

ZrO₂-Y₂O₃ İLAVELİ MgO-MgAl₂O₄ KOMPOZİT REFRAKTERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN VE MİKROYAPISAL KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuba AKSOY, Cemal AKSEL

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi, İki Eylül Kampüsü, 26555 Eskişehir/Türkiye

ÖZET

MgO'e spinel partikülleri ilavesi, refrakterlerin ısıl şok direncini ve dolayısıyla kullanım ömrünü arttırmaktadır. Buna rağmen, MgO-spinel refrakterlerin mekanik özellikleri oldukça düşüktür. Bu nedenle bu çalışmada MgO-spinel kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirebilmek için, değişik oranlarda spinel ve ZrO₂-Y₂O₃ ilavesinin etkileri incelenmiştir. Mekanik özellikler ile mikroyapısal değişimler arasındaki ilişkiler detaylı olarak araştırılmıştır. MgO-spinel kompozitlere ZrO₂-Y₂O₃ partiküllerinin ilavesiyle mekanik özellikler önemli ölçüde yükselmiştir. MgO-Spinel-(ZrO₂-Y₂O₃) kompozit refrakter malzemelerin mekanik özelliklerini arttıran önemli parametreler: i) yapıda oluşan mikroçatlakların katkı tanelerinin üzerine geldiğinde birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak dallanması, sapması veya gözeneğe ulaştığında durması, ii) kırılma tipinin artan katkı miktarıyla tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya doğru dönüşme eğilimi göstermesi, iii) kristal tane boyutunun MgO'e göre artan katkı miktarıyla önemli ölçüde azalması, iv) yoğunluk değerlerinin ve kritik çatlak boyutunun da artan katkı miktarıyla yükselmesi olarak belirlenmiştir. ZrO₂-Y₂O₃ ilaveli malzemelerin ısıl şok direncinde önemli miktarda artış olduğu ve dolayısıyla bu malzemelerin yüksek sıcaklık uygulamalarında daha uzun kullanım ömrüne sahip olacağı ısıl şok parametresi R_{st} ile tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: MgO, MgAl₂O₄, ZrO₂, Y₂O₃, Kompozit, Refrakterler, Karakterizasyon, Mekanik Özellikler, Isıl Davranışlar.

EXAMINATION OF MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF MgO-MgAl₂O₄ COMPOSITE REFRACTORIES WITH THE ADDITION OF ZrO₂-Y₂O₃

ABSTRACT

The incorporation of spinel particles into MgO improves thermal shock resistance and thereby service life of refractories. However, mechanical properties of MgO-spinel refractories are quite low. Therefore, the effect of spinel and ZrO₂-Y₂O₃ additions at different ratios has been examined to improve mechanical properties of MgO-spinel composites in this work. The relationships between mechanical properties and microstructural variables have been investigated in detail. The inclusion of ZrO₂-Y₂O₃ particles into MgO-spinel composites increased the mechanical properties significantly. The important parameters improving the mechanical properties of MgO-Spinel-(ZrO₂-Y₂O₃) composite refractory materials have been determined as follows: i) as the microcracks formed in the structure come across either with the additives or pores; crack branching and deviation of interlinking microcrack network or crack arresting occur, ii) the trend of fracture type has been converted from transgranular to intergranular fracture with increasing amount of additives, iii) as the additive content increases, grain size of MgO decreases significantly, as compared to pure MgO material, iv) the density values and critical crack length increase with increasing amount of additives. Thermal shock parameter R_{st} has determined that the materials incorporated ZrO₂-Y₂O₃ show a marked increase in thermal shock resistance and thus they will show a long-life performance in service for high temperature applications.

Keywords: MgO, MgAl₂O₄, ZrO₂, Y₂O₃, Composite, Refractories, Characterisation, Mechanical Properties, Thermal Behaviour.

1. GİRİŞ

MgO yüksek ergime noktası nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdilerinden biri durumundadır. MgO-krom refrakterler ile MgO ve dolomit kökenli refrakter malzemeler uygulama alanları açısından bir çok konuda yeterlilik göstermesine rağmen, ısı şoklarına karşı dirençleri düşüktür [1,2]. Bu eksikliğin; MgO matrisine MgAl₂O₄ spinel partikülleri ilave edilerek, MgO-spinel refrakter malzeme üretimiyle kapatıldığı bulunmuştur [1,2]. MgO-krom refrakter malzemelerde, Cr₂O₃'den üretilen toksin Cr⁺⁶ iyonlarının deride alerji, ülser ve kanserojen etkisinden dolayı endişe yaratması, krom içermeyen alternatif MgO-spinel refrakter malzemelerin kullanılması ihtiyacını da gündeme getirmiştir [3]. MgO-spinel refrakterlerin diğer MgO ve dolomit kökenli refrakter malzemeler arasında yaygın olarak kullanılmasındaki en önemli etken, ısı şoklarına ve alkali saldırılarına karşı daha üstün direnç göstermeleridir [4]. MgO-spinel malzemeler, MgO-krom gibi diğer temel tuğlalardan ~1.5-2 kat daha uzun kullanım süresine sahiptirler [5].

