

**YERLİ HAMMADDE KULLANIMI ile
ÇİMENTO DÖNER FIRINLARI İÇİN
MANYEZİT-SPİNEL REFRAKTER
GELİŞTİRİLMESİ**

Aslı ÇAKIR
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mayıs -2014

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aslı ÇAKIR'ın “**Yerli Hammadde Kullanımı ile Çimento Döner Fırınları için Manyezit-Spinel Refrakter Geliştirilmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Ana Bilim Dalındaki, Doktora Tezi 14.04.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktor Tezi

YERLİ HAMMADDE KULLANIMI ile ÇİMENTO DÖNER FIRINLARI İÇİN MANYEZİT-SPİNEL REFRAKTER GELİŞTİRİLMESİ

Ashı ÇAKIR

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

2014, 156 sayfa

Bu çalışmada ilk olarak yurt dışından temin edilen sinter spinel yerine yerli hammadde kullanılarak sinter spinel üretilmiştir. Üretilen spinelin yoğunluk ve açık porozite ölçümleri gerçekleştirilmiş, mineralojik ve faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD), mikroyapı incelemesi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. İkinci olarak da çimento döner fırınlarının sinter bölgesinde kullanılan ve yurt dışından temin edilen refrakterlere alternatif refrakter tuğla, üretilen sinter spinel ve tamamıyla yerli hammaddeler kullanılarak üretilmiştir. Üretilen refrakterlere su emme, yoğunluk, gözenek miktarı, soğukta basma mukavemeti, ısıl genleşme, üç nokta eğme testleri uygulanmış ve korozyon davranışları incelenmiş ve bu özellikleri etkileyen parametreler araştırılmıştır. Refrakter numunelerin SEM incelemeleri yapılmıştır. Mukavemet, elastik modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi, iş enerjisi değerleri ölçülmüş ve ısıl stres/şok parametreleri R , R'' , R''' , R_{st}) ile γ_{WOF}/γ oranları hesaplanmıştır. Tamamen yerli hammaddeler kullanılarak çimento döner fırınlarının sinter bölgesi için uygun MgO-MgAl₂O₄ refrakter üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum aluminat spinel, refrakter, manyezit-spinel tuğla, çimento döner fırınları.

ABSTRACT

PhD Dissertation

DEVELOPMENT of MAGNESIA-SPINEL REFRACTORIES for ROTARY CEMENT KILNS by USING LOCAL RAW MATERIALS

Ashı ÇAKIR

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

2014, 156 pages

In this study, at first sinter spinel was produced using local raw materials instead of imported sinter spinel. The density and open porosities of the produced spinels were measured. Mineralogical and phase analysis of the spinels were conducted with X-ray diffractometer (XRD) whereas microstructure of these spinels were examined with scanning electron microscopy (SEM). Secondly, sinter spinel that was produced in this study and local raw materials were used for the production of refractory bricks as an alternative to imported refractories used in the sinter zone of cement rotary kilns. Water absorption, density, porosity, cold bending strength, thermal expansion, three-point bending tests were applied to produced refractories and their corrosion behavior were examined. Parameters that affect these characteristics were investigated. SEM investigations of refractory samples were also conducted. Bending strength, elastic modulus, fracture toughness, fracture surface energy, work energy values were measured, and thermal stress/shock parameters (R and R''' , R'''' , R_{st}) and γ_{wof}/γ ratio were calculated. Finally, it was shown that, $MgO-MgAl_2O_4$ refractory can be produced suitable for sinter zone of cement rotary kiln by using local raw materials.

Keywords: Magnesium aluminate spinel, refractories, magnesia-spinel refractories, cement rotary kiln

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda hiçbir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen Prof. Dr. Servet TURAN'a çok teşekkür ederim. Tez izlemelerimde bana önerilerini esirgemeyen Prof. Dr. Ferhat KARA ve Doç. Dr. Hakan DAL'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu projeyi Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Endüstriyel Doktora Projesi kapsamında maddi olarak destekleyen KÜMAŞ A.Ş. Yönetimine ve Sayın Dr. Beyhan ÖZDEMİR ve Sayın Nuri SARIOĞLU'na teşekkür ederim.

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan ve bu çalışmada emeği geçen büyüklerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yardımları ve dostluğu için Ahu ÇELEBİ, Yard. Doç. Dr. Selvin YEŞİLAY KAYA, Yard. Doç. Dr. Özgür CENGİZ, Yard. Doç. Dr. Suna ÇETİN Yard. Doç. Dr. Elif EREN, Emel OYTAÇ, Pervin GENÇOĞLU, Araş. Gör. Özlem BAHADIR ve Elif ÇARTIL'a teşekkür ederim.

Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem Kadriye ÇAKIR, babam İbrahim ÇAKIR ve kardeşim Alper ÇAKIR'a çok teşekkür ederim.

Aslı ÇAKIR

Mayıs - 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. MAGNEZYA-MAGNEZYUM ALUMİNAT SPİNEL REFRAKTERLER	3
2.1. Çimento Döner Fırınları	3
2.1.1. Refrakter örgü hasarları.....	7
2.1.1.1. Kimyasal aşınmalar	8
2.1.1.2. Isısal aşınmalar	9
2.1.1.3. Mekanik aşınmalar	10
2.2. Magnezyum Alüminat ($MgAl_2O_4$) Spinel	11
2.2.1. $MgAl_2O_4$ spinelin kristal yapısı	11
2.2.2. $MgO-Al_2O_3$ faz diyagramı	12
2.2.3. $MgAl_2O_4$ üretim yöntemi	13
2.2.4. $MgAl_2O_4$ ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar	15
2.3. $MgO-MgAl_2O_4$ Refrakterler.....	23
2.4. $MgO- MgAl_2O_4$ Refrakterler Üzerine Literatürde Yapılan Çalışmalar	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1. Kullanılan Hammaddeler	34
3.2. Üretim Süreci	34
3.3. Uygulanan Testler ve Analizler	36
3.3.1. Su emme, porozite ve yoğunluk	37
3.3.2. Soğukta basma mukavemeti testi	38
3.3.3. Isıl şok testi	39

3.3.4. Mukavemet	39
3.3.5. Elastik modül	40
3.3.6. Kırılma tokluğu	40
3.3.7. Kırılma yüzey enerjisi	41
3.3.8. İş enerjisi	42
3.3.9. γ_{wof} / γ Oranları	43
3.3.10. R Parametresi ve hesaplanması	44
3.3.11. R'' Parametresi ve hesaplanması	44
3.3.12. R''' parametresi ve hesaplanması.....	45
3.3.13. Rst Parametresi ve hesaplanması	45
3.3.14. Korozyon testi	46
3.4. Uygulanan Karakterizasyon Teknikleri	47
3.4.1. X-ışınları difraktometresi analizi	47
3.4.1.1. MgAl ₂ O ₄ oluşum miktarını belirleme	47
3.4.1.2. Latis parametresi hesabı.....	47
3.4.2. X-ışınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz	48
3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	48
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	50
4.1. Magnezyum Alüminat Spinel Sentezi.....	50
4.1.1. Hammaddelerin karakterizasyonu.....	50
4.1.2. Magnezyum alüminat spinel sentezine kalsinasyon sıcaklığının etkisi	56
4.1.3. Magnezyum alüminat spinel sentezine sinterleme sıcaklığının etkisi	69
4.1.4. Magnezyum alüminat spinel sentezine sinterleme süresinin etkisi.....	77
4.1.5. Magnezyum alüminat spinel sentezine ilavelerin etkisi.....	80
4.1.6. Endüstriyel ortamda magnezyum alüminat spinel sentezi	84
4.1.6.1. Sinter ve kalsine magnezya kullanımıyla fiziksel ve mikroyapı özelliklerinin değişimi	84
4.1.6.2. %5 fume Magnezya kullanımıyla fiziksel ve mikroyapı özelliklerinin değişimi	89

4.2. Refrakter Üretim Çalışmaları	98
4.2.1 Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin kimyasal analiz sonuçları	98
4.2.2. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçları	98
4.2.3. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mekanik test sonuçları	100
4.2.3.1. Üç nokta eğme mukavemeti.....	100
4.2.3.2. Elastik modül	100
4.2.3.3. Kırılma tokluğu	102
4.2.3.4. Kırılma yüzey enerjisi	102
4.2.3.5. İş enerjisi	102
4.2.4. $\gamma_{\text{wof}}/\gamma_s$ ve Isıl Stres/Şok Parametreleri	104
4.2.4.1. R parametresi	105
4.2.4.2. R''' parametresi	105
4.2.4.3. R'''' parametresi	106
4.2.4.4. R _{st} parametresi.....	107
4.2.5. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mikroyapı incelemeleri	108
4.3. Üretilen Malzemelerin Korozyon Testi	120
5. GENEL SONUÇLAR	139
KAYNAKLAR	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Döner çimento fırınının maruz kaldığı etkilerin resimli gösterimi.....	7
2.2. $MgAl_2O_4$ kristal yapısı.....	12
2.3. $MgO- Al_2O_3$ ikili faz diyagramı	13
4.1. SM'nin XRD paterni.....	52
4.2. KM'nin XRD paterni.....	52
4.3. FT1'in XRD paterni.....	53
4.4. FT2'nin XRD paterni.....	53
4.5. FT1'e ait TG-DTA analizi.....	55
4.6. FT2'ye ait TG-DTA analizi.....	55
4.7. SF1 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri.....	57
4.8. SF2 kodlu spinel reçetesinin (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300 ve (e) 1400°C'de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri	57
4.9. KF1 kodlu spinel reçetesinin (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300 ve (e) 1400°C'de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri	58
4.10. KF2 kodlu spinel reçetesinin (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300 ve (e) 1400°C'de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri	58
4.11. Oluşan spinel faz miktarlarının kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi.....	61
4.12. SF1 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri.....	62
4.13. SF2 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri.....	62
4.14. KF1 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri.....	63
4.15. KF2 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri.....	63

4.16. Kalsinasyon sıcaklığının sinterlemeden sonra oluşan spinel miktarlarına etkisi.....	66
4.17. Sinterlemeden sonra kalsinasyon sıcaklığına göre spinellerin yoğunluk değerleri değişimi	68
4.18. Sinterlemeden sonra kalsinasyon sıcaklığına göre spinellerin porozite değerleri değişimi	68
4.19. Sinterleme sıcaklığına göre spinellerin yoğunluk değişimleri.....	71
4.20. Sinterleme sıcaklığına göre spinellerin porozite değişimleri.....	72
4.21. 1550°C’de sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2	73
4.22. 1600°C’de sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2	74
4.23. 1650°C’de sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2	74
4.24. 1700°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2	75
4.25. Sinterleme sıcaklığına göre spinel faz miktarı değişimi.....	77
4.26. Sinterleme sıcaklığında bekleme süresine göre yoğunluk değerlerinin değişimi	79
4.27. Sinterleme sıcaklığında bekleme süresine göre porozite değerlerinin değişimi.....	80
4.28. (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2 kodlu numunelerin XRD paternleri	85
4.29. 250 büyütmede SF21515 spinelin (a), KF21515 spinelin (b) parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü	87
4.30. 1000 büyütmede SF21515 spinelin (a), KF21515 spinelin (b) parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü	88
4.31. (a) SF1FU1515, (b) SF2FU1515, (c) KF1FU1515 ve (d) KF2FU1515 kodlu numunelerin XRD paternleri	92
4.32. .500 büyütmede SF2FU1515 spinelin (a) ve KF2FU1515 spinelin (b) parlatılmış yüzey görüntüsü geri yansıyan elektron görüntüsü	93
4.33. 1000 büyütmede SF2FU1515 spinelin (a) ve KF2FU1515 (b) spinelin parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü	94

4.34. 500 büyütmede SF2FU1315 spinelin (a) ve KF1FU1315 spinelin (b) parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü	95
4.35. 1000 büyütmede SF2FU1315 spinelin (a) ve KF1FU1315 spinelin parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü	96
4.36. Sinter spinel'in a)250 ve b) 500 büyütmede geri yansıyan elektron görüntüsü	97
4.37. DMYF kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X	109
4.38. DMYF kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan EDX analiz.....	110
4.39. DMYS kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X	111
4.40. DMYS kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan EDX analizi.....	112
4.41. SMYK kodlu refrakterin yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X.....	113
4.42. SMYK kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan genel EDX analizi.....	114
4.43. FMYK kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X	116
4.44. FMYK kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan genel EDX analizi.....	117
4.45. FMYK0-3 kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X	118
4.46. FMYK0-3 kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan genel EDX analizi	119
4.47. Alkali testi yapılan tuğlaların kesit görünüşleri	121
4.48. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsü	122
4.49. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin parlatılmış yüzeyinin mikroyapısı	123
4.50. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin mikroyapısı a) 150X, ve b)1000X	125
4.51. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi (a) kırık yüzeyinin mikroyapısı (b) 1 nolu bölgesinin EDX analizi (c) 2 nolu bölgesinin EDX analizi.....	127
4.52. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesine yapılan elementel Mg (a), Ca (b), Al (c) ve Si (d) haritaları	127
4.53. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsü	128

4.54. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi parlatılmış yüzey görüntüsü.....	129
4.55. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin mikroyapısı a) 150X ve b)1000X.....	130
4.56. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin (a) mikroyapısı 100X, (b) 1 nolu bölgesinin EDX analizi	131
4.57. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesine yapılan elementel Mg (a), Ca (b), Al (c) ve Si (d) haritaları	132
4.58. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsü	133
4.59. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi parlatılmış yüzeyinin mikroyapısı	134
4.60. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi Parlatılmış yüzey görüntüsü	135
4.61. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin mikroyapısı a) 150X ve b)1000X	136
4.62. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refraktere yakın bölgesi (a) kırık yüzeyinin mikroyapısı, (b) 1 nolu bölgesinin EDX analizi ve (c) 2 nolu bölgesinin EDX analizi.....	137
4.63. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesine yapılan elementel Mg (a), Ca (b), Al (c) ve Si (d) haritaları	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Çimento döner fırının farklı bölgelerinde kullanılan MgO-MgAl ₂ O ₄ -spinel refrakterlerin özellikleri	6
3.1. Spinel üretiminde kullanılan başlangıç reçeteleri.....	35
3.2. Hazırlanan refrakter reçeteleri	35
3.3. Malzemelerin Elastik Modülü (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) değerleri	43
4.1. Sinter spinel sentezinde kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan elementel kimyasal analizleri sonucunda hesaplanan oksit miktarları	50
4.2. Hammaddelerin yüzey alanı ve tane boyutu analizleri.....	51
4.3. Kalsinasyon sıcaklıkları sonrası oluşan spinel faz miktarı	60
4.4. Sinterlemeden sonra oluşan spinel miktarları.....	65
4.5. Numunelerin yoğunluk ve porozite değerleri	67
4.6. 1550, 1600, 1650 ve 1700°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri	70
4.7. 1550, 1600, 1650 ve 1700°C’e sinterlemeden sonra oluşan spinel miktarları.....	76
4.8. 1700°C’de 2, 4 ve 6 saat sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri	79
4.9. AlCl ₃ ilave edilen spinel reçeteleri	80
4.10. Kalgon PT ilave edilen spinel reçeteleri	81
4.11. Kriyolit ilave edilen spinel reçeteleri.....	81
4.12. AlCl ₃ , kalgon PT ve kriyolit kullanılarak hazırlanan spinel briketlerin yoğunluk ve su emme değerleri.....	83
4.13. SF1, SF2, KF1 ve KF2 kodlu numunelerin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri	84
4.14. Latis parametresi değerleri	85
4.15. Fume magnezyanın kimyasal analizi	89
4.16. % 5 fume magnezya ilave edilerek hazırlanan reçeteler	89
4.17. SF1FU, SF2FU, KF1FU ve KF2FU kodlu reçetelerin fiziksel özellikleri.....	90
4.18. Latis parametresi değerleri	92
4.19. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin XRF ile belirlenen kimyasal kompozisyonları	99

4.20. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçları	99
4.21. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mukavemet ve elastik modül değerleri	101
4.22. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi ve iş enerjisi değerleri	104
4.23. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin $\gamma_{WOF}/\gamma_s, R, R''', R''''$ ve Rst değerleri	107
4.24. Çimento klinkerinin ve klinker, KCl, K ₂ SO ₄ , Petrokok, Secar 70 karışımının kimyasal analizi	121
4.25. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan nokta ve genel analiz sonucu	123
4.26. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan nokta ve genel analiz sonucu	129
4.27. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel analiz sonucu.....	134
4.28. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan nokta analiz sonucu	135

1. GİRİŞ

Fırınlara çalışma süreleri, içindeki refrakter örgü ile doğrudan ilgilidir. Fırın işletme maliyetlerinde refrakterin payı %1'lerde olmasına rağmen refrakter hasarlarından kaynaklanan üretim kayıpları büyük boyutlarda olup ve bu hasarlar genelde döner fırınların sinter bölgesinde olmaktadır. Örn. 800.000 ton/yıl klinker üretim kapasitesine sahip bir fırında refrakter hasarlarından dolayı olan duruşlar yaklaşık 100.000 ton/yıl üretim kaybına neden olabilmektedir. Bunun haricindeki duruş sebeplerinin hepsinin toplamı bile bu rakamın yanında önemsiz kalır (Ata 1998). Bu yüzden çimento sektöründe refrakter malzemeler çok büyük önem teşkil etmektedir.

Çimento döner fırınlarında, magnezya-krom, magnezya-spinel, alümina refrakterler kullanılmaktadır. Magnezya-krom refrakterlerin içindeki çözünmeyen üç değerlikli kromun, artık manyezit krom refrakterlerden sızan altı değerlikli, çözünebilir durumuna dönüşmesi çevresel bir tehlikeye neden olur (Moore ve ark. 1991). Ayrıca, Cr^{+6} iyonlarının deride alerji, ülser ve kanserojen etkisinden dolayı endişe yaratması krom cevheri içeren refrakter atıklarının Avrupa Birliği kurallarına göre düzenlenmesini gerektirmiştir ki buda Cr_2O_3 içermeyen alternatif refrakter malzeme ihtiyacını gündeme getirmiştir (Bray 1985, Moore ve ark. 1991; Aksel 2001). Bu ihtiyacın ortaya çıkmasından sonra, $MgO-MgAl_2O_4$ refrakterlere ilgi giderek artmıştır. $MgO-MgAl_2O_4$ refrakterler ilk olarak 30 yıl önce değerlendirilmiş, ancak son 10 yılda önemli çabalar sonucu MgO -krom grubuna alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır (Tokunaga ve ark. 1991; Aksel 2001). $MgO-MgAl_2O_4$ tuğlaların kullanışlılığı ve doğal çevreye olan uyumları bu tuğlaların çimento endüstrisinde başarıyla kullanılmasını sağlamıştır (Eusner ve ark. 1960).

$MgAl_2O_4$ yüksek ergime sıcaklığı, iyi mekanik mukavemet, mükemmel kimyasal direnci ve yüksek ısı ve şok alkali etkilerine dayanımından dolayı refrakter endüstrisinde geniş çaplı olarak kullanılmaktadır. (Eusner ve Hubble 1960; Moore ve ark. 1991).

Tuğlaya, $MgAl_2O_4$ eklemekteki amaç tuğlanın fırının çalışması sırasında meydana gelen mekanik yüklere dayanmasını sağlamaktır. Isı değişiklikleri, fırın

mantosunda ovallik ve termal genleşme gibi fırınlarda aralıksız oluşan yük faktörleri nedeniyle tuğla esnekliğinin yüksek olmasına ihtiyaç bulunmasına karşın bu yüksek esneklik saf magnezya tuğlalarda bulunmamaktadır. Spinel eklenmesi yoluyla bazik tuğlaların çatlak oluşumuna karşı dayanıklılığı büyük ölçüde arttırılabilmektedir (Kliskaht ve Weibel 1993). MgO-MgAl₂O₄ refrakterler bileşimlerinde krom cevheri yerine spinel kullanılması sayesinde alkali aşındırmasına karşı daha dayanıklıdırlar. Örneğin krom manyezit tuğlaların içinde ki krom cevheri alkalilerle reaksiyona girdiğinde Cr⁺⁶ iyonu içeren potasyum kromat veya potasyum dikromat oluşturur bu da tuğlalarda parçalanmaya neden olur (Moore ve ark. 1991). Oysa MgAl₂O₄ ve alkaliler arasında hiçbir tepkime meydana gelmemektedir. Sadece, alkali içeren buharların birikimiyle genel olarak tuğla yoğunluğunun artması görülebilir (Kliskaht ve Weibel 1993).

Ülkemizde mevcut durumda tamamen yerli hammadde kullanılarak üretilen MgO-MgAl₂O₄ refrakterler bulunmamaktadır. Mevcut durumda manyezit-spinel tuğlanın üretiminde yurt dışından tedarik edilen ergimiş ve sinter MgAl₂O₄ spineli ve deniz suyu sinteri kullanılmaktadır. Türk refrakter sektörünün yoluna sağlıklı bir şekilde devam etmesi için yerli hammaddeler kullanılarak özgün ürünlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, çimento döner fırınları sinter bölgesi ve geçiş bölgeleri için MgO-MgAl₂O₄ tuğla üretiminde dışa bağımlı olduğumuz deniz suyu manyeziti ve sinter, ergimiş spinel yerine yerli üretilen ergimiş, sinter magnezya, ergimiş ve sinter spinel kullanılarak %100 yerli hammadde ile refrakter üretimi gerçekleştirmektir. Bu sayede, Türkiye’de refrakter sektöründe ilk defa tamamen yerli hammadde kullanılarak MgO-MgAl₂O₄ tuğla üretilmiş olacaktır.

2. MAGNEZYA-MAGNEZYUM ALUMİNAT SPİNEL REFRAKTERLER

2.1. Çimento Döner Fırınları

Çimento döner fırında çimento klinker üretimi dünya çapında en önemli endüstriyel üretim prosesidir (Shubin 2001, Othman ve ark. 2009). Çimento sanayinde ana işlem: farinin döner fırında 1450-1500°C arasında pişirilerek klinkerin elde edilmesidir (İça 1991). Döner fırın, yeterli aralıklarla galeler üzerine oturmuş ve üzerinde ring dişlisi ile tahrik ünitesinin dönüşünü sağlayan, içi ateşe dayanıklı refrakter tuğla ile örülür, % 2–6 arasında eğimli, saçtan yapılmış, istenen kapasiteye göre seçilen değişik çap ve uzunluktaki borudur (İça 1991). Hammadde karışımı fırının yukarıda olan ucundan, yanma yakıtı ise ters akım oluşturacak şekilde fırının aşağıda kalan ucundan verilmektedir.

Döner fırınların içi refrakter tuğla ile örülür. Bu örgünün gerekçesi şöyle açıklanabilir.

- Saç gövdeyi pişme sırasında oluşan yüksek sıcaklıktan ve pişen farinin sıcaklığının etkisinden korur. Aksi takdirde 1450-1500°C'lerde örgüsüz saç manto deforme olur ve delinir.

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

- Döner fırının içinde bulunan sıcak gazlar refrakter örgüyü ısıtır. Bu ısı enerjisinin bir kısmı pişen hammaddeye iletilerek pişmesine yardımcı olur (İça 1991).

Döner fırın kaplama tuğlalarının performansını etkileyen faktörler üç ana grupta toplanabilir.

- Kalsine edilen malzeme; toz veya granül olarak besleme yapılır, ergimeye neden olan veya gaz oluşturan bileşenler içerir.

- Alev; kaplama tuğlasının ısınma şartlarını, oluşan gazların kompozisyonunu ve yakıt külünü belirler.

- Fırın kasası; refrakter kaplamaya destek olur ve dönme sırasında oluşan düzensiz gerilmelere dayanıklıdır (Shubin 2001).

Çimento döner fırınları kalsinasyon bölgesi, alt geçiş bölgesi, sinterleme bölgesi ve üst geçiş bölgesi olmak üzere 4 bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgelerin özellikleri ve kullanılan refrakterlerden istenen özellikler aşağıda belirtilmiştir.

Kalsinasyon Bölgesi; Kalsinasyon olayının olduğu bölge fırın boyunun yaklaşık $\frac{3}{4}$ nü teşkil eder. Bu bölge çimento döner fırının en uzun bölgesidir. 19.yüzyılın başlarından günümüze kadar bu bölgede % 45 Al_2O_3 'den daha düşük içerikte alümina tuğlalar kullanılmaktadır. Isı izolasyonu, ısıl şok direnci, iyi yük altında refrakterlik ve alkalilere karşı direnç bu bölgede kullanılan refrakter tuğlaların özellikleridir (Saxena ve Hubbard 2003).

Alt Geçiş Bölgesi; Bu bölgede refrakterin sahip olması gereken özellikler düşük ısıl iletkenlik, alkalilere karşı direnç ve düşük ring oluşturma kapasitesidir. 1910–1975 yılları boyunca yüksek alümina refrakter tuğlalar (%70 Al_2O_3) kullanılmıştır. 1975–1979 yılları boyunca önkalsinasyonlu fırınların kullanılmasıyla üretim kapasitesi % 20 -30 artış göstermiştir. Yakıt olarak kömür kullanımından dolayı yüksek alkali etkisi görülmüştür. Bu faktörler refrakter üzerine ek stresler uygulamış ve düşük ergime sıcaklığına sahip ötektik fazların oluşmasından dolayı alümina tuğlaların dayanımı düşmüştür. Teknolojinin değişmesi ile birlikte ön ısıtmalı fırınlardan, önkalsinasyonlu fırınlara geçilmesi ile bazik refrakterlerin kullanımı iki kat artmıştır (Saxena ve Hubbard 2003).

Sinter Bölgesi: Döner fırının en önemli bölgesidir. Kimyasal reaksiyonlar yani klinkerleşme bu safhada olmaktadır. Döner fırından pişerek çıkan ürüne klinker denilmektedir. Sinter bölgesinde maddelerin sıcaklığı 1400–1500°C'dir. Sıcaklığın en yüksek olduğu bölgedir. Bu bölgedeki refrakterler klinkerin aşınma ve kimyasal etkilerine karşı dirençli olmalıdır. Bu bölgedeki sıcaklığın yüksek olmasından ve klinkerin bazik olmasından dolayı bu bölgede bazik refrakterler kullanılmaktadır. Sıcaklığın, kalsine malzeme ile etkileşiminin, kabuk oluşumunun ve sıcaklık dalgalanmalarının en yüksek olduğu bu bölgede, aşınma da en yüksektir. Bu nedenle tüm fırının bakıma alınma zamanı sıcak bölgeye göre ayarlanır. Yani fırının çalışma süresi sıcak bölgenin servis ömrüne bağlıdır. Kural olarak, sıcak bölgenin bakım onarım işleriyle birlikte diğer bölgeler de bakıma alınır. Sıcak bölge çalışma boşluğundaki sıcaklık maksimum olduğu ve bu bölgedeki kaplama tuğlaların ısıl iletkenliği nispeten yüksek olduğu için fırın

kasasının sıcaklıktan en fazla etkilenen bölgesi de burasıdır (Shubin 2001). Sinter bölgesinde birinci jenerasyon magnezya refrakterler 1950'lerde kullanılmış ve kullanımı 1950'lerin sonuna kadar devam etmiştir. Ancak, bazı sınırlamalara rastlanmıştır örneğin; düşük ısıl şok direnci, yüksek ısıl genleşme ve yüksek elastik modül gibi. Bu olumsuzluklar spinel refrakterlerin gelişmesini sağlamıştır. Refrakterlerin ısıl şok direnci artmıştır fakat kararlılığı zayıftır (Saxena ve Hubbard 2003). Bu sebeple tuğla örtüsü, gaz ve pişirme maddelerinin kimyasal etkilerinden korunması gerekir.

Ana refrakter kompozisyonları örneğin; kalsiyum, magnezya, magnezya-karbon, dolomit, magnezya-krom ve magnezya-spinel tuğlalar geleneksel olarak çimento döner fırınlarında kullanılırlar. Ancak, kalsiyum tuğlalar çimento döner fırınlarının sinterleme bölgesinde kullanılmak için uygun değildir. Çünkü bu refrakterlerin nem tutmaya karşı büyük bir eğilimi vardır. Magnezya refrakterlerin ısıl kabuk atamaya karşı düşük direncinden, magnezya-karbon refrakterler karbonun oksitlenmesinden, dolomit refrakterler ısıl şoklara karşı düşük direnç göstermesinden dolayı kullanılmaya uygun değildir. Uzun yıllardan beri çimento endüstrisinde magnezya-krom refrakter tuğlalar, mükemmel refrakter özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Fakat oksitleyici atmosfer ortamında alkalilerin varlığı magnezya-krom tuğlada kromu bozarak zehirleyici altı değerlikli kromat oluşturur. Çimento döner fırınlarında sinterleme bölgelerinde krom kullanılmayan $MgO-MgAl_2O_4$ tuğlalar geliştirilmiştir (Othman ve ark. 2009). Fırının farklı bölgelerinde bulunan tuğlaların servis ömürleri de farklıdır. Bu nedenle her bir bölgede kullanılan refrakter, o bölgenin şartlarını karşılamalıdır. Döner fırında kullanılan $MgO-MgAl_2O_4$ tuğlaların sahip olması gereken özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

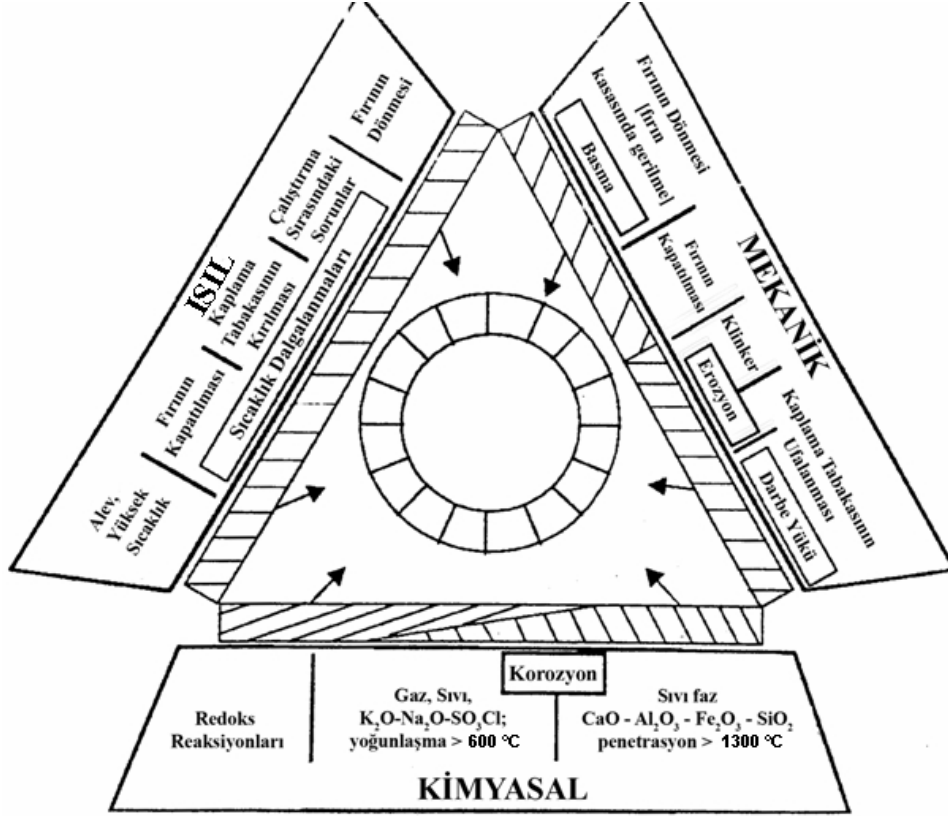
Üst geçiş bölgesi; Çimento döner fırınlarında, hammadde ve yakıttan gelen alkali bileşikleri fırının üst geçiş bölgesine ulaştığında sıcaklığa bağlı olarak buhar haline geçerler. Buhar halindeki alkali bileşikleri, tuğla gözeneklerinden sızarak tuğla bünyesinde soğuk bölgelere doğru ilerlerler. Kalsiyum silikatların da yardımı ile hem kendi aralarında hem de tuğla bileşenleri ile reaksiyona girerek tuğla gözeneklerine yerleşirler. Oluşan alkali bileşikleri tuğla bünyesinde ilerlemeye devam ederek yoğunlaşır ve uygun sıcaklıkları bulduklarında

kristalleşirler. Örneğin, düşük viskoziteli klinker, spinel ile reaksiyona girdiğinde, göreceli olarak daha düşük ergime noktalarına sahip (1360 ve 1490°C) bir bileşik olan montisellit'i (CaO.MgO.SiO₂) oluşturmaktadır. Bundan dolayı tuğlanın bağ yapısı bozularak, ısıl şok direnci, yapısal kararlılığı ve elastik özellikleri değişebilmektedir. Bu nedenle spinel içeriğinde minimum oranı korumak gerekmektedir (Aksel 2002).

Çizelge 2.1. Çimento döner fırının farklı bölgelerinde kullanılan MgO-MgAl₂O₄ refrakterlerin özellikleri (Saxena ve Hubbard 2003)

1	Kalsinasyon bölgesi	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük demir içerikli • Yüksek aşınma direnci • Düşük alkali geçirgenliği
2	Sinterleme bölgesi	<ul style="list-style-type: none"> • Isıl iletkenliğin düşük olması • İyi bir esnekliğe sahip olmalı • Ani bir anzaşt düştüğü zaman klinker sıvı fazının korozyonuna dirençli olması • Ani duruşlarda hidrasyon riskinin olmaması • Fırın çalışmaya başladığı zaman kararlı ve güçlü kaplama oluşturması
3	Üst geçiş bölgesi	<ul style="list-style-type: none"> • Kaplamalı veya kaplamasız iyi performans göstermeli • Mümkün olduğunca düşük ısıl iletkenlik • Mekanik kuvvetleri absorblaması için mümkün olduğu kadar düşük elastik modül • Alternatif yakıtlardan kaynaklanan farklı atmosferlere dirençli olması gerekir
4	Alt geçiş bölgesi	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek refrakterlik • Yapısal olarak esnek • Isıl şok direnci yüksek • Gaz geçirgenliğinin düşük olması gerekir • Yüksek C3A içeren klinker sıvı fazına karşı yüksek korozyon direnci

Refrakter malzemenin ömrünü arttırabilmek için çalışma şartları, refrakter seçimi ve örülmesi, hammaddenin kalitesi iyi bilinmelidir. Genellikle çimento döner fırınlarında problemler 3 kategoriye ayrılır. Şekil 2.1’de bu problemler görülmektedir (Guo 2001).



Şekil 2.1. Döner çimento fırınının maruz kaldığı etkilerin resimli gösterimi (Guo 2001)

2.1.1. Refrakter örgü hasarları

Çimento döner fırınlarında refrakter örgünün aşınması kimyasal, ısısal ve mekanik esaslı birçok faktörün bir araya gelmesiyle olmaktadır. Bu aşındırma faktörlerinin döner fırın sinter bölgesi refrakterleri üzerindeki etkileri aşağıdaki bölümlerde kısaca değinilmiştir.

2.1.1.1. Kimyasal aşınmalar

Farin-tuğla arasında ötektik reaksiyonlar: Düşük ergimeli kristal yapıların oluşması örgüde oyulmaların görülmesi ile anlaşılır. Alkaliler düşük ötektik oluşumlarına yardımcı olduğu için istenmez. Düşük ergimeli kristal yapılar; sinter bölgesi başlangıç ve bölgesinin aşırı ısıtılmasından, yakıt değişikliğinden, genel işletme düzensizliklerinden ileri gelir.

Alkali tuzları ve silikat sızması: Alkali sülfat ve klorür çimento hammaddesindeki artışıyla (K, Na)₂SO₄ ve KCl örgüdeki tuğlaların porlarına sızarak tuğlaların bu bölgesindeki yoğunluğunu artırır. Alkali tuz eriyiklerinin katılma sıcaklığı 800-1000°C civarındadır. Tuğla örgüsü boyunca sızmadan dolayı oluşan yoğun yapı mekanik etkiler (termal şok, dönmeden dolayı burulma) sebebiyle kopar. Bu kopmalar alkali tuz sızmasının derinliğine bağlı olarak tuğla orijinal boyutunun 1/3'üne kadar olabilir. Yakıttan gelen aşırı klorür ve sülfür alkali tuz sızmasını daha çok artırır.

Alkali tuz sızmasına benzer bir olay silikat sızmasıyla da olur. Silikat sızan yoğun bölge mekanik etkilerle zaman içinde kopar. Öte yandan tuğla içine sızan kalsiyum silikatlı eriyikler tuğla yapısındaki demir fazı absorbe ederek 1380°C'de eriyen düşük ötektikli sıvı fazları oluşturur. Bu fazlar daha soğuk bölgelerde yoğunlaşır.

Alkali tuz ve silikat sızması fırın durdurulduğunda tuğla yüzeyinde, derzlerde ve mantoda görülür. Beyaz tozlanmalar, tuğla üzerinden kopan yoğun yapılar sızma belirtileridir. Alkali ve silikat sızmasına karşı; yanma şartları ve yakıt iyi ayarlanmalarıdır, hammadde içinde alkali en aza indirilmelidir, düşük kükürt ve klorür ihtiva eden yakıt kullanılmadır, refrakter tuğlanın gaz geçirgenliği düşük ve termal şok değeri yüksek olmalıdır.

Redoks reaksiyonları: Çimento döner fırınlarında sinter reaksiyonları genelde oksidant (yükseltgen) ortamda yapılmaktadır. Ancak tam yanmanın olmadığı hallerde ortamda karbonmonoksit (CO) bulunacağından tuğla bileşenlerinden Fe₂O₃'ün indirgenmesi söz konusudur. Fırın atmosferindeki sık sık değişimler refrakter örgüyü redoks şartlarıyla baş başa bırakır. Krom ve demirin değerliklerinde karşılıklı değişimler hacim değişimlerini de beraberinde

getirir. Bu ise, tuğla örgüsünün iç gerilmelerle karşılaşmasına ve dolayısıyla örgünün yorulmasına, mukavemetin azalmasına ve buna bağlı olarak örgüde erken hasara sebep olur. Ortamın sürekli ve aşırı indirgen olması durumunda tuğla yapısındaki Fe_2O_3 metalik demire kadar indirgenir. Redoks etkilerine karşı; tam yanma sağlanmalı, fırın girişinde %1–1,5 oksijen fazlası bulunmalıdır.

2.1.1.2. Isısal aşınmalar

Aşırı ısıtma ve alev yalatma: Çimento döner fırını sinter bölgesinde refrakter örgüsünün yaklaşık 15 ila 25 cm. kalınlığında anzast ile korunması arzu edilir. Zira en fazla refrakter örgü ömrü sürekli anzast altında çalışan tuğlalarda alınmıştır. Anzastın sürekli değişimi erken aşınmaya sebep olan termal şok etkisine ve örgüde erken parça kopmasına sebep olur. Bu olayı şöyle anlatabiliriz, tuğlalar yapı itibariyle gevrek malzemelerdir ani hacim değişikliklerine duyarlıdır. Anzast altında yaklaşık $700^{\circ}C$ 'deki tuğla yüzeyi anzastın kopmasıyla yaklaşık $1500^{\circ}C$ 'ye çıkar. Bu ani sıcaklık artışı tuğla genişleterek tolere edemez ise çatlama başlar tekrarı durumunda çatlaklar ilerleyerek kırılmalara ve kopmalara sebep olur aynı durum anzast yoksa fırının dönmesinden dolayı tuğlanın farinin altına girince sıcaklığının düşmesi, farinin altından çıkınca sıcaklığının birden yükselmesi sonucu yine gerçekleşir. Anzastsız çalışmadaki aşırı ısı sonucu oluşan ötektik reaksiyonlar ve termal şok etkisi örgüyü zayıflatacağından kopma şeklinde bir erken aşınma başlatacaktır. Aşırı ısıtmaya karşı; anzast oluşumu için gerekli şartlar sağlanmalı ve çıplak örgü üzerinde çalışılmamalıdır.

Klinkerin aşırı pişirilmesi: Fırın sinterleme bölgesinde kısa ve düzensiz sinterleme aralığının olması (alevin dar bir alanda yoğunlaşması) klinkerin aşırı pişirilerek ergimesine sebep olur. Bu aşırı pişirme sonucu lav tipi anzast oluşur. Oluşan eriyikler tuğla porlarında yoğunlaşarak tuğlanın uç kısımlarının sertleşmesine ve soğumalar esnasında da anzast ile birlikte uçların kopmasına sebep olur. Aslında aşırı ısıtma sonucu oluşan eriyikler tuğla porlarında yoğunlaşırken bir hacim genişmesi olur. Bu ise tuğla yapısında çatlamalara ve mekanik kuvvetlerle bu kısımların süratle aşınmasına sebep olur. Aşırı pişmeye

karşı; farinin homojenizasyonunun sağlanması, yakıt hammadde besleme dengesinin iyi yapılması, yanmanın sinterleme bölgesi merkezinde ve uzun bir sinterleme aralığında pişirilme yapılmasıdır.

Termal şok etkisi: Arızalar nedeniyle fırın duruşları, örgünün sık değişen kalınlıkta anzast ile korunması, ani sıcaklık değişimleri, fırının tavsiye edilenden daha hızlı ısıtılıp soğutulması gibi olumsuzluklar örgüde termal şoka neden olur. Termal şoka karşı; bazik refrakterlerin ısıtılması 30-40°C/saat olmalı ve 50°C/saat'i geçmemelidir, soğutma yavaş olmalıdır (100-125°C/saat), duruşlar en aza indirilmeli ve örgü homojen bir anzast ile korunmalıdır, termal şok dayanımı yüksek tuğlalar kullanılmalıdır.

2.1.1.3. Mekanik aşınmalar

Refrakter örgünün yer değiştirmesi: Refrakter tuğla örgüsünün fırın mantosuna karşı rölatif hareketi sebebiyle örgüde bir yer değiştirmeden bahsedilebilir. Örgünün bu yer değiştirme hareketi, örgünün gevşek olması, fırın ovalitesinin artması ve fırın duruşlarına bağlı uzama, çekmeler sonucunda meydana gelir. Aşırı anzast oluşumunda örgünün yer değiştirmesi sebeplerindedir. Kalın bir anzast altındaki örgü ince ve hiç anzastsız bir örgüye göre daha büyük basınca maruzdur. Örgünün yer değiştirmemesi için; tuğlalar sıkı örülmeli ve kilit tuğlaların yerleştirilmesi lastik çekiçle vurularak ya da hidrolik kriko kullanılarak yapılmalıdır.

Yetersiz genişleme paylarının sebep olduğu aşındırma: Genleşme payı bırakılmamasından dolayı basınç kuvvetleri (ister ringler arasına karton konulmaması, isterse ringi oluşturan tuğlalar arasında örgü malzemesinin (harç, saç olmaması) örgünün hasar görmesine neden olacaktır. Tuğla ve ringler arasında basınç kuvvetlerine karşı; kullanılan tuğla cins ve ölçüsüne uygun örgü malzemesi kullanılmalıdır, örüm bittikten sonra örgü kontrol edilmelidir, harçla örgü tercih edilmelidir.

Fırın ovalitesinin sebep olduğu aşındırmalar: Çimento döner fırınlarında arzu edilen ovalite % 0,2-0,3'dür. Eğer fırın ovalitesi belirtilen maksimum değeri geçiyorsa tuğlanın fırın içine bakan uçlarında ki basınç kuvvetlerinin artması

sebebiyle tuğla uçları kopar ya da yapı dağılır. Ovaliteye karşı; örgü saca göre esnek olan harç ile yapılmalıdır.

Kilit tuğlası civarında aşınma: Kilit tuğlaları ringin tamamlanmasında son bağlantı tuğlası olarak örülür ve 2 mm kalınlığında çelik saç ile sıkıştırılır. Sıkıştırma örgüde bir gevşekliğe sebep olmasın diye sıkı yapılmalıdır. Ancak bu esnada tuğlanın hasar görmemesine özen göstermelidir. Kilit tuğlaları aslında fırın örgüsünün homojenitesini kesintiye uğratan bölgelerdir.

Zaman zaman kilit tuğlaları boyunca oluk şeklinde bir aşınma görülür. Bu kilit tuğlalarının yanlış kopmasından, daha başka bir deyişle tuğla yüzeylerinin tam temas etmemesinden dolayı basınç artışı sonucu tuğlanın kırılması söz konusudur. Aynı hasar kilit tuğlasının fazla saç çakılması sonucunda meydana gelebilir. Kilit tuğlaları civarındaki aşınmaya karşı; örgüde kullanılan tuğlalar ringi bağlarken kesilmemelidir, örgü fırın çapına uygun en az iki tuğla kombinasyonu ile yapılmalıdır, sıkıştırma saçları maksimum 2 mm olmalıdır, saçlar ağır bir çekiçle ama çok dikkatlice çakılmalıdır (Kuennecke ve ark. 1986; İça 1991; Ata 1998).

2.2. Magnezyum Alüminat ($MgAl_2O_4$) Spinel

2.2.1. $MgAl_2O_4$ kristal yapısı

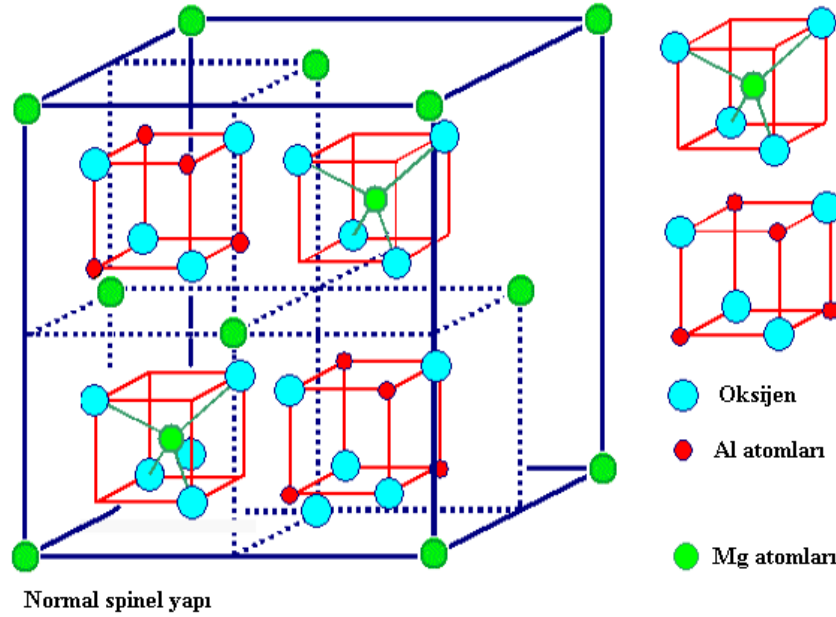
Spineller, kristallografik olarak özel bir yapıyı temsil etmekte olup $A(II)O.B(III)_2O_3$ genel formülü ile temsil edilirler. A iki değerlikli, B üç değerlikli katyonu temsil etmektedir (Kingrey ve ark. 1975; Topaç 1994; Lumpkin 2001; King 2004)

Endüstriyel açıdan önemli olan spineller:

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

Şekil 2.2'de $MgAl_2O_4$ spinelin kristal yapısı görülmektedir. Spinel'de 32 anyon ve 24 katyon olmak üzere toplamda 56 atom bulunur (Kingrey ve ark. 1975; Sickafus ve ark. 1999). Yapısal olarak, Mg-Al spinel yapıda O iyonları sıkı paket yapıda düzenlenmiştir (Kingrey ve ark. 1975). $MgAl_2O_4$ 'ta, Mg

kanyonlarının koordinasyon sayısı 4, Al kanyonlarının koordinasyon sayısı ise 6'dır. Birim hücredeki 24 kanyondan, 8 Mg kasyonu tetrahedral, 16 Al kasyonu ise oktahedral boşluklara yerleşmiştir. Her O^{2-} iyonu üç oktahedral ve bir tetrahedral boşlukta yer alır (Kingrey ve ark. 1975; Dobrowsky 1990; Sickafus ve ark. 1999; Duncan ve ark. 2002; Racher 2009).



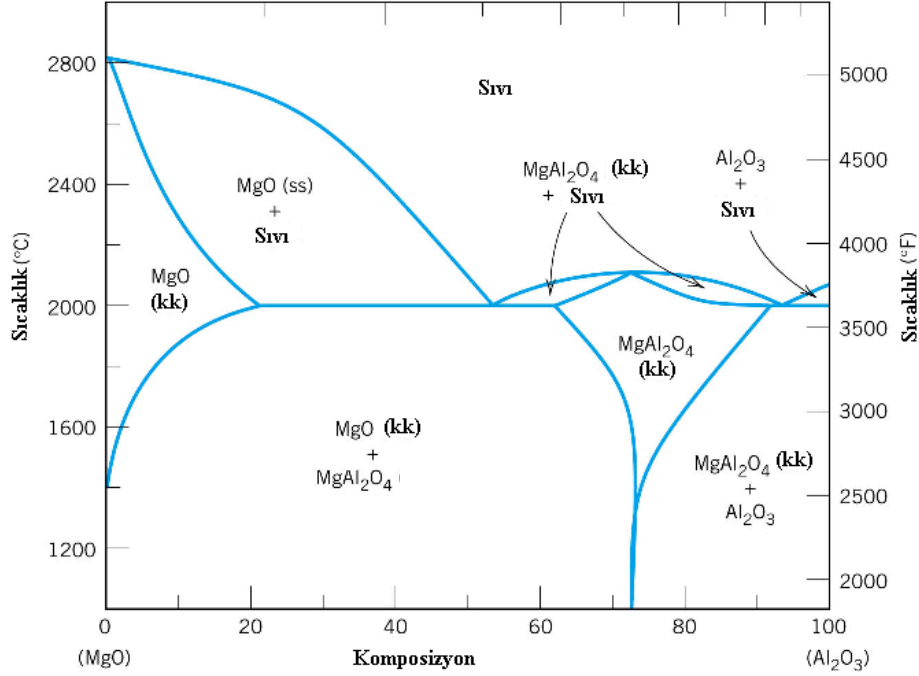
Şekil 2.2. $MgAl_2O_4$ kristal yapısı (Paswan 2011)

2.2.2. MgO- Al_2O_3 faz diyagramı

$MgO-Al_2O_3$ ikili faz diyagramı Şekil 2.3'de görülmektedir. Magnezyanın ergime sıcaklığı $2800^\circ C$ ve alüminanın ergime sıcaklığı $2020^\circ C$ 'dir. $MgO-Al_2O_3$ ikili faz diyagramında bir adet normal ergiyen ara kimyasal bileşik gözlenir. $MgAl_2O_4$ spineli olarak bilinen bu malzemenin stokiyometrik bileşimi %28,32 MgO, % 71,68 Al_2O_3 olup ergime sıcaklığı $2135^\circ C$ 'dir. Spinel ağırlıkça %45 MgO, % 55 ve Al_2O_3 içerir ve ergime noktası $2050^\circ C$ olup magnezya bakımından zengin spineldir. Alümina tarafında ikinci ötektik ise ağırlıkça % 97 Al_2O_3 ve % 3 MgO içerir ve ergime noktası $1925^\circ C$ alüminaca zengin spineldir (Kingrey ve ark. 1975; Hamzaçebi 1991; Paswan 2011; Aksel 2001).

- Stokiyometrik spinel farklı refrakter malzemelerin üretiminde,
- MgO'ce zengin spinel (>% 28 ağırlıkça) çimento endüstrisinde,

- Al_2O_3 'ca zengin spinel (> % 70 ağırlıkça) çelik endüstrisinde kullanılmaktadır (Szczerba ve ark. 2007)



Şekil 2.3. MgO- Al_2O_3 ikili faz diyagramı (Ryshkewitch, 1985).

2.2.3. MgAl_2O_4 üretim yöntemi

Spinel refrakter üretim metodu 1905'ten beri bilinmektedir ve MgO- Al_2O_3 ikili faz diyagramı 1916 yılında üretilmiş olmasına rağmen spinel üretiminin kompleksliğinden dolayı çözülmesi zor olmuştur. Doğada spinelin bulunmaması sentetik olarak üretilmesini gerektirmektedir (Sarkar ve Bannerjee 2000). Magnezyum ve alüminyum oksitlerin karışımının reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır (Aksel 2001). Spinel hazırlarken dikkat edilmesi gereken faktörler, hammaddelerin safsızlık oranları, hammaddelerin reaktivitesi, orta derecede kalsinasyon sıcaklığı, yüksek sinterleme sıcaklığıdır (Sarkar ve Bannerjee 2000).

Hammaddenin seçiminde dikkatli olunması gerekir. Çünkü farklı alkali, titanyum, kireç ve Fe gibi safsızlıklar reaktifliğini, fiziksel özelliklerini ve son ürün MgAl_2O_4 spinel ürün refrakter performansını etkiler. Doğal hammaddedeki herhangi bir safsızlığın spineli içinde veya spinelin kristal yapısının içinde katı

çözelti olması istenir. Bununla birlikte, safsızlıklar ikinci faz şeklinde refrakterin performansını zarar vermeyecek şekilde olabilir (Duncan ve ark. 2002).

MgAl₂O₄ spinel içindeki oksitler magnezya ve alümina malzemenin yoğunlaşmasını aynı pişirim sürecinde izin vermez. Bu yüzden geleneksel MgAl₂O₄ spinel refrakter üretimi iki aşamada pişirim gerçekleşir. İlk aşamada relatif olarak düşük sıcaklıklarda spinel oluşumu tamamlanır ve ikinci aşamada yoğunlaşma meydana gelir. İki aşamalı pişirim oldukça pahalıdır (Tripathi ve ark. 2009).

MgAl₂O₄ spinel yoğunluğu 3,56 gr/cm³ ve molar hacmi 39,52 cm³/mol. Magnezya ve alüminada üretildiği zaman, magnezyanın molar hacmi 11,26 ve alüminanın molar hacmi 25,55 cm³/mol'dür. Böylece, MgAl₂O₄ üretiminde yapı 2,71 cm³/mol hacim artışı gerçekleşir. Bu değer hacmin % 7,35 artışı ve % 2,45 lineer genleşme meydana gelir. Geometrik genleşmenin de etkisini hesaba katacak olursak genleşme % 10'dan fazladır (Duncan ve ark. 2002).

Kantitatif olarak spinel oluşum kinetiği ilk olarak Wagner tarafından açıklanmıştır. Mg⁺² ve Al⁺³ iyonlarının karşılıklı difüzyonunu içermektedir. Reaksiyon ürünüde oksijen iyonlarının hareketliliğinin Mg⁺² ve Al⁺³ ile karşılaştırıldığında düşük olduğu kabul edilmiştir. Bu mantıklıdır, çünkü büyük ve sıkı yapıda bulunan O⁻² iyonlarının hareketi çok yavaştır. Reaksiyon şeklini doğrulayan deneysel çalışmalar sonucu % 25 spinel oluşumu MgO/MgAl₂O₄ ara yüzeyinde, % 75 spinel oluşumu ise MgAl₂O₄/Al₂O₃ ara yüzeyin de gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar katyonların karşılıklı difüzyon mekanizmasını doğrulamaktadır. Yük dengesi ve stokiyometrik olarak katyon akısı $3J_{Mg^{+2}}=2J_{Al^{+3}}$ olmalıdır. Bu katyon çifti difüzyon boyunca bölgesel olarak elektriksel nötrlüğü sağlar. Bu iki katyondan düşük difüzyon hızına sahip olan reaksiyon hızını belirler (Duncan 2004).

2.2.4. MgAl₂O₄ ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar

Sarkar ve ark (2000) magnezyum alüminat spinelin yoğunlaşması ve spinelleştirilmesi üzerine yaptıkları bir çalışmada magnezyum hidroksit ve alüminyum hidroksiti ayrı ayrı 900, 1200, 1400 ve 1600°C’de kalsine etmişlerdir. Karıştırılan malzemeler kuruduktan sonra bağlayıcı olarak polivinil alkol kullanılarak isostatik preste 175 Mpa’da briketlenmiştir. Briketlenen numuneler, kalsine ve kalsine olmayan malzeme içeren stokiyometrik karışımlar 1550’den 1750°C’ye kadar 1°C/dak ısıtma hızı ile sinterlenmiştir. Spinelleşmenin kalsinasyon sıcaklığının artması ile düşmekte olduğunu fakat yüksek sıcaklıkta sinterleme ile yüksek difüzyon hızı sayesinde üstesinden gelinebildiğini ve %99 spinelleşmenin hidroksit yığınının 1750°C’de sinterlenmesi ile oluştuğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, yoğunlaşmanın kalsinasyon prosesinden etkilendiği tespit edilmiştir. Tepkimeye giren hammaddelerin reaktivitesinin düşük olması nedeniyle düşük sinterleme hızı, spinelin tek aşamada sinterlenmesini engellemektedir. Buna karşılık, hidroksit harmanı çok az yoğunlaşma göstermiş ve maksimum yoğunluk 3.26 gr/cm³ (% 91 teorik yoğunluk) olarak alümina ve magnezya yığınının 1400°C’de kalsine edilmesi ile elde edilmiştir.

