede muhafaza edilen mukavemet oranı en yüksek (~%50) seviyeye ulaşmıştır.

Yüksek ısı genleşme katsayısı nedeniyle herhangi bir katkı içermeyen MgO, 1000 °C'den ısı şoka maruz bırakıldığında mukavemetinin ~%76'sını kaybederek, mukavemet değerlerinde artan ısı şok sıcaklığı ile ani düşüş göstererek kırılmaya uğramaktadır. Isıl şoka bağlı olarak malzeme içinde oluşan gerilimler herhangi bir engelle karşılaşmadan tane-içi kırılmaya neden olmaktadır.

Herhangi bir katkının kullanılmadığı demirli-MgO refrakter malzemeler genel olarak tane-içi kırılmaya maruz kalmaktadır. Özellikle orta-iri boyutlu kristal tanelerde kırılma tipi baskın olarak tane-içi kırılma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu tip kırılma karakterine bağlı olarak malzeme çatlak başlangıcına karşı göreceli olarak yüksek dirence sahipken, çatlak oluştuktan sonra ilerlemesine karşı direnci düşük olmaktadır.

MgO-%10hersinit malzemelerde ise, kırılma karakteri tane-içi kırılma ve daha çok taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir. MgO'e %10 hersinit ilave edilmesiyle; tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişiklik MgO ile karşılaştırıldığında MgO-%10hersinit kompozit refrakter malzemelerde çok daha yüksek ısı şok direnci verileriyle bütünleşmektedir.

Isıl şok testleri sonuçları, γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı stres/şok parametreleri değerleri ile aşağıda karşılaştırılmıştır: i) çatlağın başlamasına karşı direnci göstermek olan R parametresi verileri, ii) kırılma esnasında çatlağın ilerlemesi için gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmekte olan ve çatlağın ilerlemesine karşı direnci göstermekte olan R''' verileri, iii) malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılan R'''' parametresi verileri ile iv) ısı şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi, ısı şok testleri verilerini genel olarak doğrulamaktadır. MgO-hersinit kompozit refrakter malzemelerin γ_{WOF}/γ_S oranları ve ısı şok stres/şok parametreleri değerleri, saf demirli-MgO malzemeye göre

önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısıl şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranı ve R'' , R''' ve R_{st} parametreleri, demirli-MgO ile MgO-hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

Korozyon test sonuçları incelendiğinde, MgO'e hersinit ilavesi yapılan M-H malzemelerinde klinkerin penetrasyon mesafesi saf MgO malzemesine göre daha düşüktür.

Demirli MgO ve M-%10H malzemelerinde klinker penetrasyonu genel olarak matris fazını oluşturan MgO tanelerinin üçlü bileşim noktalarında, tane sınırlarında ve küçük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmalar gözlenmiştir. Büyük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmaların olmaması, büyük tane boyutu sıvı faz penetrasyonunu ve korozyon prosesini yavaşlattığını göstermektedir. M-%10H malzemesinde hersinit ile MgO taneleri arasındaki boşluklara cürufun dolduğu, hersinit tanelerine gelindiğinde penetrasyonun ilerlemediği gözlenmiştir. EDX analizleri sonucunda da görüleceği gibi korozyona en çok uğrayan bölgeden korozyona uğramayan refrakter bölgeye doğru Ca oranı azalmaktadır. Klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır.

MgO-hersinit-spinel kompozit refrakter malzemeler ise birbirlerine yakın ve katkısız MgO-hersinit (M-H) refrakter malzemelerden daha düşük mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir.

MgO-hersinite spinel ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin (M-%5H-%5S hariç) kırılma tokluğu değerleri katkısız MgO-hersinit malzemedan daha düşüktür. M-%5H-%5S malzemesinin kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerinde M-%5H malzemesinine göre yaklaşık 1.5 kat iyileşme gözlenmiştir.

MgO-Hersinit-Spinel refrakter kompozit malzemelerinin iş enerjisi değerleri, düşük katkı miktarlarında (%5, %10) katkısız MgO-hersinit refrakter malzemedan daha yüksek iken daha yüksek katkı miktarlarında MgO-hersinit malzemedan daha düşüktür ve M-%10H-%5S malzemedan M-%5H refrakter malzemenin iş enerjisi değerine göre ~ 2 kat iyileşme sağlanmıştır.

500 °C hem de 1000 °C ısıl şok sıcaklıklarında M-H-S malzemelerin mekanik değerleri geniş bir aralıkta olup genel olarak saf MgO malzemeden ve MgO-hersinit kompozit refrakter malzemelerden daha düşük veya yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. M-%5H-%5S malzemesinin 1000 °C’de ısıl şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet ve elastik modül değeri M-H-S malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet ve elastik modül değerine sahiptir. MgO-hersinit-spinel kompozit malzemelerin mukavemet oranı değeri incelendiğinde; 500 °C ve 1000 °C’de tüm malzemelerin saf MgO ve MgO-hersinit malzemelere göre daha az mukavemet kaybına sahip oldukları belirlenmiştir, ve en yüksek mukavemet oranı değeri M-%5H-%5S malzemesinde yaklaşık %79 olarak belirlenmiştir. MgO-hersinit-spinel kompozit refrakter malzemeler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO, spinel ve hersinitin ısıl genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı katkı malzemeleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmeleri oluştururlar ve bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Isıl şok sonrası oluşan çatlakların takviye fazının varlığıyla çatlak sapması, köprülenmesi ve çatlakların birbirine bir ağ şeklinde bağlanmasından dolayı ısıl şok sonrası oluşan çatlakların MgO-hersinit-spinel malzemelerde kısa mesafede ilerlemesinden dolayı ısıl şoka maruz kalan bu kompozit refrakter malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın sınırlı seviyede kaldığı gözlenmiştir.

M-%5H-%5S kompozit refrakter malzemede ısıl şok sonrasında tane-içi kırılma tipinin baskın şekilde, daha geniş bir alanı kapladığı ve az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir. Tane-içi kırılmanın göreceli olarak daha büyük alanda gerçekleşmesi, ısıl şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür. MgO-hersinit-spinel kompozit refrakter malzemelerin $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranları ve ısıl şok stres/şok parametreleri değerleri; saf demirli-MgO malzemeye göre önemli ölçüde yüksek olup, elde edilen ısıl şok testi sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_{\text{S}}$ oranı ve R'' , R''' ve R_{st} parametreleri, MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

Korozyon testi sonuçlarına göre genel olarak, farklı oranlarda spinel ilavesi ile üretilen M-H-S kompozit refrakter malzemelerde, M-H malzemelere göre daha fazla penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafesi belirlenmiştir. $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ ebatlarındaki kare prizma ve $10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarındaki kare M-H-S kompozit malzemelerde en yüksek yoğunluk değeri ile, en düşük açık gözenek miktarına, ve en az penetrasyon, derinlik, genişlik mesafesine ve en az yayılma alanına ve dolayısı ile en yüksek korozyon direncine M-%5H-%5S malzemesinde ulaşılmıştır.

M-%5hersinit-%5spinel ilavesi ile üretilen, ve korozyon testi yapılan kompozit refrakter malzemedeki klinker penetrasyonu genel olarak matris fazını oluşturan MgO tanelerinin üçlü bileşim noktalarında, tane sınırlarında ve küçük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmalar gözlenmiştir. Büyük boyutlu MgO tanelerinin içinde aşınmaların olmaması, küçük tane boyutu sıvı faz penetrasyonunu ve korozyon prosesini yavaşlattığını göstermektedir. M-%5H-%5S malzemesinde klinker-refrakter arayüzeyinde hersinit tanelerinin sınırlarında da penetrasyon gerçekleştiği, hersinit ile MgO tanelerinin arasındaki boşluklarda cürufun hapsoldüğü, penetrasyonun ilerlemediği gözlenmiştir. EDX analizleri sonucunda da görüleceği gibi korozyona en çok uğrayan bölgeden korozyona uğramayan refrakter bölgeye doğru Ca oranı azalmaktadır. Klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır.

M-H-ZrSiO₄ refrakter kompozit malzemelerin mukavemet ve elastik modül değerleri genel olarak katkısız MgO-hersinit malzemenin mukavemet ve elastik modül değerlerinden yüksektir. M-%5H-%5Zirkon malzemesinin mukavemet değeri M-%5H malzemesine göre ~2 kat artış gösterirken, elastik modül değeri M-%5H malzemesine göre ~1.5 kat artış göstermiştir. Kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde; farklı oranlarda zirkon ilaveli M-%5H ve M-%10H malzemeleri genel olarak katkısız MgO-Hersinit kompozit malzemesinden daha yüksek kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahip iken M-%20H-Zirkon malzemeleri daha düşük kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir. M-%5H-%5Zirkon malzemesinin kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinde M-%5H malzemesine göre ~2 kat iyileşme sağlanmıştır.

