



## Yerli Spinel Kullanılarak Üretilen Magnezya-Spinel Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin ve Termal Şok Davranışlarının İncelenmesi

### Investigation of Mechanical Properties and Thermal Shock Behaviours of Magnesia-Spinel Refractories Produced from Local Spinel

Aşlı Çakır Arianpour

Kastamonu Üniversitesi, Güzel Sanatlar ve Tasarım Fakültesi, Seramik ve Cam Bölümü, Kastamonu, Türkiye.

Başvuru/Received: 17/03/2020

Kabul / Accepted: 26/05/2020

Çevrimiçi Basım / Published Online: 30/06/2020

Son Versiyon/Final Version: 30/06/2020

#### Öz

Üstün fiziksel, kimyasal ve termal özellikler sayesinde spinel, çimento, demir ve demir dışı metal endüstrilerinde kullanılan şekilli ve monolitik refrakterlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan iyi bilinen bir refrakter hammaddedir. Bu çalışmada, magnezya-spinel refrakter kompozitlerin termal şok özelliklerine yerli fused ve sinterlenmiş spinel hammaddelerin eklenmesi ile refrakter malzemenin mekanik özellikleri ve termal şok parametrelerindeki değişimler araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, genellikle çimento döner fırınlarının sinter bölgesinde kullanılan ithal ürünlerin bir alternatifi olarak yüksek kaliteli bir refrakter tuğla üretmek için yerel spinel malzemelerinin ikame kabiliyetinin araştırılmasıydı. Numunelerin hazırlanmasından sonra, özellikler fiziksel (kütle yoğunluğu ve görünür gözeneklilik), mekanik (eğilme mukavemeti, elastik modül, kırılma tokluğu, kırık yüzey enerjisi ve iş enerjisi) ve termal stres / şok (R, R<sup>''</sup>, R<sup>'''</sup>, R<sub>st</sub>) açısından analiz edilmiştir. En iyi örneklere ayrıca mikroyapısal (SEM / EDS) analizi yapılmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda yerli spinel kullanılmasıyla yoğunluk ve porozite özellikleri önemli bir değişim göstermemiştir. Matrisinde fused manyezit ve yerli üretilen karışık (fused ve sinter) spinel refrakterin ve matrisinde sinter manyezit ve karışık spinel kullanılan refrakterin standart refraktere göre R parametresi %50 oranında artış göstermiştir. Yerel olarak üretilen fused ve sinter spinelin, çimento döner fırının sinter bölgesinde kullanılmak üzere MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlerinin üretiminde uygulanabilirliğini göstermektedir.

#### Anahtar Kelimeler

"Sinter MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fused MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakter, mekanik Özellikler, termal şok parametreleri"

#### Abstract

Thanks to superior physical, chemical and thermal properties, spinel is a well-known refractory raw material widely consumed in the production of shaped and monolithic refractories used in the spinel, cement, iron and non-ferrous metal industries. In this study, the addition effects of domestic fused and sintered spinels on mechanical and thermal shock properties of magnesium-spinel refractory composites were studied. The aim was to investigate the substitution ability of local spinel materials to produce high-quality refractory compositions to be used in the sinter zone of cement rotary kilns. After samples preparation, the properties such as physical (bulk density and apparent porosity), mechanical (flexural strength, elastic modulus, fracture toughness, fracture surface energy and work energy) and thermal stress / shock (R, R<sup>''</sup>, R<sup>'''</sup>, R<sub>st</sub>) were investigated. Microstructural (SEM / EDS) analysis was also performed on the best samples. The physical properties results showed that the density and porosity did not change significantly with the use of domestic spinels. The R parameter of the fused magnesia matrix containing mix of fused and sintered spinel and the sample made of sintered magnesia and mixed spinel used in the matrix, increased by 50% compared to the standard sample. The overall results demonstrate the applicability of local sintered and fused spinel raw materials in the production of MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refractories for use in the sinter zone of rotary cement kilns.