Spinel ilavesi ile MgO'nun ısı şok direncinin artmasının sebebi MgO (~13.5 MK⁻¹) ile spinelin (~7.6 MK⁻¹) ısı genleşme katsayıları arasındaki büyük farktır [6]. Bu önemli fark, 1600 °C'nin üzerindeki sinterleme sıcaklığındaki soğutma sırasında, spinel taneleri çevresinde büyük "hoop" çekme gerilmelerinin oluşumunun sonucunda aşırı mikroçatlakların meydana gelmesine yol açarak, mukavemet ile elastik modülünün azalmasına neden olmaktadır [6,7]. Buna rağmen; spinel miktarı arttıkça, kritik çatlak uzunluğu ile numunenin tamamının kırılması için gerekli iş enerjisi (γ_{WOF}) miktarı artmaktadır [8,9]. Oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak tane sınırları etrafında ilerlemesi gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanın artmasına yol açmakta olup, daha kararlı çatlak ilerlemesi görülmüştür [10]. MgO-spinel kompozitlerde ısı şoklarının neden olduğu çatlakların ilerlemesi çok küçük seviyede kaldığından dolayı, ısı şok sonrası elde edilen mukavemet ve elastik modülü değerlerinde, MgO gibi ani bir düşüş değil, daha kararlı ve daha yavaş bir azalma gözlenmiştir [11,12]. Spinel taneleri etrafında oluşan bu mikroçatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilimin hafiflemesine yardımcı olurlar ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederler [13].

MgO-spinel refrakterin kullanılmasının temel avantajları: i) magnezya-spinel tuğlaların düşük ısı genleşme katsayıları, ii) termo-mekanik gerilmelere karşı yüksek direnç, iii) yakıt ve kül tortularına karşı kimyasal direnç, iv) korozyona ve fırın atmosferindeki değişimlere karşı yüksek direnç, v) ikincil oksit içeriğinin düşük olması nedeniyle, serviste sıcak yüzeyin yapısındaki değişimlerin minimum olması, vi) kromun uzaklaştırılmasıyla serviste tuğlanın kullanım esnasında alkali ataklarına daha az maruz kalması, vii) atık malzemeden ayrışabilecek toksin Cr⁺⁶ iyonlarının bulunmaması, ve viii) çimentoda metal katyonlarının neden olduğu renk bozulmasının engellenmesi olarak ifade edilmektedir [14,15].

MgO-spinel refrakter malzemeler saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında, ısı şoklarına karşı daha yüksek dayanım göstermektedir. Buna rağmen, MgO-spinel refrakter malzemeler genel olarak düşük mekanik özelliklere sahiptir. Bu çalışmada, MgO-spinel refrakter malzemelerin ilave bileşenlerle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, kırılmaya karşı direncinin artırılması, yüksek sıcaklıkta kullanılan bu malzemelerin ısı şok parametre değerlerini iyileştirerek ısı şoklarına karşı daha yüksek dayanımın elde edilmesi ve dolayısıyla servis ömrünün artırılması amaçlanmıştır. MgO-spinel'e farklı oranlarda ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesiyle optimum kimyasal kompozisyonlar tespit edilerek, elde edilen yeni refrakter ürünlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmeyi sağlayan mekanizmalar ile mikroyapısal değişimler arasındaki ilişkiler ve bunları etkileyen parametreler detaylı olarak incelenmiştir ve R_{st} ısı şok parametresi verileri analiz edilerek, yüksek termo-mekanik özelliklerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

2. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

MgO (M) içerisine ağırlıkça %5 ve %30 MgAl₂O₄ spinel (S) ilave edilerek elde edilen kompozisyonlara %5, %10, %20 ve %30 oranlarında ZrO₂+%3molY₂O₃ katkı malzemeleri ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. İnce, orta ve iri boyutlu MgO (0-1 mm) ve spinel (0-1 mm) ile ZrO₂ (Z: ~2.5 µm) ve Y₂O₃ (Y: ~4 µm) kullanılarak hazırlanan harmanlar, ~100 MPa basınç uygulanarak ~8x8x60 mm boyutlarında numuneler halinde şekillendirilmiştir ve fırında (Nabertherm HT16/18) 1600 °C'de 2 saat süre ile sinterlendikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterlemede 5 °C/dk'lık ısıtma ve soğutma hızları kullanılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinde bulunan mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerin daha hassas olarak belirlenmesi amacıyla, numunelerin her bir yüzeyi önce 800'lük ve daha sonra 1200'lük zımpara kâğıdı ile ~2 dk süreyle parlatıldıktan sonra etüvde ~110 °C'de kurularak mekanik testler gerçekleştirilmiştir.

