

Hersinit İlaveli MgO-MgAl₂O₄ Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin ve Mikroyapısal Karakteristiklerinin İncelenmesi

Tuba AKSOY¹, Cemal AKSEL¹ ve Taner KAVAS²

¹Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi, İki Eylül Kampüsü, Eskişehir, Türkiye

²Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyon Kocatepe Üniversitesi, ANS Kampüsü, Afyonkarahisar, Türkiye
e-posta: taksoy@konya.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

MgO; MgAl₂O₄; spinel;
FeAl₂O₄; hersinit;
kompozit; refrakterler;
karakterizasyon;
mekanik özellikler

MgO'e spinel (MgAl₂O₄) partikülleri ilavesi, refrakterlerin ısı şok direncini ve dolayısıyla kullanım ömrünü arttırmaktadır. Bu çalışmada farklı oranlarda spinel içeren MgO-spinel kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirebilmek için değişik oranlarda hersinit (FeAl₂O₄) ilave edilmiş, mekanik özellikler ile mikroyapısal değişimler arasındaki ilişkiler detaylı olarak araştırılmıştır. MgO-Spinel-Hersinit 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 ve katkı ilavelerine ulaştığında durması, ii) kırılma tipinin katkı ilaveleriyle tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya doğru dönüşme eğilimi göstermesi, iii) kristal tane boyutunun MgO'e göre artan katkı ilaveleriyle önemli ölçüde azalması, iv) yoğunluk değerlerinin katkı miktarıyla yükselmesi olarak belirlenmiştir.

Examination of Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of MgO-MgAl₂O₄ Composite Refractories with the Addition of Hercynite

Abstract

Key words

MgO; MgAl₂O₄; spinel;
FeAl₂O₄; hercynite;
composite;
refractories;
characterisation;
mechanical properties

The incorporation of spinel particles (MgAl₂O₄) into MgO improves thermal shock resistance and thereby service life of refractories. In this work, hercynite (FeAl₂O₄) additions at different ratios has been examined to improve mechanical properties of MgO-spinel composites at different spinel ratios. The relationships between mechanical properties and microstructural variables have been investigated in detail. The important parameters improving the mechanical properties of MgO-Spinel-Hercynite 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 additives, iii) grain size of MgO decreases significantly, as compared to pure MgO material with additives, iv) the density values increase with increasing amount of additives.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

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 [1]. Çimento fırınında kullanılan magnezya-krom tuğlalardan kaynaklanan çevresel kirliliğin çözümlenmesi için son 20 yıldır krom

içermeyen refrakter tuğlalar üretilmektedir, tercih edilmektedir. MgO-spinel tuğlalar aşınma dayanımları, ısı şok dirençleri sebebi ile çimento döner fırınlarında geçiş bölgelerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. MgO-spinel tuğlalar ayrıca yüksek ısı iletkenlik ve yeterli korozyon dayanımına sahiptir [2]. MgO-spinel malzemeler, MgO-krom gibi diğer temel tuğlalardan ~1.5-2 kat daha uzun kullanım süresine sahiptirler [3].

MgO-spinel refrakterin kullanılmasının temel avantajları: i) magnezya-spinel tuğlaların düşük ısıl 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 [4, 5].

Son yıllarda MgO-krom tuğlalara alternatif olarak, MgO-spinel tuğlalar gibi MgO-hersinit tuğlaların üretimi de yaygınlaşmaktadır. Genel olarak ticari anlamda hersinit üretimi; oksitlerin, yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürede (16 saat gibi), oldukça düşük oksijen basıncı altında/kontrollü atmosferde katı hal reaksiyonu ile gerçekleştirilir [6].