MgO-Hersinit-Zirkon malzemelerinin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri birbirlerine yakın olup, genel katkısız MgO-Hersinit malzemelerden daha düşüktür.

MgO-%10H-%5ZrSiO₄ kompozit malzemenin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde kullanılan bileşenlerin homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Genel olarak; zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan zirkonya tanecikleri genel olarak küçük MgO ve hersinit kristal taneleri arasında homojen bir dağılım gösterirken, büyük MgO ve hersinit tanelerinin çevresinde bulunmadığı görülmektedir, ve orta-iri boyutlu MgO kristal tanelerinin kendi aralarında sinterleşmeye uğradığı, zirkonyanın büyük MgO kristalleri arasında önemli ölçüde yayılmadığı gözlenmektedir. Ayrıca, hersinit taneleri ile MgO taneleri arasında büyük boşlukların olduğu gözlenmiştir.

Fabrika şartlarında MgO-%10H'e %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemeye ait kırık yüzey görüntüsüne göre mikroyapıda tane-içi kırılmanın baskın olarak meydana geldiği görülmektedir.

500 °C ve 1000 °C ısı şok sıcaklıklarında M-H-ZrSiO₄ malzemelerin mekanik değerleri geniş bir aralıkta olup genel olarak saf MgO malzemedan ve MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerden daha düşük veya yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. M-%5H-%5ZrSiO₄ ve M-%10H-%5ZrSiO₄ malzemelerinin 1000 °C'de ısı şok testi yapıldıktan sonra elde edilen mukavemet ve elastik modül değerleri M-H-ZrSiO₄ malzemelerinin arasında en yüksek mukavemet ve elastik modül değerlerine sahip olup, M-H malzemelerinden yüksek ve demirli MgO malzemesine oldukça yakındır. Isıl şok sonrası oluşan çatlakların MgO-hersinit-ZrSiO₄ malzemelerde, saf demirli-MgO malzemedan olduğu gibi aniden ilerlediği ve malzemelerin mukavemet değerlerindeki azalmanın belirgin olduğu gözlenmiştir.

M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemedan ısı şok sonrasında tane-içi kırılma tipinin baskın şekilde geniş bir alanı kapladığı ve bunun yanı sıra az miktarda taneler-arası kırılmanın mevcut olduğu gözlenmiştir. Tane-içi kırılma yanında taneler-arası kırılma tipinin de mevcudiyeti, ısı şok sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimi etkileyen önemli bir faktör olarak düşünülmüştür.

Farklı oranlarda Zirkon içeren MgO-Hersinit kompozit malzemelerin 500 °C’de tüm malzemelerin MgO-hersinit malzemelere göre daha fazla mukavemet kaybına sahip oldukları; 1000 °C’de tüm M-H-ZrSiO₄ malzemelerin ise saf MgO malzemelere yakın oranlarda mukavemet değerlerini muhafaza ettikleri, 1000 °C’de en yüksek mukavemet oranı M-%5H-%5Zirkon malzemesinde %30 olarak belirlenmiştir.

Genel olarak ısı şok testleri sonuçları ısı stres/şok parametreleri değerleri ile karşılaştırıldığında; çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi ısı şok testleri verilerini doğrulamaktadır. R_{st} parametreleri, MgO-hersinit-ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmek için kullanılabilecek güvenilir göstergeler olarak tespit edilmiştir.

MgO’e hersinit ve M-H sistemine ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen malzemelerde; korozyon direncinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi incelendiğinde genel olarak, %5 ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen M-H kompozit refrakter malzemelerde, M-%5H malzemelere göre daha az penetrasyon, derinlik ve genişlik mesafesi belirlenmiş ve penetrasyon seviyesi artan katkı ilavesi ile artmıştır. Klinkerin refrakter malzemeye penetrasyonu M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozisyonunda minimum seviyede gerçekleşmiş olup, örneğin M-%5S malzemesine göre yaklaşık %38.4 oranında iyileşme sağlanmıştır. Aynı zamanda M-5H-%5ZrSiO₄ malzemesi en yüksek yoğunluk ve en düşük gözenek miktarına sahiptir. Genel olarak gözenek miktarı azaldıkça, klinkerin refrakterlere olan penetrasyon mesafesi değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir.

MgO-%5hersinite %5ZrSiO₄ ilavesi ile üretilen, ve korozyon testi yapılan M-%5H-%5ZrSiO₄ kompozit refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde kullanılan bileşenlerin homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Genel olarak; klinkerin penetrasyonu MgO tane sınırlarında gözlenmiştir. Ayrıca, zirkonun ayrışması sonrasında açığa çıkan zirkonya tanecikleri MgO taneleri arasında (tane sınırlarında) dağılım göstermektedir. Demir oranı yüksek olan manyezit kullanıldığı için MgO tanelerinin olduğu bölgelerde Fe₂O₃ dağılımı gözlenmektedir. SiO₂ dağılımları ise MgO tanelerinin olduğu bölgelerde de yer almıştır. Zirkonun; ZrO₂ ve SiO₂ olarak ayrışmasından sonra açığa çıkan SiO₂’in ana faz olan MgO ile reaksiyona girmesi sonucu

forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) fazının oluşmasından dolayı katkı maddeleri ile ana bileşen taneleri arasında bir bağlanma meydana gelmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan yeni fazların (ZrO_2 ve forsterit) olduğu bölgelerde sızma gerçekleştirmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur. Zirkon ilavesi ile meydana gelebilecek yoğunlaşma etkisi ile meydana gelecek bariyer ve oluşan fazların etkisi sonucu, klinkerin refrakter malzemeye sızması/penetrasyonu da zorlaşacaktır. Bunun yanı sıra kompozit malzemelerin mikroyapı görüntüsü incelendiğinde, sızma/penetrasyon sonunda Ca^{+2} ve Zr^{+4} atomları aynı bölgelerde yer almakta ve önemli bir yoğunlaşma etkisi gözlenmektedir. Klinker, refrakter malzemede sinterleme sonrası oluşan periklas taneleri arasında yeni fazların (CaZrO_3) olduğu bölgelerde bariyer etkisi, refrakterlik ve yüzey gerilimi değerleri gibi etkilerden dolayı sızma gerçekleştirmemiş, bu bölgelere geldiğinde durmuştur. EDX analizi sonucunda CaO miktarının azalmasından dolayı, klinker-refrakter arayüzeyinde korozyona uğrayan bölgede klinkerden uzaklaşıp refraktere doğru yaklaşıldığında penetrasyon miktarı da azalmaktadır.

Çizelge 4.1. Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme (FAB)	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
MgO	22.125 MPa	25.858 GPa	1.101 MPa.m ^{1/2}	23.487 J/m ²	37.657 J/m ²	0.17	9.49 mm
M+%5S	14.016 MPa	19.327 GPa	0.934 MPa.m ^{1/2}	22.897 J/m ²	69.818 J/m ²	0.31	9.14 mm
M+%10S	8.722 MPa	10.186 GPa	0.558 MPa.m ^{1/2}	15.526 J/m ²	87.378 J/m ²	0.53	8.36 mm
M+%20S	6.176 MPa	6.346 GPa	0.439 MPa.m ^{1/2}	22.364 J/m ²	95.135 J/m ²	0.72	8.49 mm
M+%30S	6.363 MPa	6.687 GPa	0.438 MPa.m ^{1/2}	14.295 J/m ²	58.691 J/m ²	0.48	8.2 mm
M-%5S-%10Z+Y	10.060 MPa	15.540 GPa	0.694 MPa.m^{1/2}	15.84 J/m²	67.595 J/m²	0.13	6.58 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.72	0.80	0.74	0.69	0.97	0.42	1.39
%10S'ye göre iyileşme	1.15	1.53	1.24	1.02	0.77	0.25	1.27
%20S'ye göre iyileşme	1.63	2.45	1.58	0.71	0.71	0.18	1.29
%30S'ye göre iyileşme	1.58	2.32	1.58	1.11	1.15	0.27	1.25
M-%10S-%5Z+Y	5.107 MPa	9.441 GPa	0.408 MPa.m^{1/2}	6.897 J/m²	67.825 J/m²	0.18	9.84 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.36	0.49	0.44	0.30	0.97	0.58	1.08
%10S'ye göre iyileşme	0.59	0.93	0.73	0.44	0.78	0.34	1.18
%20S'ye göre iyileşme	0.83	1.49	0.93	0.31	0.71	0.25	1.16
%30S'ye göre iyileşme	0.80	1.41	0.93	0.48	1.16	0.38	1.20