Standart testler dahilinde mukavemet $\{\sigma=(3/2)(PL)/(WD^2)$ [16]} ve elastik modülü $\{E=L^3m/(4WD^3)$ [17]} değerleri, Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN'luk yük hücresi kullanılarak yapılan mekanik testler en az 5-6 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınmıştır. Numunelerin kırılma tokluğu $\{K_{1C}=(3/2)(PLc^{1/2}Y)/(WD^2)$ [18]} ve γ_S kırılma yüzey enerjisi $\{K_{1C}=(2E\gamma_S)^{1/2}$ [19]} değerleri malzeme üzerine 700 µm kalınlıktaki elmas disk ile malzeme kalınlığının ~%25'i derinliğinde çentik açılarak (Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile) hesaplanmıştır. Çentik derinliği Olympus BX60M marka optik mikroskopla ölçülmüştür. Kritik hata boyutu değeri Griffith eşitliği $\{\sigma=K_{1C}/(Yc^{1/2})\}$ kullanılarak hesaplanmıştır [19]. İş Enerjisi $[\gamma_{WOF}=U/[2W(D-c)]\}$ malzemenin tamamının kırılması esnasında çatlakın ilerleyerek malzemede iki ayrı yüzey oluşana kadar gerekli olan enerji miktarıdır ve gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alan (U) belirlenerek hesaplanmıştır [20].

SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) çalışmaları Zeiss Evo 50 cihazı ile gerçekleştirilmiş, malzemelerin mikroyapıları (geri yansıyan elektron görüntüleriyle) ve kırılma yüzeyleri incelenmiştir. Parlatılmış ve 1450 °C'de 10 dk ısıl dağlama yapılmış numune yüzeylerinden çekilen fotoğraflarla, lineer kesişme yöntemi kullanılarak ortalama MgO tane boyutu standart eşitlik ($D=1.57L$, D: ortalama tane boyutu, L: ortalama intercept uzunluğu) kullanılarak hesaplanmıştır [21].

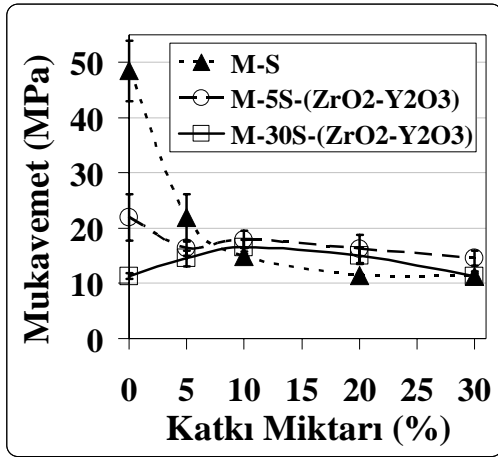
Şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkını ifade eden $R_{st}=[\gamma_S/(\alpha^2.E)]^{1/2}$ parametresi, ısıl şok şiddetinin artmasıyla bir refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır [22]. Bu çalışmada, refrakter malzemelerin mekanik özellikleri ile yüksek sıcaklık performansını belirleyen R_{st} ısıl şok parametresi değerleri tespit edilerek, elde edilen verilerin mikroyapısal değişimlerle arasındaki ilişki detaylı olarak analiz edilerek, bunları etkileyen parametreler incelenmiştir.

3. SONUÇLAR VE İRDELEME

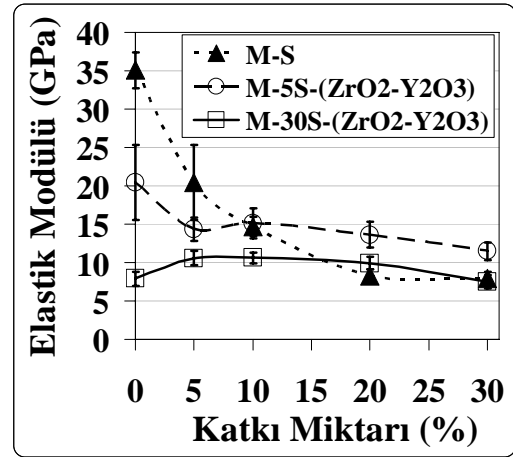
MgO'e ilave edilen spinel miktarının artmasıyla, MgO-spinel (M-S) malzemelerin mukavemet (σ) ve elastik modülü (E) değerleri genel olarak azalmaktadır (Şekil 1, 2). M-S'e değişik oranlarda ZrO₂+Y₂O₃ (Z+Y) ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin σ değerleri birbirine yakın olup, $\geq\%10$ katkı ilavesinde, M-S malzemelere göre göreceli olarak daha yüksek σ değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 1). %5-10 arası katkı içeren M-S-(Z+Y) refrakter malzemelerin elastik modülü (E) değerleri, M-S malzemelere göre düşüktür. Buna rağmen; $\geq\%10$ katkı içeren bu refrakterlerin E değerleri, M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında, artan katkı miktarlarıyla genelde daha yüksektir (Şekil 2).