Mora ve ark. (2007)’nin yaptığı çalışmada stokiyometrik spinel, kalsine, tabular alümina, endüstriyel gipsit ve kalsine magnezya kullanılarak yığınlar hazırlanmıştır. Hazırlanan yığınlar 100 MPa basınç uygulanarak preslenmiştir. Stokiyometrik MgAl₂O₄ spinel sentezi kalsine magnezya ile tabular alümina, kalsine alümina ve endüstriyel gipsitin 1100, 1300 ve 1500°C’de 2 saat tepkimeye girmesi ile elde edilmiştir. Isıl işlemden sonra kalsine ve tabular alümina kullanılan numuneler genleşmiş fakat endüstriyel gipsit kullanılan numuneler çekmiştir. Büzülmenin nedeni gipsitin içindeki faz dönüşümü ve sinterleme boyunca reaksiyona girmeyen MgO’in yoğunlaşmasıdır. Bütün kalitelerdeki alümina ve endüstriyel gipsitin spinel oluşumunu karşılaştırdığımızda endüstriyel gipsit kullanılan numunede dönüşümün tamamen gerçekleşmediği ve dönüşüm miktarının düşük olduğu tespit edilmiştir.

Shi ve ark. (2009), kalsine magnezya ve γ alümina tozları kullanarak Magnezyum alüminat spinel üretmiştir. Malzeme kompozisyonunun değişmesinin $MgAl_2O_4$ spinel ve spinelleşme davranışına, ısı iletkenliğe ve ısı kararlılığına etkisi araştırılmıştır. $1500^\circ C$ 'de MgO 'ce zengin spinelin reaksiyonu tamamlanmış olmasına rağmen, alüminaca zengin spinel de reaksiyon iki aşamaya ayrılmaktadır. İlk olarak stokiometrik spinel kompozisyonu elde edilirken bu reaksiyondan sonra, korundum ve stokiometrik spinel arasında reaksiyon meydana gelir. Alüminaca zengin spinelde spinelleşme reaksiyonunun tamamlanma sıcaklığı ise $1600^\circ C$ 'dir. Alüminaca zengin spinel ve magnezyaca zengin spinel karşılaştırıldığında reaksiyonun tamamlanma sıcaklığı alüminaca zengin spinelde daha yüksektir. Bu, kristal tanelerinin büyümesine ve alüminaca zengin spinelin sinterlenmesine engel olur. Aynı sinterleme derecesinde numunelerin ısı iletkenliği, Al_2O_3/MgO oranının yükselmesiyle (2,48–5,47) düşmektedir. Bu durumun birkaç sebebi vardır: (i) Büyük iyon yarıçapına sahip Mg^{+2} (0,74 Å) küçük iyon yarıçapına sahip Al^{+3} (0,57 Å) ile yer değiştirmesi, (ii) [Mg] boşluğu latis hatası meydana getirmektedir, (iii) Katı çözültide Al_2O_3 'ün artması ile düzensizlik ve kristal yapıda hatalar yükselir. Katı çözülti olan spinel, içinde Al_2O_3 çözmektedir. Kristal boyutu küçülmekte ve tane sınırı alanı aynı bölge içinde artmaktadır. Diğer iyonları absorbe eden tane sınırları doğal bir hatadır. Tane sınırlarında fononların çarpışması ile saçılma meydana gelir, buda $MgAl_2O_4$ spinel malzemenin ısı iletkenliğini düşürmektedir. Al_2O_3 'ca zengin spinelin ısı iletkenliği düşük olduğu için bu spinel izolasyon malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak, alüminaca zengin spinelin, magnezyumca zengin spinelden ısı kararlılığı yüksektir. Magnezyumca zengin spinel indirgen atmosferde kararlı değildir. Çünkü MgO ayrışarak, kolayca uçucu Mg haline geçer.

Sarkar ve ark. (2003)'nün yaptığı çalışmada alüminanın reaktifliğinin spinel sentezine etkisi çalışılmıştır. Çalışmada magnezyaca zengin magnezyum alüminat spinel (%34 MgO) deniz suyu magnezyası ve alümina kullanarak üretilmiştir. Alüminanın reaktifliği, başlangıç hammaddelerinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonuna ve atritör öğütme ile tane boyutundaki azalmaya bağlıdır. Her harman için dilatometre ile spinelleşme çalışmaları yapılmıştır. Basıncısız reaksiyon sinterlemesi $1600-1700^\circ C$ sıcaklık aralığında

gerçekleşmiştir. Mikroyapı analizinde, ince tane yapısının iyi yoğunlaşmayı desteklediği ve mukavemeti iyileştirdiği tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı yükseldikçe sıcak mukavemet düşer ki bunun nedeni sinterlenebilirliğinin düşük olması olabilir. 1700°C’de sinterlenen ürünlerin sıcak mukavemeti düşüktür, buda tane büyümesiyle alakalıdır. Alüminanın kalsinasyon ve spinelin sinterleme sıcaklığının değişmesiyle sinter üründe oluşan fazlarda herhangi bir değişiklik olmaz. Sinter ürünlerin yoğunluğu alüminanın kalsinasyon sıcaklığının 1200°C’ye kadar artmasıyla değişmektedir, fakat 1600°C’de kalsinasyon gerçekleştiğinde sinterleşme düşmüştür. Bununda nedeni yüksek sinterleme sıcaklığında tane büyümesinden kaynaklanmaktadır. Alüminanın reaktifliği spinelleşme reaksiyonlarını etkiler. Alüminanın kalsinasyon sıcaklığının artması ile genleşme artmakta, alüminanın reaktifliğinin azalmasından dolayı çekme hızı azaldığından, yoğunlaşma azalır. Alüminanın yüksek kalsinasyon sıcaklığı, alümina tanelerinin genleşmesinin çekmeden yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu sonuç, yoğunlaşmanın, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça azaldığını göstermektedir.

Tripathi ve ark. (2003)’nin yaptıkları çalışmada ise MgO reaktifliğinin spinel sentezine ve yoğunlaşmasına etkisi incelenmiştir. Kostik ve sinter magnezya hammadde olarak kullanılmış olup stokiyometrik oranda hazırlanan yığın 140 MPa’da preslenmiştir. Bağlayıcı olarak % 5 polivinil alkol kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler 110°C de kurutulduktan sonra 1650 ve 1750°C de 2 saat sinterlenmiştir. Spinelleşme boyunca hacim genleşmesi dilatometre yardımı ile ölçülmüştür. Sinter magnezya- alümina kullanılan kompozisyonda yoğunlaşmanın kostik magnezya-alümina kullanılan kompozisyona göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Spinel faz oluşumu yüksek yüzey alanı ve düşük kristal boyutundan dolayı kostik magnezya içeren kompozisyonda daha yüksektir. Spinel faz oluşumundan dolayı genleşmenin yüksek ve tane büyümesinin aşırı olması nedeniyle kostik magnezya kullanılan kompozisyonunun yoğunlaşmasını geciktirdiği rapor edilmiştir.

Yapılan çalışmaların çoğunda alümina kaynağı olarak α -Al₂O₃ kullanılmaktadır. Bunun nedeni, endüstriyel olarak hazırda mevcut olan bir malzeme olmasıdır. Bununla birlikte, α -Al₂O₃’nın üretim sıcaklığı 1400°C’ye

kadar çıkmaktadır, buda aktivitesini azaltmakta ve üretim için gerekli enerji ihtiyacını arttırmaktadır (Zhihui ve ark. 2007).

Zhang ve Li (2005)'nin yaptığı çalışmada reaksiyon sinterlemesi ile hazırlanan $MgAl_2O_4$ spinelin ve Al_2O_3 polimorflarının spinelin yoğunlaşmasına ve sentezine etkisi çalışılmıştır. $\delta-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ ve $\rho-Al_2O_3$ stokiyometrik spinel oranında MgO ile karıştırılmıştır. 20 mm çapında 15 mm yüksekliğinde peletler hazırlanmıştır. Ham peletler $800^\circ C$ 'den $1600^\circ C$ 'ye kadar havada sinterlenmiştir. Bulk yoğunluk, porozite lineer genleşme, faz kompozisyonları, mikroyapı ve son ürünün tane boyut analizi yapılmıştır. Çıkan sonuçlar ışığında $\delta-Al_2O_3$ 'nın spinel sentezine etkisinin yararlı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, spinelin kristal yapısı ile aynı olmasıdır. $1600^\circ C$ 'de 3 saat sinterlenen malzemeler ve $\delta-Al_2O_3$ kullanılan numunelerde yüksek yoğunluk elde edilmiş olup, %91 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. $MgAl_2O_4$ sentezi ve sinterlemesinde Al_2O_3 polimorfları etkiler. Üç polimorf arasında $\delta-Al_2O_3$ sinterleme ve spinel sentezi açısından en etkili olanıdır. Çünkü başlangıç kristal yapısı spinel ile benzerdir. Numunelerdeki spinelin tane boyutu $\delta-Al_2O_3$ kullanılan numunede büyüktür. Bunun nedeni, $MgAl_2O_4$ spinel çekirdeklerinin düşük sıcaklıkta oluşup büyümesidir.

Zhihui ve ark. (2007)'nin yaptığı çalışmada Al_2O_3 'ün polimorflarının magnezyum alüminat spinelin sinterlenmesine ve tane büyümesine etkisi çalışılmıştır. $\delta-Al_2O_3$ ve $\alpha-Al_2O_3$ hammaddeleri kullanılarak stokiyometrik olarak MgO ile karıştırılarak 20 mm çapında ve 15 mm yüksekliğinde preslenmiş, $1250^\circ C$ 'den $1400^\circ C$ 'ye kadar havada sinterlenmiştir. $\delta-Al_2O_3$ ile hazırlanan $MgAl_2O_4$ kristal boyutunun, $\alpha-Al_2O_3$ kullanılarak hazırlanandan büyük olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni $\delta-Al_2O_3$ kullanılarak hazırlanan $MgAl_2O_4$ spinelin kristal büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi (159 kJ/mol), $\alpha-Al_2O_3$ kullanılarak hazırlanan spinel (271 kJ/mol) den daha düşük olmasıdır. Bu farkın nedeni, $\delta-Al_2O_3$ 'nın kristal yapısının $MgAl_2O_4$ spinel ile aynı olmasıdır. Aynı sinterleme sıcaklığı ve bekleme zamanı için $\delta-Al_2O_3$ 'dan yapılan $MgAl_2O_4$ spinelin bulk yoğunluğu yüksek ve görünür porozitesi $\alpha-Al_2O_3$ 'ya göre düşüktür.

Zhihui ve Nan (2004)'ın yaptığı çalışmada Al_2O_3 'ün mekanik aktivasyonun stokiometrik spinel sentezine etkisi araştırılmıştır. Gibsit, $1400^\circ C$ 'de kalsine edilerek α - Al_2O_3 elde edilmiş, planetary değirmende 12, 24 ve 36 saat öğütülmüş ve stokiometrik oranda MgO ile karıştırılmıştır. 200 MPa basınç uygulanarak şekillendirilmiş ve 1400 ve $1600^\circ C$ 'de sinterlenmiştir. Öğütme süresi arttıkça bulk yoğunluk artış göstermiş 24 saat ilave öğütme süresi yoğunluğu ve tane boyutunu çok fazla etkilememiştir. Numunelerin tane boyutu ve spinel miktarı öğütme süresi arttıkça artış göstermiştir.

Yoğun $MgAl_2O_4$ spinel bünyeler iyi özellikleri sayesinde çok talep görmektedir ancak yoğun $MgAl_2O_4$ spinel yapının oluşması yüksek ısı genleşmeden dolayı zordur. Bu dezavantajı önlemek için bazı araştırmacılar çeşitli ilaveler kullanarak $MgAl_2O_4$ spinel oluşumunu ve yoğunlaşmasını düşük sıcaklığa çekmişlerdir (Zhihui ve ark. 2007).

Farklı ilavelerin spinel oluşumuna etkisi uzun süredir çalışılmaktadır (Sarkar 2000). Tuz buharlarının spinel oluşumu ve gelişiminde etkili olduğu tespit edilmiştir (Noda ve Hasegawa 1940). Florin iyonları (AlF_3 ve CaF_2) birim hücrede oksijen iyonlarının yerine geçerek boşluk oluşturup magnezyum alüminat spinelin katı hal sentezini kolaylaştırır (Kostic ve ark. 1982). LiF ilavesinin sıvı faz sinterlemesi ile spinel ürünlerin yoğunlaşma karakteristiğini arttırdığı belirlenmiştir (Stamenkovic 1985; Huang ve ark. 1997). Ayrıca, yoğun bir spinel ürün eldesini nadir toprak elementleri ilavesinin % 5 Y_2O_3 (Baranova ve ark. 1981), % 4 Yb_2O_3 ve % 4 Dy_2O_3 (Skomorovskaya 1993) etkilediği belirlenmiştir.

Ganesh ve ark. (2001)'nin yaptığı çalışmada mineralizatör olarak $AlCl_3$ ve AlF_3 kullanılmış, $MgAl_2O_4$ spinelin özelliklerini nasıl etkilediği tespit edilmeye çalışılmıştır. Stokiometrik oranda alüminyum trihidroksit, kalsine magnezya ve $AlCl_3$ veya AlF_3 (% 0,01-0,03 molce) karıştırılmış $1300^\circ C$ 'de 1 saat kalsinasyon yapılmış ve öğütüldükten sonra 196 MPa basınç altında preslenerek 1500 - $1650^\circ C$ arasında 1 saat sinterlenmiştir. İlavesiz spinelde spinel oluşumu % 82 iken, $AlCl_3$ ve AlF_3 ilave edilen spinel karışımında %98 spinel oluşumu gözlenmiştir. % 0,03 $AlCl_3$ kullanıldığında veya % 0,01 AlF_3 kullanıldığında tamamen spinel oluşumu gerçekleşmiştir. $AlCl_3$ ve AlF_3 ana avantajı kalsinasyon

süresince Al_2O_3 içinde gerçekleşen pirohidroliz ile HCl ve HF gazlarının oluşmasıdır. Bu yüzden minerilazatörler uçar ve MgAl_2O_4 'te herhangi bir kirlilik kalmaz. AlF_3 sinterlemeye yardımcı olmazken AlCl_3 hem bulk yoğunluğu, görünür poroziteyi hem de su emmeyi iyileştirmiştir. Bunun nedeni AlCl_3 'ün hidroskopik doğası gereği Al_2O_3 tanelerinin yüzeyinde OH^- iyonları oluşturması ve sinterleme esnasında bu OH^- iyonlarının sistemden uzaklaşmaya çalışması ile hata konsantrasyonu artar buda sinterlemeye yardımcı olur (Ganesh 2001).

Sarkar ve ark. (2002)'nin çalışmasında, %1,2 ve 4 oranında Cr_2O_3 ilavesi ile üç farklı spinel kompozisyonu hazırlanmıştır: (i) $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı 2:1, (ii) 1:1 ve (iii) 1:2 kullanılmıştır. Atritör değirmen, başlangıç hammaddelerinin tane boyutunu düşürmek için kullanılmış ve tek aşamalı sinterleme, 1550-1650°C'e arasında gerçekleştirilmiştir. 1550°C'de alüminaca zengin spinelde Cr_2O_3 'in etkisinin çok daha fazla olduğu görülmüştür. Her üç spinel kompozisyonu içinde yapılan XRD çalışmalarında Cr içeren fazlara rastlanmamıştır. Mukavemet, az miktarda Cr_2O_3 ilavesinden etkilenmez fakat % 4 Cr_2O_3 ilavesi 1650°C'de bütün kompozisyonları kötü etkilemiştir. Özellikle magnezyaca zengin spinel kompozisyonunda sıcakta kırılma mukavemeti Cr_2O_3 ilavesi ile çok kötü etkilenmiştir. % 1 Cr_2O_3 ilavesi stokiometrik spinel kompozisyonunda ısıl şoktan sonra mukavemet düşüşünü azaltmıştır fakat yüksek miktarda ilavede ise kötü şekilde etkilemiştir. Magnezyaca zengin spinel kompozisyonunda Cr_2O_3 ilavesi mukavemeti kötü etkilemiştir. Kantitatif elementel analiz sonuçları, Cr_2O_3 'ün taneler ve tane sınırları boyunca uniform olarak dağıldığını göstermektedir ki buda spinel içinde Cr_2O_3 'ün katı çözünürlüğünü doğrulamaktadır. Cr_2O_3 ilavesi, her üç kompozisyon içinde yüksek sıcaklıkta tane büyümesinde etkilidir. Bu etkinin alüminaca zengin kompozisyonda daha fazla göze çarptığı bildirilmiştir (Sarkar ve ark. 2002).

Sarkar ve Bannerjee (2000)'nin yaptığı bir çalışmada, üç farklı spinel kompozisyonuna TiO_2 ilavesi ile özelliklerinin nasıl değiştiği tespit edilmeye çalışılmıştır. Ağırlıkça % 0,5, 1 ve 2 TiO_2 üç farklı spinel kompozisyonuna ilave edilmiş ($\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı 2:1, 1:1 ve 1:2), tane boyutunu düşürmek için atritör öğütme yapılmış ve 1550, 1600 ve 1650°C'de tek aşamalı sinterleme işlemi uygulanmıştır. Alüminaca zengin spinelin ve stokiometrik spinelin

1550°C'deki yoğunlaşmasını TiO₂'in olumlu yönde etkilediği fakat yüksek sinterleme sıcaklıklarında yüksek ilave miktarı tane büyümesinden dolayı zarar verdiği tespit edilmiştir. %2 TiO₂ ilavesine kadar faz içeriği etkilenmemiştir. Fakat sıcakta kırılma mukavemetine TiO₂ ilavesinin tanelerin yuvarlaşması ve yüksek miktarda safsızlığın ve tane sınırlarında TiO₂'in bulunması nedeniyle zarar verdiği belirlenmiştir. Zararın büyüklüğü sinterleme sıcaklığının ve ilave miktarının artması ile artmaktadır. TiO₂ varlığında bütün spineller ısı şoktan sonra daha düşük mukavemete sahiptir. Yüksek safsızlık içeriğinden dolayı düşük ergime sıcaklığına sahip fazların oluşmasından ve TiO₂ tane sınırlarında olması ısı şok esnasında çatlakların oluşmasına neden olur. SEM incelemeleri bütün kompozisyonlarda Ti'un tane ve tane sınırları boyunca homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Mikroyapı görüntülerinden TiO₂ varlığında tanelerde yuvarlaklığın artmasının mukavemet özelliklerini etkilediği tespit edilmiştir.

Yu ve Hiragushi (1996)'nin yaptığı bir çalışmada spinelin sinterleme davranışlarına % 0,2–2 TiO₂ ilavesinin etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Maksimum % 1,5 TiO₂ ilavesine kadar sinter yoğunluğunun sürekli bir artışı görülmüştür. İlave miktarı % 1,5 TiO₂'i geçtiğinde yoğunlukta herhangi bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir.

Baik ve ark. (1985)'nin yaptığı çalışmada magnezyum alüminatın sinterlenmesine TiO₂ ve MnO₂ miktarının etkisi araştırılmıştır. Araştırmanın sonucunda yoğunlaşmayı TiO₂ ilavesinin, MnO₂'den daha fazla etkilediği tespit edilmiştir.

Sarkar ve ark. (2003)'nin bir çalışmasında reaksiyon sinterlemesi ve presentez stokiometrik spinelin çeşitli oksitlerin ilavesi ile yoğunlaşması incelenmiştir. Başlangıç hammaddeleri olarak hidroksitler kullanılarak presentez spinel, 1400 ve 1600°C'de sentezlenmiştir. Reaksiyon sinter ürün için hidroksitler ayrı ayrı 1400°C ve 1600°C kalsine edilmiş ve spinel kompozisyonuna karıştırılmıştır. % 2 B₂O₃, % 2 V₂O₅, % 2 Cr₂O₃, % 5 TiO₂ ve 800°C'de kalsine edilmiş co precipitate spinel ilaveleri kullanılmıştır. % 7 PVA çözeltisi ile 100 MPa'da preslenmiştir. Preslenen ürünler kurutulduktan sonra 1550, 1600 ve 1650°C'de 2 saat bekleme süresi ile sinterlenmişlerdir. Sinterlenen ürünlerin faz analizi çalışmalarının sadece spinel fazı

gözlemlenmiştir. Reaksiyon sinter ürünlerinde, 1400°C’de kalsine olan oksitlerin sinter yoğunluğunun 1600°C’de kalsine edilenlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir Yoğunluğun yüksek olmasının nedeni reaktivitesinin yüksek olmasından dolayıdır. TiO₂ varlığında yüksek sıcaklıkta yüksek difüzyon hızından dolayı bütün yığınların sinter yoğunluğu artış göstermiştir. Çözünme ve tekrar çökme difüzyon ile ilgilidir. TiO₂’in spinel yapı içinde çözünmesi kütle transferini ve katyon hareketliliğini arttıran katyon boşluklarını oluşturur. Tekrar titanyum iyonunun spinel birim hücre içinde alüminanın olduğu bölgelere gelmesi latis gerilmesine neden olur buda yoğunlaşma için kütle transferini arttırmaktadır (Titanyum iyonunun boyutu 0,68 Å, alüminyum iyonun boyutu 0,5Å).

Cr₂O₃ farklı spinel yığınlarında yararlı etki göstermiş ve sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile sinter yoğunluğu artış göstermiştir. Cr₂O₃, spinel ile katı çözelti yapmakta ve spinel latisinin içine girerek (krom iyonları alüminyum iyonlarının yerine girer krom iyon boyutu 0,6 Å, alüminyum iyonu 0,5 Å) katyon difüzyonunu artırarak yoğunlaşma prosesi için kütle transferini artırır. Yüksek sıcaklıkta kromun oksidasyon hali yüksek değerlere varmakta ve hatalı spinel yapının oluşmasına neden olmaktadır. Katyon boşlukları ile kütle transferi ve yoğunlaşma artış göstermiştir. Kalsine coprecipitate spinel, spinel latisi içinde herhangi bir boşluk sağlamamakta ve kütle transferini arttırmadığı için yoğunlaşmayı etkilememiştir.

V₂O₅ ve B₂O₃ ilavesi ile düşük yoğunluk elde edilmiştir. Bütün yığınlarda sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile sinter yoğunluğu yükselmiştir. V₂O₅ ve B₂O₃ varlığında MgO-Al₂O₃ sisteminde düşük sıcaklık fazları oluşmakta buda yoğunlaşma davranışını ters yönde etkilemektedir. Hem ilaveli hem ilavesiz durumda reaksiyon sinter ürünlerin yoğunluğu presentez spinelin yoğunluğundan fazladır.

Özetle, TiO₂ yararlı bir etki göstermiştir ve Cr₂O₃ de hem presentez hemde reaksiyon sinter spinelde yararlı bir etki göstermiştir. V₂O₅ ve B₂O₃ presentez ve reaksiyon sinter spinelde yoğunlaşmaya zararlı davranışı olduğu rapor edilmiştir.

Tripathi ve ark. (2009) % 0, 1, 2 ve 4 oranında Dy₂O₃’in stokiyometrik spinel oluşumuna ve yoğunlaşmasına etkisini araştırmışlardır. Karışımlar 2 saat

attritör değirmende öğütülmüştür. % 5 PVA çözeltisi ile karıştırılıp 100 MPa basınçta hidrolik presle preslenmiştir. Sinterleme 1550-1650°C elektrik fırınında 1000°C'ye kadar, 3°C/dak ısıtma hızı ile daha sonra ise 5°C/dak ile gerçekleştirilmiştir. Dy₂O₃ varlığı spinelleşmeyi etkilemeden, yoğunlaşmayı arttırmıştır. Dy₂O₃ içeren spinellerde mikroyapı homojendir fakat az miktarda taneler arası porların mevcut olduğu belirtilmiştir.

2.3. MgO-MgAl₂O₄ refrakterler

Dünyada MgO-spinele yönelişin en önemli nedeni MgO-Cr₂O₃ tuğlaların çevre kirliliği yaratması ve bu tuğlaların imhasında ödenen cezalardır (Üstünbaş ve ark. 1997).

MgO-MgAl₂O₄ refrakterlerde MgO kullanılmasının nedeni klinker fazına karşı reaktivitesinin düşük olmasıdır. Magnezyaya spinel eklemekteki amaç ise, tuğlanın fırının çalışması sırasında meydana gelen mekanik yüklere dayanmasını sağlamaktır. Isı değişiklikleri, fırın mantosunda ovalik ve termal genişleme gibi fırınlarda aralıksız oluşan yük faktörleri nedeniyle tuğla esnekliğinin yüksek olmasına ihtiyaç bulunmasına karşın bu yüksek esneklik saf magnezya tuğlalarda bulunmamaktadır. Spinel eklenmesi yoluyla bazik tuğlaların düşük ısıl genişleme, düşük ısıl iletkenlik ve ısıl parçalanmalara karşı direnci artırılır (Ata 1998; Mishra ve ark. 2009).

MgO-MgAl₂O₄ refrakterler, krom magnezya ve dolomit tuğlalardan birçok konuda üstündür. Örneğin, bu tuğlaların indirgen ortam, sülfür oksitlerin neden olduğu aşınma CO₂ veya alkali metal bileşenlerine karşı dayanırlıkları yetersizdir çünkü CaO hidroskopik olduğundan nem (CaO(OH)₂) oluşumuna yol açmaktadır. Bu tepkime tuğlanın hacmini arttırmakta ve ona zarar vermektedir. Manyezit-spinel tuğlalar mekanik ve termomekanik etkiler göz önüne alındığında da üstündür (Anonim 1).

MgO-MgAl₂O₄ refrakterler bileşimlerinde krom cevheri yerine spinel kullanılması sayesinde alkali aşındırmasına karşı dayanıklıdırlar. Örneğin, krom magnezya tuğlaların içindeki krom cevheri ayrışmakta ve uçucu alkali-metal kromatlarını oluşturmaktadır. Oysa MgO-spinel ve alkaliler arasında hiçbir

tepkime meydana gelmektedir. Sadece, alkali içeren buharların birikimiyle genel olarak tuğla yoğunluğunun artması görülebilir (Anonim 1).

MgO-MgAl₂O₄ spinel refrakter malzemelerin performansındaki artışın nedeni tokluk ve elastiklik parametrelerinin geliştirilmesidir. Günümüzde herkesin kabul ettiği bu genel görüşün nedeni; öncelikli olarak MgO ve spinelin ısı genleşme katsayılarının çok farklı olmasıdır (MgO=13x10⁻⁶C⁻¹, spinel=8x10⁻⁶C⁻¹). Üretimin yapıldığı sıcaklıkta, 1650°C civarında, soğuma esnasında bu ısı genleşme katsayıları arasındaki farklılıktan dolayı spinel partikülleri etrafında büyük çekme gerilmeleri oluşur ve bunlar çok büyük miktarda mikro çatlaklara yol açmaktadır. Oluşan mikro çatlaklar mukavemet ve sertliği azaltmasına rağmen, ya daha sonra serviste oluşan mikro çatlakların ilerlemesine bariyer görevi yapar, ya da ısıtma işlemi sırasında oluşan stresin azalmasına yardımcı olur. MgO-MgAl₂O₄ spinel refrakterlerin kullanılmasının temel avantajları:

- Magnezya-spinel tuğlaların düşük ısı genleşme katsayıları
- Termo-mekanik gerilmelere karşı yüksek direnç,
- Yakıt ve kül tortularına karşı kimyasal direnç
- Korozyona ve fırın atmosferindeki değişimlere yüksek direnç
- İkincil oksit içeriğinin düşük olması nedeniyle, serviste sıcak yüzeyin yapısındaki değişimlerin minimum olması
- Zehirli Cr⁺⁶ iyonlarının atık malzemedeki ayrışmaması
- Kromun elimine edilmesi ile kullanım esnasında alkali atıklarına daha az maruz kalma,
- Çimentoda metal katyonlarının neden olduğu renk bozulmasının engellenmesi olarak ifade edilmektedir (Ceylantekin ve Aksel 2006).

MgO-MgAl₂O₄ tuğlalar bugün artık çimento döner fırınlarının örümünde kullanılan standart refrakter malzeme sınıfına girmiştir. Kimyasal ve minerolojik bileşimleri sayesinde çimento fırınlarının farklı bölgelerine uygun olarak üretilmektedir (Anonim 1).

2.4. MgO-MgAl₂O₄ Refrakterler Üzerine Literatürde Yapılan Çalışmalar

Gonsalves ve ark. (1993)'nin yaptığı çalışmada, çimento döner fırınları için çeşitli magnezya spinel tuğlalar denenmiş ve bu denemelerin sonucunda doğal manyezit ve ergimiş spinel içeren refrakterlerin hidratasyona, alkalilere karşı dayanımlarının deniz suyu magnezyası ve sinter spinel içeren refrakterlerle benzer olduğunu belirlemişlerdir.

Suruga ve ark. (2002)'nin yaptığı çalışmada ise altı farklı magnezya kullanılmış ve onların kristal boyutu, tane sınırı kalınlığı ve ısıl karakteristikleri incelenmiştir. Ek olarak bu magnezyalar spinel ile karıştırılarak üretilen tuğlaların aşınma direnci değerlendirilmiştir. Sonuç olarak tuğlaların korozyon direnci magnezya agregalarının yüksek saflıkta, büyük kristal boyutunda ve düşük tane sınırı kalınlığına sahip olmasıyla artmaktadır. Isıl parçalanmaya karşı direncin yüksek saflıkta ve küçük kristal boyutunda magnezya kullanımıyla arttığı belirlenmiştir.

Mishra (2009)'nin çalışmasında yüksek kalitede sinter magnezya ve ergitilmiş magnezyanın refrakterlerin, fiziksel, kimyasal, ısıl ve termo-mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bunların yanı sıra, alkali direnci, sülfür direnci ve kabuk yapışma özellikleri belirlenmiştir. Geliştirilen tuğlaların düşük poroziteye, yüksek yığinsal yoğunluğa ve soğukta basma mukavemetine ve düşük gaz geçirgenliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Faz analizlerinden, tuğlaların periklas ve spinel fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. İlave kullanılan iki reçetede mükemmel fiziksel ve termo-mekanik özellikler elde edilmiştir.

Endüstriyel atıkların kullanımının artmasından dolayı manyezit-spinel tuğlaların ömrü azalmaktadır. Bunun için kararlılığının geliştirilmesi gerekmektedir. Geliştirilen magnezya-spinel refrakterlerin düşük porozitede, ince por boyut dağılımında, düşük geçirgenlikte, iyi ısıl esneklikte bu özelliklere ek olarak üstün parçalanma direncine ve alkali tuzlarına karşı yüksek dirence sahip olduğu tespit edilmiştir. Magnezyanın, spinelin ve ilavelerin kristal boyutunun yüksek olmasından dolayı alkali tuzlarından olan bozunma etkisi azalmıştır.

Szczerba ve Pedzich (2005)'in yaptığı çalışmada MgO-MgAl₂O₄ tuğlanın içine az miktarlarda oksitler (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ve Fe₂O₃) ilave edilerek son özelliklere etkileri araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada farklı morfolojide ve farklı kimyasal bileşimde iki farklı magnezya klinkeri ve ergitilmiş spinel kullanılmıştır. Kullanılan her iki tip magnezya klinkerinin CaO/SiO₂ oranı 1,8'den büyüktür. Magnezya klinkerlerinin Fe₂O₃ içeriği farklıdır. Tip 1 klinkeri için ilavesiz sinterleme sıcaklıkları 1600°C, 1650°C ve 1700°C'dir. Tip 2 için ilavesiz sinterleme sıcaklıkları daha düşük olup 1550°C, 1600°C ve 1650°C'dir. Oksit ilaveli numunelerde Tip 1 için sinterleme sıcaklığı 1600°C ve Tip 2 için ise 1550°C'dir. Sinterlenen numunelerin yığınsal yoğunluk, açık porozite, soğukta kırılma mukavemeti değerleri belirlenmiştir. Farklı miktarlarda iki tip oksit ilavesi ile 1600°C'de sinterlenen numunelerin yoğunlaşması, hiç ilave edilmeyen 1700°C'de sinterlenen numunelerin yoğunlaşmasından daha iyidir. En düşük açık poroziteye SiO₂ ve TiO₂ veya SiO₂ ve Al₂O₃ içeren numunelerin sahip olduğu belirlenmiştir. En düşük yoğunlaşma, Fe₂O₃ ve Al₂O₃ ilavesinde görülmüştür.

Tip 2 için 1550°C ve 1600°C'de sinterlenen numunelerin özellikleri benzerdir. 1650°C'de sinterlenen numunenin porozitesi düşük, mukavemeti yüksektir. TiO₂ oksit ilavesi en düşük poroziteye sebep olmuştur. SiO₂ ve Al₂O₃ ilave edildiğinde ana malzemedan daha düşük porozite elde edilmiştir. TiO₂ ve SiO₂ ilavesi ile ise en düşük poroziteye ve en yüksek yığınsal yoğunluğa ulaşılmıştır. Her iki tip klinker içinde oksit ilaveleri ürünün özelliklerini etkilemiş ve sinterleme sıcaklıklarını yaklaşık 100°C düşürmüştür. Oksit ilaveler son ürünün özelliklerini farklı şekilde etkilemişlerdir. Fe₂O₃ miktarı az olan tip 1 magnezya klinkeri için SiO₂ (yalnız başına veya Al₂O₃ veya TiO₂ ile birlikte) ilavesi yararlı olmuştur. Yüksek miktarda Fe₂O₃ (Tip 2) içeriğine sahip magnezya klinkeri için TiO₂ (yalnız başına veya SiO₂ veya Al₂O₃) ilavesi kullanmak poroziteyi düşürür. Özellikle, TiO₂ ve SiO₂ ilavesinin son ürünün özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir (Szczerba ve Pedzich 2005).

Tokunaga ve ark. (1991)'nin yaptığı çalışmada Fe₂O₃ içermeyen geleneksel MgO-MgAl₂O₄ tuğlaya Fe₂O₃, kromit cevheri, Cr₂O₃ ve SiO₂ ilave edilmiştir. Aşınma testinin sonunda, Fe₂O₃ ilave edilen numunenin aşınmasının

olumsuz olarak etkilenmediği tespit edilmiştir. Denemelerde iki çeşit kromit cevheri kullanılmıştır. Silika, alümina ve demir oksit içeriği yüksek olan kromit cevheri B numunesinin yıpranmasının kromit cevheri A'dan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Silika ilave edilen numunede aşınma en fazladır. Bunun nedeni magnezya ve silikanın reaksiyona girerek forsterit fazı oluşturmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Geleneksel magnezya-spinel kompozisyonuna, Fe_2O_3 ilavesi sıcaklık değişimleri ile aşınmaya karşı direnci etkilememektedir. Yeni tip magnezya-spinel refrakter tuğlalar Fe_2O_3 ilavesi ile geliştirilmiştir. Fe_2O_3 ilavesi magnezya klinker içinde alümina difüzyonunu arttırmaktadır. Yeni tip magnezya-spinel refrakterde matriste direkt bağlanma iyi olup magnezya-spinel refrakterin sıcakta kırılma mukavemeti geleneksel magnezya-spinel refraktere göre %20 artış göstermiştir. Yeni tip magnezya-spinel refrakter magnezya-krom refraktere benzer tabaka yapışması göstermiştir. Bunun nedeni $12CaO.7Al_2O_3$ kıyasla $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ bağlanma ajanının oluşması olduğu bildirilmiştir (Tokunaga ve ark. 1991).

Komatsu ve ark. (2001)'nin yaptığı çalışmada, sinter hammaddeleri içeren geleneksel magnezya-spinel refrakter içine ergitilmiş magnezya ve zirkonya ilave edilmiştir. Yeni tip magnezya-spinel tuğla, geleneksel magnezya-spinel refrakterle karşılaştırıldığında düşük poroziteye, yüksek yığınsal yoğunluğa, yüksek soğukta basma mukavemetine, yüksek sıcakta kırılma mukavemetine ve düşük elastik modüle sahiptir. Refrakterlerin çimento ile etkileşimine bakıldığında yeni nesil magnezya-spinel tuğlada sıvı faz oluşumunun daha az olduğu tespit edilmiştir. Özellikle sıcaklık dalgalanmalarında geleneksel magnezya-spinel tuğlada sıvı faz oluşumundan dolayı dökülmenin olduğu tespit edilmiştir. Yapı bozulmasının ve çatlak oluşumunun yeni nesil magnezya-spinel tuğlada daha zor olduğu tespit edilmiştir.

Koyake ve ark. (2003)'nin yaptığı çalışmada, çimento döner fırınlarının geçiş bölgesine örülen magnezya-spinel tuğlalar incelenmiş ve yeni magnezya-spinel tuğla geliştirilmiştir. Endüstriyel atık kullanılan çimento döner fırınlarında indirgen atmosfer oluştuğu ve SO_3 ve KCl konsantrasyonunun yüksek olduğu belirlenmiştir. Geçiş bölgesinde kullanılan geleneksel magnezya-spinel tuğlada

düşük ergime sıcaklığına sahip $\text{CaSO}_4\text{-KCl}$ bileşikleri oluşmaktadır. Oluşan bu fazlar tuğlanın soğuk yüzeyine doğru göç etmekte ve bunun sonucunda sıcak yüzeyin yakınında bozunmaya sebep olmaktadır. Geliştirilen yeni magnezya-spinel tuğlanın SO_3 ile reaksiyona giren CaO içeriği düşük, yoğunluğu ve mukavemeti yüksektir. Geliştirilen yeni magnezya-spinel tuğla çimento döner fırınlarına örüldüğü ve iyi sonuçlar alındığı bildirilmiştir.

Komatsu ve ark. (2002)'nin yaptığı çalışmada, çimento döner fırınlarına geliştirilen magnezya-spinel tuğla ile geleneksel magnezya-spinel tuğlalar örülmüştür. Bu örülen tuğlaların 1 yıl kullanımı sonrasında fiziksel özellikleri, faz analizleri ve mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Yapılan incelemelerin sonucunda geliştirilen tuğlanın sıcak yüzeyinde erozyonun homojen olduğu görülmektedir. Mekanik streslerden dolayı yüzeyde küçük kırılmalar mevcuttur. Tuğlanın soğuk yüzeyinde yıpranma az miktardadır. Geleneksel tuğlanın da sıcak yüzeyi homojen bir şekilde erozyona uğramıştır. Mekanik streslerden dolayı soğuk yüzeyden sıcak yüzeye çatlak ilerlemesi mevcuttur. Geliştirilen magnezya-spinel tuğlada X-ışınları difraktometresi ile yapılan incelemeler sonucunda sıcak yüzeyden bozulan tabakaya kadar az miktarda NaCl ve KCl penetre olduğu tespit edilmiştir. Soğuk yüzeyde soğukta kırılma mukavemeti yükselmiş ve porozite düşmüştür. Geleneksel magnezya-spinel tuğlada ise az miktarda KCl ve NaCl tespit edilmiştir. KCl miktarı geliştirilen magnezya-spinel tuğlaya göre daha fazladır. Geliştirilen tuğlada tespit edilmeyen $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ fazına geleneksel tuğlada rastlanmıştır.

Tokunaga ve ark. (2002)'nin yaptığı çalışmada, fırının 5,6D (D: fırın çapı) mesafesinden iki tuğla alınmıştır. Numune 1 sadece kömür ile yanmaya maruz kalırken Numune 2 ise petrokok ve kömür ile yanmaya maruz kalmıştır. Numune 1'in kalınlığı 225 mm'den aşınma ile 210 mm düşmüştür. Buna karşılık, numune 2'nin kalınlığı 120–150 mm azalmıştır. Numune 1'de sıcak yüzeyden 60 mm derinlikte çatlaklar yüzeye paralel gitmekte iken Numune 2'de ise sıcak yüzeyden 100 mm derinlikte çatlaklar paralel gitmektedir. Kömür yanması halinde Cl 'ün mol fraksiyonu SO_3 'e göre yüksektir. Kömür ve Petrokok yanmasında ise sıcak yüzeyde Cl ve SO_3 konsantrasyonu aynıdır. Yapılan XRD analizleri sonucunda numune 2'de dış kaplama tarafında CaSO_4 fazına

rastlanırken, numune 1’de ise CaSO_4 fazına rastlanmamıştır. Çimento döner fırınlarının geçiş bölgesinde kullanılan magnezya-spinel tuğlaların sadece kömür veya kömür ile petrokokun birlikte yanması ile tuğla üzerinde farklı aşınma mekanizmaları gösterdiği belirlenmiştir.

Guo ve ark. (2005)’nin yaptığı çalışmada, iki farklı tip magnezya spinel refrakter üretilmiş (H3 ve N5) ve bu refrakterlerin klinkere yapışma mukavemeti incelenmiştir. Magnezya spinel tuğlaların klinkere yapışma mukavemeti sandviç metot ile ölçülmüş ve mikroyapıları incelenmiştir. Üretilen refrakterlerin kimyasal bileşimi aynı olmasına rağmen H3 kodlu refraktere spinel ilave edilirken N5 kodlu refraktere ise fused alümina ilave edilmiştir. Her iki malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri çok benzerdir. Fakat sandviç testi sonucunda H3 kodlu refrakterin yapışma mukavemeti 3,58 MPa iken N5 kodlunun ki ise 0,43 MPa olarak ölçülmüştür. H3 kodlu tuğla kaba ve ince kristal spinel içermekte olup fused magnezya ve fused spinel içeren refrakterlere göre sülfüre ve klorüre karşı daha yüksek direnç gösterir. İnce kristal spineller matriste asitlere karşı kalkan görevi görerek mukavemeti ve bütün fiziksel özellikleri iyileştirmektedir.

Aksel (2001)’in yaptığı çalışmada, MgO ’e ağırlıkça % 5, 10, 20 ve 30 oranlarında spinel ilave edilmiştir. Sıcak presleme sonucu oluşan kompozitlerin mekanik özellikleri ve mikroyapıları araştırılmıştır. Kırılma yüzey enerjisi ile tokluk değerleri artan spinel ilavesi ile azalma eğilimi göstermiştir. Spinel miktarının artması ile tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki değişiklik, iş enerjisinin artmasına ve çatlakların ilerlemesini yavaşlatarak dolayısıyla da ısı şok direncinin artmasına yol açmaktadır. Kritik çatlak uzunluğu spinel ilavesi ile önemli derecede artmakta ve MgO tane boyutu ile karşılaştırıldığında mekanik özellikleri etkileyen çok daha baskın bir parametre olarak tespit edilmiştir. Isıl şoklara karşı maksimum direnç elde edebilmek için, optimum spinel miktarı % 20 olarak belirlenmiştir.

Aksel ve ark. (2004)’nin yaptığı çalışmada, yüksek saflıkta ve nano boyut da MgO ’i kalsine edilerek ve 0,5 μm ortalama tane boyutunda MgO elde etmişlerdir. Ortalama tane boyutu 3 μm sinter spinel kullanmışlardır. % 0–30 arasında $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ spinel kompozitleri hazırlanmış ve sıcak pres ile

1720°C'de 20 MPa basınç altında 25 dak. sinterlenmiştir. Hazırlanan refrakterlerin mekanik ve ısıl şok parametreleri incelemiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisinin birbirine benzer olduğu ve spinel içeriğinin artması ile düştüğünü belirlenmiştir. Katkısız MgO'in ve % 5-10 spinel içeren kompozitin çoğunlukla tane içi ve az miktarda taneler arası kırılma karakteri gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşılık % 20'den daha fazla spinel kompozitlerin kırılma karakteri taneler arası kırılmaya dönüştüğü belirtilmiştir. Isıl şok direnç parametresindeki (R'''') ilerleme mukavemetin ve elastik modülün düşmesi, iş enerjisinin artması ile açıklanmıştır. % 30 spinel içeren kompozitin R'''' parametresi en yüksektir, bu yüzden çatlakların ilerlemesine karşı direnci çok yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Aksel ve Warren (2003)'nin yaptığı çalışmada, dar tane boyutu aralığına sahip; 3, 11 ve 22 μm ortalama tane boyutundaki spinel malzemeleri MgO'e ilave edilmiş, 1720°C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sinterleyerek üretilen malzemelerin iş enerjisi ve kırılma yüzey enerjisi değerlerinin incelendiği çalışmada, partikül boyutuna bağlı olarak, spinel miktarıyla birlikte γ_{WOF} değeri 2 kat kadar yükseldiği ve spinel miktarının tane boyutundan daha büyük etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Saf MgO için çoğunlukla tane-içi kırılma gözlemlenirken, spinel miktarıyla kırılma karakterinin de taneler-arası kırılmaya dönüştüğü bildirilmiştir. Buna bağlı olarak yüksek γ_{WOF} değeri ile taneler-arası kırılma arasında ilişki kurulmuştur. Araştırmaya göre % 5 ve 10 spinel kullanıldığında kırılma yüzey enerjisi düşerken, % 20 ve 30 oranlarında kullanıldığında tekrar yükselmektedir. Kırılma yüzey enerjisi, MgO tane boyutu ile ilişkilendirilmektedir. % 5 ve 10 spinel ilavelerinde katı çözeltili oluşumu ile MgO tane boyutu büyürken, % 20 ve 30 ilavelerde ise durdurma etkisi ile tane boyutu küçülmektedir. % 5 ve 10 spinel kullanıldığı durumda malzeme içinde çatlak oluşumuna karşı direnç düşerken, spinelin daha oranlarda kullanıldığı malzemeler için, mikro çatlaklar birbirine bağlı olduğundan yeni çatlak oluşumu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Endüstriyel uygulamalarda çatlak başlangıcı direncinin γ_{WOF} ve hasar derecesinden daha az önemli olduğunu belirtilirken, yüksek $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_i$ oranının yüksek ısıl şok direnci için önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir.

Aksel ve Warren (2003)'nin yaptığı çalışmada, 3, 11, 22 µm ortalama tane boyut dağılımlarına sahip spinel malzemelerin % 5–30 oranlarında MgO' e ilave edilip, 1720°C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sıcak presleyerek üretilen malzemelerin ısı şok parametrelerini incelendiği çalışmada, kullanılan tüm spinel tane boyutları için mukavemet ve elastik modül düşmektedir. Büyük tane boyutu etkisinin daha fazla olmasıyla birlikte, kullanılan katkıının mukavemet üzerine etkisi, elastik modül üzerine etkisinden daha fazladır. Büyük tane boyutlu spinel kullanımı ile malzemelerin daha yüksek çatlak başlangıcı direncine (R parametresi) sahip olacağı; mukavemetin, spinel içeriğine duyarlılığın elastik modüle göre daha yüksek olduğu ve spinel kullanılarak üretilen malzemelerin ısı şok dirençlerinin, çatlak başlangıcına karşı direncin artırılması ile arttırılamayacağı belirtilmiştir. Spinel ilavesi ile R^{'''} parametresi de yükselmekte, ancak sinterleme sıcaklığındaki (1720°C) MgO-Al₂O₃ çözünürlüğü nedeniyle %10 spinel içeriğine kadar önemli bir etki göstermemektedir. Daha yüksek katkı miktarında tane boyutu etkisi daha fazladır. Araştırma sonuçlarına göre artan spinel miktarıyla γ_{WOF} değeri de artmaktadır. Katkı içermeyen MgO'in çoğunlukla tane-içi kırılmaya sahip olduğu, spinel kullanımı ile birlikte kırılma karakterinin de taneler-arası kırılmaya dönüştüğü bildirilmiştir. Yüksek γ_{WOF} değerleri elde edebilmek için kırılma karakterinin daha çok taneler-arası kırılma olmalıdır. R^{'''} ve γ_{WOF} değerlerinin spinel kullanımı ile yükselmesinin sonucu R^{''''} parametresinin de yükseldiği bildirilmiştir. Saf MgO' in 1000 °C'den ısı şoka maruz bırakılması sonucu başlangıç mukavemetinin %77' sini kaybetmekte, ancak spinel kullanılması ile birlikte korunan mukavemet oranı da yükselmektedir.

Aksel ve Riley (2003)'nin yaptığı çalışmada, MgO bazik refrakter malzemelerin içine %5, 10, 20 ve 30 oranlarında dar ve geniş tane boyut dağılımına sahip spinel ilave edildiği çalışmada, 1720°C ve 20 MPa basınç altında 25 dakika sıcak presleme yapılarak, spinel tane boyut dağılımının MgO-spinel refrakterlerin mekanik ve ısı şok davranışlarını nasıl değiştirdiğini incelendiği araştırmaya göre kullanılacak spinel miktarı önemlidir: ısı şok direncini arttırmak için yüksek, ancak kalsiyum oksit ataklarıyla kalsiyum

alüminat oluşumunu engelleyecek kadar düşük olmalıdır. Dar tane boyut aralığına sahip spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin mukavemeti, %20 spinel ilavesine kadar düştükten sonra sabitlenirken, geniş tane boyutu aralığına sahip spinel kullanıldığı durumda mukavemet, %10 spinel içeriğine kadar düşmekte ve daha yüksek spinel içeriklerinde hemen hemen sabitlenmektedir. Bu sonucun nedeni olarak büyük tanelerin daha az katkı miktarıyla yapı içinde birbirine bağlı mikro çatlak oluşumuna neden olduğunu gösterilmektedir. Elastik modül, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi de artan katkı miktarı ve tane boyu ile azalmaktadır. Bununla birlikte artan spinel ve tane boyu dağılımı ile γ_{WOF} ve R'' parametresinin arttığını belirtilmiştir. Saf MgO'de daha çok tane-içi kırılma gözlenirken, spinel miktarıyla birlikte kırılma karakterinin de taneler-arası kırılmaya dönüşmesi, bu sonucun sebebi olarak gösterilmektedir. Kullanılan katkı tipi ve miktarına bağlı olarak R'' parametresindeki değişimin nedeni olarak, elastik modül değerindeki düşüşün mukavemet değerindeki kadar fazla olmaması olarak gösterilmiştir.

Aksel ve ark. (2002)'nin yaptığı çalışmada, nano boyutlu MgO'ye 3, 11 ve 22 μm ortalama tane boyutuna sahip spinel ilave edilip, 20 MPa basınç altında 1650 °C ve 1725 °C de sıcak presleyerek üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin incelendiği araştırmada; artan spinel miktarıyla MgO tane boyutunun ilk önce yükseldiği, ancak %20 ve %30 spinel ilaveleriyle küçülerek saf MgO seviyesine gerilediği; mukavemet ve elastik modülün birbirine benzer eğilimler göstererek %20 spinel ilavesine kadar azaldığı ve %30 spinel ilavesinde değişiklik göstermediği; kırılma yüzey enerjisinin %5 ve %10 spinel içeriklerinde düşük, %10 ve %20 spinel içeriklerinde saf MgO seviyesine yükseldiği; kritik hata boyunun ise %10 ilaveye kadar sabit kaldıktan sonra arttığı bildirilmiştir. Yüksek miktarlarda spinel kullanıldığında ise, MgO tane sınırlarındaki hareketliliği engeller. Düşük spinel ilavelerinde MgO' de tane büyümesi meydana gelirken yüksek yüklemelerde tane boyutu katkısız MgO seviyesine düştüğüne göre, mukavemetteki azalmanın tane boyutuyla bir ilişkisi bulunmamaktadır. Artan spinel miktarıyla mukavemet ve elastik modülde meydana gelen azalmalar, MgO-spinel arasındaki ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktan dolayı malzeme içinde meydana gelen mikro çatlaklardan

kaynaklanmaktadır. Oluşan mikro çatlakların büyük bir kısmı taneler-arası kırılma şeklinde olurken, MgO tanelerinin içindeki doğal klivajları da takip edebilirler. Bu nedenle MgO-spinel kompozitlerin mukavemetlerindeki düşüşün nedeni; mikro çatlakların taneler-arası kırılmaya neden olarak kırılma yüzey enerjisi elastik modüldeki düşmeyle birlikte kırılma tokluğunun azalmasıdır.

Ghosh ve ark. (2004)'nin yaptığı çalışmada, 1400 °C'de 2 saat süreyle sentezleyip öğütülen spinelin, % 10, 20, 30 oranlarında ince MgO yerine kullanılan araştırmada % 20 spinel ilavesine kadar ve artan sinterleme sıcaklığı ile bulk yoğunluğunun arttığını tespit edilmiştir. Bu sonucun sebebi olarak spinel fazının ince/reaktif olması ve magnezya tanelerinin arasındaki boşlukları daha fazla doldurduğu öne sürülmüştür. Soğuk mukavemet sonuçları da % 20 spinel ilavesine kadar hemen hemen sabit kalırken, % 30 spinel ilavesi ile azalmıştır. Kullanılan spinel tane boyutunun çok ince olmasından dolayı MgO-spinel arasındaki genleşme katsayısı farkının % 20 spinel ilavesine kadar etkin olmadığını, bu mekanizmanın ancak % 30 spinel ilavesi ile çalıştığını bildirilmiştir. Artan spinel miktarıyla; spinel içeren malzemelerin içinde bulunan mikro çatlakların, ısı şok ile oluşan çatlakların ilerlemesini engellediği için ısı şok direncinin de arttığını ve sonucun yüksek ısı çevrimlerde daha belirgin görüldüğünü tespit edilmiştir. MgO-% 20 spinel kompozit refrakter malzemesinin en yüksek mekanik ve termo-mekanik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Sinter spinel üretiminde kullanılan sinter magnezya, kalsine magnezya ve MgCl Kümaş'dan, Seydişehir alümina filtre tozu 1, Seydişehir alümina filtre tozu 2 Seydişehir alüminyumdan temin edilmiştir.

3.2. Üretim Süreci

Çalışmanın ilk aşaması spinel üretim çalışmalarıdır. Hazırlanan başlangıç reçeteleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Laboratuar ve endüstriyel koşullarda yapılan denemeler bu reçetelere göre gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan spinel reçetelerinde kalsine ve sinter magnezya kullanılanlar sırasıyla K ve S, filtre tozu 1 ve filtre tozu 2 kullanılır ise FT1 ve FT2 olarak kodlanmıştır.

Laboratuar ortamında yapılan denemelerde 100 gr'lık harmanlar hazırlanmış, bilyalı değirmende karıştırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra harman kurutulularak bağlayıcı ilave edilmiş, 40 bar basınç altında 70*7*2 ebadında presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Preslenen numuneler kalsine edildikten sonra öğütülüp tekrar preslenmiş ve sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Fabrikada yapılan denemelerde reçetelere uygun olarak 1 kg'lık harmanlar hazırlanmıştır. Hazırlanan harmanlara MgCl₂ ilave edilerek karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım, laboratuar ortamında el presi kullanılarak 5*5 cm ebadında preslenmiştir. Preslenen numunelere ilk olarak düşük sıcaklıkta kalsinasyon gerçekleştirilmiş, kalsinasyondan sonra numuneler öğütülerek tekrar preslenmiştir. Preslenen numuneler daha sonra yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

Çalışmanın ikinci aşaması ise refrakter üretim aşamasıdır. Hazırlanan refrakter reçeteleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Hazırlanan refrakter reçetelerinde deniz suyu magnezyası, sinter magnezya ve fused magnezya kullanılan reçeteler sırasıyla DM, SM ve FM olarak, ithal karışık spinel, ithal sinter spinel, ithal fused spinel, yerli karışık spinel, yerli sinter spinel, yerli fused spinel kullanılan reçeteler ise sırasıyla İK, İS, İF, YK, YS ve YF olarak kodlandırılmıştır.

Örneğin, matrisinde deniz suyu magnezyası ve spinel olarakda ithal karışık spinel kullanılan reçete DMİK olarak kodlandırılmıştır.

Bu reçetelere uygun olarak 25 kg harman oluşturacak şekilde hammaddeler tartılıp karıştırma işlemi için mikserlere beslemeye hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.1. Spinel üretiminde kullanılan başlangıç reçeteleri

Kullanılan Hammaddeler	SF1	SF2	KF1	KF2
Sinter Magnezya	30	30	0	0
Kalsine Magnezya	-	0	30	30
Filtre Tozu 1	70	0	70	0
Filtre Tozu 2	0	70	0	70

Çizelge 3.2. Hazırlanan refrakter reçeteleri

Hammaddeler	Fr	DMİK	DMİS	DMİF	DMYF	DMYS	SMİK	SMYK	FMYK	FMYK03	FMİK
Sinter Magnezya	0-5 mm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Fused Magnezya	<63 µm								40	40	40
Deniz Suyu magnezyası	<63 µm	40	40	40	40	40					
Sinter Magnezya	<63 µm						40	40			
Fused Magnezya	1-5 mm	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
İthal Sinter Spinel	1-3 mm		15								
İthal Fused Spinel	1-3 mm			15							
İthal Karışık Spinel	1-3 mm	15					15				15
Yerli Üretim Fused Spinel	1-3 mm				15						
Yerli Üretim Sinter Spinel	1-3 mm					15					
Yerli Üretim Karışık Spinel	1-3 mm							15	15	8	
Yerli Üretim Karışık Spinel	0-1 mm									7	

Reçetelere uygun olarak hazırlanan harmanlardan öncelikle iri tane boyutundaki hammaddeler (-4+1 mm, -1+0 mm, -1+3 mm) mikserin içerisine beslenmiştir. İri taneler beslendikten sonra % 1,5 totanın ilave edilerek 5 dak. karıştırıldıktan sonra pudra malzeme sisteme ilave edilerek 5 dak. daha

karıştırılmıştır. Hazırlanan harmanlar 5 kg'lık 5 adet torbaya konularak presleme için hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan 5 kg'lık harmanlar kalıp içerisine doldurulmuş ve kalıp içerisindeki harmana 3+1 darbeli baskı uygulanarak tuğlalar şekillendirilmiştir. 3+1 baskı süresince pres tarafından tuğlaya 1. baskıda 30 bar, 2. baskıda 60 bar, 3. baskıda 90 bar ve son baskıda ise 265 bar basınç uygulanır. Şekillendirilen tuğlaların boyutları 200x198x74 mm'dir. Tuğlalar çelik peletlere istiflenir ve tünel fırın arabalarına yüklemeye hazır hale getirilir.

