

MAGNEZYA SPİNEL KOMPOZİT REFRAKTERLERİN TERMOMEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIA SPINEL COMPOSITE REFRACTORIES

Mert Turfanda¹, Uğur Cengiz¹, Muammer Bilgiç¹

¹Bilecik Demir Çelik A.Ş., Bozüyük, Bilecik, Türkiye

Anahtar Kelimeler: Refrakter, Kompozit, MgO-Spinel, Magnezya, Spinel, Kırılma Tokluğu, Termal Şok Direnci, Termal Hasar Direnci

Abstract

MgO-Spinel composite refractory materials are effective constituents of MgO based refractories in case of thermal shock behaviour and thermal resistance. MgO refractories are widely known as convenient materials with its favourable combinations low thermal expansion coefficient and high thermal durability at both ambient temperature, elevated temperature and constant extreme high temperatures at several industries such as “steelwork plants” in applications of insulation lining of steel teeming ladles and production processes of “cement industry” in way of usage on high temperature transition zones in rotary kilns. However, MgO-Mg-Aluminate spinels do not present appropriate benefits in mechanical aspect in at elevated operating temperatures. For this regard of attention on improvement of thermomechanical properties of MgO-spinel refractories, requires a convenient optimization in practical range of spinel additives into MgO powder refractories.

MgO-spinel refractory materials might require a fine optimization and balance to improve thermomechanical behaviour of M-Spinel refractories to find out the best favourable option of samples among pure MgO and MgO with Mg-aluminate additives by % wt present considering both enhancement of thermomechanical properties with rising thermal shock damage parameters and thermal stress resistance parameters and striking decline in mechanical properties during progress of experiments but provides opportunity to be more appropriate material with thermal shock resistance indicating longer service life for industrial applications at high temperatures.

Özet

Demir – Çelik sektöründe kullanılan refrakter tuğlaların termomekanik özelliklerini bilmek, kullanım koşullarına uygunluğunu saptamak

açısından önemlidir. Manyezitin ($MgCO_3$) kalsine edilmesi ile elde edilen Magnezya'ya farklı oranlarda magnezyum alümina spinel ($MgAl_2O_4$) katkısı yapılarak termal dayanım özellikleri geliştirilebilmektedir.

Söz konusu termomekanik özellikleri belirleyen değişkenler termal şok direncini gösteren R ve R_{st} parametreleridir. Bu parametreler ile elde edilen termal şok değerleri arasında korelasyon kurularak, malzemelerin termal şok davranışları değerlendirilmektedir. R parametresi çatlak başlangıç direncini tanımlar ve kırılmanın başlaması için gerekli minimum sıcaklık farkını ifade etmektedir. R_{st} şiddetli termal gerilim koşulları altında uzun çatlakların ilerlemesine neden olan maksimum sıcaklık farkıdır. R_{st} parametresi termal şok şiddetinin artmasıyla refrakter malzemenin daha fazla zayıflamasını ve çatlak kararlılığını tahmin etmekte kullanılmaktadır.

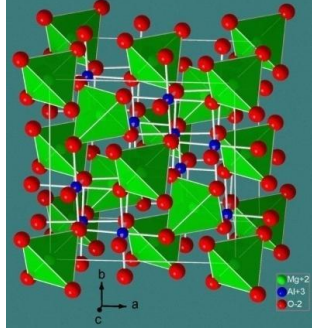
Bu çalışmada, MgO içerikli refrakter tuğlalarına farklı oranlarda spinel ilavesi yapılmıştır. Farklı katkı oranları ile termal şok hasar direnci ve termal şok direnci parametrelerinin değişimi göz önüne alınıp mühendislik pratikleri ile değerlendirilmesi yapılmıştır.

Kütlece % spinel miktarı arttırıldığında refrakter malzemenin kırılma dayanımı, kırılma tokluğu ve elastik modülü düşmüş, termal şok direnci (R) ve termal hasar direnci (R_{st}) parametreleri ise spinel katkısının % 10 - 30 oranları arasında artmıştır. En yüksek değerler % 20 – 30 arası spinel ilavesinin yapıldığı numunelerde elde edilmiştir.