Artan spinel ilavesiyle M-S refrakter malzemelerin kırılma tokluğu (K_{1C}) ile kırılma yüzey enerjisi (γ_S) değerleri de σ ve E değerleri ile benzer eğilim göstererek azalmasına rağmen, iş enerjisi (γ_{WOF}) değerlerinde önemli ölçüde artış gözlenmiştir (Şekil 3-5). M-S-(Z+Y) refrakterlerin K_{1C} değerleri

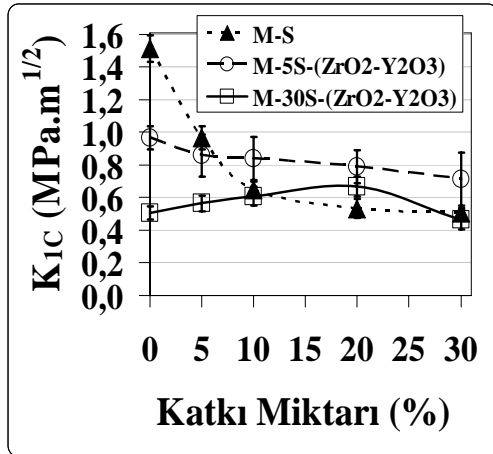
≥ 10 katkı ilaveleri yapıldığında, M-S malzemelerden genel olarak daha yüksektir (Şekil 3). Örneğin; M-%5S-%30(Z+Y) kompozisyonunun K_{1C} değeri, M-%30S'e göre ~ 1.5 kat artmıştır. M-5S-(Z+Y) kompozisyonları ≥ 5 katkı ilavesinde, M-S'den daha yüksek γ_s değerlerine sahip olup, M-%5S-%30(Z+Y) malzemesinin γ_s değeri M-%30S'e göre ~ 45 artmıştır (Şekil 4). M-S-(Z+Y) malzemelerin γ_{WOF} değerleri ≥ 10 katkı ilavesinde, M-S'den daha düşük olmasına rağmen, %5 katkı ilavesinde daha yüksek γ_{WOF} değerleri elde edilmiştir (Şekil 5).



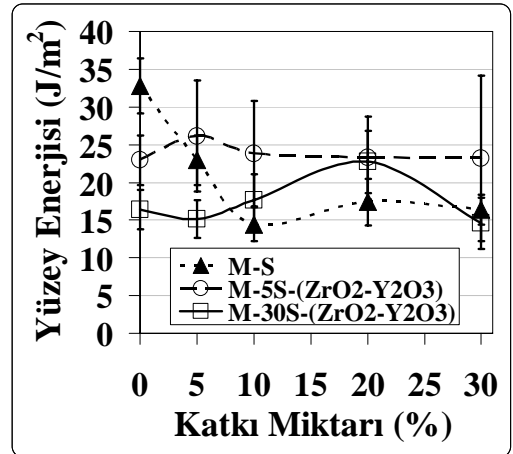
Şekil 1. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesiyle değişen σ değerleri.



Şekil 2. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesiyle değişen E değerleri.



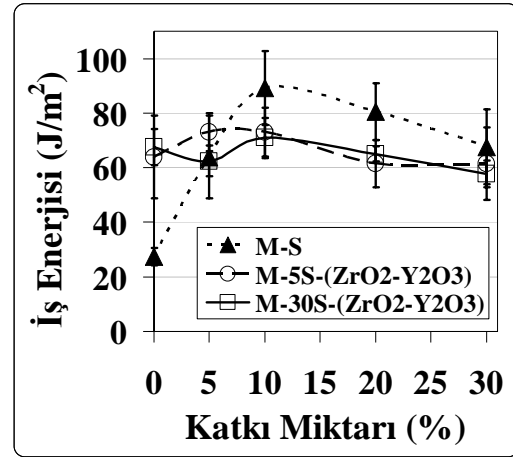
Şekil 3. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesiyle değişen K_{1C} değerleri.



Şekil 4. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesiyle değişen γ_s değerleri.

MgO'ye yapılan katkı miktarının artmasıyla genelde kompozit malzemelerin i) yoğunluk ile ii) kritik hata boyutu değerleri saf MgO'ye göre büyük ölçüde artmış olup, iii) mevcut katkı malzemeleri MgO tane sınırlarına itici bir kuvvet uygulayarak tanelerin indirgenmesine yol açarak, ortalama MgO tane boyutu değerlerinde önemli derecede azalma gözlenmiştir (Çizelge 1).