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

Tuğlaların pişirme işlemi 86 metre uzunluğunda ve 54 araba kapasiteli tünel fırında gerçekleştirilmiştir. Fırında toplam 6 bölge vardır. Tünel fırında girişte 1 arabalık bekleme odası vardır. Bu ortamın sıcaklığı 40–50°C'dir. Bu ortamdan sonra giriş yerinde ki sıcaklık 400°C civarındadır. Pişirme bölgesi 1750°C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir, fakat pişirimler 1600°C'de gerçekleştirilmiştir. Tünel fırının çıkış sıcaklığı 300°C civarındadır.

3.3. Uygulanan Testler ve Analizler

Refrakter ürünlerin özellikleri genel olarak kimyasal kompozisyonları ve yapıları tarafından belirlenir. Burada belirtilen yapı terimi refrakter malzemeleri oluşturan bileşenlerin tipini, miktarını, boyutunu, şeklini ve düzenini belirtmektedir. Yani refrakter malzemeyi oluşturan mineraller ve bunların partikül boyut dağılımı refrakter malzemelerin özelliklerini etkiler. Pişme esnasında ince taneler daha büyük taneler arasında seramik bağ oluştururlar. Refrakter seramikler genellikle 3 yapısal element içerir: İri taneler, bağlayıcı matris ve porlar (Böcek 2011).

Refrakter fırın astarlarını amacına uygun olarak seçebilmek, kullanılacak malzemenin özelliklerini, malzeme kullanım anında uğradığı değişimlere karşı ne yapılması gerektiğini en iyi şekilde bilmekte mümkündür. Bu nedenle malzemeler üretildikten sonra kullanım ortamına uygun durumlarda test edilmesi

gerekmektedir (Nakagava 1998). Refrakter malzemelerde istenen özellikler, çoğu standart haline getirilmiş olan çeşitli testler uygulanarak araştırılır (Böcek 2011). Bu testler bu bölüm 3.3.1’den başlayarak anlatılmıştır.

3.3.1. Su emme, porozite ve yoğunluk

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

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

Bu tartım değerleri kullanılarak numunenin su emme, görünür porozite ve yoğunluk değerleri Eşitlik 3.1, 2 ve 3’deki formüller yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Görünür Porozite (\%)} = [(W3-W1)/(W3-W2)] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Yoğunluk} = W1/(W3-W2) \quad (3.2)$$

$$\text{Su emme (\%)} = [(W3-W1)/W1] \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

W1: Pişme sonrası kuru ağırlık

W2: Su içindeki askıdaki ağırlık

W3: Su emmeden sonraki ağırlık'tır

3.3.2. Soğukta basma mukavemeti testi

Soğukta basma mukavemet değeri malzemenin sinterleşme derecesini gösterir. Pişmiş tuğla yüzeyinin cm^2 'sine yapılan basınç kuvveti ile ölçülür ve kg/cm^2 olarak ifade edilir. Tuğlaların üretimi sırasında maruz bırakıldıkları presleme basıncı, iyi pişirme ve tuğla kalitesi ile yakından ilgilidir. Soğukta basınç mukavemeti değerine; hammaddenin karakteristiği, tane dağılımı ve pişirilme sıcaklığı etki eder (Böcek 2011).

Bu testin yapılış nedeni, refrakter malzemenin taşınması sırasındaki ve düşük sıcaklıktaki darbe ve aşınma dayanımlarını ölçmektir. Örneğin; fırın örüldüğünde refrakterler dayanabilecek mi? Bu testin sonuçları malzemenin kullanım sıcaklığındaki dayanımı hakkında bir fikir vermez. Fakat iyi kalite tuğlaların yüksek ısı altında yüksek basınca dayanabilmesi (yüksek, sıcaklıklarda uzun ömürlü olabilmesi) için bu tuğlanın soğukta yüksek bir basınç mukavemeti göstermesi gerekir (Böcek 2011).

Soğukta basma mukavemeti testi için $60 \pm 0,5$ mm'lik küp şeklinde tuğla parçası kesilerek hazırlanan numune cihazın basınç merkezine koyularak, basınç aparatı tuğla üzerine indirilir ve basınç uygulanır. Numune kırıldığı an basınç göstergeden okunur ve kayıt edilir. Göstergede okunan basınç değerleri Eşitlik 3.4'de yerine konularak soğukta basma mukavemeti kg/cm^2 cinsinden elde edilmiştir.

$$\sigma_{\text{SBM}} = \frac{P_{\text{max}}}{F_o} \quad (3.4)$$

Burada;

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

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

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

3.3.3. Isıl şok testi

Tuğlaların kırılmaksızın, parçalanmaksızın ve tanelerine ayrılmaksızın sıcaklık değişimlerine karşı koyabilme özelliklerine ısıl şok direnci denir. Tuğla içinde farklı ısıl genleşme gösteren tabakaların bulunması ve tuğlada sıcaklık değişiminin oluşması. Isıl şok direncini düşüren sebepler arasındadır (Iseki 1998).

Bir refrakter malzemenin ısıl şoklara karşı direncinin tespit edilmesi iki tip yaklaşımla belirlenmektedir. Yaygın olarak kullanılan ilk yöntemde, refrakter malzeme yüksek sıcaklıklardan aniden soğutulur, mukavemet değerlerindeki değişim sıcaklığın fonksiyonuna bağlı olarak ölçülür. Kritik sıcaklık değerleri ve oluşabilecek mekaniksel hasarın miktarı tespit edilir. Böylece, yüksek sıcaklıkta oluşabilecek kırılmanın başlaması için gerekli olan stres miktarı tayin edilir. İkinci deneysel yöntemde ise; yüksek sıcaklıktaki refrakter malzemeye aniden soğutma uygulanarak, mekaniksel olarak oluşabilecek hasarın uzantısı ile ağırlık kaybının tespiti için gerekli olan ısıl devir sayısının belirlenmesidir (Aksel 2002)

115x65x65 ± 1 mm boyutlarında numuneler hazırlanır ve 100 ± 5 °C'lik etüvde kurutulur. Hazırlanan numuneler 950 °C fırın sıcaklığında 55 dakika fırında tutulur sonrasında fırından çıkarılan numunenin orijinal yüzeyine 5 dakika ve 2 atmosfer basınçta hava verilir. Daha sonra numune destekler üzerine konularak 2 kg/cm² şeklinde kuvvet uygulanır ve bu işlem 1 ısıl şok direnci değeri olarak kaydedilir. Kırılan numunede kayıt edilen en son değer tuğlanın ısıl şoka dayanım değerini verir.

3.3.4. Mukavemet

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

3- nokta eğme testi ile mukavemet Eşitlik 3.6 kullanılarak belirlenmektedir:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P.L}{W.D^2} \quad (3.6)$$

Burada;

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

3.3.5. Elastik modül

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

3- nokta eğme testi ile elastik modülü Eşitlik 3.7 kullanılarak belirlenmektedir:

$$E_m = \frac{P \times L^3}{4.W.D^3} .m \quad (3.7)$$

Burada;

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

3.3.6. Kırılma tokluğu

Kırılma tokluğu malzemenin kırılmaya karşı direncinin bir ölçüsüdür (Aksel 1998). Numunelerin kırılma tokluğu değerleri Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile hesaplanır. Malzeme üzerine 700 μ m kalınlıktaki elmas disk ile malzeme kalınlığının yaklaşık %25'i derinliğinde çentik açılmıştır. Ölçümler

Instron 5581 mekanik cihazında, 0.5 mm/dk'lık yükleme hızı ile ve 2 kN' luk yük hücresi ile gerçekleştirilir. Çentik derinliği Olympus BX60M marka optik mikroskopla 50x büyütmede ölçülür.

Kırılma tokluğu değerleri Eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$K_{1c} = \frac{3.P.L.\sqrt{c}}{2.W.D^2} \cdot Y \quad (3.8)$$

$$Y = A_0 + A_1(c/D) + A_2(c/D)^2 + A_3(c/D)^3 + A_5(c/D)^5 \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} L/D \sim 8 \text{ için} \quad A_0 = +1.96, A_1 = -2.75, A_2 = +13.66, A_3 = -23.98, \\ A_5 = +25.22 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Burada;

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

3.3.7. Kırılma yüzey enerjisi

Kırılma Yüzey Enerjisi (γ_i) malzemede çatlağın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan, birim alan başına düşen enerji miktarıdır (Aksel ve ark. 2004). Kırılma yüzey enerjisi, çatlağın başlaması için gerekli enerji olarak da tanımlanır

$$\gamma_i = \eta\gamma_0 + \gamma_p + \gamma_u \quad (3.11)$$

Burada;

- η : 1.8-5 arasında değere sahip geometri faktörü,
 γ_0 : termodinamik klivaj yüzey enerjisi ($\sim 1 \text{ J m}^{-2}$)
 γ_p : temel enerji tüketim prosesi olan plastik deformasyon
 γ_u : klivaj oluşumu, yardımcı çatlaklar ve çatlak köreltmenin değer verilemeyen büyüklükleri

Eşitlik 3.12’de kırılma yüzey enerjisinin hesaplandığı formül görülmektedir.

$$K_{1c} = (2\gamma_i E)^{1/2} \quad (3.12)$$

Burada;

K_{1c} : Kırılma Tokluğu

E : Elastik Modülü

γ_i tane boyutu ve saflığa büyük oranda bağlıken, sıcaklık ve poroziteye daha az bağlıdır. Seramiklerin yüzeyinde bulunan hatalar düşük yüzey enerjisi değeri ile ($\sim\gamma_0$) ilk tane veya tane sınırı boyunca kolaylıkla ilerlerken, daha fazla ilerleyebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Örneğin alümina için γ_i ve γ_{WOF} değerleri birbirine benzerdir. Cam-benzeri kırılmaya uğrayan malzemelerde çatlak başlangıcı çatlak ilerlemesinden çok daha zordur ($\gamma_i > \gamma_{WOF}$) çünkü yüzeyde çok sayıda çatlak kaynağı bulunur. Bu nedenle çok sayıda çatlak kaynağı içeren bir malzeme daha az sayıda çatlak kaynağı içeren malzemeye göre ani kırılmaya karşı daha dirençlidir. Diğer taraftan grafit gibi çok sayıda malzeme içinde çatlak kaynağı içeren malzemelerin çatlak ilerlemesine karşı direnci çatlak başlangıcına karşı direncinden büyüktür ($\gamma_i < \gamma_{WOF}$) (Aksel 1998).

3.3.8. İş enerjisi

İş enerjisi (γ_{WOF}), bir çatlağın çentik boyunca ilerleyerek iki yeni yüzey oluşturması için gerekli olan iş olarak tanımlanır. Yük-deformasyon eğrisi altında kalan alan iş enerjisini verir. İş enerjisi çentik derinliğine bağlıdır. Yeterli çentik derinliği olduğunda, depolanan toplam enerji, malzemeyi kırmak için gerekli olan yüzey enerjisine göre daha küçük olur. Çentik derinliği arttıkça γ_{WOF} ve çatlak hızı azalır. Küçük çentik oranlarında çatlak ilerlemesi hızlı olur. Hızlı ilerleyen çatlaklar yavaş ilerleyenlere göre daha fazla enerji sönümler (Aksel 1998).

İş enerjisi yüksek ise, malzemenin tamamının kırılması için gerekli enerji miktarı fazla olup, yüksek γ_{WOF} değerleri malzemenin servis ömrünün yüksek olacağının bir göstergesidir (Aksel ve ark. 2004).

Eşitlik 3.13 kullanılarak γ_{WOF} değeri belirlenmektedir:

$$\gamma_{WOF} = \frac{U}{2.W.(D-c)} \quad (3.13)$$

Burada;

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

W: Numunenin genişliği (m)

D: Numunenin kalınlığı (m)

c: Çentik Boyu (m)

3.3.9. γ_{wof} / γ Oranları

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi (γ_{WOF}/γ_s) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir (Aksel ve Warren 2003).

Bu çalışmada test edilen refrakter malzemelerin Hasselman ısıl şok parametreleri hesaplanırken kullanılan elastik modülü, ısıl genleşme katsayısı ve poisson oranı değerleri ve ayrıca magnezya spinel refrakterin poisson oranı ve ısıl genleşme katsayılarının hesaplanması için kullanılan formüller aşağıda sırasıyla Çizelge 3.3 ile Eşitlik 3.14 ve 3.15’de belirtilmiştir.

Çizelge 3.3 Malzemelerin Elastik Modülü (E), Isıl Genleşme Katsayısı (α) ve Poisson Oranı (ν) değerleri

Malzeme	E (GPa)	$\alpha \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	ν
MgO	210,3	13,6	0,29
Spinel	237,8	8,5	0,295

$$\nu_c = \nu_1 V_1 + \nu_2 V_2 + \nu_3 V_3 + \dots \quad (3.14)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 E_1 + \alpha_2 V_2 E_2 + \alpha_3 V_3 E_3 + \dots}{V_1 E_1 + V_2 E_2 + V_3 E_3 + \dots} \quad (3.15)$$

Burada;

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

V = Kullanılan katkı malzemelerinin hacimsel kesiri

E = Elastik Modülü (Pa)

3.3.10. R Parametresi ve hesaplanması

R parametresi çatlak başlangıç zorluğunu tanımlar. Bu parametreler ile elde edilen ısıl şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin ısıl şok davranışları değerlendirilmektedir (Aksel ve Warren 2003).

R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir (Iseki 1998). Eşitlik 3.16'da değerler yerine konularak hesaplanır.

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu_c)}{E\alpha_c} \quad (3.16)$$

Burada;

σ_f = Kompozitin Mukavemeti

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

3.3.11. R''' Parametresi ve hesaplanması

R''' parametresi çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. R''' değerlerinin yüksek olması malzemenin ısıl şok direncindeki artışı göstermektedir (Iseki 1998). Eşitlik 3.17'de değerler yerine konularak hesaplanır.

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{1}{(1-\nu_c)} \quad (3.17)$$

Burada;

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Kompozitin Mukavemeti (Pa)

ν_c = Kompozitin Poisson Oranı (Birimsiz)

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

R^{''''} parametresi oluşabilecek birim çatlak uzunluğunun ilerleme zorluğunu ölçmekte kullanılır ve ısıl şoklardan dolayı çatlakların ilerlemesiyle oluşabilecek ekstra hasar ve mukavemet kaybı hakkında bilgi vermektedir. Başka bir ifadeyle; R^{''''} parametresi, malzeme ısıl şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve ısıl streslerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır (Aksel 1998). R^{''''} parametresi Eşitlik 3.18'de değerler yerine kullanılarak hesaplanır.

$$R^{''''} = \frac{E}{\sigma_f^2} \cdot \frac{\gamma_{WOF}}{(1-\nu_c)} \quad (3.18)$$

Burada;

γ_{WOF} = İş Enerjisi (J.m⁻²)

E = Elastik Modülü (Pa)

σ_f = Mukavemet (Pa)

ν = Poisson Oranı (Birimsiz)

3.3.13. Rst parametresi ve hesaplanması

Rst şiddetli ısıl gerilim koşullarında 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. Rst parametresi ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır (Hasselman 1970).

$$Rst = \left(\frac{\gamma_s}{\alpha^2 \cdot E} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

Burada;

γ_s = Kırılma yüzey enerjisi (J.m⁻²)

α = Kompozitin Isıl Genleşme Katsayısı (K⁻¹)

E = Kompozitin Elastik Modülü (Pa)

3.3.14. Korozyon testi

Korozyon, taneler arası bağlanmanın ortadan kalkması ve sonrasında meydana gelen dağılmaya bağlı olarak sıvı fazın sebep olduğu tahribat şeklinde tanımlanabilir (Zhang ve Lee 2000). Sıvı fazın büyük taneler üzerine etkisi, yüzey alanının daha düşük olmasından dolayı daha azdır. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğü, refrakter malzemenin gözenekliliğine ve oluşan sıvı fazın refrakter tanelerini ıslatabilmesine bağlıdır (Potgieter ve ark. 2004; Aksel ve ark. 2004). Refrakter malzemenin kullanım şartlarında yüksek sıcaklığa bağlı olarak oluşturduğu sıvı faz, açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlemekte ve refrakter taneleri etrafında entropiyi düşürerek bu tanelerin de sıvı faza geçmesine neden olarak refrakter malzeme içindeki mikroyapı devamlılığının ortadan kalkmasına sebebiyet vermektedir.

Yapılan çalışmalarda, farklı kompozisyonlardaki refrakterlerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde kare şeklinde olmak üzere korozyon numunesi hazırlanmıştır. Numunelere 20 mm çapında ve 18 mm derinliğinde delik açılmıştır. Refrakterlerin içine 10 g çimento klinkeri konularak 1450 °C' de 5 saat süreyle ve 10 °C/dak'lık ısıtma ve soğutma hızları kullanılmıştır. Isıl işlem 5 defa uygulanmıştır. Isıl işlemden sonra klinkerin refraktere temas ettiği kesit alanını incelemek için kare numuneler ortadan ikiye 1.5 mm kalınlığındaki elmas disk ile kesilmiştir. Kesilen bölgelerden klinkerle temas ettiği bölgeden 1 cm*1 cm kare kesilerek ve refraktere yakın bölgesinden kırılarak SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

3.4. Uygulanan Karakterizasyon Teknikleri

3.4.1. X-ışınları difraktometresi

Hammaddeler ve sinterlenmiş numuneler halkalı öğütücüde 5 dakika süreyle öğütülerek, malzemenin tamamının 63 µm'nin altına geçmesi sağlanmıştır. XRD analizleri (Rigaku RINT2000) Cu K_α radyasyonu ile 10-80 2 teta aralığında 2°/dk'lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir. Faz tayininde JADE programı kullanılmıştır. Programa ilgili bileşenler girildikten sonra en yüksek olasılık seçilerek eşleştirme tamamlanmıştır.

3.4.1.1. MgAl₂O₄ oluşum miktarını belirleme

Kalsinasyondan sonra yapılan faz analizi aynı zamanda her yığında spinel oluşum miktarında belirlemede kullanılır. Kalsine edilen her numunenin maksimum pik yüksekliği alınarak spinelizasyon miktarı hesaplanmıştır. Numunede görülen ana fazlar Al₂O₃, MgO ve MgAl₂O₄'tür. Eşitlik 3.19 kullanılarak spinelizasyon miktarı tespit edilmiştir.

$$\% \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \frac{\text{MgAl}_2\text{O}_{4(311)} \text{ pikinin yüksekliği}}{\text{Piklerinin yüksekliği}} / [(\text{MgAl}_2\text{O}_{4(311)} + \text{MgO}_{(200)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(104)})] \quad (3.20)$$

Sinterlenen numunelerin kantitatif faz analizi Maud programı kullanılarak hesaplanmıştır.

3.4.1.2. Latis parametresi hesabı

Birim hücrenin uzunluğuna latis parametresi denir. XRD difraksiyon paterni verilerinden sinterlenen çeşitli kompozisyonlar için latis parametreleri hesaplanmıştır.

Dalga boyu ve d-uzaklığı arasındaki bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.21)$$

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3.22)$$

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.23)$$

Burada;

a = Latis parametresi

λ = dalga boyu

θ = 2θ 'nin yarısı

h, k, l = Miller indisleri

3.4.2. X-Işımları Floresans Spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz

XRF analizinin gerçekleştirilebilmesi için numuneler eritme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntemde 0.6 g yarı mamule 6 g ergitici (lityum tetraborat) ilave edilerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım platin kroze alınmış ve XRF eritme cihazına yerleştirilerek 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Eriyik haldeki karışım standart boyutlardaki platin kroze kapaklara dökülerek soğutulmuştur. Kapak içerisinden çıkarılan camlaştırılmış numuneler XRF cihazına yerleştirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Titanyum'dan Uranyum'a kadar olan ağır elementler 50 kV voltaj ve 60 mA akım uygulanarak incelenmiştir. Bor'dan Uranyum'a kadar olan elementler için farklı voltaj ve akım değerleri kullanılmıştır.

3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri

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

Sinterlenmiş numuneler elmas disk (Metacome) ile kalıp boyutlarına uygun olacak şekilde kesilmiştir. Numuneler kalıp içine yerleştirildikten sonra 3 dakika süreyle karıştırılmış olan 20 ml polyeşter reçine, 1 ml hızlandırıcı ve 1 ml sertleştirici karışımı kalıp içine doldurulmuştur. Reçinenin efektif olarak sertleşmesi için bekletilmiştir. SEM ve EDX incelemeleri için kaba metal diskte yüzey kaldırma işleminden sonra 50 μm 'lik polimer diskte kaba parlatma uygulanmıştır (~1 dakika). Daha sonra 6 μm (~5 dakika), 3 μm (~5 dakika) ve 1 μm (~3 dakika) boyutlu elmas süspansiyonlarla ince parlatma uygulanmıştır.

Sertleşmiş reçine içinde bulunan numuneler yaklaşık olarak 100°C' de kurutucuda bir saat kadar bekletildikten sonra, sivri uçlu bir metal yardımıyla yumuşayan reçine içinden çıkarılmış ve numune yüzeyleri iyice temizlenmiştir. Bu çalışmada kırık ve parlatılan yüzeyler 30 saniye süreyle kaplandıktan sonra SEM (ZEISS EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP) ile 20kV hızlandırma voltajı ve 8-10mm aralığında çalışma mesafesinde numunelerin mikroyapıları incelenmiştir.

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

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

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Magnezyum Alüminat Spinel Sentezi

4.1.1. Hammaddelerin karakterizasyonu

Katı hal yöntemi ile üretilecek olan magnezyum alüminat spinel sentezi için magnezya kaynağı olarak Kümaş'tan alınan sinter ve kalsine magnezya, alümina kaynağı olarak Seydişehir Alüminyumdan alınan filtre tozu 1 ve 2 kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan elementel kimyasal analizleri sonucunda hesaplanan oksit miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Hammaddelerden sinter magnezya için SM, kalsine magnezya için KM, Seydişehir Alüminyum Filtre Tozu 1 ve 2 için FT1 ve FT2 kodlaması yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Sinter spinel sentezinde kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan elementel kimyasal analizleri sonucunda hesaplanan oksit miktarları

Hammaddeler	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	Ateş Zaiyatı
SM	0,90	1,89	0,57	0,31	95,66	0,51	0,02	0,14	0,25
KM	0,94	1,91	0,17	0,24	83,58	-	0,01	-	12,74
FT 1	0,10	-	0,02	80,01	-	0,76	0,18	-	18,88
FT 2	0,08	-	0,01	92,92	0,50	0,89	0,26	-	5,31

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere Seydişehir alümina filtre tozu 1 ve kalsine magnezya da ateş kaybı yüksektir. Seydişehir alüminyum filtre tozu 1 ve 2'de safsızlık miktarı kalsine magnezya ve sinter magnezya göre daha yüksektir. Kullanılan sinter ve kalsine magnezya da az miktarda SiO₂, CaO, Fe₂O₃, K₂O ve Al₂O₃ gibi safsızlıklar vardır. Seydişehir alüminyum filtre tozu 1 ve 2 de ise SiO₂, Fe₂O₃, K₂O ve Na₂O safsızlıkları mevcuttur.

Sinter spinel sentezlemede kullanılan hammaddelerin BET ve tane boyutu analizleri yapılarak yüzey alanları ve tane boyutları tespit edilmiştir. BET ve tane

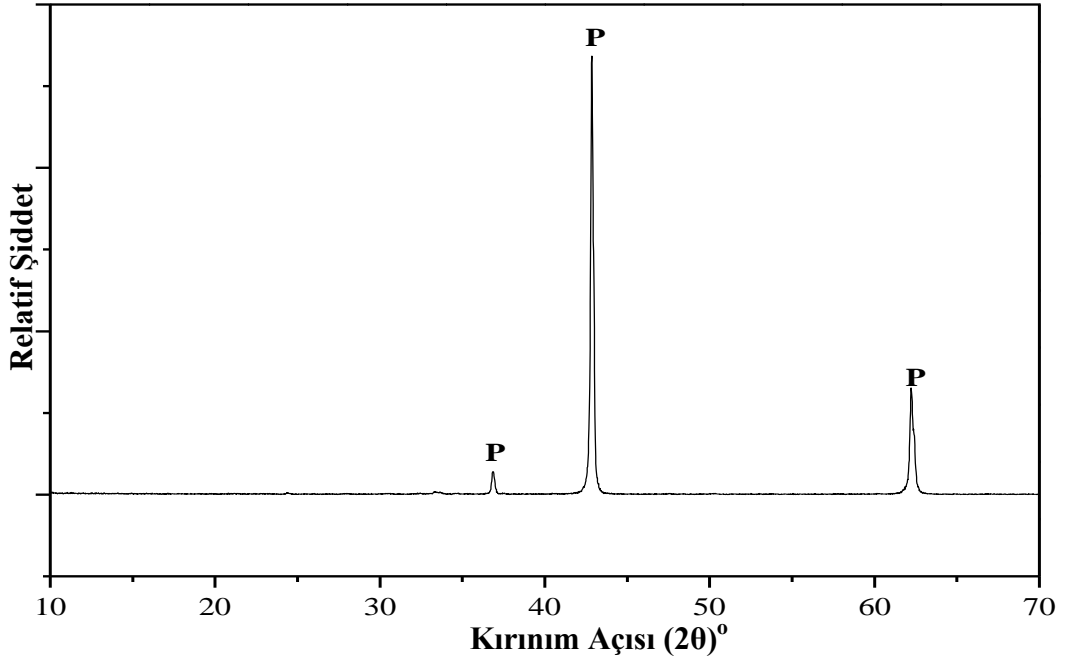
boyutu analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. BET analizi sonuçları incelendiğinde filtre tozu 2’nin yüzey alanının filtre tozu 1’den daha yüksek olduğu, kalsine magnezyanın yüzey alanının ise sinter magnezyanın yüzey alanından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Hammaddelerin yüzey alanı ve tane boyutu analizleri

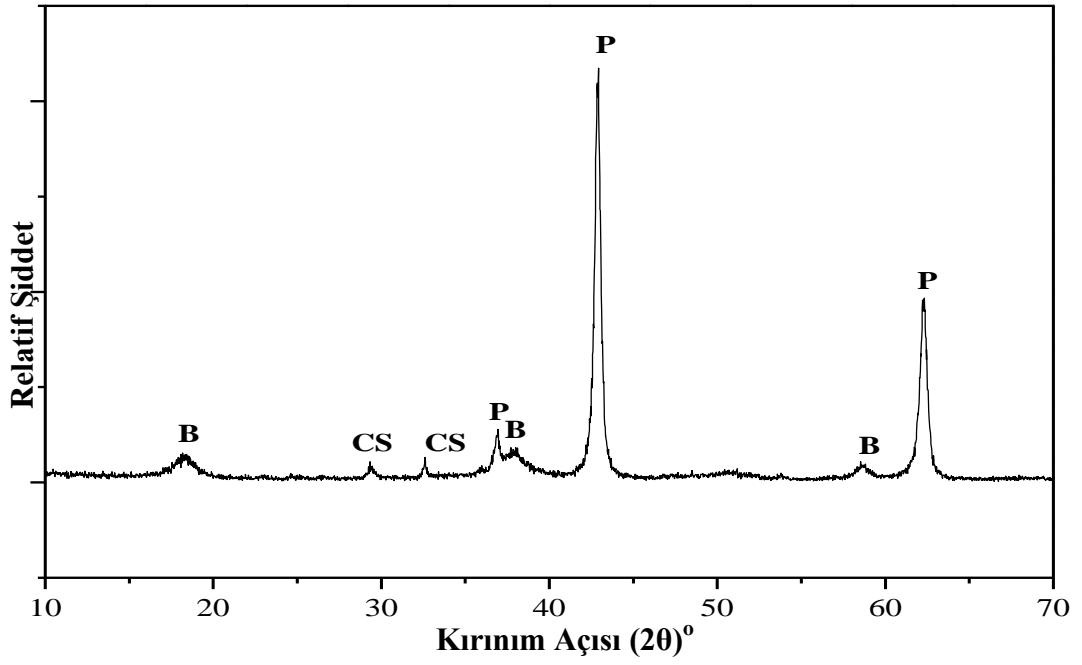
Hammaddeler	Yüzey Alanı (m ² /gr)	d ₅₀ (µm)
SM	8.604E-01 m ² /g	28,38
KM	8.672E+01 m ² /g	21,02
FT 1	6.572E+01 m ² /g	13,49
FT 2	8.644E+01 m ² /g	6,74

Çalışmada kullanılan filtre tozu 1 ve 2, kalsine MgO ve sinter magnezya’nın XRD analiz sonuçları Şekil 4.1 -4.4’de verilmiştir. Analizlerden görüleceği üzere SM’de sadece periklas fazı, KM’de periklas, brusit ve kalsiyum silikat fazları, FT1’de korund ve gipsit fazları, FT2’de ise korund, gipsit ve bohmit fazları tespit edilmiştir.

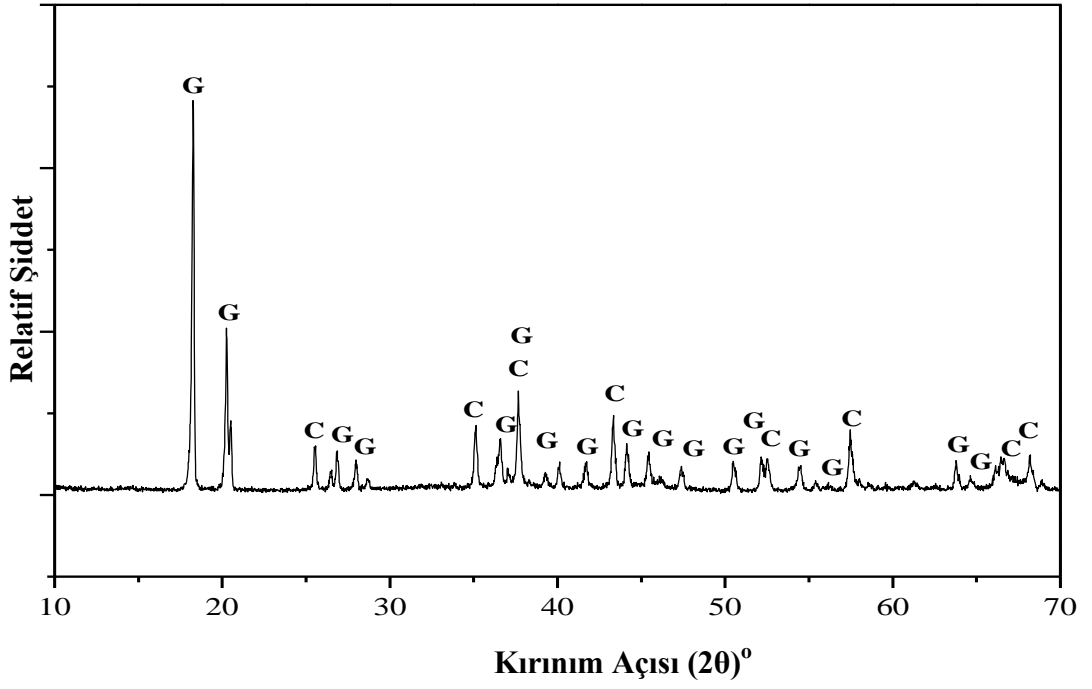
SM ve KM hammaddelerinin XRD grafikleri incelendiğinde periklas piklerinin genişliği göz önüne alındığında KM hammaddesinin pik genişliklerinin SM kodlu hammaddeye göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.1-4.2). Bilindiği gibi yüzey alanı küçük olan tozların pik şiddetleri yüksek ve pik genişliği çok ince olmaktadır. Eğer yüzey alanı artarsa pik genişliği aynı oranda büyümektedir ve “tane boyutu etkisi” olarak adlandırılır (Suryanarayana ve Norton 1998). FT2 hammaddesinin XRD analizi FT1 ile kıyaslandığında (Şekil 4.3-4.4) FT2’nin tane boyutunun düşük olduğu ve amorf fazın fazla olduğu görülmektedir.



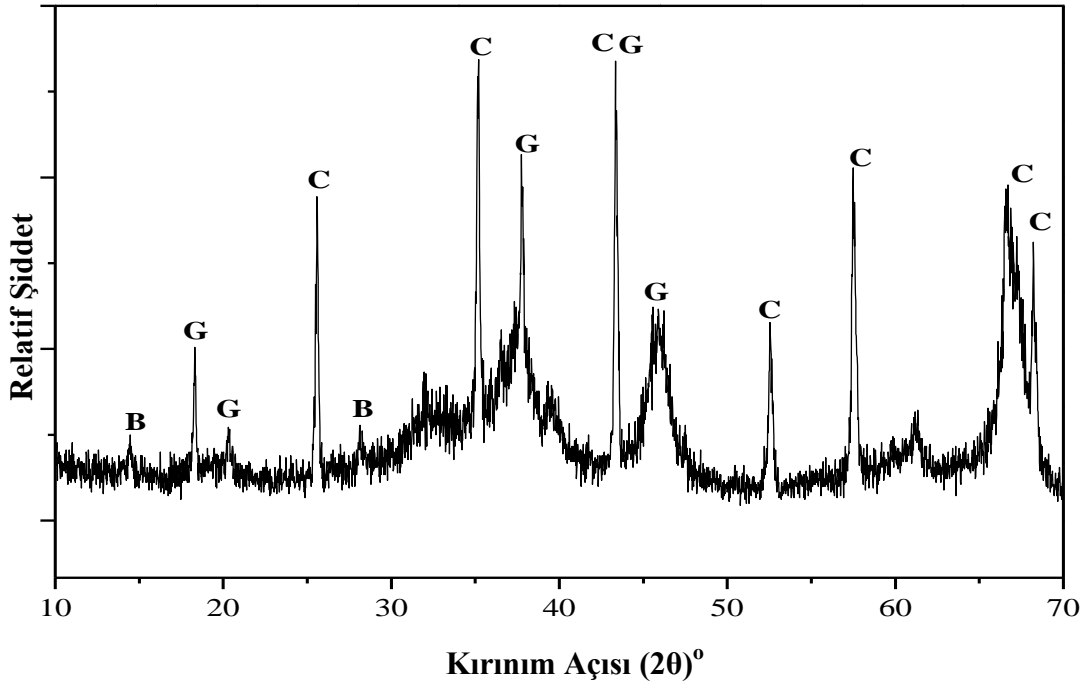
Şekil 4.1. SM'nin XRD paterni (P: Periklas)



Şekil 4.2. KM'nin XRD paterni (P: Periklas B:Brucit, CS: Kalsiyum silikat)



Şekil 4.3. FT1'in XRD paterni (C: korund G:Gibsit)

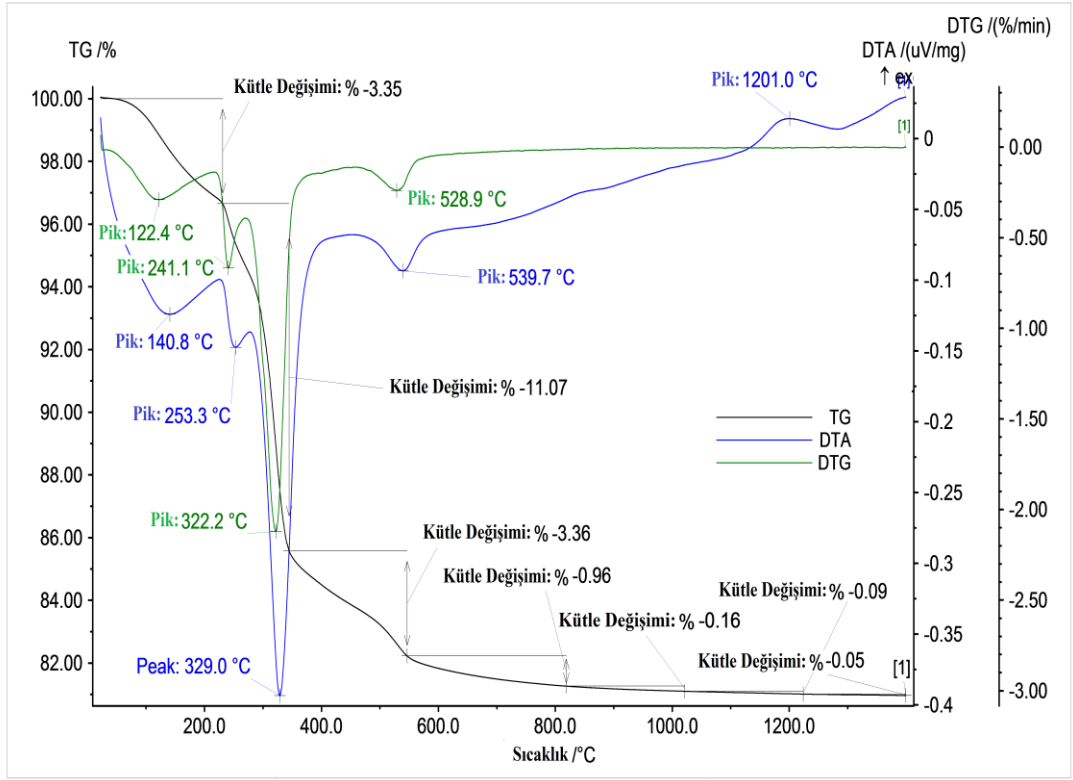


Şekil 4.4. FT2'nin XRD paterni (C: korund G:Gibsit, B: Bohmit)

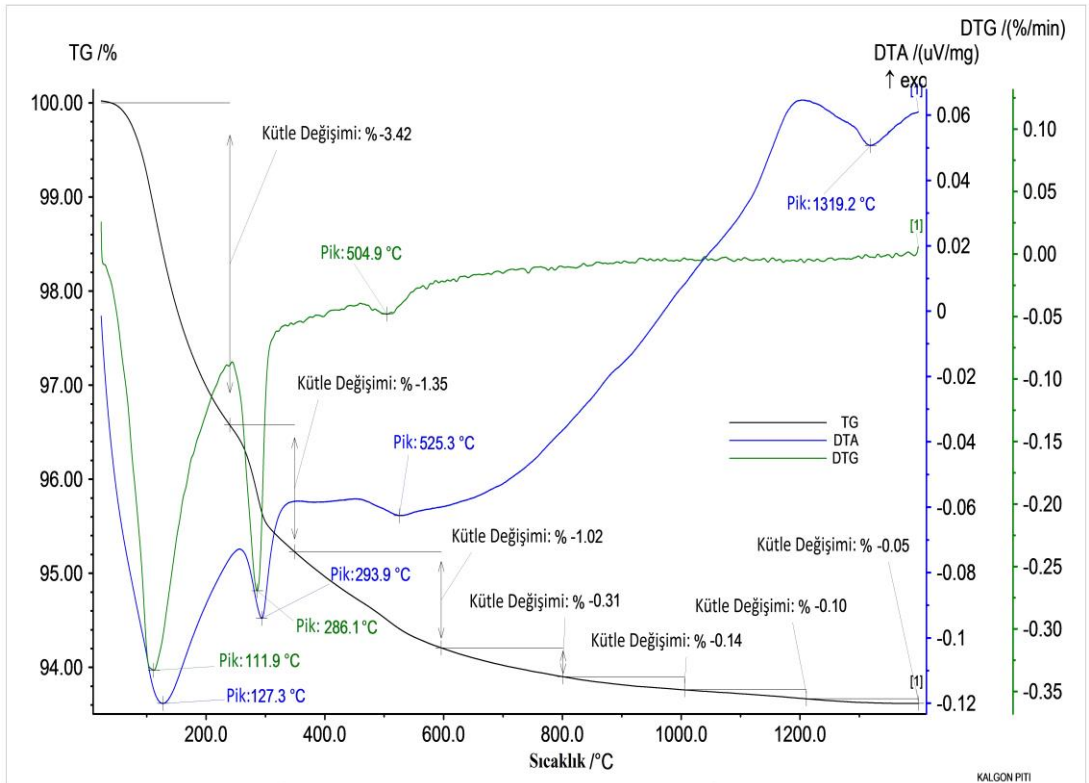
FT kodlu hammaddelere uygulanan TG-DTA analiz sonuçları Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.5'deki FT1'e ait TG-DTA grafiğinde 140,8°C'de endotermik pik içindeki nemin uzaklaşmasından, 253,3°C'de ki endotermik pik bohmit dönüşümünden, 329°C'de ki endotermik pik artık gibsitin dekompozisyonundan, 539,7°C'de ki endotermik pik γ -Al₂O₃ dönüşümünden, 1201°C'de ki ekzotermik pik ise α -Al₂O₃ dönüşümünden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.6'daki TG-DTA analizine göre, 127,3°C'de ki endotermik pik, nemin uzaklaşmasından, 286,1°C'de ki endotermik pik bohmit dönüşümünden, 525,3°C'de ki endotermik pik γ -Al₂O₃ dönüşümünden, 1175°C'de ki ekzotermik pik ise α -Al₂O₃ dönüşümünden kaynaklanmaktadır.

FT1 ve FT2 hammaddelerinin DTA eğrileri göz önüne alındığında α -Al₂O₃ ve γ -Al₂O₃ dönüşüm sıcaklıkları farklılık göstermektedir. Bunun sebebi FT2 kodlu hammaddenin tane boyutunun düşük olmasından dolayı ısı akışı, tane boyutu büyük olan FT1'e göre daha kolay olduğu için dönüşümler düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5. FT1'e ait TG-DTA analizi



Şekil 4.6. FT2'ye ait TG-DTA analizi

4.1.2. Magnezyum alüminat sentezine kalsinasyon sıcaklığının etkisi

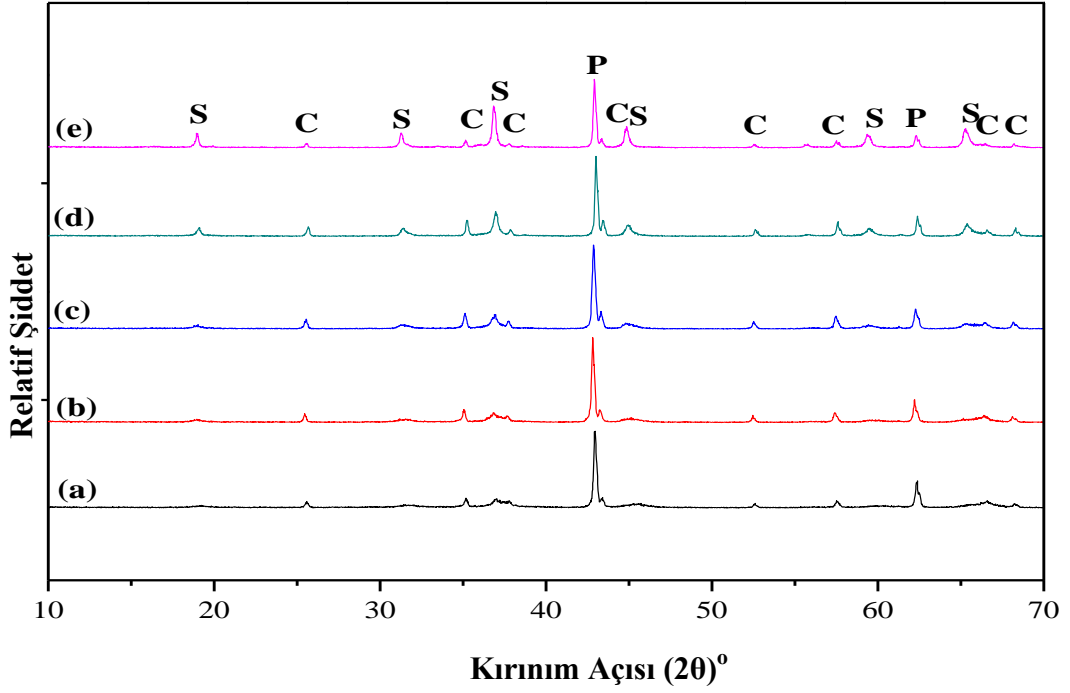
Spinel üretmek için oluşturulan başlangıç reçeteleri Bölüm 3, Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu reçetelere göre hazırlanan harmanlar preslendikten sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Literatürde yapılan çalışmalarda (Mohapatra ve Sarkar 2007) magnezyum alüminat spinelin kristalizasyonunun 1000°C’de görüldüğü belirtilmiştir. Bu nedenle yapılan çalışmada en düşük kalsinasyon sıcaklığı olarak 1000°C seçilmiştir. Etkin kalsinasyon sıcaklığını tespit etmek için 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400°C’de kalsinasyonlar gerçekleştirilmiş ve oluşan fazlar XRD ile tespit edilmiştir (Şekil 4.7-4.11).

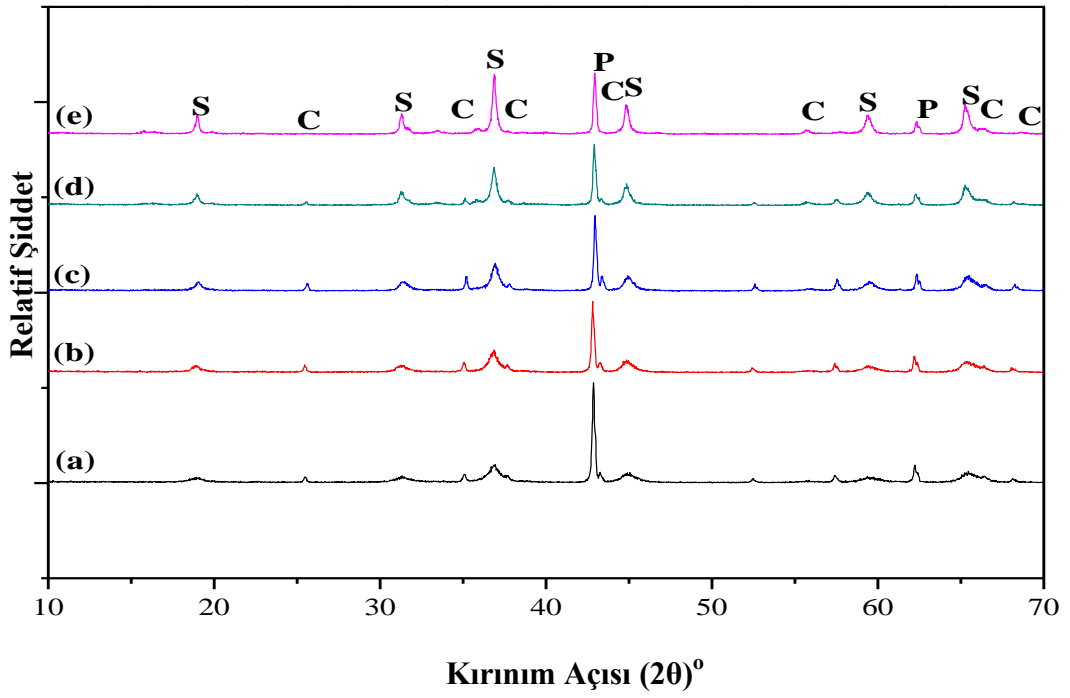
SF1 kodlu kompozisyonda kalsinasyon sıcaklığının artması ile 25°’deki korundum pikinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.7). 18°’deki spinel piki göz önüne alındığında 1000°C’deki ile 1400°C’deki pikin pozisyonu farklı değildir. Ancak, 1000°C’de 32°’deki spinel piki ele alındığında pikin genişliğinin büyük olması kristalizasyonun az olduğunu göstermektedir. Fakat yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça pik keskinleşmiş, yani kristalizasyon artış göstermiştir. 1400°C’deki XRD analizi incelendiğinde difraksiyon paterni güçlü ve keskin bir hal almıştır. XRD analiz sonuçları göstermektedir ki MgAl₂O₄ spinel fazı, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla artış göstermiştir. Bütün sıcaklıklarda ve reçetelerde reaksiyona girmeyen korundum varlığı belirlenmiştir (Şekil 4.7-4.11). Spinel üretimi difüzyon kontrollü prosedir ve başlangıç hammaddelerinin tane boyutunun yanısıra sıcaklığa da bağlıdır. “Mohapatra (2006)” yaptığı çalışmada kalsinasyon sıcaklığı 1000°C’den 1300°C’ye yükseldiği zaman spinel içeriğinin de %5’den %27’e yükseldiğini tespit etmişlerdir. Yapılan çalışma ile paralelik göstermektedir.

SF2 kodlu kompozisyonda kalsinasyon sıcaklığının artması ile korundum pikinin yüksekliği azalmış ve 1400°C’de tamamen yok olmuştur.

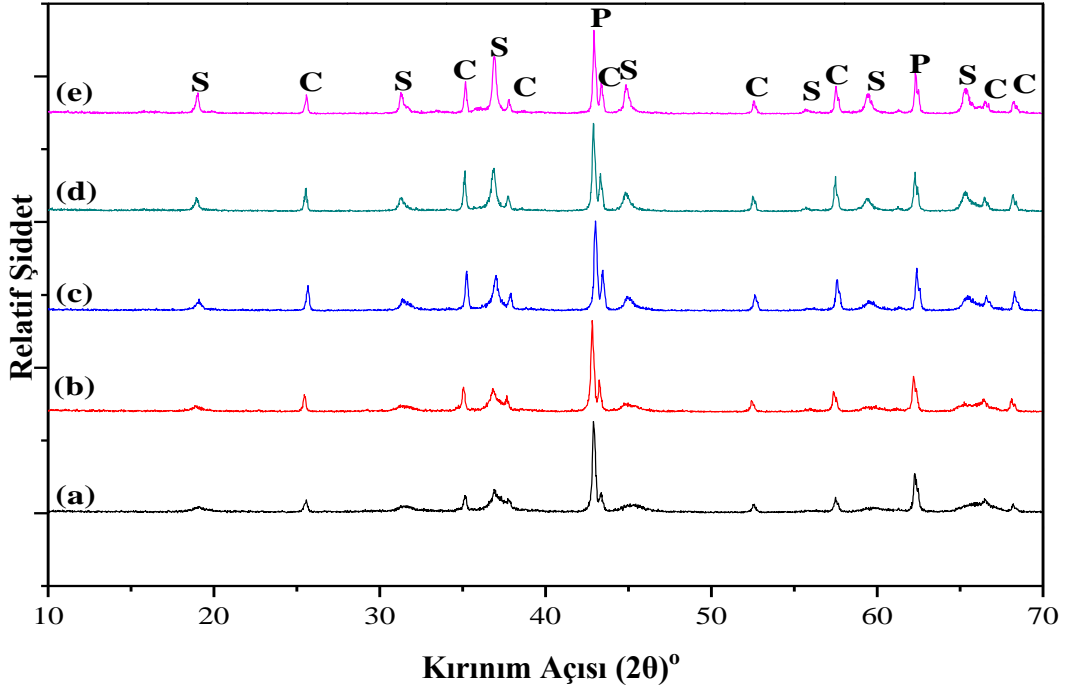
Bölüm 3.4.2.1’de verilen Eşitlik 3.19 kullanılarak farklı sıcaklıklarda kalsine edilen numunelere yapılan XRD analiz sonuçlarına göre numunelerde spinelleşmenin miktarı hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).



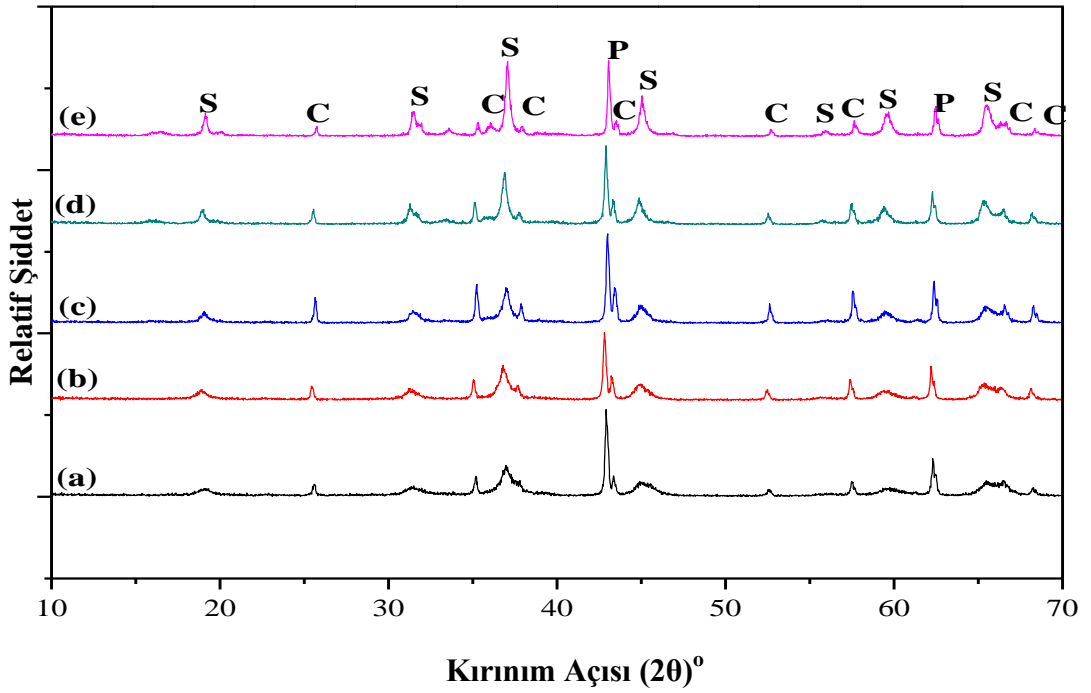
Şekil 4.7. SF1 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C’de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri (S: Spinel, P:Periklas, C:Korund)



Şekil 4.8. SF2 kodlu spinel reçetesinin (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300 ve (e) 1400°C’de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri (S: Spinel, P:Periklas, C:Korund)



Şekil 4.9. KF1 kodlu spinel reçetesinin (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300 ve (e) 1400°C'de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri (S: Spinel, P:Periklas, C:Korund)



Şekil 4.10. KF2 kodlu spinel reçetesinin (a) 1000, (b) 1100, (c) 1200, (d) 1300 ve (e) 1400°C'de kalsinasyonu sonrası XRD paternleri (S: Spinel, P:Periklas, C:Korund)

Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon sonrası spinel oluşum miktarı kalsine magnezya içeren numunelerde sinter magnezya kullanılabildiğine göre daha fazladır. Bunun nedeni daha yüksek yüzey alanına sahip kalsine magnezyanın reaktifliğinin yüksek olmasıdır (Tripathi ve ark. 2003).

Magnezyum alüminat spinel oluşumu Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonlarının karşılıklı difüzyonu ile oluşmaktadır. Wagner mekanizmasına göre nötrlüğü korumak için $3Mg^{+2}$ iyonu alümina bölgesine doğru ve $2Al^{+3}$ iyonu magnezya bölgesine doğru difüze olur, dört MgO bir $MgAl_2O_4$ 'e MgO bölgesinde ve dört Al_2O_3 , üç $MgAl_2O_4$ dönüşür (Zhihui ve Nan 2004). Tane boyutunun düşmesi boşluk bölgelerini ve tane sınırları arasındaki mesafeyi düşürürken dış yüzeyde boşluk difüzyonunu artırır ve buda $MgAl_2O_4$ oluşumuna yardımcı olur (Zhihui ve Nan 2004).