Magnezya-hersinit tuğlaları magnezya-spinel tuğlalardan daha iyi kaplanabilirlik özelliğine sahiptir. Fe₂O₃'ün MgO'in tane sınırlarında mevcut olan ve sıvı fazın katılaştığı bölgelerde tercihli olarak dağılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Fe₂O₃ ve Al₂O₃'ün, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ sistem bileşeni olarak yer alması, C₄AF ve C₂F gibi, çimento malzemesinin kaplanabilirliğini arttırmıştır. Reaksiyon bölgesinde Fe₂O₃'ün difüzyonu sebebi ile kaplamanın kararlılığı da artarak daha iyi kaplama elde edilmiştir [7]. 1000 °C'de yapılan ısıl şok testi sonucunda ise, magnezya-hersinit tuğlalarının magnezya-spinel tuğlalara yakın ve magnezya-kromit tuğlalardan daha iyi dayanım gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Spinel ve/veya hersinit malzemenin ısıl genleşme katsayısı periklas fazından farklıdır. Isıl genleşme katsayıları arasındaki bu uyumsuzluk sebebi ile, magnezya-spinel ve magnezya-hersinit tuğlalarında periklas fazı ile spinel veya hersinit arasında mikroçatlaklar oluşmaktadır. Bu mikroçatlaklar ısıl şok sonucu oluşan ısıl gerilmeleri absorbe ederek tuğlaların ısıl şoka daha fazla dayanmalarını sağlamıştır [7].

Çimento klinkerine dayanım testi sonucunda, magnezya-krom tuğlanın cürüfdan ciddi şekilde etkilendiği ancak magnezya-spinel ve magnezya-hersinit tuğlaların daha yüksek korozyon dayanımı gösterdiği belirtilmiştir [7].

MgO-spinel refrakter malzemeler saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında, ısıl şoklara karşı daha yüksek dayanım göstermektedir. Bu çalışmada, MgO-spinel refrakter malzemelerin hersinit ilavesiyle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, kırılmaya karşı direncinin artırılması ve dolayısıyla servis ömrünün artırılması amaçlanmıştır.

MgO-spinel'e farklı oranlarda hersinit 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, yüksek termo-mekanik özelliklerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

MgO (M) içerisine ağırlıkça %5, %10 ve %20 MgAl₂O₄ spinel (S) ilave edilen kompozisyonlara %5, %10 ve %20 oranlarında hersinit (H) katkı malzemeleri ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. İnce (< 63 µm), orta ve iri boyutlu MgO (0-4 mm), spinel (0-3 mm) ile hersinit (0-3 mm) kullanılarak hazırlanan harmanlar ~127.5 MPa basınç uygulanarak ölçülerinde tuğla olarak şekillendirilmiş, ~1600°C'de sinterlenmiştir. Mekanik testler için; sinterlenen tuğlalardan uzunluğu 15 cm, genişliği ve yüksekliği 2.5 cm olacak şekilde numuneler kesilmiştir. Yüzeyde bulunan mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerin daha sağlıklı belirlenmesi amacıyla, kesilen numunelerin tüm yüzeyleri öncelikli olarak 180'lik zımpara kağıdı ile yaklaşık 5 dk kaba parlatmaları yapıldıktan sonra 800'lük zımpara kağıdı ile 2 dk parlatılmıştır.

Standart testler dahilinde mukavemet $\{\sigma=(3/2)(PL)/(WD^2)$ [8]} ve elastik modülü $\{E=L3m/(4WD^3)$ [9]} değerleri, Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme metoduyla belirlenmiştir. 0.5 mm/dk'lık hızla hareket eden 5 kN'luk yük

hücresi kullanılarak yapılan mekanik testler en az 5-6 numuneye uygulanmış olup, ortalama değerler alınmıştır. Numunelerin kırılma tokluğu $\{K1C=(3/2)(PLc1/2Y)/(WD2) [10]\}$ ve γS kırılma yüzey enerjisi $\{K1C=(2E\gamma S)1/2 [11]\}$ değerleri malzeme üzerine 700 μm kalınlıktaki elmas disk ile malzeme kalınlığının $\sim 25\%$ 'i derinliğinde çentik açılarak (Tek Kenar Çentik Açma (SENB) yöntemi ile) hesaplanmıştır. Çentik derinliği Olympus BX60M marka optik mikroskopla ölçülmüştür. İş Enerjisi $[yWOF=U/[2W(D-c)]\}$ malzemenin tamamının kırılması esnasında çatlağın ilerleyerek malzemede iki ayrı yüzey oluşana kadar gerekli olan enerji miktarıdır ve gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alan (U) belirlenerek hesaplanmıştır [12].