Katkı ilavesiyle mekanik özelliklerde değişim ve iyileşme sağlayan mekanizmalar ile mikroyapısal değişiklikler arasındaki ilişki incelenmiştir. MgO'ye %5 ve %30 spinel ilavesi ile üretilen malzemelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6, 7'de verilmiştir. Mikroyapıda gözlenen spinel taneleri (açık gri), MgO tanelerinin (koyu gri)

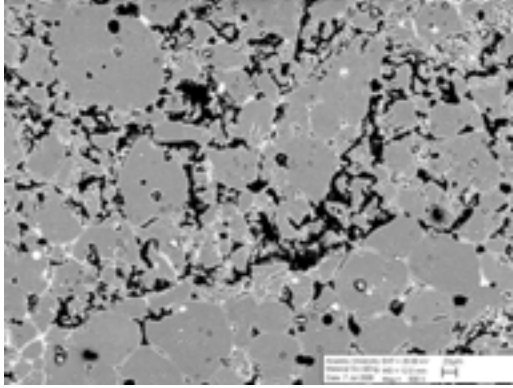


Şekil 5. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesiyle değişen γ_{WOF} değerleri.

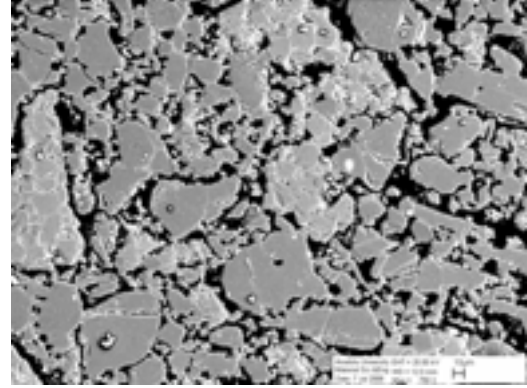
Çizelge 1. MgO, M-S ve M-S-(ZrO₂+%3molY₂O₃) malzemelerinin yoğunluk, kritik hata boyutu ve ortalama MgO tane boyutu değerleri

Kompozisyon Composition	Yoğunluk Density (g/cm ³)	Kritik Hata Boyutu Critical Defect Size (µm)	Tane Boyutu Grain Size (µm)
MgO	2,79±0,1	178,6	67,2
MgO-%5Spinel	2,75±0,1	578,2	39,8
MgO-%30Spinel	2,78±0,1	1094,7	34,2
MgO-%5Spinel+%5(ZrO ₂ +Y ₂ O ₃)	2,90±0,1	890,1	34,4
MgO-%30Spinel+%5(ZrO ₂ +Y ₂ O ₃)	2,99±0,1	736,9	33,2

hem içinde hem de tane sınırlarında yer almaktadır. MgO ile spinelin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle spinel katkılı kompozit malzemelerin sinterleme sonrası soğutulmaları sırasında büyük çekme gerilmeleri ve buna bağlı olarak da yapı içinde mikroçatlaklar oluşmaktadır. Bu mikroçatlaklar, MgO kristal tanelerinin hem içinde hem de tane sınırlarında oluşmaktadır (Şekil 6, 7). Mikroçatlaklar malzemenin kırılması sırasında birbirleriyle bağlanmakta veya çatlak spinel tanelerine veya gözeneğe ulaşınca yön değiştirmektedir, ancak büyük MgO tanelerinin üzerinde oluşan mikroçatlakların MgO tanelerini hiçbir engelle karşılaşmadan kırdığı gözlenmektedir (Şekil 6, 7). Çekme gerilmelerine bağlı olarak oluşan mikroçatlaklar, MgO tanelerinin içinden veya tane sınırları arasından, yarıçapsal doğrultuda ilerleme eğilimi göstermektedirler. Bu durum spinel miktarı arttıkça, tane sınırları arasındaki mesafenin azalacağını ve dolayısıyla spinel tanelerinin birbirine yakınlığı arttıkça gerilme değerinde yükselme olacağını, böylece çatlak ilerlemesinin ve uzunluğunun artmasıyla σ , E ve γ_s değerlerinde azalmaya neden olduğunu açıklamaktadır.

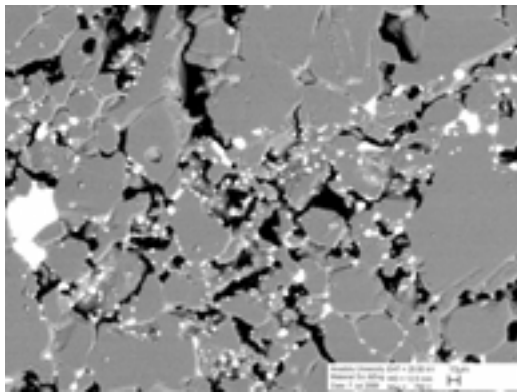


Şekil 6. MgO'e %5spinel ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.

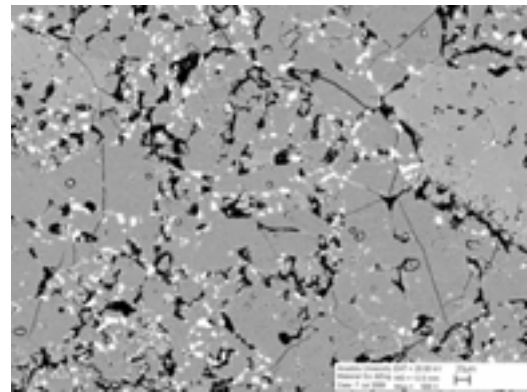


Şekil 7. MgO'e %30spinel ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.