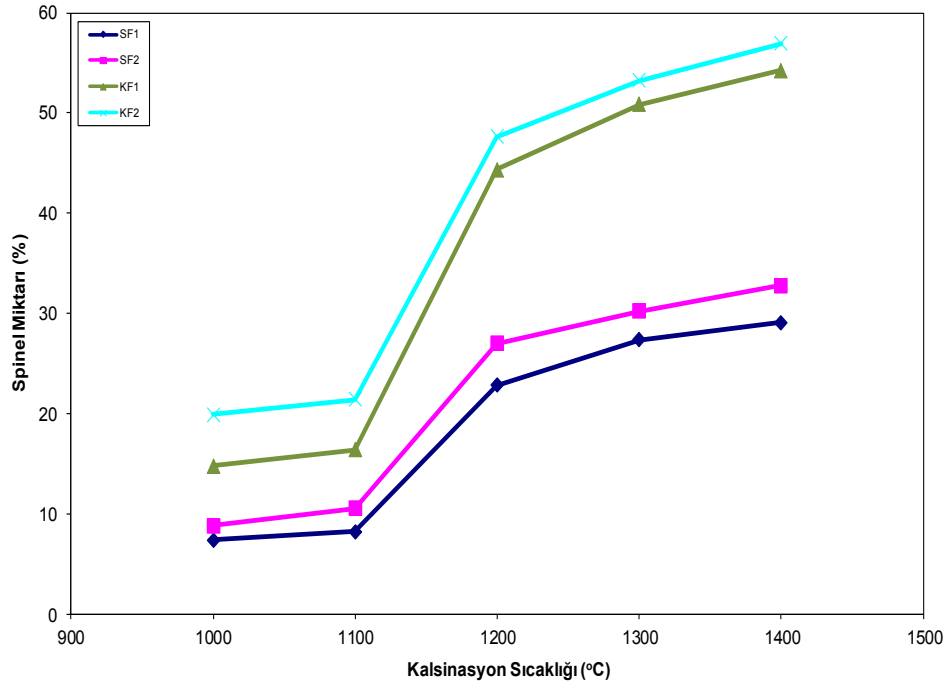
Şekil 4.11'de ve Çizelge 4.3'te verilen veriler ile kalsinasyon sıcaklığının, spinel kompozisyonlarındaki spinel faz miktarı üzerine etkisi gösterilmiştir.

Şekil 4.11'de verilen grafikte görüldüğü üzere $1000^{\circ}C$ 'de SF1 ve KF2 kodlu reçetelerde hacimce %7 ve %19 spinel fazı görülürken, sıcaklığın artması ile $1400^{\circ}C$ 'de SF1 ve KF2 kodlu kompozisyonlarda hacimce % 29 ve % 56 spinel faz oluşumu değerlerine ulaşılmıştır. Genel olarak bütün reçetelerde spinel faz oluşumunun kalsinasyon sıcaklığının artması ile arttığı belirlenmiştir. $1200^{\circ}C$ 'de bu artış çok belirgin olarak göze çarpmaktadır. Magnezya kaynağı göz önüne alındığında kalsine magnezya kullanılan kompozisyonlarda KF1 ve KF2 kodlu reçetelerde spinel faz oluşumu, sinter magnezya kullanılan SF1 ve SF2 kodlu reçetelerden fazladır. SF kompozisyonların da her ne kadar sıcaklık ile spinelleşme artsa da en yüksek sıcaklıklarda bile % 30'lar mertebesinde kalmaktadır. Buna karşılık KF kompozisyonlarında ise sıcaklık artışı ile spinelleşme miktarı SF kompozisyonlarına göre yaklaşık 2 kat fazla olup % 60'lara ulaşmaktadır. Alümina kaynağı göz önüne alınıp sonuçlar incelendiğinde FT2 kullanıldığında maksimum spinel faz oluşumunun yüzey alanı düşük olan FT1 kullanımına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yani kullanılan hammaddelerin yüzey alanları spinel oluşum miktarını etkilemektedir. Tane boyutu büyük olduğu zaman reaksiyona girenler arasında etkileşim sınırlıdır ve buda Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonlarının karşılıklı difüzyonunu engeller ve spinel oluşum

miktarı düşer (Mora ve ark. 2007). En yüksek spinel oluşumu yüzey alanı yüksek kalsine magnezya ve filtre tozu 2 kullanımını ve 1400°C’de kalsinasyonu ile KF2 kodlu reçetede elde edilmiştir. “Tripathi ve ark 2003” ve “Mohapatra 2006” yaptığı çalışmalarda elde edilen sonuçlar bu çalışma ile benzerlikler göstermektedir.

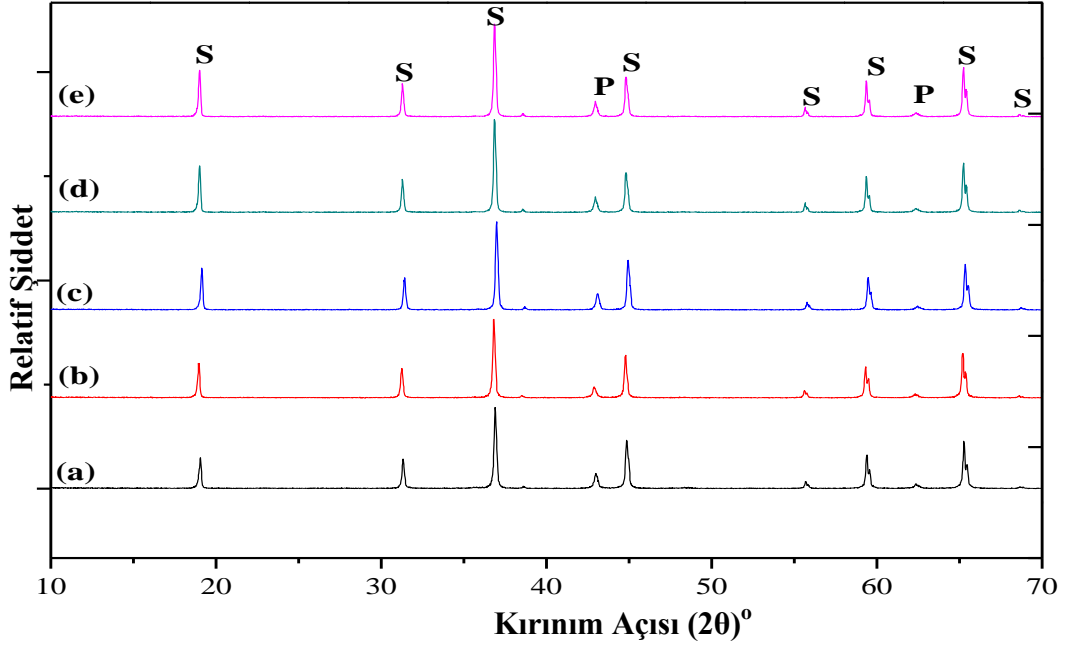
Çizelge 4.3. Kalsinasyon sıcaklıkları sonrası oluşan spinel faz miktarı

Numune Adı	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	MgAl ₂ O ₄ Miktarı
SF1	1000	7,35
SF1	1100	8,20
SF1	1200	22,84
SF1	1300	27,35
SF1	1400	29,10
SF2	1000	8,82
SF2	1100	10,50
SF2	1200	26,98
SF2	1300	30,18
SF2	1400	32,80
KF1	1000	14,74
KF1	1100	16,38
KF1	1200	44,32
KF1	1300	50,87
KF1	1400	54,25
KF2	1000	19,88
KF2	1100	21,41
KF2	1200	47,60
KF2	1300	53,21
KF2	1400	56,90

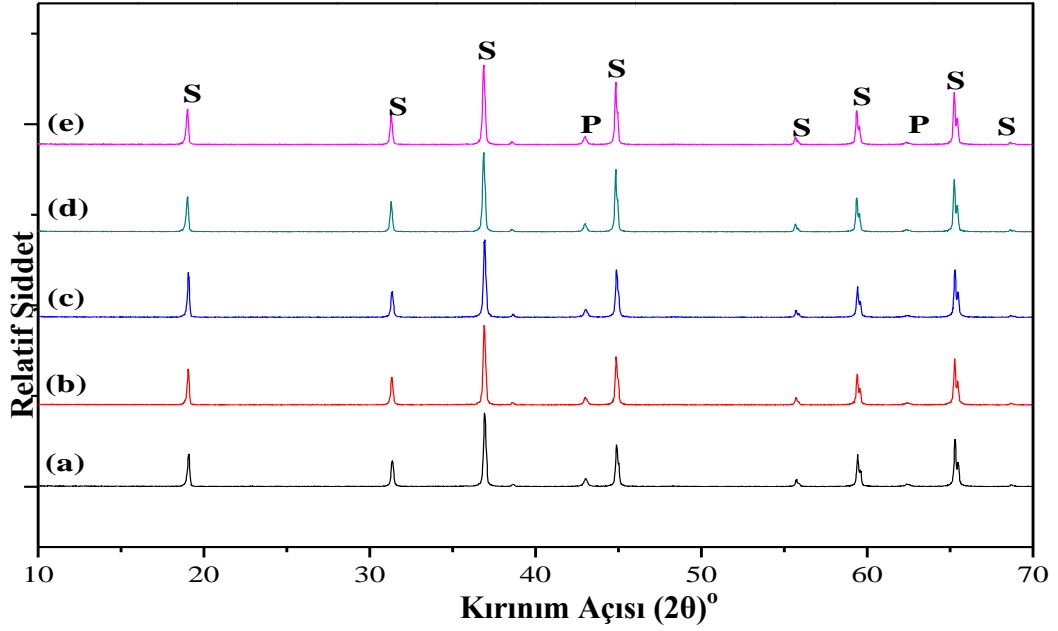


Şekil 4.11. Oluşan spinel faz miktarlarının kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi

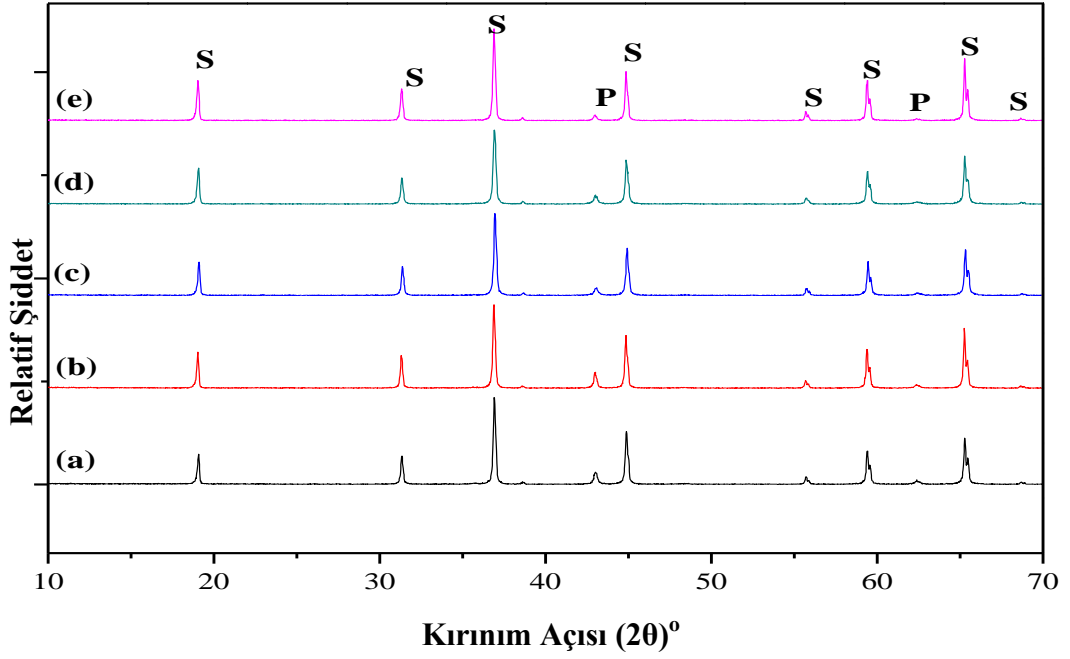
Kalsinasyon çalışmalarından sonra 1000-1400°C'e arasında kalsine edilen numunelerin 1700°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12-16'da sinterlenen numunelerin XRD paternleri verilmiştir.



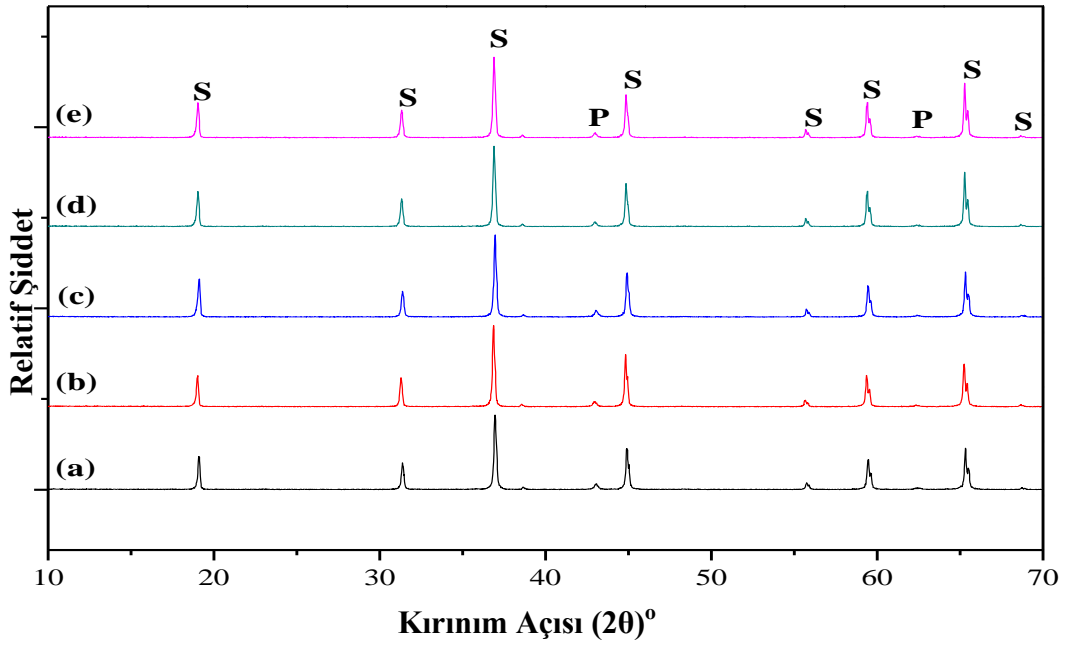
Şekil 4.12. SF1 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri (S: Spinel, P: Periklas)



Şekil 4.13. SF2 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri (S: Spinel, P: Periklas)



Şekil 4.14. KF1 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri (S: Spinel, P: Periklas)



Şekil 4.15. KF2 kodlu spinel reçetesinin (a)1000, (b)1100, (c)1200, (d)1300 ve (e)1400°C'de kalsinasyon sonrası 1700°C'de sinterlemesi sonucu XRD paternleri (S: Spinel, P: Periklas)

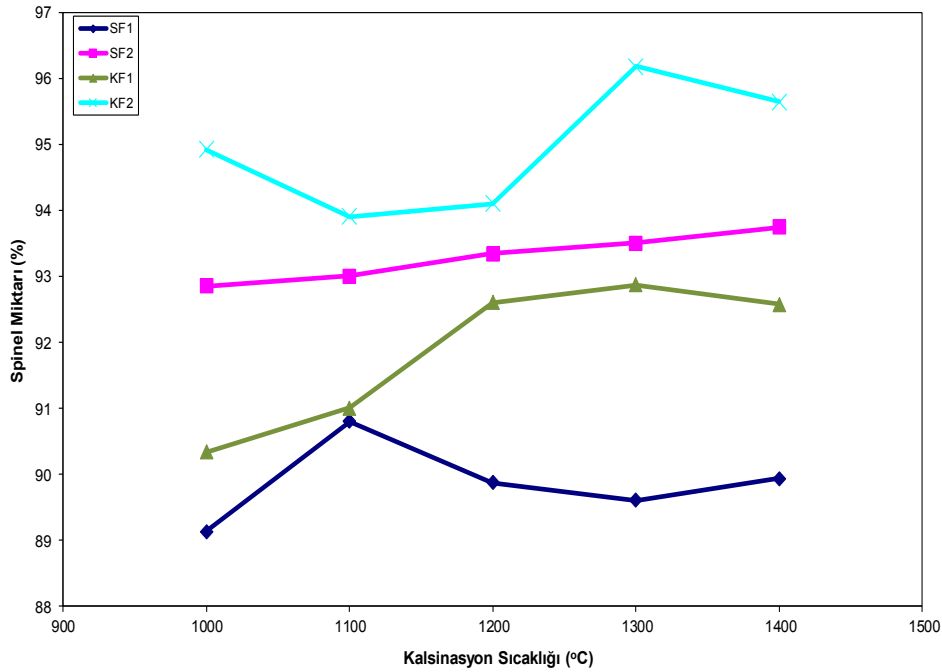
Sinterlemeden sonra bütün numunelerde oluşan ana fazlar $MgAl_2O_4$ ve MgO 'dur. XRD paternlerinin hiçbirinde korundum pikine rastlanmamıştır. $1400^{\circ}C$ 'ye kadar yapılan kalsinasyonlarda korundum fazına rastlanırken bu sıcaklıkta olmaması spinel oluşumu ile korundumun tüketildiğini göstermektedir. Ancak MgO pikine rastlanması Al_2O_3 miktarının eksik kaldığını göstermektedir. Artık MgO 'in tane sınırlarının hareketini (Mohapatra 2006) ve tane büyümesini engellediği rapor edilmiştir.

Sinterlemeden sonra Maud programı kullanılarak spinel faz oluşum miktarı hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Kalsine edilen numuneler içinde maksimum spinel faz oluşumu yaklaşık % 96 ile KF2 kodlu reçetenin $1300^{\circ}C$ 'de kalsinasyonu ile gerçekleşmiştir. Filtre tozu 2 kullanımıyla spinel faz oluşum miktarı artmıştır. Sonuçlar magnezya kaynağına göre ele alındığında kalsine magnezya kullanılan reçetelerde spinel faz oluşumu sinter magnezya kullanılan reçetelere göre fazladır.

Şekil 4.16'da $1700^{\circ}C$ 'de sinterlemeden sonra oluşan spinel faz miktarlarının kalsinasyon sıcaklığına göre değişimi görülmektedir. Bütün reçeteler için kalsinasyon sıcaklığının artması ile herhangi bir düzenli artış veya azalma meydana gelmemiştir.

Çizelge 4.4. Sinterlemeden sonra oluşan spinel miktarları

Numune Adı	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Spinel Miktarı (%)
SF1	1000	1700	89.14
SF1	1100	1700	90.81
SF1	1200	1700	89.88
SF1	1300	1700	89.61
SF1	1400	1700	89.94
SF2	1000	1700	92.86
SF2	1100	1700	93.01
SF2	1200	1700	93,35
SF2	1300	1700	93.51
SF2	1400	1700	93.75
KF1	1000	1700	90.34
KF1	1100	1700	91.01
KF1	1200	1700	92.61
KF1	1300	1700	92.88
KF1	1400	1700	92.58
KF2	1000	1700	94.93
KF2	1100	1700	93.91
KF2	1200	1700	94.11
KF2	1300	1700	96.19
KF2	1400	1700	95.65



Şekil 4.16. Kalsinasyon sıcaklığının sinterlemeden sonra oluşan spinel miktarlarına etkisi

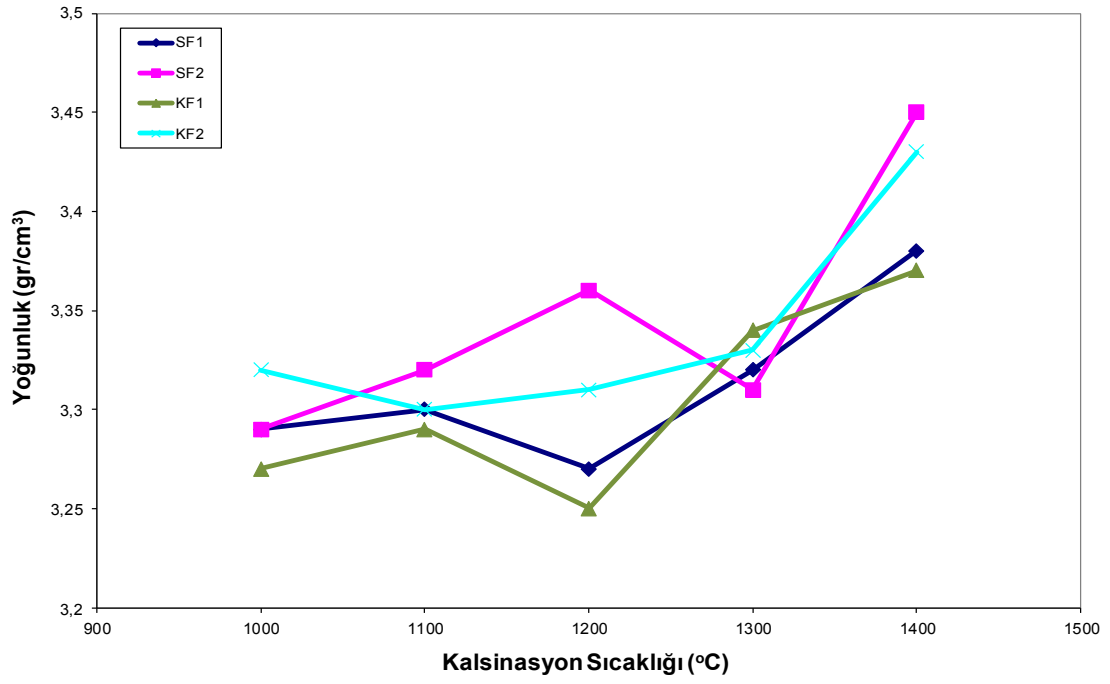
Kalsinasyon ve sinterleme işlemleri sonrası numunelerin yoğunluk ve porozite değerleri Arshimed prensibine göre ölçülmüştür (Çizelge 4.5). Yoğun $MgAl_2O_4$ spinel bünyeler refrakter malzemeye iyi özellikler kazandırır (Mohatra 2006). Bu yüzden sinterleme aşaması diğer seramik malzemelerde olduğu gibi oldukça önemlidir. Yapılan çalışmada genellikle kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla yoğunluk değerleri artış göstermiştir. Maksimum yoğunluk değeri $1400^{\circ}C$ 'de kalsine edilen numunelerde görülmektedir. Bu numuneler arasında en yüksek yoğunluk değerine sahip numune SF2 kodlu spineldir. Yoğunlaşma prosesinin kalsinasyon prosesinden etkilendiği tespit edilmiştir. $1400^{\circ}C$ 'de kalsinasyonu gerçekleştirilen numuneler göz önüne alındığında filtre tozu 2'nin kullanıldığı reçetelerin yoğunluk değerleri filtre tozu 1'e göre daha yüksektir. Diğer taraftan, sinter magnezya kullanılarak üretilen reçetelerin yoğunluk değerleri kalsine magnezya kullanılarak üretilen reçetelere göre daha yüksektir. Kalsine magnezyanın yüzey alanının yüksek olması spinel oluşumunu yoğunlaşmaya nazaran daha fazla desteklemektedir (Tripathi ve ark. 2003).

Şekil 4.17 ve 18'de $1700^{\circ}C$ 'de sinterlemeden sonra kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sırasıyla spinellerin yoğunluk ve porozite değerlerindeki değişimler

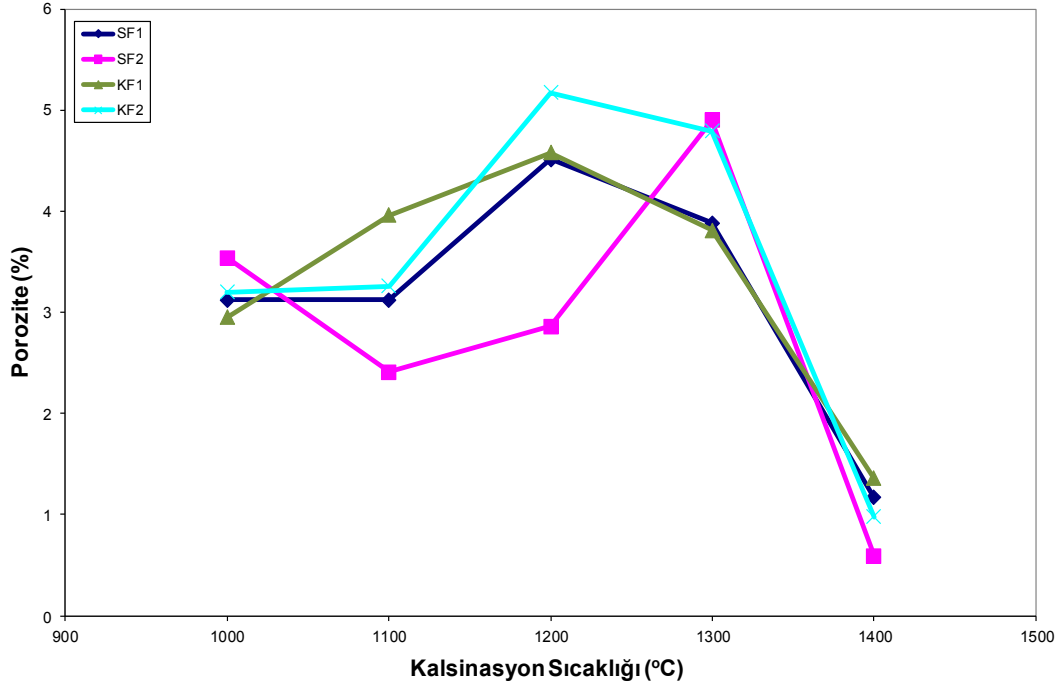
görülmektedir. Maksimum yoğunluk ve en düşük porozite değeri SF2 kodlu spinel kompozisyonunun 1400°C’de kalsinasyonu ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Numunelerin yoğunluk ve porozite değerleri

Numune Adı	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (gr/cm³)
SF1	1000	1700	3,12	3,29
SF1	1100	1700	3,12	3,30
SF1	1200	1700	4,51	3,27
SF1	1300	1700	3,88	3,32
SF1	1400	1700	1,17	3,38
SF2	1000	1700	3,54	3,29
SF2	1100	1700	2,41	3,32
SF2	1200	1700	2,86	3,36
SF2	1300	1700	4,90	3,31
SF2	1400	1700	0,59	3,45
KF1	1000	1700	2,95	3,27
KF1	1100	1700	3,96	3,29
KF1	1200	1700	4,58	3,25
KF1	1300	1700	3,81	3,34
KF1	1400	1700	1,36	3,37
KF2	1000	1700	3,20	3,32
KF2	1100	1700	3,26	3,30
KF2	1200	1700	5,17	3,31
KF2	1300	1700	4,79	3,33
KF2	1400	1700	0,98	3,43



Şekil 4.17. Sinterlemeden sonra kalsinasyon sıcaklığına göre spinellerin yoğunluk değerleri değişimi



Şekil 4.18. Sinterlemeden sonra kalsinasyon sıcaklığına göre spinellerin porozite değerleri değişimi

4.1.3. Magnezyum alüminat spinel sentezine sinterleme sıcaklığının etkisi

Başlangıç olarak hazırlanan numunelerin kalsinasyon işleminin, yapılan denemeler sonucu 1400°C’de yapılmasına karar verilmiştir.

Kalsinasyondan sonra briketler farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemine tabii tutulmuştur.

1550, 1600, 1650 ve 1700°C’de sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.6’da görülmektedir. 1550°C’de sinterleme yapıldığında az miktarda yoğunlaşma sağlanmıştır. Maksimum yoğunluk değeri KF2 kodlu numunede elde edilmiştir. Beklenen aksine kalsine magnezya kullanılan numunelerde yoğunluk değeri, sinter magnezya kullanılan numunelere göre daha yüksek çıkmıştır. 1600°C’de sinterlenen numuneler göz önüne alındığında yoğunlaşmanın 1550°C ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu tespit edilmiştir. En yüksek yoğunluk değeri KF1 kodlu spinelde elde edilmiştir. Fakat istenilen yoğunluk değerine ulaşılmadığı için sıcaklık yükseltilmeye devam edilmiştir. 1650°C’de sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri incelendiğinde maksimum yoğunluk değeri 1600°C’de olduğu gibi bu sıcaklıkta da KF1 kodlu spinelde görülmektedir. Diğer sıcaklıklarla karşılaştırıldığında sinter magnezya ve kalsine magnezya kullanılan reçetelerdeki yoğunluk farkı daha azdır. 1700°C’de sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri incelendiğinde bu sıcaklıkta sinterleme yapıldığında diğer sıcaklıklara kıyasla daha yüksek yoğunluklar elde edileceği belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk değeri diğer sıcaklıklardan farklı olarak SF2 kodlu spinelde elde edilmiştir.

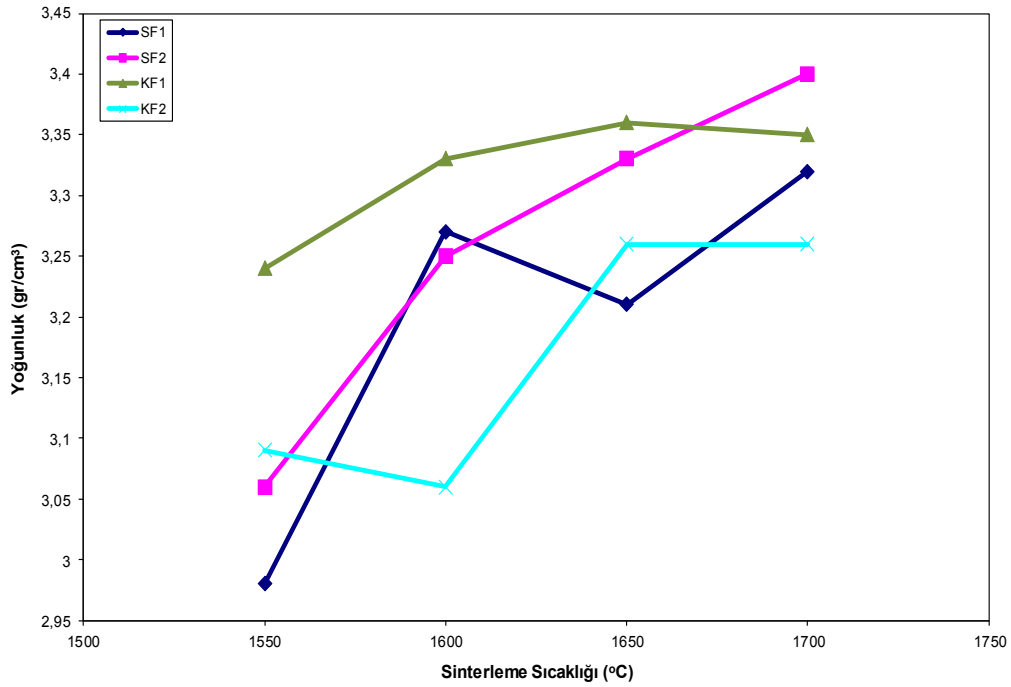
Çizelge 4.6. 1550, 1600, 1650 ve 1700°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	Numune Kodu	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (gr/cm³)
SF1	SF11415	1400	1550	13,80	2,98
SF1	SF11416	1400	1600	1,97	3,27
SF1	SF114165	1400	1650	4,90	3,21
SF1	SF11417-2	1400	1700	1,39	3,32
SF2	SF21415	1400	1550	10,52	3,06
SF2	SF21416	1400	1600	3,09	3,25
SF2	SF214165	1400	1650	2,39	3,33
SF2	SF21417-2	1400	1700	0,30	3,40
KF1	KF11415	1400	1550	2,30	3,24
KF1	KF11416	1400	1600	1,04	3,33
KF1	KF114165	1400	1650	0,81	3,36
KF1	KF11417-2	1400	1700	0,37	3,35
KF2	KF21415	1400	1550	8,87	3,09
KF2	KF21416	1400	1600	10,56	3,06
KF2	KF214165	1400	1650	0,96	3,26
KF2	KF21417-2	1400	1700	3,39	3,26

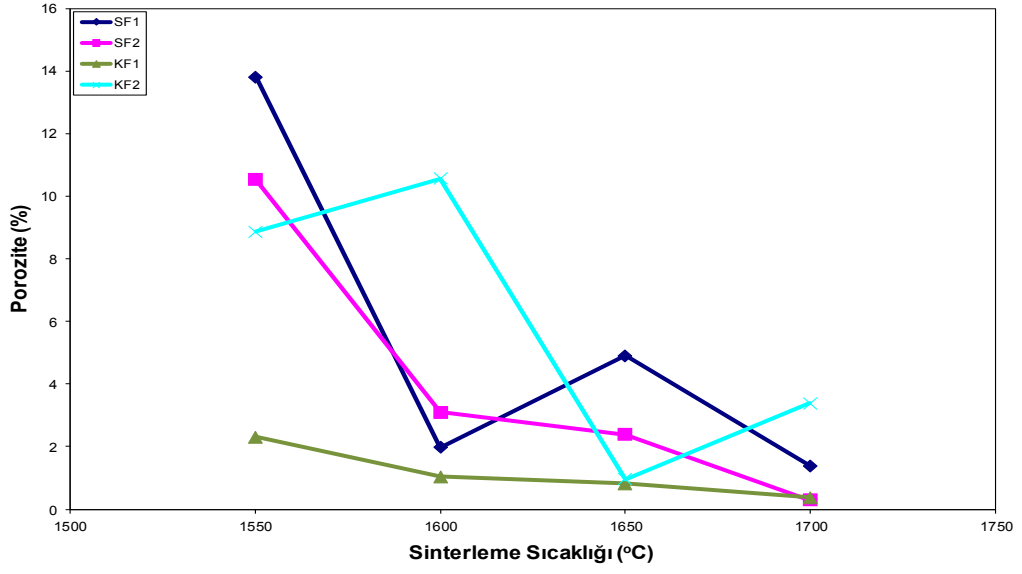
Şekil 4.19 ve 20’de sinterleme sıcaklığına göre spinellerin yoğunluk ve porozite değişim grafikleri görülmektedir. SF2 kodlu spinel kompozisyonunda sinterleme sıcaklığının artması ile yoğunluk değerleri düzenli bir artış göstermiştir. Fakat diğer spinel kompozisyonlarında düzenli bir artış söz konusu değildir. Maksimum yoğunluk değeri SF2 kodlu spinel kompozisyonun 1700°C’de sinterlenmesi ile elde edilmiştir. Porozite değerleri göz önüne

alındığında SF2 ve KF1 kodlu spinellerin porozite değerlerinin birbirine yakın olduğu ve diğer spinellerle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada genel olarak sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile bulk yoğunluk değerleri artış göstermiştir. Sarkar ve ark. (2003) yaptığı çalışmada 1400°C ve 1600°C’de de kalsine edilen spineller çeşitli sıcaklıklarda sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber bulk yoğunlukların artış gösterdiğini rapor etmişlerdir. Kalsine magnezya kullanılan kompozisyonda spinel yoğunluğunun, sinter spinel kullanılan kompozisyondan daha düşük olduğu rapor edilmiştir. Fakat yaptığımız çalışmada, 1700°C’ye kadar yapılan sinterleme işlemlerinde kalsine magnezya kullanılan spinel reçetesinin (KF1) yoğunluk değeri, sinter magnezya kullanılan spinel reçetesinden (SF1) yüksek çıkmıştır.

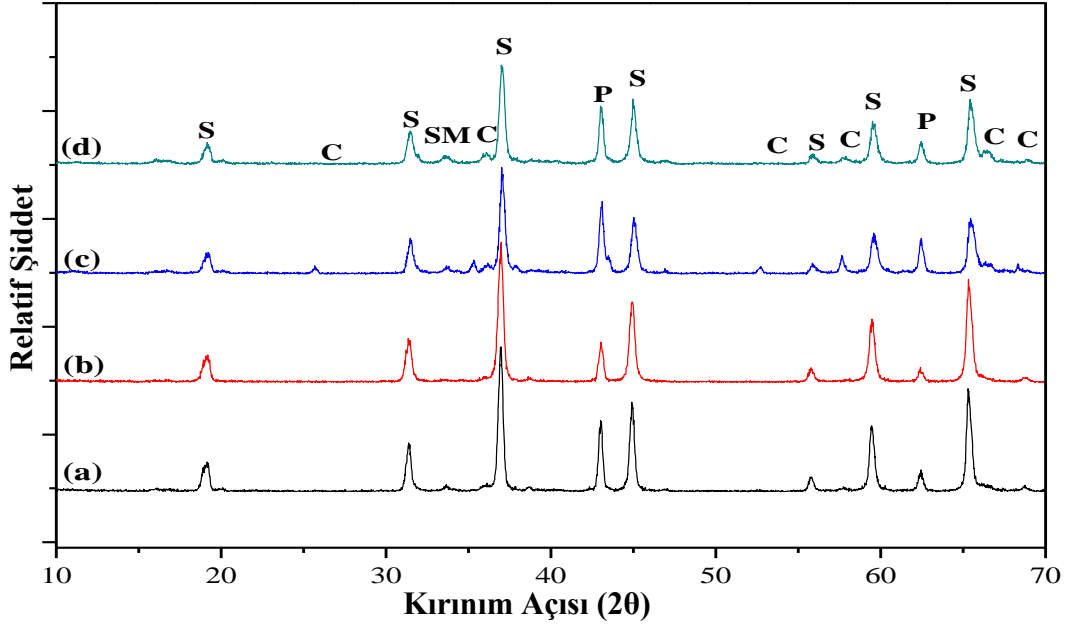


Şekil 4.19. Sinterleme sıcaklığına göre spinellerin yoğunluk değişimleri



Şekil 4.20. Sinterleme sıcaklığına göre spinellerin porozite değişimleri

1550°C'de sinterlenen numunelerin XRD paternleri Şekil 4.21'de görülmektedir. Bu sıcaklıkta spinel faz oluşumu gerçekleşmiştir. KF1 ve KF2 kodlu spinellerde alüminanın tamamen tepkimeye girmediği korundum fazından belli olmaktadır. Ayrıca bu spinellerde $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ fazı görülmektedir. SF1 ve SF2 kodlu spinellerde spinel faz oluşumu tamamlanmıştır. SF1 ve SF2 kodlu spinellerde herhangi bir yabancı faza rastlanmamıştır.

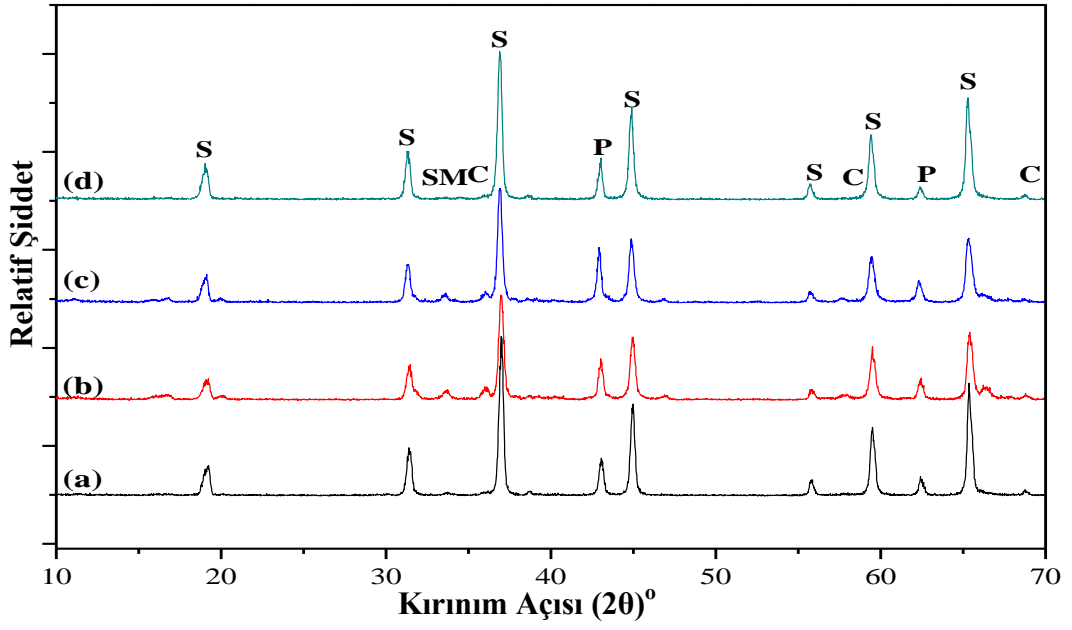


Şekil 4.21. 1550°C’de sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2: (S: spinel, P: periklas, C: korund, SM: $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$)

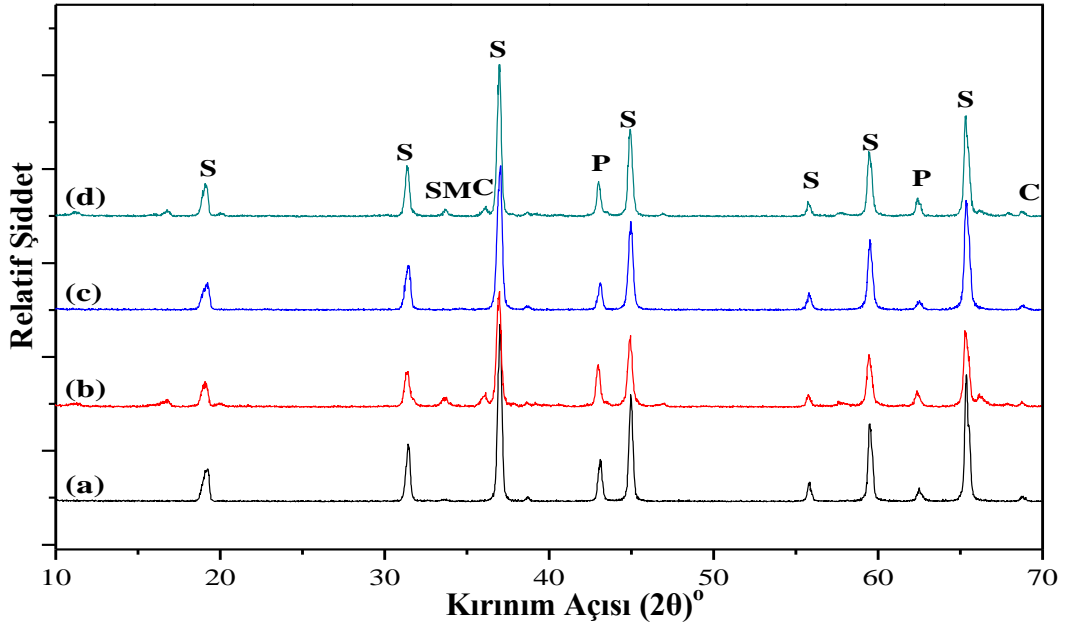
1600°C’de sinterlenen numunelerin XRD grafikleri Şekil 4.22’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere spinel oluşumu gerçekleşmiştir. Fakat bu sıcaklıkta da korundum fazına rastlanmıştır. SF2, KF1 ve KF2 kodlu spinellerde safsızlık olarak $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$ fazı görülmektedir.

Şekil 4.23’de ise 1650°C’de sinterlenen numunelerin XRD grafikleri görülmektedir. Artık korundum fazının varlığı bu sıcaklıkta sinterlemede bile tesbit edilmiştir.

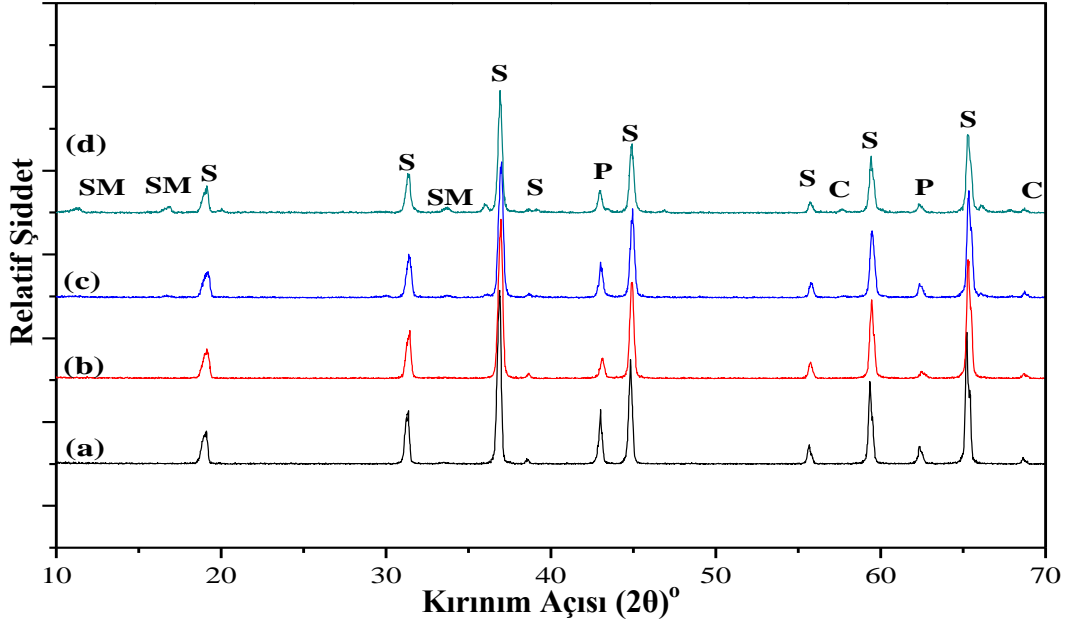
1700°C’de sinterlenen numunelerin XRD grafikleri Şekil 4.24’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere spinel oluşumu gerçekleşmiştir. Sadece KF2 kodlu kompozisyonda korund fazı dikkati çekmektedir.



Şekil 4.22. 1600°C’de sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2: (S: spinel, P: periklas, C :korund, SM: $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$)



Şekil 4.23. 1650°C’de sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2: (S: spinel, P: periklas, C :korund, SM: $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$)

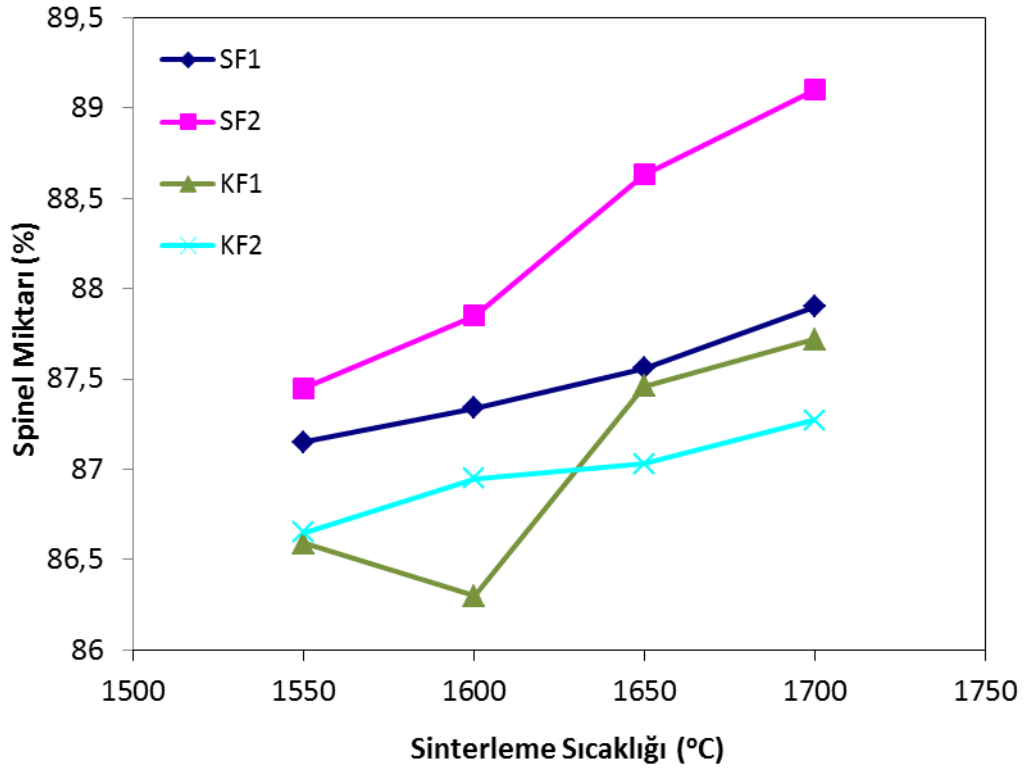


Şekil 4.24. 1700°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin XRD paternleri (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2: (S: spinel, P: periklas, C :korund, SM: $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$)

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.25’de 1400°C’de kalsinasyona tabi tutularak 1550, 1600, 1650 ve 1700°C’de sinterlenen numunelerdeki spinel faz miktarı değişimleri görülmektedir. Bütün spinellerde sinterleme sıcaklığının artması ile spinel miktarı artış göstermiştir. Maksimum spinel faz oluşumu %89 ile SF2 kodlu reçetenin 1700°C’de sinterlenmesi ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. 1550, 1600, 1650 ve 1700°C'e sinterlemeden sonra oluşan spinel miktarları

Numune Adı	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Spinel Miktarı (%)
SF1	1400	1550	87,15
SF1	1400	1600	87,34
SF1	1400	1650	87,56
SF1	1400	1700	87,90
SF2	1400	1550	87,45
SF2	1400	1600	87,85
SF2	1400	1650	88,63
SF2	1400	1700	89,10
KF1	1400	1550	86,59
KF1	1400	1600	86,80
KF1	1400	1650	87,46
KF1	1400	1700	87,72
KF2	1400	1550	86,65
KF2	1400	1600	86,95
KF2	1400	1650	87,03
KF2	1400	1700	87,27



Şekil 4.25. Sinterleme sıcaklığına göre spinel faz miktarı değişimi

4.1.4. Magnezyum alüminat spinel sentezine sinterleme süresinin etkisi

1550, 1600, 1650 ve 1700°C’de yapılan sinterleme çalışmalarından sonra en iyi yoğunluk değerleri 1700°C’de 2 saat sinterleme ile gerçekleşmiştir. Sinterleme süresinin etkisini incelemek için bu aşamadan sonra 1400°C’de kalsinasyona tabi tutulan numuneler 1700°C’de 4 ve 6 saat sinterlenerek ölçülen fiziksel özellikleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

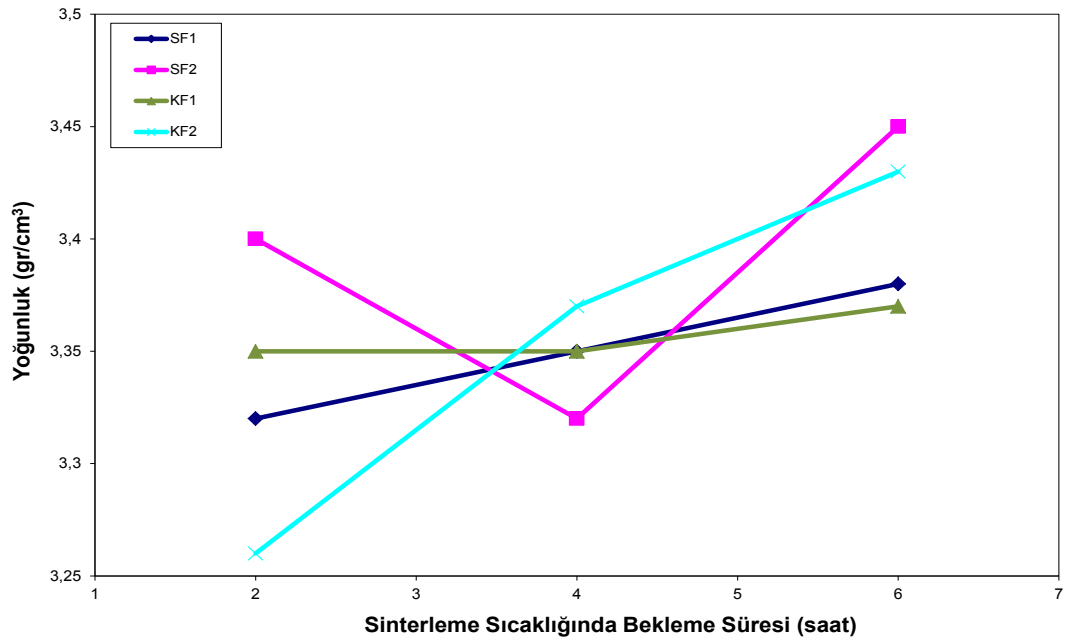
Bu çalışmaların sonucunda SF2 kodlu numunenin 1700°C’de 6 saat sinterlenmesi ile maksimum yoğunluk elde edilmiştir. Benzer şekilde Zhihui ve ark. (2007) yaptığı çalışmada sinterleme sıcaklığında bekleme süresinin artması ile bulk yoğunluk değerlerinin arttığını rapor etmişlerdir. Genel olarak filtre tozu 2 içeren numunelerin yoğunluğu filtre tozu 1 içeren numunelerin yoğunluğuna göre daha yüksektir. 6 saat sinterleme sonrasında kalsine magnezya içeren KF2 kodlu spinelin yoğunluk değeri SF2 kodlu spinelin yoğunluk değerinden düşüktür. Bunun nedeni olarak kalsine magnezyanın yüzey alanının yüksek

olmasından dolayı spinelleşmenin yoğunlaşma prosesinin önüne geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kalsine magnezya içeren numunelerde kristal boyutu sinter magnezya kullanılan numuneden daha büyüktür. Sinter magnezya kullanılan numunede üniform bir şekilde spinel taneleri dağılmış olup küçük kristal boyutuna ve homojen bir mikroyapıya sahiptir. “Tripathi ve ark. 2003” yüksek yüzey alanına sahip kalsine magnezya kullanımı ile spinel faz oluşumunun hızlandığını ve tane büyümesini arttırdığını rapor etmişlerdir. Bu yüzden aşırı tane büyümesi ve yüksek porozite kalsine magnezya içeren kompozisyonlarda elde edilen düşük sinterleme yoğunluğunun nedenidir. Bununla birlikte, sinter magnezya içeren kompozisyonda porların sistemden uzaklaşması spinelleşmenin yavaş hızda oluşmasından ve homojen tane boyutuna sahip olmasından dolayı daha kolaydır.

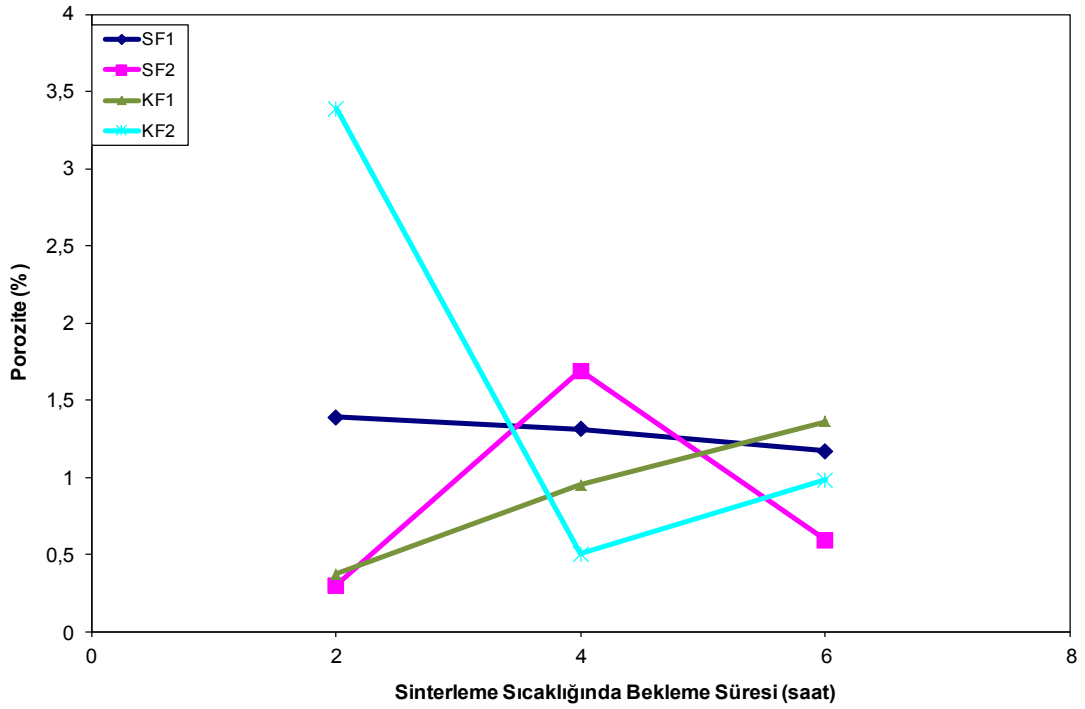
Şekil 4.26 ve 27’de yoğunluk ve porozite değerlerinin değişimi verilmiştir. Maksimum yoğunluk değeri 1700°C’de 6 saat sinterleme sonucu SF2 kodlu spinel kompozisyonunda elde edilmiştir. Genel olarak sinterleme zamanının artması ile yoğunluk değerleri artış göstermektedir. Porozite değerleri incelendiğinde ise sıcaklığın artması ile porozite değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.8. 1700°C'de 2, 4 ve 6 saat sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	Numune Kodu	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (saat)	Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)
SF1	SF11417-2	1400	1700	2	1,39	3,32
SF1	SF11417-4	1400	1700	4	1,31	3,35
SF1	SF11417-6	1400	1700	6	1,17	3,38
SF2	SF21417-2	1400	1700	2	0,30	3,40
SF2	SF21417-4	1400	1700	4	1,69	3,32
SF2	SF21417-6	1400	1700	6	0,59	3,45
KF1	KF11417-2	1400	1700	2	0,37	3,35
KF1	KF11417-4	1400	1700	4	0,95	3,35
KF1	KF11417-6	1400	1700	6	1,36	3,37
KF2	KF21417-2	1400	1700	2	3,39	3,26
KF2	KF21417-4	1400	1700	4	0,50	3,37
KF2	KF21417-6	1400	1700	6	0,98	3,43



Şekil 4.26. Sinterleme sıcaklığında bekleme süresine göre yoğunluk değerlerinin değişimi



Şekil 4.27. Sinterleme sıcaklığında bekleme süresine göre porozite değerlerinin değişimi

4.1.5. Magnezyum alüminat spinel sentezine ilavelerin etkisi

Literatürde yapılan çalışmalarda spinel oluşum sıcaklığını düşürmek ve yoğunluğu arttırmak için mineralizatör ilaveleri kullanılarak bir takım çalışmalar yapılmıştır (Ganesh ve ark. 2001; Sarkar ve ark. 2003, Lee ve ark. 2008). Bu nedenle, literatür araştırmalarına göre belirlenen 3 farklı ilave ile oluşturulan yeni reçeteler ile spinel üretim çalışmalarına devam edilmiştir (Çizelge 4.9, 10 ve 11). $AlCl_3$ ilave edilen reçetelere kısaca A ve kalgon PT kullanılan reçetelere KP ve kriyolit kullanılan reçetelere K kodlaması yapılmıştır.