1. GİRİŞ

MgO-spinel malzemeler yüksek sıcaklık koşullarında yüksek ısıl dayanımla birlikte rigidliğini koruyan ve yüksek kimyasal aşınma direnci sayesinde demir çelik sektörlerinde ısı transferine maruz kalan bölgelerde izolasyon

malzemesi olarak tercih edilmektedir. Diğer bulk formda şekillendirilmiş manyezit bazlı tuğlalara göre düşük termal iletkenliğinin yanı sıra cüruf ataklarına karşı etkili olan korozyon direnci MgO-alüminat spinel malzemelerin demir çelik sektörlerinde tercih edilmesinin bir diğer sebebidir. Genel olarak düşük termal genişleme özelliği ve yüksek ergime noktası ile Mg-Spinel refrakter türevleri izolasyon pratiklerinde oldukça kullanışlı malzemelerdir. [1, 4]



Şekil 1. Magnezyum-Alüminat ($MgAl_2O_4$) Spinel Kafes Yapısı

Mg-spinel türevlerinden bu deneysel çalışmada Magnezyum alüminat ($MgAl_2O_4$) spinel malzemesi kullanılmıştır. Mg-alüminat spinel refrakterler izolasyon katmanı olarak işlevsellik sağlayan yüksek sıcaklıktaki termal özelliklerinin aksine oda sıcaklığında mekanik özellikleri aynı yeterlilikte değildir.

Mg alüminat spinel tozu Bayer prosesi ile elde edilen alüminyum oksidin (Al_2O_3) kalsine edilmiş manyezit ($MgCO_3$) ile füzyon edilmesi ile meydana gelir. MgO refrakter toza, bu Magnezyum alüminat spinel katkısı ile sinterlenmiş malzemenin dayanımı, kırılma tokluğu, kırılma yüzeyi enerjisi ve kırılmanın başlangıcından ilerleme aşamasına kadar gereken eşik enerjisinde düşüşe sebep olur. Bu bağlamda alüminat spinel katkılı refrakter malzemelerin ısı dayanımındaki olumlu etkisi mekanik özelliklerine yansımamaktadır ve yetersiz kalmaktadır. Spinel katkısı ile oda sıcaklığında düşüş gösteren mekanik özellikleri de dikkate alınarak yetersiz kalan mekanik dayanım, kırılma yüzey enerjisi ve kırılma noktası ile iyileşme gösteren termal davranış bu deneysel çalışmanın esas odağıdır. [2, 3]

Deneysel çalışma kapsamında ağırlıkça %0-%30 aralıkta alüminat spinel bileşimlerinde MgO toz refrakter malzeme numunelerine katkı yapılarak termomekanik özelliklerde kayda değer artış elde edilmesi planlanmaktadır.

MgO refrakter toz malzemelerin 0% spinel, 5% spinel, 10% spinel, 20% spinel ve 30% spinel katkılı numunelerin, deneyin geniş spektrumunda analizi ve katkı malzemelerin refrakter yapıda termomekanik özelliğe sağladığı etkiyi doğru

değerlendirmek açısından önemlidir. Alüminat spinel katkısı MgO-spinel malzemede yoğunluk, görünür porozite ve kritik hata boyutunu da değiştirmektedir. Burada en önemli nokta termomekanik özelliklerin iyileştirilmesi ile bu belirtilen görünür porozite ve kritik hata boyutu ölçümlerinde en doğru optimizasyon sağlanmasıdır. Sonuç olarak, alüminat spinel katkısı (0-5-10-20-30% wt-ağırlık) MgO refraktere sentezlenerek termomekanik özelliğe etkisinin gözlemlenmesi çalışmasında,

- **Kırılma yüzey enerjisi**
- Çatlak başlangıcından ilerleme sonucunda kırılma noktasına kadar gereken **kırılma enerjisi**
- **Kırılma tokluğu**
- Isıl şok altında malzemenin dayanım gösterdiği en fazla sıcaklık farkını ve ısı akısını ifade eden **termal gerilim (stres) dayanım parametrelerini**
- Termal deformasyonda oluşan çatlakların ilerlemesini başlatan minimum elastik enerji eşliğini ve nihai termal gerilme çatlağının sebep olabilecek minimum çatlak boyunu ifade eden **termal şok hasarı parametrelerini**