#### Key Words

"Sintered MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fused MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refractories, mechanical properties, thermal shock parameters"

## 1. Giriş

Fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabilen kaliteli refrakterlerin kullanımı çelik, döküm, çimento, petrokimya vb. endüstrileri için her zaman önemli olmuştur (Mohammadihooyeh et al. 2020). 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 et al. 1991). Ayrıca, ülser, alerji ve kanser gibi sağlık problemlerine neden olan  $Cr^{+6}$  iyonlarının, krom cevheri içeren refrakter atıklarının Avrupa Birliği kurallarına bağlı kalarak yeniden düzenlenmesi gerekmiştir. Bu nedenle,  $Cr_2O_3$  içermeyen alternatif refrakter malzeme ihtiyacını gündeme getirmiştir (Baik 1985, Moore et al. 1991, Aksel 2001, Aksoy vd. 2014). Bu ihtiyacın ortaya çıkmasından sonra, MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlere ilgi giderek artmıştır. MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlerin tokluk ve elastik parametrelerinin geliştirilmesi ile termal şok performansları artırılabilir (Soady and Plint 1991, Tabbert and Klischat 1992, Ceylantekin ve Aksel 2006). MgO ve MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ısıl genişleme katsayılarının çok farklı olması nedeniyle ( $MgO=13 \cdot 10^{-6}$ ,  $spinel=8 \cdot 10^{-6}$ ) soğuma sürecinde bu ısıl genişleme katsayıları farkından dolayı spinel taneleri çevresinde büyük çekme gerilmeleri oluşur (Aksel vd. 2002, Aksel 2001) ve oluşan çekme gerilmeleri büyük miktarda mikroçatlaklar oluşmaktadır. Refrakterlerdeki mikro çatlaklar mukavemetini azaltırken, refrakterlerin kullanımı boyunca serviste oluşan mikroçatlakların ilerlemesine bariyer görevi yaparak engeller veya ısıtma işlemi yapılırken oluşan stresin azalmasına yardımcı olur (Ceylantekin ve Aksel 2006). MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlerin ısıl şok davranışlarını tahmin etmekte kullanılan ısıl stres direnci parametreleri ( $R$ ,  $R'$  ve  $R''$ ) çatlağın başlaması için gerekli minimum ısıl şoku ve ısıl streslerden dolayı kırılmanın başlamasına karşı direncini ve ısıl şok hasarı parametreleri ( $R'''$ ,  $R''''$ ) ise ısıl şoklardan dolayı olabilecek hasarları tahmin etmekte kullanılırlar (Aksel and Warren 2003). Günümüzde, farklı endüstrilerde mevcut koşullar ve yüksek üretim maliyetleri göz önüne alındığında, maksimum verim ile refrakter malzemelerin kullanımı çok önemlidir. Bu çalışmanın amacı yerli üretilen fused ve sinter spinel karıştırılarak ve matrisde yerli hammaddeler kullanılarak üretilen refrakterlerin termal şok parametrelerinin yabancı hammaddeler kullanılarak üretilen refrakterlerle karşılaştırmaktır. Literatürde yapılan çalışmalar arasında yerli hammaddeler kullanılarak üretilen refrakterlerle herhangi bir karşılaştırma yapılmamıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan sinter, ergimiş manyezit, sinter ve ergimiş ve sinter spinel KÜMAŞ A.