

MgO-MgAl₂O₄-SnO₂ KOMPOZİT REFRAKTERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ VE ISIL PERFORMANSI

Pınar UĞUR, Cemal AKSEL

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

ÖZET

MgO esaslı refrakterlere spinel ilavesi ısı şok direnci arttırmasına rağmen, MgO-spinel (M-S) refrakterlerin mekanik özellikleri oldukça düşüktür. M-S'e değişik oranlarda SnO₂ ilavesiyle mekanik özelliklerde önemli ölçüde iyileşme gözlenmiştir. M-S-SnO₂ içerikli malzemelerin optimum kimyasal kompozisyonu belirlenerek, mekanik özelliklerindeki iyileşmeyi sağlayan parametreler ile mikroyapısal değişimler arasındaki ilişkiler detaylı olarak incelenmiştir. M-S-SnO₂ refrakterlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmesindeki temel parametreler: a) yapıda oluşan mikroçatlakların SnO₂ içerikli tanecikler (Mg₂SnO₄) üzerine geldiğinde, spinel tanelerinden daha etkili bir biçimde, birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak dallanması, sapması veya SnO₂ içerikli tanecikler ile gözeneklere ulaştığında durması, b) kırılma tipinde: spinel ilavesiyle taneler-arası kırılmaya ve SnO₂ ilavesiyle tane-içi kırılmaya doğru eğilim oluşturan dönüşümler, ayrıca katkı ilavesiyle c) kritik hata boyutu, d) iş enerjisi ile e) yoğunluk değerlerinin artması ve f) MgO tane boyutu değerlerinin azalması olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, çatlakın başlama ve ilerleme direncini gösteren ısı stres/şok parametreleri olan R ve R''' ile şiddetli ısı gerilim şartları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli olan maksimum sıcaklık farkındaki iyileşmeyi belirleyen R_{st} parametreleri, malzemelerin ısı şok davranışlarını tespit etmek amacıyla hesaplanmıştır. M-S-SnO₂ refrakterlerin ısı stress/şok verileri M-S malzemelerden önemli derecede yüksektir. Bu da endüstriyel kullanımda yüksek sıcaklıklarda M-S-SnO₂ refrakterlerde oluşabilecek düşük mukavemet kaybıyla, yüksek ısı şok hasar direnciyle ve daha uzun servis ömrüyle bütünleşmektedir.

Anahtar Kelimeler: MgO, Spinel, SnO₂, Kompozit, Refrakter, Mekanik Özellikler, Isıl Stres/Şok Parametreleri.

MECHANICAL PROPERTIES AND THERMAL PERFORMANCE OF MgO-MgAl₂O₄-SnO₂ COMPOSITE REFRACTORIES

ABSTRACT

Although the addition of spinel into MgO based refractories improves thermal shock resistance, mechanical properties of MgO-spinel (M-S) refractories are quite low. The incorporation of SnO₂ at different ratios into M-S increases mechanical properties significantly. With the determination of optimum chemical composition of M-S-SnO₂ based materials, the relationships between the parameters improving mechanical properties and microstructural variables have been examined in detail. The basic parameters improving the mechanical properties of M-S-SnO₂ refractories have been identified as follows: a) when the microcracks formed in the structure come across either with the SnO₂ based particles (Mg₂SnO₄) or pores; crack branching and deviation of interlinking microcrack network or crack arresting occur more effectively than that of spinel particles, b) the trend of fracture type has been converted to intergranular fracture with the incorporation of spinel and transgranular fracture with the addition of SnO₂; additionally with the incorporation of additives, c) critical defect size, d) work of fracture and e) density values increase, and f) grain size of MgO decreases. Furthermore, the thermal stress/shock parameters R and R''' showing resistance to crack initiation and

propagation, and R_{st} parameter illustrating the maximum allowable temperature difference required to propagate long cracks under severe thermal stress conditions have been calculated to determine thermal behaviour of materials. The values of thermal stress/shock parameters of M-S-SnO₂ refractories are markedly higher than that of M-S materials. This is associated with low strength loss, high thermal shock damage resistance and thus a long service life of M-S-SnO₂ refractories for high-temperature industrial applications.

Keywords: MgO, Spinel, SnO₂, Composite, Refractory, Mechanical Properties, Thermal Stress/Shock Parameters.