M-%5S ile M-%30S'e %5(ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlarda; ZrO₂ ve Y₂O₃ katkı malzemeleri (küçük beyaz tanecikler) birlikte aynı bölgelerde bulunmakta olup, yapı içinde baskın olarak küçük MgO tanelerinin arasında ve içinde homojen dağılım göstermektedirler (Şekil 8, 9). Katkı malzemelerinin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark ($\alpha_{\text{Zirkon}} \sim 5,6 \text{ MK}^{-1}$, 20-1500 °C'de [23]) nedeniyle meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda, hem MgO tane sınırlarında ve hem de önemli ölçüde tane yüzeylerinde mikroçatlaklar oluşmaktadır. Bu mikroçatlaklar, spinel tanelerinden daha etkili bir biçimde ZrO₂-Y₂O₃ taneleri arasında bir köprü görevi oluşumunu sağlayacak şekilde birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak sapma göstermektedirler veya gözeneğe ulaştığında durmaktadırlar (Şekil 8, 9). Yapıda oluşan bu mikroçatlakların gerilme enerjisi, çatlak sapması ve dallanması sonucunda azalarak, mekanik özelliklerde önemli miktarda iyileşmeye yol açmıştır (Şekil 1-5). Bu da çatlaklardan enerji absorplanması vasıtasıyla muhtemelen oluşabilecek hacimsel artıştan dolayı çatlakların sapması, durması veya ilerlemesinin azalmasıyla ilgili olup, MgO ve M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında, M-S-(Z+Y) refrakter malzemelerin σ , E, K_{1C} ve γ_s değerlerindeki önemli ölçüdeki artışın temel nedenini oluşturmaktadır. Ayrıca; MgO'e yapılan katkı ilaveleriyle ortalama MgO tane boyutu değerlerinin azalması ve yoğunluk ile kritik hata/çatlak boyutu değerlerinin artması (Çizelge 1), M-S-(Z+Y) refrakter malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileşmesinde etkin yardımcı parametreler olarak tespit edilmiştir, ve mekanik özelliklerdeki artışla bütünleşmektedir.

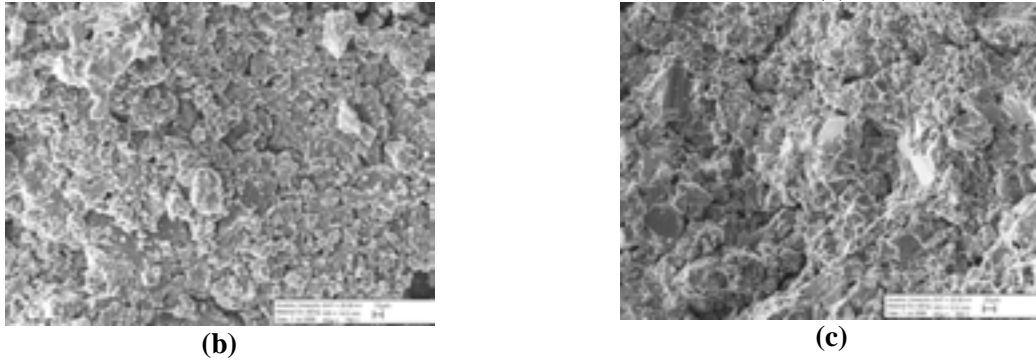


Şekil 8. MgO-%5spinele %5(ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.



Şekil 9. MgO-%30spinele %5(ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.

MgO'ye S ve Z+Y ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 10'da verilmiştir. MgO'in kırılma yüzeylerinde büyük ölçüde tane sınırları içinde kırılma gözlenmiştir (Şekil 10a). MgO'ye %30 spinel ilavesi yapılan malzemede, baskın olarak taneler-arası ve çok az miktarda tane-içi kırılma gözlenmiştir ve kırılma tipi spinel ilavesiyle tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 10 a-b).

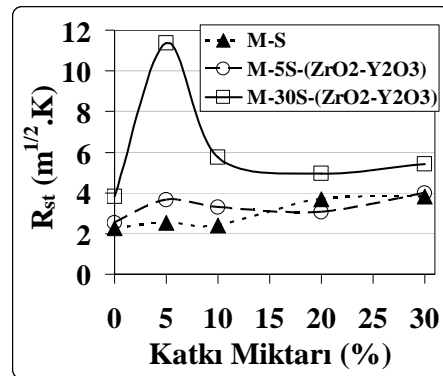


Şekil 10. a) MgO, b) MgO-%30spinel, ve c) MgO-%30spinele %5(ZrO₂+%3molY₂O₃) ilavesi ile üretilen refrakter malzemelerin kırık yüzey görüntüleri.