şeklinde sıralanan kavramların değerlendirilmesi ile MgO-alüminat-spinel refrakterlerin termomekanik davranışlarında gelişmenin yanı sıra diğer spinel katkısı ile düşüş trendi gösteren mukavemet, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi gibi değişkenlerin korelasyonu ile uygun bir mühendislik optimizasyonu amaçlanmaktadır. [4]

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Numune Hazırlama

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında MgO-spinel-zirkonya refrakter malzeme numuneleri ağırlık olarak spinel katkısında 5%, 10%, 20% ve 30% ; zirkonyum ise aynı bileşim miktarının seçimleri ile 5%, 10%, 20% ve 30% ağırlık olarak presleme öncesi hazırlanır. Tabii ki numunelerden biri termomekanik davranışın spinel ve zirkonya (ZrO_2) katkısına göre daha doğru değerlendirmek için saf MgO olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları aşağıdaki gibidir:

- 1.) 100 wt% M
 - 2.) 95 wt% M-5 wt% S
 - 3.) 90 wt% M-10 wt% S
 - 4.) 80 wt% M-20 wt% S
 - 5.) 70 wt% M-30 wt% S
- (M: MgO, S: $MgAl_2O_4$)

2.2. Presleme

Presleme aşamasında her biri 10 g olarak hazırlanan numunelerin çelik kalıp ile preslenmesi sağlanır. Numunelerin her biri bir kağıt keseye konduktan sonra çelik kabın içerisine dökülür; öncesinde kalıba titreşim verilerek içindeki tozun homojen olarak dağılımı sağlanır ve 80 kg/cm² şiddetinde bir basınç uygulanır. Presleme işlemi bittikten sonra numunenin çatlak kontrolü yapılır. Numuneyi toz halinde kalıba dökmeden önce çelik kalıbın iç yüzeyleri 50% bor yağı 50% saf su bileşimli sıvı ile yağlanır.

2.3. Sinterleme

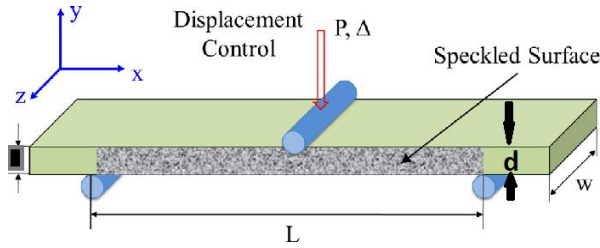
Numunelerin sinterleme işlemi en yüksek 1700°C sıcaklığa ulaşacak şekilde fırında 5°C/dk. Oranında sıcaklık artırarak gerçekleşir. 1700°C sıcaklığa ulaşıldığında numuneler bu sıcaklıkta 2 saat bekletilir. Sinterleme işlemi bittikten sonra soğutma işlemi oda sıcaklığında gerçekleşir.

2.4. Parlatma

Parlatma işlemi su geçirmez silisyum karbür (SiC) superfleks spiral kâğıtlar ile yapılır. Numunelerin her yüzeyinin ayna pürüzsüzlüğünde olması sağlanır.

2.5. 3-Nokta Bükme Testi

Numunelerin sinterleme ve parlatma aşamalarından sonra numunelerin bileşimindeki spinel (MgAl₂O₄) ve zirkonya (ZrO₂) katkısına göre mekanik ve termomekanik özellikleri kapsamında sonuçlar elde edilmiştir. [4, 5]



Şekil 3. 3-Nokta Bükme Testi

3-nokta bükme testi uygulaması ile numunelerin dayanımı, elastik modülü, kırılma tokluğu ve kırılma enerjisi hesaplanabilir.