Ş'den temin edilmiştir. Reçete çalışmaları iki farklı bölümde yapılmıştır. Reçetelerin ilk bölümünde refrakterlerin matrisinde fused ve sinter magnezya kullanılarak, yerli üretim karışık spinel ve ithal karışık spinel ilave edilerek değerlendirilmeler yapılmıştır. Matrisinde sinter magnezya ve fused magnezya kullanılarak hazırlanan refrakter reçeteleri SM ve FM olarak kodlanmıştır. İthal karışık spinel ve yerli karışık spinel kullanılarak hazırlanan reçetelerde ise İK ve YK kodlamaları yapılmıştır. Örneğin, matrisinde sinter magnezya ve yerli karışık spinel kullanılan refrakter SMYK şeklinde kodlanmıştır. Standart reçetemiz SMİK kodlu reçetedir. Çalışmanın ikinci kısmında ise matrisinde fused magnezya (FM) bulunan refrakter reçetesine spinel tane boyutunun etkisini incelemek için farklı tane boyutlarında eşit miktarlarda yerli karışık spinel ilave edilmiştir ve FMYK03 şeklinde kodlanmıştır. Refrakter reçeteleri hazırlanırken standart refrakter reçetelerinde kullanılan tane boyutları seçilmiştir. Kullanılan hammaddeler ince (< 63 µm), orta ve kaba tane boyutlu magnezya (0-6 mm), spinel (0-3 mm) aralığındadır. 25 kg harman oluşturmak üzere reçetelere uygun şekilde hammaddeler tartılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan harmanlardan kaba tane boyutlu hammaddeler eklendikten sonra bağlayıcı olarak % 1,5 totanin ilave edilmiş ve ince tane boyutlu hammaddeler ilave edilerek karıştırılmıştır. Hazırlanmış olan 5 kg'lık reçeteler kalıp içine doldurulduktan sonra 3+1 baskı uygulanarak tuğlalar maksimum 26 N/mm<sup>2</sup> basınç ile şekillendirilmiş olup, 1600°C'de tünel fırında sinterlenmiştir. Refrakterlerin kimyasal analizleri X- ışını floresans spektrometresi (Rigaku 3270) kullanılarak belirlenmiştir. Refrakter numunelerin yoğunluk tespiti için preslenmiş refrakterlerin farklı köşelerinden 150 gramlık iki farklı numune alınarak Archimedes prensibine göre yoğunlukları ölçülmüştür (Özdemir 2000). Isıl şok değeri Özdemir vd. (2000) yaptığı çalışmada olduğu gibi tespit edilmiştir. Standart testler dahilinde mukavemet ( $\sigma$ ), elastic modül  $\{E=L3m/(4WD3)\}$  ve iş enerjisi  $\{\gamma WOF=U/[2W(D-c)]\}$  (Aksel and Warren 2003) verileri Instron 5581 cihazında 3-nokta eğme yöntemiyle saptanmıştır. 6 numuneye uygulanan testler sonucunda ortalama veriler elde edilmiştir. Testlerde 0,5 mm/dk'lık hızla hareket eden 2 kN' luk yük hücresi kullanılmıştır. İş enerjisi numunelere elmas kesiciyle 0,25 mm derinlikte çentik açılarak (SENB yöntemiyle) gerilim-deformasyon eğrisinin altında kalan alan (U) belirlenerek hesaplanmıştır. Standart testler dahilinde bulunan elastik modül, mukavemet ve iş enerjisi değerleri formüllerde (Aksel and Warren 2003) yerlerine koyularak  $R$ ,  $R'''$ ,  $R''''$  ve  $R_{st}$  ısıl şok parametreleri hesaplanmıştır. Refrakter numunelerinin kırık yüzeyleri SEM (Zeiss SUPRA 50 VP) ile 20kV hızlandırma voltajı ve 8-10 mm aralığında çalışma mesafesinde geri saçılımlı elektron görüntüleri ile (BEI) mikroyapıları incelenmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Endüstriyel koşullarda refrakterler üretildikten sonra ilk olarak refrakterlerin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 1). Refrakterlerin CaO/SiO<sub>2</sub> oranı 1'den düşük değildir. Genel olarak refrakterlerin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 10 civarındadır. MgO-spinel refrakterlerde alümina içeriği çok önemlidir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne kadar az ise agregalara yapışma miktarı o kadar fazladır (Tokunaga et al 2003). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin en yüksek olduğu standart reçete SMİK kodlu refrakter olduğu görülmektedir. Matrisinde yerli karışık spinel kullanılan SMYK kodlu refrakterin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı en düşük çıkmıştır.