M-%30S-%5(Z+Y) malzemede orta-iri boyutlu MgO taneleri az miktarda tane-içi kırılmaya uğrarken, daha homojen dağılıma sahip ince boyutlu bileşenlerin bulunduğu bölgelerde çoğunlukla taneler-arası kırılma meydana gelmektedir (Şekil 10c). Genel olarak; M-S-(Z+Y) malzemelerde tane-içi kırılma tipinin M-S malzemelere göre baskın olması, yüksek K_{IC} ve γ_S değerleriyle bütünleşmektedir. Ayrıca; MgO'ye ilave edilen S ve Z+Y miktarının artmasıyla kırılma tipinde gözlenen bu değişim, oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak küçülen MgO tane sınırları etrafında ilerlemesi için daha fazla iş enerjisi gerektirmektedir. Bu da, M-S ile M-S-(Z+Y) malzemelerin gerilim-deformasyon eğrileri altında kalan alanların artmasına ve dolayısıyla MgO'ye göre çok daha yüksek γ_{WOF} değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır (Şekil 5).

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır; ve ısıl şok şiddetinin artmasıyla, refrakter malzemelerin çatlak kararlılığını tespit etmekte kullanılmaktadır. M-S-(Z+Y) kompozit malzemelerinin R_{st} ısıl şok parametresi değerleri genel olarak

M-S malzemelerden daha yüksektir. Maksimum R_{st} parametresi değerine M-%30S-%5(Z+Y) malzemesinde ulaşılmış olup, ısıl şok direncinin M-%5S malzemesine göre ~4,5 kat daha yüksek olabileceği R_{st} ile tespit edilmiştir (Şekil 11). Yapıda Z-Y'in bulunması çatlak ilerleme zorluğunu arttırmakta ve malzemelerin kullanım ömrünü uzatmaktadır. R_{st} parametresi ısıl şok direnci tespit etmekte kullanılan güvenilir bir gösterge olup; yüksek R_{st} parametresi değerleri, yüksek ısıl şok direnci ile bütünleşmektedir. Z-Y içeren malzemelerin kırılmaya karşı dirençleri yüksektir ve yüksek sıcaklık uygulamalarında daha uzun kullanım ömrüne sahip olacağı ısıl şok parametresi R_{st} ile belirlenmiştir.



Şekil 11. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve ZrO₂+%3molY₂O₃ ilavesiyle değişen R_{st} değerleri.

4. GENEL SONUÇLAR

Genel olarak; M-S-(Z+Y) malzemelerin mekanik özelliklerinde, M-S malzemelere göre önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Katkı malzemelerinin ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda MgO kristal tanelerinde oluşan mikroçatlaklar, spinel tanelerinden daha etkili bir biçimde ZrO₂-Y₂O₃ taneleri arasında bir köprü görevi oluşumunu sağlayacak şekilde birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak sapma göstermektedirler veya gözeneğe ulaştığında durmaktadırlar. Yapıda oluşan bu mikroçatlakların gerilme enerjisi, çatlak sapması ve dallanması sonucunda azalarak; M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında, M-S-(Z+Y) refrakter malzemelerin σ , E, K_{1C} ve γ_S değerlerindeki önemli miktardaki iyileşmenin temel nedenini oluşturmaktadır. Artan katkı miktarıyla birlikte oluşan kırılma tipi: tane-içi kırılmadan, baskın olarak taneler-arası kırılmaya dönüşmeye başlamaktadır. Bu da yüksek K_{1C} ve γ_S değerleriyle bütünleşmektedir. MgO'ye ilave edilen S ve Z+Y miktarının artmasıyla kırılma tipinde gözlenen bu değişim, oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak küçülen MgO tane sınırları etrafında ilerlemesi için daha fazla iş enerjisi gerektirmekte olup, MgO'ye göre çok daha yüksek γ_{WOF} değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır. MgO'ye yapılan katkı ilaveleriyle ortalama MgO tane boyutu değerlerinin azalması, ve yoğunluk ile kritik çatlak boyutu değerlerinin artması, M-S-(Z+Y) refrakter malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileşmesinde etkin yardımcı parametreler olarak tespit edilmiştir, ve mekanik özelliklerdeki artışla bütünleşmektedir.

M-S-(Z+Y) kompozit refrakter malzemelerin R_{st} ısıl şok parametresi değerleri genel olarak M-S malzemelerinkinden daha yüksek olup, kırılmaya karşı daha fazla direnç göstermektedirler. Maksimum R_{st} değerine M-%30S-%5(Z+Y) malzemesinde ulaşılmış olup, ısıl şok direncinin M-%5S malzemesine göre ~4,5 kat daha yüksek olabileceği ve dolayısıyla yüksek sıcaklık uygulamalarında daha uzun kullanım ömrüne sahip olacağı R_{st} ile tespit edilmiştir.

5. TEŞEKKÜR

Yapılan bu çalışma 106M394 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiş olup kurum yetkilileri ile Konya Selçuklu Krom Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş. yetkililerinin sağladığı hammaddeler ve yardımları nedeniyle A. Özkaymak, R. Özbaşı, Ö. Bezirci ve diğer kurum çalışanlarına ve ayrıca R. Ceylantekin, B. Şahin ve P. Uğur'a yardımlarından dolayı teşekkür ederiz.