Çizelge 4.1. (Devam) Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme (FAB)	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
M-%20S-%5Z+Y	2.496 MPa	2.264 GPa	0.19 MPa.m^{1/2}	6.836 J/m²	63.266 J/m²	0.25	7.01 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.18	0.12	0.20	0.30	0.91	0.81	0.77
%10S'ye göre iyileşme	0.29	0.22	0.34	0.44	0.72	0.47	0.84
%20S'ye göre iyileşme	0.40	0.36	0.43	0.31	0.67	0.35	0.83
%30S'ye göre iyileşme	0.39	0.34	0.43	0.48	1.08	0.52	0.85
M-%20S-%20Z+Y	5.822 MPa	6.033 GPa	0.413 MPa.m^{1/2}	7.984 J/m²	61.827 J/m²	0.10	5.97 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.42	0.31	0.44	0.35	0.89	0.32	0.65
%10S'ye göre iyileşme	0.67	0.59	0.74	0.51	0.71	0.19	0.71
%20S'ye göre iyileşme	0.94	0.95	0.94	0.36	0.65	0.14	0.70
%30S'ye göre iyileşme	0.91	0.90	0.94	0.56	1.05	0.21	0.73

Çizelge 4.2. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme (LAB)	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
MgO	48.507 MPa	35.070 GPa	1.515 MPa.m ^{1/2}	32.808 J/m ²	27.432 J/m ²	0.13	9.49 mm
M+%5S	21.940 MPa	20.419 GPa	0.966 MPa.m ^{1/2}	22.941 J/m ²	63.904 J/m ²	0.30	9.14 mm
M+%10S	14.826 MPa	14.710 GPa	0.65 MPa.m ^{1/2}	14.446 J/m ²	89.22 J/m ²	0.43	8.36 mm
M+%20S	11.396 MPa	8.231 GPa	0.534 MPa.m ^{1/2}	17.393 J/m ²	80.431 J/m ²	0.68	8.49 mm
M+%30S	11.321 MPa	7.882 GPa	0.507 MPa.m ^{1/2}	16.395 J/m ²	67.619 J/m ²	0.62	8.12 mm
M-%30S-%30Z+Y	32.505 MPa	21.444 GPa	1.131 MPa.m^{1/2}	29.912 J/m²	60.553 J/m²	0.02	9.54 mm
%5S'ye göre iyileşme	1.48	1.05	1.17	1.30	0.95	0.07	0.96
%10S'ye göre iyileşme	2.19	1.46	1.74	2.07	0.68	0.05	0.88
%20S'ye göre iyileşme	2.85	2.61	2.12	1.72	0.75	0.03	0.89
%30S'ye göre iyileşme	2.87	2.72	2.23	1.82	0.90	0.03	0.85
M-%10S-%5Z+Y	11.415 MPa	11.430 GPa	0.57 MPa.m^{1/2}	14.272 J/m²	67.374 J/m²	0.50	9.84 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.52	0.56	0.59	0.62	1.05	1.67	0.93
%10S'ye göre iyileşme	0.77	0.78	0.88	0.99	0.76	1.18	0.85
%20S'ye göre iyileşme	1.00	1.39	1.07	0.82	0.84	0.73	0.86
%30S'ye göre iyileşme	1.01	1.45	1.12	0.87	1.00	0.81	0.83

Çizelge 4.2. (Devam) Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-(ZrSiO₄+Y₂O₃) malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme (LAB)	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
M-%30S-%5Z+Y	15.046 MPa	11.549 GPa	0.634 MPa.m^{1/2}	17.548 J/m²	66.699 J/m²	0.53	8.27 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.69	0.57	0.66	0.76	1.04	1.77	1.11
%10S'ye göre iyileşme	1.01	0.79	0.98	1.21	0.75	1.25	1.01
%20S'ye göre iyileşme	1.32	1.40	1.19	1.01	0.83	0.77	1.03
%30S'ye göre iyileşme	1.33	1.47	1.25	1.07	0.99	0.85	0.98
M-%20S-%20Z+Y	17.178 MPa	11.906 GPa	0.648 MPa.m^{1/2}	17.957 J/m²	50.44 J/m²	0.29	5.97 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.78	0.58	0.67	0.78	0.79	0.97	1.53
%10S'ye göre iyileşme	1.16	0.81	1.00	1.24	0.57	0.68	1.40
%20S'ye göre iyileşme	1.51	1.45	1.21	1.03	0.63	0.42	1.42
%30S'ye göre iyileşme	1.52	1.51	1.28	1.10	0.75	0.47	1.36

Çizelge 4.3. Fabrika şartlarında üretilen MgO-Spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme (FAB)	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
MgO	22.125 MPa	25.858 GPa	1.101 MPa.m ^{1/2}	23.487 J/m ²	37.657 J/m ²	0.08	9.49 mm
M+%5S	14.016 MPa	19.327 GPa	0.934 MPa.m ^{1/2}	22.897 J/m ²	64.818 J/m ²	0.20	9.14 mm
M+%10S	8.722 MPa	10.186 GPa	0.558 MPa.m ^{1/2}	15.526 J/m ²	87.378 J/m ²	0.31	8.36 mm
M+%20S	6.176 MPa	6.346 GPa	0.439 MPa.m ^{1/2}	22.364 J/m ²	95.135 J/m ²	0.39	8.49 mm
M+%30S	6.363 MPa	6.687 GPa	0.438 MPa.m ^{1/2}	14.295 J/m ²	58.691 J/m ²	0.48	8.2 mm
M-%5S-%10ZrO2+Y	11.084 MPa	17.295 GPa	1.586 MPa.m^{1/2}	73.475 J/m²	122.409 J/m²	0.28	8.57 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.79	0.89	1.70	3.21	1.89	1.40	1.07
%10S'ye göre iyileşme	1.27	1.70	2.84	4.73	1.40	0.90	0.98
%20S'ye göre iyileşme	1.79	2.73	3.61	3.29	1.29	0.72	0.99
%30S'ye göre iyileşme	1.74	2.59	3.62	5.14	2.09	0.58	0.96
M-%20S-%5ZrO2+Y	3.920 MPa	3.852 GPa	0.158 MPa.m^{1/2}	7.141 J/m²	56.411 J/m²	0.81	7.68 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.28	0.20	0.17	0.31	0.87	4.05	1.19
%10S'ye göre iyileşme	0.45	0.38	0.28	0.46	0.65	2.61	1.09
%20S'ye göre iyileşme	0.63	0.61	0.36	0.32	0.59	2.08	1.11
%30S'ye göre iyileşme	0.62	0.58	0.36	0.50	0.96	1.69	1.07
M-%10S-%30ZrO2+Y	5.635 MPa	7.896 GPa	0.333 MPa.m^{1/2}	5.041 J/m²	42.461 J/m²	0.44	6.57 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.40	0.41	0.36	0.22	0.66	2.20	1.39
%10S'ye göre iyileşme	0.65	0.78	0.60	0.32	0.49	1.42	1.27
%20S'ye göre iyileşme	0.91	1.24	0.76	0.23	0.45	1.13	1.29
%30S'ye göre iyileşme	0.89	1.18	0.76	0.35	0.72	0.92	1.25

Çizelge 4.4. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO-Spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme (LAB)	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
MgO	48.507 MPa	35.070 GPa	1.515 MPa.m ^{1/2}	32.808 J/m ²	27.432 J/m ²	0.13	9.49 mm
M+%5S	21.940 MPa	20.419 GPa	0.966 MPa.m ^{1/2}	22.941 J/m ²	63.904 J/m ²	0.30	9.14 mm
M+%10S	14.826 MPa	14.710 GPa	0.65 MPa.m ^{1/2}	14.446 J/m ²	89.22 J/m ²	0.43	8.36 mm
M+%20S	11.396 MPa	8.231 GPa	0.534 MPa.m ^{1/2}	17.393 J/m ²	80.431 J/m ²	0.68	8.49 mm
M+%30S	11.321 MPa	7.882 GPa	0.507 MPa.m ^{1/2}	16.395 J/m ²	67.619 J/m ²	0.62	8.12 mm
M-%5S-%10ZrO₂+Y	17.955 MPa	15.117 GPa	0.841 MPa.m^{1/2}	23.817 J/m²	73.102 J/m²	0.40	8.57 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.82	0.74	0.87	1.04	1.14	1.33	1.07
%10S'ye göre iyileşme	1.21	1.03	1.29	1.65	0.82	0.94	0.98
%20S'ye göre iyileşme	1.58	1.84	1.57	1.37	0.91	0.58	0.99
%30S'ye göre iyileşme	1.59	1.92	1.66	1.45	1.08	0.65	0.95
M-%5S-%5ZrO₂+Y	16.307 MPa	14.359 GPa	0.859 MPa.m^{1/2}	26.149 J/m²	73.035 J/m²	0.43	8.67 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.74	0.70	0.89	1.14	1.14	1.43	1.05
%10S'ye göre iyileşme	1.10	0.98	1.32	1.81	0.82	1.01	0.96
%20S'ye göre iyileşme	1.43	1.74	1.61	1.50	0.91	0.63	0.98
%30S'ye göre iyileşme	1.44	1.82	1.69	1.59	1.08	0.69	0.94