**Tablo 1.** Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin XRF ile belirlenen kimyasal kompozisyonları

| Reçeteler      | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | A.Z  |
|----------------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|
| <b>SMİK</b>    | 1,10             | 1,31 | 1,24                           | 12,16                          | 83,94 | 0,25 |
| <b>SMYK</b>    | 1,24             | 1,34 | 1,08                           | 9,92                           | 86,26 | 0,16 |
| <b>FMYK</b>    | 1,12             | 1,26 | 1,17                           | 10,33                          | 86,09 | 0,03 |
| <b>FMYK0-3</b> | 0,94             | 1,28 | 1,22                           | 10,58                          | 85,79 | 0,19 |
| <b>FMİK</b>    | 1,08             | 1,34 | 1,12                           | 11,28                          | 85,11 | 0,07 |

Tablo 2’de endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçları verilmiştir. En yüksek yoğunluk değeri 2,96 gr/cm<sup>3</sup> olarak FMYK kodlu refrakterde ölçülmüştür. Hacim ağırlık ve porozite değerleri birbiriyle uyumludur. Standart reçeteye karşılaştırıldığında (SMİK), hacim ağırlık değerleri artış göstermiştir. Spinel ve matrisin değişimiyle göreceli olarak küçük artmalar veya azalmalar meydana gelmiştir. Bütün refrakterlerin termal şok değerleri 100’ün üzerinde çıkmıştır. Üretilen refrakterlerin fiziksel özellikleri incelendiğinde endüstriyel şartlarında üretilen refrakterlerin özelliklerine yakın olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 2.** Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin fiziksel analiz sonuçları

| Numune Adı     | Porozite (%) | Hacim Ağırlık | Termal şok (sayı) |
|----------------|--------------|---------------|-------------------|
| <b>SMİK</b>    | 17,93        | 2,92          | >100              |
| <b>SMYK</b>    | 17,10        | 2,95          | >100              |
| <b>FMYK</b>    | 16,96        | 2,96          | >100              |
| <b>FMYK0-3</b> | 17,83        | 2,93          | >100              |
| <b>FMİK</b>    | 17,78        | 2,93          | >100              |

Tablo 3’de endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mukavemet değerleri görülmektedir. SMİK kodlu refrakterin mukavemet değeri 2,80 MPa olduğu belirlenmiştir. Diğer refrakterlerin mukavemet değerlerinin standart numuneden daha yüksek olduğu görülmektedir. FMYK kodlu refrakterin mukavemet değerinin 5,93 MPa olduğu saptanmıştır. MgO- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakter malzemeler saf MgO malzeme ile karşılaştırıldığında, ısı şoklarına karşı daha yüksek dayanım göstermektedir. Buna rağmen, MgO- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlerin mekanik özellikleri düşüktür (Dem and Fak, 2002, Aksoy ve Aksel 2009 ). Bunun nedeni, MgO- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kompozitler sinterleme sonrasında soğuma esnasında, MgO ve MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’in ısı genleşme katsayıları ( $\alpha$ ) arasındaki büyük farklılıktan (25-1000°C,  $\alpha_{MgO}=13.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ ;  $\alpha_{MgAl_2O_4}=7.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) (Aksel 2001) yani MgO’ün 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). 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 and Gupta 2009).

Tablo 3’te elastik modül değerleri verilmiştir. Elastik modülün en yüksek olduğu refrakterler matrisi ergimiş magnezya olan FMYK kodlu refrakterdir. Yapılan çalışmada genel olarak elastik modül değerleri düşüktür. Mikro çatlakların miktarı ve uzunluğu arttıkça birim alana uygulanan kuvvet azalır ve uygulanan kuvvete bağlı olarak gerilmedeki artış, daha çok mikro çatlakların oluşumuna yol açar buda elastik modülü düşürür. Aksel (2001) çalışmasında mikroyapıda ısı genleşme katsayılarının farklılıklarından dolayı önceden ortaya çıkmış düşük miktardaki mikro çatlakların birbiriyle bağlanarak uzaması arttıkça, elastik modül değerinde azalmanın artacağı rapor edilmiştir.

Endüstriyel ortamda üretilen refrakterlerin iş enerjisi değerleri Tablo 4’de verilmiştir. İçerisinde matris olarak ergimiş magnezya ve ithal karışık spinel kullanılan FMİK ve içerisinde tamamen yerli hammadde kullanılan SMYK kodlu refrakterin iş enerjisi değeri en yüksek çıkmıştır. Aksel (2001) ve Aksel vd. (2004); yaptığı çalışmalarda spinel miktarının artmasıyla, tane sınırları içinden tane sınırları arasına doğru oluşan kırılma tipindeki bu değişikliğin  $\gamma_{WOF}$  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.

Tablo 5’de üretilen refrakter reçeteleri için hesaplanan R parametresi değerleri görülmektedir.. R parametresi değerlerini kendi içinde değerlendirdiğimizde uygun refrakter reçetesinin seçiminde yararlı olacaktır. Tablo 5’deki R değerleri göz önüne alındığında en yüksek R değerlerinin SMİK ve FMYK kodlu refrakterlerde elde edildiği görülmektedir. R parametresi incelendiğinde çatlak başlamasına karşı direnci arttırmak için malzemenin yüksek mukavemete ve ısıl iletkenliğe, düşük ısıl 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 vd. 2004).