Çizelge 4.9. $AlCl_3$ ilave edilen spinel reçeteleri

	SF1			SF2			KF1			KF2		
	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3
Sinter Magnezya	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
Kalsine Magnezya	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30
Filtre Tozu 1	70	70	70	-	-	-	70	70	70	-	-	-
Filtre Tozu 2	-	-	-	70	70	70	-	-	-	70	70	70
$AlCl_3$	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Çizelge 4.10. Kalgon PT ilave edilen spinel reçeteleri

	SF1			SF2			KF1			KF2		
	KP1	KP2	KP3	KP1	KP2	KP3	KP1	KP2	KP3	KP1	KP2	KP3
Sinter Magnezya	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
Kalsine Magnezya	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30
Filtre Tozu 1	70	70	70	-	-	-	70	70	70	-	-	-
Filtre Tozu 2	-	-	-	70	70	70	-	-	-	70	70	70
Kalgon PT	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Çizelge 4.11. Kriyolit ilave edilen spinel reçeteleri

	SF1			SF2			KF1			KF2		
	K1	K2	K3	K1	K2	K3	K1	K2	K3	K1	K2	K3
Sinter Magnezya	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
Kalsine Magnezya	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30
Filtre Tozu 1	70	70	70	-	-	-	70	70	70	-	-	-
Filtre Tozu 2	-	-	-	70	70	70	-	-	-	70	70	70
Kriyolit	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Başlangıç olarak hazırlanan spinel briketler 1400°C’de kalsine edilmiş ve 1700°C’de 6 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Pişirilen spinel briketlerin yoğunluğu ve açık porozite miktarları ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.

İlavelerin kullanılmasıyla beklentilerin aksine yoğunluklar azalmıştır. Kriyolit kullanılmasıyla yoğunlukta meydana gelen azalma diğer ilavelerle karşılaştırıldığında daha azdır.

AlCl₃ kullanıldığında MgAl₂O₄’ün sinterleme davranışını etkileyen bir çok parametre mevcuttur. Bunlar çekirdek etkisi, Cl⁻ varlığında düşük ergime sıcaklığına sahip fazların oluşması ile sıvı faz sinterlemesi ve son olarakda nemin etkisidir (Ganesh ve ark. 2001). AlCl₃’ün hygroscopic doğasından dolayı alümina yüzeyinde hidroksil grupları tutulabilir (Ganesh ve ark. 2001). Sinterleme boyunca bu iyonlar uzaklaşırken hata konsantrasyonu artırarak sinterlemeye yardımcı olduğu rapor edilmiştir. Fakat yapılan çalışmada AlCl₃ kullanımı ile yoğunluk değerleri azalmıştır. İlave miktarının artması ile bu düşüş çok daha fazla meydana gelmiştir. Örneğin SF1 kodlu reçete 1400°C’de kalsine edilip 1700°C’de 6 saat sinterlendikten sonra yoğunluk değeri 3,38 gr/cm³ iken,

AlCl_3 kullanımıyla bu değer $3,15 \text{ gr/cm}^3$ 'e kadar gerilemiştir. Maksimum yoğunluk değeri KF1 kodlu reçetede %3 AlCl_3 kullanımıyla geręekleřmiřtir.

Kalgon PT kullanımıyla yoğunluk ve porozite değerlerinin değişimi izelge 4.12'de görülmektedir. Bütün spinel reçetelerinde kalgon pt miktarının artması ile yoğunluk değerleri düşüş göstermektedir. Literatürde kalgon PT kullanılarak yapılan çalışmalar mevcut değildir. Kalgon PT kullanılarak hazırlanan reçeteler arasında en yüksek yoğunluk değerine SF2KP1 kodlu reçetede elde edilmiştir. Fakat bu değer ilave kullanılmadan yapılan SF2 kodlu spinel reçetesinin yoğunluğundan düşüktür. Kalgon PT kullanılan reçetelerde genel trend ilave miktarının artmasıyla yoğunluk azalmaktadır. Maksimum azalma %3 kalgon PT kullanılan reçetelerde geręekleřmiřtir.

Kriyolit kullanılarak üretilen spinellerin yoğunluk ve porozite değerleri izelge 4.12'de görülmektedir. Diğer ilavelerle karşılaştırıldığında kriyolit kullanılmasıyla SF1 kodlu spinel reçetesinin yoğunluk değeri 1700°C 'de 6 saat sinterlenen numunelerle kıyaslandığında artış göstermiştir. Maksimum yoğunluk değeri SF1K1 ve KF2K1 kodlu spinel reçetelerinde elde edilmiştir.

Reçetelere göre ilaveleri değerlendirdiğimizde SF1 kodlu reçeteler arasında SF1K1 kodlu, SF2 kodlu reçeteler arasında SF2K1, KF1 kodlu reçeteler arasında KF1A3 ve KF2 kodlu reçeteler arasında ise KF2K1 kodlu reçetelerde en yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir (izelge 4.12).

İlave cinsine bağlı olarak sonuçları değerlendirdiğimizde ise AlCl_3 ilavesi ile KF1A3 kodlu reçetede, kalgon PT ilavesi ile SF2KP1 kodlu reçetede, kriyolit ilavesiyle SF1K1 ve KF2K1 reçetelerde en yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir (izelge 4.12).

Çizelge 4.12. AlCl₃, kalgon PT ve kriyolit kullanılarak hazırlanan spinel briketlerin yoğunluk ve porozite değerleri

Reçeteler	Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (gr/cm³)
SF1A1	4,90	3,28
SF1A2	11,19	3,15
SF1A3	5,39	3,26
SF2A1	8,96	3,15
SF2A2	5,71	3,22
SF2A3	10,13	3,13
KF1A1	1,03	3,30
KF1A2	2,83	3,27
KF1A3	0,72	3,38
KF2A1	13,88	3,01
KF2A2	8,25	3,15
KF2A3	7,37	3,17
SF1KP1	7,00	3,25
SF1KP2	7,96	3,17
SF1KP3	10,14	3,11
SF2KP1	3,50	3,36
SF2KP2	5,45	3,26
SF2KP3	7,20	3,17
KF1KP1	5,41	3,24
KF1KP2	9,27	3,13
KF1KP3	12,17	3,06
KF2KP1	2,89	3,35
KF2KP2	3,52	3,31
KF2KP3	4,64	3,26
SF1K1	1,33	3,40
SF1K2	1,78	3,38
SF1K3	1,56	3,39
SF2K1	1,90	3,38
SF2K2	1,94	3,36
SF2K3	0,72	3,35
KF1K1	1,91	3,37
KF1K2	1,85	3,36
KF1K3	1,20	3,35
KF2K1	1,13	3,40
KF2K2	0,97	3,33
KF2K3	1,49	3,35

4.1.6. Endüstriyel ortamda yapılan magnezyum alüminat spinel sentezi

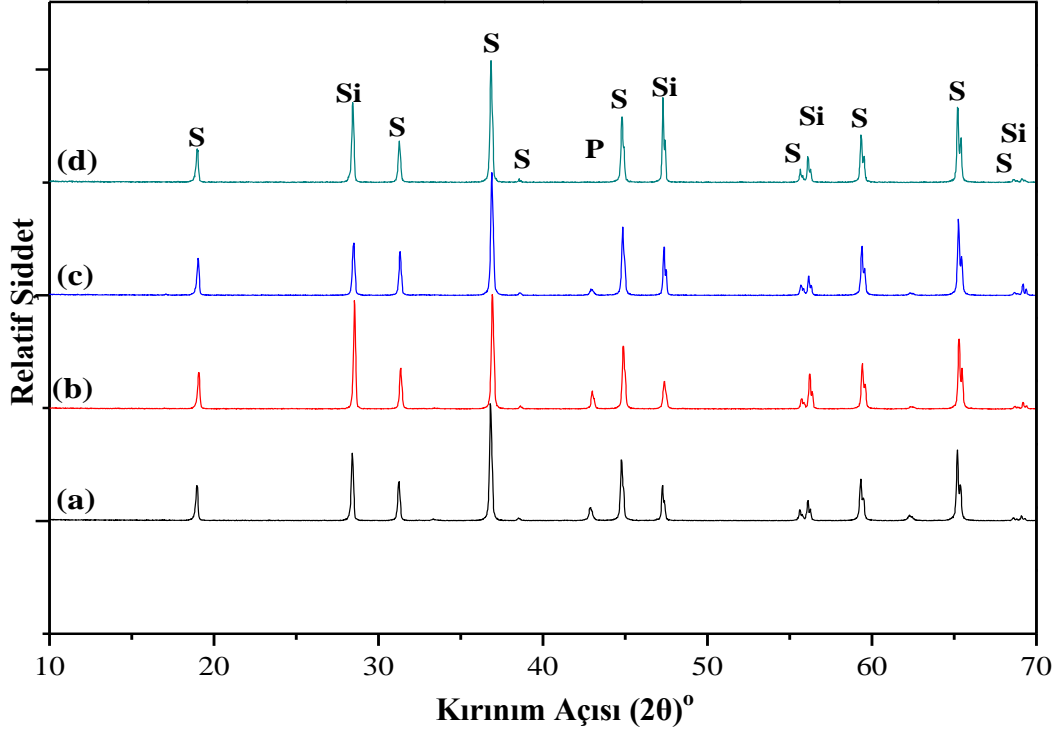
4.1.6.1. Sinter ve kalsine magnezya kullanımıyla fiziksel ve mikroyapı özelliklerinin değişimi

Çizelge 3.1'deki reçetelere göre hazırlanan 1 kg'lık harmanlar bağlayıcı olarak Polietilen Glikol (PEG) kullanılarak karıştırılmıştır. Hazırlanan harmanlar laboratuvar ortamında el presi ile 5 ton basınç uygulanarak preslenmiştir. Preslenen numuneler tünel fırında 1520°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra tünel fırından çıkan numuneler, öğütülerek tekrar preslenmiştir. 5*5cm şeklinde briketlenen numuneler tekrar tünel fırında 1520°C'de sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Numunelerin fiziksel özellikleri incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.13'de verilmiştir. Maksimum yoğunluk değeri KF2 kodlu reçetede elde edilmiştir.

Çizelge 4.13. SF1, SF2, KF1 ve KF2 kodlu numunelerin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri

Numune Adı	Numune Kodu	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)
SF1	SF11515	1520	1520	66,54	2,61
SF2	SF21515	1520	1520	6,64	3,15
KF1	KF11515	1520	1520	14,42	2,97
KF2	KF21515	1520	1520	3,47	3,29
Ticari Spinel				5,16	3,29

Şekil 4.28'de numunelere yapılan XRD analiz sonuçları görülmektedir. XRD verilerinden numunelerde ana faz olarak spinel ve kalıntı faz olarak ise periklasın varlığı belirlenmiştir. KF2 kodlu reçetede periklas fazına rastlanmamıştır. Silikon sisteme latis parametrelerinin hesaplanması için dışarıdan ilave edilmiştir.



Şekil 4.28. (a) SF1, (b) SF2, (c) KF1 ve (d) KF2 kodlu numunelerin XRD paternleri (S: Spinel, Si: Silisyum, P: Periklas)

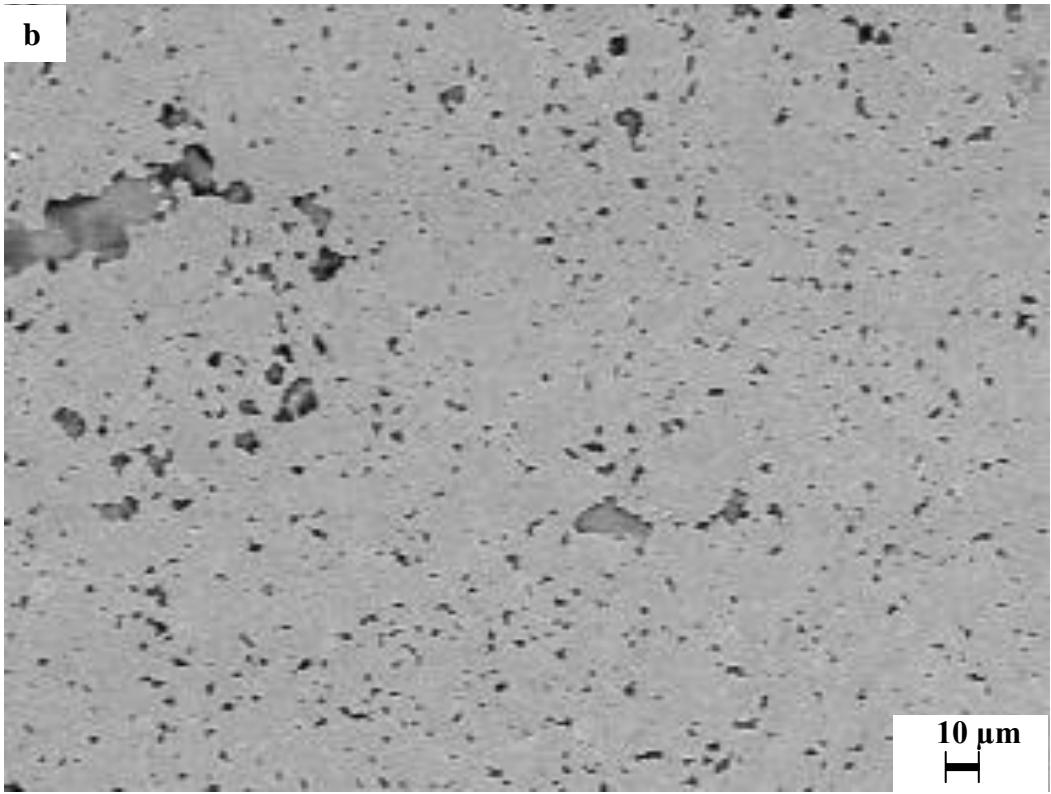
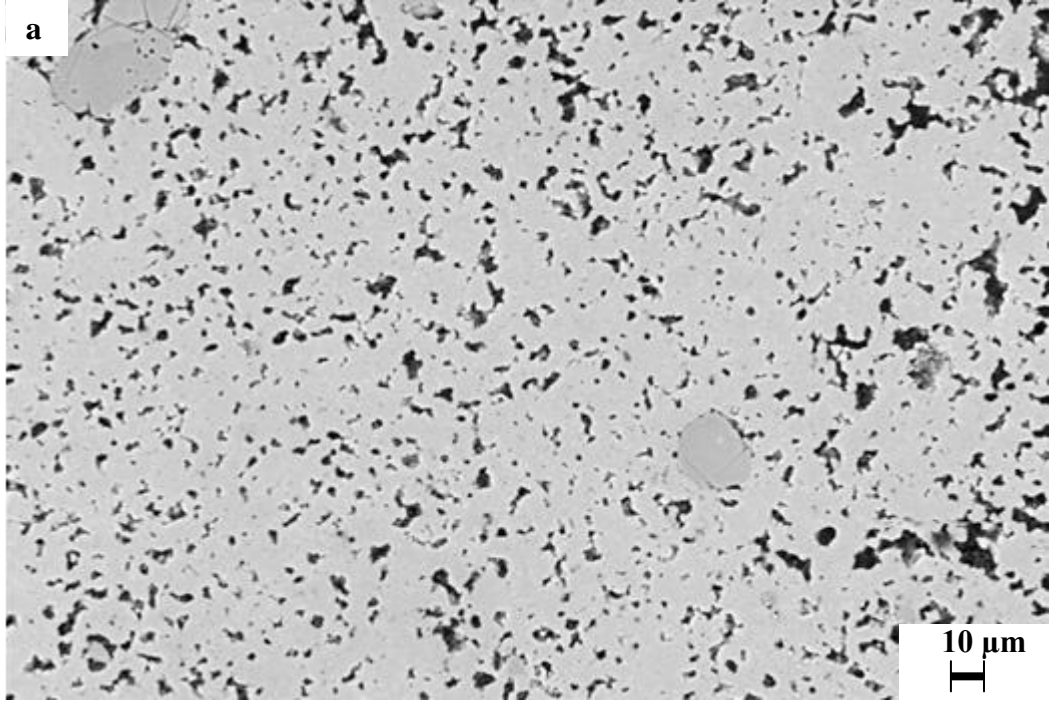
Çizelge 4.14’de Bölüm 3.4.1.2 ve Eşitlik 3.23’e göre hesaplanan a latis parametresi değerleri görülmektedir. Çizelge 4.14’de görüldüğü üzere latis parametrelerinde düzenli bir artış veya azalma yoktur.

Çizelge 4.14. Latis parametresi değerleri

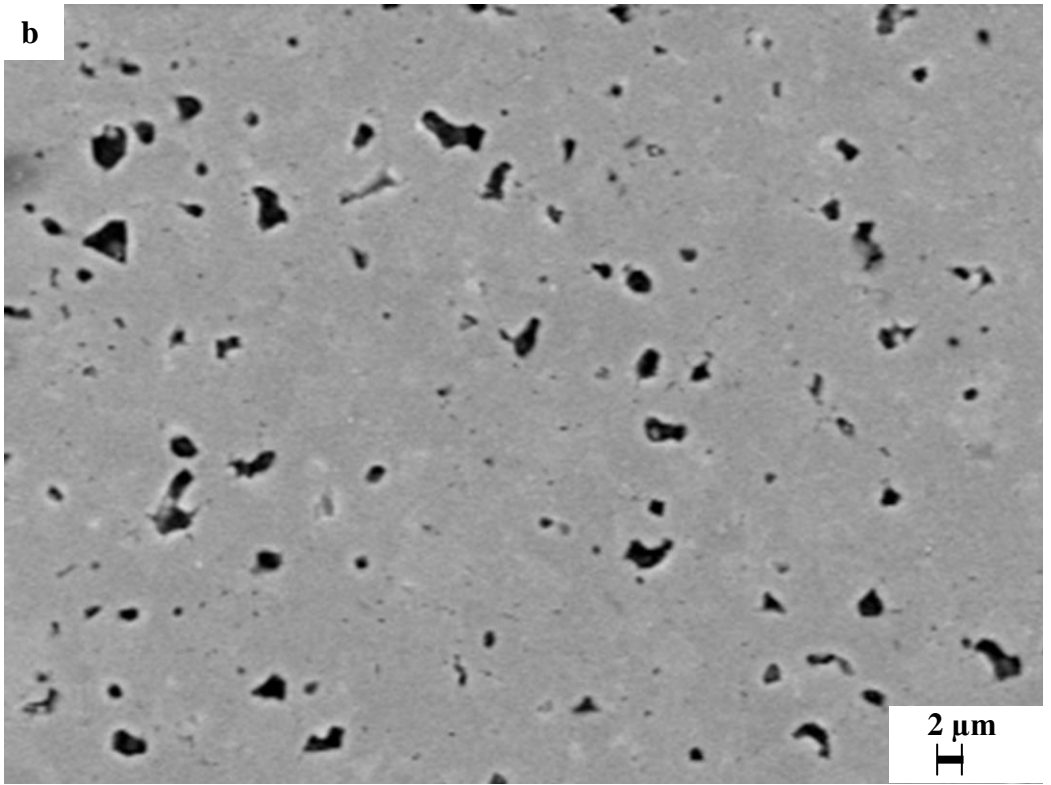
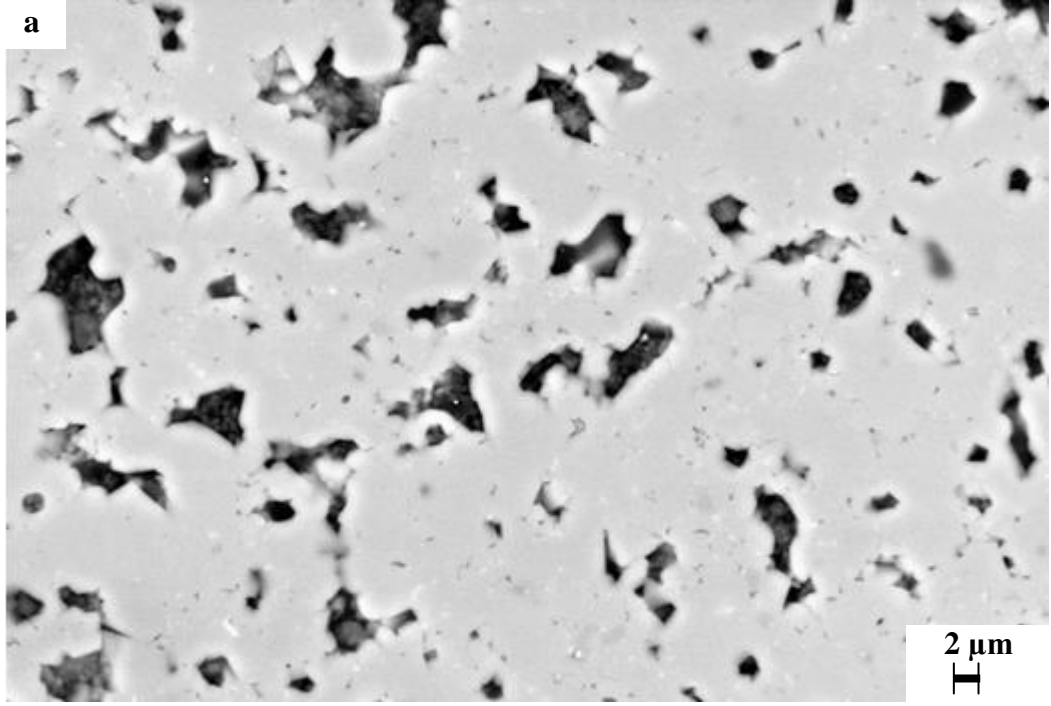
Numune Kodu	a(A°)
SF11515	8,0848
SF21515	8,0720
KF11515	8,0788
KF21515	8,0860

Şekil 4.29 ve 30’da kalsinasyonu 1520°C ve sinterlemesi 1520°C’de yapılan numunelerin parlatılmış yüzeylerinden alınan geri yansıyan taramalı

elektron mikroskopi görüntüleri görülmektedir. SF21515, ve KF21515 numunelerin SEM incelemeleri sonucunda ve yüzeysel olarak por miktarları Image J programı kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre KF2 kodlu numunede 250 ve 1000 büyütmede %2,95 ve %2,5, SF2 kodlu numunede ise 250 ve 1000 büyütmede %8,56 ve % 9,03 por miktarları belirlenmiştir. Bu sonuçlar Arshimed ile ölçülen porozite değerleri (Çizelge 4.13) ile uyumludur. KF2 kodlu numunede yoğunlaşmanın maksimum olduğu görülmektedir. SEM mikroyapı görüntülerinde koyu gri olarak görünen taneler periklas, açık gri matris ise daha ağır olan Al elementi içeren spinel olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.29. 250 büyütmede SF21515 spinelin (a), KF21515 spinelin (b) parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 4.30. 1000 büyütmede SF21515 spinelin (a), KF21515 spinelin (b) parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü

4.1.6.2. %5 fume magnezya kullanımıyla fiziksel ve mikroyapı özelliklerinin değişimi

Başka bir çalışmada ise aynı reçeteler üzerinden magnezya kaynağı olarak kalsine ve sinter magnezya %5 azaltılıp yerine fume magnezya ilave edilmiştir. Çalışmalar ve sinterleme fabrika koşullarında yapılmıştır. Çalışmada kullanılan fume magnezya, KÜMAŞ ergitme tesisinden çıkan filtre tozudur ve tane boyutu d_{50} 2,6 μm 'dir. Fume magnezyanın kimyasal analizi Çizelge 4.15'de görülmektedir. Fume magnezya ilave edilerek hazırlanan reçeteler Çizelge 4.16'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Fume magnezyanın kimyasal analizi

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
Fume Magnezya	0,40	0,53	0,77	0,15	98,15

Çizelge 4.16. %5 fume magnezya ilave edilerek hazırlanan reçeteler

	SF1FU5	SF2FU5	KF1FU5	KF2FU5
Sinter Magnezya	25	25		
Kalsine Magnezya			25	25
Filtre Tozu 1	70		70	
Filtre Tozu 2		70		70
Fume magnezya	5	5	5	5

SF1FU, SF2FU, KF1FU ve KF2FU kodlu reçetelere uygun harmanlar hazırlanıp, el presiyle preslendikten sonra tünel fırında 1300°C ve 1520°C'de kalsine edilmiştir. Sonrasında sinterlemeleri 1520°C'de yapılmış ve ölçülen fiziksel özellikleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. SF1FU, SF2FU, KF1FU ve KF2FU kodlu reçetelerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	Numune Kodu	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Porozite (%)	Bulk Yoğunluk (gr/ cm ³)
SF1	SF11515	1520	1520	66,54	2,61
SF1FU	SF1FU1315	1300	1520	5,12	3,15
SF1FU	SF1FU1515	1520	1520	14,42	2,97
SF2	SF21515	1520	1520	6,64	3,15
SF2FU	SF2FU1315	1300	1520	2,42	3,25
SF2FU	SF2FU1515	1520	1520	6,10	3,08
KF1	KF11515	1520	1520	14,42	2,97
KF1FU	KF1FU1315	1300	1520	0,15	3,40
KF1FU	KF1FU1515	1520	1520	25,64	2,64
KF2	KF21515	1520	1520	3,47	3,29
KF2FU	KF2FU1315	1300	1520	0,54	3,26
KF2FU	KF2FU1515	1520	1520	4,65	3,20
Ticari Spinel				5,16	3,29

Çizelge 4.17’de SF1 kodlu reçetenin 1300°C ve 1520°C’de yapılan kalsinasyonu sonucu yoğunluk değeri 3,15 gr/cm³’den, 2,97gr/cm³’e düştüğü görülmektedir. Diğer numunelerde de aynı şekilde düşüş meydana gelmiştir. Fume magnezya kullanımının kalsinasyon sıcaklığı yüksek olduğu zaman yoğunlaşmayı pozitif yönde etkilemediği tespit edilmiştir. Fakat kalsinasyon sıcaklığı düştüğü zaman yoğunlaşmayı arttırdığı tespit edilmiştir. Maksimum yoğunluk değerlerine 1300°C’de kalsine edilen numuneler için KF1FU kodlu numunede, 1520°C’de kalsine edilen numuneler için ise KF2FU kodlu numunelerde elde edilmiştir.

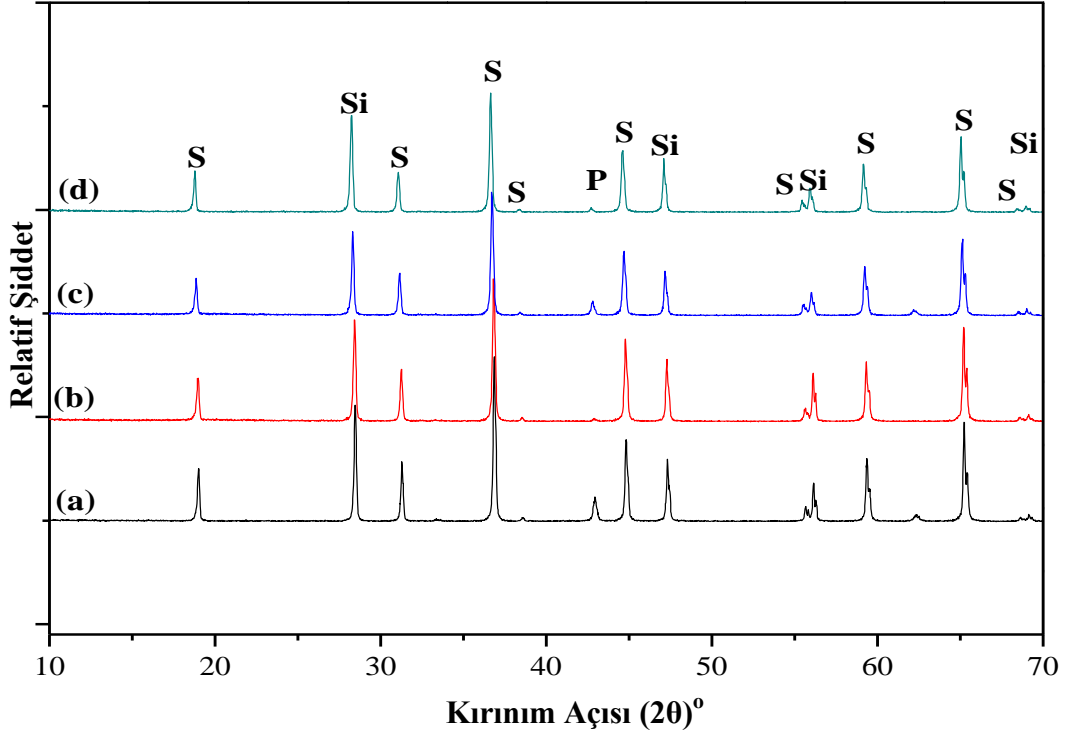
Çizelge 4.13 ve 4.17’de ki veriler göz önüne alındığında yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yapıldığında yüzey alanı yüksek fume magnezya kullanılmasıyla spinel numunelerinin yoğunluk değerleri, fume magnezya kullanılmayan

reçetelerle kıyaslandığında genelde daha düşük olduğu belirlenmiştir. Fakat kalsinasyon sıcaklığının düşürülmesi ile yoğunluk değerlerinde iyileşme sağlandığı tespit edilmiştir. Spinel üretiminde fume magnezya kullanıldığı takdirde kalsinasyon sıcaklığının düşük tutulması gerekmektedir.

Şekil 4.31'de numunelere yapılan XRD analiz sonuçları görülmektedir. XRD verilerine göre numunelerde oluşan ana fazlar spinel ve periklastır. Ancak (a) ve (c)'de daha fazla periklas kalmıştır.

Şekil 4.32 ve 33'de kalsinasyonu 1520°C ve sinterlemesi 1520°C'de yapılan numunelerin parlatılmış yüzey SEM görüntüleri görülmektedir. Image J programı ile yüzeysel olarak por miktarları hesaplanmıştır. SF2FU1515 kodlu numunede 500 ve 1000 büyütmede sırasıyla por miktarı %10,83 ve %9,19, KF2FU1515 kodlu numunede ise %5,72 ve %5,62 por miktarı tespit edilmiştir. Arshimed ile bulunan porozite değerleri ile uyumludur. KF2FU1515 kodlu numunede por miktarının SF2FU1515 kodlu numuneye göre düşük olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.34 ve 35'de kalsinasyonu 1300°C ve sinterlemesi 1520°C'de yapılan numunelerin SEM görüntüleri görülmektedir. Image J programı ile yüzeysel olarak por miktarları hesaplanmıştır. KF1FU1315 kodlu numunede yüzeysel por miktarı 500 ve 1000 büyütmede %1,66 ve %1,72, SF2FU1315 kodlu numunede ise %3,49 ve %2,48 olduğu hesaplanmıştır. KF1FU1315 por miktarının SF2FU1315 kodlu numuneye göre düşük olduğu görülmektedir. SEM mikroyapı görüntülerinde koyu gri olarak görünen taneler periklas, açık gri matris ise spinel olarak tespit edilmiştir.

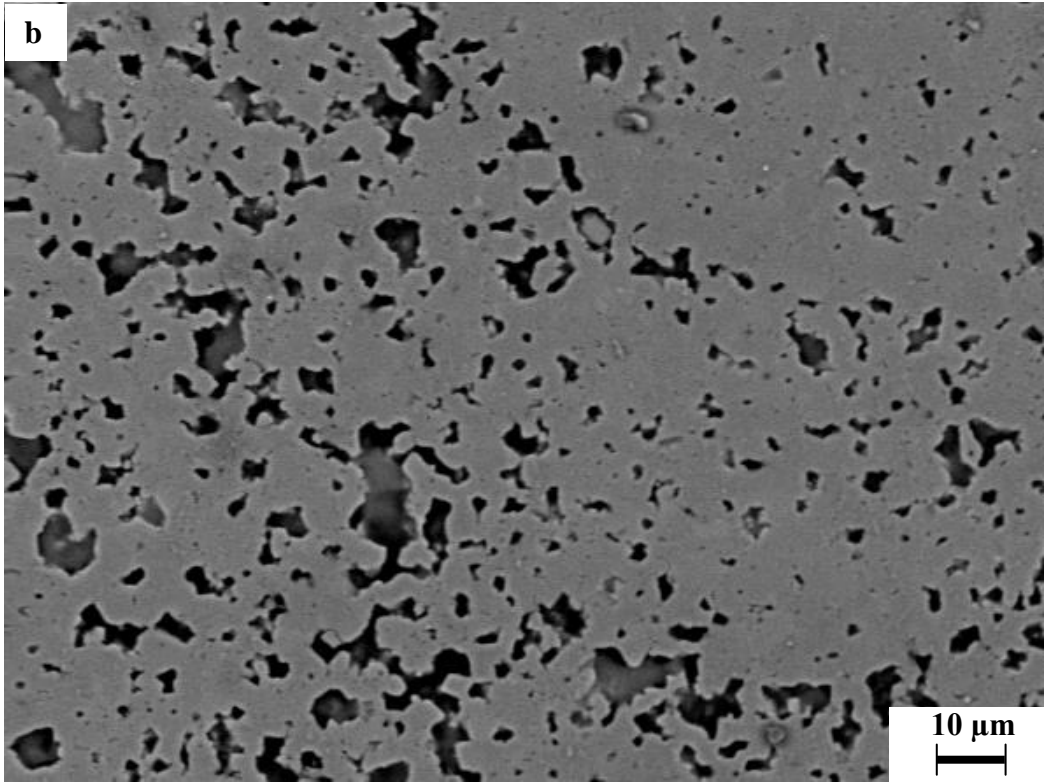
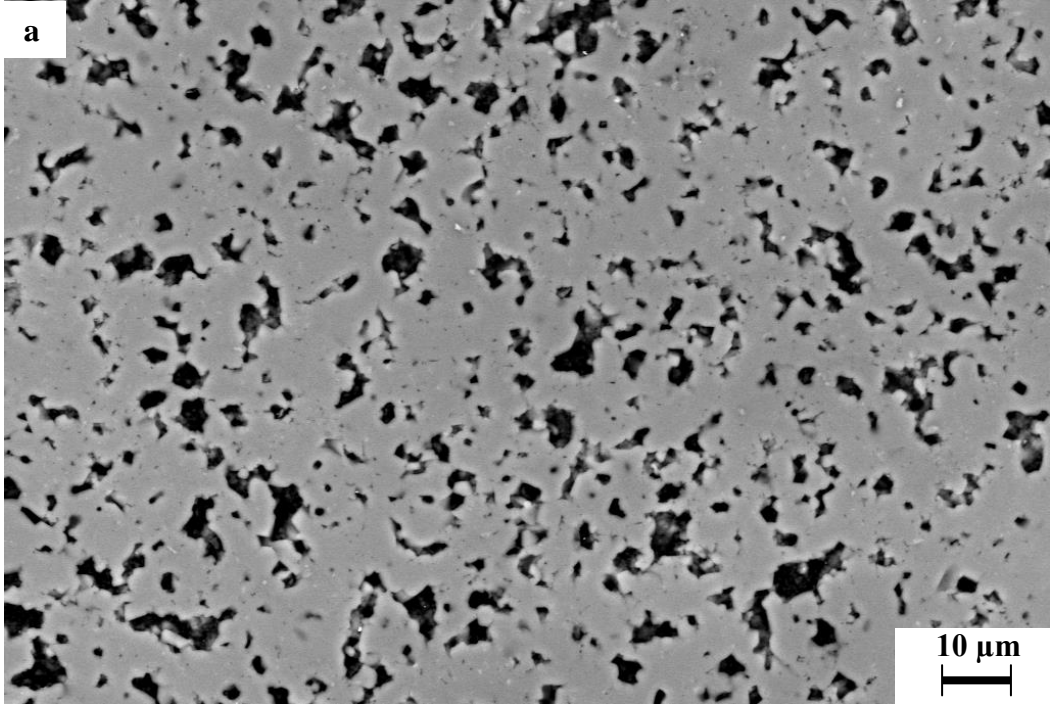


Şekil 4.31. (a) SF1FU1515, (b) SF2FU1515, (c) KF1FU1515 ve (d) KF2FU1515 kodlu numunelerin XRD paternleri: (S: Spinel, Si: Silikon , P: Periklas)

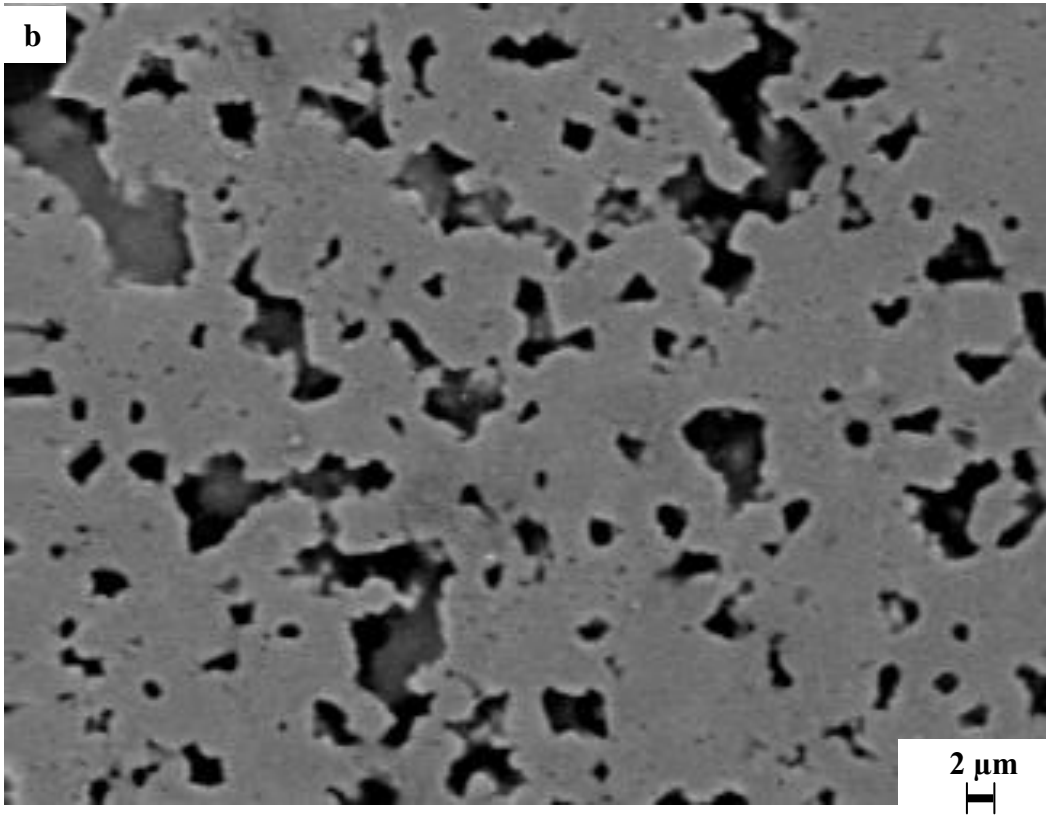
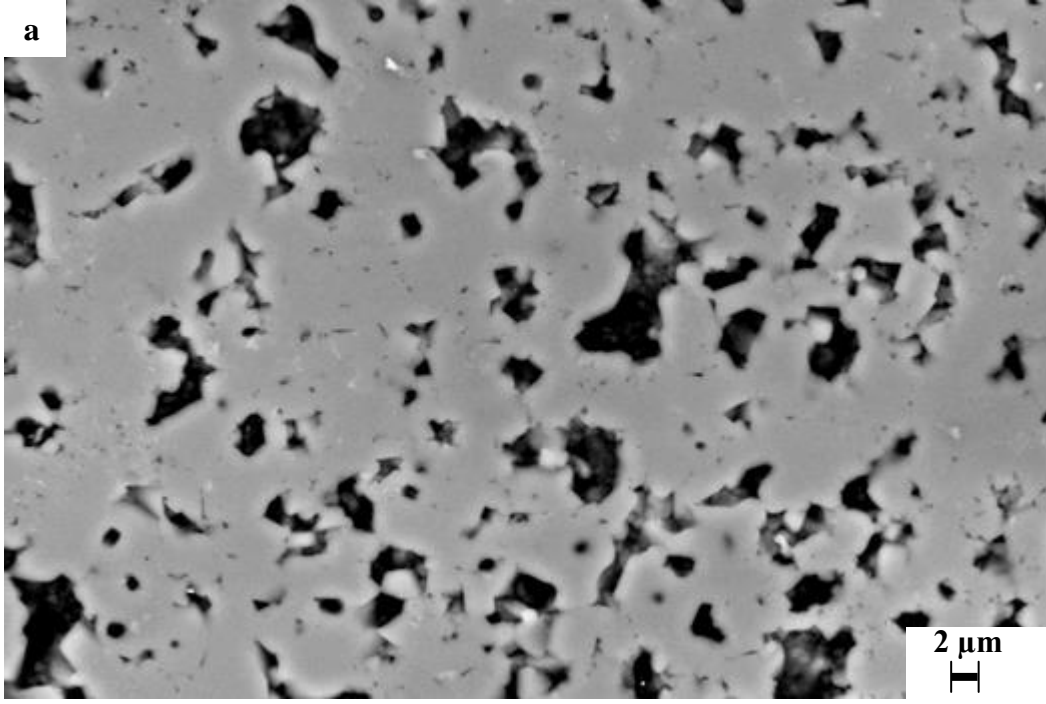
Çizelge 4.18’de Bölüm 3.4.1.2 ve Eşitlik 3.23 göre hesaplanan latis parametresi değerleri görülmektedir. Çizelge 4.18’de görüldüğü üzere kalsinasyonu 1300°C’de yapılan spinellerde latis parametrelerinde düzenli bir artış yoktur. Fakat kalsinasyonu 1500°C’de yapılan spinellerde a değeri artış göstermiştir.

Çizelge 4.18. Latis parametresi değerleri

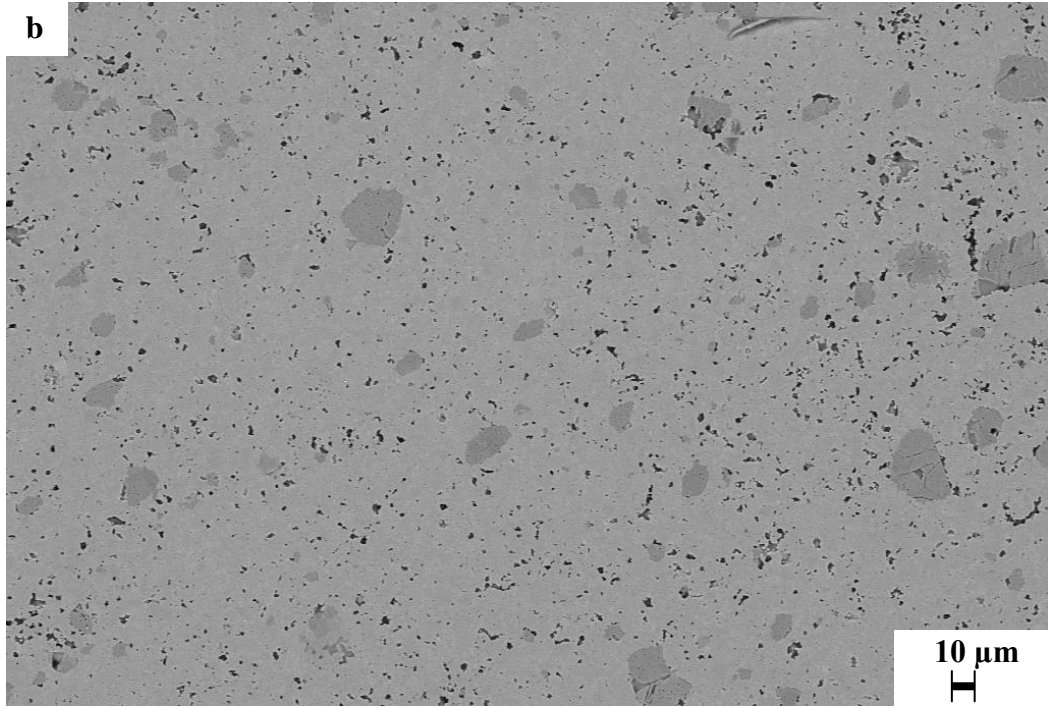
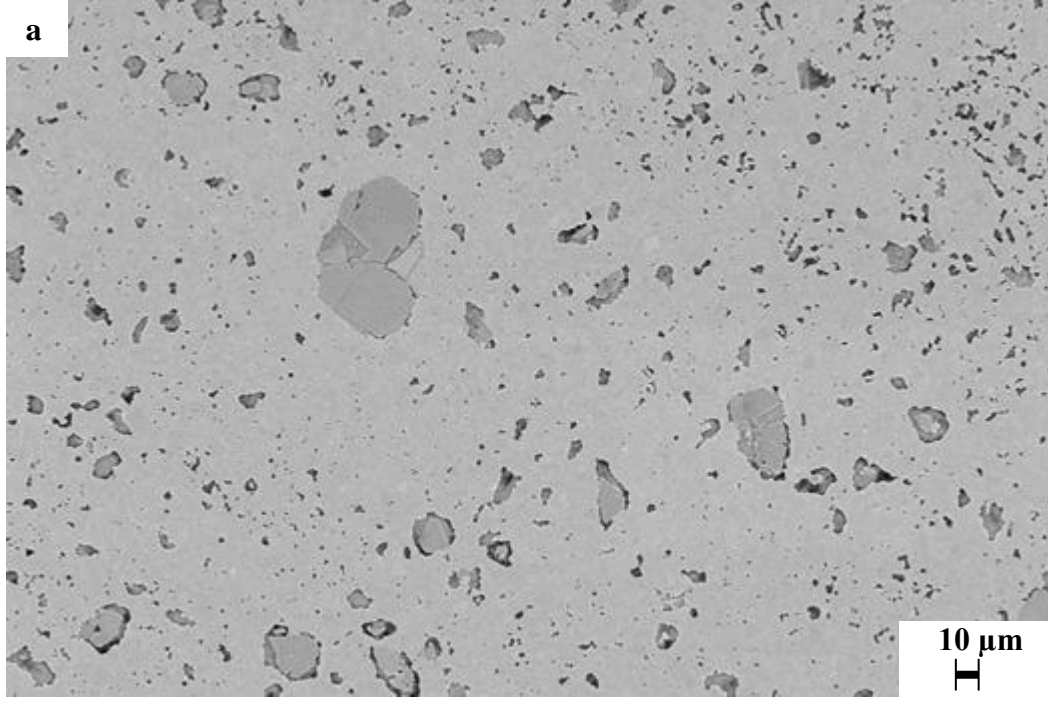
Numune Kodu	a(A°)
SF1FU1315	8,0800
SF2FU1315	8,1064
KF1FU1315	8,1096
KF2FU1315	8,0888
SF1FU1515	8,0852
SF2FU1515	8,0924
KF1FU1515	8,1064
KF2FU1515	8,1232



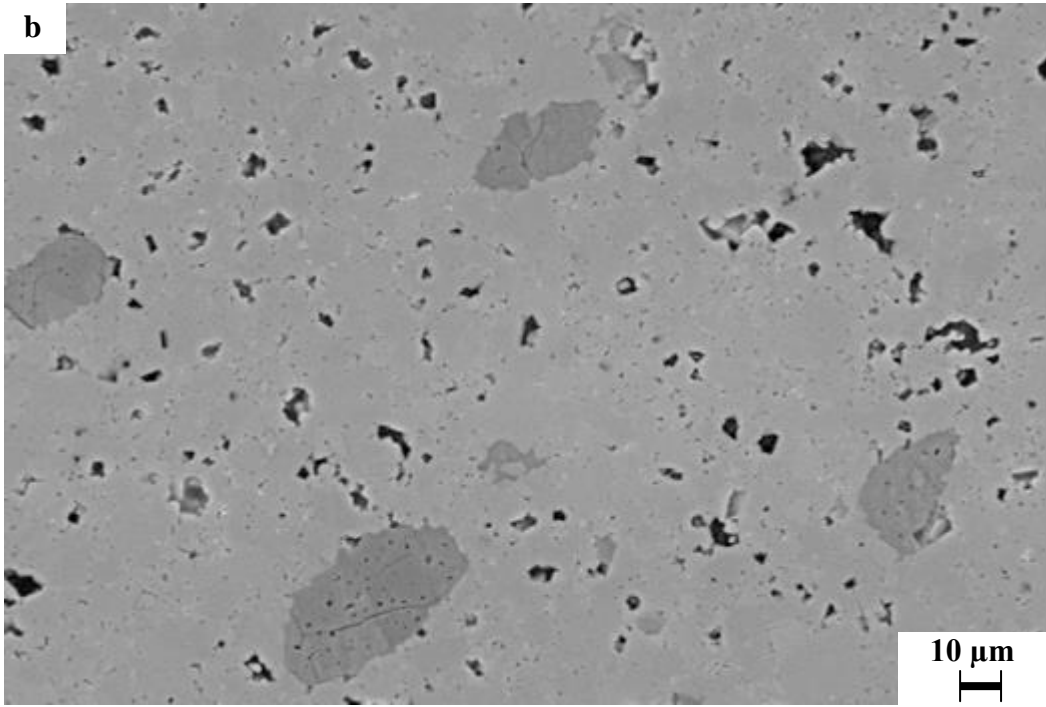
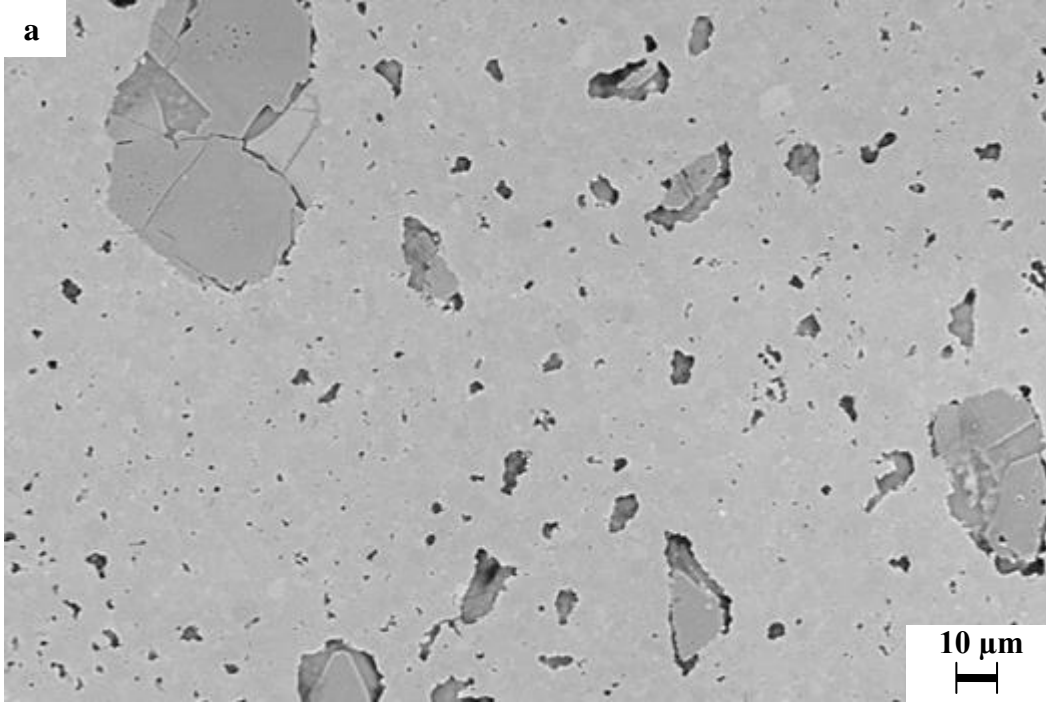
Şekil 4.32. 500 büyütmede SF2FU1515 spinelin (a) ve KF2FU1515 spinelin (b) parlatılmış yüzey görüntüsü geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 4.33. 1000 büyütmede SF2FU1515 spinelin (a) ve KF2FU1515 (b) spinelin parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü

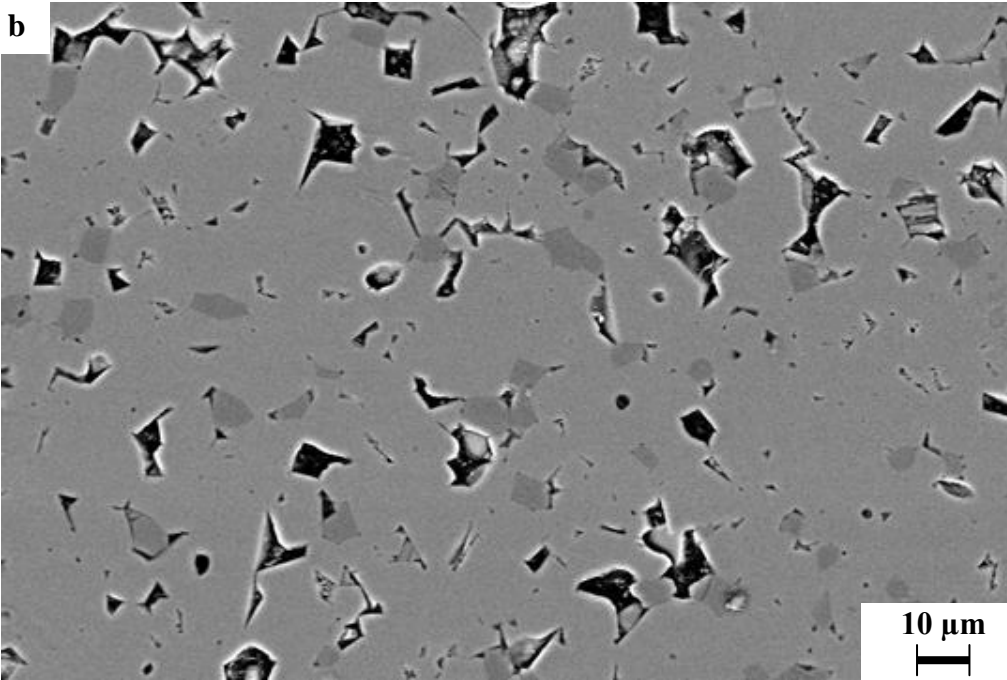
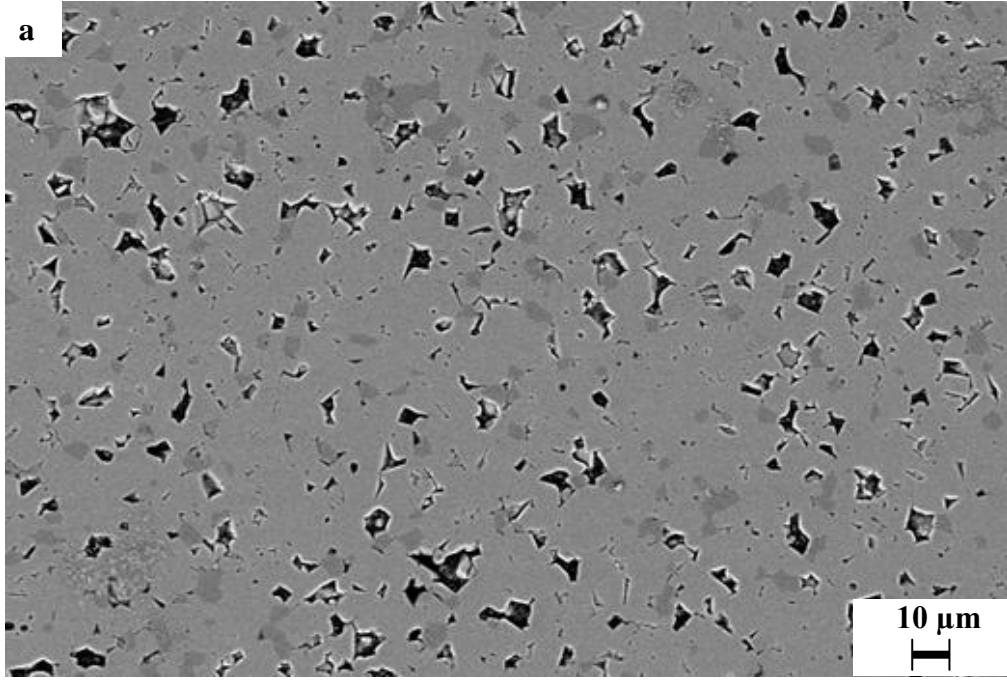


Şekil 4.34. 500 büyütmede SF2FU1315 spinelin (a) ve KF1FU1315 spinelin (b) parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 4.35. 1000 büyütmede SF2FU1315 spinelin (a) ve KF1FU1315 spinelin (b) parlatılmış yüzey geri yansıyan elektron görüntüsü

Yapılan çalışma ile karşılaştırmak için endüstride kullanılan yurt dışından temin edilen sinter spinel'in parlatılmış yüzeyinin mikroyapı analizi, SEM'de yapılmıştır (Şekil 4.36). SEM mikroyapı görüntülerinde koyu gri olarak görünen taneler periklas, açık gri matris ise spinel olarak tespit edilmiştir. Por boyutu ve tanelerin farklı yapısı göze çarpmaktadır.