1. GİRİŞ

MgO ve Al₂O₃'ün karışımının reaksiyonu sonucunda magnezyum alüminat spinel (MgAl₂O₄) oluşmaktadır. MgAl₂O₄'ün teorik olarak stokiometrik kompozisyonu ağırlıkça %71.68 Al₂O₃ ve %28.32 MgO içermektedir. Spinel ile MgO'ün yoğunluğu ~3.58 g/cm³ [1] olup, SnO₂'ün yoğunluğu ise 7.00 g/cm³'tür [2]. Spinelin ergime sıcaklığı 2135 °C olup [3], SnO₂'ün ise 1127 °C'dir [2]. MgO-spinel refrakterler yüksek sıcaklıklarda mukavemet gerektiren alanlarda yüksek ısı şok direnci göstermelerinden dolayı ve ayrıca bazik cüruf, alkali atakları ile ergimiş metal aşındırmalarına karşı gösterdikleri yüksek dirençlerinden dolayı tercih edilmektedirler [4]. MgO-spinel refrakterler, özellikle döner çimento fırınlarında yüksek sıcaklıkların ve şiddetli ısı şoklarının olduğu bölgede, diğer refrakterlere göre 1,5 ile 2 kat arası daha uzun ömürlüdürler, fakat kırılmaya karşı dirençleri çok düşüktür [5-9]. MgO-spinel refrakter malzemelere ilave edilebilecek bileşenlerle mekanik özelliklerinin ve dolayısıyla ısı şok direncinin arttırılabileceği yapılan ve devam edilen araştırmalarda belirtilmiştir [10-12].

MgO-spinel tuğlalar, serviste soğutma ile ısıtma esnasında yüksek sıcaklık farkından dolayı meydana gelen ısı gerilmelerin ve dolayısıyla şiddetli ısı şoklarının oluştuğu soğutma ve geçiş bölgelerinde tercih edilmektedir [13]. Buna ilâve olarak, yüksek sıcaklıkta mukavemet gerektiren sinterleme bölgesinde de kullanılması ekonomik kazanç sağlamaktadır [13]. Ayrıca alümina kökenli potalar ile döner çimento fırınlarında astar olarak kullanılan stokiometrik spinel, kalsiyum-alüminyum-silikat içeren bileşenlerin neden olduğu korozyona ve aşınmaya karşı da yüksek direnç göstermektedirler [14]. MgO-spinel refrakter malzemelerin ısı şoklarına karşı gösterdiği yüksek direnç, MgO ($\alpha \approx 13,5 \text{ MK}^{-1}$) ve spinelin ($\alpha = 7,6 \text{ MK}^{-1}$) ısı genleşme katsayıları arasındaki önemli derecedeki farklılıktan dolayıdır [7,9,15,16]. Üretimin gerçekleştirildiği ~1700 °C civarında sıcaklıkta sinterleme sonrasında, soğuma esnasında α farklılıklarından dolayı spinel partiküllerin etrafında büyük 'hoop' çekme gerilmeleri oluşmaktadır ve bunlar çok büyük miktarda mikroçatlaklara yol açarak, mukavemet ile elastik modülünü azaltmaktadırlar [7,15]. Buna rağmen spinel miktarı arttıkça, kritik çatlak uzunluğu ile numunenin tamamının kırılması için gerekli iş enerjisi (γ_{WOF}) miktarı artmaktadır [7,15,17]. Oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak tane sınırları etrafında ve tane içinde ilerlemesi gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanın artmasına yol açarak, MgO-spinel refrakter malzemelerde daha kararlı çatlak ilerlemesine ve dolayısıyla da servis ömrünün artmasına yol açtığı belirtilmiştir [9,16,17]. Spinel taneleri etrafında oluşan bu mikroçatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olmaktadır ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil etmektedirler [18].

MgO-spinel malzemelerin, ısı şoklarına ve alkali saldırılarına karşı kaydedilen iyileştirilmesinde son yıllarda önemli derecede gelişme kaydedilmiş olmasına rağmen, mekanik özelliklerindeki iyileşmeler hakkında kullanılabilecek ilave bileşenler ve sayısal verileri son derece sınırlıdır. MgO-spinel refrakter malzemelere farklı oranlarda SnO₂ ilavesiyle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, kırılmaya karşı direncinin arttırılması, yüksek sıcaklıkta kullanılan bu malzemelerin ısı şok parametre değerlerini iyileştirerek ısı şoklarına karşı daha yüksek dayanımın elde edilmesi ve dolayısıyla servis ömrünün arttırılması amacıyla bu çalışma planlanmıştır. MgO-spinel-SnO₂ içerikli malzemelerin optimum

kimyasal kompozisyonu tespit edilerek, elde edilen yeni refrakter ürünlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmeyi sağlayan mekanizmalar ile mikroyapısal değişimler arasındaki ilişkiler ve bunları etkileyen parametreler detaylı olarak incelenmiştir. R, R''' ve R_{st} ısı stres/şok parametreleri verileri analiz edilerek, yüksek termo-mekanik özelliklerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu araştırmayla endüstride kullanılan MgO-spinel refrakterlerin ısı şok davranışları ile yüksek sıcaklık özelliklerinin detaylı olarak modellenmesine bir basamak oluşturulması amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