Farklı kompozisyonda hazırlanan her bir malzemeye ait üçer parça kesilerek, bu parçalar 2'şer saat kaynatılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Böylece porlarda yer alan havanın çıkarılması ve porların su ile dolması sağlanmıştır. Daha sonra Archimedes düzeneği kullanılarak açık gözenek ve yoğunluk değerleri tespit edilmiştir.

SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) çalışmaları Zeiss Evo 50 cihazı ile gerçekleştirilmiş, malzemelerin mikroyapıları ve kırılma yüzeyleri incelenmiştir. Parlatılmış ve 1450 °C'de 10 dk ısıtılma 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 [13].

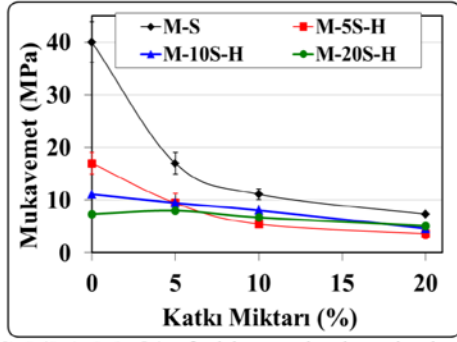
3. Bulgular

MgO-Spinel (M-S) kompozit refrakter malzemelerin mukavemet ve elastik modülleri, MgO malzemeye göre daha düşük olup; artan spinel ilavesiyle genelde azalmaktadır (Şekil 1, 2). MgO-spinel kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve spinelin ısı genleşme katsayılarındaki (α) büyük farklılıktan dolayı (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{MgO} = 13.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Spinel} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) spinel taneleri etrafında önemli miktarda çekme gerilmesi oluştururlar, ve

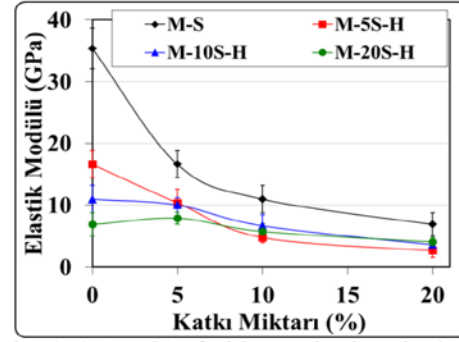
bu gerilmeler birbirlerine ağ şeklinde bağlı mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu nedenle MgO-spinel kompozitler düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahiptir. MgO-spinel-hersinit kompozit refrakter malzemeler ise birbirlerine yakın ve katkısız MgO-spinel (M-S) refrakter malzemelerden daha düşük mukavemet ve elastik modül değerlerine sahiptir. Hersinit miktarının artması ile birlikte mukavemet ve elastik modül değerlerinde azalma gözlenmiştir (Şekil 1, 2). Mukavemet ve elastik modül değerlerindeki bu azalmanın sebebi muhtemelen MgO-spinel-hersinitin ısı genleşme katsayıları farklılığından kaynaklanan mikroçatlaklardır (25–1000 °C aralığında: $\alpha_{Hersinit} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

MgO-Spinel kompozit malzemeler genel olarak, MgO malzemeye göre daha düşük kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi değerlerine sahiptir. Başka bir ifade ile malzemeye spinel ilavesi ile malzemenin kırılmaya karşı gösterdiği direnç düşmüştür. MgO-spinel ile hersinit ilavesi ile üretilen kompozit refrakter malzemelerin kırılma tokluğu değerleri ve kırılma yüzey enerjisi değerleri katkısız MgO-spinel malzemeden daha düşüktür ve artan hersinit miktarı ile azalmaktadır (Şekil 3, 4). Kullanılan katkıların kompozit refrakter malzeme içinde mikroçatlak oluşturması, mikroçatlakların birbirine bağlanması ile mukavemet ve elastik modül değerlerinde meydana gelen değişimler, kırılma tokluğu eğilimini de etkilemektedir.