**Tablo 3.** Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin mukavemet ve elastik modül değerleri

| Reçeteler | Mukavemet<br>(MPa) | Elastik Modül<br>(GPa) |
|-----------|--------------------|------------------------|
| 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              |

**Tablo 4.** Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin iş enerjisi değerleri

| Reçeteler | İş enerjisi (J/m <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------------------------|
| SMİK      | 125,90±22,38                    |
| SMYK      | 215,14±85,25                    |
| FMYK      | 198,31±37,77                    |
| FMYK0-3   | 173,15±38,08                    |
| FMİK      | 216,03±69,75                    |

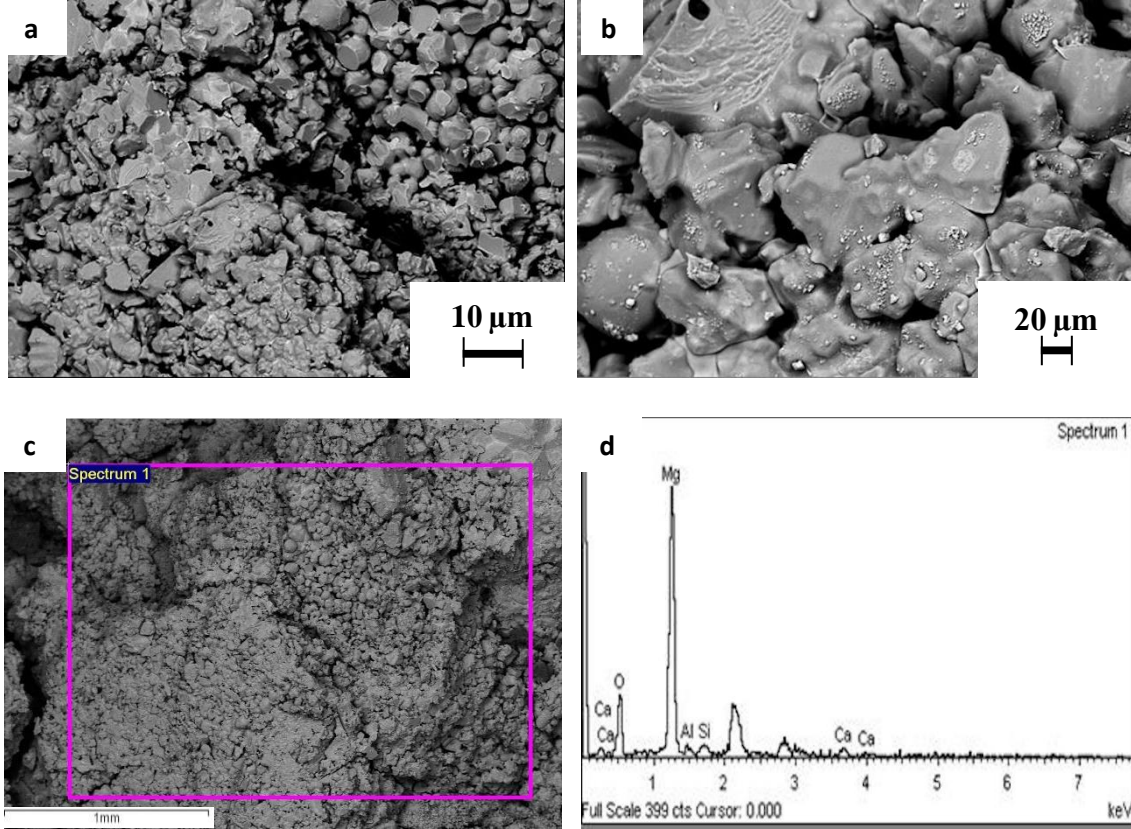
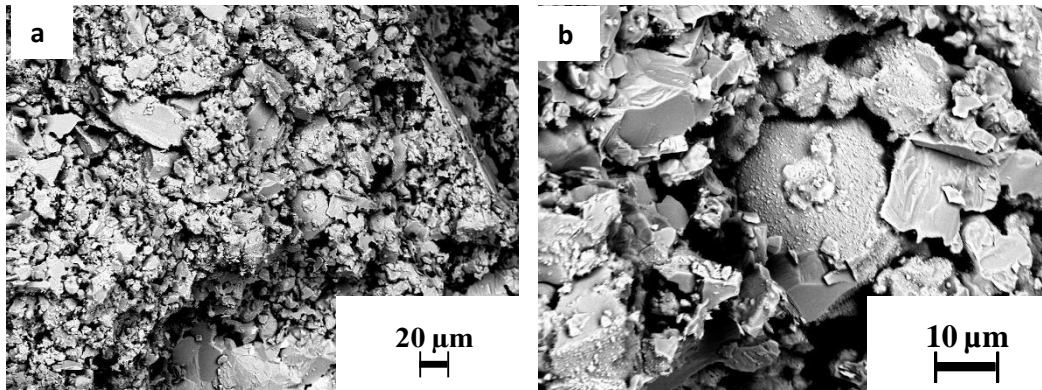
Üretilen refrakterlerin R<sup>'''</sup> parametreleri karşılaştırıldığında (Tablo 5) matrisinde sinter magnezya ve yurt dışından temin edilen karışık spinel kullanılan SMİK kodlu refrakter reçetesinde en yüksek R<sup>'''</sup> değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çatlak ilerlemesini minimuma indirmek ve malzemede ki hasarı azaltmak için yüksek elastik modül ve iş enerjisi istenirken, düşük mukavemet istenmektedir. R<sup>'''</sup> parametresinde etkin olan parametre elastik modüldür (Aksel 1998),