Çizelge 4.4. (Devam) Laboratuar şartlarında üretilen MgO-Spinel-(ZrO₂+Y₂O₃) malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme (LAB)	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
M-%10S-%10ZrO₂+Y	13.817 MPa	10.661 GPa	0.671 MPa.m^{1/2}	21.353 J/m²	88.686 J/m²	0.77	9.53 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.63	0.52	0.69	0.93	1.39	2.56	0.96
%10S'ye göre iyileşme	0.93	0.72	1.03	1.48	0.99	1.81	0.88
%20S'ye göre iyileşme	1.21	1.30	1.26	1.23	1.10	1.12	0.89
%30S'ye göre iyileşme	1.22	1.35	1.32	1.30	1.31	1.24	0.85
M-%30S-%30ZrO₂+Y	11.206 MPa	7.522 GPa	0.466 MPa.m^{1/2}	14.591 J/m²	57.72 J/m²	0.95	6.95 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.51	0.37	0.48	0.64	0.90	3.16	1.32
%10S'ye göre iyileşme	0.76	0.51	0.72	1.01	0.65	2.23	1.20
%20S'ye göre iyileşme	0.98	0.91	0.87	0.84	0.72	1.39	1.22
%30S'ye göre iyileşme	0.99	0.95	0.92	0.89	0.85	1.53	1.17
M-%10S-%30ZrO₂+Y	11.896 MPa	9.326 GPa	0.519 MPa.m^{1/2}	14.467 J/m²	58.15 J/m²	0.53	6.57 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.54	0.46	0.54	0.63	0.91	1.77	1.39
%10S'ye göre iyileşme	0.80	0.63	0.80	1.00	0.65	1.25	1.27
%20S'ye göre iyileşme	1.04	1.13	0.97	0.83	0.72	0.77	1.29
%30S'ye göre iyileşme	1.05	1.18	1.02	0.88	0.86	0.85	1.24

Çizelge 4.5. MgO-Spinel-Hersinit malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
MgO	39.945 MPa	35.36 GPa	3.532 MPa.m ^{1/2}	214.883 J/m ²	108.269 J/m ²	0.23	12.18 mm
M+%5S	16.967 MPa	16.605 GPa	2.671 MPa.m ^{1/2}	181.458 J/m ²	179.102 J/m ²	0.49	9.42 mm
M+%10S	11.107 MPa	10.981 GPa	1.887 MPa.m ^{1/2}	164.501 J/m ²	198.053 J/m ²	0.82	8.47 mm
M+%20S	7.351 MPa	6.887 GPa	0.981 MPa.m ^{1/2}	70.497 J/m ²	151.943 J/m ²	0.79	11.94 mm
M-%5S-%5H	9.436 MPa	10.375 GPa	1.197 MPa.m^{1/2}	81.109 J/m²	248.443 J/m²	0.87	8.19 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.56	0.62	0.45	0.45	1.39	1.79	1.15
%10S'ye göre iyileşme	0.85	0.94	0.63	0.49	1.25	1.06	1.03
%20S'ye göre iyileşme	1.28	1.51	1.22	1.15	1.64	1.10	1.46
M-%10S-%5H	9.475 MPa	10.038 GPa	1.105 MPa.m^{1/2}	89.762 J/m²	168.514 J/m²	0.83	9.21 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.56	0.60	0.41	0.49	0.94	1.71	1.02
%10S'ye göre iyileşme	0.85	0.91	0.59	0.55	0.85	1.01	0.92
%20S'ye göre iyileşme	1.29	1.46	1.13	1.27	1.11	1.05	1.30

Çizelge 4.6. MgO-Hersinit-Spinel malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
Demirli-MgO	51.059 MPa	37.51 GPa	4.273 MPa.m ^{1/2}	253.584 J/m ²	110.406 J/m ²	0.24	10.3 mm
M+%5H	18.642 MPa	21.035 GPa	1.805 MPa.m ^{1/2}	134.7415 J/m ²	170.609 J/m ²	0.42	8.69 mm
M+%10H	10.758 MPa	12.485 GPa	2.273 MPa.m ^{1/2}	150.128 J/m ²	197.158 J/m ²	0.50	6.82 mm
M+%20H	7.91 MPa	8.921 GPa	1.459 MPa.m ^{1/2}	101.525 J/m ²	203.09 J/m ²	0.47	11.13 mm
M-%5H-%5S	14.498 MPa	14.860 GPa	2.966 MPa.m ^{1/2}	222.075 J/m ²	264.737 J/m ²	0.79	9.24 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.78	0.71	1.64	1.65	1.55	1.89	0.94
%10S'ye göre iyileşme	1.35	1.19	1.30	1.48	1.34	1.58	0.74
%20S'ye göre iyileşme	1.83	1.67	2.03	2.19	1.30	1.68	1.20
M-%10H-%5S	6.966 MPa	7.927 GPa	1.211 MPa.m ^{1/2}	105.834 J/m ²	296.186 J/m ²	0.76	12.08 mm
%5S'ye göre iyileşme	0.37	0.38	0.67	0.79	1.74	1.83	0.72
%10S'ye göre iyileşme	0.65	0.63	0.53	0.70	1.50	1.52	0.56
%20S'ye göre iyileşme	0.88	0.89	0.83	1.04	1.46	1.62	0.92

Çizelge 4.7. MgO-Hersinit-ZrSiO₄ malzemeler içerisindeki en iyi malzemeler

Malzeme	Mukavemet	Elastik Modül	Kırılma Tokluğu	Kırılma Yüzey Enerjisi	İş Enerjisi	1000 °C Isıl Şok Sonrası Mukavemet Oranı	Penetrasyon Mesafesi
Demirli-MgO	51.059 MPa	37.51 GPa	4.273 MPa.m ^{1/2}	253.584 J/m ²	110.406 J/m ²	0.24	10.3 mm
M+%5H	18.642 MPa	21.035 GPa	1.805 MPa.m ^{1/2}	134.7415 J/m ²	170.609 J/m ²	0.42	8.69 mm
M+%10H	10.758 MPa	12.485 GPa	2.273 MPa.m ^{1/2}	150.128 J/m ²	197.158 J/m ²	0.50	6.82 mm
M+%20H	7.91 MPa	8.921 GPa	1.459 MPa.m ^{1/2}	101.525 J/m ²	203.09 J/m ²	0.47	11.13 mm
M-%5H-%5Zirkon	38.152 MPa	28.289 GPa	3.196 MPa.m^{1/2}	268.256 J/m²	160.759 J/m²	0.30	5.35 mm
%5S'ye göre iyileşme	2.05	1.34	1.77	1.99	0.94	0.72	1.62
%10S'ye göre iyileşme	3.55	2.27	1.41	1.79	0.82	0.60	1.27
%20S'ye göre iyileşme	4.82	3.17	2.19	2.64	0.79	0.64	2.08
M-%10H-%5Zirkon	33,342 MPa	26.001 GPa	3.26 MPa.m^{1/2}	218.92 J/m²	172.375 J/m²	0.28	6.51 mm
%5S'ye göre iyileşme	1.79	1.24	1.81	1.62	1.01	0.67	1.33
%10S'ye göre iyileşme	3.10	2.08	1.43	1.46	0.87	0.56	1.05
%20S'ye göre iyileşme	4.22	2.91	2.23	2.16	0.85	0.60	1.71