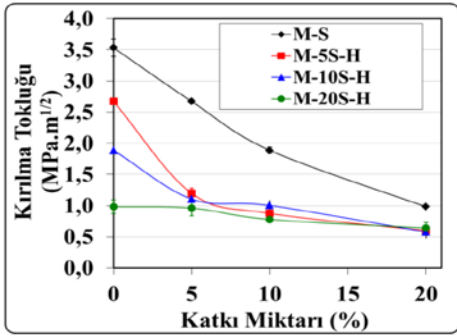
Malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi değerleri genel olarak ≤ 10 spinel oranlarında, artan spinel miktarı ile artmaktadır (Şekil 5). Isıl genleşme katsayıları farklılığından dolayı spinel taneleri etrafında oluşan mikroçatlaklar serviste kullanım sürecinde, ısıtma işlemi sırasında oluşan gerilmenin hafiflemesine yardımcı olurlar ve yeni oluşabilecek mikroçatlakların kolaylıkla ilerlemesine engel teşkil ederler. Bu nedenlerden dolayı, malzemenin tamamen kırılması için gerekli olan iş enerjisi miktarının spinel içeren kompozit malzemede, saf MgO malzemeye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



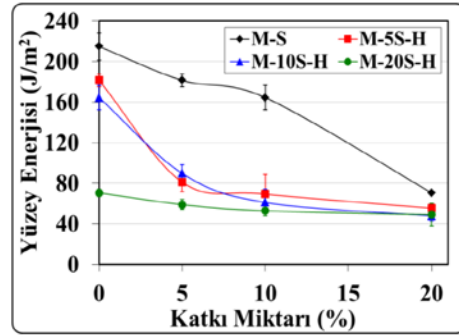
Şekil 1. MgO'e farklı oranlarda spinel ve hersinit ilavesiyle değişen σ değerleri.



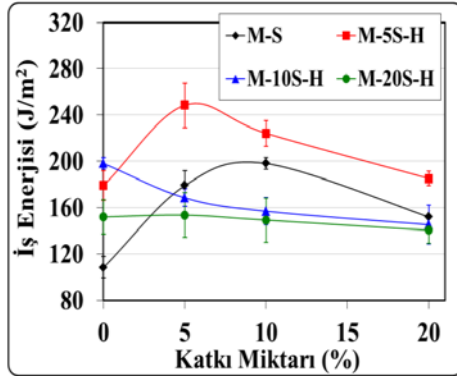
Şekil 2. MgO'e farklı oranlarda spinel ve hersinit ilavesiyle değişen E değerleri.



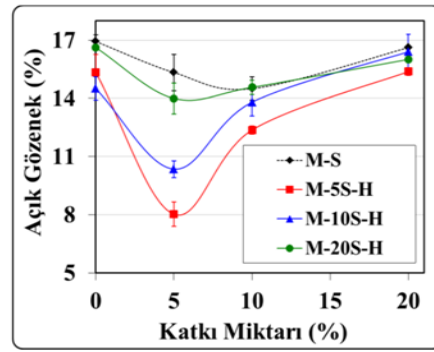
Şekil 3. MgO'e farklı oranlarda spinel ve hersinit ilavesiyle değişen K_{IC} değerleri.



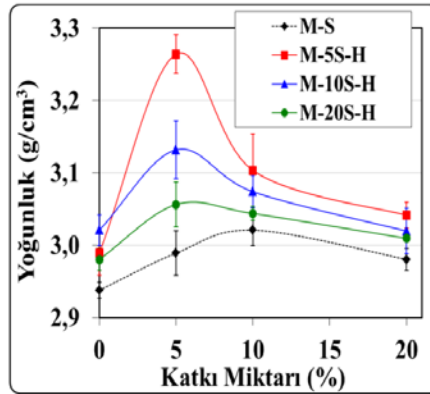
Şekil 4. MgO'e farklı oranlarda spinel ve hersinit ilavesiyle değişen γ_S değerleri.



Şekil 5. MgO'e farklı oranlarda spinel ve hersinit ilavesiyle değişen γ_{WOF} değerleri.