Şekil 4.36. Sinter spinel'in a)250 ve b) 500 büyütmede geri yansıyan elektron görüntüsü

4.2. Refrakter Üretim Çalışmaları

Mikroyapı karakteristikleri ve matris bileşiminin dikkatli bir şekilde tasarımı ile refrakterlerin özelliklerinde iyileştirilmeler yapılabilmektedir (Rodriguez ve ark. 2009).

Yeni geliştirilen refrakterlerde; Tuğlanın bağ yapısı sıcaklık dalgalanmalarına ve sıvılaşma-katılaşma döngülerine dayanabilmesi gerekmektedir.

Refrakterlerde matris olarak kullanılan magnezyalar ve kullanılan spineler baz alınarak kodlamalar yapılmıştır. Örneğin, matrisinde deniz suyu magnezyası (DM) ve spinel olarakda ithal karışık spinel (İK) kullanılan refrakter DMİK olarak kodlanmıştır. Burada bölüm 3.2 ve Çizelge 3.2’de verilen reçetelere göre üretilmiş refrakterlerin kimyasal, fiziksel, mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir.

4.2.1. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin kimyasal analiz sonuçları

Endüstriyel koşullarda refrakterler üretildikten sonra ilk olarak refrakterlerin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.19). Hiçbir refrakterin C/S oranı 1’den düşük değildir. Genel olarak refrakterlerin Al_2O_3 içeriği % 10 civarındadır. MgO-spinel refrakterlerde alümina içeriği çok önemlidir. Al_2O_3 ne kadar az ise agregalara yapışma miktarı o kadar fazladır (Tokunaga ve ark 2003).

4.2.2. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçları

Çizelge 4.20’de endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçları verilmiştir. En yüksek yoğunluk değeri $2,96 \text{ gr/cm}^3$ olarak FMYK kodlu refrakterde ölçülmüştür. Yoğunluk ve porozite değerleri birbiriyle uyumludur. Spinel ve matrisin değişimiyle göreceli olarak küçük artmalar veya azalmalar meydana gelmiştir.

Soğukta basma mukavemet (SBM) değerleri göz önüne alındığında ise değerler arasında farklar göze çarpmaktadır.

Bütün refrakterlerin termal şok değerleri 100'ün üzerinde çıkmıştır.

Çizelge 4.19. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin XRF ile belirlenen kimyasal kompozisyonları

Reçeteler	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	A.Z
DMİK	0,52	1,02	1,04	10,96	86,46	0,24
DMİS	0,44	0,98	1,10	10,90	86,58	0,10
DMİF	0,70	1,12	0,79	10,70	86,49	0,20
DMYF	0,64	1,12	0,88	9,47	87,69	0,20
DMYS	0,58	1,28	1,12	10,68	86,15	0,19
SMİK	1,10	1,31	1,24	12,16	83,94	0,25
SMYK	1,24	1,34	1,08	9,92	86,26	0,16
FMYK	1,12	1,26	1,17	10,33	86,09	0,03
FMYK0-3	0,94	1,28	1,22	10,58	85,79	0,19
FMİK	1,08	1,34	1,12	11,28	85,11	0,07

Çizelge 4.20. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçları

Numune Adı	Porozite (%)	Hacim Ağırlık (gr/cm ³)	SBM (N/mm ²)	Termal şok (sayı)
DMİK	17,89	2,92	70	>100
DMİS	17,17	2,93	75	>100
DMİF	18,06	2,92	71	>100
DMYF	17,12	2,95	81	>100
DMYS	18,24	2,91	65	>100
SMİK	17,93	2,92	58	>100
SMYK	17,10	2,95	62	>100
FMYK	16,96	2,96	82	>100
FMYK0-3	17,83	2,93	76	>100
FMİK	17,78	2,93	74	>100

4.2.3. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mekanik test sonuçları

4.2.3.1. Üç Nokta Eğme Mukavemeti

Çizelge 4.21’de endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mukavemet değerleri görülmektedir. DMYS kodlu refrakterin mukavemet değeri 6,08 MPa olduğu tespit edilmiştir. MgO-spinel kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinel’in ısıl genleşme katsayıları (α) arasındaki büyük farklılıktan ($25-1000^{\circ}\text{C}$, $\alpha_{\text{MgO}}=13.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{Spinel}}=7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (Aksel 2001) yani MgO’in daha fazla büzülmesinden dolayı spinel tanelerinin sıkışmasıyla dairesel çekme ile yarıçapsal basma gerilmeleri oluşmaktadır. Bu oluşan gerilmeler spinel tanelerinin etrafında yarıçapsal doğrultuda, birbiriyle ağ şeklinde kolaylıkla bağlanabilen, mikro çatlakların oluşumuna neden olmaktadır (Aksel 2002). MgO-spinel kompozit malzemeler düşük mukavemet değerlerine sahiptir. Literatürde spinel ilavesiyle mukavemet değerinin nasıl değiştiği ile ilgili çalışmalar (Aksel 2001) olmasına rağmen spinel miktarı sabit tutularak, magnezya kaynağının değişmesiyle ilgili yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır.

4.2.3.2. Elastik modül

Durağan fırınlardan farklı olarak çimento döner fırınlarında her dönüş boyunca bütün refrakterlere kuvvet uygulanır ve kaldırılır. Bu sürekli basma döngüsü mekanik yorulmaya neden olmaktadır. Refrakterlerin bu çeşit kuvvetlere uyum sağlaması için elastik özelliğinin olması gerekmektedir (Sengupta ve ark. 2009). Üretilen refrakterlerin elastik modül sonuçları oda sıcaklığında elde edilmiş olup, gerilim-deformasyon eğrileri ile tespit edilmiştir.

Çizelge 4.21’de elastik modül değerleri verilmiştir. Elastik modülün en yüksek olduğu refrakterler FMYK ve DMYF kodlu refrakterlerdir. DMYF kodlu refrakterde matris deniz suyu magnezyası, FMYK kodlu refrakterin ise matrisi fused magnezyadır.

Yapılan çalışmada genel olarak elastik modül değerleri düşüktür. Bunun nedeni mikro çatlakların miktarı ve uzunluğu arttıkça birim alana uygulanan kuvvet azalır ve dolayısıyla uygulanan kuvvete bağlı olarak gerilmedeki artış, daha çok mikro çatlağın oluşumuna yol açar buda elastik modülü düşürür.

Aksel (2001) yaptığı çalışmada spinel miktarının artmasıyla elastik modül değerlerinde azalma tespit etmişlerdir. Bu durumu mikro çatlakların yarıçapsal doğrultuda uzamasıyla ve birbirine bağlanmasıyla açıklamışlardır. Mikro çatlakların miktarı ve uzunluğu arttıkça birim alana uygulanan kuvvet azalır ve dolayısıyla gerilmedeki artış, daha çok mikro çatlağın oluşumuna yol açar. Mikroyapıda ısıl genleşme katsayılarının farklılıklarından dolayı önceden ortaya çıkmış düşük miktardaki mikro çatlakların birbiriyle bağlanarak uzaması arttıkça, elastik modül değerinde azalmanın artacağını rapor etmiştir.

Çizelge 4.21. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mukavemet ve elastik modül değerleri

Reçeteler	Mukavemet (MPa)	Elastik Modül (GPa)
DMİK	3,77±0,87	1,61±0,15
DMİS	5,40±1,56	1,77±0,21
DMİF	4,49±0,78	1,68±0,19
DMYF	5,73±1,06	1,94±0,49
DMYS	6,08±1,05	1,91±0,33
SMİK	2,80±0,87	1,40±0,19
SMYK	5,06±0,90	1,66±0,23
FMYK	5,93±1,19	1,95±0,20
FMYK0-3	5,03±1,07	1,81±0,36
FMİK	4,41±0,98	1,68±0,19

4.2.3.3. Kırılma tokluğu

Mukavemet ve kırılma tokluğunun eş zamanlı bir şekilde artması mümkün değildir. Malzemenin mukavemet değeri yüksek ise kırılma tokluğu yüksektir. Malzemede çatlak ilerlemesine karşı direnç yüksek ise malzemenin mukavemet değeri düşüktür (Kalantar ve Fantozzi 2008).

Çizelge 4.22’de refrakterlerin kırılma tokluğu değerleri verilmiştir. Kırılma tokluğu değerleri SMİK kodlu numune hariç birbirine yakındır. En yüksek kırılma tokluğu değerine DMYS kodlu refrakter sahiptir.

Kırılma tokluğu malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Aksel (2001), yaptığı çalışmada MgO ile kompozitlerin tüm tokluk değerlerini karşılaştırdıklarında kompozitlerin kırılmaya karşı direncinin düşük olduğunu belirlemişlerdir. Kompozitlerin tokluk değerlerinde görülen bu genel azalma eğilimi, çatlakların birleşerek ağ şeklinde bir yapı oluşturup birbirine bağlanmasıyla ve bu yüzden mikro çatlakların uzunluğunun artmasıyla birlikte elastik modülündeki önemli azalma ile açıklamışlardır (Aksel ve ark. 2004). MgO’e spinel ilavesiyle malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnç düşer.

4.2.3.4. Kırılma yüzey enerjisi

Çizelge 4.22’de üretilen refrakterlerin kırılma yüzey enerjisi değerleri verilmiştir. Bu veriler ışığında içerisinde matris olarak deniz suyu magnezyası ve spinel olarak yerli üretilen sinter spinel kullanılan DMYS kodlu refrakterin kırılma yüzey enerjisi en yüksek çıkmıştır.

4.2.3.5. İş enerjisi

İş enerjisi (γ_{WOF}) malzemenin tamamının kırılması esnasında çatlakların ilerleyerek malzemede iki ayrı yüzey oluşana kadar gerekli olan enerji miktarıdır. İş enerjisi yüksek ise, malzemenin tamamının kırılması için gerekli enerji miktarı fazla olup, yüksek γ_{WOF} değerleri malzemenin servis ömrünün yüksek olacağına bir göstergesidir. Isıl genleşme katsayıları farklılığından dolayı spinel taneleri etrafında oluşan mikro çatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma

işlemi sırasında oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olurlar ve yeni oluşabilecek mikro çatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederler. Bu nedenlerden dolayı, malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının spinel içeren kompozit malzemede yüksek olduğu gözlenmiştir (Aksel ve ark. 2004).

Endüstriyel ortamda üretilen refrakterlerin iş enerjisi değerleri Çizelge 4.22'de verilmiştir. İçerisinde matris olarak fused magnezya ve ithal karışık spinel kullanılan FMİK kodlu refrakterin iş enerjisi değeri en yüksek çıkmıştır. İçerisinde tamamen yerli hammadde kullanılan SMYK kodlu refrakterin iş enerjisi değeri FMİK kodlu refrakterden sonra gelmektedir. Aksel 2001 ve Aksel ark. 2004; yaptığı çalışmalarda spinel miktarının artmasıyla, tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişikliğin γ_{WOF} enerjisindeki artışın temel nedeni olduğunu belirlemişlerdir. Yaptığımız çalışmada magnezya kaynağının değişmesiyle iş enerjisi değerlerinin değiştiği ve bu yüzden kırılma karakterinin tane sınırları içinden, tane sınırları arasına doğru değiştiği düşünülmektedir. Refrakterlere uygulanan kuvvete bağlı olarak; çatlakların tane sınırları etrafına ilerlemesiyle, çatlak ilerlemesi için gereken yol artacaktır. Numunede iki kırılma yüzeyi oluşuna kadar, gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanda artış ve sonuçta da yapılan toplam iş enerjisi miktarında yükselme oluşacaktır. Numunelerde kararlı bir çatlak ilerlemesi görülmüştür, bu da mikro çatlakların uzamasıyla ve yüksek γ_{WOF} enerjileri ile bütünleşmektedir.

MgO ve MgO-spinel kompozitlerin yüksek sıcaklıkta mekanik özellikler ile kırılma davranışları arasındaki ilişki kompozit içinde bulunan spinel miktarına bağlı olduğu rapor edilmiştir (Aksel ve ark. 2004)

Çizelge 4.22. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi ve iş enerjisi değerleri

Reçeteler	Kırılma Tokluğu (MPa/m ^{0,5})	Kırılma Yüzey Enerjisi (J/m ²)	İş enerjisi (J/m ²)
DMİK	0,36±0,05	41,56±11,56	129,98±67,78
DMİS	0,37±0,05	39,37±9,86	128,95±19,53
DMİF	0,31±0,09	31,17±17,20	115,30±29,88
DMYF	0,46±0,12	56,64±28,12	146,64±31,09
DMYS	0,47±0,07	58,19±17,93	162,90±39,78
SMİK	0,22±0,07	18,71±11,87	125,90±22,38
SMYK	0,31±0,06	29,70±11,51	215,14±85,25
FMYK	0,41±0,14	47,25±33,25	198,31±37,77
FMYK0-3	0,43±0,08	52,73±18,51	173,15±38,08
FMİK	0,39±0,05	46,50±11,31	216,03±69,75

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

Çizelge 4.23’de $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranları görülmektedir. Harmanında matris olarak sinter magnezya ve spinel olarak yerli karışık spinel kullanılan SMYK kodlu refrakter $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranı en yüksek çıkmıştır. Yerli hammaddeler kullanılarak yüksek değerde $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranı elde edilmiştir.

Refrakter malzemelerde yüksek ısıl şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi ($\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir (Aksel ve Warren 2003). Bu oran çatlak ilerlemesine karşı direncin çok daha yüksek olacağını dolayısıyla ısıl şok direncinin daha fazla olacağını belirtmektedir. MgO-spinel kompozit malzemeler için çatlak ilerlemesi çatlak başlamasına oranla daha fazla enerji gerektirdiğinden dolayı, MgO-spinel malzemeler saf MgO gibi ani kırılma göstermezler (Aksel ve Warren 2003; Aksel ve Warren 2003).

4.2.4.1. R parametresi

Hasselman ısı 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. 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 (Hasselman 1970). Bu metot çatlak başlangıç zorluğunu tanımlar R parametresi malzemede çatlağın başlamasına karşı direnci göstermektedir.

Çizelge 4.23’de üretilen refrakter reçeteleri için hesaplanan R parametresi değerleri görülmektedir. Değerler elastik modül değerlerinin çok düşük olmasından dolayı yüksek çıkmıştır. Fakat değerleri kendi içlerinde değerlendirdiğimizde bize uygun refrakter reçetesinin seçiminde yararlı olacaktır. Çizelge 4.23’deki R değerleri göz önüne alındığında en yüksek R değerlerinin DMYS, DMİS, SMYK ve FMYK kodlu refrakterlerde elde edildiği görülmektedir.

Eşitlik 3.16’da görüldüğü üzere R parametresi incelendiğinde çatlak başlamasını karşı direnci arttırmak için malzemenin yüksek mukavemete ve ısı iletkenliğe, düşük ısı genleşme katsayısına ve elastik modüle sahip olması gerekir. Fakat bu malzeme için tehlikelidir. Çünkü çatlak başlaması güçleşir fakat çatlak başladıktan sonra hızlı bir şekilde ilerler (Aksel ve ark. 2004).

4.2.4.2. R''' parametresi

Genel olarak refrakter malzemelerin çatlak başlamasına karşı düşüktür fakat ısı şoktan kaynaklanan hasarlara karşı direnç gösterirler (Aksel ve ark. 2004).

Isıl şok hasar direnci (R'''' , R'''' , R_{st}) parametreleri de kullanılmaktadır. Bu parametreler çatlak başlangıcı ölçüldükten sonra çatlak ilerlemesi ile meydana gelen daha fazla hasar olasılığını tanımlamaktadır. 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 artışını işaret etmektedir (Aksel ve ark. 2004). Çatlak ilerlemesini minimuma indirmek ve malzemedeki hasarı azaltmak için yüksek elastik modül, Poison oranı ve iş enerjisi istenirken, düşük mukavemet istenmektedir (Eşitlik 3.17).

Üretilen refrakterlerin R'''' parametreleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.23) matrisinde sinter magnezya ve yurt dışından temin edilen karışık spinel kullanılan SMİK kodlu refrakter reçetesinde en yüksek R'''' değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. SMİK kodlu refrakterden sonra en yüksek R'''' değerine sahip refrakter DMİK kodlu refrakterdir.

4.2.4.3. R'''' parametresi

R'''' parametresi oluşabilecek birim çatlak uzunluğunun ilerleme zorluğunu ölçmekte kullanılır ve ısı şoklardan dolayı çatlakların ilerlemesiyle oluşabilecek ekstra hasar ve mukavemet kaybı hakkında bilgi vermektedir (Aksel 2002). Başka bir ifadeyle; R'''' parametresi, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve ısı streslerinden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır.

Çizelge 4.23'de R'''' değerleri incelendiğinde matrisinde sinter magnezya ve spinel olarakda yurt dışından temin edilen karışık spinel kullanılan SMİK kodlu refrakter reçetesinin R'''' değeri en yüksek çıkmıştır. İkinci en yüksek R'''' değerine FMİK kodlu refrakter sahiptir. Isıl şok direncinin artması için yüksek R'''' parametresi değerleri istenmesine rağmen, bu değerler mukavemetin sifıra yaklaşmasıyla elde edilemez. İstenilen amaç, orta değerlikteki mukavemet

değerlerinin tane boyutuna bağlı olarak optimize edilmesi ve ısı şok testleri sonucunda maksimum mukavemet elde edilmesi olduğu rapor edilmiştir (Aksel 2002).

4.2.4.4. R_{st} parametresi

Çizelge 4.23'de üretilen refrakterlerin R_{st} değerleri görülmektedir. Bu değerler göz önüne alındığında en yüksek R_{st} değerine DMYS, FMYK0-3, DMYF ve FMİK kodlu refrakterde ulaşılmıştır.

Çizelge 4.23. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin γ_{wof}/γ_s , R, R'' , R''' ve R_{st} değerleri

Reçeteler	γ_{wof}/γ_s	R (K)	R'' (MPa ⁻¹)	R'''	R_{st} (m ^{1/2} .K)
DMİK	3,10	131,69	160,28	20,83	12,77
DMİS	3,28	172,05	85,53	11,03	11,86
DMİF	3,70	150,95	117,54	13,55	10,85
DMYF	2,59	166,58	83,34	12,22	13,59
DMYS	2,80	179,81	72,69	11,84	13,89
SMİK	6,73	112,59	252,23	31,75	9,19
SMYK	7,24	171,79	91,41	19,67	10,63
FMYK	4,20	171,51	78,21	15,51	12,38
FMYK0-3	3,28	157,34	100,40	17,38	13,60
FMİK	4,65	147,81	122,09	26,37	13,23

Isıl stresler nedeniyle kırılma direncini belirleyen ve maksimum ısı direnci tahmin etmekte kullanılan R_{st} parametresi oda sıcaklığında yapılan mekanik ölçümler vasıtasıyla hesaplanmıştır.

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. Başka bir ifade ile ısı akışına dik yönde çatlak içeren bünyelerde izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. R_{st}

parametresi ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır (Hasselmann 1970).

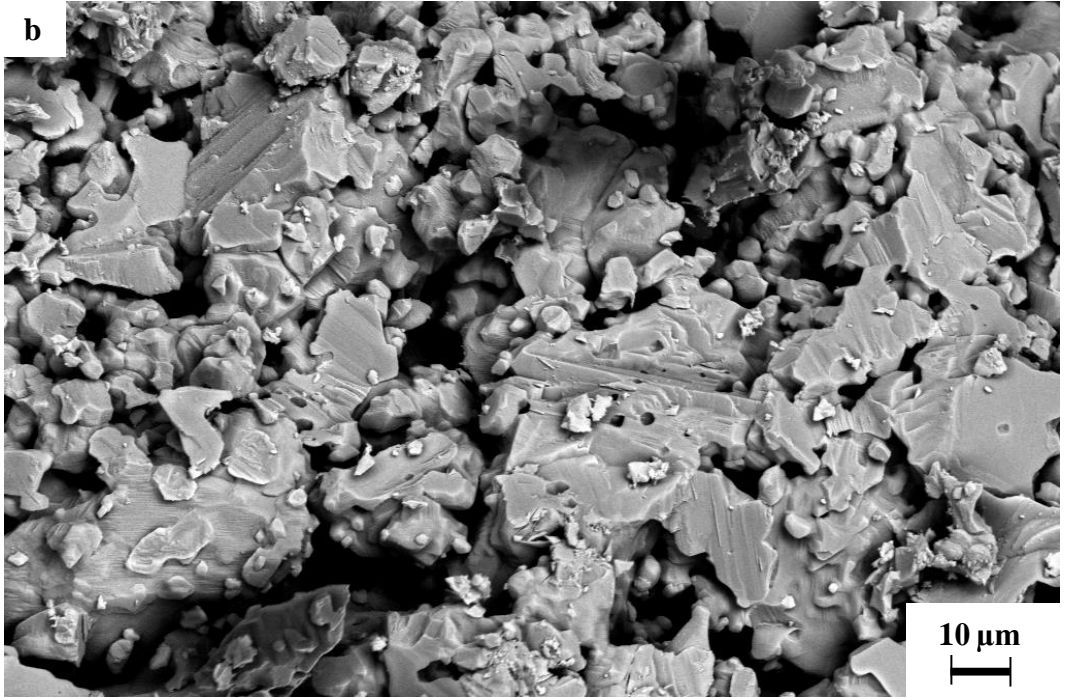
4.2.5. Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mikroyapı incelemeleri

Yapılan çalışmalar sonucunda endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerden seçilenlerin altın-paladyum alaşımı ile kaplandıktan sonra mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

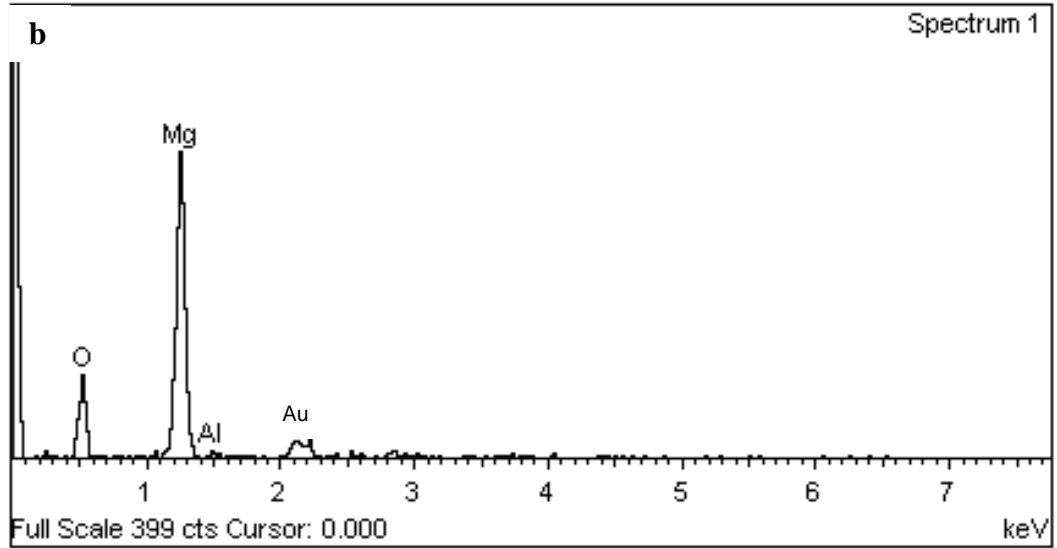
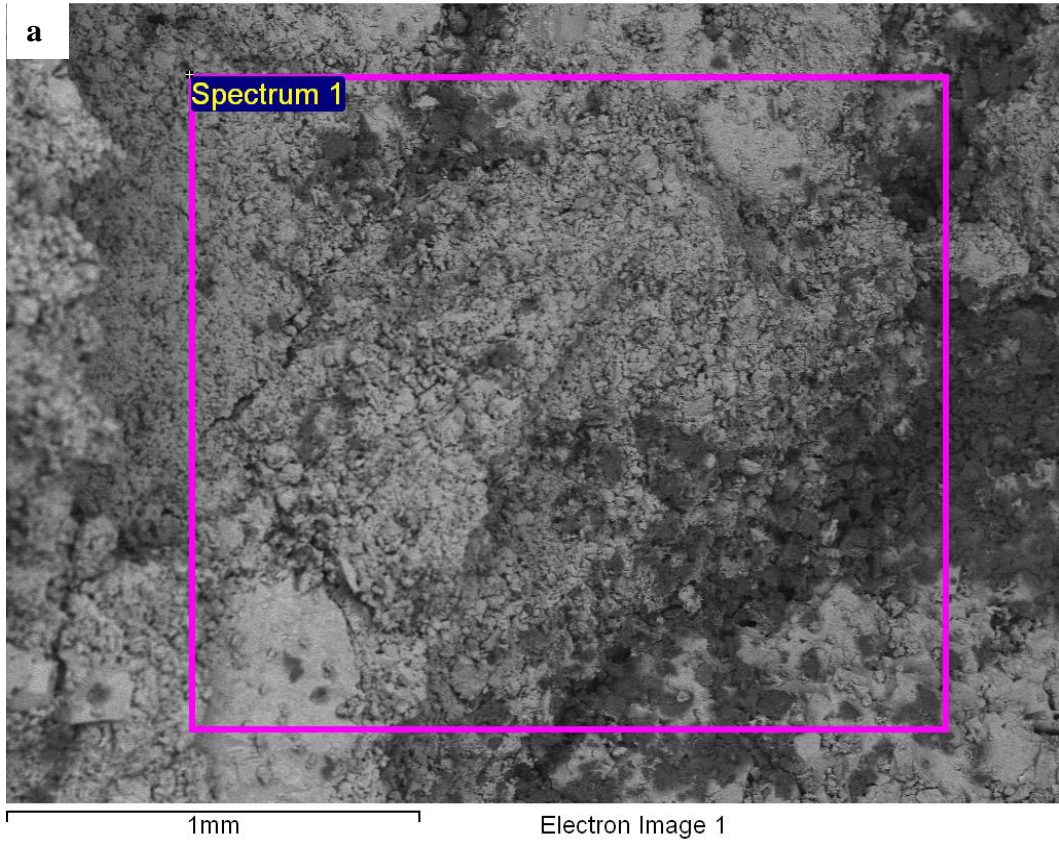
DMYF kodlu refraktere yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.37'de, EDX analizleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Yapılan incelemede tane içi kırılmaların baskın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.37 (b)). EDX analizine göre ana element olarak Mg ve O₂ elementleri tespit edilmiştir (Şekil 4.38). Kırık yüzeylerden EDX analizi kantitatif analiz için uygun olmadığından elementlerin %'leri verilmemiştir.

Şekil 4.39'da DMYS kodlu refrakterin kırık yüzeyinin elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri görülmektedir. DMYF kodlu refrakterle karşılaştırıldığında tane arası kırılmaların fazla olduğu ve tane içi kırılmaların az olduğu tespit edilmiştir. EDX analizleri Şekil 4.40'da verilmiştir. EDX analizine göre ana element olarak Mg ve O₂ ve düşük miktarlarda Al, Si ve Ca elementleri tespit edilmiştir.

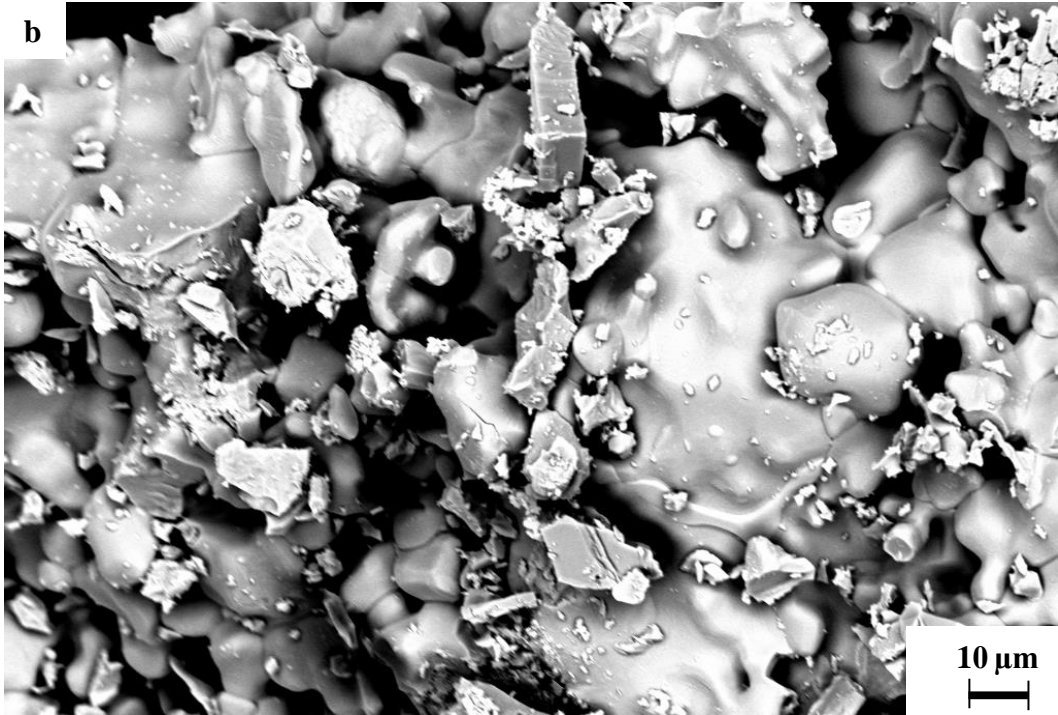
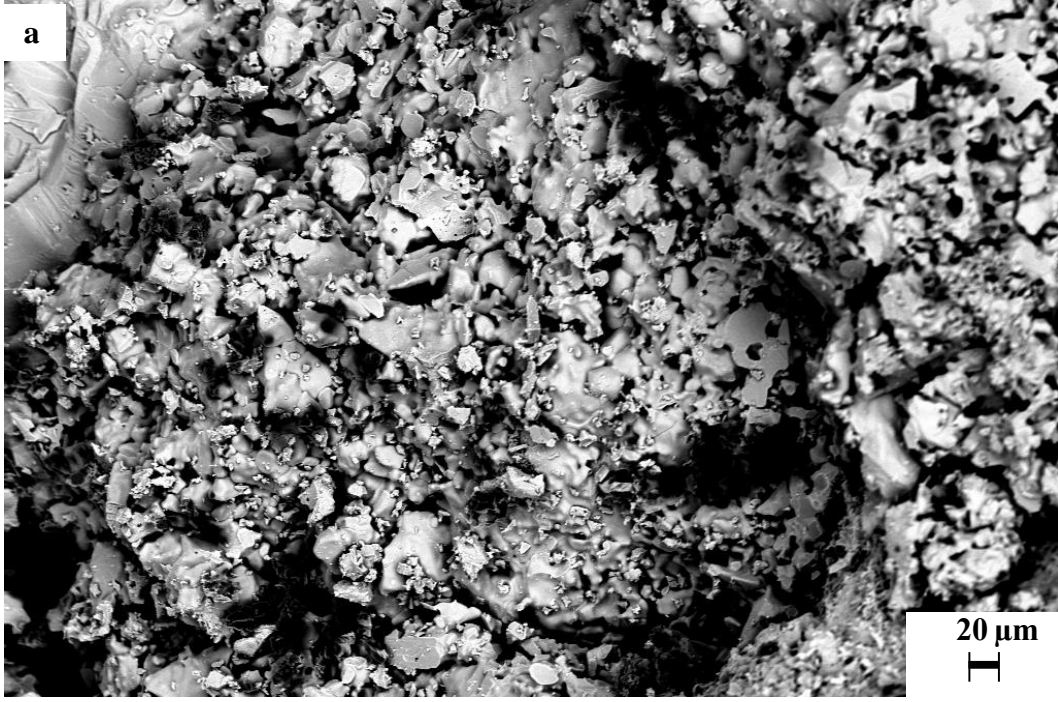
SMYK kodlu refraktere yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.41'de, EDX analizleri Şekil 4.42'de verilmiştir. Yapılan incelemede tane içi ve taneler arası kırılmanın olduğu fakat taneler arası kırılmanın baskın olduğu tespit edilmiştir. EDX analizine göre ana element olarak Mg ve O₂ ve düşük miktarlarda Al, Si ve Ca elementleri tespit edilmiştir.



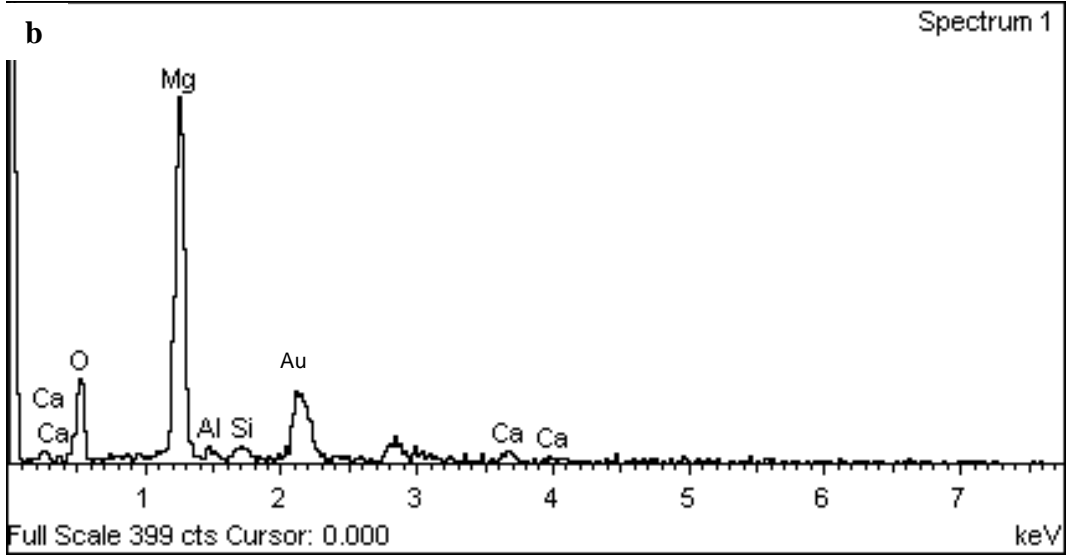
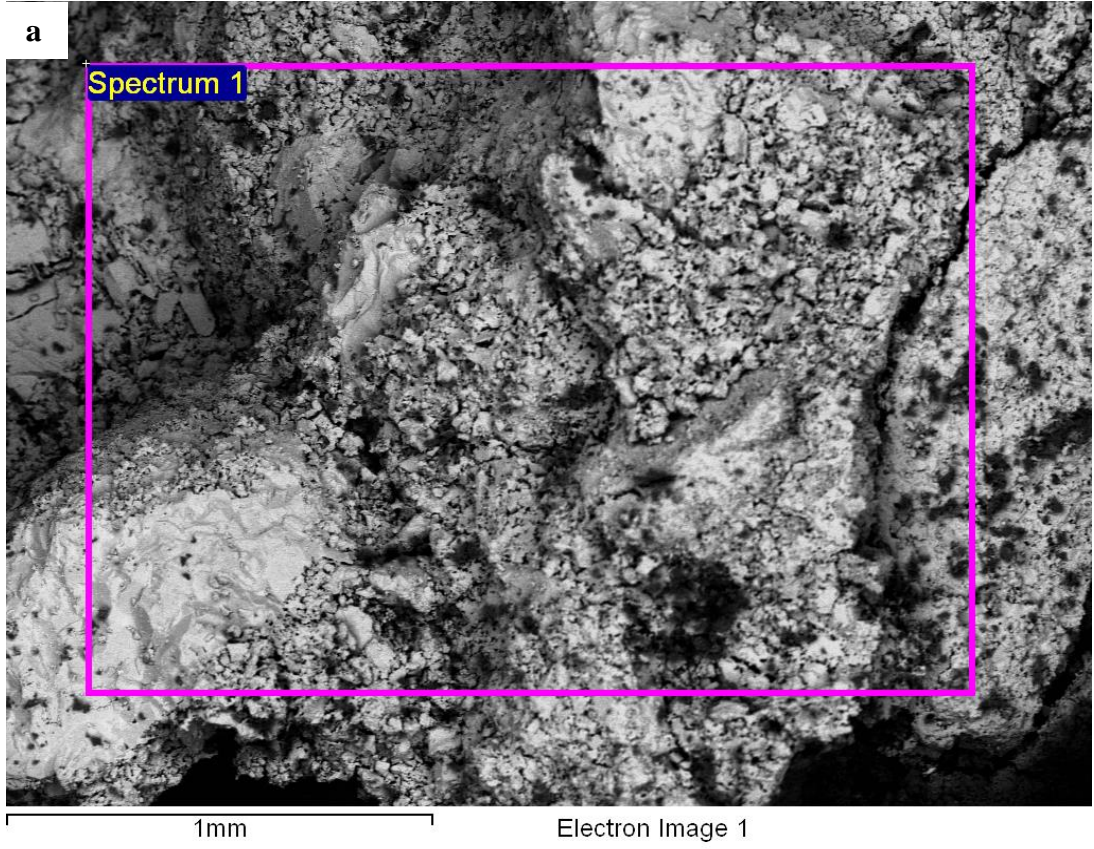
Şekil 4.37. DMYF kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X



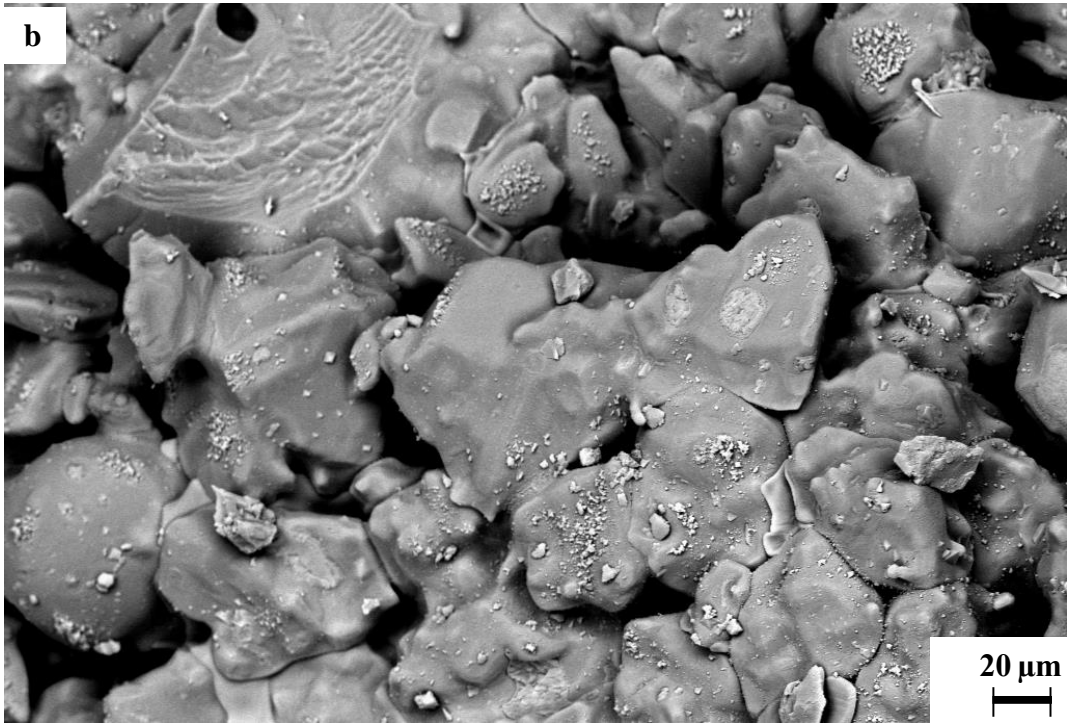
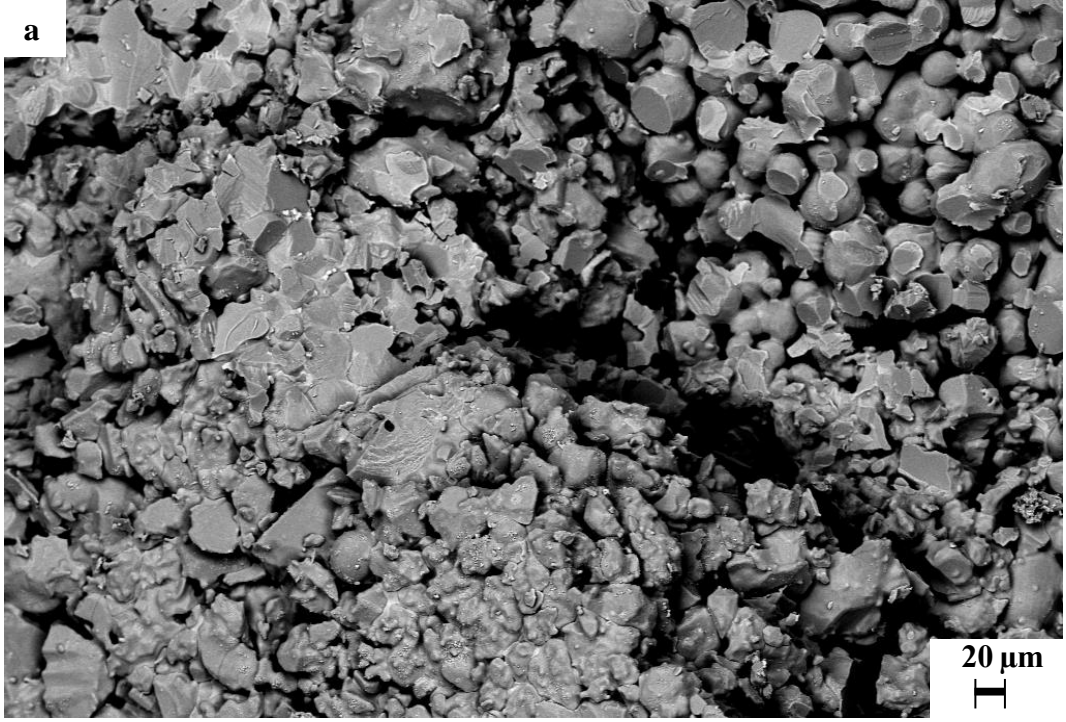
Şekil 4.38. DMYF kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan EDX analizi



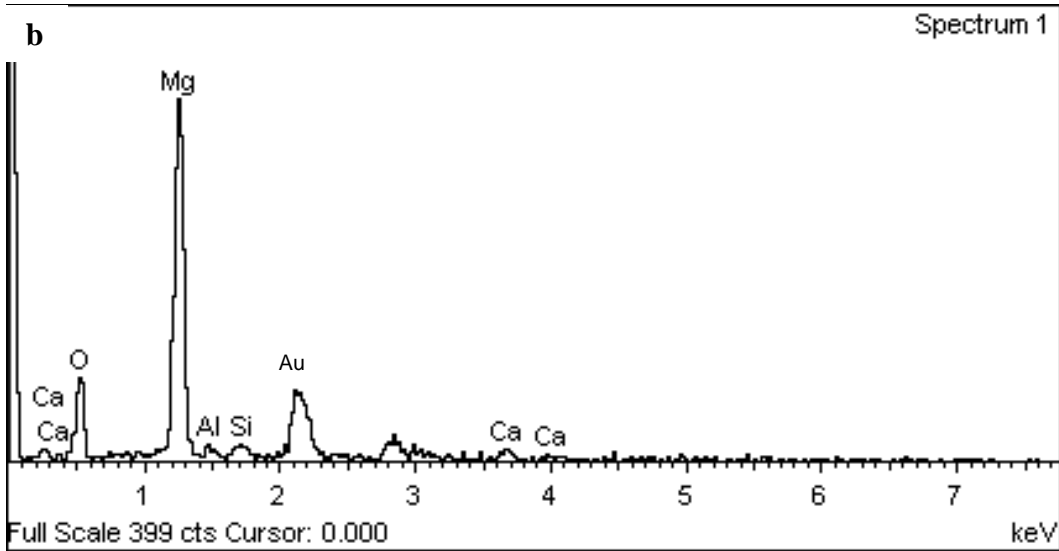
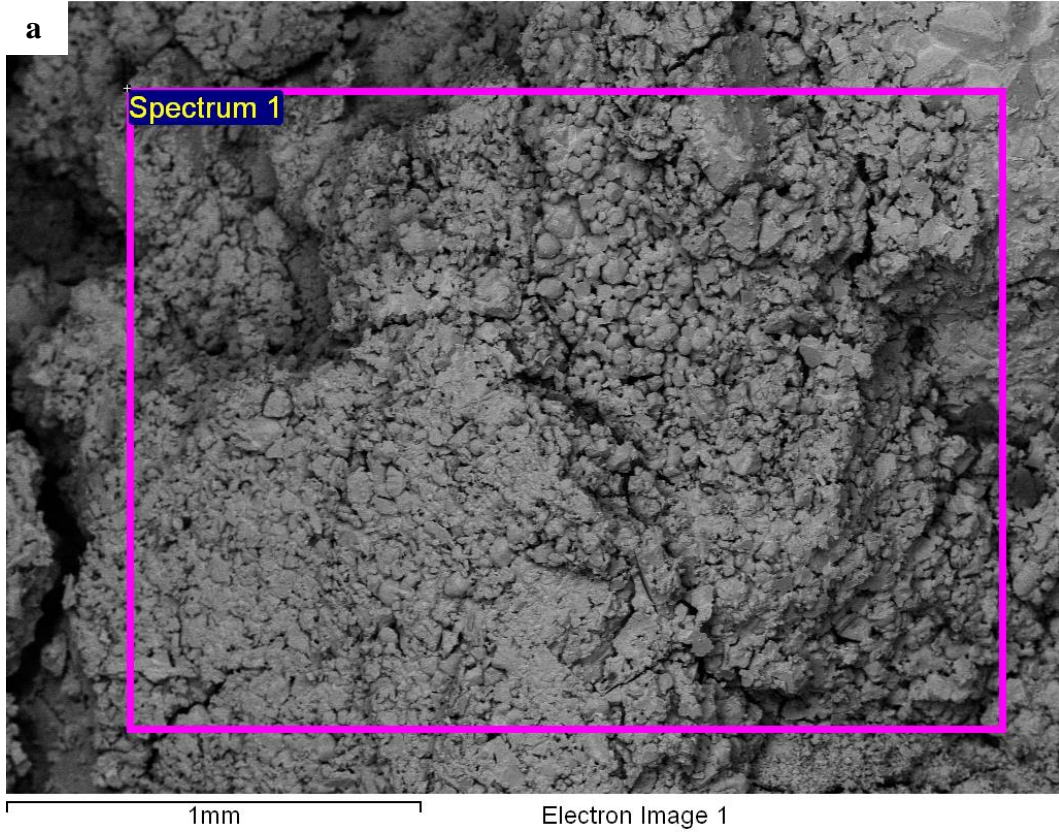
Şekil4.39. DMYS kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X



Şekil 4.40. DMYS kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan EDX analizi



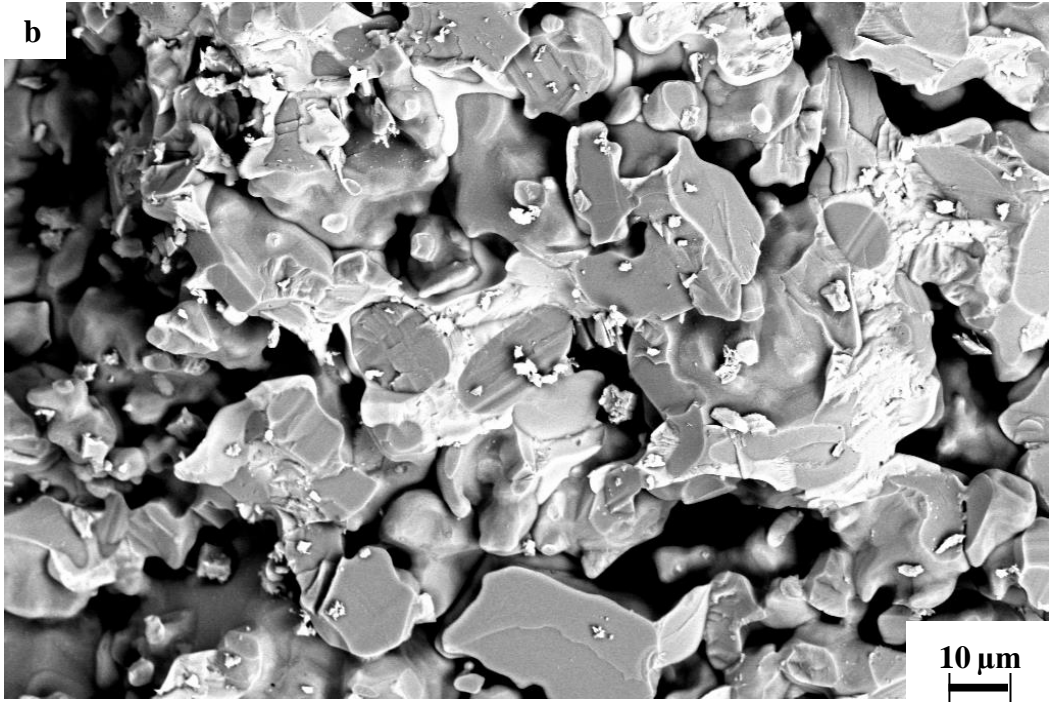
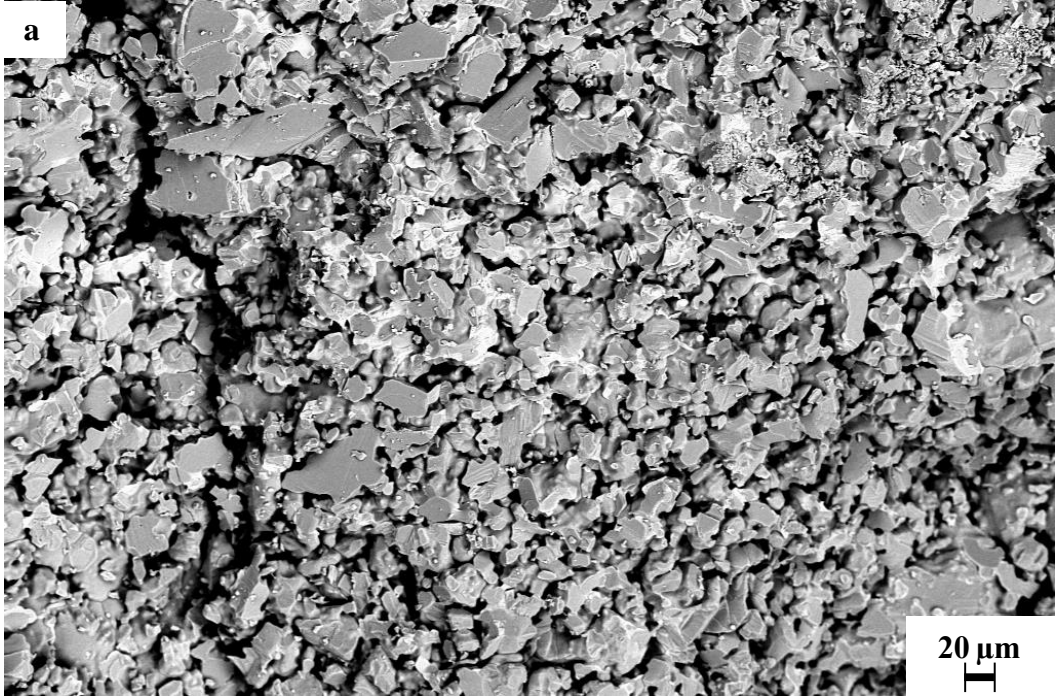
Şekil 4.41. SMYK kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X



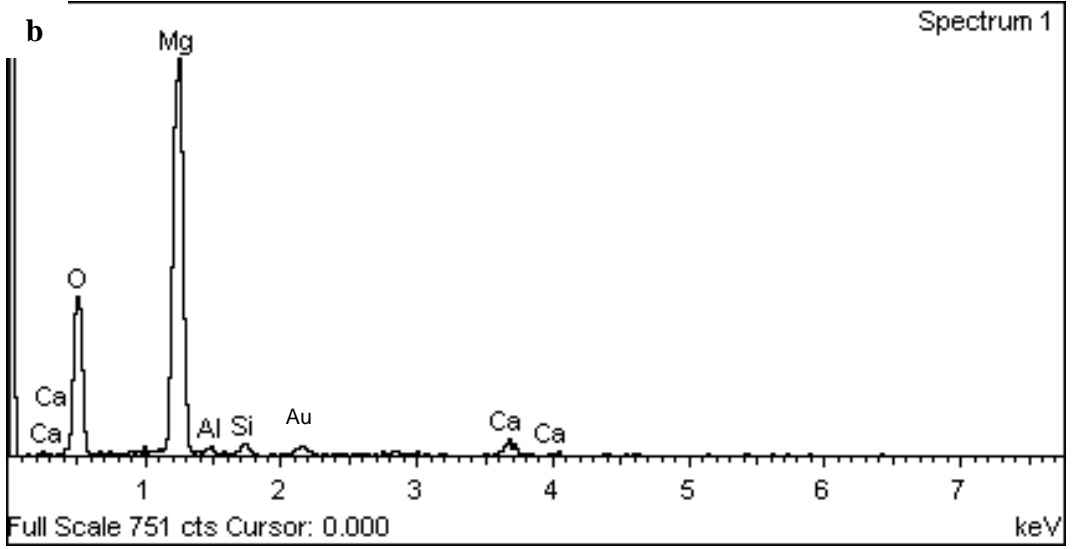
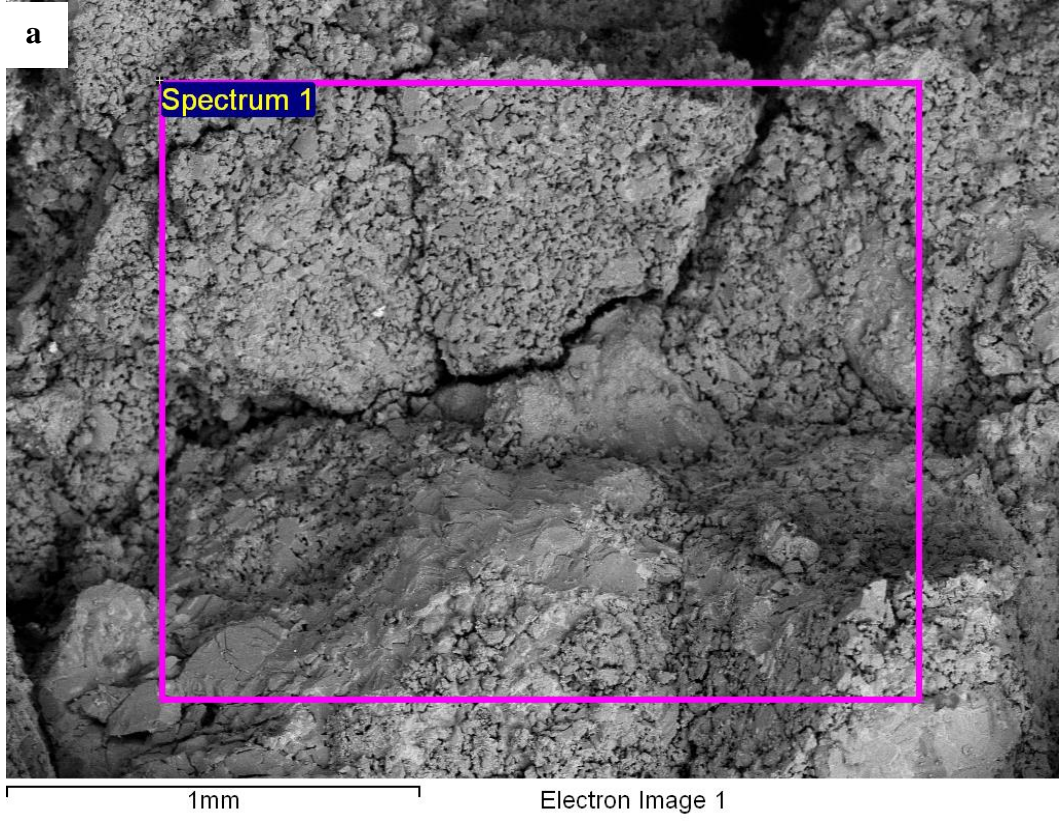
Şekil 4.42. SMYK kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan genel EDX analizi

FMYK kodlu refraktere yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.43'de, EDX analizleri Şekil 4.44'de verilmiştir. Tane içi kırılmanın baskın olduğu görülmektedir. EDX analizine göre element olarak Mg ve O₂ ve düşük miktarlarda Al, Si ve Ca elementleri tespit edilmiştir. Magnezya taneleri arasında kalsiyum silikat fazları beyaz renkte görülmektedir (Şekil 4.43(b)).