MgO (M) içerisine: i) ağırlıkça %5, %10, %20 ve %30 MgAl₂O₄ spinel (S) ilavesiyle ve ii) %30 spinel ilave edilerek elde edilen kompozisyonlara %5, %10, %20 ve %30 oranlarında SnO₂ katkı malzemesi ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. İnce, orta ve iri boyutlu MgO (0-1 mm) ve spinel (0-1 mm) ile SnO₂ (d₅₀= ~2.1 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 güvenilir 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 $\{\sigma=(3/2)(PL)/(WD^2)\}$ [19] ve elastik modülü $\{E=L^3m/(4WD^3)\}$ [20] 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 $\{K_{1c}=(3/2)(PLc^{1/2}Y)/(WD^2)\}$ [21] ve γ_s kırılma yüzey enerjisi $\{K_{1c}=(2E\gamma_s)^{1/2}\}$ [22] 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 [22]. 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 [23]. 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 ısıtma yapılmış numune yüzeylerinden çekilen fotoğraflarla, lineer kesişme yöntemi kullanılarak ortalama MgO tane boyutu standart eşitlik $(D=1.57L, D: \text{ortalama tane boyutu}, L: \text{ortalama intercept uzunluğu})$ kullanılarak hesaplanmıştır [24]. Isıl stres/şok nedeniyle kırılma direncini belirleyen ve maksimum ısıl direnci tahmin etmekte kullanılan Hasselman parametreleri $\{R=[\sigma.(1-\nu)]/(E.\alpha)\}$, $\{R'''=E/[\sigma^2.(1-\nu)]\}$ ve $\{R_{st}=[\gamma_s/(\alpha^2.E)]^{1/2}\}$ formülleri ile hesaplanmıştır [25]. Elde edilen verilerin mikroyapısal değişimlerle arasındaki ilişki detaylı olarak analiz edilerek, bunları etkileyen faktörler tespit edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE İRDELEME

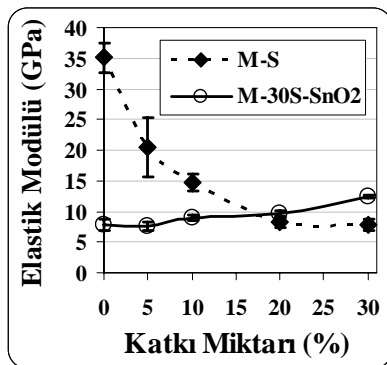
MgO-spinel (M-S) refrakter malzemelerde artan spinel ilavesi ile mukavemet (σ), elastik modülü (E), kırılma tokluğu (K_{IC}) ve kırılma yüzey enerjisi (γ_s) değerlerinde, MgO (M) ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde azalma gözlenmiştir (Şekil 1-3, Çizelge 1). Maksimum miktarda spinel içeren M-%30S refrakter malzemelerin mekanik özellikleri en düşük olduğu için, iyileşme sağlamak amacıyla M-%30S'e farklı oranlarda SnO₂ katkı ilavesi yapılarak, elde edilen mekanik özellikler ile ısıl stres/şok parametreleri verilerindeki değişiklikler mikroyapısal değişimlere bağlı olarak incelenmiştir.

M-S'e değişik oranlarda SnO₂ ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin σ , E, K_{IC} ve γ_s değerleri birbirlerine benzer eğilim göstermektedir ve artan SnO₂ miktarıyla birlikte belirtilen mekanik özelliklerde ve yoğunluk değerlerinde M-S malzemelere göre yükselme gözlenmiştir

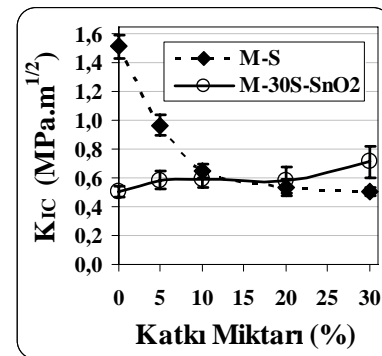
(Şekil 1-3, Çizelge 1). M-%30S malzemelere \geq %20 SnO₂ ilave edildiğinde, M-S malzemelere göre göreceli olarak daha yüksek σ , E ve K_{IC} değerlerine ulaşılmış olup, %30 SnO₂ ilavesiyle elde edilen mekanik veriler maksimum seviyeye ulaşmıştır. M-S malzemelere yapılan SnO₂ ilaveleri, γ_s değerlerinde de artışa yol açmıştır. Örneğin; M-%30S-%30SnO₂ kompozisyonu M-%30S malzeme ile karşılaştırıldığında σ : >%35, E: >%55, K_{IC} : >%40 ve γ_s : >%25'i aşan oranlarda iyileşme göstermiştir (Şekil 1-3, Çizelge 1).