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



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

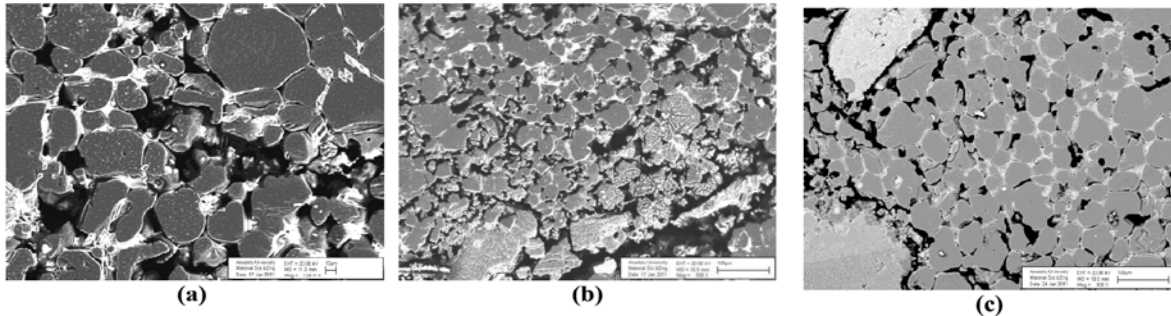
MgO-Spinel-Hersinit refrakter kompozit malzemelerinin iş enerjisi değerleri ise katkısız MgO-spinel refrakter malzemeden daha düşüktür (%5 Spinel içeren M-S kompozit refrakterler hariç) ve artan hersinit miktarıyla genel olarak azalmaktadır (Şekil 5). En yüksek iş enerjisi değerine M-%5S-%5H malzemesinde ulaşılmış ve M-%5S malzemesine göre ~1.5 kat iyileşme sağlanmıştır. İş enerjisi, malzemede çatlakların ilerlemesine karşı direnci göstermektedir ve iş enerjisi değeri ne kadar yüksek ise malzemede çatlak ilerlemesi o kadar güçtür ve dolayısıyla malzemenin servis ömrü o kadar uzundur.

MgO'e spinel ilave edilmesi ile üretilen MgO-Spinel kompozit refrakter malzemelerin yoğunluk, relatif yoğunluk ve açık gözenek değerlerinde önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 6). MgO ile spinelin yoğunluk değerleri birbirine çok yakın olduğu için MgO'e artan spinel ilavesiyle elde edilen gözenek ile yoğunluk sonuçları birbirine uyumludur.

Farklı oranlarda katkı malzemesi ilave edilerek üretilen MgO-spinel-hersinit kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri genel olarak, MgO-spinel malzemelere göre daha yüksektir. En yüksek yoğunluk değerlerine M-%5S-%5H ve M-%10S-%5H malzemelerinde ulaşılmıştır (Şekil 6). Katkı ilavesiyle mekanik özelliklerde değişim ve iyileşme sağlayan mekanizmalar ile mikroyapısal değişiklikler arasındaki ilişki incelenmiştir.

Katkı içermeyen MgO malzemelere ait mikroyapı görüntüsünde gözlenen siyah bölgelerin bir kısmı yapıda oluşan gözenekleri göstermekte, diğer bir kısmının da parlatma işlemi sırasında tane çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil.8a). Gözlenen beyaz bölgeler ise montisellit fazına aittir. Ortalama MgO kristal boyutu 69.1 µm olarak hesaplanmıştır (Şekil.8a).

Fabrika şartlarında MgO'e %10 oranında spinel ilavesi ile üretilen MgO-%10spinel refrakter malzemeye ait mikroyapı görüntüsü Şekil 8-b'de verilmiştir. İrili ufaklı spinel (açık gri) tanelerinin, MgO tanelerinin hem içinde ve hem de tane sınırlarında bulunduğu gözlenmiştir. Ayrıca; tane sınırlarında monticellit fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Spinel ile MgO arasındaki ısıl genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan mikroçatlaklar, MgO kristal tanelerinin hem içinde hem de tane sınırlarında oluşmaktadır (Şekil 8-b). Mikroçatlaklar malzemenin kırılması sırasında spinel tanelerine veya gözeneğe ulaşınca yön değiştirmektedir. Ortalama MgO kristal boyutu M-%10S malzemesinde 49 µm olarak belirlenmiştir, spinel ilavesiyle MgO kristal boyutu azalma göstermiştir. Mikroçatlak enerjisinin azalması, çatlak ilerlemesinin daha zor olması, MgO tane boyutunun azalması sonucu tane sınırlarının artması ile mikroçatlakların ilerleme mesafesinin artması yWOF değerlerinde artmaya neden olmaktadır.