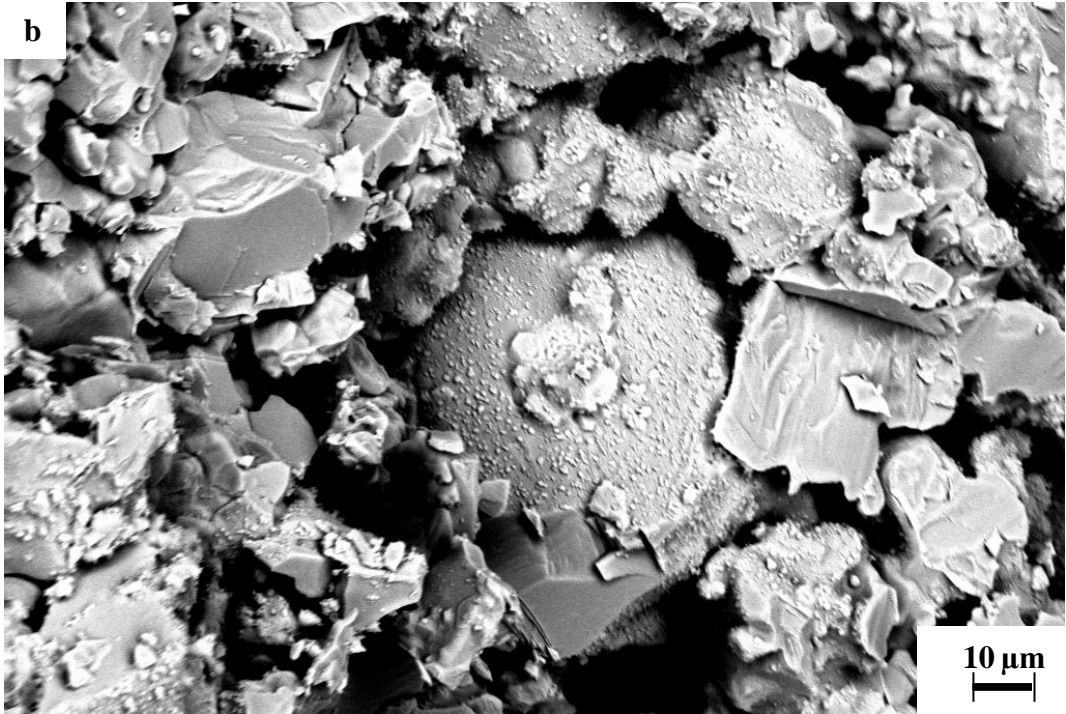
FMYK03 kodlu refraktere yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.45'de, EDX analizleri Şekil 4.46'da verilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda taneler arası kırılmaların baskın olduğu tespit edilmiştir. EDX analizi kantitatif analiz için uygun olmadığından elementlerin %'leri verilmemiştir. EDX analizine göre element olarak Mg ve O₂ ve düşük miktarlarda Al, Si ve Ca elementleri tespit edilmiştir.



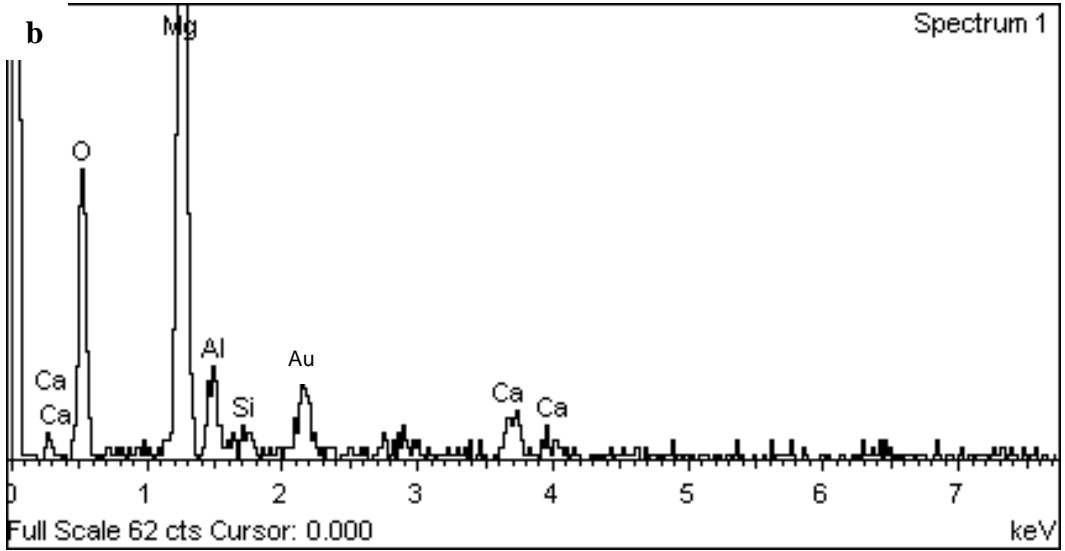
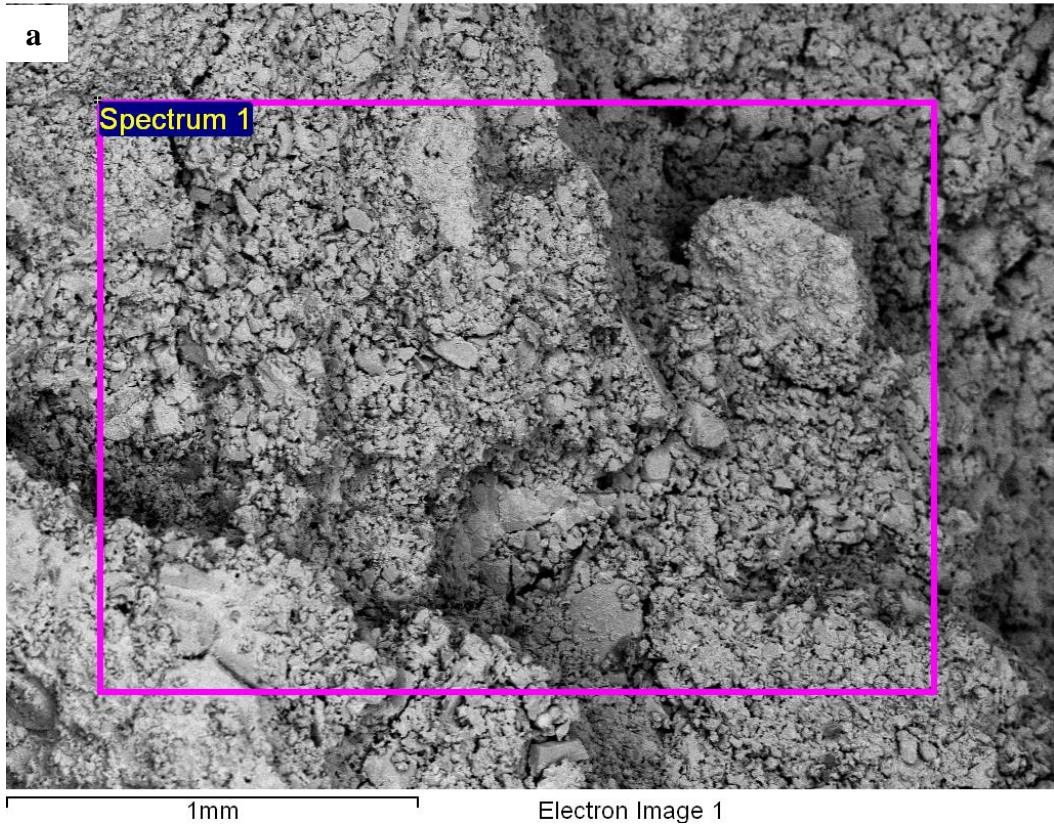
Şekil 4.43. FMYK kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X



Şekil 4.44. FMYK kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan genel EDX analizi



Şekil 4.45. FMYK03 kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X



Şekil 4.46. FMYK03 kodlu refraktere kırık yüzeyinden yapılan genel EDX analizi

4.3. Üretilen Malzemelerin Korozyon Testi

Korozyon, taneler arası bağlanmanın ortadan kalkması ve sonrasında meydana gelen dağılmaya bağlı olarak sıvı fazın sebep olduğu tahribat şeklinde tanımlanabilir (Zhang ve Lee 2000). Sıvı fazın büyük taneler üzerine etkisi, yüzey alanının daha düşük olmasından dolayı daha azdır. Matris fazının reaktifliği ve çözünürlüğü, refrakter malzemenin gözenekliliğine ve oluşan sıvı fazın refrakter tanelerini ıslatabilmesine bağlıdır (Aksel ve ark. 2004; Potgieter ve ark. 2004). Refrakter malzemenin kullanım şartlarında yüksek sıcaklığa bağlı olarak oluşturduğu sıvı faz, açık gözenek ve tane sınırları boyunca ilerlemekte ve refrakter taneleri etrafında entropiyi düşürerek bu tanelerin de sıvı faza geçmesine neden olarak refrakter malzeme içindeki mikroyapı devamlılığının ortadan kalkmasına sebebiyet vermektedir (Sengupta ve ark. 2009; Mishra ve ark. 2009).

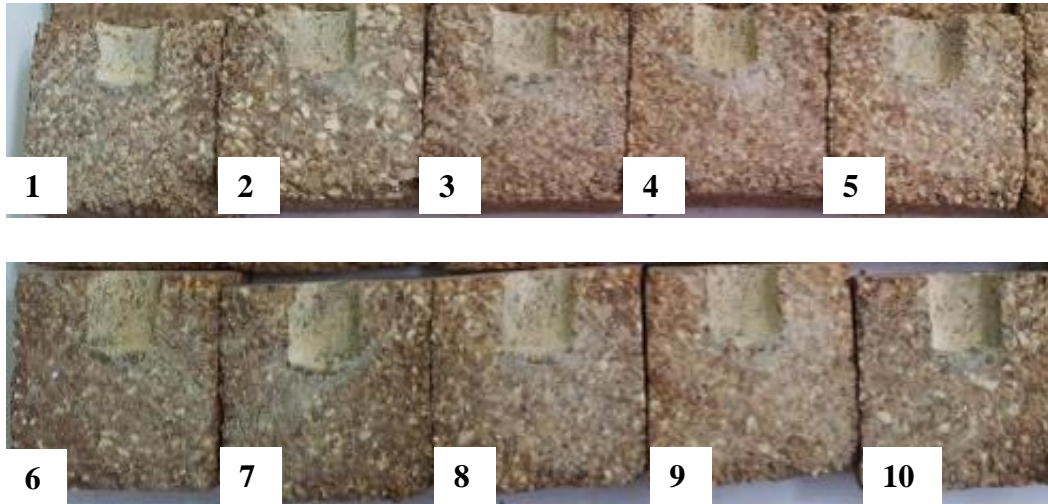
Yapılan çalışmada, farklı kompozisyonlardaki refrakterlerin çimento klinkeri ile etkileşimini belirlemek açısından 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde silindir şeklinde korozyon numunesi hazırlanmıştır. Silindir malzemelere 20 mm çapında ve 18 mm derinliğinde delik açılmıştır. Silindir malzemelerin içine 10 g çimento klinkeri konularak 1450 °C' de 2 saat süreyle ısıl işlem 15 defa uygulanmıştır. Isıl işlem esnasında 10 °C/dak'lık ısıtma ve soğutma hızları kullanılmıştır. Isıl işlemden sonra klinkerin refraktere temas ettiği kesit alanını incelemek için silindirik numuneler ortadan ikiye elmas disk ile kesilmiştir. Kesilen bölgelerden klinkerle temas ettiği ve refraktere yakın bölgeden kırılarak hazırlanan numunelerin SEM incelemesi gerçekleştirilmiştir.

Korozyon çalışmaları yapılırken %80 klinkere ilave olarak, toplam %20 oranında KCl, K₂SO₄, Petrokok, Secar 70 karışımı ilave edilerek karışım hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan farinin ve karışımın kimyasal analizi Çizelge 4.24' de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Çimento klinkerinin ve klinker, KCl, K₂SO₄, Petrokok, Secar 70 karışımının kimyasal analizi

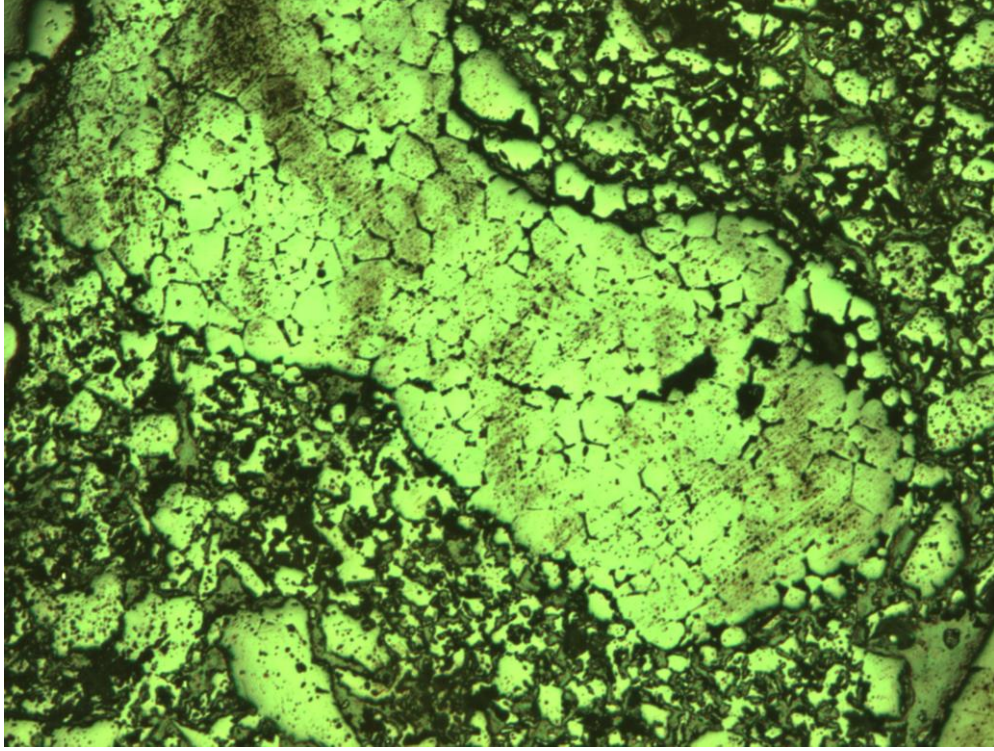
Oksit Miktarı (%)	Farin	Karışım
MgO	1,17	0,62
Al ₂ O ₃	4,04	6,96
SiO ₂	12,90	10,39
TiO ₂	0,31	0,18
Fe ₂ O ₃	2,12	1,75
K ₂ O	0,42	6,36
CaO	44,08	36,05
Cr ₂ O ₃	-	0,07
SO ₃	0,08	0,84
Cl	-	1,41
A.Z	35,46	35,97

Şekil 4.47’de korozyon testi yapılan numunelerin kesit görüntüleri yer almaktadır. Korozyon testleri sonucunda numuneler kesilmeden önce numunelerde herhangi bir çatlığa rastlanmamıştır.



Şekil 4.47. Alkali testi yapılan tuğlaların kesit görüntüleri

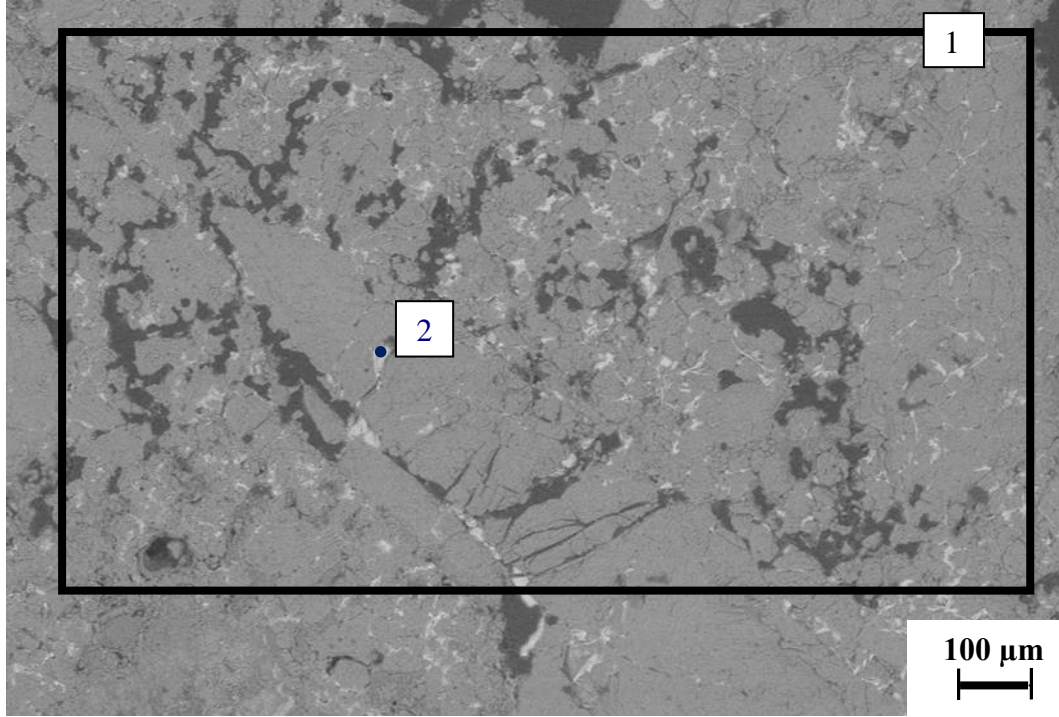
Şekil 4.48’de DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesinden alınan numunenin parlatılmış yüzey optik mikroskop görüntüsü görülmektedir. Optik mikroskopla herhangi bir klinker fazının varlığı tespit edilememiştir. Periklas taneleri görülmektedir.



Şekil 4.48. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsü

DMYF kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.49’da ve EDX analiz sonuçları Çizelge 4.25’de verilmiştir. DMYF kodlu refrakterin korozyon testi öncesi yapılan genel EDX analizinde Ca tespit edilmemiştir. Fakat korozyon testi sonrası yapılan incelemede Ca elementi tespit edilmiştir. Bunun sonucunda klinkerden refraktere doğru infiltrasyonun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tane sınırlarında beyaz renkteki sıvı faz varlığı dikkati çekmektedir. Yapılan EDX analiz sonucuna göre kalsiyum alüminat olduğu tespit edilmiştir. S ve Cl bileşiklerine rastlanmamıştır.

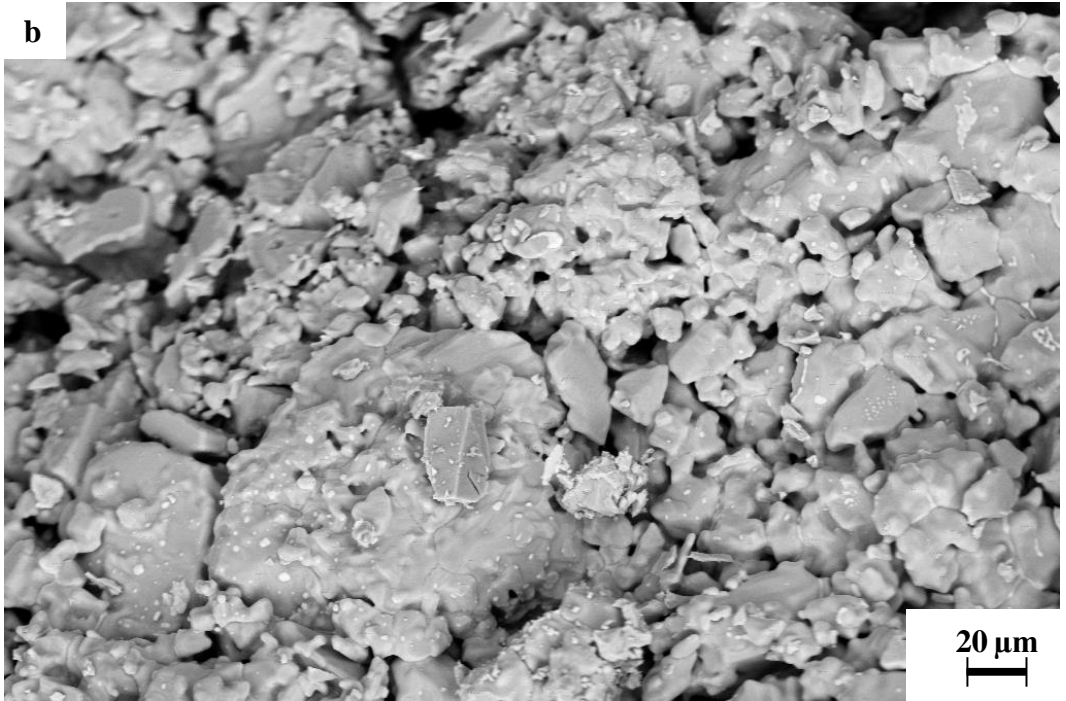
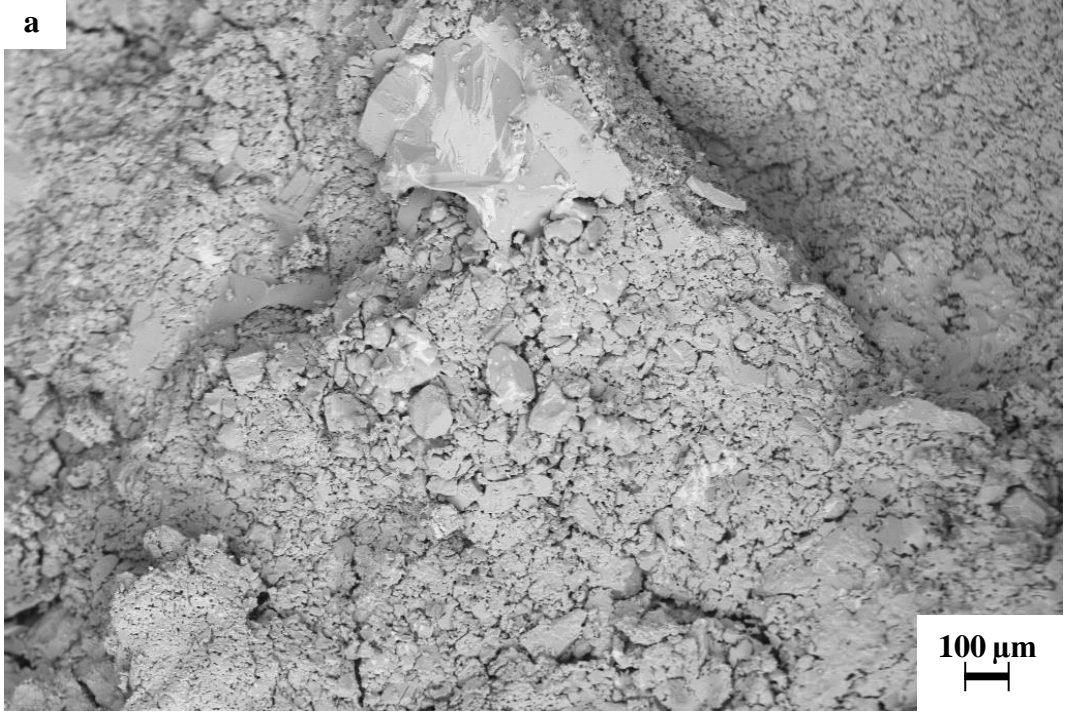


Şekil 4.49. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin parlatılmış yüzeyinin mikroyapısı

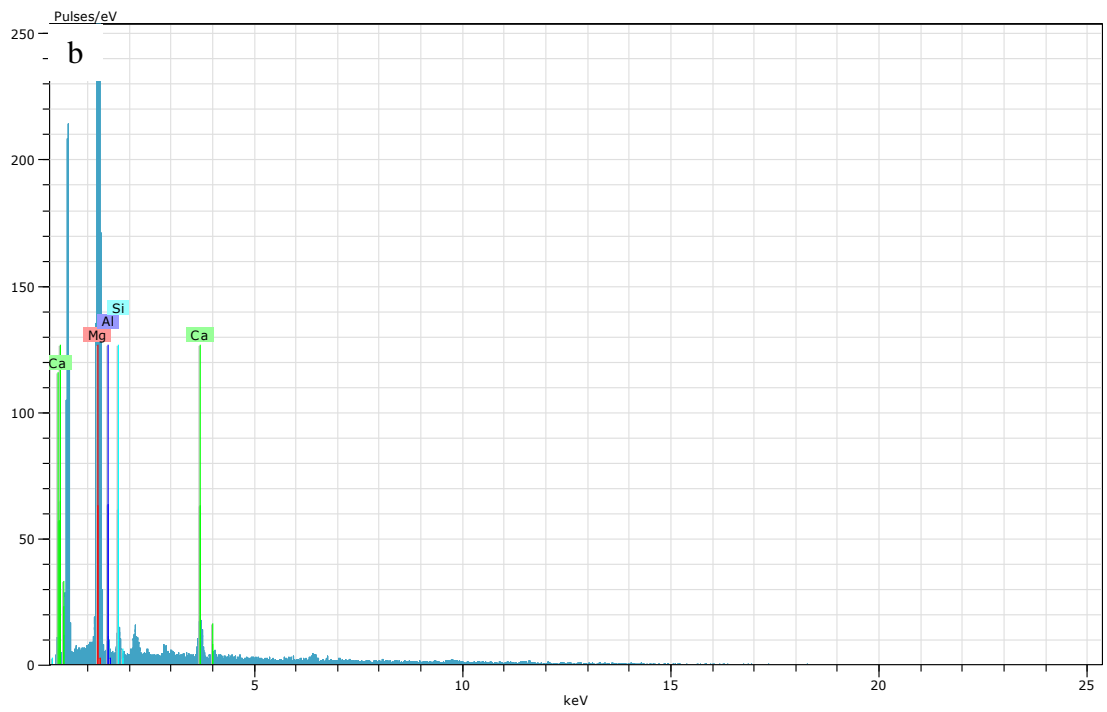
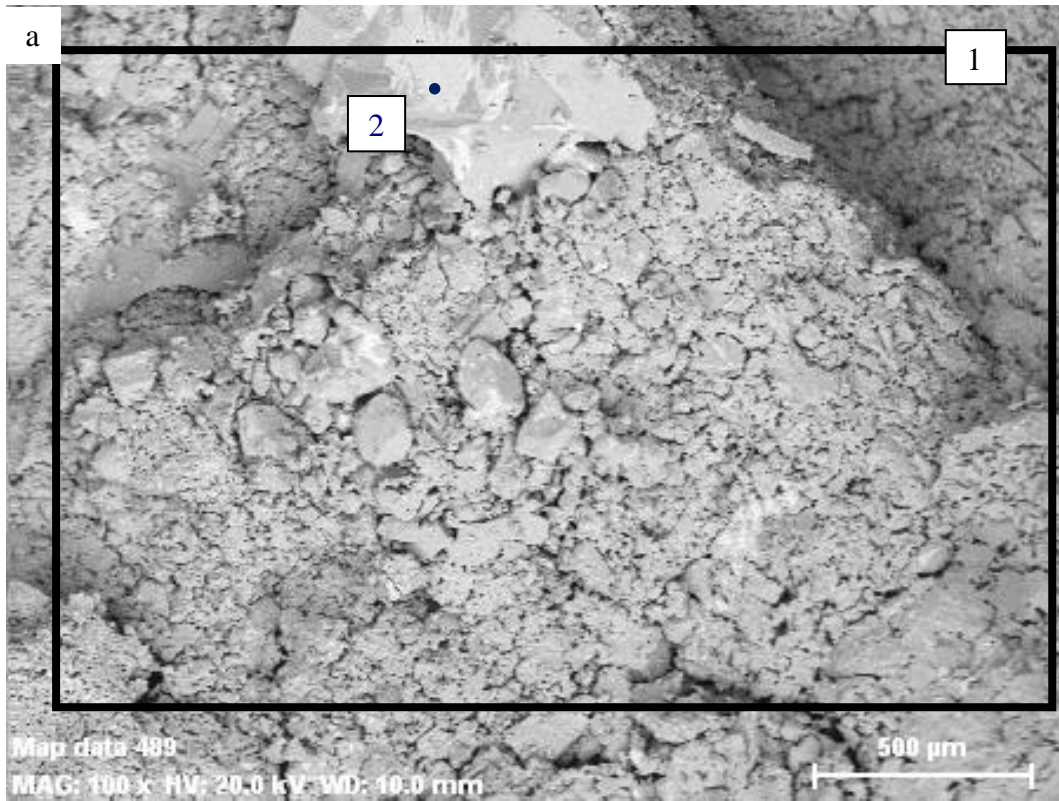
Çizelge 4.25. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan nokta ve genel analiz sonucu

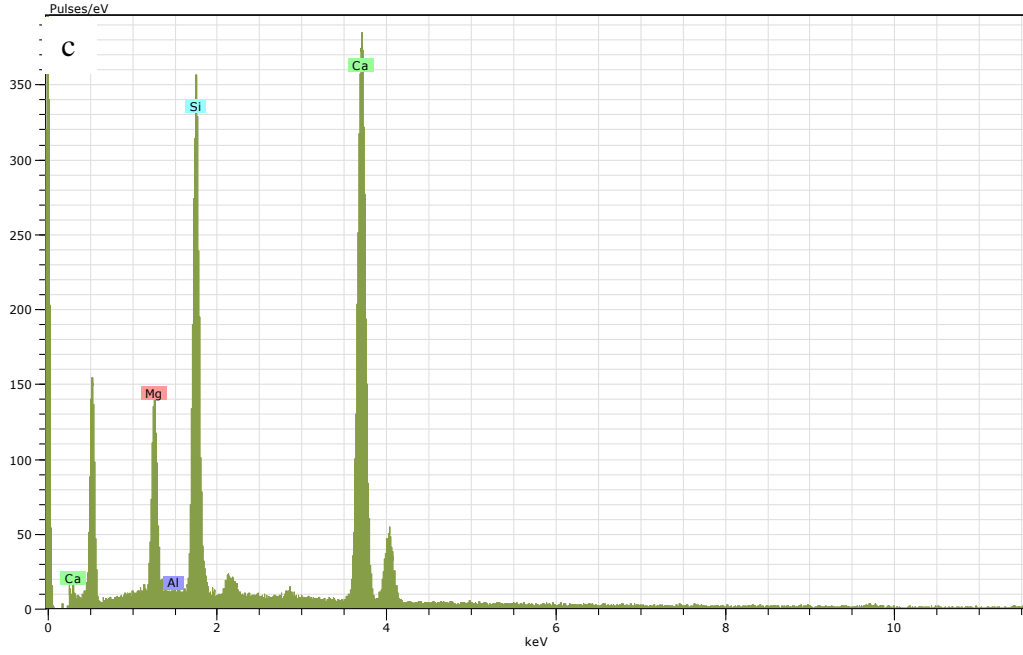
	Bileşik	Oksit (% mol)
1	MgO	90,43
	Al ₂ O ₃	2,17
	SiO ₂	3,04
	CaO	4,35
2	MgO	56,08
	Al ₂ O ₃	6,88
	SiO ₂	15,34
	CaO	20,63
	K ₂ O	1,05

DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesinden elde edilen mikroyapı görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 4.50 ve 51'de verilmiştir. Şekil 4.51b'de EDX analizine göre ana element olarak Mg ve O₂ ve düşük miktarda Al, Si ve Ca elementleri tespit edilmiştir. Şekil 4.51c'de nokta analiz sonucuna göre beyaz görünen fazın kalsiyum silikat fazı olduğu tespit edilmiştir. Elemental haritalama yöntemi ile kalsiyum silikat fazlarının varlığı teyit edilmiştir (Şekil 4.52). Sistemde herhangi bir tuz oluşumuna rastlanmamıştır.

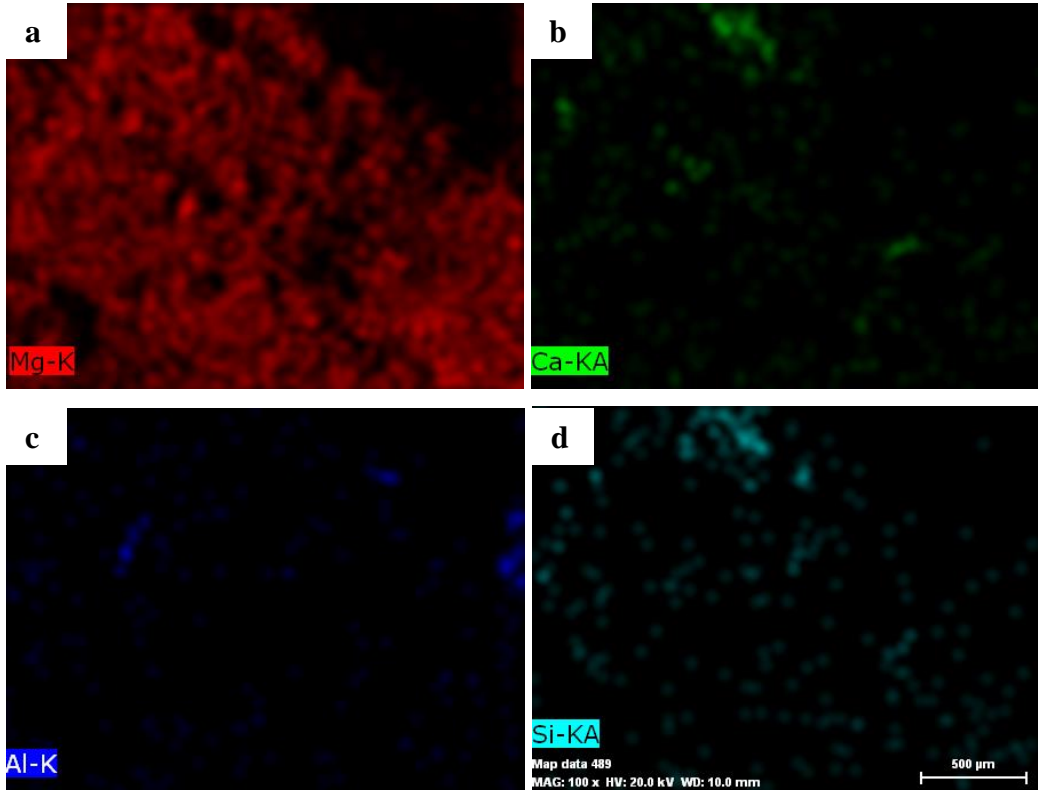


Şekil 4.50. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin mikroyapısı a) 150X, ve b)1000X





Şekil 4.51. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi (a) kırık yüzeyinin mikroyapısı (b) 1 nolu bölgesinin EDX analizi (c) 2 nolu bölgesinin EDX analizi

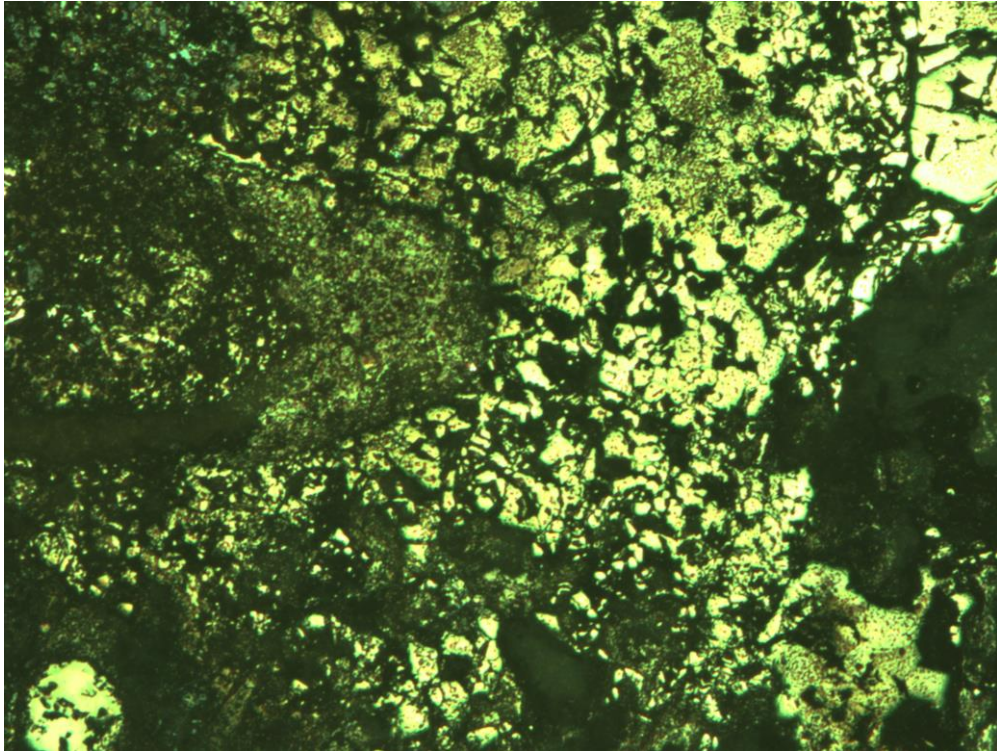


Şekil 4.52. Korozyon testi sonrası DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesine yapılan elementel Mg (a), Ca (b), Al (c) ve Si (d) haritaları

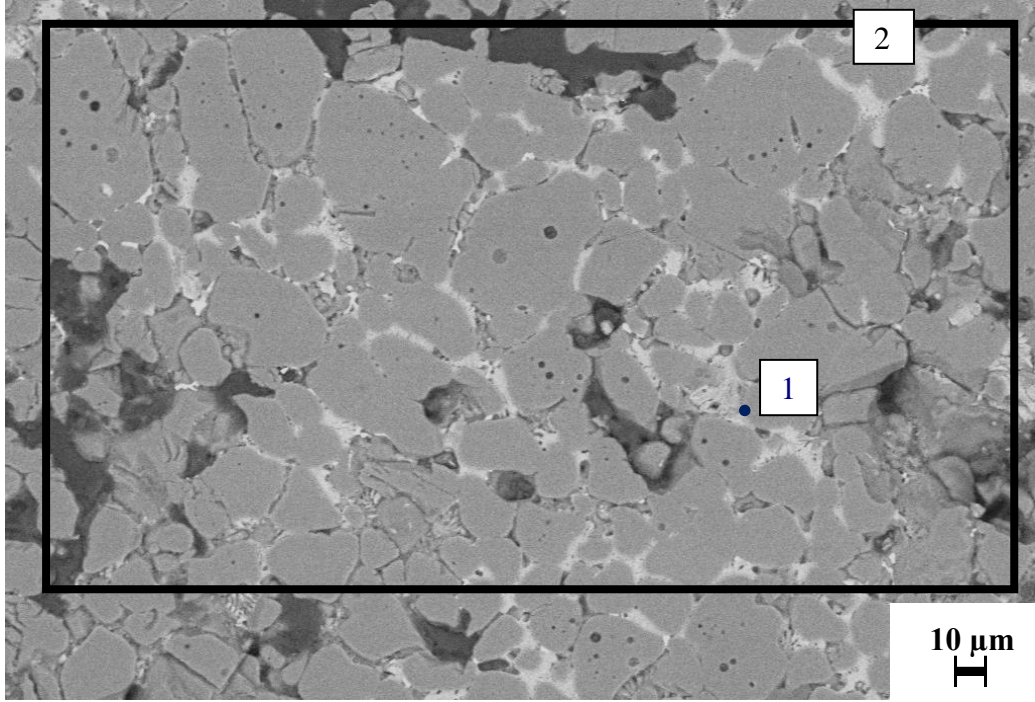
Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsü Şekil 4.53’de görülmektedir. Yapılan parlatma işleminin başarılı olmamasından dolayı çok net bir görüntü elde edilememiştir. Fakat sıvı fazın taneleri sardığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.54 ve Çizelge 4.26’de DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesinin elektron mikroskobu görüntüsü ve EDX analiz sonuçları verilmiştir. DMYF kodlu refrakterde olduğu gibi tane sınırlarında sıvı fazlar dikkati çekmektedir. Bu sıvı fazın n-kalsiyum alüminat olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.55, 56 ve 57’de refraktere yakın bölgesinin elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.56’da görüldüğü üzere genel EDX analizine göre ana element olarak Mg, Si, Ca ve O₂ ve düşük miktarda Al, elementleri tespit edilmiştir. Elementel haritalama yöntemi verilerine göre tane sınırlarında kalsiyum silikat fazlarının varlığı dikkati çekmektedir. Herhangi bir tuz bileşimine rastlanmamıştır. DMYF kodlu refraktere kıyasla matris tanelerinin yapısı farklıdır. Daha küresel olduğu tespit edilmiştir.



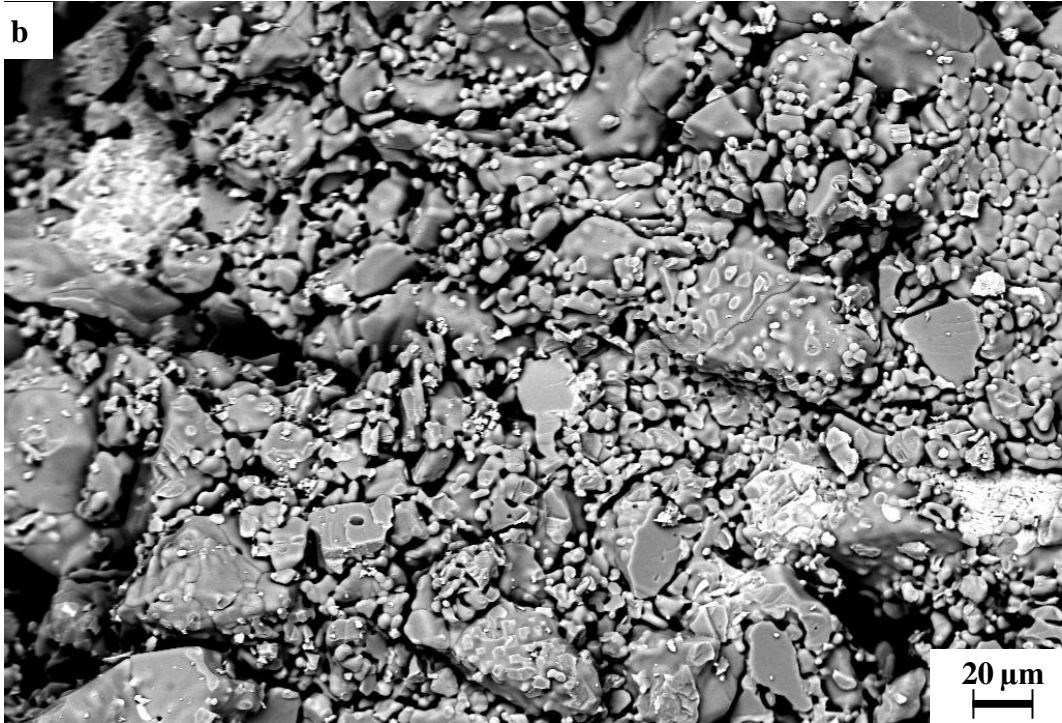
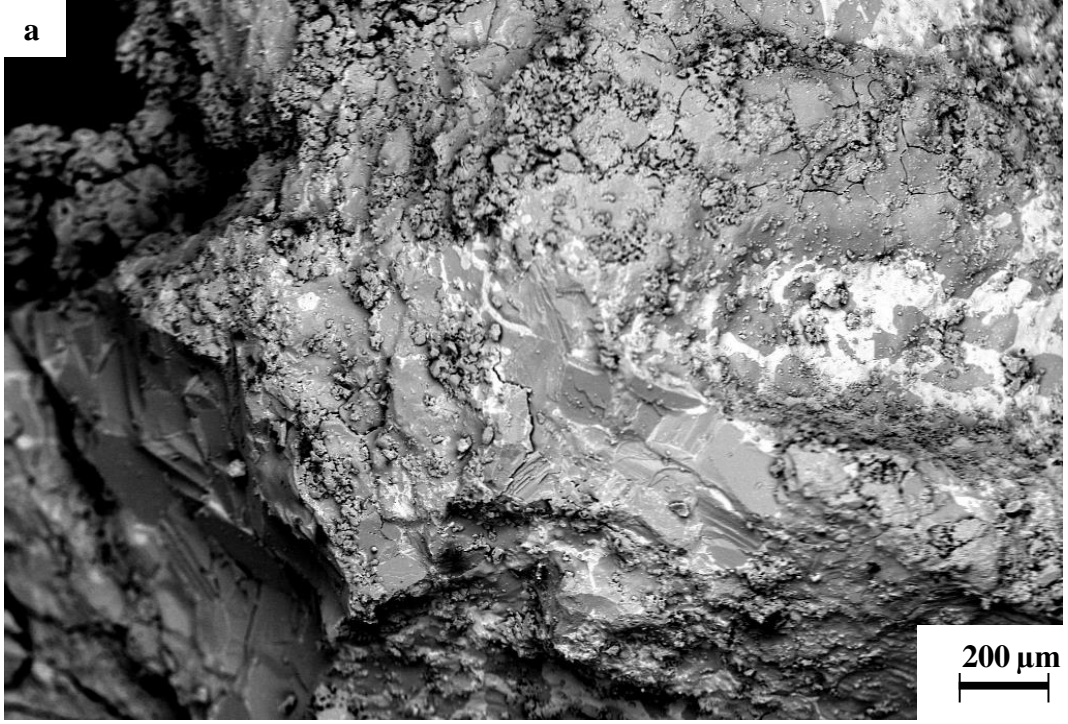
Şekil 4.53. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsü



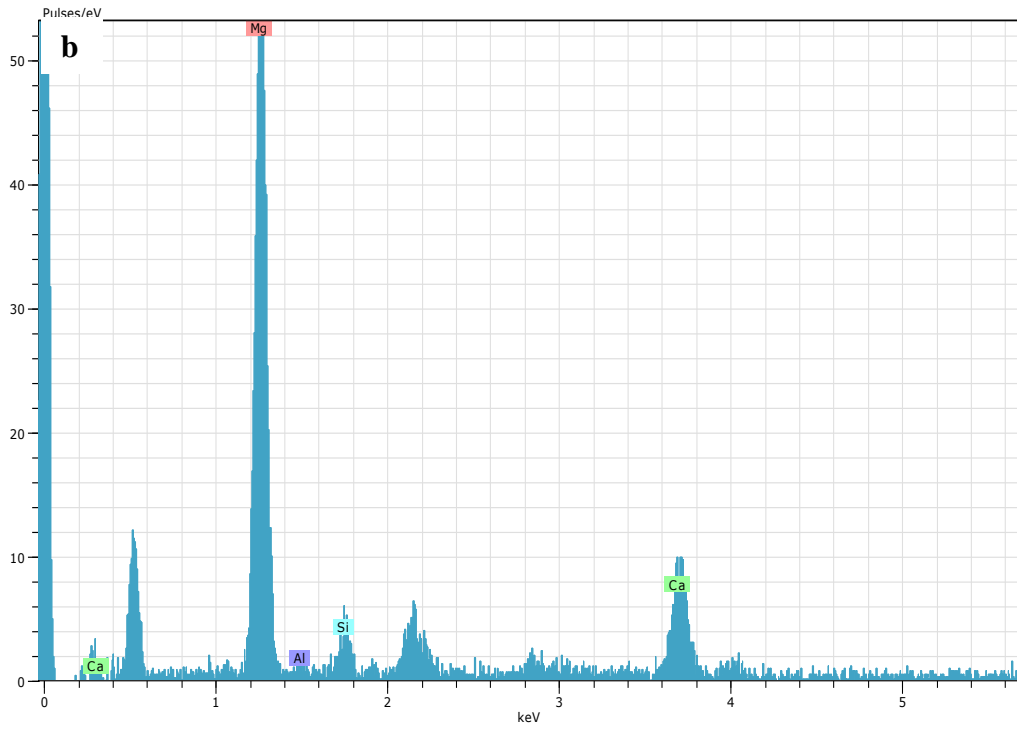
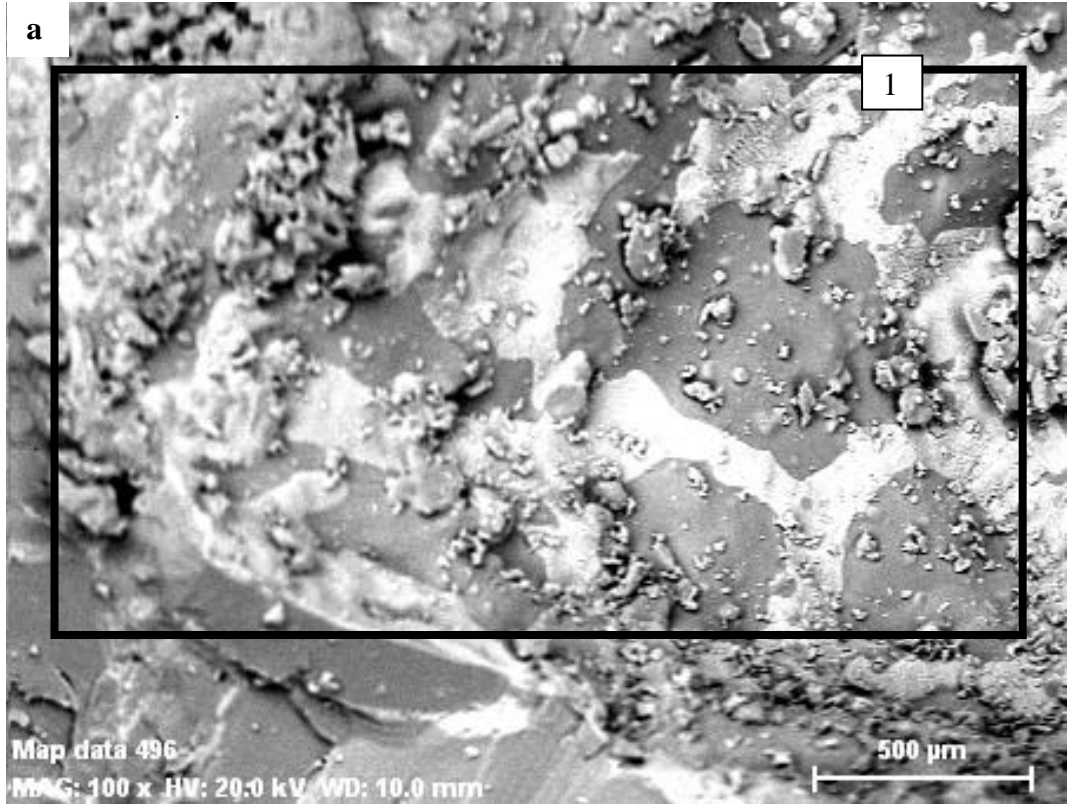
Şekil 4.54. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi parlatılmış yüzey görüntüsü

Çizelge 4.26. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan nokta ve genel analiz sonucu

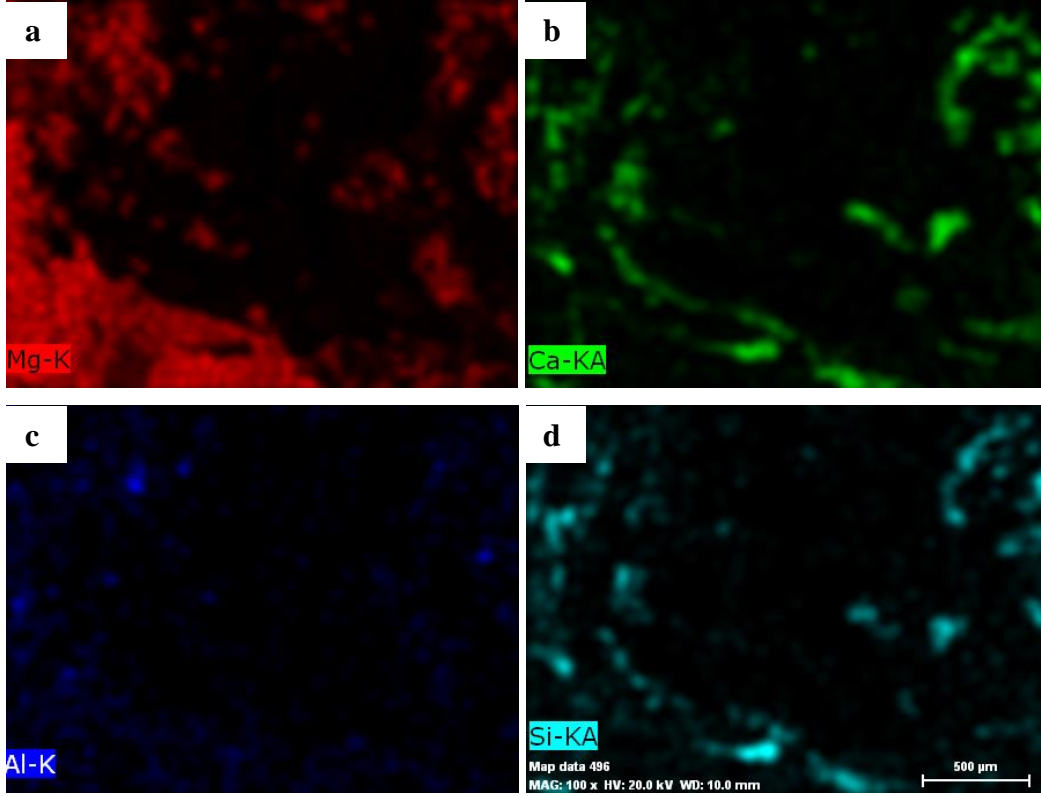
	Bileşik	Oksit (% mol)
1	MgO	60,31
	Al ₂ O ₃	6,19
	SiO ₂	10,31
	CaO	21,13
	FeO	2,06
2	MgO	56,38
	Al ₂ O ₃	1,60
	SiO ₂	0,53
	CaO	0,53
	FeO	40,69
	K ₂ O	0,27



Şekil 4.55. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin mikroyapısı a) 150X ve b)1000X



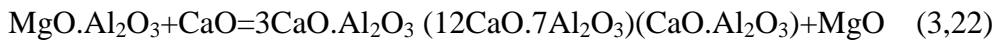
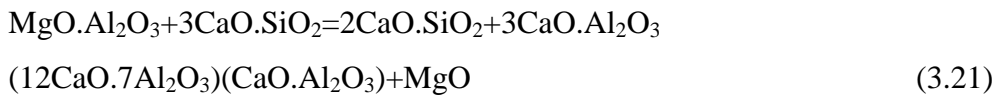
Şekil 4.56. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin (a) mikroyapısı 100X, (b) 1 nolu bölgesinin EDX analizi



Şekil 4.57. Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesine yapılan elementel Mg (a), Ca (b), Al (c) ve Si (d) haritaları

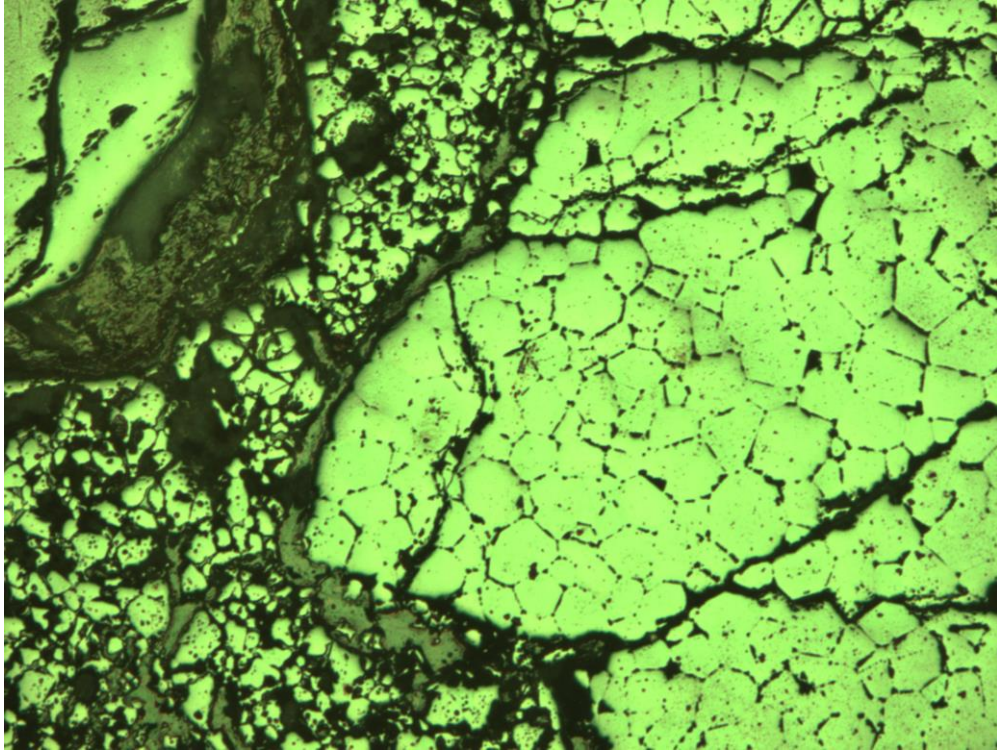
SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskopla incelendiğinde (Şekil 4.58) klinker fazının periklas tanelerini sardığı tespit edilmiştir. Periklas taneleri çevresindeki sıvı faz dikkati çekmektedir. Şekil 4.59’da SMYK kodlu refrakterin mikroyapısı, Çizelge 4.27’de ise genel EDX analiz sonucu görülmektedir. Matris fazının çevresinde beyaz sıvı faz genel olarak görülmektedir. Genel analiz sonucuna göre CaO miktarını yüksek olması dikkati çekmektedir. Beyaz fazlara daha yüksek büyütme yapılarak nokta analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.60 ve Çizelge 4.28’de görülmektedir.