Çizelge 1. MgO, M-S ve M-S-SnO₂ malzemelerinin kırılma yüzey enerjisi (γ_s), iş enerjisi (γ_{WOF}), yoğunluk ve ortalama MgO tane boyutu değerleri

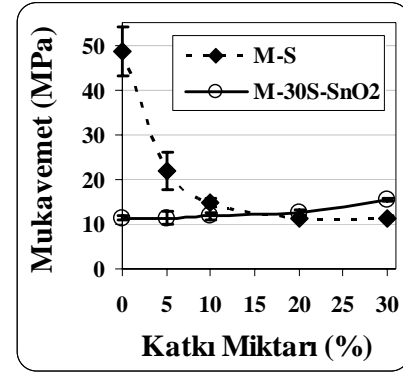
Kompozisyon Composition	γ_s (J/m ²)	γ_{WOF} (J/m ²)	Yoğunluk Density (g/cm ³)	Tane Boyutu Grain Size (μ m)
MgO	32,8±3,7	27,4±3,1	2,79±0,10	67,2
MgO-%5Spinel	22,9±3,3	63,9±15,2	2,75±0,10	39,8
MgO-%30Spinel	16,4±2,6	67,6±6,7	2,78±0,10	31,2
MgO-%30Spinel+%5SnO ₂	22,9±5,1	79,0±12,1	2,85±0,01	14,6
MgO-%30Spinel+%30SnO ₂	21,0±6,5	38,1±6,2	2,94±0,07	14,1



Şekil 2. MgO'e farklı oranlarda spinel ve SnO₂ ilavesiyle değişen E değerleri.



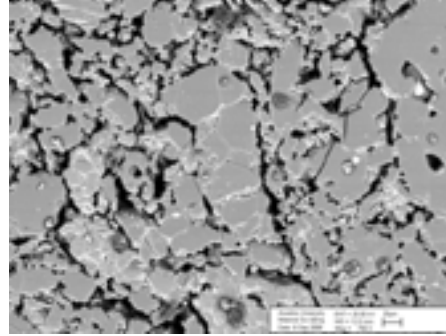
Şekil 3. MgO'e farklı oranlarda spinel ve SnO₂ ilavesiyle değişen K_{IC} değerleri



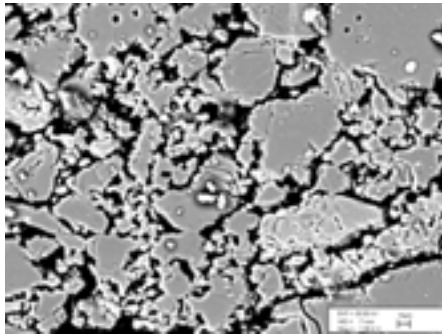
Şekil 1. MgO'e farklı oranlarda spinel ve SnO₂ ilavesiyle değişen σ değerleri.

MgO'ye %30Sn ilavesiyle ve M-%30S malzemelere %5 ile %30SnO₂ ilavesiyle üretilen refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 4-6'da verilmiştir. Mikroyapıda gözlenen spinel taneleri (açık gri), MgO tanelerinin (koyu gri) hem içinde hem de baskın olarak tane sınırlarında yer almaktadır. MgO ile spinelin ısıl genişleme katsayıları arasındaki fark nedeniyle spinel katkı kompozit malzemelerin sinterleme sonrası