Bu kavramların eşitlikleri aşağıdaki gibidir:

2.5.1. Bükme Mukavemeti

$$\sigma_{3-point} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot W \cdot d^2}$$

P: Uygulanan maksimum kuvvet

L: 2li destek noktası arasındaki mesafe

W: Numunenin genişliği

d: Numunenin kalınlığı

2.5.2. Kırılma Enerjisi

Bükme testinde uygulanan yük ile kırılma noktasına kadar malzemenin absorbe ettiği enerji miktarıdır. [4, 5]

$$\gamma_{WOF} = \frac{U}{2 \cdot W \cdot (d - c)}$$

W: Numunenin genişliği

d: Numunenin kalınlığı

c: Çentik derinliği

2.6. Termal Stres Dayanımı Parametreleri ve Termal Şok Hasarı Parametreleri

Termal stres dayanımı ve termal şok hasarı parametreleri yürüten deneysel çalışma ile hazırlanan numunelerin termomekanik özelliklerini değerlendirme ve tartışma aşamasında söz konusu olacak parametrelerdir.

2.6.1. Termal Stres Dayanımı Parametreleri

Bu parametreler refrakter malzemelerin yüksek sıcaklıktaki zorlu ısıl koşullar altında yapısında oluşan çatlakların gelişme veya büyüme eğilimini ifade eder. Bu parametrelerin yüksek değerde olması oluşan çatlakın ilerleme potansiyelinin daha az olduğunu, malzemenin kırılma yaşamadan söz konusu şartlara uyum gösterebileceğini tayin eder. [6]

$$R = \frac{\sigma_f(1 - \vartheta)}{E\alpha}, R' = \frac{\sigma_f(1 - \vartheta)k}{E\alpha}, R'' = \frac{\sigma_f(1 - \vartheta)\Phi}{E\alpha}$$

σ_f : Bükme dayanımı

E: Elastik modülü

α : Ortalama ısıl genişleme katsayısı

ν : Poisson's oranı

k: Isıl iletkenlik

Φ : Termal stres düşürme sabiti

R , yüksek sıcaklıkta sabit ısı akışı maruziyeti altında malzemenin yüzeylerinde müsaade ettiği maksimum sıcaklık farkıdır.

R' , yine aynı koşullarda malzemeye uygulanabilecek birim alandaki maksimum ısı transferidir.

R'' , malzemenin yüzeyine uygulanabilecek maksimum birim zamanda ısı transferi oranıdır. [6]

2.6.2. Termal Şok Hasarı Parametreleri

Termal şok hasarı parametreleri, malzemedeki çatlakın ilerlemesi için gereken enerji ile termal gerilme kırığının başlangıç aşamasında yüzeyde absorbe edilen elastik enerjiyi dikkate alarak hesaplanır. [6] Eşitlikler aşasındaki gibidir:

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \times \frac{1}{1-\theta} \text{ and } R'''' = \frac{E}{\sigma_f^2} \times \frac{\gamma_{WOF}}{1-\theta}$$

γ_{WOF} : Work of Fracture

$$R_{st} = \left(\frac{\gamma_s}{\alpha^2 E} \right)^{1/2}$$

γ_s : Kırılma yüzeyi enerjisi

R'''' , çatlığın ilerlemesi için gereken minimum elastik enerjisi,

R'''' , termal stres kırığının oluşması için oluşabilecek minimum çatlak boyu uzamasını,

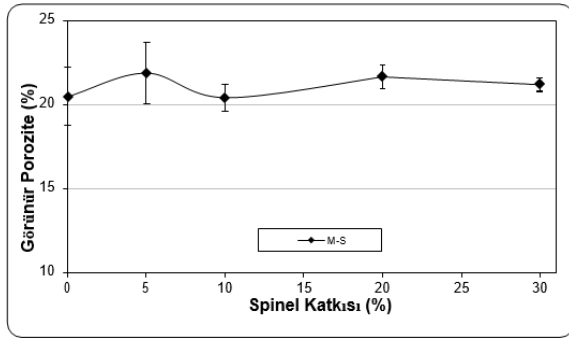
R_{st} ise var olan zorlu termal şok koşullarında uzun çatlakların oluşması ve ilerlemesi için gereken yüzeylerdeki maksimum sıcaklık farkını ifade eder. [6]

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Görünür Porozite

Spinel katkısı test sonrası elde edilen sonuçlara göre kayda değer bir değişim yaratmamaktadır. Spinel katkısı ile görünür porozitedeki değişimi Grafik 1'de görebilirsiniz.