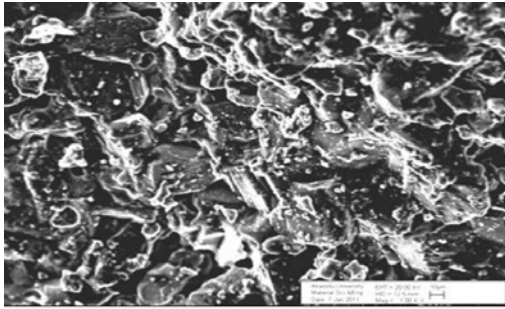
Şekil 8. a) MgO, b) MgO-%10 spinel, ve c) MgO-%5spinele %5 hersinit ilavesi ile üretilen refrakter malzemelerin mikroyapı görüntüleri.

Fabrika şartlarında MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen malzemeye ait mikroyapı görüntüsünde irili ufaklı hersinit (daha açık gri) ve spinel (açık gri) tanelerinin homojen dağılım göstermediği, tane sınırlarında ise hersinit fazının

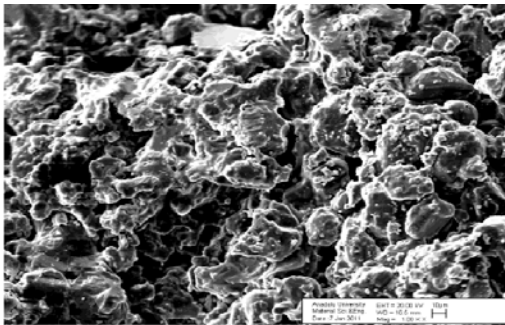
mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 8-c). Genel olarak; MgO ile spinel ve hersinit tanelerinin arasında boşluklar gözlenmiştir. Tanelerin içinden ve tanelerin arasında oluşan çatlakların varlığı mekanik özelliklerde (örneğin: mukavemet, elastik

modül, kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi) azalma gösteren sonuçlar ile bütünleşmektedir. Ortalama MgO kristal boyutu 52.61 µm olarak hesaplanmıştır. Katkı malzemeleri MgO tane sınırlarına itici bir kuvvet uygulayarak tanelerin indirgenmesine yol açarak, ortalama MgO tane boyutu değerlerinde önemli derecede azalma gözlenmiştir. MgO'e S ve H ilavesi ile üretilen malzemelere ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 9'da verilmiştir. MgO'in kırılma yüzeylerinde büyük ölçüde tane sınırları içinde kırılma gözlenmiştir (Şekil 9-a). Özellikle orta-iri boyutlu kristal tanelerde kırılma tipi baskın olarak tane-içi kırılma şeklinde gerçekleşmekte olup, bazı küçük boyutlu tanelerde taneler-arası kırılma da gözlenmiştir.

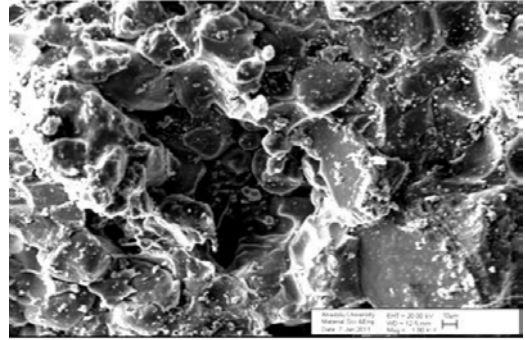
MgO'e %10 spinel ilavesi yapılan malzemede, baskın olarak taneler-arası ve çok az miktarda tane-içi kırılma gözlenmiştir ve kırılma tipi spinel ilavesiyle tane-içi kırılmadan taneler-arası kırılmaya dönüşmektedir (Şekil 9-b). MgO'in ve spinelin ısıl genişleme katsayıları arasındaki fark nedeniyle oluşan mikro çatlaklar, malzemenin kırılması sırasında birbirleriyle bağlanmakta veya çatlak spinel tanelerine ulaşınca yön değiştirmektedir. MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerde hem taneler-arası hem de tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 9. a)MgO, b)MgO-%10spinel, ve c)MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen refrakter malzemelerin kırık yüzey görüntüleri.