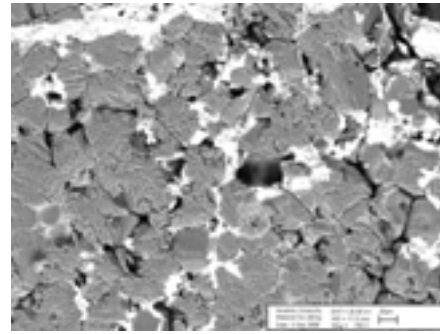
soğutulmaları sırasında büyük çekme gerilmeleri ve buna bağlı olarak da mikroyapı içerisinde MgO kristal tanelerinin hem içinde hem de tane sınırlarında yarıçapsal doğrultuda mikroçatlaklar oluşmaktadır (Şekil 4). Mikroçatlaklar malzemenin kırılması sırasında birbirleriyle bağlanmakta veya çatlak spinel tanelerine veya gözeneğe ulaştıkça yön değiştirmektedir, buna rağmen büyük MgO tanelerinin üzerinde oluşan mikroçatlakların MgO tanelerini hiçbir engelle karşılaşmadan kırıdığı gözlenmektedir (Şekil 4). Spinel miktarı arttıkça, tane sınırları arasındaki mesafe azalmakta ve dolayısıyla spinel tanelerinin birbirine yakınlığı arttıkça gerilme değerinde yükselme olmakta, böylece çatlak ilerlemesinin ve uzunluğunun artmasıyla σ , E, K_{IC} ve γ_S değerlerinde azalma gözlenmektedir. SnO₂ ilavesiyle hazırlanan



Şekil 4. MgO'ye %30spinel ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.



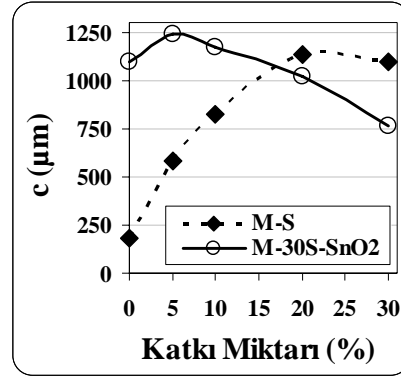
Şekil 5. MgO-%30spinele %5SnO₂ ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.



Şekil 6. MgO-%30 spinele %30SnO₂ ilavesi ile üretilen refrakter malzemenin mikroyapı görüntüsü.

kompozisyonlarda ise, MgO ile SnO₂ taneciklerinin sinterleme esnasında reaksiyona girmesiyle Mg₂SnO₄ fazı oluşmuştur ve SnO₂ içerikli (beyaz) tanecikler mikroyapıda baskın olarak MgO tanelerinin arasında ve içinde dağılım göstermektedirler (Şekil 5, 6). Katkı malzemelerinin ısıl genişleme katsayıları arasındaki fark nedeniyle ($\alpha_{SnO_2}=5,8 \text{ MK}^{-1}$ [26]) meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda MgO tane sınırlarında ve tane içinde oluşan mikroçatlaklar, spinel tanelerinden daha etkili bir biçimde, SnO₂ içerikli tanecikler arasında bir köprü görevi oluşumunu sağlayacak şekilde birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak sapma/dallanma göstermektedirler veya SnO₂ içerikli tanecikler ile gözeneklere ulaştığında durmaktadırlar (Şekil 5, 6). SnO₂ ilavesiyle oluşan faz değişimi sonucunda M-S-SnO₂ refrakter malzemelerde gözlenen mikroyapısal değişimler, M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında, σ , E, K_{IC} ve γ_S değerlerindeki iyileşmenin temel nedenini oluşturmaktadır.

MgO'ye yapılan katkı ilaveleriyle hazırlanan tüm kompozisyonlarda kritik hata boyutu (c) ve iş enerjisi (γ_{WOF}) verileri yükselmiş olup, M-S-SnO₂ içerikli refrakterlerde M-S malzemelere göre daha yüksek değerler elde edilmiştir: M-%30S-%5SnO₂ kompozisyonunda maksimuma ulaşan bu veriler M-%5S malzeme ile karşılaştırıldığında c : 2.2 kat ve γ_{WOF} : %25'e yaklaşan oranda artış göstermiştir (Şekil 7, Çizelge 1). Ayrıca, artan katkı miktarıyla birlikte ortalama MgO tane boyutu değerleri önemli ölçüde azalmıştır (Çizelge 1).

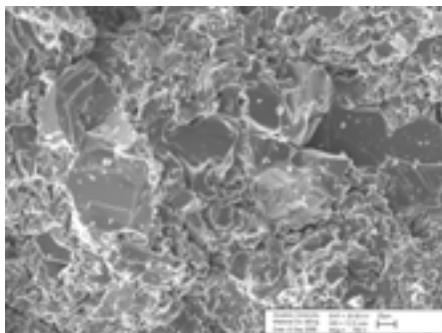


Şekil 7. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve SnO₂ ilavesiyle değişen kritik hata boyutu değerleri.