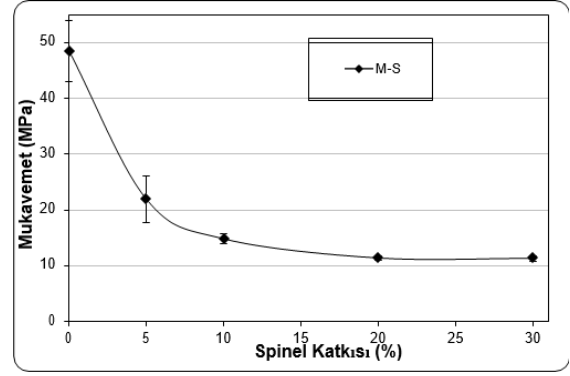
Spinel katkısı 5%, 10%, 20% ve 30% alüminat spinel bileşimleri ile desteklendiğinde en düşük görünür porozite oranı 10% spinel katkısı içeren numunede gözlenmiştir. Tüm numunelerde spinel ilaveleri sonucu gözlemlenen görünür porozite grafiği aşağıda belirtilmiştir (Grafik 1).



Grafik 1. Görünür Poroziteye Spinel Katkısının Etkisi

3.2. Mukavemet

Katkısız magnezyum oksidin (MgO) mekanik özellikleri dayanım olarak spinel katkısı ile büyük ölçüde zayıflamaktadır. Parabolik olarak seyreden bu düşüş söz konusu spinel ilavesi ile sinterlenip hazırlanan numunelerin mukavemeti 50 MPa'dan ~13 MPa'a kadar düşmektedir (Grafik 2).

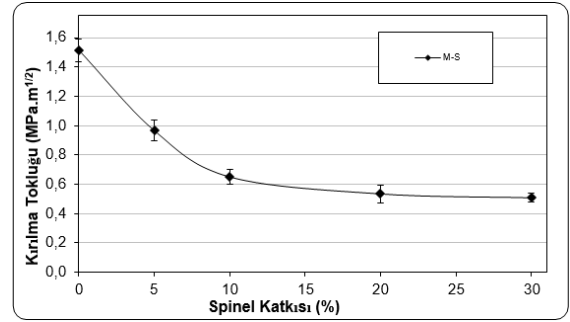


Grafik 2. Mukavemetin Spinel Katkısı ile Değişimi

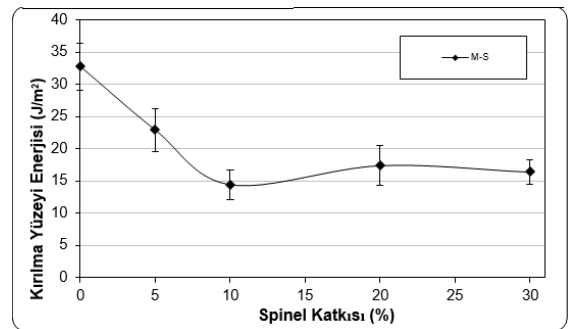
3.3. Kırılma Tokluğu, Kırılma Yüzey Enerjisi ve 3-Nokta Bükme Testinde Kırılma Noktasına Kadar Absorbe Edilen Enerji

Kırılma tokluğu ve kırılma yüzeyi enerjisi nicelikleri spinel katkısı ile düşmektedir. Bu iki mekanik özelliğin test sonuçlarındaki kritik noktası 10% spinel katkısıdır. Kırılma tokluğu 10% spinel katkısına kadar parabolik eğri ile sonrasında 20% ve 30% spinel katkısı olan numunelerde doğrusal düşüş göstermektedir (Grafik 3).

Kırılma yüzey enerjisi de spinel katkısı ile düşmekte en düşük değer 10% spinel katkısı olan numunede ölçülmüştür. Kırılma yüzey enerjisi spinel katkısı ile saf MgO numunesi (0% spinel), MgO-5% spinel ve MgO-10% spinel numunelerinde doğrusal bir düşüş göstermektedir (Grafik 4).