5. ÖNERİLER

- i) Laboratuvar şartlarında üretilen malzemelerin mekanik özelliklerinin (mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi ve iş enerjisi değerleri) ve 1000 °C ısıl şok sıcaklığı sonrasında sahip olduğu mukavemet değerlerinin, fabrika şartlarında üretilen malzemelerden ~ 1.5-2 kat daha yüksek olduğu sonucuna ulaşıldığı ve; laboratuvar şartlarında sinterleme sıcaklığının 1600 °C, fabrika koşullarında yapılan üretimde ise sinterleme sıcaklığının yaklaşık $\geq 1500^\circ\text{C}$ olduğu göz önüne alındığında; fabrika şartlarında yapılan üretimde daha yüksek sıcaklık (örneğin: $\geq 1600^\circ\text{C}$) değerlerinde sinterleme yapılabileceği önerilmektedir.
- ii) Laboratuvar şartlarında yapılan üretimde, göreceli olarak daha küçük tane boyutunun kullanılması parametresi göz önüne alındığında ise; fabrika şartlarında üretilen M-S refrakterlerin besleme tane boyutu optimizasyonu ile mekanik, ısıl şok ve korozyon direnci daha yüksek malzemeler üretilebilecektir.
- iii) M-S içerikli kompozit refrakter malzemelerin üretiminde, spinel (MgAl_2O_4) yerine, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ilave edilerek, sinterleme sürecinde kendiliğinden-spinel oluşumu ('in-situ reaksiyonu' vasıtasıyla) sağlanarak, ZrSiO_4 , $\text{ZrSiO}_4+\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4 gibi katkı malzemeleri ilavesiyle üretilecek yeni kompozit refrakter malzemelerin mekanik, ısıl ve korozyon davranışlarının değerlendirilmesi önerilmektedir.
- iv) Literatürde CaZrO_3 'ün ısıl genleşme katsayısının ($7 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) spinele benzer olmasıyla birlikte, ZrO_2 içermesi nedeniyle refrakter malzemelerin korozyon direncini artırabilecektir. Bu konu ile ilgili çalışmalar yapılarak optimum kompozisyonlar belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Refractories Handbook, The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- [2] Manyezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi, R.YILDIZ, N.ERDOĞAN Kütahya, 1995.
- [3] L.H. Van Vlack, *Physical Ceramics for Engineers*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Reading, Massachusetts, 1964.
- [4] Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Manyezit Özel İhtisas Komitesi Raporu, 1993.
- [5] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., Eds. E. Burke, B. Chalmers, J.A. Krumhansl, New York, 1976.
- [6] D.R. Wilson, R.M. Evans, I. Wadsworth and J. Cawley, “Properties and applications of sintered magnesia alumina spinels”, *UNITECR '93 CONGRESS*, Sao Paulo, Brazil, 749-760, 1993.
- [7] E. Ryshkewitch and D.W. Richerson, *Oxide Ceramics*, General Ceramics Inc., Haskell, New Jersey, 1985.
- [8] J.H. Chesters, *Refractories: Production and Properties*, The Iron and Steel Institute, London, 1973.
- [9] D.M. Roy, R. Roy and E.F. Osborn, “The system $MgO-Al_2O_3-H_2O$ and the influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria”, *Am. J. of Science*, **251**, 337-361, 1953.
- [10] R. Dal Maschio, B. Fabbri and C. Fiori, “Industrial applications of refractories containing magnesium aluminate spinel”, *Industrial Ceramics*, **8** [3], 121-126, 1988.
- [11] S.C. Cooper and P.T.A. Hodson, “Magnesia-magnesium aluminate spinel as a refractory”, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81**, 121-128, 1982.
- [12] <http://eski.maden.org.tr/resimler/ekler/569.pdf>
- [13] Hans Berns, *Wear* 254, 47-54, 2003.
- [14] Bedri Yıldırım, “Östetik manganlı çeliğin aşınma direnci üzerine karbür yapıcı alaşım elementlerinin etkisi”, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi,

Elazığ, 1999.

- [15] Thomas H. Courtney, *Mechanical Behaviour of Materials*. McGraw-Hill Companies, Inc, Singapore, 2000.
- [16] Pablo M. Botta, Estaban F. Aglietti, José M. Porto López, “Mechanochemical synthesis of hercynite”, *Materials Chemistry and Physics*, **76**, 104-109, 2002.
- [17] T.C.M. Pillay, John D’entremont, John Chipman , “Stability of hercynite at high temperatures”, *Journal of The American Ceramic Society*, **43 [11]**, 583-585, 1960.
- [18] A.S Venkatadri , “Free Energy of Hercynite Formation”, *Transactions ISIJ*, **23**, 539-542, 1983.
- [19] A. McLean, R.G.Ward, *JISI*, **204**, 8, 1966.
- [20] Lui Huillin, “Properties of magnesia-hercynite brick”, *China’s Refractories*, **17 [1]**, 26-28, 2008.
- [21] Anonim, General Properties of Zircon, www.webminerals.com, 2007.
- [22] *Ceramics and Glasses Handbook*, ASM International, 1991.
- [23] Stevens, R., *Zirconia and Zirconia Ceramics*, Magnesium Elektron Ltd., U.K., 2000.
- [24] Hannick, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C.,—Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics, *J. Am. Soc.*, **83 (3)**, 461-87, 2003.
- [25] H.K.F. Harburg, “Experience with magnesium-aluminium-spinel bricks in a 3000 t/d rotary kiln”, *Zement-Kalk-Gips International*, No: 3/4, 446-454, 1993.
- [26] R.M. Evans, “Magnesia-alumina spinel raw materials production and preparation”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72 [4]**, 59-63, 1993.
- [27] D.P.H. Hasselman, “Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49 [12]**, 1033-1037, 1970.
- [28] K. Tokunaga, H. Kozuka, T. Honda and F. Tanemura, “Further improvement in high temperature strength, coating adherence, and corrosion resistance of magnesia-spinel bricks for rotary cement kiln”, *UNITECR '91*, 431-435, 1991.
- [29] A. Sato, I. Tsuchiya, H. Takahashi, T. Ishii, K. Takebayashi and T. Kawakami, “Effect of thermal shock on the structural changes of the basic



- refractories for cement rotary kiln”, *Taikabutsu Overseas*, **8** [1], 37-39, 1986.
- [30] K. Hara, H. Kusunose, I. Kenmochi, K. Tokunaga, “Study for improvement of spinel bricks”, *Taikabutsu Overseas*, **8** [1], 31-32, 1986.
- [31] P. Reijnen, “The Formation of ferrites from the metal oxides”, *Science of Ceramics*, Ed. G.H. Stewart, Published by Academic Press, London and New York, **3**, pp. 245-261, 1967.
- [32] S.F. Hulbert, H.H. Wilson, D.A. Venkatu, “Kinetics of the reaction between MgO and Fe₂O₃ in powder Compacts”, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **69**, 9-13, 1970.
- [33] M. Olbrich, F. Dobrowsky, “Periclase spinel bricks in the cement industry”, *Radex-Rundschau*, No: 2/3, 300-311, 1990.
- [34] J. Mosser, G. Buchebner, K. Dosinger, “New high-quality MgO-Cr₂O₃-Bricks and Cr-free alternatives for the lining of RH/DH-vessels”, *Veitsch-Radex Rundschau*, No: 1, 1-23, 1997.
- [35] S.E. Laurich-McIntyre and R.C. Bradt, “Room temperature strengths of individual tabular alumina and sintered spinel grains (aggregates)”, *UNITECR '93 Congress*, Sao Paulo, Brazil, 1993.
- [36] H.J. Klischat and P. Bartha, “Further development of magnesia spinel bricks with their own specific properties for lining the transition and sintering zones of rotary cement kilns”, *World Cement*, 52-58, September, 1992.
- [37] P. Bartha, “Magnesia spinel bricks - properties, production and use”. *Proc. Int. Symp. Refractories*, Refractory Raw Materials and High Performance Refractory Products, eds. X. Zhong et al., Pergamon, Hangzhou, 661-674, 1989.
- [38] J.A. Reyes Sanchez and O.D. Toledo, “New developments of magnesite-chrome brick and magnesite-spinel for cement rotary kilns higher thermal shock resistance and higher coating adherence”, *UNITECR 89*, 968-979, 1989.
- [39] G.R. Eusner and D.H. Hubble, “Technology of spinel-bonded periclase brick”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** [6], 292-296, 1960.