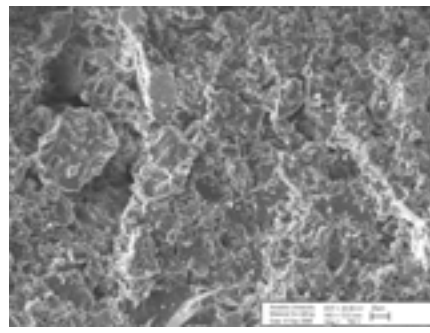
MgO'ye S ve SnO₂ ilaveleriyle üretilen refrakter malzemelere ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. MgO'in kırılma yüzeylerinde önemli miktarda tane sınırları içinde (transgranüler) kırılma ve az miktarda ise tane sınırları arasında (intergranüler) kırılma gözlenmiştir (Şekil 8a).

MgO'ye %30S 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 8 a-b). M-%30S'e %5SnO₂ ilavesiyle kırılma yüzeylerinde baskın olan taneler-arası kırılmanın yanı sıra az miktarda tane-içi kırılmalar oluşmaya başlamıştır (Şekil 8c), ve SnO₂ miktarının %30 seviyeye artmasıyla taneler-arası kırılma azalarak tane-içi kırılma daha baskın hale gelmektedir (Şekil 8d). MgO'ye yapılan katkı ilavesiyle kırılma tipinde meydana gelen bu değişimler, oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak küçülen MgO tane sınırları etrafında ilerlemesi için daha fazla iş enerjisi gerektirmekte olup, gerilim-deformasyon eğrisi altında kalan toplam alanda artışa ve sonuçta da MgO'ye göre çok daha yüksek γ_{WOF} değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır (Çizelge 1).

Genel olarak; MgO'ye yapılan katkı ilaveleriyle: faz değişimi oluşumu, gözlenen mikroyapısal değişimler, kırılma tipinde oluşan dönüşümler, ayrıca c , γ_{WOF} ile yoğunluk değerlerinin artması ve ortalama MgO tane boyutu değerlerinin azalması (Şekil 7, Çizelge 1), M-S-SnO₂ refrakter malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileşmesinde etkin parametreler olarak tespit edilmiştir.

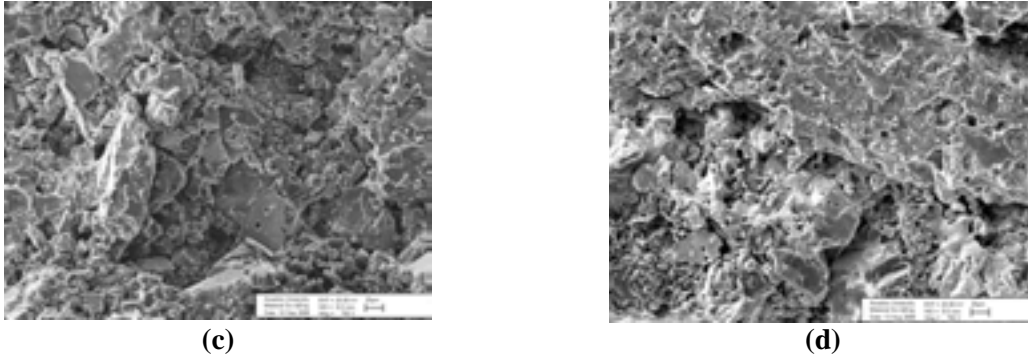


(a)



(b)

Şekil 8. a) MgO, b) MgO-%30spinel, refrakter malzemelerin kırık yüzey görüntüleri.

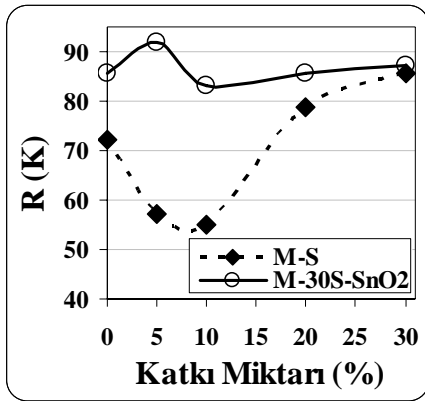


Şekil 8. c) MgO-%30spinel-%5SnO₂, d) MgO-%30spinel-%30SnO₂ refrakter malzemelerin kırık yüzey görüntüleri.