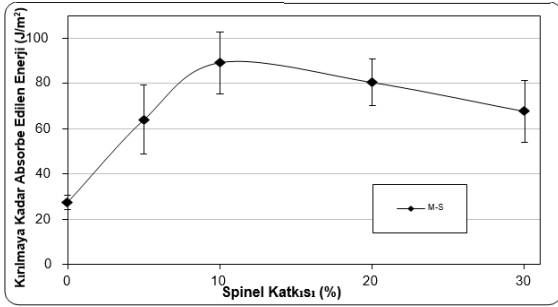


Grafik 3. Kırılma Tokluğunun Spinel Katkısı ile Değişimi



Grafik 4. Kırılma Yüzey Enerjisinin Spinel Katkısı ile Değişimi

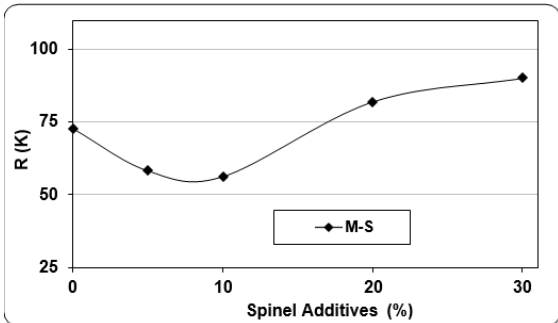
Bükme testinde deformasyonun tamamlandığı kırılma anına kadar absorbe edilen enerjiyi dikkate aldığımızda 10% oranda spinel katkılı numuneler göze çarpıyor. 10% spinel katkısından daha fazla spinel bileşimli numunelerde değer düşüyor. 10% spinel katkısı olan numunenin grafikteki noktasına kadar doğrusal bir artış ve 10% spinel katkısından daha fazla spinel bileşimi olan numunelerde absorbe edilen deformasyon enerjisi yine doğrusal bir düşüş göstermektedir. Dolayısıyla en yüksek değer zirkonya katkısı olmayan numunelerde **MgO-10% spinel** grafikte gözleendiği gibi tepe noktası olarak maksimum kırılma dayanımı enerjisi için eşik oluşturmakta ve optimizasyon noktası olarak sonuç vermektedir. (Grafik 5)



Grafik 5. Kırılma Noktasında Absorbe Edilen Plastik Deformasyon Enerjisine Spinel Katkısının Etkisi

3.4. Termal Stres Dayanımı ve Termal Şok Hasarı Parametreleri

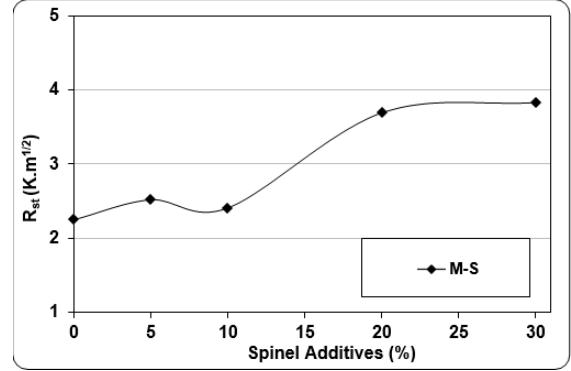
Termal gerilme dayanımı parametresi spinel katkılarının yüzdesine göre çarpıcı bir değişim göstermektedir. MgO ve MgO toz refraktere spinel katkılı numunelerine baktığımızda grafikte 10% spinel katkısından sonra termal stres dayanım parametresinde parabolik bir artış gözlenmektedir. Sadece spinel katkılı olan numunelerde en yüksek parametre değeri, katkının en yüksek olduğu numune **MgO-30% spinel** numunesi olmuştur. (Grafik 6)