Tablo 5’de R<sup>'''</sup> değerleri incelendiğinde matrisinde sinter magnezya ve spinel olarak da yurt dışından temin edilen karışık spinel kullanılan SMİK kodlu refrakter reçetesinin R<sup>'''</sup> değeri en yüksek çıkmıştır. İkinci en yüksek R<sup>'''</sup> değerine FMİK kodlu refrakter sahiptir. Isıl şok direncinin artması için yüksek R<sup>'''</sup> 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 edilmesi olduğu rapor edilmiştir (Aksel 2002). R<sub>st</sub> şiddetli ısıl gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesi için gerekli izin verilen maksimum sıcaklık farkıdır (Hasselmann 1970). Tablo 5’de üretilen refrakterlerin R<sub>st</sub> değerleri görülmektedir. Bu değerler göz önüne alındığında en yüksek R<sub>st</sub> değerine FMYK0-3 ve FMİK kodlu refrakterde ulaşılmıştır.

SMYK kodlu refraktere yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 1’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 O ve düşük miktarlarda Al, Si ve Ca elementleri tespit edilmiştir. FMYK0-3 kodlu refraktere yapılan elektron mikroskobu incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir. Tane içi ve taneler arası kırılmaların olduğu fakat taneler arası kırılmaların baskın olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 5.** Endüstriyel koşullarda üretilen refrakterlerin R, R<sup>'''</sup>, R<sup>''''</sup> ve R<sub>st</sub> değerleri

| Reçeteler | R<br>(K) | R <sup>'''</sup><br>(MPa <sup>-1</sup> ) | R <sup>''''</sup> | R <sub>st</sub><br>(m <sup>1/2</sup> .K) |
|-----------|----------|--|-------------------|--|
| SMİK      | 112,59   | 252,23                                   | 31,75             | 9,19                                     |
| SMYK      | 171,79   | 91,41                                    | 19,67             | 10,63                                    |
| FMYK      | 171,51   | 78,21                                    | 15,51             | 12,38                                    |
| FMYK0-3   | 157,34   | 100,40                                   | 17,38             | 13,60                                    |
| FMİK      | 147,81   | 122,09                                   | 26,37             | 13,23                                    |

**Şekil 1.** SMYK kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X ve c-d) refraktere kırık yüzeyinden yapılan genel EDX analizi**Şekil 2.** FMYK0-3 kodlu refrakterin kırık yüzeyinin mikroyapısı a)500X ve b)2000X