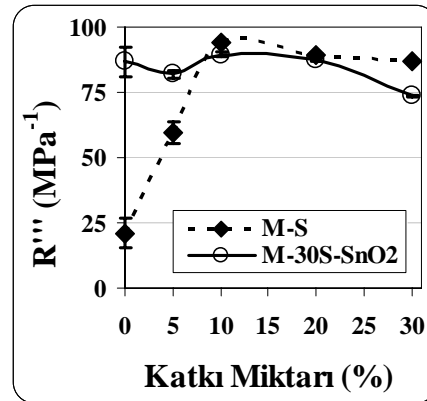
Mekanik testleri gerçekleştirilen M, M-S ve M-S-SnO₂ refrakter malzemelerin yüksek sıcaklıktaki davranışı, performansı ve ısıl şok direncini belirlemek amacıyla; çatlakların/kırılmanın başlaması ve ilerlemesi için gerekli olan minimum şok ve enerji miktarını ve de ısıl şok ile meydana gelen hasarı tespit edebilmek için kullanılan Hasselman ısıl şok parametreleri (R , R''' ve R_{st}) [25] hesaplanmıştır (Şekil 9-11).

R değeri boşluk ve gözenek içeren katı içerisinde kararlı ısı akışı altında bünyede izin verilen maksimum sıcaklık farkı olup, kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir. M-S-SnO₂ refrakterlerin R değerleri; M ve M-S malzemeler ile karşılaştırıldığında, önemli derecede yüksek olup, M-%30S-%5SnO₂ kompozisyonunda maksimuma ulaşmıştır ve M-%5S malzemesinden %60 oranında çatlakların başlamasına karşı daha yüksek direnç gösterebileceği tespit edilmiştir (Şekil 9).

R''' parametresi çatlakların ilerlemesine karşı direncin belirlenebilmesi için kırılma esnasında gerekli minimum elastik enerji miktarını ifade etmektedir. M-S malzemelere \geq %10SnO₂ ilavesiyle genelde M-S malzemeler ile benzer R''' değerleri elde edilmesine rağmen; M-%30S-%5SnO₂ kompozisyonunda M-%5S malzemesine göre \sim %40'a yaklaşan oranda yüksek R''' değerleri elde edilmiş olup, malzemenin ısıl şok direncindeki artışı göstermektedir (Şekil 10).



Şekil 9. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve SnO₂ ilavesiyle değişen R değerleri.



Şekil 10. MgO'ye farklı oranlarda spinel ve SnO₂ ilavesiyle değişen R''' değerleri.

R_{st} şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için, ısı akışına dik yönde çatlak içeren bünyelerde 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.

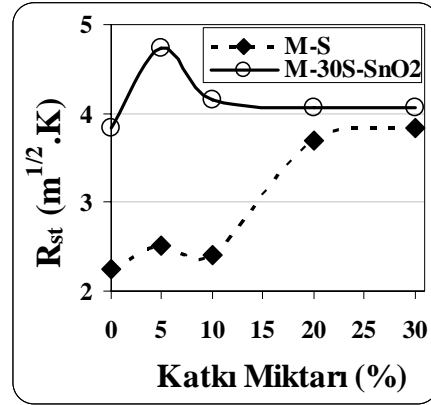
M-S-SnO₂ refrakterlerin R_{st} değerleri; M ve M-S malzemelere göre önemli ölçüde artış göstermiş olup, M-%30S-%5SnO₂ refrakter malzemede en yüksek seviyeye ulaşarak M-%5S malzemesinden ~2 kat daha yüksek ısı şok direncine sahip olabileceği R_{st} ile tespit edilmiştir (Şekil 11).

M-S refrakterlere yapılan SnO₂ ilavesi; malzemede ısı genleşme katsayıları farklılığı nedeniyle oluşan çatlakların başlama ve ilerleme zorluğunu arttırarak ısı şok direncinin yükselmesine ve dolayısıyla da malzemenin kullanım ömrünün uzamasına yol açmaktadır. SnO₂ içerikli refrakter malzemelerin kırılmaya karşı dirençleri yüksektir ve yüksek sıcaklık uygulamalarında daha uzun kullanım ömrüne sahip olacağı, refrakter malzemelerin ısı şok direncini tespit etmekte kullanılan güvenilir göstergeler olan ısı stres/şok parametreleri (R , R''' , R_{st}) verileriyle tespit edilmiştir.