- [40] B. Moore, M. Frith and D. Evans, "Developments in basic refractories for cement kilns", *World Cement*, 5-12, 1991.
- [41] T.J. Carbone, "Characterization and refractory properties of magnesium aluminate spinel raw materials", *Interceram Spec. Issue*, pp. 91-94 (1985).
- [42] M. Kuennecke, K. Wieland and M. Faizullah, "The correlation between burning zone linings and operation of cement rotary kilns - Part 2", *World Cement*, 247-253, 1986.
- [43] V. Gabis and L. Graba, "Microstructure of reaction-sintered spinel/corundum refractories prepared from various alumina-magnesia mixtures", *Euro Ceramics*, 2593-2598, 1991.
- [44] W. Lee, "Microscopy of refractory bricks", *Ceramic Technology Int.*, 113-122, 1992.
- [45] K. Goto and W.E. Lee, "The 'Direct Bond' in magnesia chromite and magnesia spinel refractories", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [7], 1753-1760, 1995.
- [46] H. Walter and G. Weibel, "Lining recommendation for high thermally stressed lime recovery kilns", *World Cement*, 34-38, 1992.
- [47] Aksel, C., "Thermal Shock Behaviour and Mechanical Properties of Magnesia-Spinel Composites", Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Leeds Üniversitesi, Leeds, İngiltere, 1998.
- [48] A. Sesver, Y. Yalçinkaya, N. Özdemir, Çimento Döner Fırınları Üst Geçiş Bölgesi İçin Alkali Ortamına Uygun Spinel Tuğlalar, 230-233, 2001.
- [49] R.M. Evans, "Magnesia-alumina spinel raw materials production and preparation", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** [4], 59-63, 1993.
- [50] "Steetley Magnesia Products Limited", Steetley Co., January, 1993.
- [51] G.E. Gonsalves, A.K. Duarte and P.O.R.C. Brant, "Magnesia-spinel brick for cement rotary kilns", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** [2], pp. 49-54, 1993.
- [52] P. Bartha, "Using magnesia-spinel bricks to prevent the formation of rings in rotary cement kilns", *World Cement*, 98-100, 1990.
- [53] M.K. Jain and T. Richter, "Magnesia-alumina spinel refractories based on residue from a plasma dross recovery process", *UNITECR '93 CONGRESS*, Sao Paulo, Brazil, 1039-1040, 1993.
- [54] *Modern Refractory Practice*, Harbison-Walker Refractories Company,

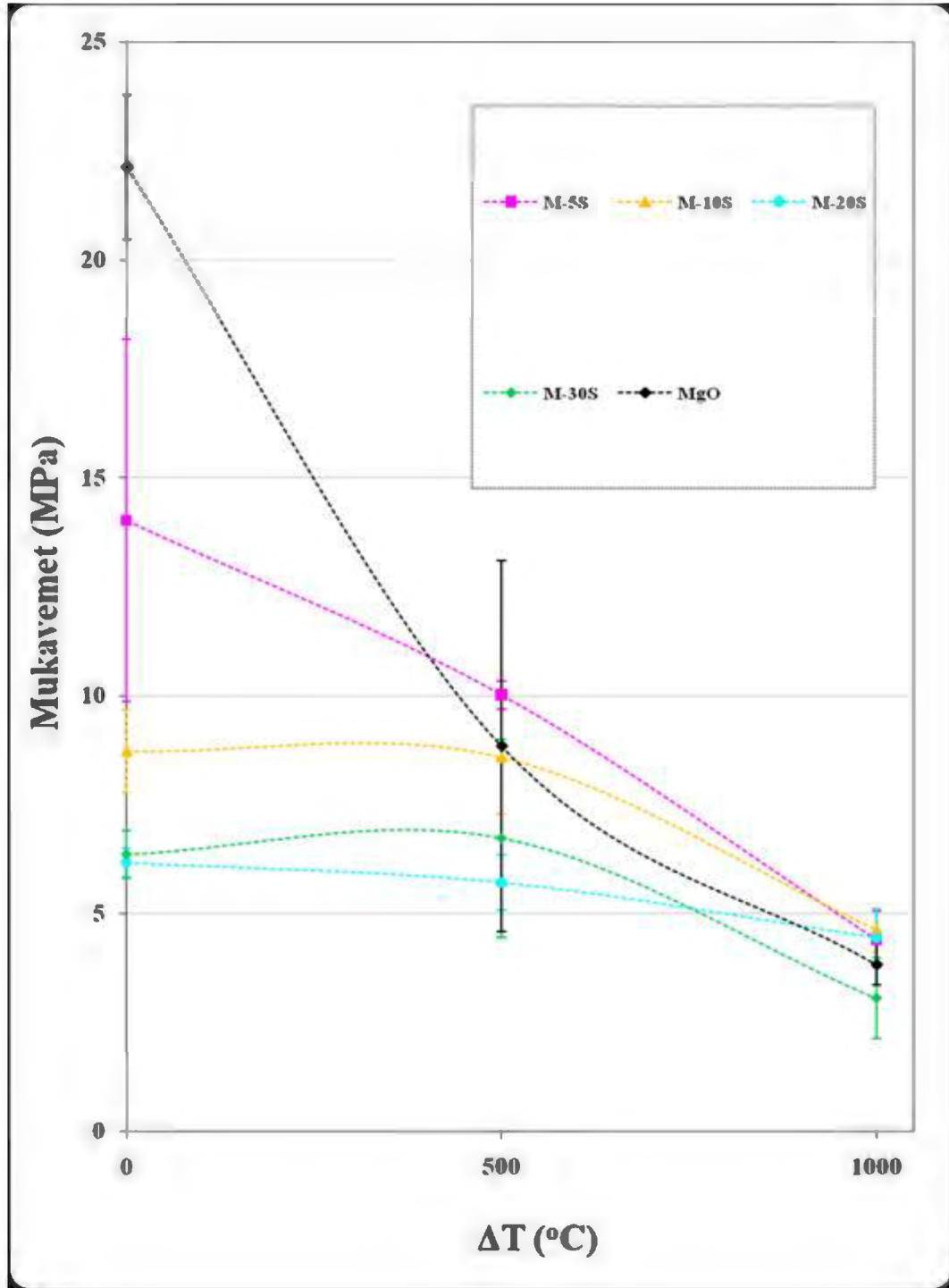
Pittsburgh, Pennsylvania, 1961.

- [55] J. Benbow, “Cement kiln refractories-down to basics”, *Industrial Minerals*, 37-45, 1990.
- [56] C.L. Macey, “Evaluation of magnesite-spinel refractories for mineral processing kilns”, *Industrial Heating*, 28-29, April, 1992.
- [57] M. Olbrich, “Fully automated thermal shock test method for testing fired refractory brick”, *Radex-Rundschau*, No: 2/3, 268-274, 1990.
- [58] E.J. Hobrecht, H.G. Daldrup, P. Bartha, “Development in basic bricks”, *Cements, Betons, Platres, Chaux*, No: 773, 219-225, 1988.
- [59] Refratechnik GmbH Report, FO-034, 1-21, 1994.
- [60] H. Barthel, E.Kaltner, “The basic lining of cement rotary kilns to conform to changed requirements”, *Proc. 2nd Int. Conf. on Refractories (Tokyo)*, **2**, 623-639, 1987.
- [61] H.W. Chandler, “Thermal stress in ceramics”, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **80** [6], 191-195, 1981.
- [62] T.A. Geisler, “Finite element analysis of thermal stresses in cement kiln brick”, *UNITECR '89*, 1317-1327, 1989.
- [63] Shulong Ma, Yong Li, Jialin Sun , Yue Li, Wenbin Xia *Advanced Materials Research*, Preparation and Properties of MgO-MgAl₂O₄-FeAl₂O₄ Bricks in Cement Kiln, **250** [25], 554-560, 2011.
- [64] Standard Test Methods for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. In Annual Book of ASTM Standards, Designation: C1161-90, 15.01, 327–333, 1991.
- [65] Standard Test Methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. In Annual Book of ASTM Standards, Designation: D790M-86, 08.01, 290–298, 1988.
- [66] Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials. In Annual Book of ASTM Standards, Designation: E399-90, 03.01, 485–515, 1991.
- [67] Standard Test Methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials, Annual Book of ASTM Standards, Designation: D5045-91, 08.03, 728–736, 1991.