Genel olarak iri tanelerde tane-içi kırılma, daha küçük tanelerde ise tane-içi ve taneler-arası kırılmanın birlikte olduğu gözlenmiştir (Şekil 9-b). Ayrıca; oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak küçülen MgO tane sınırları etrafında ilerlemesi için daha fazla iş enerjisi gerektirmektedir ve M-%5S-%5H malzemede tane-içi kırılma tipinin M-S malzemelere göre baskın olması, yüksek γ WOF değeriyle bütünleşmektedir.

MgO'e %10 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 9-b). MgO'in ve spinelin ısıl genişleme katsayıları arasındaki fark nedeniyle oluşan mikro çatlaklar, malzemenin kırılması sırasında birbirleriyle bağlanmakta veya çatlak spinel tanelerine ulaşınca yön değiştirmektedir. MgO-%5spinele %5Hersinit ilavesi ile üretilen malzemelerde hem taneler-arası hem de tane-içi kırılmanın birlikte meydana geldiği görülmektedir. Genel olarak iri tanelerde tane-içi kırılma, daha küçük tanelerde ise tane-içi ve taneler-arası kırılmanın birlikte olduğu gözlenmiştir (Şekil 9-b). Ayrıca; oluşan mikroçatlakların birbirlerine bağlanarak küçülen MgO tane sınırları etrafında ilerlemesi için daha fazla iş enerjisi gerektirmektedir ve M-%5S-%5H malzemede tane-içi kırılma tipinin M-S malzemelere göre baskın olması, yüksek γ WOF değeriyle bütünleşmektedir.

4. Sonuçlar

Genel olarak; katkı malzemelerinin ısı genleşme katsayıları arasındaki fark nedeniyle meydana gelen çekme gerilmeleri sonucunda MgO kristal tanelerinde oluşan mikroçatlaklar birbirlerine bir ağ şeklinde bağlanarak sapma göstermektedirler veya gözeneğe ve spinel ile hersinit katkı ilavelerine ulaştığında durmaktadırlar. Böylece mikroçatlakların gerilme enerjisi azalarak; M-S-H refrakter malzemelerin γ WOF 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 γ WOF değerleriyle bütünleşmektedir. MgO' e ilave edilen S ve H 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' e göre çok daha yüksek γ WOF değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır. MgO' e yapılan katkı ilaveleriyle ortalama MgO tane boyutu değerlerinin azalması ve yoğunluk değerlerinin artması, M-%5S-H refrakter malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileşmesinde etkin yardımcı parametreler olarak tespit edilmiştir ve mekanik özelliklerdeki artışla bütünleşmektedir.

Teşekkür

Yapılan bu çalışmada, sağladığı hammaddeler ve yardımları nedeniyle Konya Selçuklu Krom Magnezit Tuğla Sanayi A.Ş. yetkilileri ve çalışanlarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- 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.
- 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.
- Bray, D.J., Toxicity of Chromium Compounds Formed in Refractories, Bull. Amer. Ceram. Soc., Volume 64, Issue 7, Pages 1012-1016, 1985.
- 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.
- Davidge, R.W. and Tappin, G., The Effective Surface Energy of Brittle Materials, Journal of Materials Science, Volume 3, Pages 165-173, 1967.
- Evans, R.M., Magnesia-Alumina Spinel Raw Materials Production and Preparation, Am. Ceram. Soc. Bull., Volume 72, Issue 4, Pages 59-63, 1993.
- 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.
- Griffith, A.A., The Theory of Rupture, Proceedings of the First International Congress for Applied Mechanics, Pages 55-63, 1924.
- Lui Huillin, "Properties of magnesia-hercynite brick", China's Refractories, 17 [1], 26-28, 2008.
- 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.
- Mendelson, M.I., Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., Volume 52, Pages 443-446, 1969.
- Pablo M. Botta, Estaban F. Aglietti, José M. Porto López, "Mechanochemical synthesis of hercynite", Materials Chemistry and Physics, 76, 104-109, 2002.
- Shulong Ma, Yong Li, Jialin Sun, Yue Li, Wenbin Xia Advanced Materials Research, Preparation and Properties of MgO-MgAl₂O₄-FeAl₂O₄ Bricks in Cement Kiln, 250 [25], 554-560, 2011.