4. GENEL SONUÇLAR

M-S-SnO₂ kompozit refrakter malzemelerin tespit edilen σ , E , K_{IC} ve γ_s mekanik özellik değerlerinde, M-S malzemelere ilave edilen SnO₂ miktarının artmasıyla genel olarak önemli ölçüde bir iyileşme gözlenmiştir. Yapılan katkı ilaveleriyle c , γ_{WOF} , yoğunluk verileri yükselmiş olup, ortalama MgO tane boyutu değerleri önemli ölçüde azalmıştır. M-%30S-%5SnO₂ malzemede en yüksek c ve γ_{WOF} değerleri elde edilmiştir. Katkı malzemelerinin ısı genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda MgO tane sınırlarında ve içinde oluşan mikroçatlaklar, spinel tanelerinden daha etkili bir biçimde, SnO₂ içerikli tanecikler arasında bir köprü görevi oluşumunu sağlayacak şekilde birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak sapma ve dallanma göstererek, SnO₂ içerikli tanecikler ile gözeneklere ulaştığında durmaktadırlar. Bu da yüksek c değerleriyle bütünleşmektedir. MgO malzemenin kırılma yüzeyinde baskın olarak gözlenen tane-içi kırılma, spinel ilavesiyle taneler-arası kırılmaya dönüşmekte olup, M-S'e yapılan artan SnO₂ ilavesiyle taneler-arası kırılmanın azalmasıyla tane-içi kırılma daha baskın hale gelerek yüksek γ_{WOF} değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır. MgO ile SnO₂'in reaksiyona girmesiyle Mg₂SnO₄ fazı oluşumu sonrasında M-S-SnO₂ refrakter malzemelerde gözlenen mikroyapısal değişimler, kırılma tipinde oluşan dönüşümler, ayrıca SnO₂ ilavesiyle c , γ_{WOF} ile yoğunluk değerlerinin artması ve ortalama MgO tane boyutu değerlerinin azalması, M-S-SnO₂ refrakter malzemelerin (M-S'e göre) belirtilen mekanik özelliklerindeki iyileşmeyi belirleyen temel parametreler olarak tespit edilmiştir.

M-S refrakterlere yapılan SnO₂ ilavesiyle malzemede ısı genleşme katsayıları farklılığı nedeniyle oluşan çatlakların başlama ve ilerleme zorluğunun artması ve dolayısıyla da ısı şok direncinin yükselmesi, refrakter malzemelerin ısı şok direncini belirlemekte kullanılan güvenilir göstergeler olan ısı stres/şok parametreleri (R , R''' , R_{st}) verileriyle tespit edilmiştir. M-%30S-%5SnO₂ malzemede en yüksek ısı parametre değerleri elde edilmiş olup, üretilen SnO₂ katkılı malzemelerin ısı verileri M-S malzemelerden genel olarak önemli derecede yüksektir. Bu da endüstriyel kullanımda yüksek sıcaklıklarda SnO₂ katkılı malzemelerde oluşabilecek düşük mukavemet kaybıyla, yüksek ısı şok hasar direnciyle ve daha uzun servis ömrüyle bütünleşmektedir.



Şekil 11. MgO'e farklı oranlarda spinel ve SnO₂ ilavesiyle değişen R_{st} değerleri.

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, T. Aksoy ve B. Şahin'e yardımlarından dolayı teşekkür ederiz.

6. KAYNAKLAR

1. Shackelford, J.F., Alexander, W. and Park, J.S., Eds., CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton, Florida 1994.
2. Van Vlack, L.H., Physical Ceramics for Engineers, Addison-Wesley Publ. Comp., USA 1964.
3. Alper, A.M., McNally, R.N., Ribbe, P.H. and Doman R.C., J. Am. Ceram. Soc., Volume 45, Page 263, 1962.
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. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Mosser, J., Buchebner, G., Dosinger, K., New high-quality MgO-Cr₂O₃-bricks and Cr-free alternatives for the lining of RH/DH-vessels. *Veitsch-Radex Rundschau*, 1997, No: 1, 11-23.
11. Schulle, W., Khanh, P. G., Anh, V. T., Periclase-spinel products with improved properties by effective addition of TiO₂. *Veitsch-Radex Rundschau*, 1995, No: 1, 563-564.
12. Ceylantekin, R. ve Aksel, C., *Zirkon İlavisiyle 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.
13. 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.
14. Tokunaga, K., Kozuka, H., Honda, T. and Tanemura, F., *Further improvements in high temperature strength, coating adherence, and corrosion resistance of magnesia-spinel bricks for rotary cement kiln*, UNITECR 91 Congress, Aachen, Germany, Pages 431-435, 1991.
15. 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.
16. 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.
17. 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.

18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Griffith, A.A., *The Theory of Rupture*, Proceedings of the First International Congress for Applied Mechanics, Pages 55-63, 1924.
23. Davidge, R.W. and Tappin, G., *The Effective Surface Energy of Brittle Materials*, Journal of Materials Science, Volume 3, Pages 165-173, 1967.
24. Mendelson, M.I., *Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., Volume 52, Pages 443-446, 1969.
25. 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.
26. Gladysz G.M. and Chawla K.K., *Coefficients of Thermal Expansion of Some Laminated Ceramic Composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 32, Pages 173-178, 2001.