#### 4. Genel Sonuçlar

Yerli hammaddeler kullanılarak üretilen MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlerin ısıl şok davranışlarını belirlemek için yapılan çalışma sonucunda üretilen refrakterlerin kimyasal analiz sonuçlarına göre C/S oranları 1'den büyüktür. Spinel ve magnezya kaynağının

değişmesiyle beraber iş enerjisi ile artışı tespit edilmiştir. İş enerjisi değerleri göz önüne alındığında matrisinde ergimiş manyezit spinel olarak da ithal karışık spinel kullanılan FMİK kodlu refrakterde maksimum iş enerjisi değeri tespit edilmiştir. Tamamen yerli hammadde kullanılan SMYK kodlu refrakterin iş enerjisi değeri FMİK kodlu refraktere çok yakındır. Isıl gerilmelerden dolayı çatlakların başlamasına karşı direnci belirten R parametresi ise SMYK ve FMYK kodlu refrakterde standart SMİK refraktere göre %50 oranında artış göstermiştir. Malzemenin ısıl şok direncindeki artışı işaret eden R'' parametresi değerleri incelendiğinde standart SMİK kodlu refrakterin parametre değerleri yerli hammaddeler kullanılarak üretilen refrakterlerden %50 daha yüksek çıkmıştır. Şiddetli ısıl stres şartlarında uzun çatlakların ilerleyebilmesi için izin verilen maksimum sıcaklık farkını belirten Rst değeri FMYK0-3 refrakterde standart SMİK refraktere göre yaklaşık %50 oranında artış göstermiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda üretilen refrakterlerde optimizasyonlar yapılarak standart refraktere göre daha iyi ısıl şok parametreleri elde edilebileceği tespit edilmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışmayı Endüstriyel Doktora Programı (EDP) kapsamında maddi olarak destekleyen KÜMAŞ'a deneylere destek sağlayan Anadolu Üniversitesi'ne ve çalışma süresince değerli katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Servet Turan'a teşekkür ederim.

### 5. Referanslar

Aksel, C. (1998), Thermal shock behaviour and mechanical properties of magnesia-spinel composites, PhD Thesis, University of Leeds.

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.

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. (2002), "MgO-Spinel kompozitlerde tane boyutu değişiminin ısıl şok davranışlarına etkisi", 11. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 819-825.

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., Warren, P.D. ve Riley, F.L. (2004), "Fracture behaviour of magnesia and magesia-spinel composites before and after thermal shock", *Journal of European Ceramic Society*, **24**, 2407-2416.

Aksoy T. ve Aksel C (2009) "ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İlaveli MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin ve Mikroyapısal Karakteristiklerinin İncelenmesi" Afyon Kocatepe University Fen Bilimleri Dergisi, **9**, 161-169.

Aksoy T., Aksel C., Kavas T. (2014), "Hersinit İlaveli MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Kompozit Refrakterlerin Mekanik Özelliklerinin ve Mikroyapısal Karakteristiklerinin İncelenmesi", Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, no. 14, pp. 525-529.

Baik, Y. (1985), Sintering of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel and its characteristics, *Yoop Hikoichi*, **22**(6), 29-36.

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.

Dem, L., & Fak, M. (2002). Kompozit malzemeler ve mekanik özellikleri, 171–180.

Hasselman, D.P.H. (1970), "Thermal stres resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium" Am. Ceram. Soc. Bull., 49 (12), 1033-1037.

Mohammadihooyeh, M., Karamian, E., & Emadi, R. (2020). Effect of magnesium-aluminate spinel nano-particles on microstructure and properties behaviors of doloma-containing refractories. *Ceramics International*, **46**(2), 1662–1667. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.138>

Moore B., Frith, M. ve Evans,D. (1991) Developments in basic refractories for cement kilns, *World Cement*, 5-12.

Özdemir, Nafiz, (2000), Bakır ergitme fırın refrakterlerinin iyileştirilmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Eskişehir.

Sengupta, P. ve Gupta, K. (2009), “Development of chrome free refractories for cement kiln”, UNITECH 2009.

Soady, J.S ve Plint, S. (1991), A quantitative thermal shock approach to the development of magnesia-spinel refractories for the cement kiln, UNITECH’91, 443-449.

Tabbert, W. ve Klischat, H.J. (1992), Magnesia spinel bricks for cement industry, Proceedings Beijing China Symposium, 424-430.

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.