Grafik 6. Termal Stres Dayanımı Parametresine Spinel Katkısının Etkisi

Termal şok hasarı parametrelerindeki değişimler termal stres dayanımı parametresindeki değişimlere benzer seyretmektedir. 10%-20%-30% spinel katkılı numunelerde termal gerilme dayanımı eğrisinde

görüldüğü gibi benzer bir eğri ile termal şok hasarı parametresi parabolik bir eğri şeklinde artış göstermektedir. **20% spinel** ve **30% spinel** katkılı numuneler termomekanik davranış yaklaşımında termal şok hasar parametresine yaklaşık olarak aynı matematiksel katkıyı yapmışlardır. (Grafik 7)



Grafik 7. Termal Sok Hasarı Parametresine Spinel Katkısının Etkisi

4. Sonuç

Sonuçların mekanik özelliklere dair olan kavramlar açısından tartışılması ve seçim yapılması söz konusu olduğunda en maksimum performans gerekli optimize katkı yüzdeleri ile birlikte esas mekanik özelliklerin dikkate alınması ile kırılma tokluğu, kırılma yüzey enerjisi ve 3-nokta bükme testinde kırılma noktasına kadar absorbe edilen enerji yaklaşımı ile termomekanik özellikleri belirleyen termal gerilim dayanımı ve termal şok hasarı parametreleri yaklaşım arasında bir optimizasyon çalışması yapılması gerekmektedir.

MgO-Alüminat spinel ($MgAl_2O_4$) katkılı refrakter malzemelerin mekanik ve termomekanik test sonuçlarına baktığımızda en düşük mukavemet değeri spinel katkısı yapılmayan MgO numunedir. Spinel katkısı ile mekanik dayanımının düşüşü spinel katkısı arttıkça sürmektedir. En düşük mukavemet yaklaşık **~ 13 MPa** ile **20% ve 30% spinel** içeren numunelerdir. Yapılan mekanik testler ile kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisinde de benzer bir düşüş eğrisi gözlenmiştir. Buna karşın numunelerin bükme testindeki kırılma noktasına kadar absorbe edebildikleri enerji grafiğinde farklı durum söz konusudur. En yüksek sonuç yaklaşık **~ 90 J/m³** ile 10% spinel katkısı yapılan **MgO-10% spinel** numunesinde hesaplanmıştır.

10% spinel içeren numunelerin termal gerilme dayanımı ve termal şok hasarı parametrelerindeki parabolik artış eğrisi olması durumunu ve numunelerin mekanik sonuçlarının değerlendirilmesi hesaba katılarak gerekli mühendislik optimizasyonu tasarlanmıştır. Buna göre mukavemet, kırılma tokluğu ve kırılma yüzey enerjisi eğrilerinin 10% ve 10%'dan daha yüksek spinel içeren numunelerde düşüş trendi gösterdiği ve aksi bir yönelim ile termomekanik özellikleri belirleyen termal gerilme

dayanımı ve termal şok hasarı parametresinde aynı noktada artış trendi göstermiştir. Buna sonuç olarak MgO-spinel malzemelerin mekanik ve ısıl şok altında termomekanik davranışlarını dengelemek adına spinel katkısının 10%-20% aralığında tutulması maksimum performans noktasında uygun olduğu öngörülmüştür.

5. KAYNAKÇA

- [1] Lee, W. E. and Rainforth, W. M., 1994, Ceramic Microstructures: Property, Control by Processing, Chapman and Hall, London, UK.
- [2] Shackelford, J, Introduction to Material Science for Engineers, pp. 74-77.
- [3] Sahin, B., Aksel, C., Developments On The Mechanical Properties of MgO-MgAl₂O₄ Composite Refractories by ZrSiO₄-3mol % Y₂O₃ Addition Dept. of Material Science and Enginnering Anadolu University, Eskisehir 26470 Turkey pp. 49-54
- [4] Aksel, C, Thermal Shock Behaviour and Mechanical Properties of Magnesia spinel Composites, PhD Thesis (1998).
- [5] Aksel, C. and Ceylantekin R. "Improvements on the Mechanical Properties and Thermal Shock Behaviours of MgO - spinel Composite Refractories by ZrO₂ Incorporation", pp. 2-6, 2011.
- [6] Aksel, C. and Warren, P.D. "Thermal Shock Parameters (R, R'' and R''') of Magnesia-spinel Composites", pp. 1-3, 2002.