6. KAYNAKLAR

1. Cooper, S.C. and Hodson, P.T.A., *Magnesia-Magnesium Aluminate Spinel as a Refractory*, Trans. J. Br. Ceram. Soc., Volume 81, Pages 121-128, 1982.
2. Dal Maschio, R., Fabbri, B. and Fiori, C., *Industrial Applications of Refractories Containing Magnesium Aluminate Spinel*, Industrial Ceramics, Volume 8, Issue 3, Pages 121-126, 1988.
3. Bray, D.J., *Toxicity of Chromium Compounds Formed in Refractories*, Bull. Amer. Ceram. Soc., Volume 64, Issue 7, Pages 1012-1016, 1985.
4. Eusner, G.R. and Hubble, D.H., *Technology of Spinel Bonded Periclase Brick*, J. Am. Ceram. Soc., Volume 43, Issue 6, Pages 292-296, 1960.
5. Bartha, P., *Magnesia Spinel Bricks - Properties, Production and Use*, Proc. Int. Symp. Refractories, Refractory Raw Materials and High Performance Refractory Products, eds. X. Zhong et al., Pergamon, Hangzhou, Pages 661-674, 1989.
6. Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L., and Warren, P.D., *Mechanical Properties of Magnesia-Spinel Composites*, J. Eur. Ceram. Soc., Volume 22, Issue 5, Pages 745-754, 2002.
7. Aksel, C., Davidge, R.W., Warren, P.D. and Riley, F.L. *Mechanical Properties of Model Magnesia-Spinel Composite Materials*, Euro Ceramics V, Part 3, Key Engineering Materials, Volume 132-136, Pages 1774-1777, Versailles, France, 1997.

8. Aksel, C., *Magnezyum Oksit ve Farklı Kimyasal Kompozisyonlardaki Magnezyum Aluminat Spinel Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*, Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji, Türk Seramik Derneği, Volume 15, Sayfa 21-25, 2001.
9. Ceylantekin, R. ve Aksel, C., *Zirkon İlavesiyle Model MgO-Spinel Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi ve Mikroyapısal Karakterizasyonu*, Proceedings of the VI. Ceramic Congress with International Participation, Volume 23, Sayfa 199-204, Sakarya, Turkey, 2006.
10. Aksel, C. and Warren, P.D., *Work of Fracture and Fracture Surface Energy of Magnesia-Spinel Composites*, Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 10, Pages 1433-1440, 2003.
11. Aksel, C., Rand, B., Riley, F.L. and Warren, P.D., *Thermal Shock Behaviour of Magnesia-Spinel Composites*, J. Eur. Ceram. Soc., Volume 24, Issue 9, Pages 2839-2845, 2004.
12. Aksel, C., *MgO-Spinel Kompozitlerde Tane Boyutu Değişiminin Isıl Şok Davranışlarına Etkisi*, 11th International Metallurgy & Materials Congress and Trade Fair, Sayfa 819-826, İstanbul, Turkey, 2002.
13. Rigby, G.R., *The Effect of Expansion Mismatch on the Mechanical Properties of Ceramic Materials*, Trans. Indian Cer. Soc., Volume 31, Issue 1, Pages 18-30, 1972.
14. Evans, R.M., *Magnesia-Alumina Spinel Raw Materials Production and Preparation*, Am. Ceram. Soc. Bull., Volume 72, Issue 4, Pages 59-63, 1993.
15. Gonsalves, G.E., Duarte, A.K. and Brant, P.O.R.C., *Magnesia-Spinel Brick for Cement Rotary Kilns*, Am. Ceram. Soc. Bull., Volume 72, Issue 2, Pages 49-54, 1993.
16. ASTM C1161-90, *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*, Annual Book of ASTM Standards, Volume 15.01, Pages 327-333, 1991.
17. ASTM D790M-86, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Annual Book of ASTM Standards, Volume 08.01, Pages 290-298, 1988.
18. Larson, D.R., Coppola J.A. and Hasselman, D.P.H. *Fracture Toughness and Spalling Behaviour of High-Al₂O₃ Refractories*, J. Am. Ceram. Soc., Volume 57, Issue 10, Pages 417-421, 1974.
19. Griffith, A.A., *The Theory of Rupture*, Proceedings of the First International Congress for Applied Mechanics, Pages 55-63, 1924.
20. Davidge, R.W. and Tappin, G., *The Effective Surface Energy of Brittle Materials*, Journal of Materials Science, Volume 3, Pages 165-173, 1967.
21. Mendelson, M.I., *Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., Volume 52, Pages 443-446, 1969.
22. Hasselman, D.P.H., *Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics: A Compendium*, Am. Ceram. Soc. Bull., Volume 49, Issue 12, Pages 1033-1037, 1970.
23. Shackelford, J.F., Alexander, W. and Park, J.S., Eds., *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1994.