MgO-spinel refrakterlerde spinel ikinci bileşendir. Spinelin CaO ve C3S ile reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Guo ve ark. 2005).

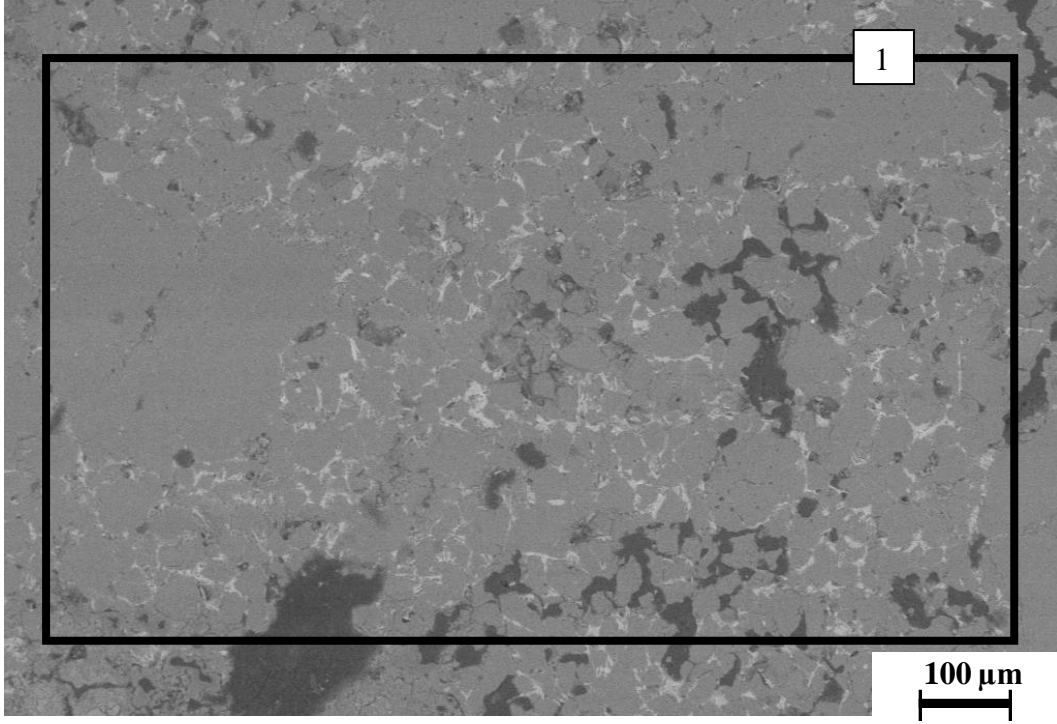


Bu reaksiyonların sonucu olarak, MgO spinelden ayrılır. Guo ve ark. 2005'te yaptıkları çalışmada magnezya taneleri arasında C3A kristalleri tespit etmişlerdir. Yaptığımız çalışmada magnezya taneleri çevresinde C3A kristalleri tespit edilmiştir (Şekil 4.60).

Refraktere yakın bölgede yapılan analizler sonucunda kalsiyum silikat fazlarının varlığı ve elementel haritalama tekniği çok net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.62).



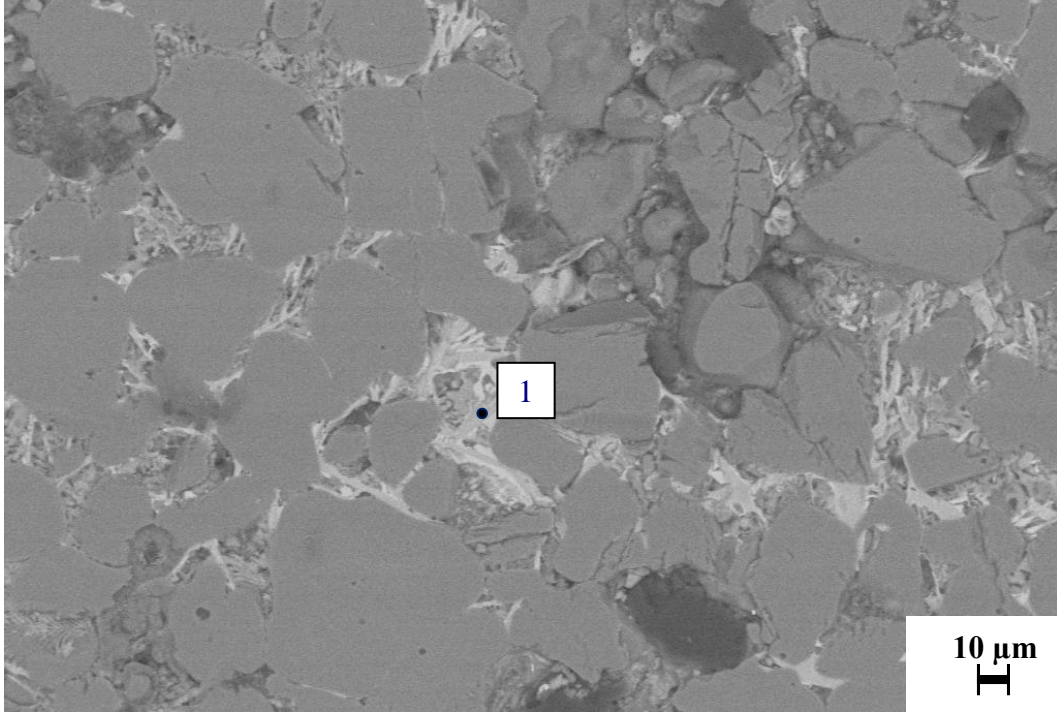
Şekil 4.58. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsü



Şekil 4.59. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi parlatılmış yüzeyinin mikroyapısı

Çizelge 4.27. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan genel analiz sonucu

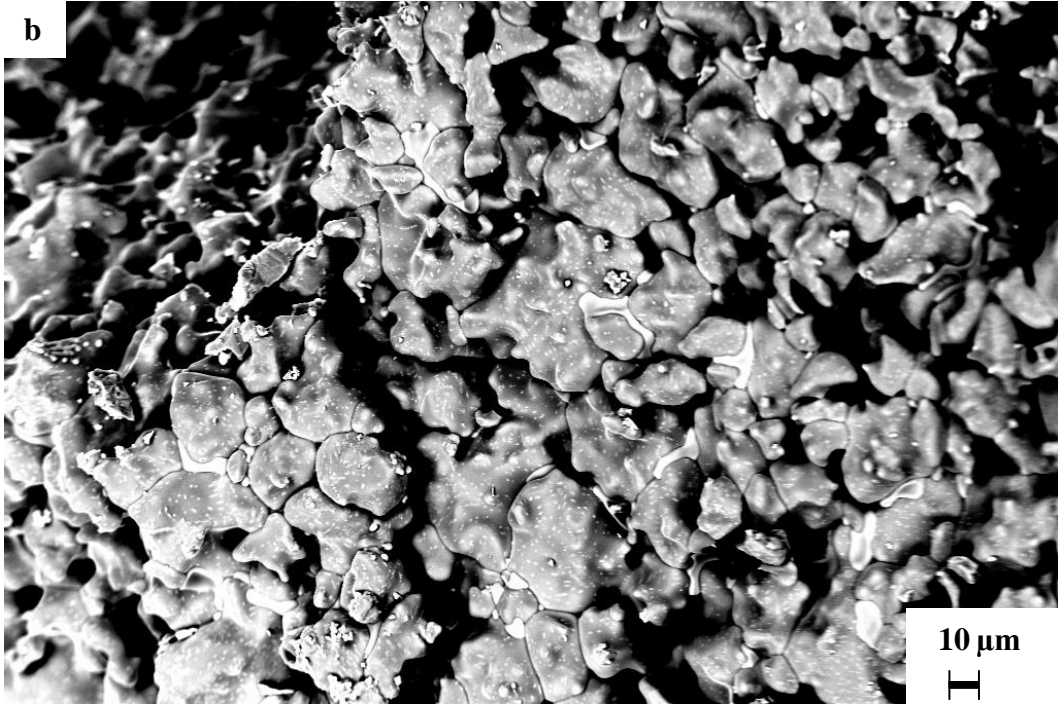
	Bileşik	Oksit (%)
1	MgO	91,19
	Al ₂ O ₃	2,64
	SiO ₂	1,32
	CaO	0,44
	K ₂ O	4,40



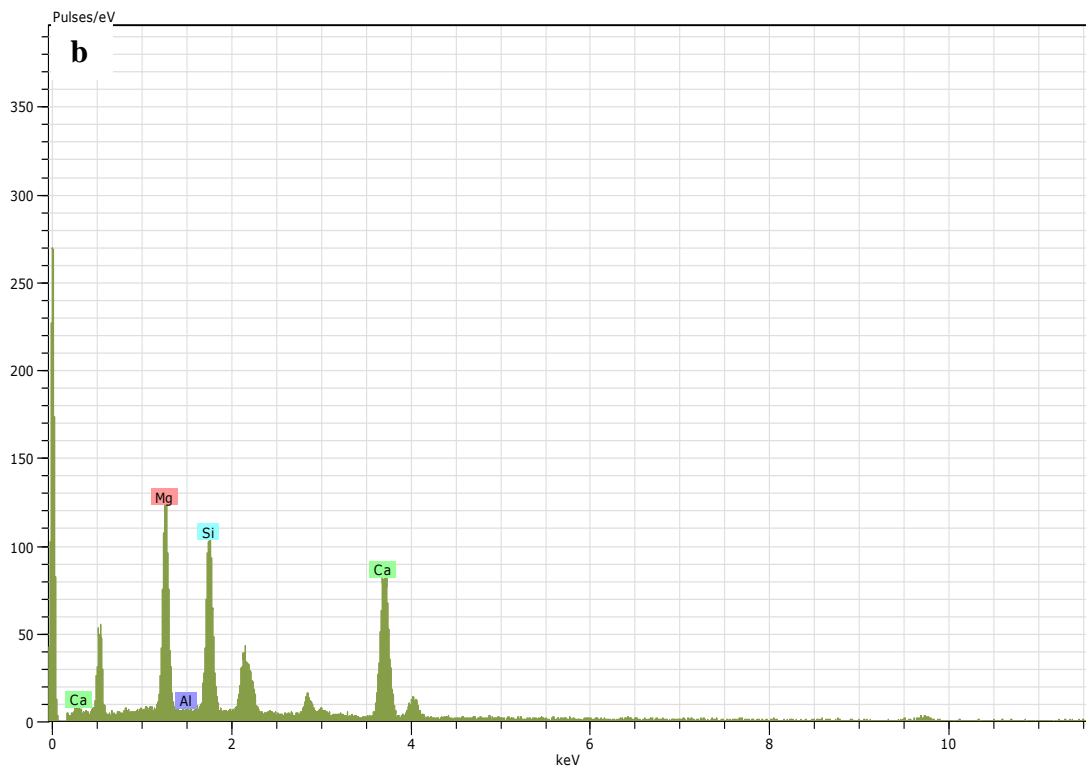
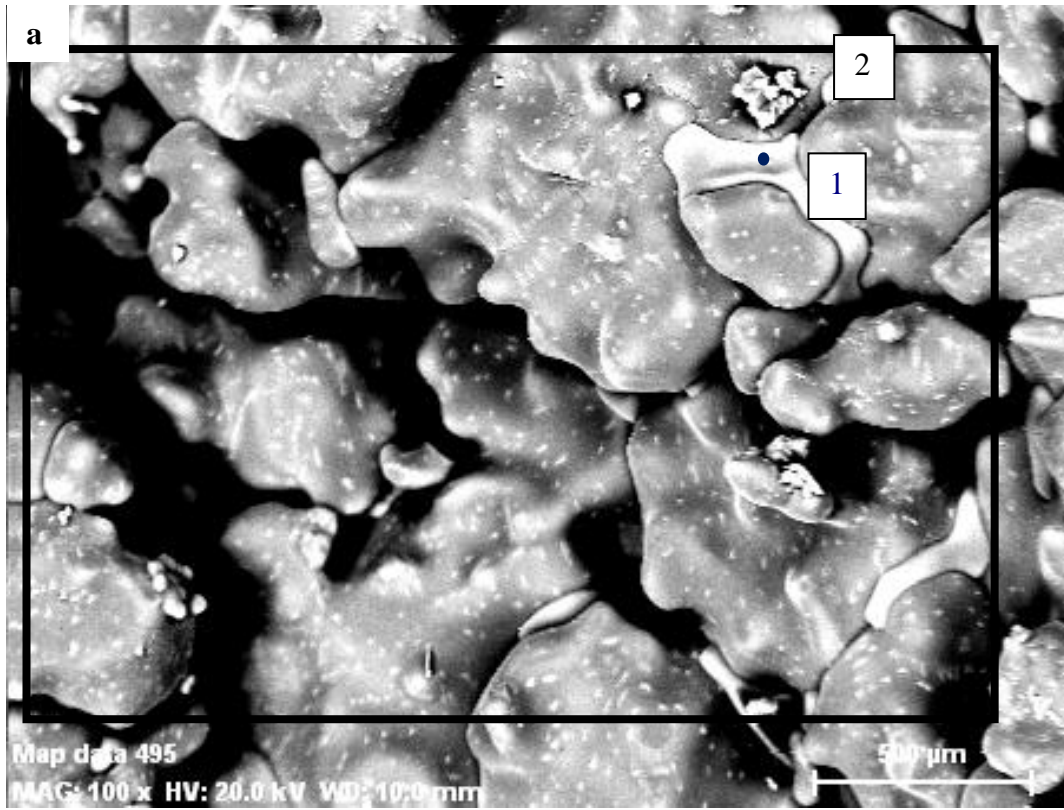
Şekil 4.60. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi parlatılmış yüzeyinin mikroyapısı

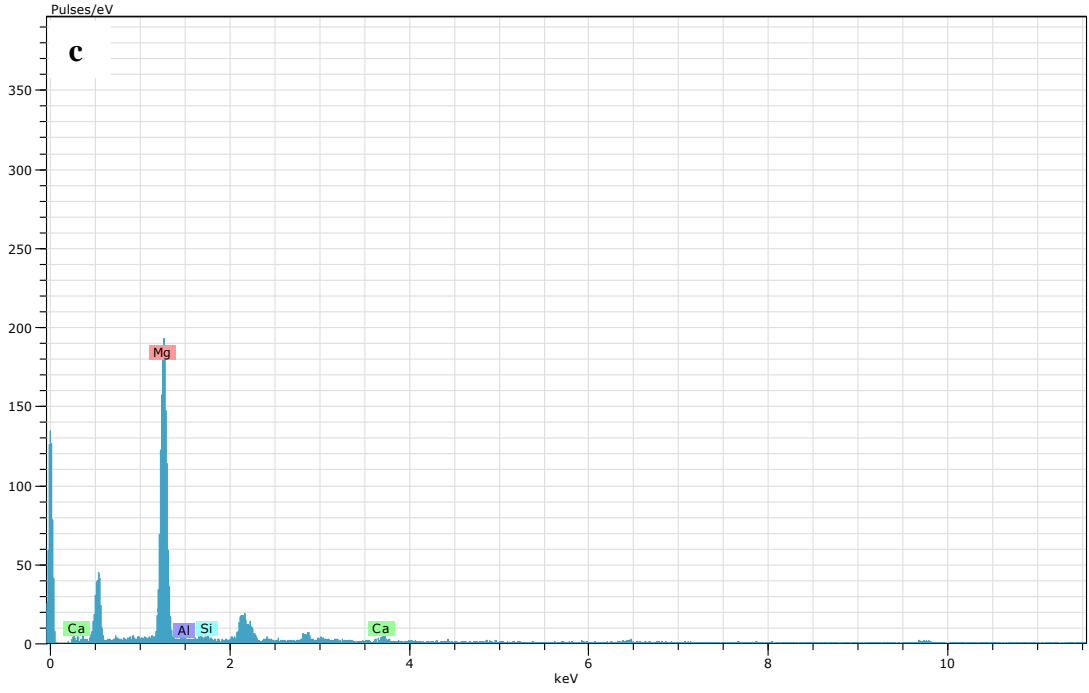
Çizelge 4.28. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesine yapılan nokta analiz sonucu

	Bileşik	Oksit (%)
1	MgO	41,61
	Al ₂ O ₃	11,18
	SiO ₂	6,83
	CaO	39,13
	FeO	5,59
	K ₂ O	0,62

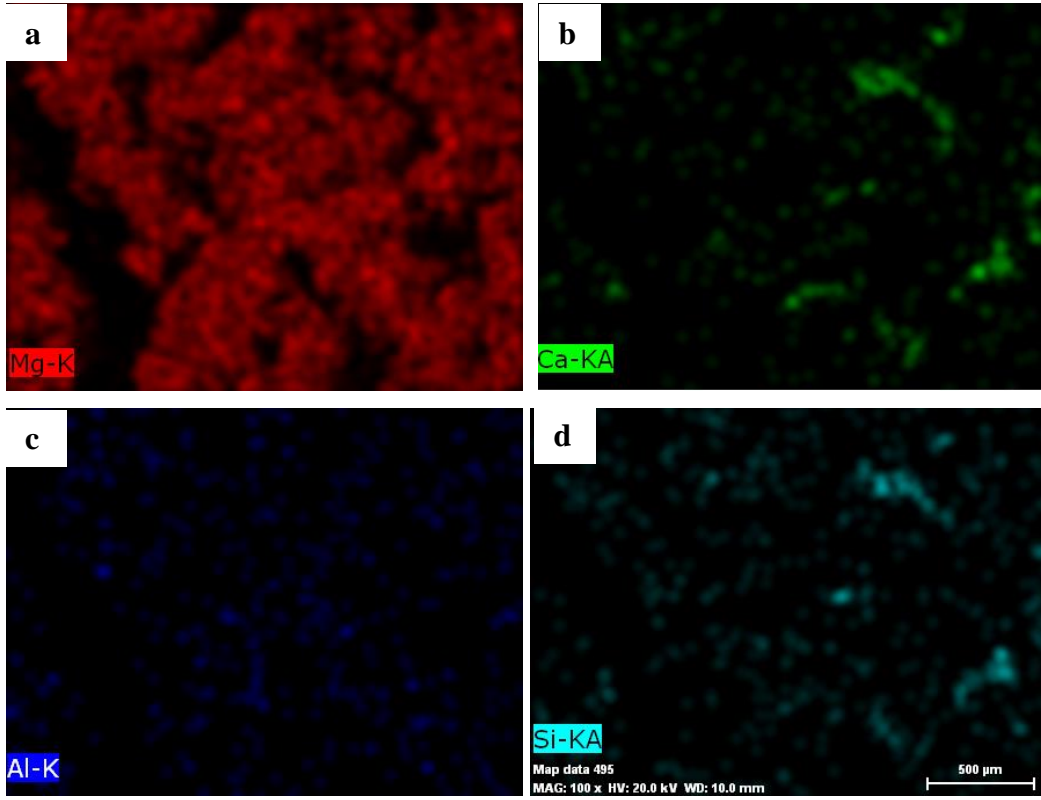


Şekil 4.61. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refraktere yakın bölgesi kırık yüzeyinin mikroyapısı a) 150X ve b)1000X





Şekil 4.62. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refraktere yakın bölgesi (a) kırık yüzeyinin mikroyapısı, (b) 1 nolu bölgesinin EDX analizi ve (c) 2 nolu bölgesinin EDX analizi



Şekil 4.63. Korozyon testi sonrası SMYK kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesine yapılan elementel Mg (a), Ca (b), Al (c) ve Si (d) haritaları

5. GENEL SONUÇLAR

Spinel üretiminde kullanılan Filtre tozu 1'in tane boyutunun Filtre tozu 2'den büyük olduğu, sinter magnezyanın tane boyutunun kalsine magnezyadan büyük olduğu tespit edilmiştir. Sinter magnezyanın yüzey alanının kalsine magnezyadan çok küçük olduğu, filtre tozu 1'in yüzey alanının ise filtre tozu 2'den küçük olduğu tespit edilmiştir.

Filtre tozlarına yapılan TG-DTA analizlerine göre her iki filtre tozunun 1200°C civarlarında α -Al₂O₃ dönüşümünün gerçekleştiği görülmüştür. Yani spinel üretimi boyunca kullanılan alümina kaynaklarının her ikisinde de α -Al₂O₃ fazı mevcuttur. Hammaddelere yapılan XRD analiz sonuçlarına filtre tozu 1 de gipsit ve korund, filtre tozu 2 de gipsit, korund ve bohmit, kalsine magnezya da brucit ve periklas, sinter magnezyada ise sadece periklas fazı olduğu belirlenmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığının magnezyum alüminat sentezine etkisini belirlemek için 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400°C'de kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre reçetelerin hepsinde reaksiyona girmeyen korundum ve periklas fazları tespit edilmiştir. SF2 kodlu spinelin 1400°C'de kalsinasyonu sonucu korundum pikine rastlanmamıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile kristalizasyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bütün sıcaklıklarda ve reçetelerde spinel oluşumu gerçekleşmiştir. Kantitatif faz analiz sonuçlarına göre kalsinasyon sıcaklığının artması ile bütün reçetelerde spinel faz oluşumu artış göstermiştir. Kalsine magnezya kullanılan reçetelerde spinel faz oluşumu, sinter magnezya kullanılan numunelere göre fazladır. Filtre tozu 2 kullanılarak hazırlanan spinellerde spinel faz oluşumu Filtre tozu 1 kullanılan reçetelere göre daha fazladır. Bunun nedeni, kalsine magnezyanın ve Filtre tozu 2'nin yüzey alanının sinter magnezya ve filtre tozu 1'den yüksek olmasıdır. Spinel oluşum miktarının en yüksek olduğu reçete kalsine magnezya ve filtre tozu 2 kullanılan KF2 kodlu spinel reçetesidir. Tane boyutunun düşmesi boşluk bölgelerini ve tane sınırları arasındaki mesafeyi düşürmektedir. Dış yüzeyde boşluk difüzyonu artırır ve buda MgAl₂O₄

oluşumuna yardımcı olur Kullanılan hammaddelerin yüzey alanları spinel oluşum miktarını etkilemektedir.

Sinterleme işleminden sonra yapılan XRD analizlerinde korundum pikine rastlanmamıştır. Spinel üretimi esnasında alümina tamamen tüketilmiştir. Sinterlemeden sonra bütün numunelerde oluşan ana fazlar $MgAl_2O_4$ ve MgO 'dur. Sinterleme sonrasında kalsinasyon sıcaklığının değişmesiyle oluşan spinel faz miktarlarında çok belirgin bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek spinel faz oluşumu $1300^{\circ}C$ 'de kalsine edilen KF2 kodlu spinelde görülmüştür. Spinel faz miktarının kalsinasyon sıcaklığından çok fazla etkilenmediği tespit edilmiştir.

Kalsinasyon ve sinterleme işlemleri sonrası numunelerin yoğunluk ve porozite değerleri incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artması ile yoğunluk değerlerinin arttığı belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk değeri sinter magnezya ve filtre tozu 2 kullanılan SF2 kodlu spinelde elde edilmiştir. Kalsine magnezyanın yüzey alanının yüksek olması spinel oluşumundan ziyade yoğunlaşmayı daha fazla desteklediği tespit edilmiştir.

Sinterleme sıcaklığının etkisini tespit etmek için 1550, 1600, 1650 ve $1700^{\circ}C$ 'de yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda, sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile bulk yoğunluk değerleri artış göstermiştir. Kalsine magnezya ve sinter magnezya kullanılan reçeteler arasındaki yoğunluk farkı sıcaklığın artış göstermesiyle azalma eğilimindedir. Sinterleme çalışmalarında maksimum yoğunluk değeri sinter magnezya kullanılan SF2 kodlu kompozisyonda elde edilirken, XRD analiz sonuçlarına göre sadece KF2 kodlu kompozisyonda korund fazına rastlanmıştır.

Sinterleme zamanının etkisini tespit etmek için $1700^{\circ}C$ 'de 2, 4 ve 6 saat süreyle sinterleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Spinellerde maksimum yoğunluk değerine 6 saat sinterleme sonucunda ulaşılmıştır. Sinterleme sıcaklığında bekleme zamanının artması ile bulk yoğunluk değerleri artış göstermiştir. Maksimum yoğunluk değeri SF2 kodlu kompozisyonda elde edilmiştir. Filtre tozu 2 kullanılan numunenelerin yoğunlukları filtre tozu 1 kullanılan numunelerin yoğunluk değerlerinden yüksek çıkmıştır. 6 saat sinterleme sonrasında kalsine magnezya içeren KF2 kodlu spinelin yoğunluk değeri SF2 kodlu spinelin yoğunluk değerinden düşüktür. Bunun nedeni kalsine

magnezyanın yüzey alanının yüksek olmasından dolayı spinelleşmenin yoğunlaşma sürecinin önüne geçmesi olabilir. Kalsine magnezya içeren numunelerde kristal boyutu sinter magnezya kullanılan numuneden daha büyüktür. Sinter magnezya kullanılan numunede üniform bir şekilde spinel taneleri dağılmıştır.

Spinel üretiminde ilavelerin etkisini araştırmak için $AlCl_3$, kriyolit ve kalgon pt kullanılarak yapılan denemelerin sonucunda genel olarak ilave miktarının artması ile yoğunluk değerleri düşüş göstermiştir. $AlCl_3$ kullanıldığında maksimum yoğunluk değeri KF1 kodlu spinel reçetesinde %3 kullanımı ile gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmada $AlCl_3$ kullanımı ile yoğunluk değerleri düşüş göstermiştir. Örneğin SF1 kodlu reçete $1400^{\circ}C$ 'de kalsine edilip $1700^{\circ}C$ 'de sinterlendikten sonra yoğunluk değeri $3,38gr/cm^3$ iken, $AlCl_3$ kullanımıyla bu değer $3,15gr/cm^3$ 'e kadar gerilemiştir.

Bütün spinel reçetelerinde kalgon pt miktarının artması ile yoğunluk değerleri düşüş göstermiştir. Kalgon pt kullanılarak hazırlanan reçeteler arasında en yüksek yoğunluk değerine SF2KP1 kodlu reçete sahiptir.

İlave olarak kriyolit kullanılması ile SF1 kodlu spinel reçetesinin yoğunluk değeri $1700^{\circ}C$ 'de 6 saat sinterlenen numunelerle kıyaslandığında artış göstermiştir. Maksimum yoğunluk değeri SF1K1 ve KF2K1 kodlu spinel reçetelerinde elde edilmiştir.

Endüstriyel koşullarda üretilen spineller göz önüne alındığında kalsinasyon ve sinterleme sıcaklığı $1520^{\circ}C$ 'e olan denemelerde yoğunluk değerleri laboratuvar ortamında yapılan denemelerle karşılaştırıldığında farklı bir değişim göstermektedir. Maksimum yoğunluk değeri KF2 kodlu spinel reçetesinde elde edilmiştir. SEM incelemelerinde de bu numunede yoğunlaşmanın maksimum olduğu görülmektedir. XRD incelemeleri sonucunda KF2 kodlu numunede diğer numunelerden farklı olarak artık periklas fazına rastlanmamıştır.

Endüstriyel koşullarda kalsine ve sinter magnezya kaynakları %5 azaltılıp yerine tane boyutu düşük fume magnezya kullanımının fiziksel özellikler ve mikroyapı üzerindeki etkilerinin incelenmesi sonucunda kalsinasyon sıcaklığının artması ile fiziksel özelliklerin kötü etkilendiği tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı düşük tutulduğunda yoğunluk değerlerinde artış gerçekleşmiştir.

Maksimum yoğunluk değeri 1300°C’de kalsinasyon sonrasında KF1 kodlu kompozisyonda elde edilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde beklenildiği üzere bütün numunelerde artık periklas fazı görülmektedir. SEM incelemeleri sonucunda kalsinasyonu 1300°C’de yapılan KF1 kodlu kompozisyonda diğer numunelerle karşılaştırıldığında por boyutunun küçük olduğu tespit edilmiştir.

Yurt dışından temin edilen sinter spinelin mikroyapı analizi sonucuna göre tane sınırlarında periklas fazı görülmektedir. Üretilen spinellerle mikroyapısının farklı olduğu görülmüştür. En göze çarpıcı fark periklas tanelerinin spinel taneleri arasında dağılımıdır.

Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin kimyasal analiz sonuçlarına göre tüm refrakterlerin C/S oranının 1’den büyük olduğu belirlenmiştir. Al₂O₃ içeriği 10 civarındadır. Al₂O₃ miktarı ne kadar az ise agregalara yapışma miktarı o kadar fazladır

Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçlarına göre porozite ve hacim ağırlık değerleri arasında çok fazla bir fark olmadığı göze çarpmaktadır. Matrisinde fused magnezya spinel olarakda yerli karışık spinel kullanılan FMYK kodlu refrakterin yoğunluk değeri en yüksek çıkmıştır. Spinel ve matrisin değişimiyle göreceli olarak küçük artmalar veya azalmalar meydana gelmiştir. Numune hazırlama sırasında hammaddelerin karıştırıcıda homojen karıştırılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Soğukta basma mukavemet değerleri göz önüne alındığında ise değerler arasında farklar göze çarpmaktadır. FMYK kodlu refrakterin SBM değeri en yüksek çıkmıştır. Bütün refrakterlerin termal şok değerleri 100’ün üzerinde çıkmıştır.

Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mukavemet ölçüm sonuçlarına göre DMYS kodlu refrakterin mukavemet değeri 6,08 MPa olduğu tespit edilmiştir. MgO-spinel kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinel’in ısıl genleşme katsayıları (α) arasındaki büyük farklılıktan dolayı (25-1000°C, $\alpha_{MgO}=13.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{Spinel}=7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (Aksel 2001) MgO’in daha fazla büzülmesi nedeniyle spinel tanelerinin sıkışmasıyla dairesel çekme ile yarıçapsal basma gerilmeleri oluşmaktadır. Bu oluşan gerilmeler spinel tanelerinin etrafında yarıçapsal doğrultuda, birbiriyle ağ şeklinde

kolaylıkla bağlanabilen, mikroçatlakların oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle MgO-spinel malzemeler düşük mukavemet değerlerine sahiptir.

Üretilen refrakterlerin, genel olarak elastik modül değerleri düşüktür. Bunun nedeni mikro çatlakların yarıçapsal doğrultuda uzamasıyla ve birbirine bağlanmasıyla açıklanabilir. Mikro çatlakların miktarı ve uzunluğu arttıkça birim alana uygulanan kuvvet azalır ve dolayısıyla gerilmedeki artış, daha çok mikro çatlağın oluşumuna yol açar, mikro çatlakların birbiriyle bağlanarak uzamasının artması ile, elastik modül değerinin azalacağı sonucuna varılmıştır. Elastik modülün en yüksek olduğu refrakterler DMYF ve FMYK kodlu refrakterlerdir. DMYF kodlu refrakterin matrisi deniz suyu magnezyası iken FMYK kodlu refrakterin ise sinter magnezyadır.

En yüksek kırılma tokluğu değerine DMYS kodlu refrakter sahiptir. Kompozitlerin tokluk değerlerinde görülen düşük kırılma tokluğunun nedeni, çatlakların birleşerek ağ şeklinde bir yapı oluşturup birbirine bağlanmasıyla ve bu yüzden mikroçatlakların uzunluğunun artmasıyla birlikte elastik modülündeki önemli azalma ile açıklanabilir.

Kırılma yüzey enerjisi (γ_i) malzemede çatlağın ilerlemesini başlatmak için gerekli olan, birim alan başına düşen enerji miktarıdır. İçerisinde matris olarak deniz suyu magnezyası ve spinel olarakta yurt içinde üretilen sinter spinel kullanılan DMYS kodlu refrakterin kırılma yüzey enerjisi en yüksek çıkmıştır.

Endüstriyel ortamda üretilen refrakterlerin iş enerjisi sonuçları incelendiğinde içerisinde matris olarak fused magnezya ve ithal karışık spinel kullanılan FMİK kodlu refrakterin iş enerjisi değeri en yüksek çıkmıştır. İçeriğinde tamamen yerli hammadde kullanılan SMYK kodlu refrakterin iş enerjisi değeri FMİK kodlu refrakterden sonra gelmektedir. Aksel 2001 ve Aksel ark. 2004 nın yaptığı çalışmalarda spinel miktarının artmasıyla, tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişikliğin γ_{wof} enerjisindeki artışın temel nedeni olduğunu belirlemişlerdir. Yaptığımız çalışmada magnezya kaynağının değişmesiyle iş enerjisi değerlerinin değiştiği ve bu yüzden kırılma karakterinin tane sınırları içinden, tane sınırları arasına doğru değiştiği sonucuna varılmıştır.

Refrakter malzemelerde yüksek ısı şok direnci için iş enerjisi/kırılma yüzey enerjisi ($\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$) oranlarının yüksek olması tercih edilmektedir (Aksel ve Warren 2003). Bu oran çatlak ilerlemesine karşı direncin çok daha yüksek olacağını dolayısıyla ısı şok direncinin daha fazla olacağını belirtmektedir. Harmanında matris olarak sinter magnezya ve spinel olarak yerli karışık spinel kullanılan SMYK kodlu refrakter $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranı en yüksek çıkmıştır. Yerli hammaddeler kullanılarak yüksek değerlerde $\gamma_{\text{WOF}}/\gamma_s$ oranı elde edilmiştir.

Refrakterlerin R parametresi değerleri incelendiğinde DMYS kodlu numunenin en yüksek değere sahip olduğu tespit edilmiştir. R parametresi değerleri elastik modül değerleri düşük olduğu için yüksek sonuçlar elde edilmiştir. R parametresi kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir (Hasselman 1970). R parametresi incelendiğinde çatlak başlamasını karşı direnci arttırmak için malzemenin yüksek mukavemete ve ısı iletkenliğe, düşük ısı genleşme katsayısına ve elastik modüle sahip olması gerekir (Aksel ve ark. 2004).

Üretilen refrakterlerin R''' parametreleri karşılaştırıldığında matrisinde sinter magnezya ve yurt dışından temin edilen karışık spinel kullanılan SMİK refrakter reçetesinde en yüksek değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu numuneden sonra en yüksek R''' değerine sahip refrakter DMİK kodlu refrakterdir. Refrakter malzemelerin çatlak başlamasına karşı direnci düşüktür fakat ısı şoktan kaynaklanan hasarlara karşı direnç gösterirler (Aksel ve ark. 2004). 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 işaret etmektedir (Aksel ve ark. 2004).

R'''' parametresi, malzeme ısı şoka maruz kaldığında çatlağın ilerlemesine karşı oluşan direnci tahmin etmekte kullanılır ve ısı gerilmelerden dolayı kırılma başladığı anda çatlak ilerlemesinin minimum uzaması olarak tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmada sinter magnezya ve spinel olarak da yurt dışından temin edilen karışık spinel kullanılan SMİK kodlu refrakter reçetesinin R'''' değeri en yüksek çıkmıştır. İkinci en yüksek R'''' değerine FMİK kodlu refrakter sahiptir. Isı şok direncinin artması için yüksek R'''' parametresi değerleri istenmesine

rağmen, bu değerler mukavemetin sifira yaklaşmasıyla elde edilemez. İstenilen amaç, orta değerlikteki mukavemet değerlerinin tane boyutuna bağlı olarak optimize edilmesi ve ısıl şok testleri sonucunda maksimum mukavemet elde edilmesidir (Aksel 2002).

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır. R_{st} parametresi ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır (Hasselman 1970). Üretilen refrakterlerin R_{st} değerleri göz önüne alındığında en yüksek R_{st} değerine DMYS, FMYK03, DMYF ve FMİK kodlu refrakterde ulaşılmıştır.

Mikroyapı incelemeleri sonucunda DMYF kodlu refrakterde diğer numunelerle karşılaştırıldığında tane içi kırılma miktarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. FMYK kodlu refrakterin mikroyapı analizinde magnezya taneleri arasında kalsiyum silikat fazları tespit edilmiştir. FMYK03 kodlu refrakterin genel EDX analizinde Al_2O_3 miktarı yüksek çıkmıştır.

Korozyon testine tabi tutulan numuneler mikroskopta incelendiğinde DMYF kodlu refrakterin tane sınırlarında beyaz renkteki sıvı fazın varlığı dikkati çekmektedir. MgO-spinel refrakterlerde, spinel klinker içindeki CaO ve $3CaO.SiO_2$ ile reaksiyona girerek kalsiyum alüminatları ($3CaO.Al_2O_3$, $12CaO.7Al_2O_3$, $CaO.Al_2O_3$) oluşturur fakat MgO klinker ile reaksiyona girmez. Yapılan EDX analiz sonucuna göre yukarıda bahsedilen fazın kalsiyum alüminat olduğu tespit edilmiştir. S ve Cl bileşiklerine rastlanmamıştır. DMYF kodlu refrakterin refraktere yakın bölgesine yapılan elektron mikroskobu ve EDX analiz sonuçlarına göre Al_2O_3 miktarının klinkere yakın bölgeye kıyasla düşük olduğu tespit edilmiştir. Elemental haritalama yönteminin sonucuna göre kalsiyum silikat fazlarının varlığı belirlenmiştir. Sistemde herhangi bir tuz oluşumuna rastlanmamıştır.

Korozyon testi sonrası DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskop görüntüsüne göre sıvı fazın taneleri sardığı tespit edilmiştir. DMYS kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi elektron mikroskobu görüntüsü ve EDX analiz sonuçlarına göre DMYF kodlu refrakterde olduğu gibi tane sınırlarında sıvı fazlar dikkati çekmektedir. Bu sıvı fazın kalsiyum alüminat

olduğu sonucuna varılmıştır. Elemental haritalama yöntemi verilerine göre tane sınırlarında kalsiyum silikat fazlarının varlığı dikkati çekmektedir. DMYF kodlu refraktere kıyasla matris tanelerinin yapısı farklı olup daha küresel olduğu tespit edilmiştir.

SMYK kodlu refrakterin klinkere yakın bölgesi optik mikroskopla incelendiğinde klinker fazının periklas tanelerini sardığı tespit edilmiştir. Periklas taneleri çevresindeki sıvı faz dikkati çekmektedir. Genel analiz sonucuna göre CaO miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir. Refraktere yakın bölgesine yapılan analizler sonucunda kalsiyum silikat fazlarının varlığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aksel, C., Riley, F.L., and Konieczny (2004), F., “The corrosion resistance of Alumina-Mullite-Zircon refractories in molten glass”, *Key Engineering Materials*, 264-268, 1802-1806.
- Aksel, C., (1998), “Thermal shock behaviour and mechanical properties of magnesia-spinel composites”, PhD Thesis, University of Leeds.
- Aksel, C., Warren, P.D. ve Riley, F.L. (2002), “Magnesia-spinel microcomposites”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 3119-3128.
- Aksel, C. ve Warren, P.D. (2003), “Thermal shock parameters (R , R'' and R''') of magnesia-spinel composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 301-308.
- Aksel, C. ve Riley, F.L. (2003), “Effect of particle size distribution of spinel on the mechanical properties and thermal shock performance of MgO-Spinel composites”, *Journal of European Ceramic Society*, **23**, 3079-3087.
- Aksel, C. ve Warren, P.D. (2003), “Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites”, *Composite Science and Technology*, **63** 1433-1440.
- Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L. ve Warren, P.D. (2002), “Mechanical properties of magnesia-spinel composites”, *Journal of European Ceramic Society*, **22**, 745-754.
- Aksel, C., Warren, P.D. ve Riley, F.L. (2004), “Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2407-2416.
- Aksel, C. (2002), “MgO-Spinel kompozitlerde tane boyutu değişiminin ısıl şok davranışlarına etkisi”, 11. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 819-825.

- Aksel, C. (2001), "Magnezyum oksit ve farklı kimyasal kompozisyonlardaki magnezyum alüminat spinel kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi", *Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji*, Türk Seramik Derneği, **15**, 21-25.
- Ata, M. (1998), *Çimento üretiminde döner fırınlarda kullanılan refrakter malzemelerin ömrüne etki eden faktörlerin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Baik, Y. (1985), "Sintering of MgAl₂O₄ spinel and its characteristics", *Yoop Hikoichi*, **22**(6), 29-36.
- Baranova, T., Kurskaya, I. ve Dabizha, N.A. (1981), "Sintering of high purity fused MgO and Mg₂O₄", *Ogneupory*, **46**(3), 54-56.
- Bhatti, A.S., Dollimore, D. ve Dyer, A. (1984), "Magnesia from seawater: a review", *Clay minerals*, **19**, 865-875.
- Bilgiç, M. (2001), "Magnezya'nın ve çelik yapım refrakterlerinin geleceğine kısa bir bakış", *TMMOB Metalürji Dergisi*, 127, 43-48.
- Bhattacharya, G., Zhang, S., Lee, W.E., Jayaseelan, D. D. ve Smith, M.E. (2006), "Mineralizing Magnesium Aluminate Spinel Formation With B₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89[10], 3034-3042.
- Bonnet, J.P. ve Poirier, J. (2006), "Thermo-mechanical and chemical degradations of refractories", *Ceramics*, 97, 193-206.
- Böcek, E. (2011), *Refraktör malzemeler*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen fakültesi Kimya bölümü,
- Carbone, T.J. (1985), "Characterization and refractory properties of magnesium aluminate spinel raw materials", *Interceram Spec. Issue*, 91-94.
- Ceylantekin, R. ve Aksel, C. (2006), "Zirkon ilavesiyle model MgO-spinel kompozit refrakterlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve mikroyapısal karakterizasyonu", VI. Uluslar arası katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Sakarya, 199-204.
- Ceylantekin, R. ve Aksel, C. (2012), "Improvements on corrosion behaviours of MgO-spinel composite refractories by addition of ZrSiO₄", *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 727-736.

- Chen, S.K., Cheng, M.Y. ve Lin, S.J. (2002), “Reducing the sintering temperature for MgO-Al₂O₃ mixtures by addition of cryolite (Na₃AlF₆)”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [3], 540-544.
- Çakır, A. (2008), “Manyezit tuğlada spinel tipi ve miktarının termo-mekanik özelliklere etkisi”, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Domanski, D., Urretavizcaya, G., Castro, F.J. ve Gennari, C.F. (2004), “Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature”, *J.Am.Ceram. Soc.*, **87**, 2020-2024.
- Dobrowsky, O. (1990), “Periklas-spinel steine”, Radex-Rundschau, 300-310.
- Duncan, C.F. (2004), *Expansion during the formation of the magnesium aluminate spinel from its basic oxide powders*, Phd Thesis, Alabama.
- Duncan, F.N.C: ve Bradt, R.C. (2002), “Synthesis of magnesium aluminate spinels from bauxites and magnesias”, *J.Am.Ceram. Soc.*, **85** [12], 2995-3003.
- Erdoğan, N. ve Yıldız, R. (1995), *Magnezit ve Bazik Refrakter Malzeme Teknolojisi*, Lale Yayınevi, Kütahya, Türkiye.
- Ganesh, I., Bhattacharjee, S., Sha, B.P., Johnson, R. Ve Mahajan, Y.R. (2001), “A new sintering aid for magnesium aluminate spinel”, *Ceramics International*, **27**, 773-779.
- Garbers-Craig, A.M. (2008), “How cool are refractory materials?”, *The Journal of the Southern African Institute Of Mining And Metallurgy*, 108, 1-16.
- Ghosh, A., Das, S.K., Biswas, H. S., Tripathi, H.S. ve Banerjee, G. (2000), “The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel”, *Ceramic International*, **26**, 605-608.
- Ghosh, A., Sarkar, R., Mukherjee, B. ve Das, K.S. (2004), “Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory”, *J. Of the Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2079-2085.
- Gonsalves, G.E., Duarte, A.K. ve Brant, P.O.R.C. (1993), “Magnesia spinel brick for cement rotary kiln”, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **72**, 49-54,.
- Guo, Z., Palco, S. ve Rigaud, M. (2005), “Reaction characteristics of magnesia-spinel refractories with cement clinker”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**, 327-335.

- Guo, Z. (2001), *Coatability of cement clinker on basic refractories*, Département De Génie Physique Et De &Nne Des Materiaux École Polytechnique De, Montréal.
- Gürcan, C. (2002), *Doğru akım elektrik ark fırınında ergimiş magnezya üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hamzaçebi, C. (1991), *Spinel refrakterlerde proses parametrelerinin özellikler üzerine etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Han, B., Li, Y., Guo, C., Li, N. ve Chen, F. (2007), “Sintering of MgO-based refractories with added WO₃”, *Ceramics International*, **33**, 1563-1567.
- Hasselmann, D.P.H. (1970), “Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49 (12), 1033-1037.
- Huang, J., Sun, S. ve Ko, Y. (1997), “Investigation of high alumina spinel:effect of LiF and CaCO₃ addition”, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**(12), 3237-3241.
- Iseki, T. (1998), *Refractories Handbook*, The Technical Association of Refractories, Tokyo, Japan.
- İça, M. (1991), *Refrakter malzemelerin tanımı ve çimento döner fırınlarında refrakterlerin kullanımı*, Çitosan Teknik Yayınlar, 21-24.
- Kalantar, M. ve Fantozzi, G. (2008), “Thermo-mechanical properties of ceramics: resistance to initiation and propagation of crack in high temperature”, *Materials Science and Engineering A*, 472, 273-280.
- Kazemi, A., Nemati, A. Z., Sani, F.M.A. ve Zahed, F. (2005), “Partially stabilization of zirconia and its effects on the magnesia-spinel refractory properties”, UNITECR 2005.
- King, R.J. (2004), “The spinels”, *Geology Today*, **20**, 194-196.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlmann, D.R. (1975), *Introduction to ceramics*, Wiley-Interscience Publication, New York, A.B.D..

- Kim, D., Uym, C., ve Lee, S. (2003), "The high temperature properties of basic bricks for cement kilns with Fe₂O₃ bearing magnesia clinker", UNITECR, 47-50.
- Klischat, J.K. ve Weibel, G. (1993), "Magnesia-spinel bricks with differentiated properties for the sintering and transition zones of rotary cement kilns further developments", Refrasymposium, Münih, 22-35.
- Komatsu, H., Arai, M. ve Ukawa S. (2001), "Development of magnesia-spinel brick with high resistivity against alkali salts in rotary cement kilns", *Journal of Technical Association of Refractories*, **21**, 166-171.
- Komatsu, H., Arai, M., Samejima, A., Ukawa, S., Watanabe, S. ve Azuma, T. (2002), "Application of alkali resistant magnesia-spinel brick to cement rotary kiln", *Journal of Technical Association of Refractories*, **22**, 203-207.
- Koneko, H. (2005), "Cement production process and expectations for rotary kiln refractories", *Journal of the technical association of refractories*, 25 [1], 12-15.
- Kostic, E., Boskovic, S. ve Kis, S. (1982), "Influence of fluorine ion on the spinel synthesis", *Journal of Materials Science Letters*, **1**(12), 507-510.
- Koyake, T., Iida, E., Hara, H. ve Moriyasu, H. (2003), "Magnesia-spinel brick for transition zone of cement rotary kiln fed with industrial waste", *Journal of Technical Association of Refractories*, **23**, 239-244, 2003.
- Kuennecke, M., Wieland K. Ve Faizullah M. (1986), "The correlation between burning zone linings and operation of cement rotary kilns - Part 2", *World Cement*, 247-253.
- Kundan Paswan, K. (2011), "Sintering study of mag-al spinel synthesized via combustion synthesis using glycine as fuel", Bachelor of technology in ceramic engineering, 6-12.
- Lampropoulou, P. ve Katagas, C.G. (2007), "Effects of zirconium silicate and chromite addition on the microstructure and bulk density of magnesia-magnesium aluminate spinel-based refractory materials", *Ceramics International*, 1247-1252.

- Lee, W.E., Jayaseelan, D.D. ve Zhang, S. (2008), "Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1517-1525.
- Lopes, B.A. (2002), Refractory raw materials from china- overview, 31 alafar.
- Lumpkin, G.R. (2001), "Crystal chemistry and durability of the spinel structure type in natural systems", *Progress in Nuclear Energy*, **38**, 447-454.
- Martinac, V., Labor, M., Anzulovic, M.M. ve Petric, N. (2007), "Activated sintering of magnesium oxide obtained from seawater", *Materials Technology*, **41**, 95-98.
- Masashi, A. ve Ukwa, S. (2003), "The development of chrome free bricks for burning zone of cement rotary kiln", UNITECR 2003, 43-47.
- Mishra, B. (2009), "Development of improved quality magnesia alumina spinel brick for cement rotary kilns", UNITECR 2009.
- Mishra, B. , Sahoo, N., Tiwari, N. ve Swain C.S. (2009), "Development of improved quality magnesia alumina spinel brick for cement rotary kilns", UNITECR 2009.
- Mohapatra, D. ve Sakar, D. (2007), "Preparation of MgO-MgAl₂O₄ composite for refractory application", *Journal of Materials Processing Technology*, **189**, 279-283
- Mohapatra, D. ve Sakar, D. (2007), "Effect of in situ spinel seeding on synthesis of MgO-rich MgAl₂O₄ composite", *J. Mater. Sci.*, **42**, 7286-7293.
- Mohapatra, D. (2006), "Processing of MgO-MgAl₂O₄ ceramics and study of its microstructure, strength and thermal shock resistance", National Institute of Technology, Rourkela
- Mora, A., Campos, G.D., Lavelle, C. ve Rodriguez, R.M. (2007), Evaluation of bayer process gibbsite reactivity in magnesium aluminate spinel formation, *Materials Science and Engineering A*, **454-455**, 139-143.
- Moore B., Frith, M. ve Evans, D. (1991) "Developments in basic refractories for cement kilns", *World Cement*, 5-12.
- Nakagawa, Z. (1998), *Refractories Handbook*, The Technical Association of Refractories, Tokyo, Japan.

- Nakayama, J., Abe, H. ve Bradt, R.C. (1981), "Crack stability in the work of fracture test: refractories application", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 671-675.
- Noda, T. Ve Hasegawa, S. (1940), "Effect of addition of salt vapour on the synthesis and crystal growth of spinel", *Journal of the Society for Chemical Industries*, **43**(3), 169-172.
- Ryshkewitch, F. ve Richerson, D. (1985), "Oxide ceramics", Academic Press.
- Oltulu, F. (1992), "Refrakter hammaddeleri", *Uluslar Arası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, **1**, 264-275.
- Othman, A.G.M., Nour, W.N.M., Wahsh, M.M.S. ve El-Didamony (2009), "H., MgO-CaZrO₃-β-Ca₂SiO₄ based composite refractories for application in firing zone of rotary cement kilns", *Interceram*, **58**, 287-292.
- Potgieter, J.H., Godoi, R.H.M., ve Van Grieken, R. (2004), "A case study of high temperature corrosion in rotary cement kilns", *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, **11**, 603-606.
- Racher, R.P., Mconnell, R.W. ve Buhr, A. (2009), "Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles", *Ceramic Materials*, **61** [4], 223-227.
- Radovanovic, S.T. (1997), "Reaction behaviour of spinel, zirconia and monocalcium zirconate under working conditions of cement kilns", *UNITECR 97*, **3**, 1613-1623.
- Rodriguez, E., Castillo, G.A. ve Guzman, A.M (2009), "Development of a chrome-free basic refractory based on electrofused magnesia-calcium zirconate technology using spinel addition for use in cement rotary kilns", *UNITECR'09*, 72.
- Sarkar, R. ve Bannerjee, G. (2000), "Effect of addition of TiO₂ on reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels", *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2133-2141.
- Sarkar, R., Das, S.K., Das, K. ve Banerjee, G. (1997), "Development of magnesium aluminate spinel by solid oxide reaction", *UNITECR 97*, 1053-1058.

- Sarkar, R., Das, S.K. ve Banerjee, G. (1999), "Effect of attritör milling on the densification of magnesium aluminate spinel", *Ceramics International*, **25**, 485-489.
- Sarkar, R. ve Banerjee, G. (1999) "Effect of Compositional Variation and Fineness on the Densification of MgO-Al₂O₃ Compacts", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 2893-2899.
- Sarkar, R., Das, S.K. ve Banerjee, G. (2000), "Calcination effect on magnesium hydroxide and aluminium hydroxide for the development of magnesium aluminate spinel", *Ceramics International*, **26**, 25-28.
- Sarkar, R., Das, K.S: ve Banerjee, G. (2002), "Effect of addition of Cr₂O₃ on the properties of reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels", *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1243-1250.
- Sarkar., R., Ghosh., A. ve Das,S.D. (2003), "Reaction sintered magnesia rich magnesium aluminate spinel effect of alumina reactivity", *Ceramics International*, **29**, 407-411.
- Sarkar, R., Das, S.K. ve Banerjee, G. (2003), "Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels", *Ceramics International*, **29**, 55-59.
- Saxena, J.P. ve Hubbard, L. (2003), *Refractory engineering and kiln maintenance in cement plants*, Taylor & Francis,
- Sengupta, P. ve Gupta, K., "Development of chrome free refractories for cement kiln", UNITECH 2009.
- Stamenkovic, I. (1985), "Hot pressing of LiF doped spinel powder", *La Ceramica*, **38**(4), 17-22.
- Sickafus, K., Wills, J.M: ve Grimes, N:W. (1999), "Structure of spinel", *J:Am. Ceram. Soc.*, **82**[12], 3279-3292.
- Shi, G., Zhang, W. ve Pei, C. (2009), "Influence of the composition on properties of MA spinel", UNITECR 2009,
- Skomorovskaya, L.A: (1993), "Magnesia spinel ceramics alloyed with rare earth oxides", *Glass Ceramics*, **3-4**, 165-168
- Shubin, V.I. (2001), "Design and service conditions of the refractory lining for rotary kilns", *Refractories and Industrial Ceramics*, **42** (3-4), 130-136,

- Suruga, T., Hatae, E., Yoshitomi, J., Asano, K. ve Yamato, T. (2002), "Effect of MgO aggregate on the thermal characteristics of magnesia-spinel bricks", *Journal of Technical Association of Refractories*, **22**,126-131.
- Suryanarayana C. ve Norton M. G. (1998), X-Ray Diffraction, Springer Science & Business Media.
- Szczerba, J., Pedzich, Z. ve Nikiel, M. (2005), "Effect of oxide additives on properties of magnesia-spinel refractories" Unitech 2005.
- Szczerba, J., Pedzich, Z., Nikiel, M. ve Kapuscinska, D. (2005), "Influence of raw materials morphology on properties of magnesia-spinel refractories", *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1683-1689.
- Tripathi, H.S., Singla S. ve Ghosh, A. (2009), "Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel effect of Dy₂O₃", *Ceramic International*, **35**, 2541-2544.
- Tripathi, H.S., Mukherjee, B., Das, S., Hladar, M.K., Das, S.K: ve Ghosh, A. (2003), "Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity", *Ceramics International*, **29**, 915-918.
- Tokunaga, K., Kozuka, H., Honda, T. ve Tanemura, F. (1991), "Further improvement in high temperature strength, coating adherence, and corrosion resistance of magnesia-spinel bricks for rotary cement kiln", UNITECR 91, 431-435.
- Tokunaga, K., Kusunose, H., Oyama, T. ve Takada T. (2002), "Effect of high sulfur fuel on filtration of sulfate salts into magnesia spinel bricks in cement rotary kiln", *Journal of Technical Association of Refractories*, **22**, 240-245.
- Tokunaga, K., Watanabe, Y. Ve Taniguchi, T. (2003), "Performance of new chrome-free basic brick in rotary cement kilns", *Journal of the technical association of refractories*, 23 [4], 260-265.
- Topaç, C. (1994), *Magnezya karbon refrakterlerde oksitlenme ve cüruf korozyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Üstünbaş, S., İnel, İ ve Albayrak, M. (1997), "Refrakterin parlayan yıldızı; spinel", 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 106-109.

- Yu, J. ve Hiragushi, K. (1996), "Sintering behaviour of spinel with added TiO₂", *Taikabutsu Overseas*, **16**(4), 61.
- Zhang, S., and Lee, W.E. (2000), "Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion", *Int. Mater. Rev.*, **45** (2), 41.
- Zhihui, Z. ve Nan., L (2005), "Effect of polymorphism of Al₂O₃ on the synthesis of magnesium aluminate spinel", *Ceramics International*, **31**, 583-589.
- Zhihui, Z., Nan, L. Ve Guozhi, R. (2007), "Effect of polymorphism of Al₂O₃ on sintering and grain growth of magnesia aluminate spinel", *Science of Sintering*, **39**, 9-15.
- Zhihui, Z. ve Nan., L. (2004), "Influence of mechanical activation of Al₂O₃ on synthesis of magnesium aluminate spinel", *Science of Sintering*, **36**, 73-79.