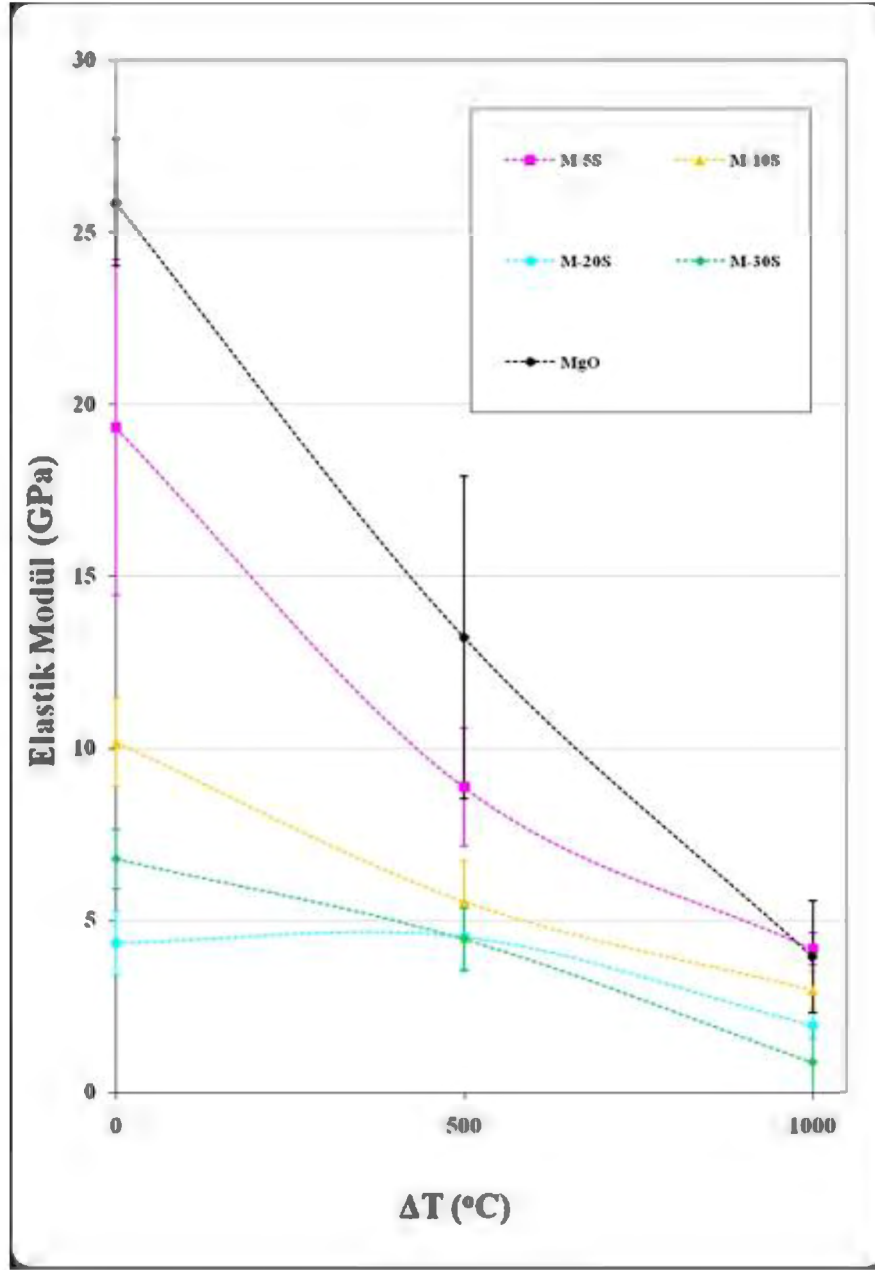
- [68] Brown, W. F. and Srawley, J. E., Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials, ASTM Special Technical Publication, No: 410, 1967.
- [69] Davidge, R. W. and Tappin, G., The effective surface energy of brittle materials. *J. Mater. Sci.*, 3, 165–173, 1967.
- [70] Coppola, J. A., Hasselman, D. P. H. and Bradt, R. C., On the measurement of the work-of-fracture of refractories. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 17, 578, 1972.
- [71] British Standard Testing of Engineering Ceramics, BS 7134 Section 1.2, 1989.
- [72] Hasselman, D.P.H., “Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49** [12], 1033-1037, 1970.
- [73] Burnet S.J., Properties of Refractory Materials, Engineering Division, Atomic Energy Research Establishment, 1969.
- [74] Shackelford James F., Alexander William, CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition, 2000.
- [75] Gladysz G.M., Chawla K.K., ‘Coefficients of Thermal Expansion of Some Laminated Ceramic Composites’, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32**, 173-178, 2001.
- [76] Barsoum, Michel W., Fundamentals of Ceramics, Chapter 11, 401, 1997.
- [77] Hayashi Hideko, Saitou Tetsuya, Maruyama Naotaka, Inaba Hideaki, Kawamura Katsuyuki, Mori Masashi, ‘Thermal Expansion Coefficient of Yttria Stabilized Zirconia for Various Yttria Contents’, *Solid State Ionics*, **176**, 613-619, 2005.
- [78] M.I. Mendelson, “Average grain size in polycrystalline ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 443-446, 1969.
- [79] TS 4401 “Refrakter Tuğlaların Suda Soğutma Metodu ile Isıl Şoka Dayanımının Tayini”, Ankara, 1985.
- [80] Lutz Ekkehard H., Swain Michael V., Claussen Nils, “Thermal Shock Behavior of Duplex Ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 74 [1], 19-24, 1991.

- [81] McCauley, R.A., Corrosion Test Procedures. *Corrosion of Ceramics*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA109-127, 1995.
- [82] Chesters, J.H., Testing *Refractories: Production and Properties*, The Iron and Steel Institute, London, 1-65, 1973.
- [83] Putnis, A., *Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [84] Samadi, H., Coyle, T.W., *Alternative Thermal Barrier Coatings for Diesel Engines*, http://individual.utoronto.ca/hamedsamadi/Alternative_Thermal_Barrier_Coatings_for_Diesel_Engines.pdf
- [85] Aksel, C., Riley, F. L. and Konieczny, F., The Corrosion Resistance of Alumina-Mullite-Zircon Refractories in Molten Glass, *Key Eng. Mater.*, **264-268**, 1803-1806, 2004.
- [86] S. Stolen, T. Grande, *Chemical Thermodynamics of Materials –Macroscopic and. Microscopic Aspects*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2004.
- [87] V. S. Stubican and S. P. Ray, “Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 -CaO,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [11–12], 535, 1977.

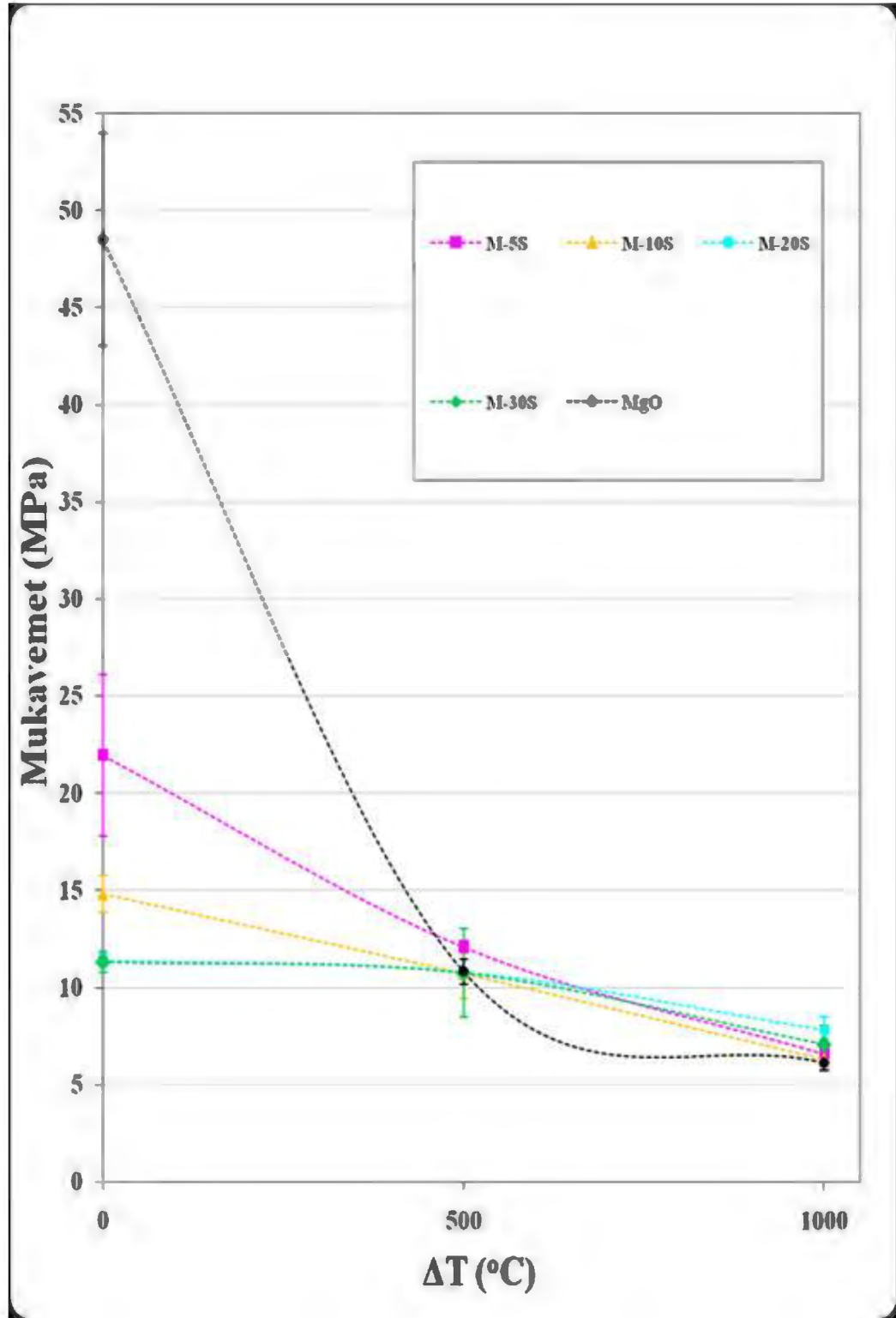
Ek-1. Fabrika şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısıl şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri



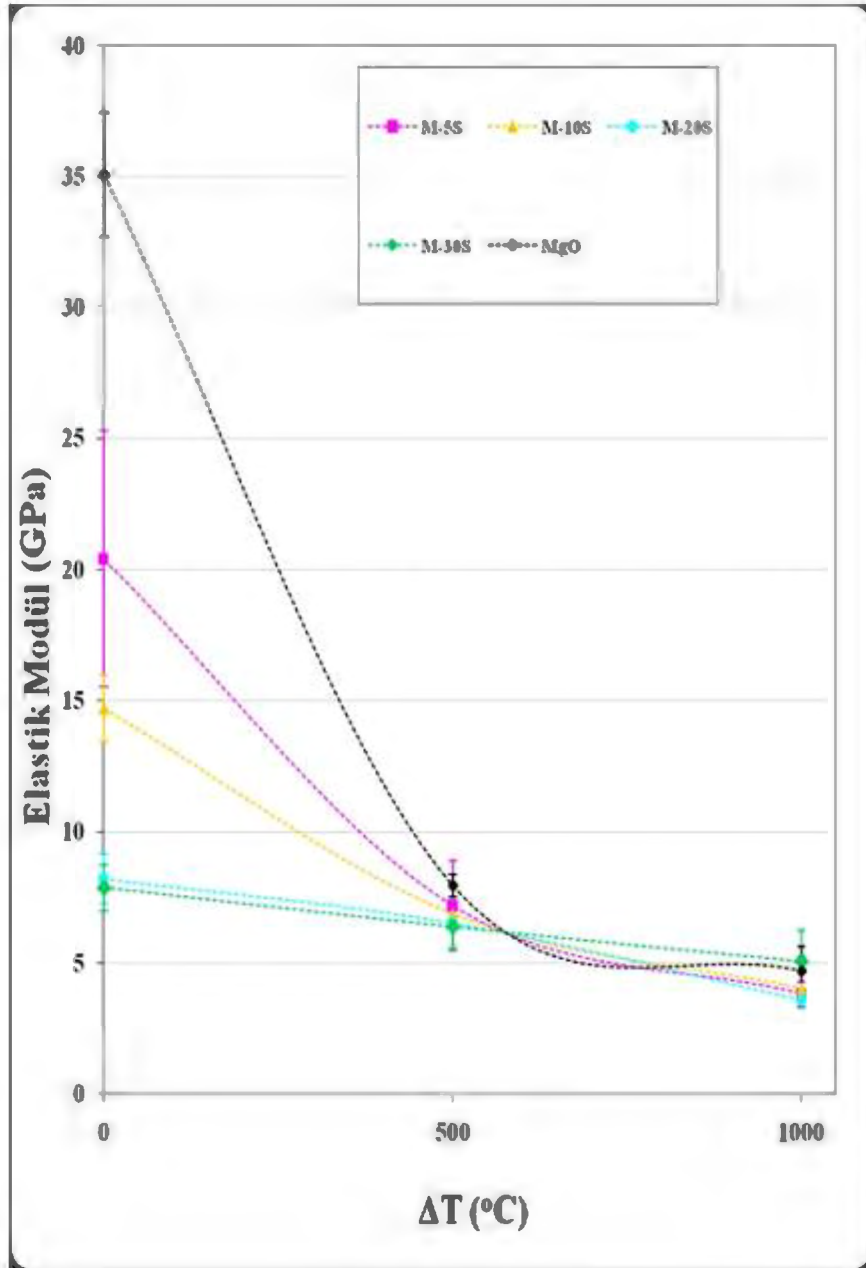
Ek-2. Fabrika şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozitlerin ısı şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri



Ek-3. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozit refrakter malzemelerin ısı şok sıcaklığına bağlı mukavemet değerleri



Ek-4. Laboratuvar şartlarında üretilen MgO ve farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozitlerin ısıl şok sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri



Ek-5 MALİYET ANALİZİ

1 \$ = 1.8057 TL; 1 € = 2.3205 TL (15/05/2012 tarihli T.C. Merkez Bankası Kuru)

Malzemeler	MgO			Spinel			Zirkon			ZrO ₂			Y ₂ O ₃			Demirli-MgO			Hersinit			Toplam TL
	Kg	Birim Fiyatı \$/ton	Toplam TL	Kg	Birim Fiyatı \$/ton	Toplam TL	Kg	Birim Fiyatı €/ton	Toplam TL	Kg	Birim Fiyatı €/ton	Toplam TL	Kg	Birim Fiyatı €/ton	Toplam TL	Kg	Birim Fiyatı \$/ton	Toplam TL	Kg	Birim Fiyatı \$/ton	Toplam TL	
MgO	1000	900	1625,13	0	1100	0,00	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	0	855	0,00	0	1050	0,00	1625,13
M-%5S	950	900	1543,87	50	1100	99,31	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	0	855	0,00	0	1050	0,00	1643,19
M-%10S	900	900	1462,62	100	1100	198,63	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	0	855	0,00	0	1050	0,00	1661,24
M-%20S	800	900	1300,10	200	1100	397,25	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	0	855	0,00	0	1050	0,00	1697,36
M-%5S- %10Zirkon+Y ₂ O ₃	846,6	900	1375,84	50	1100	99,31	100	1000	232,05	0	50000	0,00	3,4	20000	157,79	0	855	0,00	0	1050	0,00	1864,99
M-%10S- %5Zirkon+Y ₂ O ₃	848,3	900	1378,60	100	1100	198,63	50	1000	116,03	0	50000	0,00	1,7	20000	78,90	0	855	0,00	0	1050	0,00	1772,15
M-%20S- %5Zirkon+Y ₂ O ₃	748,3	900	1216,08	200	1100	397,25	50	1000	116,03	0	50000	0,00	1,7	20000	78,90	0	855	0,00	0	1050	0,00	1808,26
M-%20S- %20Zirkon+Y ₂ O ₃	593,1	900	963,86	200	1100	397,25	200	1000	464,10	0	50000	0,00	6,9	20000	320,23	0	855	0,00	0	1050	0,00	2145,45
M-%5S- %10ZrO ₂ +Y ₂ O ₃	844,9	900	1373,07	50	1100	99,31	0	1000	0,00	100	50000	11602,50	5,1	20000	236,59	0	855	0,00	0	1050	0,00	13311,58
M-%20S- %5ZrO ₂ +Y ₂ O ₃	747,7	900	1215,11	200	1100	397,25	0	1000	0,00	50	50000	5801,25	2,6	20000	120,67	0	855	0,00	0	1050	0,00	7534,28
M-%10S- %30ZrO ₂ +Y ₂ O ₃	584,7	900	950,21	100	1100	198,63	0	1000	0,00	300	50000	34807,50	15,3	20000	710,07	0	855	0,00	0	1050	0,00	36666,41
M-%5S-%5H	900	900	1462,62	50	1100	99,31	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	0	855	0,00	50	1050	94,80	1656,73
Demirli MgO	0	900	0,00	0	1100	0,00	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	1000	855	1543,87	0	1050	0,00	1543,87
D.M-%5H	0	900	0,00	0	1100	0,00	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	950	855	1466,68	50	1050	94,80	1561,48
D.M-%10H	0	900	0,00	0	1100	0,00	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	900	855	1389,49	100	1050	189,60	1579,08
D.M-%20H	0	900	0,00	0	1100	0,00	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	800	855	1235,10	200	1050	379,20	1614,30
D.M-%5H-%5S	0	900	0,00	50	1100	99,31	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	900	855	1389,49	50	1050	94,80	1583,60
D.M-%10H-%5S	0	900	0,00	50	1100	99,31	0	1000	0,00	0	50000	0,00	0	20000	0,00	850	855	1312,29	100	1050	189,60	1601,20
D.M-%5H- %5Zirkon	0	900	0,00	0	1100	0,00	50	1000	116,03	0	50000	0,00	0	20000	0,00	900	855	1389,49	50	1050	94,80	1600,31
D.M-%10H- %5Zirkon	0	900	0,00	0	1100	0,00	50	1000	116,03	0	50000	0,00	0	20000	0,00	850	855	1312,29	100	1050	189,60	1617,92